

A rudabányai meddőhányók geokémiai vizsgálatai különös tekintettel a neutrális pH-n lejátszódó szulfid oxidációra

Praviczki Tamás

*Miskolci Egyetem, Földtan-Teleptani Intézeti Tanszék
praviczki.tamas@outlook.hu*

Összefoglalás

A rudabányai vasérctelep művelése során, a területen számos kisebb-nagyobb méretű meddőhányón összesen több mint 80 millió tonna bányászati hulladék került lerakásra. Ezek döntő része karbonát-gazdag meddőanyagú hánnyó, néhány százalékos szulfidos és másodlagos érc tartalommal (Mádai et al., 2013; Szakáll, 2011). A szulfidok oxidációja a területen annak ellenére is folyik, hogy a hánnyók karbonát-tartalma a keletkező savat helyben semlegesíti. A kutatás célja pontosítani a rudabányai terület meddőhányóinak elhelyezkedését, összetételét, műszeres vizsgálatokkal és statikus, majd kinetikus teszttel jellemezni a területen begyűjtött meddőhányó mintákban folyó szulfid oxidációt, kialakítani a folyamat geokémiai modelljét és környezetföldtani szempontból értékelni az eredményeket.

Kulcsszavak: ARD, NDR, Rudabánya, szulfid, statikus teszt, meddőhányó

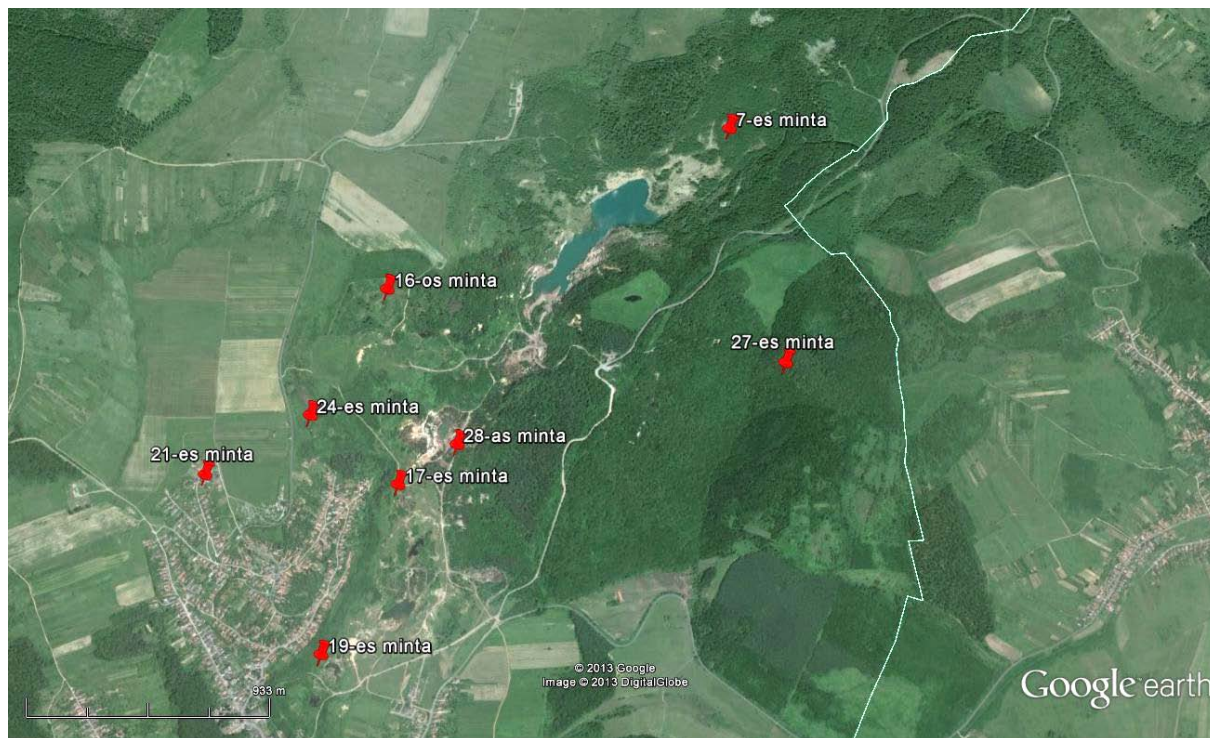
1 BEVEZETÉS

Egy nyitott felszíni környezetben a könnyen oxidálódó vastartalmú szulfidok, mint például a pirit, pirrotin, markazit, kalkopirit és arzenopirit, oxidációja, vagyis savtermelése akkor is bekövetkezik, ha a környezetében jelentős mennyiségű semlegesítő ásvány van jelen. Az ásványok és kőzetek savképzésével (későbbiekben ARD) foglalkozó, bányászati hulladékokra vonatkozó előírások (pl. GARD Guide) szerint, ha a szulfid oxidáció során keletkező sav mennyiségéhez képest jelentős mennyiségű savlekötő képességű ásvány van jelen egyidejűleg, akkor a bányászati hulladék nem tekintendő savképzőnek, amelyet NRD (Neutral Rock Drainage) néven tart számon a szakirodalom. Az európai szabványok az ARD és NRD közötti határt ott húzzák meg, ha a hulladék savlekötő képessége háromszorosan meghaladja a savtermelő képességet (2009/359/EK határozat).

Ha a meddő ilyen arányban nem tartalmaz sav semlegesítő ásványt, akkor további vizsgálatok szükségesek, ami leggyakrabban kinetikus tesztekkel jelentenek. Az elégséges savlekötő ásvány jelenléte ugyanakkor nem jelenti azt, hogy a környezetből egyes fémek, melyek még magas pH mellett is oldatban maradnak (Pb, Zn, Ni, Cd, Cu), ne szennyeznék a környezetet (Mádai et al., 2013). A vizsgálatokhoz adott lelőhelyről származó karbonát-, és szulfid-gazdag mintaanyagot vizsgáltam. A vizsgált terület a rudabányai ércesedés területe volt. Innen az ércbánya külfejtés körül elhelyezkedő nagyobb meddőhányókból származó mintákon végeztem statikus teszt vizsgálatokat és ásványtani megfigyeléseket. Itt a minták döntően karbonátban gazdagok, a szulfidásványok megjelenése változékony és jóval kisebb. Ugyanakkor a rudabányai karbonátos vasérctelep esetében felléphetne egy speciális probléma: ha a karbonát ásvány sziderit, akkor a karbonát oldódás során keletkező Fe^{2+} ion oxidációja révén keletkező Fe^{3+} igen hatékony oxidálószerként lesz jelen, ami további szulfid oxidációt produkálhat.

Rudabánya mérsékelt hűvös-száraz éghajlati területen fekszik. Az évi átlagos középhőmérséklet 9-10 °C. Az átlagos éves csapadékösszeg 550-600 mm. A legtöbb csapadék a május-július közötti időszakban hullik, a legkevesebb pedig január-március között (OMSZ adatai szerint).

A vizsgált terület, valamint a minták elhelyezkedését 1. ábra szemlélteti.



1. ábra. A vizsgált területen (Rudabánya) elhelyezkedő mintavételezési pontok. Forrás: Google Earth.

2 A TERÜLET FÖLDTANI LEÍRÁSA

A rudabányai vasérces összlet az Aggtelek-Rudabányai-hegység földtani képződményei közé sorolható. Az Aggtelek-Rudabányai-hegység kis kiterjedése ellenére Magyarország legbonyolultabb területe. Rétegtanilag azért, mert több kifejlődési terület rétegsorai építik fel, tektonikailag pedig azért, mert ezek a közetsorozatok egymás mellett-fölött egyaránt előfordulnak, valamint gyűrt, pikkelyes és vetős szerkezettel is találkozhatunk. A területet földtani értelemben Aggteleki-, és Rudabányai-hegységre oszthatjuk, melyek nem azonosak a földrajzi értelemben vett Aggteleki-karszttal és Rudabányai-hegységgel (Less et al, 2006).

A terület nagytektonikai helyzetét tekintve a Belső-Nyugati-Kárpátok része. Az Aggtelek-Rudabányai-egységet D-i vergenciájú takarók építik fel, amelyek rétegsorát túlnyomóan triász képződmények alkotják (Budai et al., 2011). Az Aggteleki-hegység a Gömör-Tornai Karszt részeként a Szlovák-karszt folytatását képezte, míg a Rudabányai-hegység a Darnó-zónába becsípődött tömeg: csak a késő-oligocén – kora-miocén folyamán, DDNy-i irányból került az Aggteleki-hegység mellé a Darnó-zóna 50 km balos vízszintes elmozdulási rendszere mentén, a Bükk-hegység előtt tolódva (Less, 2007).

Mivel kialakulása során az Aggtelek-Rudabányai-hegység bonyolult fejlődésen ment keresztül, szükséges megkülönböztetni a jelenlegi tektonikai egységeket az eredeti üledékképződési térségektől, és a bennük képződött rétegsoroktól (Less, 1992).

Így fécies területnek, vagy kifejlődési területnek nevezzük az eredeti üledék képződési térségeket és sorozatnak vagy rétegsornak a bennük felhalmozódott kőzet együtttest. Ezzel szemben takaróról, illetve „autochton”-ról beszélünk, ha takarós területen található tektonikai egységről van szó. Az „autochton”-t bezáró idézőjelek azt jelentik jelen esetben, hogy adott területen található legmélyebb helyzetű tektonikai egységről van szó, de annak igazi autochton voltára nincs bizonyíték. Olyan területen, ahol a takarós szerkezet nincs bizonyítva, tektonikai értelemben vett egységről beszélünk (Less, 1992).

2.1 Az ércesedés jellemzése

A legújabb geológiai modell szerint (Földessy, 2011) az alábbi ércesedési sorrend állítható fel:

1. (Pb-Zn): az ismert legkorábbról származó sztratiform Pb-Zn dúsulás az alsó-triász karbonátjaiból ismertek.
2. (Fe): a metasomatikus sziderit ásványképződés fiatalabb, mint a középső triász dolomitja.
3. (Pb-Zn-Ag): barit, galenit, szfalerit lencseszerű dúsulása.
4. (Cu): a sziderit ércetest, és a breccsás dolomit felülírták a korábbi pirit-kalkopirit-bornit ásványképződést a teljes nyírási zóna mentén.
5. (Cu-Ag): a sziliko-szulfosó dúsulás párhuzamosan fut az ÉK-DNY irányú fiatal vetőmozgásokkal.

2006-ban a Miskolci Egyetemen új kutatási projekt keretében Pb, Zn, Ag és Cu dúsulások felkutatása került előtérbe a vasércetest és környezetének lehatárolásában. Legfrissebb tanulmányok szerint (Földessy et al., 2010, Németh et al., 2013) a szinszediment, sztratiform, üledékes-exhalációs Pb-Zn-barit dúsulás a Színi Márgában található meg, majd a későbbi metasomatózis hatására dúsul a sziderites érc a korai-középső triászban Szinpetri Mészköben, valamint a Gutensteini Dolomitban és Bódvaszilas Homokkőben egyaránt. Az alsó-, és középső-triász képződményei a rudabányai vonulatra jellemző, nagyobb fedőterhelés nélküli, torlódásos szerkezeti igénybevétel hatására egyedi módon viselkedtek (Szakáll, 2011).

Pantó (1957) szerint a kibányászott sziderit főleg az alsó-anizuszi dolomitból származik. Ugyan ezt szideritnek nevezi, valójában a sziderit mellett megtalálható az ankerit, kalcit, barit, kvarc, pirit, kalkopirit, hematit, galenit, valamint tetraedrit is.

A paleogén ércesedés főleg pirites érkitöltések, majd később Pb-, Zn-, Ag-, Cu-dúsulások is megjelennek a barit mellett a kőzetrésekben (Bodor et al., 2013)

Alsó triásztól a felső krétáig bezárólag nem csak szerkezeti változások érik az ércetesteket, hanem anyaguk is jelentősen átalakul. Az ércképződés termális, de már nem érchozó utóműködése révén másodlagos ércfajtákat hozott létre anélkül, hogy a teljes fémtartalmat növelte volna, méghozzá úgy, hogy a meddő anyagát kioldja (Szakáll, 2011).

A harmadidőszaki felszíni-felszínközeli üledékekben a sziderit szivacsos szerkezetű szferosziderit padok, vagy gömbös-gumós konkréciók alakjában jelenik meg. A pannon üledékes szferoszideritbe zárt törmelékanyagban a kvarc, a földpátok és esetenként az agyagásványok uralkodnak (Pantó, 1956).

3 KŐZETEK SAVKÉPZÉSÉNEK PROBLEMATIKÁJA

A kőzetek savképzése (ARD- Acid Rock Drainage) azt jelenti, hogy a bányászat során keletkező meddőhányó anyagában lévő, a kitermelt kőzetet alkotó vastartalmú szulfid ásványok felszíni körülmények között instabillá válnak, így elkezdődik az oxidáció folyamata, amely során komoly környezetföldani problémát idézhetnek elő, amennyiben a savtermelő potenciál meghaladja a semlegesítési potenciál értékét. A kémiai bontódás során sav keletkezik, amely hozzájárul a vizes közeg pH értékének lecsökkenéséhez, ezáltal nehézfémek mobilizálódásához, valamint a felszín alatti vizeink szennyezéséhez. Azonban előállhat olyan eset, amikor a meddőhányó anyagát alkotó egyes ásványok, illetve azok bontódása lehetővé teszi a keletkező sav semlegesítődését, szulfát ásványok keletkezése mellett. Az oldódott nehézfém ionok (Zn, Pb, Mn, Cu, As, Cd, stb.) mobilizálódásának kérdését ez önmagában nem oldja meg. Jelen tanulmány esetében (Rudabánya és térsége) ARD jelenségéről nem beszélhetünk, mert a jelen lévő karbonátok semlegesítő képessége jelentősen meghaladja a keletkező sav mennyiségét. Emiatt jelen esetben NRD-ről lehet szó. A mobilizálódott nehézfémek –főként a Cu, Zn és Pb- csak neutrális, vagy kissé bázikus pH értéken, 7,5-8 fölött válnak ki, szilárd fázist alkotva, míg a Cd esetében 9-9,5 fölötti érték szükséges (Atlas of Eh-pH diagram). Legáltalánosabb eljárás bányászati hulladékok vizsgálatánál, hogy statikus tesztekkel osztályozzuk környezetföldtani szempontból a meddőhányók anyagát, majd ez alapján javaslatot teszünk, vagy nem teszünk további vizsgálatok elvégzésére, amely minden esetben kinetikus tesztek (terepi, és/vagy laboratóriumi) jelent.

A fentiek alapján két csoportját határozzák meg a kőzetek savasodásának. Az első esetben savas közegben lejátszódó szulfid oxidációról beszélünk (ARD), második esetben kvázi neutrális pH-n lejátszódó szulfid oxidációról (Neutral Rock Drainage - NRD). A két problémakör közti határt pH 6-6,5-nél húzzák meg (GARD Guide). Alatta ARD-ről, felette pedig NRD-ről beszélhetünk.

4 VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Az alábbiakban azok a vizsgálati módszerek kerülnek bemutatásra, amelyek a kőzetek savképzési-, illetve a savsemlegesítési-potenciál meghatározására szükségesek CEN15875 európai szabványnak megfelelően, amelyből meghatározható a savképzés lehetséges végkimenetele (ABA teszt- Acid Base Accounting). Ezen vizsgálatokon felül egyéb vizsgálatokra is sor került, amelyek pontosításra adnak lehetőséget. Két csoportra bonthatók az említett eljárások: statikus és kinetikus tesztre.

4.1 Statikus tesztek

Az Eh és pH mérése Mettler Toledo SevenGo pro típusú, SG8-as verziójú hordozható/kézi műszerrel történt. Az alábbi eljárás szerint végeztem a méréseimet, amely Sobek (1978) javaslatán alapul, amelyet pedig Page (1982) módosított, az angolszász irodalom egyöntetűen elfogadja.

A teljes karbonáttartalom meghatározásához Scheibler-féle kalcimétert használtam fel. A berendezés működtetéséhez 18-19 térfogat %-os sósav oldatot, illetve analitikai mérlegben bemért minták anyagát használtam. A mérés pontosságát szignifikánsan definiálta ásványtanilag tiszta kalciton mért teljes karbonáttartalom mérése, amely alapján kijelenthettem, a mérőberendezés megfelelően pontos a későbbi mérési kiértékeléseimhez.

A röntgen-pordiffrakciós mérés Bruker D8 Advance X-ray Powder Diffractometer (Cu-K α forrású, 40kV 40mA, Bragg-Brentano) típusú mérőberendezéssel történt.

Elektronmikroszondás mérésekre a szöveti feltártság megvizsgálása céljából volt szükségem. Szulfidoxidáció és kísérőjelenségeinek igazolása lehetséges az eredmények ismeretében.

Teljes kén tartalom meghatározása a Miskolci Egyetem Kémia Intézetén belül történt. A mérés alapvető célja szilárd minta S tartalmának meghatározása égetést követően jodometriásan, amely alapján később számolhatok savtermelő képességet. A minta kén tartalomtól függően megválasztott mennyiségét az én esetemben hozzávetőlegesen 0,01 g mázatlan porcelán csónakba kimértem, amit oxigén áramban a berendezésben kiégettünk. A keletkező SO₂-t keményítőt tartalmazó vizes oldatban elnyeltük (1), mennyiségét pedig jód mérőoldattal titrálva határoztunk meg, gravimetriásan. A jód mérőoldat pontos koncentrációját ismert koncentrációjú tioszulfát mérőoldat segítségével két párhuzamos titrálást végezve határoztunk meg (2).

A mérés során lejátszódó reakció az alábbi:



A jódoldat pontos koncentrációjának meghatározásakor lejátszódó folyamat:



4.1.1 Értelmezés – ABA-teszt

Az ABA-teszt elvégzése lehetőséget biztosít a számunkra a meddőhányók anyagának savtermelő, illetve semlegesítő képességének meghatározásához, illetőleg ezek alapján értelmezési lehetőség áll rendelkezésre a kapott eredmények alapján. Az ABA teszt elvégzéséhez kellett ismernem a fent bemutatott mérési módszerek alapján a teljes karbonát-tartalmat, teljes kén tartalmat, illetve ezekből kiindulva meghatároznom titrálással a semlegesítő potenciált (CEN15975).

4.1.1.1 Savképző potenciál meghatározása

Fontos kiemelni, a savtermelő képesség kalkulációja úgy tekint a teljes kén-tartalomra, mint ha az mind piritből származna. Később látni fogjuk, ez nem igaz minden esetben.

Ebben az esetben (3) H⁺ tartalomban fejezzük ki mol/kg-ban:

$$AP = 0,625 * w(S) \quad (3)$$

ahol:
 0,625: faktor
 w(S): kéntartalom a szárazanyagban [mol/kg]

4.1.1.2 Semlegesítési potenciál meghatározása

Első esetben (4) H⁺ tartalmat határozzunk meg mol/kg-ban (CaCO₃ ekvivalencia) kifejezve:

$$NP = \frac{[c(\text{HCl}) \cdot V_A(\text{HCl}) - c(\text{NaOH}) \cdot V_B(\text{NaOH})]}{M_d} \quad (4)$$

ahol:
 c(HCl): sósav koncentrációja mol/l-ben kifejezve
 V_A(HCl): hozzáadott sósav mennyisége ml-ben kifejezve
 c(NaOH): NaOH koncentrációja mol/l-ben kifejezve
 V_B(NaOH): Fogyott NaOH ml-ben kifejezve
 M_d: minta anyagának tömege g-ban kifejezve

4.2 Kinetikus teszt – Szekvenciális kioldási eljárás

A szekvenciális kioldások lényege, hogy különböző oldószerekkel oldjuk a vizsgálni kívánt mintát, lépcsőzetesen, egyre jobban bontva, degradálva a mintát. Tudjuk, milyen ásványfázisok oldódhatnak a különböző fokozatokon, így a teljes fémtartalmat külön fázisokra tudjuk tagolni. Ezen kívül lehetőségünk nyílik a fémek kioldásának időbeli lefolyásának vizsgálatára is (Tessier et al., 1979).

Több ajánlás is ismeretes a szekvenciális kioldás lépcsőire vonatkozóan (Hall és társai, 1995; Dold és társa, 2000, 2002). Jelen diplomamunkában az alábbi szekvenciákat alkalmaztam. Ennek oka az, hogy a természetben ezek a folyamatok mehetnek végbe leggyakrabban, a reziduális fázis nem bomlik belátható időn belül.

1. Vízoldható frakció
2. Kicserélhető frakció
3. Kötött karbonátok bontása
4. Kötött szerves anyag fázisa
5. Elsődleges szulfidok bontása

A **vízoldható frakció** főleg másodlagos szulfátok oldását eredményezheti, mint például *kalkantit* (CuSO₄*5H₂O), *gipsz* (CaSO₄*2H₂O), *pickeringit* (MgAl₂(SO₄)*22H₂O) (Dold, 1999). Tessier (1979) szerint 1 g porított mintát 50 ml desztillált vízzel kell összeönteni és keverni 1 órán át.

A **kicserélhető frakció** olyan *vermikulit* típusú ásványokat foglal magában, amelyek tartalmaznak adszorbeált, vagy *kicserélhető* ionokat (Dold et al., 2001; Gatehouse et al., 1977).

A **kötött karbonátok** bontása a *karbonátos* ásványok lebontását eredményezi (kalcit, dolomit, sziderit).

Szerves kioldás során szerves, illetve *másodlagos Cu-szulfidok* bontása következik be: *kovellin* (CuS), *kalkozin* (Cu₂S), *djureleit* (Cu₃₁S₁₆) és *digenit* (Cu₉S₅) (Sondag, 1981; Dold, 2001).

Az **elsődleges szulfidok** népes csoportja, mint a *pirit* (FeS₂), *kalkopirit* (CuFeS₂), *bornit* (Cu₅FeS₄), *szfalerit* (ZnS), *galenit* (PbS), *molibdenit* (MoS₂), *tetraedrit* ([Cu,Fe]₁₂Sb₄S₁₃), *cinnabarit* (HgS), *auripigment* (As₂S₃), *antimonit* (Sb₂S₃) kerülnek utoljára oldásnak.

Az ajánlások szerint a sort reziduális bontással lehet befejezni. Oldószere a HF, amely gyakorlatilag már mindent lebontana, beleértve a szilikátokat, kvarcot és cirkont is (Dold, 2000; Hall, 1995), azonban jelen tanulmány szempontjából nem lett volna sem releváns, valamint a körülmények sem voltak adottak a bontás kivitelezéséhez.

A konkrét fázisokhoz köthető nyomelemek meghatározása atomabszorpciós spektroszkópiával (AAS) történt a következő elemekre vonatkozóan: réz, cink, ólom, kadmium.

5 EREDMÉNYEK

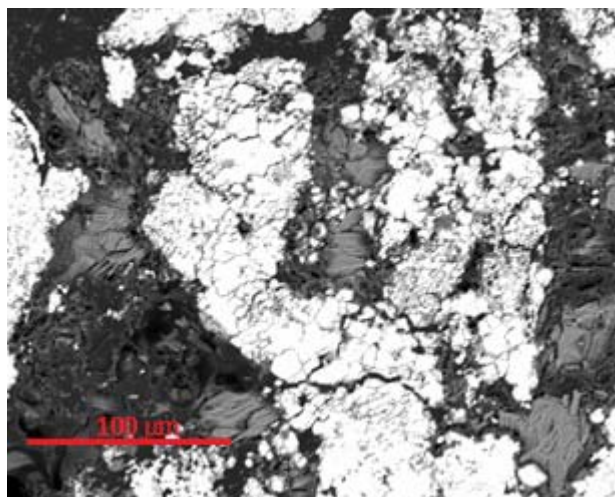
A típusminták közül azokban, ahol a pirittartalom jelentős (1. táblázat), gipsz, anhidrit is kimutatható. A legtöbb gipsz abban a mintában volt, amelyik igen magas pirittartalommal rendelkezett (1. és 2. táblázat).

A meddőhányó mintákból egyedül a 16-osban volt jelentősebb (2,5%) pirittartalom és e mintában lehetett találni jelentősebb mennyiségű másodlagos szulfátot (gipsz, rozenit), viszont röntgennel kimutatható mennyiségben ez nem tartalmaz vasoxi-hidroxidot a többi mintával ellentétben. A 16-os mintában tehát aktív szulfid oxidáció folyik neutrális-körülű pH mellett. Ezt igazolta a minta elektronmikroszkópos vizsgálata is, mivel a töredezett, oxidálódott pirit közvetlen környezetében fennőtt gipsz kristályokat lehetett kimutatni (2. ábra).

A 2. táblázatból az is leolvasható, hogy a minta teljes kén tartalma nem kizárólagosan savtermelő ásványokhoz kötődik, hanem például barit is, amely környezetásványtani szempontból inertnek tekinthető. Így tehát az NP/AP kiszámításánál figyelembe kell vennem az XRD eredményeit is, hiszen az európai szabvány a minta teljes kén tartalmát savképző ásvány (pirit) jelenlétéhez köti, amely torzított eredményre vezetne (3-4. ábrák). Látható tehát, hogy a vizsgált meddőhányók felületi mintáinak vizsgálata során egyik sem tekinthető savképzőnek.

1. táblázat. A rudabányai meddőhányó minták közettani, geokémiai jellemzői. Összesítő táblázat.
Teljes S% = Szulfid S% + Szulfát S%. A teljes kén-tartalom számításának alapja a jodometrikus meghatározási módszer.

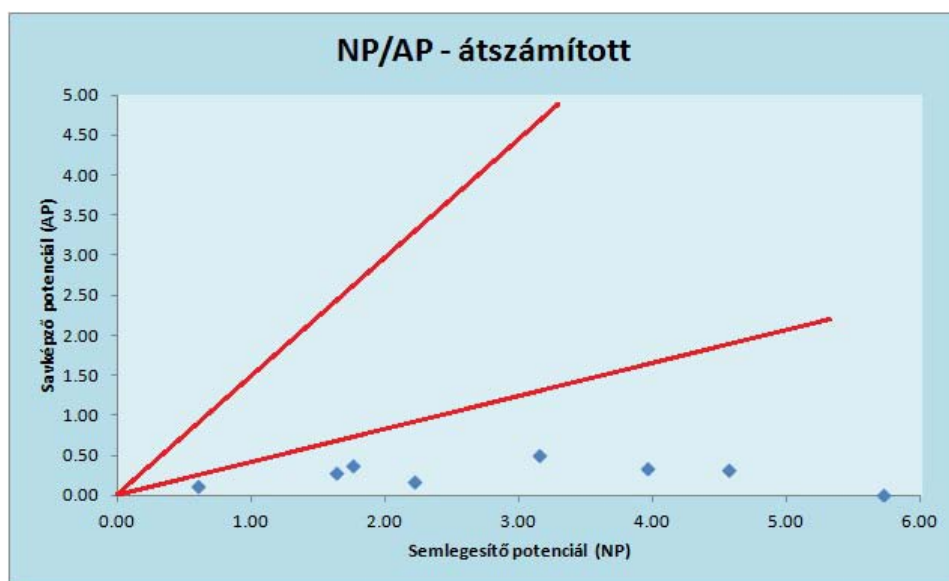
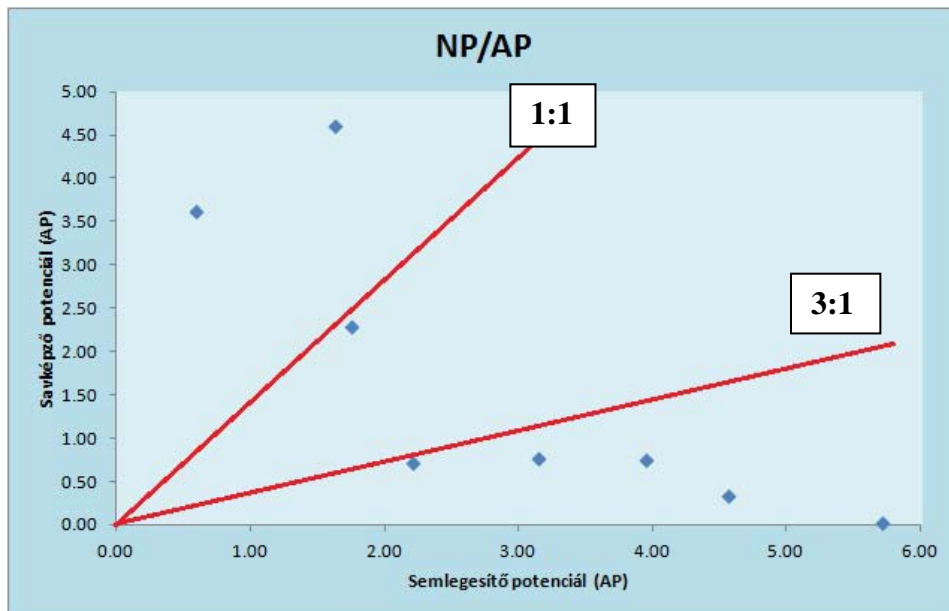
Minta	Makroszkópos leírás	CaCO ₃ %	Teljes S %	Pirit S %	Szulfid S %	Szulfát S %
7	Limonitos barnavasérc, sötétszürke mészkő, breccsás, ércnyomos homokkő, durvakristályos barna pátvasérc	68.21	0.53	n.a.	0.53	0.00
16	Szürke márga és okkersárga breccsás mészkő	37.56	1.22	0.57	0.62	0.60
17	Szürke dolomit, világosszürke durvakristályos mészkő és kevés barna pátvasérc	62.88	0.03	0.03	0.03	n.a.
19	Részben oxidált világosbarna pátvasérc és szürkésbarna mészkő	51.75	1.15	0.30	0.30	0.85
21	Világosszürke márga, világosbarna durvakristályos pátvasérc, rétegzett barna-fehér foltos mészkő	49.05	1.23	0.57	0.80	0.43
24	Világosszürke márga, barna durvakristályos pátvasérc piritintéssel, sötétszürke dolomit, szürke breccsás mészkő	57.63	1.22	n.a.	0.54	0.68
27	Sötétszürke töredezett dolomit, durvakristályos pátvasérc táblás barit kristályokkal	9.26	5.82	n.a.	0.21	5.61
28	Barnásszürke, helyenként breccsás mészkő limonitos repedésekkel	22.39	4.6	n.a.	0.46	4.14



2. ábra. Töredezett, oxidálódott piritkristály a környezetében fennőtt gipszkristályokkal. 16-os minta, visszaszórt elektronképe. Bizonyítéka annak, hogy a szulfid oxidációja zajlik a neutrális pH ellenére.

2. táblázat. Meddőhányó minták ásványtani elemzése. A kapott értékek %-ban értendők. Indikáció azt jelenti, hogy valószínűleg megtalálható az adott mintában, azonban ezzel a módszerrel kimutatási határérték felett nem kimutatható.

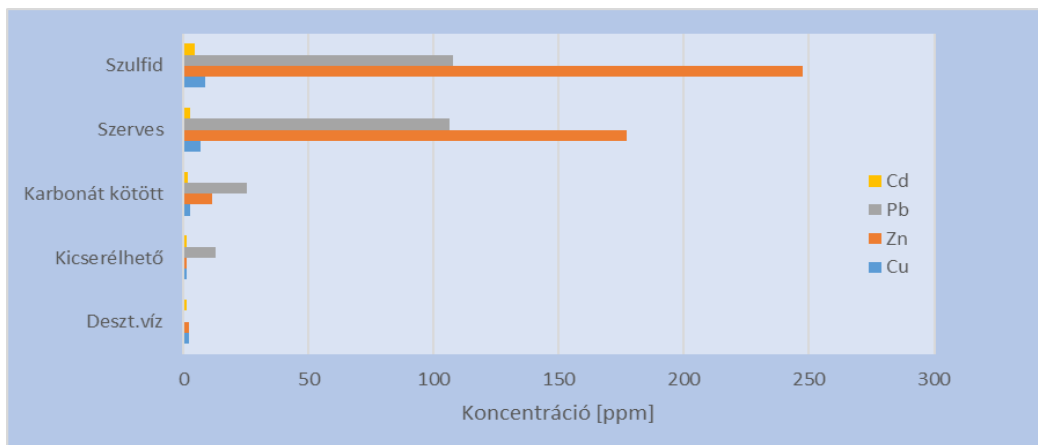
	Ásványnév	Képlet	19	17	16	7	28	27	24	21
Karbonát-tartalmú ásványok	Ankerit	$\text{Ca}(\text{Fe}^{+2};\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$	ind.	10,4	26,5	46,6	10,0		3,5	10,8
	Kalcit	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	11,0	33,3	6,3	21,5	5,4	7,9	9,5	18,8
	Dolomit	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$	60,5	31,7	49,4	16,3	23,4	6,6	50,4	41,1
	Magnezit	$\text{Mg}(\text{CO}_3)$							7,5	
	Malachit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$						2,3		
	Sziderit	$\text{Fe}(\text{CO}_3)$			3,0	7,0	14,5	0,8	4,1	5,3
Kén-tartalmú ásványok	Barit	BaSO_4	10,7		0,7		25,2	47,3	9,1	3,5
	Kalkopirit	CuFeS_2	0,2			1,6	1,1	0,7	1,4	0,2
	Gipsz	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			5,9					
	Markazit	FeS_2	4,0							1,2
	Pirit	FeS_2		1,0	2,5					
	Rozenit	$\text{FeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_4$			0,6					
	Szfalerit	$\text{Zn}_{0,776}\text{Fe}_{0,224}\text{S}$			0,4	1,3				
	Tetraedrit	$\text{Cu}_{11,4}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$							1,1	0,4
	Hematit	Fe_2O_3								5,2
	Albit	$\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$		6,5	ind.				1,8	
	Goethit	$\text{FeO}(\text{OH})$	8,6	12,1			7,9	9,9	5,5	6,7
	Kvarc	SiO_2	5,0	5,1	4,7	5,7	11,6	24,5	6,2	6,8
	Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$				ind.	1,0			
Karbonát-tartalmú ásványok			71,5	75,4	85,2	91,4	53,3	17,6	75,0	76,0
Kén-tartalmú ásványok			14,9	1,0	10,1	2,9	26,3	48	11,6	10,5
Szulfid ásványok			4,2	1,0	3,5	2,9	1,1	0,7	2,5	1,8



3-4. ábrák. A savtermelő (AP) és semlegesítő képesség (NP) arányának megoszlása a minták alapján. Feltüntetve az osztályozás alapját szolgáló határok, amelyek alapján minősítjük a bányászati hulladékokat savképzés függvényében. 1:1 arányt jelző határtól balra esik a savképző tartomány; 1:1 és 3:1 határvonalak között a savtermelés talán előfordulhat; 3:1 arány alatti terület nem savtermelő zóna.

A nehézfémek mobilizációjának kérdését a fenti eredmények önmagában még nem képesek megoldani. Ennek az az oka, hogy a savképző, valamint a semlegesítő ásványok egyaránt tartalmazhatnak mobilizálódásra alkalmas nehézfémeket (Balistrieri et al., 1999).

Az 5. ábra szemlélteti azonban, hogy a vizsgált nehézfémek döntő súlyban a szerves (és ezáltal a másodlagos réz-szulfátok fázisa) és a szulfid bontási szakaszokban jelennek meg. Kijelenthető, hogy felszíni körülmények között ezen elemek nem mobilizálódnak.



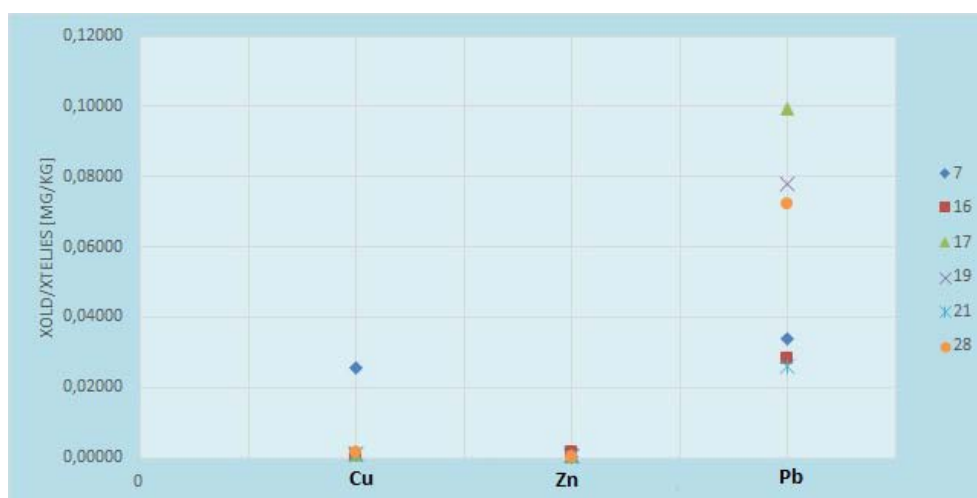
5. ábra. 1 nap utáni mintavételezés eredményei a 7-es minta oldatából.

6 ÖSSZEGZÉS

- I. A rudabányai mintákon végzett vizsgálatok rámutatnak arra, hogy a szabvány szerinti statikus tesztek eredményeit mennyire körültekintően kell kezelni. Az EN 15875 szabvány a teljes kéntartalommal számol, illetve a szabványban ismertetett módszer alapján határozza meg a minta savtermelő, illetve savlekötő képességét. A rudabányai vizsgált minták esetében ez gyakran vezet a helyzet túlértékeléséhez, mivel a típusmintákban is, de különösen a meddőhányó mintáknál a kéntartalom döntő része gyakran a barit-tartalomhoz kötődik, ami ARD szempontjából inert ásványnak tekinthető, így közetsavasodást nem okoz. Ebben a karbonát-gazdag környezetben savképző másodlagos szulfátok jelenlétével nem kell számolni, mert az oldódás következtében savtermelő szulfátok (jarosit) erősen savas környezetben képződnek, mely jelen esetben nem áll fenn, így a savképző potenciált a vastartalmú szulfid ásványokhoz (pirit, kalkopirit, pirrotin) kötött kéntartalommal kell számolni.
- II. Hasonlóan kérdéses a karbonát-tartalom alapján meghatározott savlekötő képesség is. A szabvány a gyorsan reagáló kalcium karbonát meghatározására épít, míg esetünkben a karbonátok többségét a lassabban reagáló, több kationt tartalmazó karbonátok – dolomit, ankerit, Mg-sziderit – adják. A szabvány szerint meghatározott semlegesítő képesség így kevesebb lesz, mint a valóságos, bár a meddőhányó minták esetében még ekkor sem várható olyan mértékű savképződés, ami helyben nem kötődik meg.
- III. Elmondható, hogy környezetföldtani szempontból a meddőhányók nem jelentenek potenciális veszélyt közetsavasodás tekintetében a közeljövőben (3. táblázat).
- IV. A kinetikus teszt képes volt választ adni olyan kérdésre, miszerint a neutrális pH és rövidtávú semlegesítés ellenére várható-e egyes nehézfémek (Cu, Zn, Pb, Cd) mobilizálódása. Az eredmények azt mutatják, igen, de azok a szulfid fázishoz kapcsolódnak. A teszt alkalmasnak bizonyult a kérdés tisztázásában, a különböző fázisok jól elkülöníthetők egymástól (5. ábra). Ez környezetföldtani szempontból jó tendencia, mivel a csapadékvízzel csupán minimális kioldás következik be. A szulfid bomlási sebessége pedig erősen korlátolt neutrális pH-n.
- V. A következő ábra (6. ábra) a vizsgált nehézfémek oldatba kerülésének affinitását mutatja be. Specifikusan csak adott nehézfémek hajlandóságát jelzi, ha nem vesszük figyelembe a kalcit mennyiségét (Armienta et al., 2012). Megállapítható, hogy az ólom a mintáimban erős affinitást mutatnak oldatba történő oldódásra, különösen a 17-es, 19-es, és 28-as minták esetében. A 17-es és 19-es minták egyébként is hektikus képet festettek mind a cink, ólom és kadmium esetében egyaránt, így indokolt volna ezen meddőhányók anyagának szélesebb körű vizsgálata, mint például mélyebb rétegekből is mintavételezni (2-3 méter mélységig), illetve a kioldás időtartamának kiszélesítése, annak gyakoribb mintavételezése.

3. táblázat. Fizikai-kémiai paraméterek, valamint számított NP/AP arány a vizsgált mintákban. a=vizes oldatban mért; b=szárazanyagban mért; c=számított. A CaCO₃ ekvivalencia kalciméteres mérés alapján.

Minta	wCaCO ₃ [%] ^b	pH ^a	szulfid S [%] ^a	S [%] ^b	NP/AP ^c
7	77,0	8,19	0,53	1,2	4,56
16	64,7	7,32	0,62	0,2	1,75
17	62,9	8,13	0,03	1,7	5,71
19	51,1	8,27	0,30	2,2	2,21
21	50,1	7,94	0,80	6,7	3,14
24	60,2	7,97	0,54	1,6	3,95
27	9,5	8,21	0,21	6	0,60
28	23,0	7,80	0,46	7	1,63



6. ábra. A réz, cink és ólom oldatba kerülésének affinitása.

7 IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- Armienta M.A., Villasenor G., Cruz O., Cenicerros N., Aguayo A., Morton O. 2012. Geochemical processes and mobilization of toxic metals and metalloids in an As-rich base metal waste pile in Zimapán, Central Mexico. *Applied Geochemistry* 27, 2225-2237.
- Balistreri L.S., Box S.E., Ikramuddin M., 1999. Assessing the influence of reacting pyrite and carbonate minerals on the geochemistry of drainage in the Coeur d'Alene mining district. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3347–3353.
- Bodor S., Földessy J., Kristály F., Zajzon N. 2013. Diagenesis and ore forming processes in the Bódvaszilas Sandstone of the rudabánya ore deposit, NE Hungary. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 8 (4), 147-153.
- Dold B., Fontobé L. 2000: Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration* 74, 3-55.
- Dold B., Fontboté L. 2002, A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulphide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, 189, 135-163.
- Földessy J., Németh N. Gerges, A. 2010, Preliminary results of the re-exploration of the Rudabánya base metal ore deposit. *Bulletin of the Hungarian Geological Society*, 140, 3, 281–292.
- Földessy J. 2011: Rudabánya, Hungary - new ore exploration in an old terrain. *European Geologists*, 32, 33-37.
- Hall G. E. M., Vaive J. E., Beer R., Hoashi M. 1995. Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *Journal of Geochemical Exploration* 56, 59-78.

- Harangi, Sz. (2013): *Magmás kőzetek és folyamatok – gyakorlati ismeretek magmás kőzetek vizsgálatához*. Egyetemi jegyzet. ELTE Kőzettan-Geokémiai Tanszék, Budapest. pp.: 375-377.
- Less Gy. 2007. *Magyarország földtana*. Egyetemi jegyzet, Miskolc. 15-20.
- Less Gy., Budai T., Pelikán P. 1992. *A Bükk hegység földtana: Magyarázó a Bükk-hegység földtani térképéhez (1:50000)*. Lille Flandres-Artois Kiadó, Budapest.
- Mádai F., Móricz F., Walder I., Embile R., Praviczki T. 2013: Ércbányászati meddőhányók vizsgálata - Szulfid oxidáció neutrális körülmények között. *Műszaki Földtudományi Közlemények*, 84(2), 53-73.
- Mádai F. 2012: Bányászati hulladékok minősítése a Bányászati Hulladék Irányelv alapján. *Hulladékonline*, 3(1)
- Németh N., Földessy J., Kupi L., Iglesias J.G. 2013. Zn-Pb mineralization types in the 8(1) 47-58.
- Pantó E., Pantó G., Podányi T., Moser K. 1957. *Rudabánya ércbányászata*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest.
- Szakáll S. 2001: *Rudabánya ásványai*. Kőország Kiadó, Budapest. 13-48; 61-78.

Egyéb felhasznált irodalom

- Atlas of Eh-pH diagrams 2005. *Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological Survey of Japan Open File Report No.419
- Acid Base Accounting (ABA) Test Procedures <http://technology.infomine.com/enviromine/ard/acid-base%20accounting/acidbase.htm>
- European Committee for Standardisation: EN 15875 (2008): *Characterization of waste – Static test for determination of acid potential an neutralisation potential of sulfidic waste*.
<http://www.gardguide.com> (2013.04.10.)
http://www.met.hu/eghajlat/magyarorszag_eghajlata/ (2013. 12. 20.)
<http://folyoirat.hulladekonline.hu/files/187/> (2013. 04. 08.)

