

Ľubomír JURKOVIČ, Peter ŠOTTNÍK, Martin CHOVAN,  
Edgar HILLER, Juraj MAJZLAN, Jaroslav VOZÁR

# ODKALISKÁ ŤAŽOBNÝCH A ELEKTRÁRENSKÝCH ODPADOV KOMPLEXNÉ HODNOTENIE



Těžba a její dopady na životní prostředí III  
2-3. 03. 2011 STRÁŽNICE

Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave  
Friedrich Schiller University of Jena (Germany)  
EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves



# Antropogénne sedimenty odkalísk?

- **Ťažobne odpady** – pevné materiály po úprave a spracovaní nerastných surovín deponované na odkaliskách a haldách



# Antropogénne sedimenty odkalísk?

- **Elektrárenské popoly** – pevné materiály vznikajúce po spaľovaní uhlia ukladané na odkaliskách vo forme hydrozmesí



# Antropogénne sedimenty odkalísk?

- **Pochované antropogénne sedimenty**  
charakteru environmentálnych záťaží



# Prečo študovať antropogénne sedimenty?

- **aspekt – vedecký**

- **Mineralógia**

⇒ Identifikácia sekundárnych minerálnych fáz ako produktov oxidácie sulfidov v prostredí odkalísk

⇒ Definovanie spôsobu väzby vybraných stopových prvkov (As, Sb, Pb, Zn, Hg) na sekundárne minerálne fázy – stabilita minerálnych fáz vo vzťahu ku uvoľňovaniu kontaminantov do životného prostredia

- **Geochemia**

⇒ Posúdenie mobility potenciálne toxických prvkov v prostredí antropogénnych sedimentov

⇒ Hodnotenie potenciálu vylúhovania prvkov do prostredia a ich dosah na kontamináciu zložiek životného prostredia

⇒ **ODKALISKO = významný bodový zdroj znečistenia**



# Prečo študovať sedimenty odkalísk?

- Identifikácia minerálnych fáz v antropogénnych sedimentoch a zhodnotenie mobility polutantov v prostredí odkalísk umožňuje navrhnúť **efektívne sanačné metódy a opatrenia**
- **sedimenty odkalísk**  
⇒ perspektívna surovinová komodita
  - zdroj kovov
  - stavebné materiály



# Prečo študovať sedimenty odkalísk?

- **aspekt – legislatívny**
- kategorizácia ťažobných odpadov v zmysle smernice Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu
- tvorba komplexného metodického postupu pre audit odkalísk s ťažobným odpadom
- limitné koncentrácie pre Sb v pôdach a sedimentoch



# ROZHODNUTIE KOMISIE (ES) č. 360/2009 ES

ktorým sa dopĺňajú technické požiadavky na opis vlastností odpadu ustanovené v smernici Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu

## *Článok 1*

### *Opis vlastností odpadu*

Členské štáty zabezpečia, aby bol opis vlastností odpadu, ktorý majú vykonať prevádzkovatelia ťažobných aktivít, v súlade s týmto rozhodnutím.

Opis vlastností odpadu zahŕňa tieto kategórie údajov, tak ako je uvedené v prílohe:

- podkladové údaje
- geologická charakteristika ložiska, kde sa má ťažba vykonať
- **povaha odpadu a plánovaný spôsob nakladania s odpadom**
- **geotechnické správanie odpadu**
- **geochemické vlastnosti a správanie odpadu**



# SÚČASNÝ STAV POSUDZOVANIA ODKALÍSK V SR

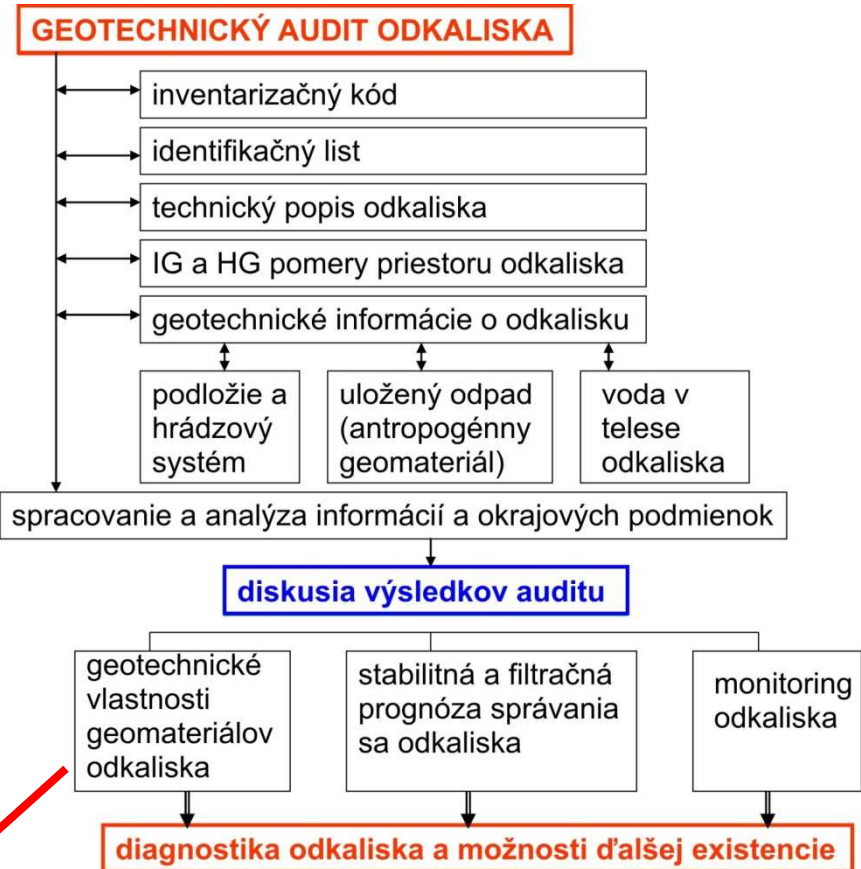
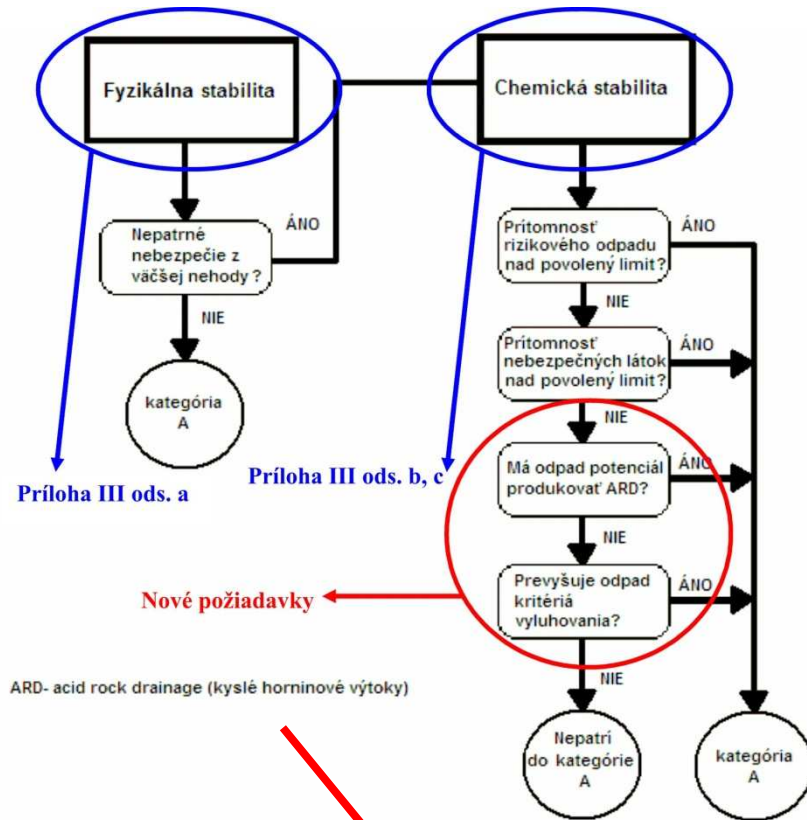
## prieskumy

- ⇒ geofyzikálny
- ⇒ inžiniersko-geologický
- ⇒ geotechnický
- ⇒ s doplňujúcim určovaním chemického zloženia a minerálnych fáz ukladaného materiálu

pilotný monitoring vybraných odkalísk v rámci MŽP SR „Čiastkový monitorovací systém – geologické faktory“, časť 6: Zmeny antropogénnych sedimentov“



# Modelové hodnotenie odkalísk



**Riziková analýza**

**Komplexný audit odkaliska**

# Záujmové lokality a odkaliská

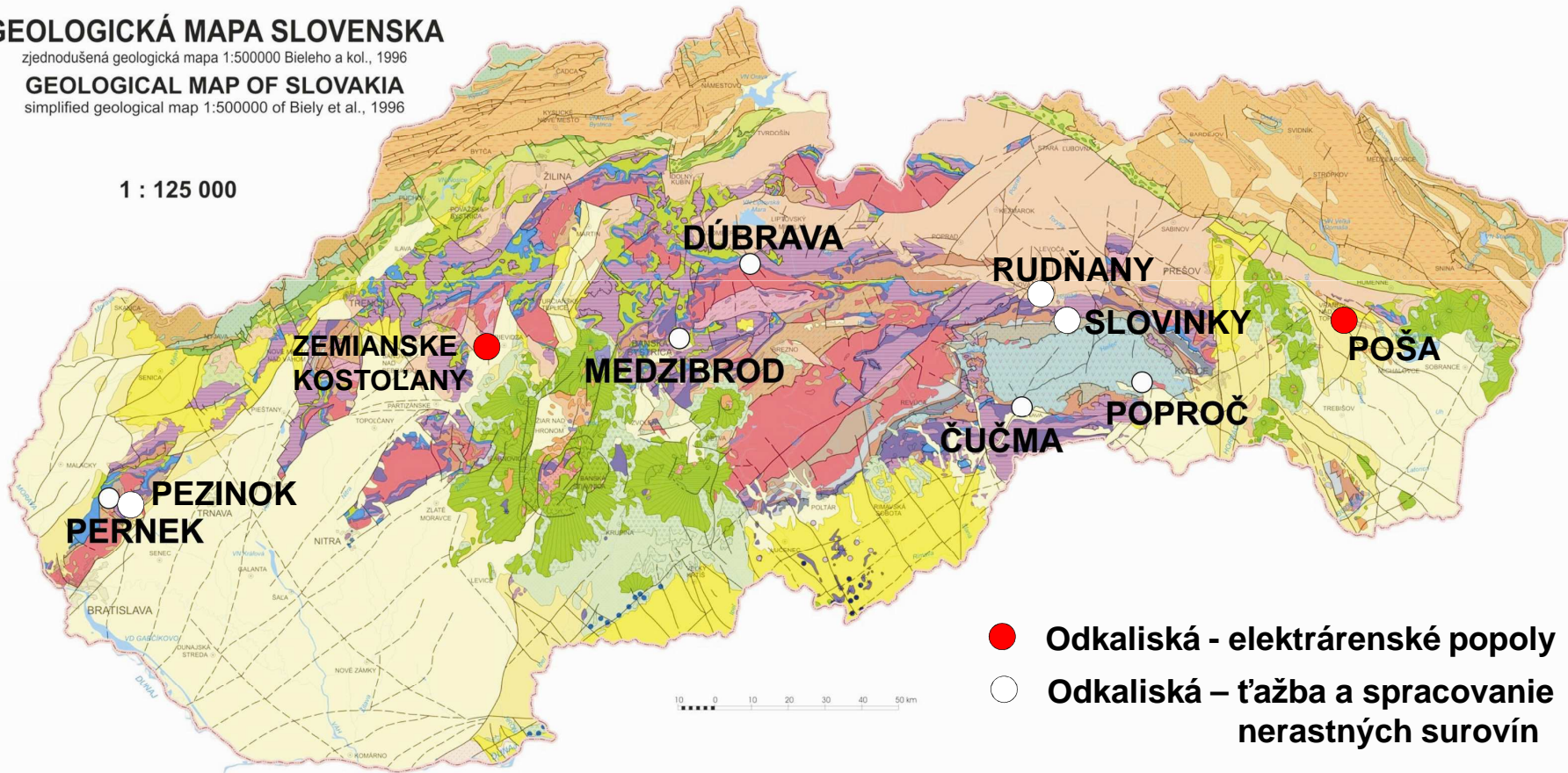
## GEOLOGICKÁ MAPA SLOVENSKA

zjednodušená geologická mapa 1:500000 Bieleho a kol., 1996

GEOLOGICAL MAP OF SLOVAKIA

simplified geologic map 1:500000 of Biely et al., 1996

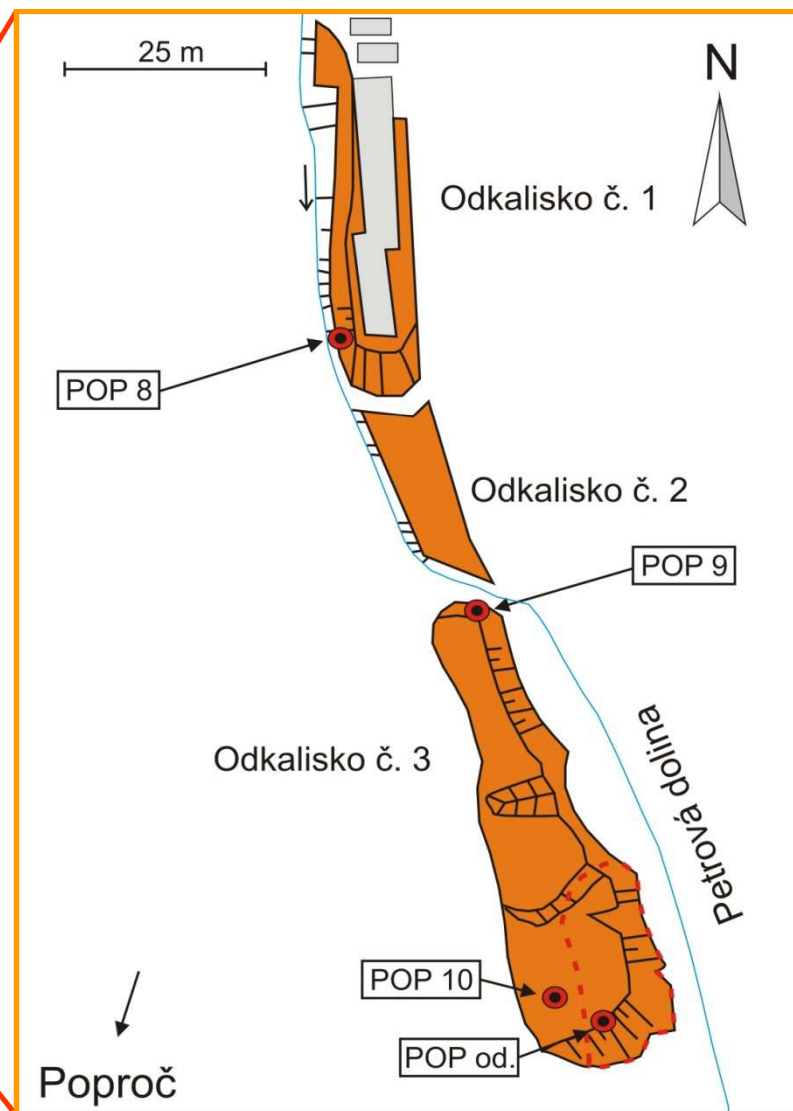
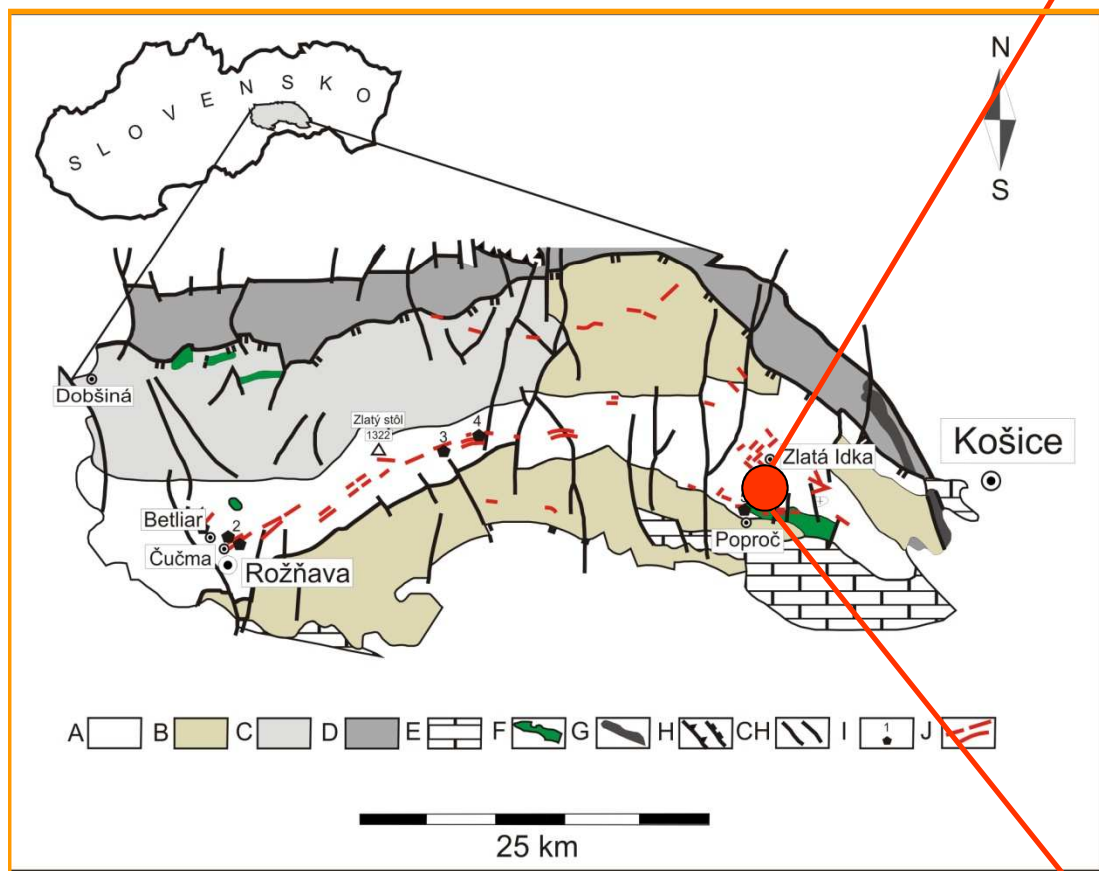
1 : 125 000



- Odkaliská - elektrárenské popoly
- Odkaliská - ťažba a spracovanie nerastných surovín

# Odkalisko POPROČ

## opustené Sb ložisko



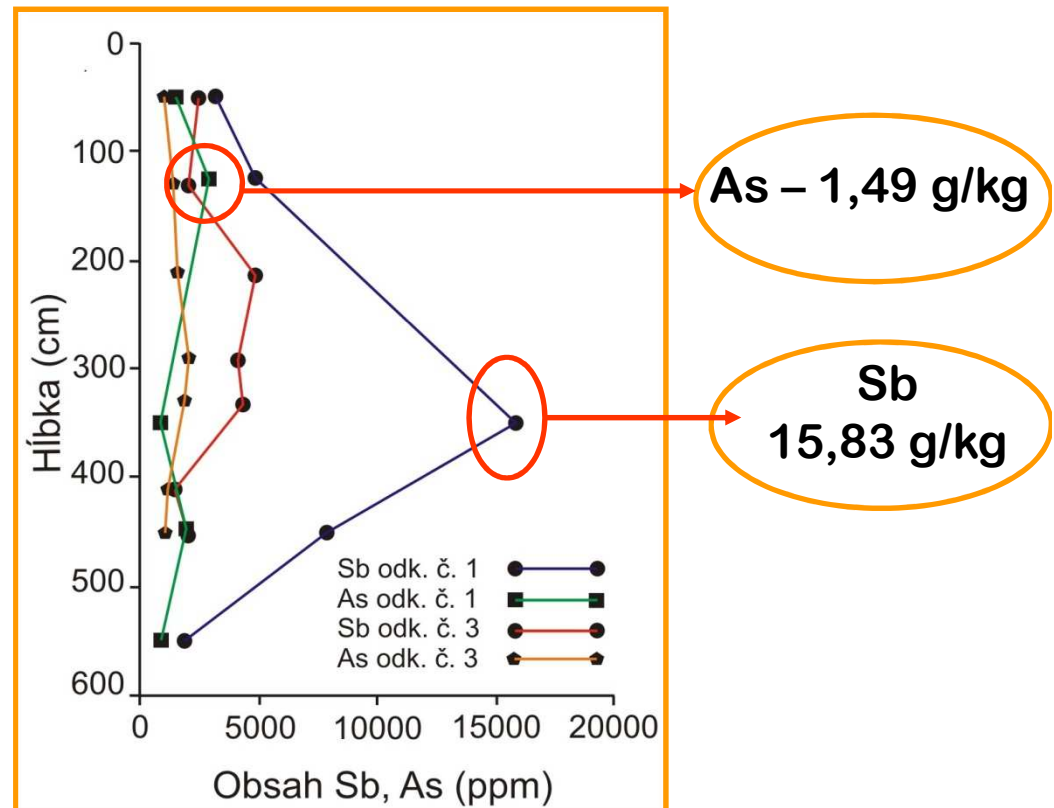
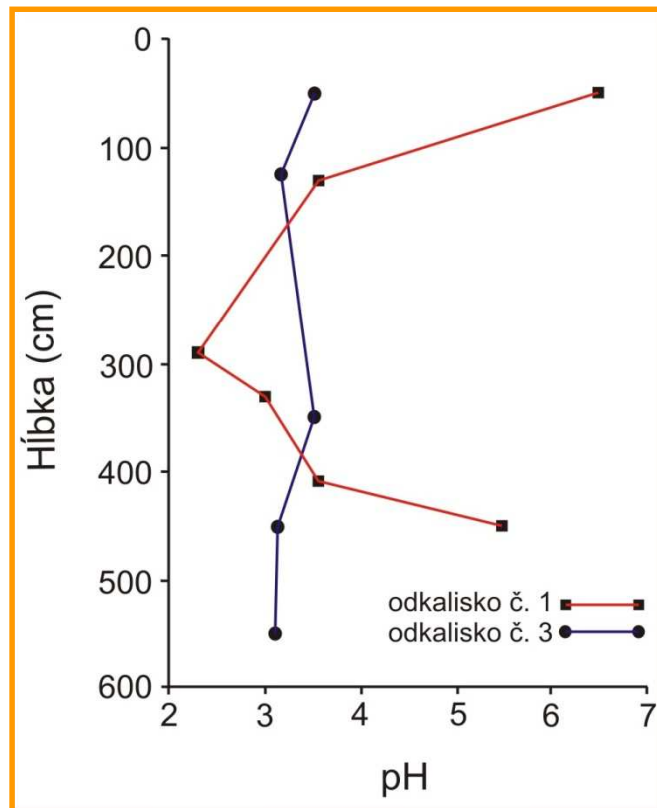
# Zloženie odkaliskového materiálu

- materiál je tvorený striedajúcimi sa vrstvami piesčitého a ílovitého sedimentu
- na svahoch prevláda piesčité sediment – výrazne oxidovaný
- nízky obsah sulfidov (ťažká frakcia) – prevládajú produkty oxidácie

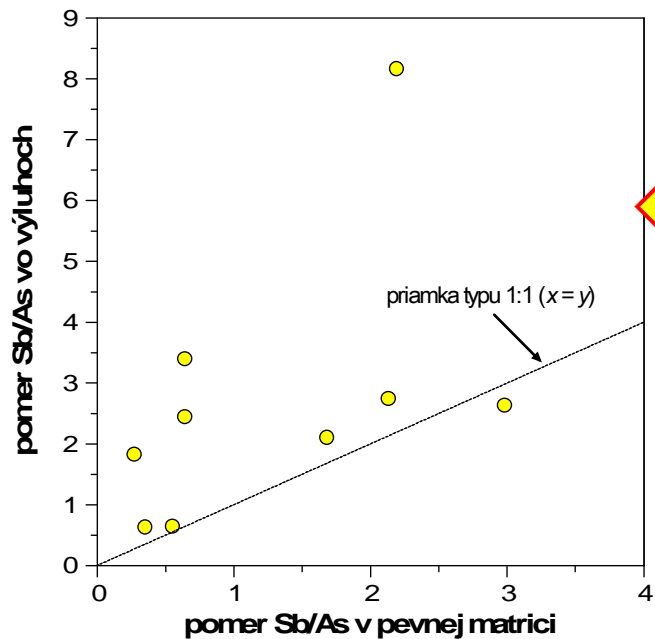
POPROČ ODKALISKO				
Mierka v m	Hĺbka	Hrúbka vrstvy	VÝKRES JADRA	LITOLOGICKÝ POPIS VRSTVIEV
		Číslo vrstvy		Farba sedimentov
—				zóna oxidácie, oranžovo-červený, piesčito - ílovitý odkaliskový kal, pomer piesčitých okrov a ílovitého kalu klesá smerom do hĺbky od 1:0 až po 1:1
— 1				
— 2	200	200		striedanie sa vrstvičiek bieleného a žltu-zeleného ílovitého odkaliskového kalu (0,5-1 cm) s preplastkami piesčito-ílovitých oranžovo-červených okrov (1-2 mm)
—	250	50		biely až svetlosivý ílovitý odkaliskový kal s preplastkami oranžovo - červených piesčitých okrov (do 20%)
—	270	20		striedanie sa vrstvičiek bieleného a žltu-zeleného ílovitého odkaliskového kalu (0,5-1 cm) s preplastkami piesčito-ílovitých oranžovo-červených okrov (1-2 mm)
— 3	320	50		
— 4				
— 5				biely až svetlosivý ílovitý odkaliskový kal s preplastkami oranžovo - červených piesčitých okrov (do 5 - 20%), obsah okrov s hĺbkou rastie
— 6				
— 7	700	380		



# pH materiálu, neutralizačný potenciál, tvorba $H_2SO_4$ a obsah Sb a As

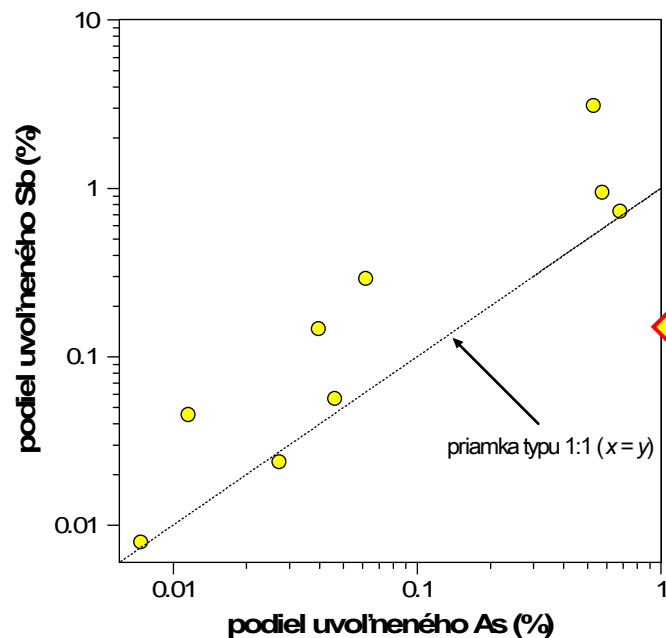


- Neutralizačný potenciál: priemer pre odk. 1+3 → 17 ton  $CaCO_3$ /100 ton materiálu
- Tvorba  $H_2SO_4$ : priemer pre odk. 1+3 → 2 kg/tonu materiálu



**Porovnanie hmotnostných pomerov Sb/As v pevných maticiach (haldy a flotačné kaly) s pomermi Sb/As zistenými vo vodných výluhoch**

**Kedže pomery Sb/As (výluhy) > Sb/As (pevná fáza), rozpustnosť a pohyblivosť Sb je vyššia ako As, čo potvrdzujú aj terénne a experimentálne merania**

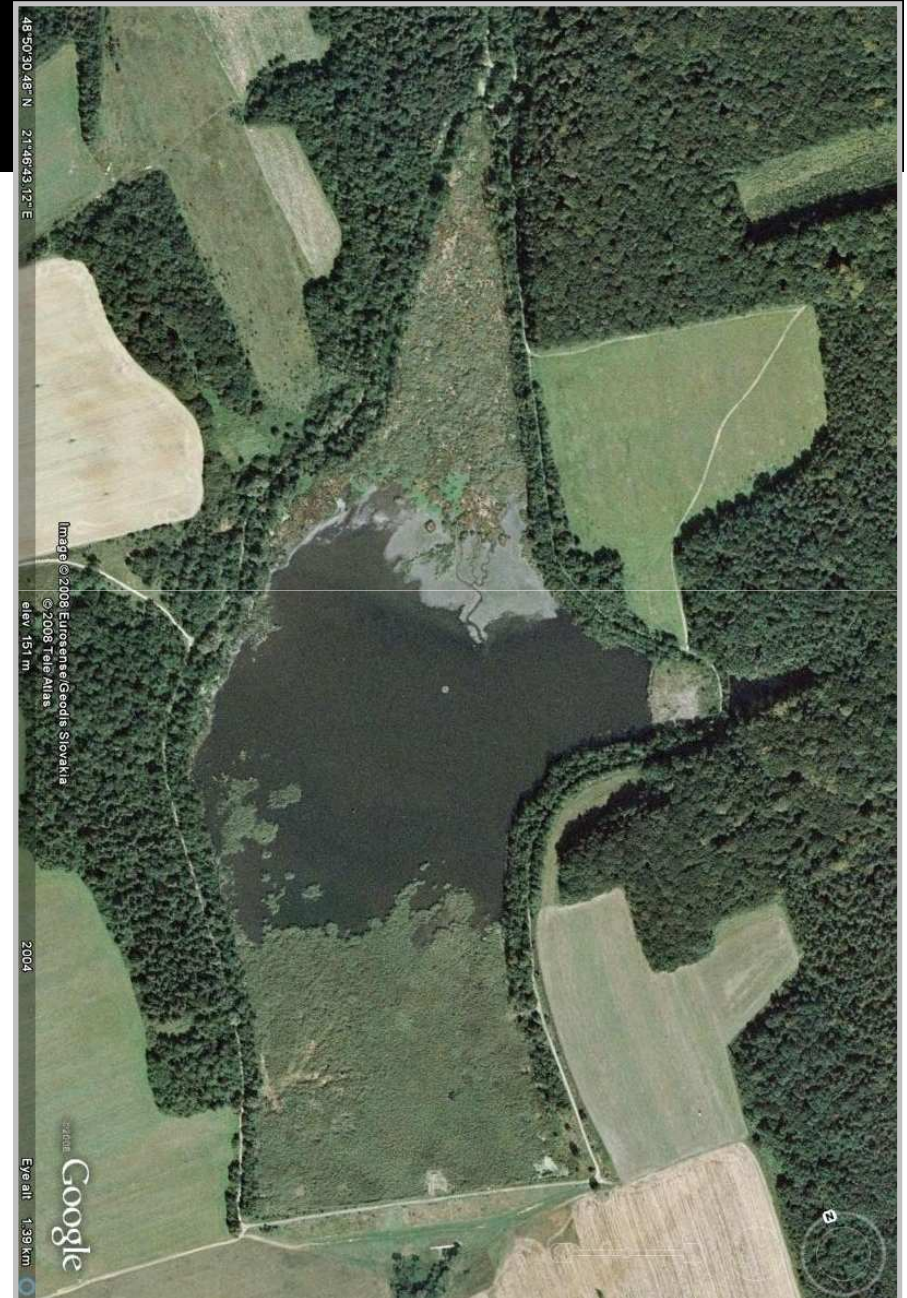


**Z celkovej koncentrácie Sb a As v halde a kaloch sa uvoľnil len nízky hmotnostný podiel Sb a As do roztoku**

**Vo väčšine prípadov bol uvoľnený podiel Sb väčší ako As, čo znova potvrdzuje vyššiu pohyblivosť antimónu ako arzénu**

# Odkalisko POŠA

- ⇒ kataster obce Poša (Vranov n/Topľou)
- ⇒ *popolové odkalisko - vodné dielo II. kategórie podliehajúce povinnému legislatívnemu dozoru*
- ⇒ údolné odkalisko s jednorazovým využitím dopravnej vody, ktorá je po sedimentácii plavených popolov, voľne vypúšťaná do recipientu toku Kyjov a Ondava.
- ⇒ slúži na trvalé uloženie produktov z energetickej výroby (popoly a strusky zo spaľovania rôznych druhov hnedého uhlia) a kalových vôd z prevádzky čistiarne odpadových vôd areáli podniku Chemko Strážske.
- ⇒ vlastné teleso odkaliska vybudované v roku 1977, pôvodná výška hrádze bola 16 m a skladovací priestor mal rozlohu 32,8 ha.





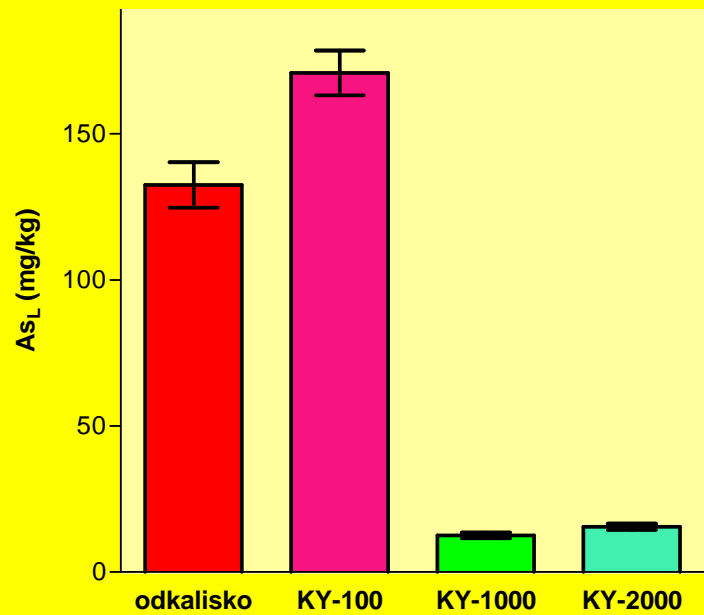
# Odkalisko POŠA - Ekologická záťaž

- vylúhovanie kontaminantov do povrchových vôd toku Kyjov a časti rieky Ondava
- hlavný kontaminant – arzén
- znečistenie povrchových vôd toku Kyjov a Ondava arzénom (Kyjov max. As 11,39 mg.l<sup>-1</sup> v roku 2000)
  - ďalšie polutanty v povrchových vodách  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  (Zn, Pb, Cu, Cr)
  - znečistenie riečnych sedimentov tokov Kyjov a Ondava arzénom (max. 3256 mg.kg<sup>-1</sup> v riečnych sedimentoch Kyjova)
  - prítomnosť PCB vo vytekajúcich vodách z odkaliska



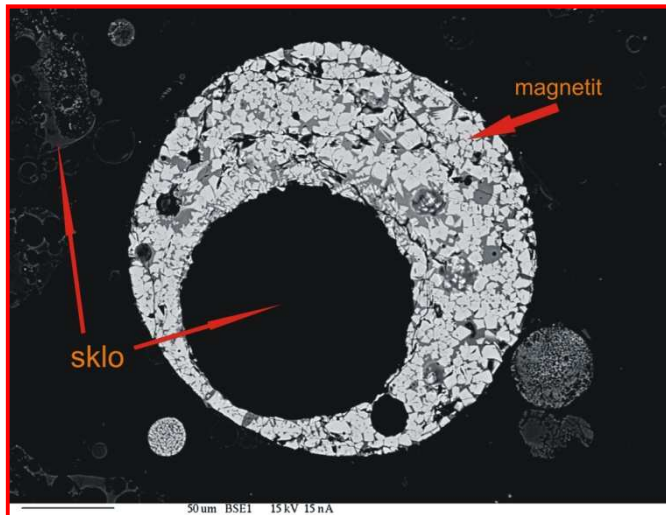
- experimenty v dynamickom režime

Celkové uvoľnené množstvo As (na 1 kg vzorky)

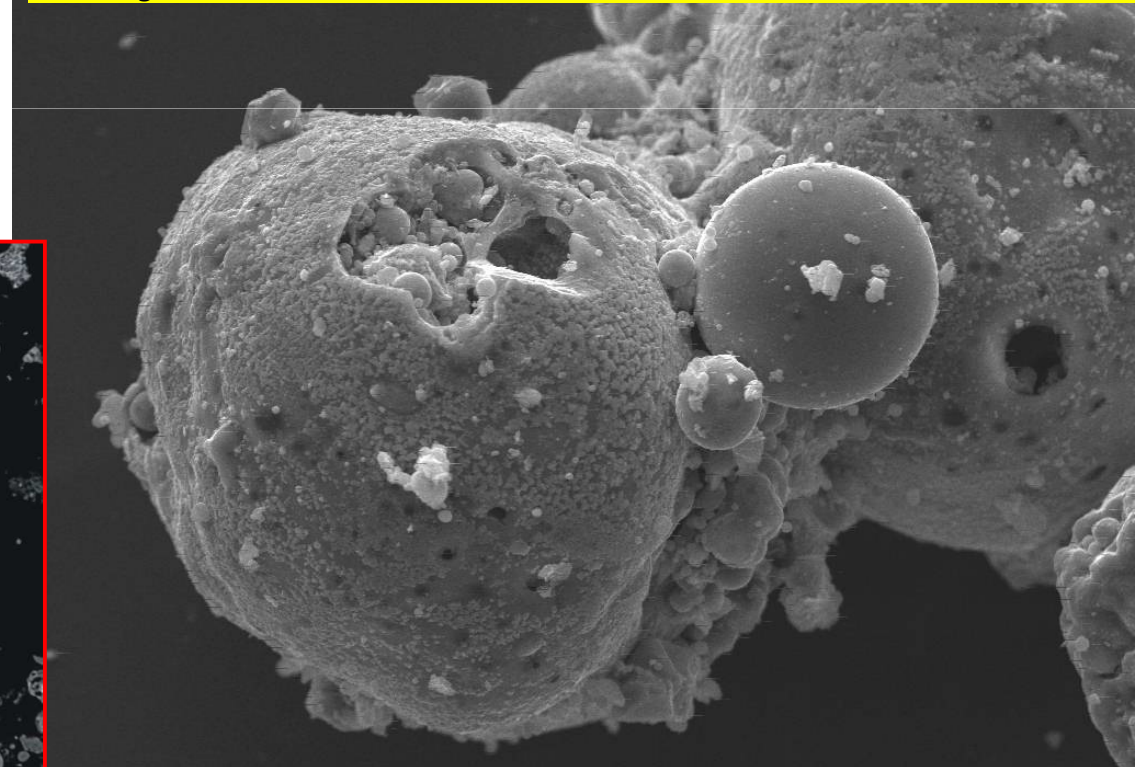
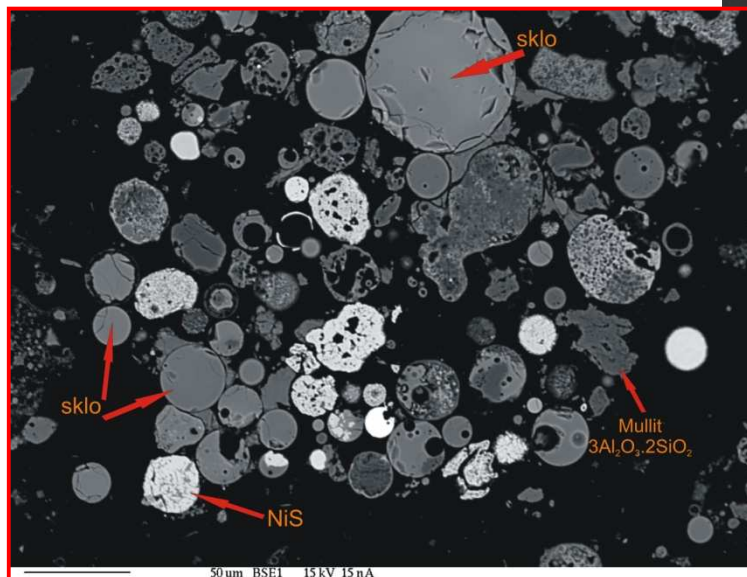


z materiálu odkaliska sa uvoľnilo približne 8% z celkového množstva As  
celkové uvoľnené množstvo arzénu z materiálu odkaliska bolo 132 mg/kg  
toto množstvo predstavuje vysoké koncentrácie As vo výluhoch ( $> 8000 \mu\text{g/l}$ )

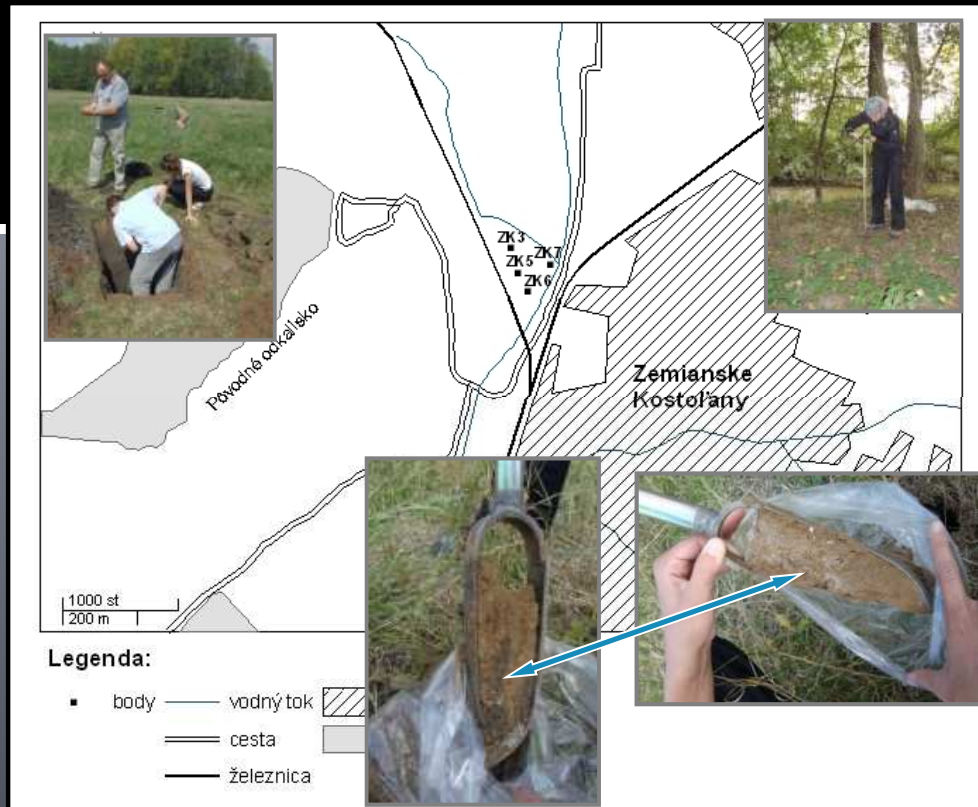
# Elektrárenské popoly



vysoký obsah RTG amorfnej fázy, vysoké zastúpenie má kalcit, menej Q a živce, kryštalickú fázu zastupuje mullit (produkt vysokoteplotnej úpravy ílov), ďalšie minerály - sádrovec, barit, FeO, FeS<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS(?), ZnS(?), ThO<sub>2</sub>(?) .....



# Pochované antropogénne sedimenty Zemianske Kostolány



**26. máj 1965 – pretrhnutie 40m vysokej  
hrádze**

**2,5 mil. m<sup>3</sup> popolčeka uniklo**

**znečistenie životného prostredia okolia  
rieky Nitry do vzdialenosti 100 km**

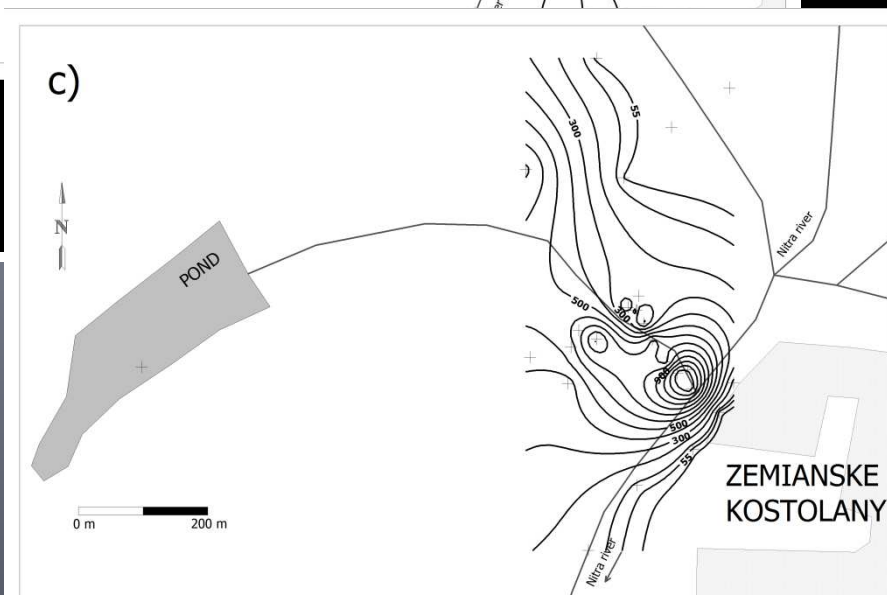
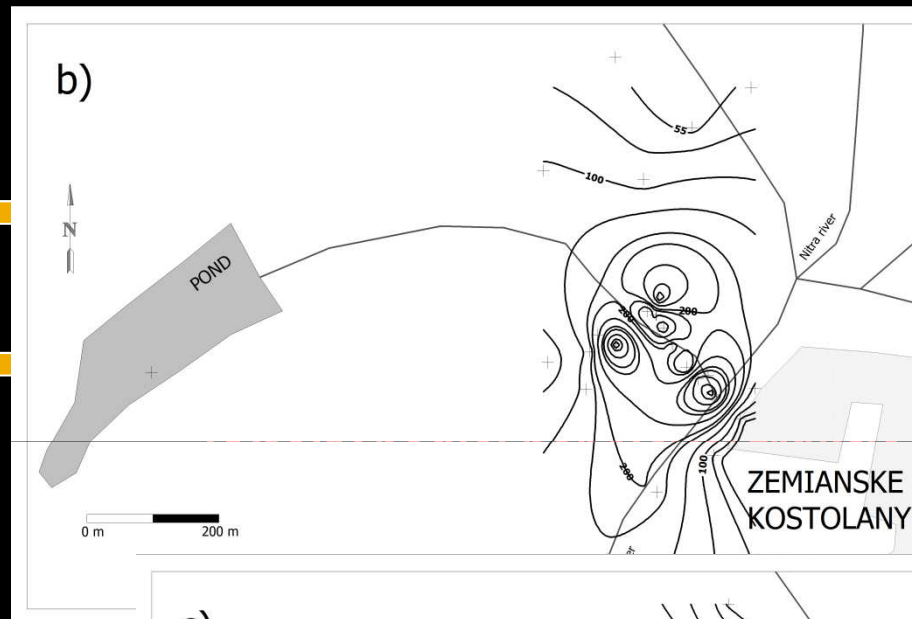
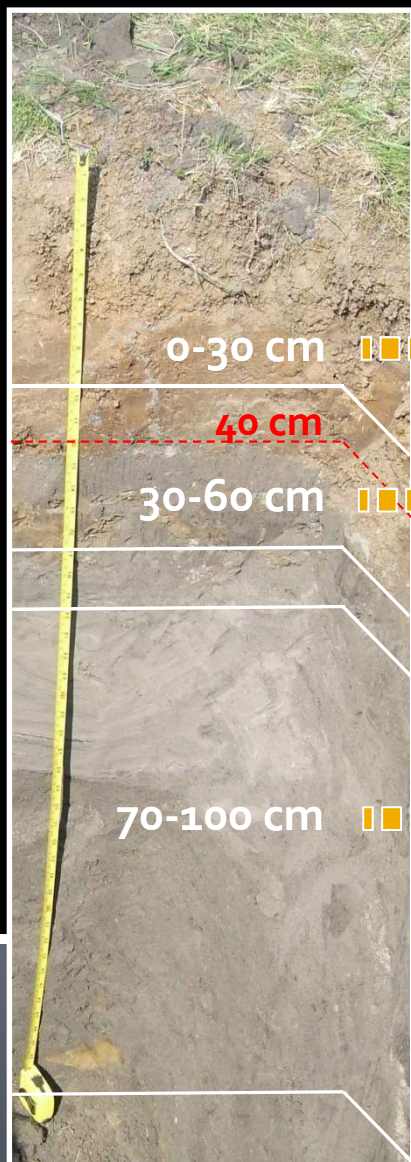
**veľké ekonomické škody**

- ❑ **popol lokálne prekrytý nehomogénnou antropozemou z rôznych zdrojov**
- ❑ **územie pozdĺž nivnej terasy rieky Nitra 500 m pod Pôvodným odkaliskom**

Celkové obsahy  $As_T$  (mg/kg)

hĺbka	ZK3	ZK5	ZK6	ZK7
0-30	218	358	417	127
30-60	730	1264	1264	164

Pôdna sonda



limitná

→

ola,

## Extrakcie

Uvoľnený podiel  $As_L$  (mg/kg) vs. koncentrácia vo vodnom výluhu (mg/l)

hĺbka	ZK3		ZK5		ZK6		ZK7	
	mg/l	mg/kg	mg/l	mg/kg	mg/l	mg/kg	mg/l	mg/kg
0-30	0,585	11,7	0,592	11,84	0,661	13,22	0,172	3,44
30-60	1,586	31,71	1,558	31,16	1,532	30,63	0,217	4,33

☐ relatívna mobilita ( $As_L/As_T$ )\*100 (%)

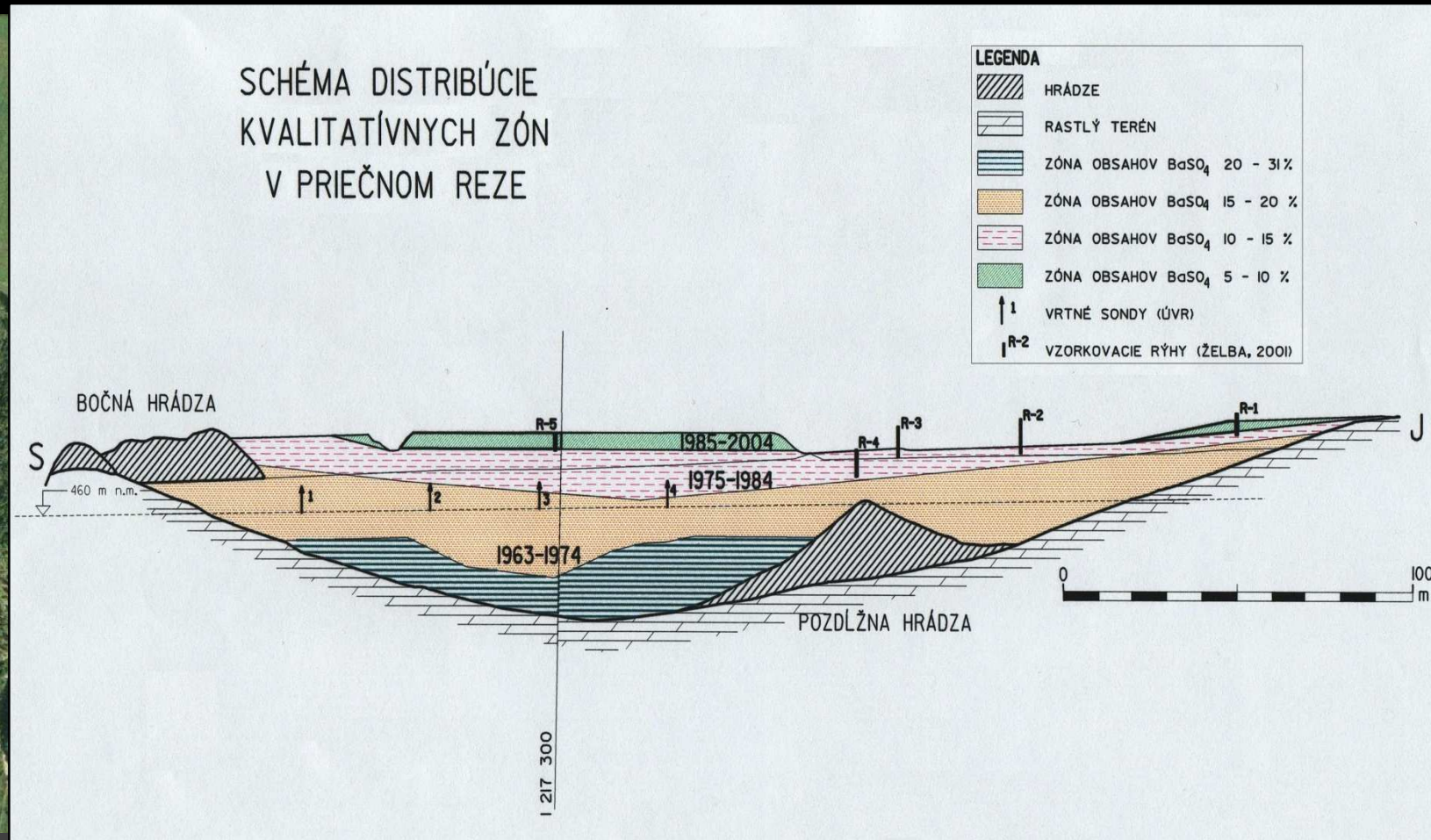
3,64 %

2,97 %

0,03 mg/l (NV SR č. 296/2005 Z.z.)

☐ totálne vyextrahované množstvá  $As$  → vyššie v hĺbke 30-60 cm → nižší percentuálny podiel z celkového množstva vo vzorke

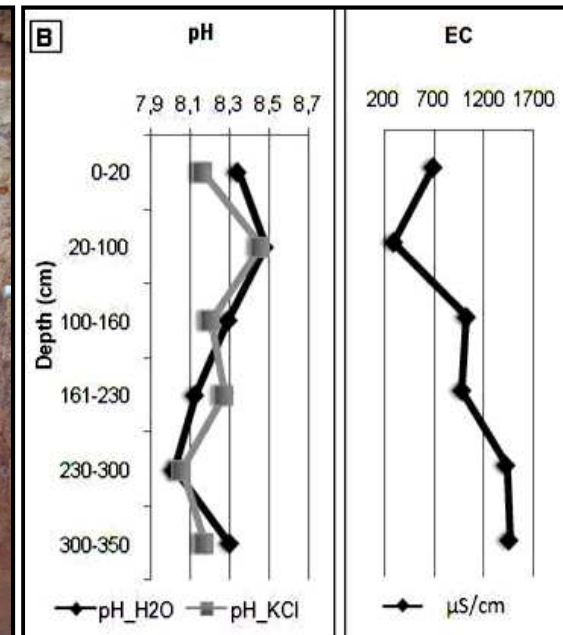
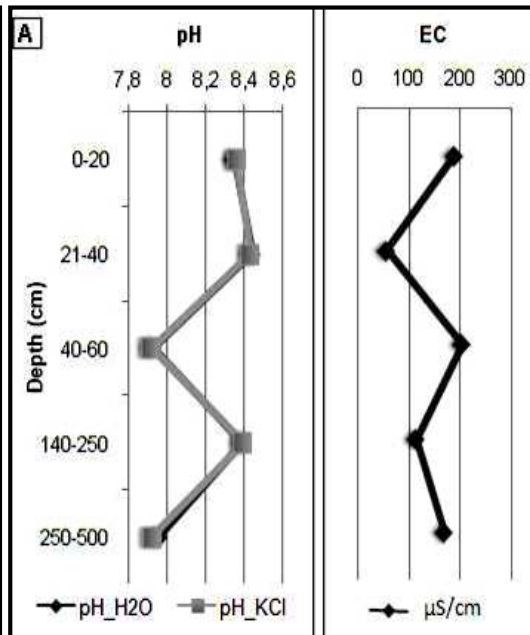
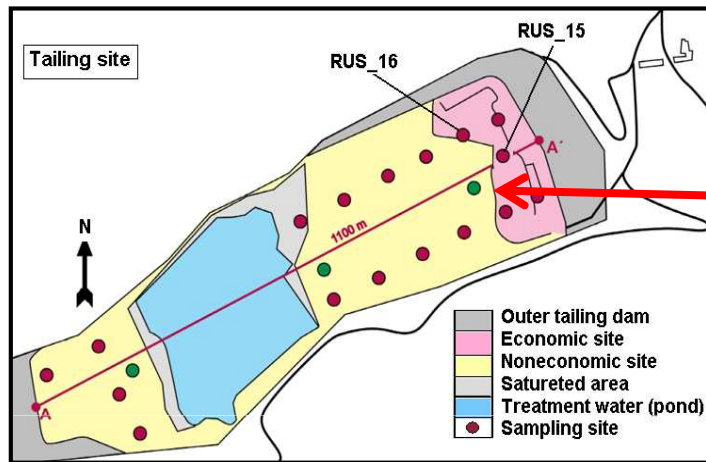
# Odkalisko RUDŇANY



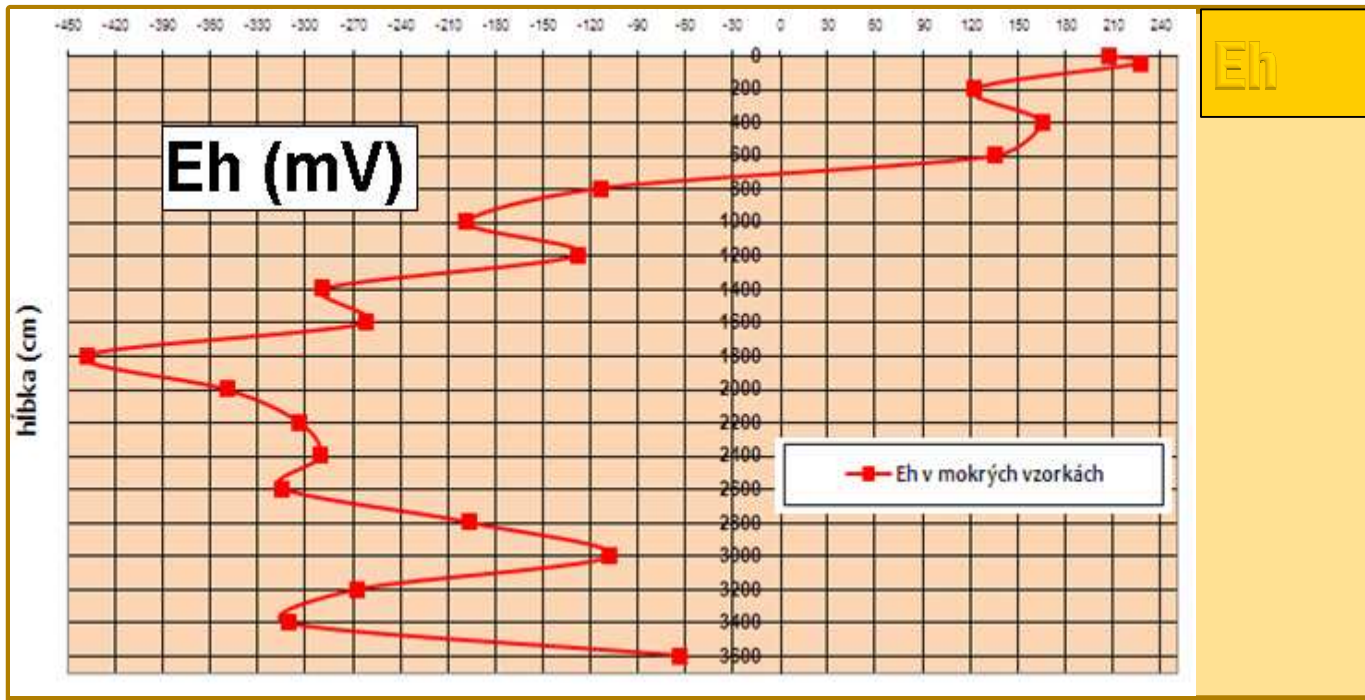
Odkalisko sa začalo stavať v r. 1960 a jeho plánovaná životnosť bola do roku 1999. Maximálny objem odkaliska je 6 553 000 m<sup>3</sup>.

V súčasnosti klasifikované ako ložisko baritu, vedľajšie produkty úpravy sideritovo-baritovo-sulfidických rúd žilných ložisk rudnianskeho rudného poľa

# Odkalisko RUDŇANY

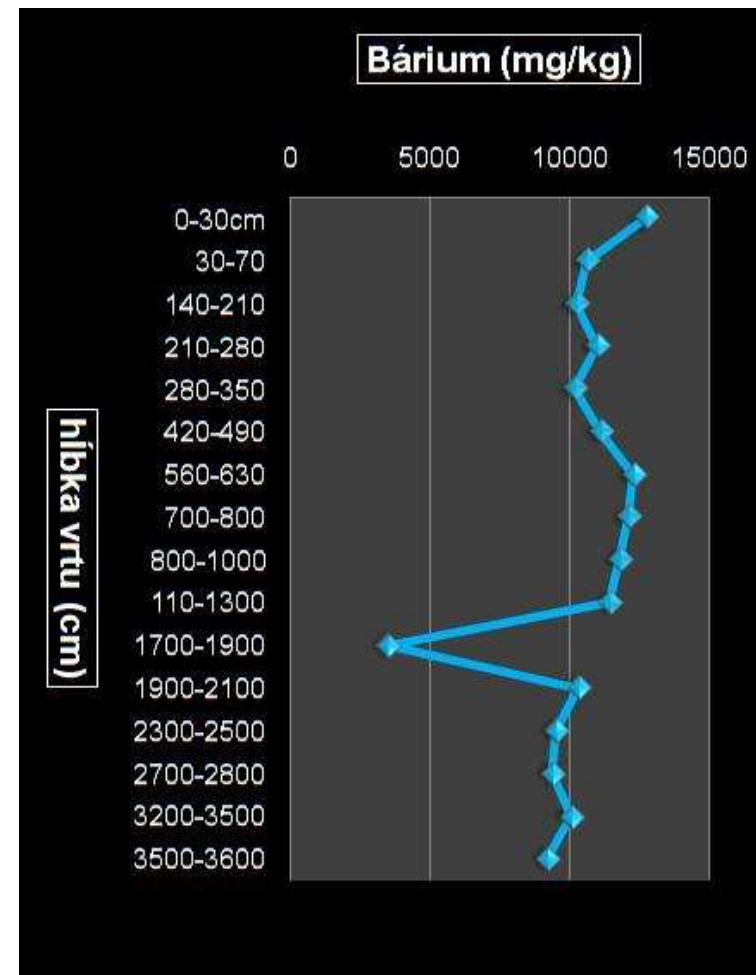
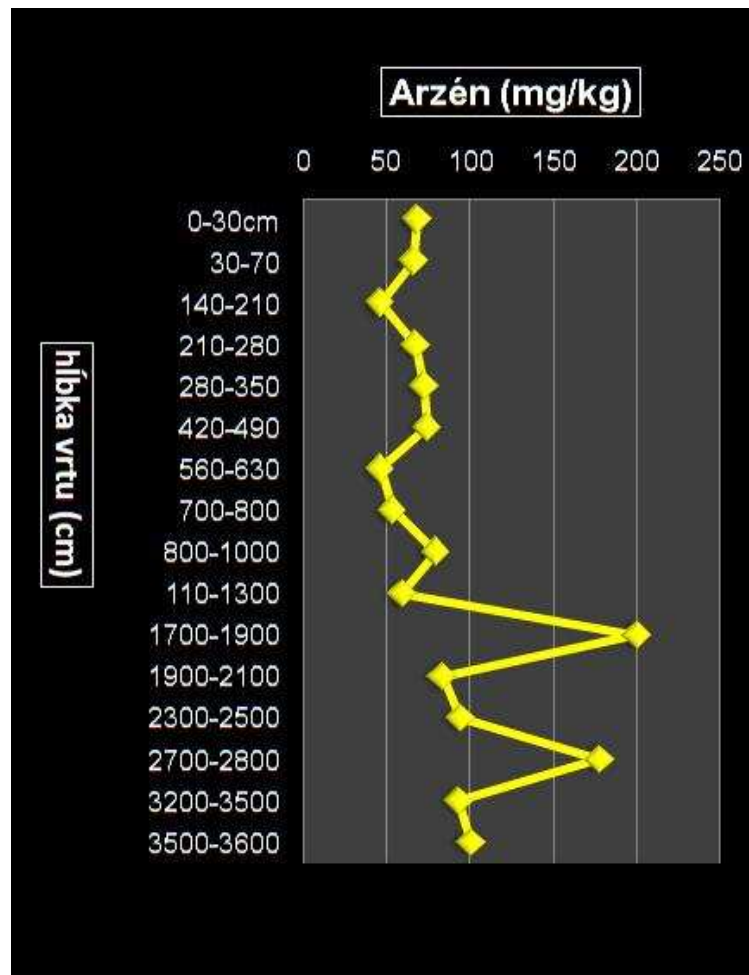


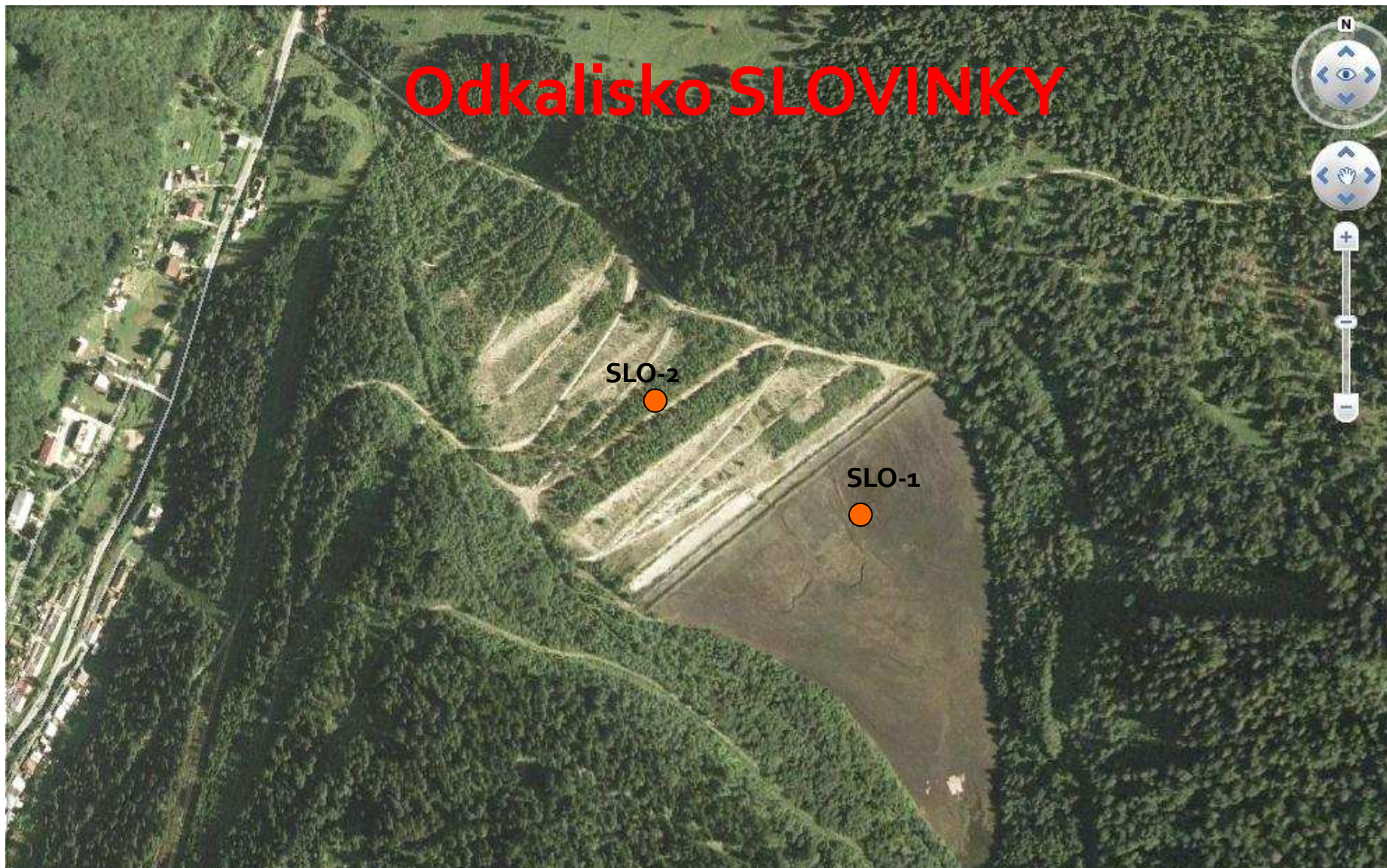




<b>NP</b>	<b>Sample</b>	<b>pH pred titráciou</b>	<b>spotreba NaOH(ml)</b>	<b>NP (kg/t) CaCO3</b>	<b>NAG pH</b>
	<b>0-30</b>	<b>1,38</b>	<b>24,4</b>	<b>287,43</b>	<b>6,24</b>
	<b>140-210</b>	<b>1,345</b>	<b>25</b>	<b>247,01</b>	<b>6,12</b>
	<b>800-1000</b>	<b>1,72</b>	<b>8,4</b>	<b>239,26</b>	<b>8,50</b>
	<b>1100-1300</b>	<b>1,37</b>	<b>26,8</b>	<b>178,14</b>	<b>6,04</b>
	<b>1700-1900</b>	<b>1,46</b>	<b>21</b>	<b>291,92</b>	<b>7,70</b>
	<b>2700-2800</b>	<b>1,354</b>	<b>26</b>	<b>175,15</b>	<b>8,50</b>
	<b>3500-3600</b>	<b>1,54</b>	<b>10,1</b>	<b>207,06</b>	<b>6,50</b>

# Trend obsahu As a Ba vo vrte RU-1





## Odkalisko SLOVINKY

Odkalisko sa začalo stavať v roku 1967 s projektovanou výškou jej navýšenia aby hrádza dosiahla 133 m. Jeho životnosť bola plánovaná do roku 2000. Plánovaný maximálny objem odkaliska je 6 468 000 m<sup>3</sup>.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe celk.	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO
	% suš.	% suš.	% suš.	% suš.	% suš.	% suš.	% suš.
200-300	38,96	5,68	41,61	7,18	2,97	0,239	0,318
900-1000	61,24	7,98	13,4	1,9	3	0,3	0,396
1800-1900	58,11	7,37	14,86	1,8	3,57	0,293	0,483
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Scelk.	Ssulf	SO <sub>3</sub>	strz_950
	% suš.	% suš.	% suš.	% suš.	% suš.	% suš.	% suš.
200-300	0,38	0,38	0,09	0,47	0,44	0,08	-0,02
900-1000	0,06	0,22	0,06	0,37	0,33	0,12	7,87
1800-1900	0,05	0,15	0,06	0,16	0,13	0,06	8,5
	Cu	Zn	Pb	Cd	Co	Ni	As
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
200-300	6682	35931	1397	2,788	244	321	188,9
900-1000	1635	2389	221	-0,3	27	50	230,6
1800-1900	1775	5167	439	-0,3	26	62	98,4
	Sb	Hg	Ba	Sn	Cr		
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg		
200-300	350,6	0,325	1011,1	1295	2695		
900-1000	101,1	1,305	1075,4	1451	2843		
1800-1900	139,4	2,049	1083,9	235	527		

## MINERALÓGIA ODKALSKOVÉHO KALU

karbonáty → kremeň → pyrit → chalkopyrit → tetraedrit → oxidy sek. → sfalerit → hematit

**Karbonáty** = dobrá neutralizačná schopnosť materiálu, neutralizujú kyslé roztoky vzniknuté oxidáciou pyritu a iných sulfidov

**Cu** → 1. chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), 2. tetraedrit ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ), 3. rôzne oxidy (Cu, Cu-Fe)

**Zn** → 1. sfalerit ( $\text{ZnS}$ ), 2. sekundárne oxidy

**Pb** → 1. galenit ( $\text{PbS}$ )

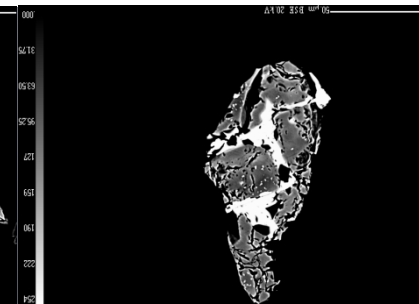
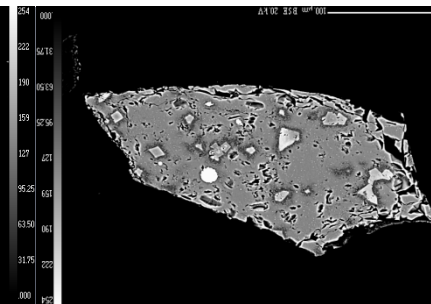
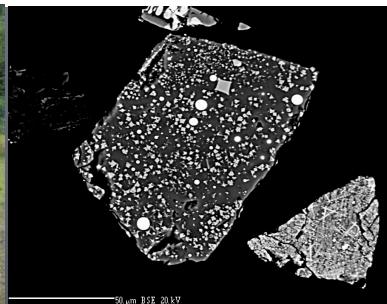
**Co** → 1. kobaltit ( $\text{Co, Fe)AsS}$

**As** → 1. tennantite ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ), 2. arzenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ), 3. sekundárne oxidy

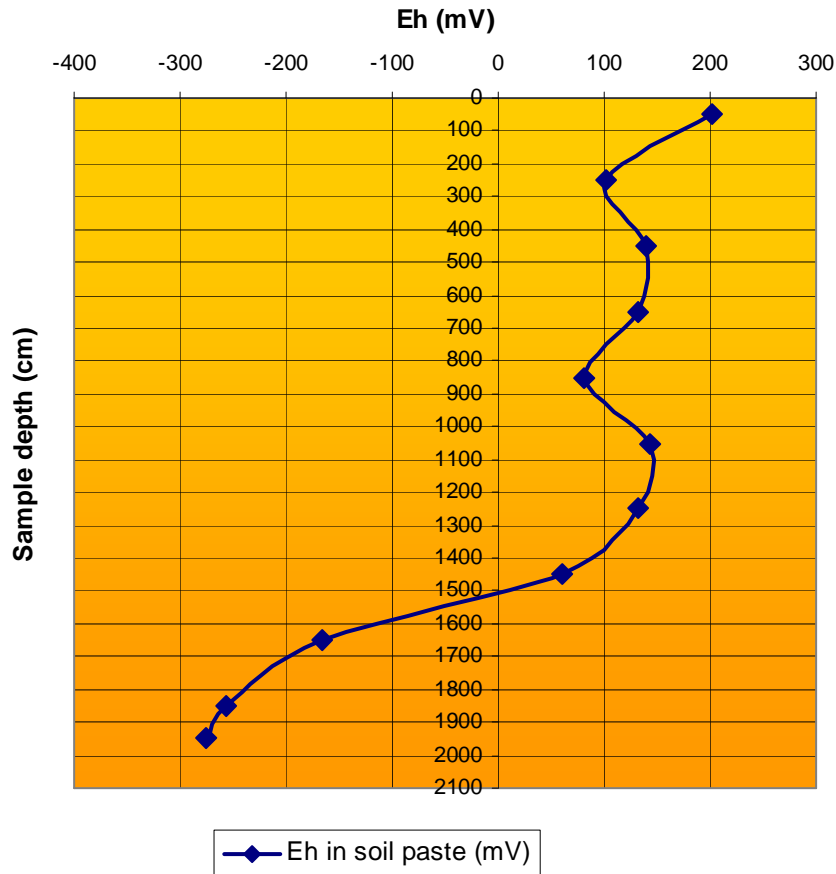
**Sb + Hg** → 1. tetraedrit ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ), obsah Hg do 0,36 hm.%, 2. sekundárne oxidy (Fe-Sb)

**Cr** → spinely ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ )

**Potenciálne toxické prvky sú viazané v odkalisku hlavne v štruktúre sulfidov  
– riziko kontaminácie okolia hrozí len v prípade dlhodobého pôsobenia oxidačných podmienok**

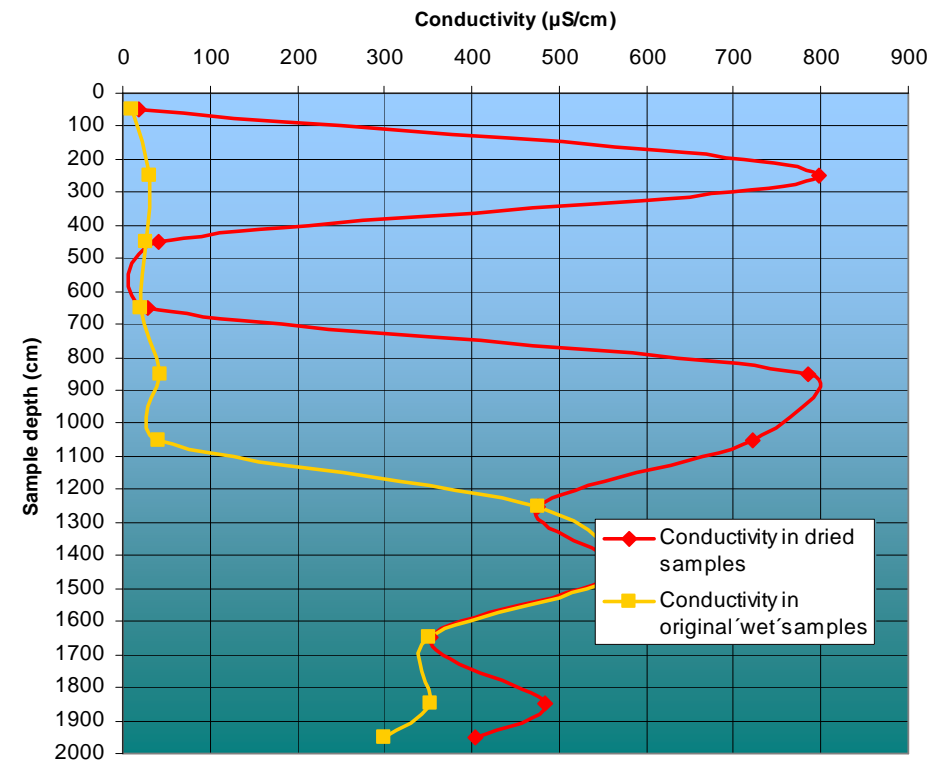


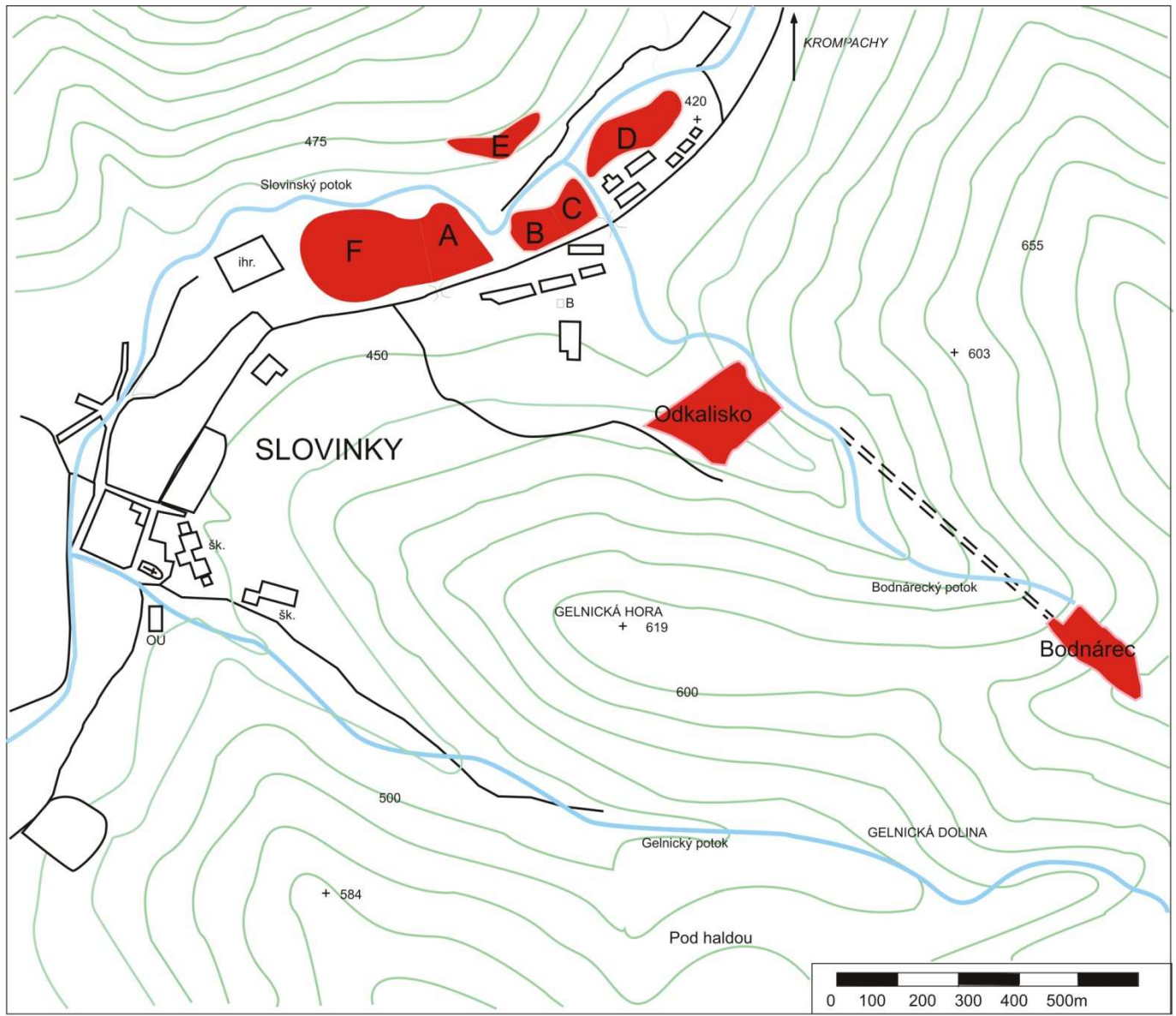
### Eh in soil paste



## SLO-2

### Conductivity in dried and original wet samples





### HALDA PRIEMERNÝ OBSAH V % VÁHA

Fe Cu As

---

A	24.15	0.158	0.374
B	22.43	0.166	0.367
C	20.71	0.173	0.359
D	19.70	0.172	0.352
E	24.45	0.124	0.456
F	19.78	0.085	0.15
BODNAREC	24.97	0.351	1.411

---



---

SPOLU 22.00 0.179 0.488

### HALDA PRIEMERNÝ OBSAH V TONÁCH

Fe Cu As

---

A	44 309.58	289.893	689.202
B	5 391.72	39.903	88.219
C	16 144.69	134.864	279.862
D	40 494.05	353.552	723.548
E	9 221.52	46.768	171.984
F	21 868.66	93.976	165.839
BODNAREC	27 131.30	381.381	1 533.13

---



---

SPOLU 164 561.53 1 304.34 3 648.78



# Ďakujem za pozornosť!



# Súvisiace riešené projekty

- **APVV - VMSP-P-0115-09** - Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín



- **VEGA 1/0312/08** - Mobilizácia a bioprístupnosť potenciálne toxických prvkov (As, Zn, Cd, Hg, Sb) v kontaminovaných riečnych a dnových sedimentov (terénne a experimentálne geochemické štúdium)

- **APVV-VVCE-0033-07 - Centrum excelentnosti APVV – SOLIPHA**  
Výskumno-vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálovú technológiu

