



# ŠTÚDIUM MOBILITY TOXICKÝCH PRVKOV V BANSKÝCH ODPADOCH PO SPRACOVANÍ SIDERIT-SULFIDICKÝCH RÚD ULOŽENÝCH NA ODKALISKÁCH SLOVINKY A MARKUŠOVCE (SLOVENSKO)

Roman TÓTH<sup>1</sup>, Edgar HILLER<sup>1</sup>, Ľubomír JURKOVIČ<sup>1</sup>,  
Peter ŠOTTNÍK<sup>2</sup>, Marián PETRÁK<sup>2</sup>, Jaroslav VOZÁR<sup>3</sup>, Andreas GONDIKAS<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Katedra geochemie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15  
Bratislava, Slovenská republika, [tothr@fns.uniba.sk](mailto:tothr@fns.uniba.sk),

<sup>2</sup> Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842  
15 Bratislava, Slovenská republika

<sup>3</sup>EL spol s r. o., Ekologické laboratóriá, Radlinského 17A, 052 01, Spišská Nová Ves

<sup>4</sup>Univerzita Viedeň, Katedra environmentálnych geovied, Althanstasse 14, UZA II, 2C406, 1090, Viedeň, Rakúsko



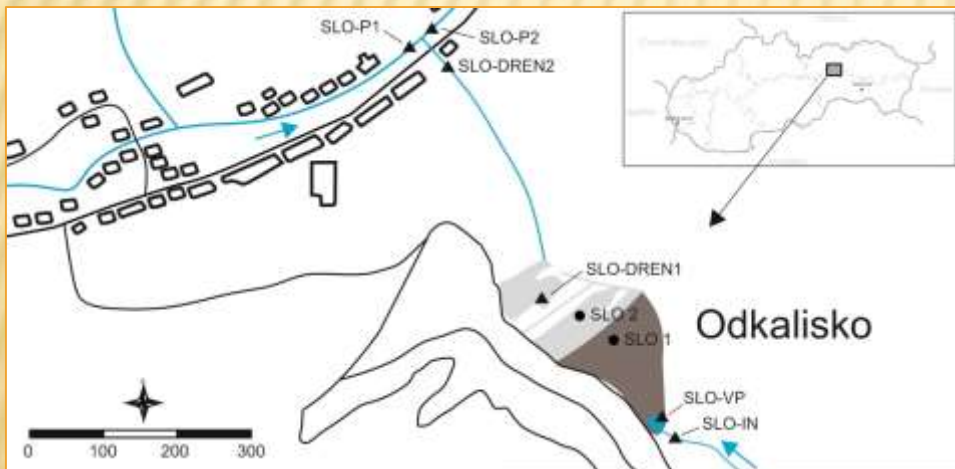
# LOKALIZÁCIA

## Odkalisko Slovinky

- Severovýchodná časť Slovenského rudohoria
- Slovinsko-gelnické rudné pole
- Ťažba: Siderit - sulfidické rudy

### Parametre:

- údolné odkalisko
- výška hrádze: 113 m
- množstvo ul. kalov: 4 700 000 m<sup>3</sup>

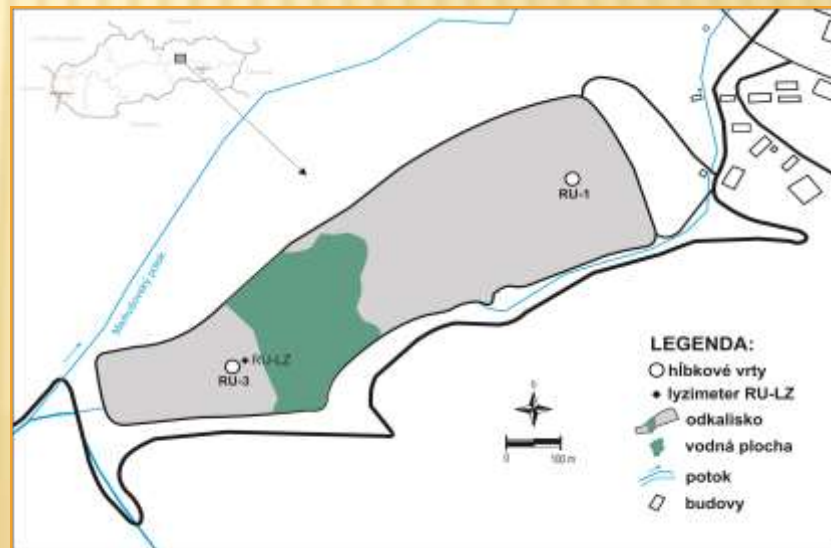


## Odkalisko Markušovce

- Severovýchodná časť Slovenského rudohoria
- Rudninaské rudné pole
- Ťažba: Siderit – baryt – sulfidické rudy

### Parametre:

- dĺžka: 1085 m
- hĺbka: 38 m
- množstvo ul. kalov: 9 901 160 m<sup>3</sup>



# CHARAKTERISTIKA ODKALÍSK

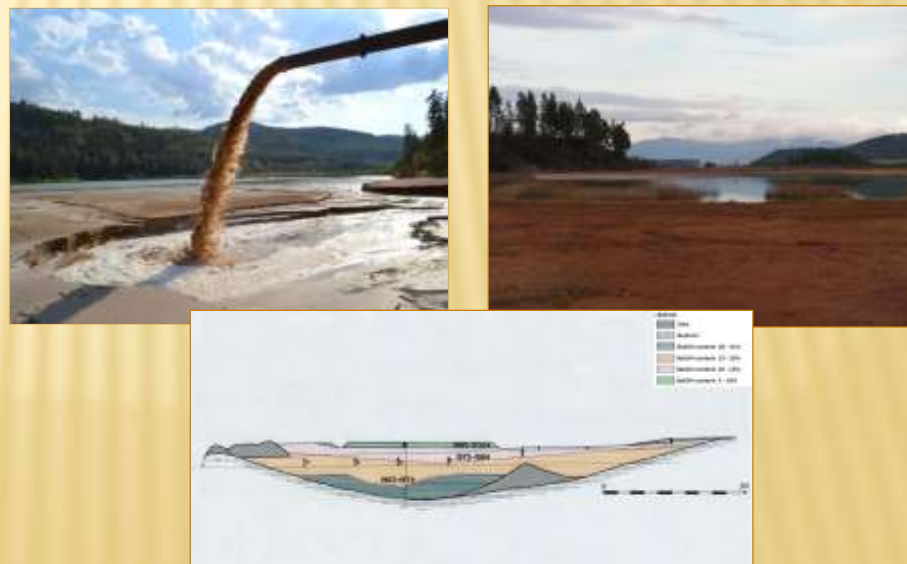
## Odkalisko Slovinky

- Ukladanie flotačného kalu zo spracovania rúd – od 1967
- Po ukončení ťažby – ukladanie strusky pochádzajúcej z Kovohút Krompachy
- Vo výrazne zvýšených obsahoch sa v odkalisku nachádzajú - As, Sb, Cu, Zn, Pb
- V roku 2001 došlo k poruche na odkalisku – prepad drenážneho systému
- Odkalisko je uzavreté, nevyužívané, považované za tzv. „suché“ odkalisko
- V súčasnosti sa na odkalisku nevykonáva dohľad



## Odkalisko Markušovce

- Ukladanie flotačného kalu zo spracovania rúd - 1960
- Ťažba: Siderit – baryt – sulfidické rudy
- Rôzne vertikálne zloženie odkaliskového materiálu
- Vo výrazne zvýšených obsahoch sa v odkalisku nachádzajú - As, Sb, Hg, Cu, Fe, Mn
- V spodnej časti odkaliska aj v súčasnosti prebieha ťažba baritu



# CIELE

- **Komplexné experimentálne stanovenie podielu rozpustnej a mobilizovateľnej frakcie vybraných potenciálne toxických prvkov z antropogénnych sedimentov odkalísk Slovinky a Markušovce, použitím rôznych extrakčných metód a lúhovacích experimentov.**



# MATERIÁLY A METÓDY



## ODKALISKOVÝ MATERIÁL:

### • HÍBKOVÝ VRT:

- SLO 1
- RU 1
- hĺbka vrtu: 21 m
- hĺbka vrtu: 38 m

vzorky – homogenizované, vysušené pri  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ , sitované ( $< 1\text{mm}$ )



# MATERIÁLY A METÓDY

## METÓDY:

### 1. Chemické zloženie a základné fyzikálno-chemické vlastnosti:

- Celohorninová analýza a základné chemické zloženie odkaliskového materiálu boli stanovované použitím vhodných analytických metód (AAS, AES-ICP a iné).
- pH, Eh stanovované metódou nasýtenej pôdnej pasty (Richards, 1954)

### 2. Extrakčné experimenty:

**Tab. 1** Nádobkové extrakčné experimenty aplikované na materiáloch odkalísk Slovinky a Markušovce.

Extrahovaná frakcia	Extrakčné činidlo	Metodika
Vodorozpustná frakcia	Destilovaná H <sub>2</sub> O	EN 12457-2 [7]
Frakcia viazaná na slabo kryštalické oxihydroxidy a organické komplexy Fe a Al	Zmes kys. šťavelovej a štavelanu amónneho	Sheldrick [8]
Celková mobilizovateľná frakcia	0,5 M HCl	Kubová et al., [9]

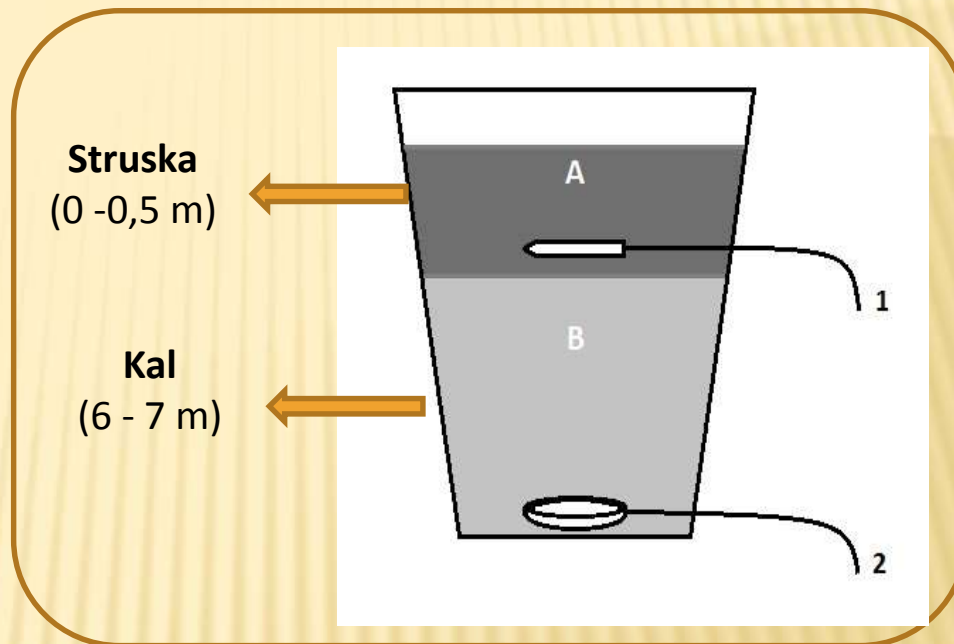
# MATERIÁLY A METÓDY

## METÓDY:

### 3. Lúhovacie experimenty:

#### ODKALISKO SLOVINKY

- Laboratórny „pot leaching“ experiment
- Vzorok presitované na frakciu < 2 mm
- Materiál postupne zalievajú 1860 ml (60% WHC<sub>max</sub>) dest. H<sub>2</sub>O
- Vzorok pórovej vody doberaná PTFE/kremennými rhizónovými vzorkovačmi po 24 hod. od zalatia
- Odobraných 8 vzoriek pórových vôd (po 2 x 5, 2 x 10 a 3 x 20 dňoch)
- Trvanie experimentu (október 2013 – marec 2014)



# MATERIÁLY A METÓDY

## METÓDY:

### 3. Lúhovacie experimenty:

#### ODKALISKO MARKUŠOVCE

- Dynamický kolónový experiment
- sklenené kolóny s vnútorným priemerom 2,5 cm a dĺžkou 25 cm
- náplň kolón
  - 130 g odkaliskového sedimentu
  - vrch/spodok - 10 g silikátového piesku, filt. papier (20  $\mu\text{m}$ )
  - peristalt. čerpadlo – dest.  $\text{H}_2\text{O}$  v smere zdola nahor
  - prietok 0,4 ml/hod. po dobu 5 dní – odber každých 24 hod.



**RU-1** (0 -0,4 m)      **RU-1** (1,4 -2,1 m)





# VÝSLEDKY

## Zloženie odkaliskových materiálov



### Odkalisko Slovinky

- Odkaliskový materiál je zložený najmä z:

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – spolu 75 hm.%

- Obsah  $S_{\text{sulf}} = 0,3\%$

- Vo výrazne zvýšených obsahoch sa v odkalisku nachádzajú - As, Sb, Cu, Zn, Pb

- Rozdiely v obsahu prvkov v struske a v kale

- **Zdrojom PTP sú primárne rudné minerály:**

-Chalkopyrit

-Pyrit

-Tetraedrit

-Arzenopyrit

-Sfalerit

#### •Nerudné minerály:

- Kremeň (16 – 34,5 %)
- Siderit (8,8 – 19,75 %)
- Muskovit (5,1 – 16,8 %)
- Chlorit (0,8 – 0,9 %)
- Sádrovec (2,5 – 10 %)

	Struska	Kal
Cu	7296 mg.kg <sup>-1</sup>	1692 mg.kg <sup>-1</sup>
Sb	1725 mg.kg <sup>-1</sup>	228,5 mg.kg <sup>-1</sup>
As	310,3 mg.kg <sup>-1</sup>	395,7 mg.kg <sup>-1</sup>
Pb	2300 mg.kg <sup>-1</sup>	250,7 mg.kg <sup>-1</sup>
Zn	28251 mg.kg <sup>-1</sup>	2181 mg.kg <sup>-1</sup>

### Odkalisko Markušovce

- Odkaliskový materiál je zložený najmä z:

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – spolu 60 hm.% + Ba a  $\text{Al}_2\text{O}_3$

- Obsah  $S_{\text{sulf}} = 0,2\%$

- Vo výrazne zvýšených obsahoch sa v odkalisku nachádzajú - As, Sb, Hg, Cu, Fe, Mn

- **Zdrojom PTP sú primárne rudné minerály:**

- Chalkopyrit (priem. 38 hm. %)

- Pyrit (35 hm. %)

- Tetraedrit (6 hm. %)

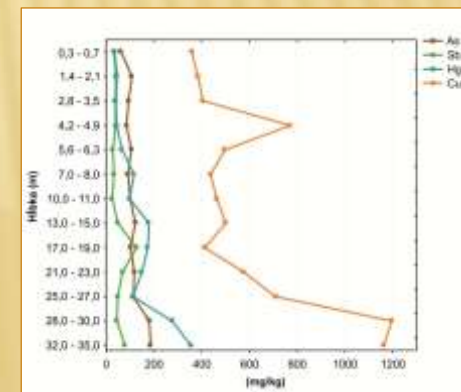
- (Fe, Ti) oxidy (20 hm. %)

- Arzenopyrit

#### •Nerudné minerály:

- Siderit (34,9 %)
- Kremeň (13,9 %)
- Barit (3,5 – 20 %)
- Muskovit (5,5 %)
- Dolomit (2,18 %)

	Kal
Cu	624,3 mg.kg <sup>-1</sup>
Sb	114,9 mg.kg <sup>-1</sup>
As	48,3 mg.kg <sup>-1</sup>
Hg	98,8 mg.kg <sup>-1</sup>
Mn	13108,46 mg.kg <sup>-1</sup>



# VÝSLEDKY

## Fyzikálno-chemické vlastnosti



### Odkalisko Slovinky

- **pH**
  - Odkaliskový materiál má **alkalický charakter**
  - pH = 8,08 – 9,09
- **Eh:**
  - hodnota Eh sa pohybovala v rozmedzí 198,3 – 425,3 mV
- **EC:**
  - vzostup smerom do hĺbky – intenzívnejšie vylúhovanie rozpustných solí vo vrchných horizontoch odkaliska

### Odkalisko Markušovce

- **pH**
  - Odkaliskový materiál má **alkalický charakter**
  - pH = 7,58 – 9,26
- **Eh:**
  - K zmene oxidačných podmienok na redukčné dochádza v hĺbke 13 – 15 m
- **EC:**
  - mierny pokles smerom do hĺbky – spôsobené vylúhovaním rozpustných solí v hlbších horizontoch odkaliska

# VÝSLEDKY



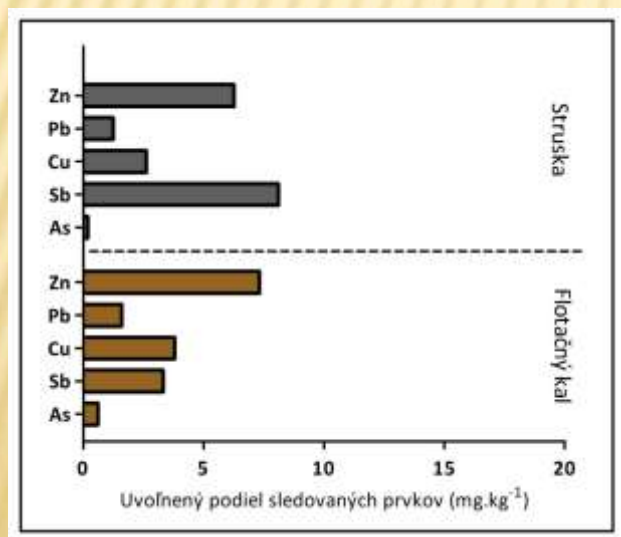
## ŠTANDARDIZOVANÁ EXTRAKČNÁ METÓDA S DESTIVOVANOU VODOU

### Odkalisko Slovinky

Nízka mobilita sledovaných prvkov - uvoľnených  $< 7 \text{ mg.kg}^{-1}$  z koncentrácie sledovaných prvkov

- Nízky podiel sledovaných prvkov v ľahkomobilizovateľnej (vodorozpustnej) frakcii.

Priem. uvoľnené podiely prvkov zo strusky a flotačného kalu (vrt SLO 1).



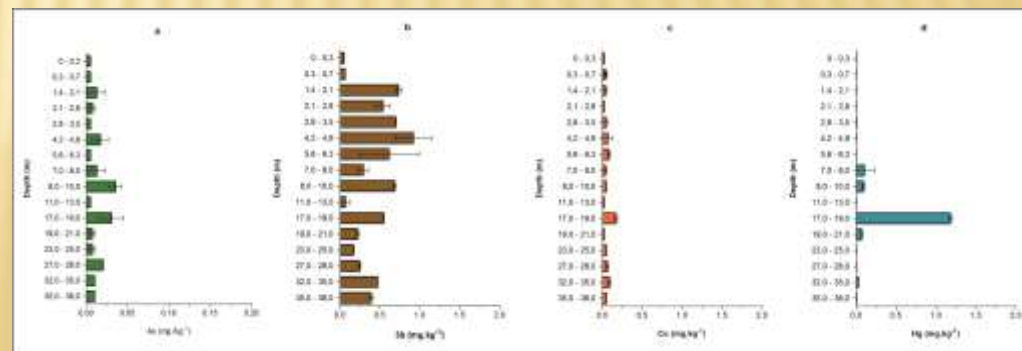
### Odkalisko Markušovce

Nízka mobilita sledovaných prvkov - uvoľnených  $< 1 \text{ mg.kg}^{-1}$  z koncentrácie sledovaných prvkov

- Uvoľnené koncentrácie neprekročovali pri žiadnom z hodnotených prvkov (As, Sb, Cu, Pb, Zn, Ba) limitné hodnoty, zaraďujúce podľa Van Gervena (2005) odkaliskový materiál medzi nebezpečný odpad.
- Extrahované podiely sledovaných prvkov klesali v poradí:

$\text{Sb} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Hg}$

Uvoľnené podiely prvkov z kalu uloženého na odkalisku Markušovce (vrt RU 1).



# VÝSLEDKY

## EXTRAKČNÁ METÓDA SO ZMESOU KYS. ŠŤAVELOVEJ A ŠŤAVELANU AMÓNNEHO

Extrakcia podielov prvkov viazaných na slabokryštalické oxihydroxidy a organické komplexy Fe a Al.

### Odkalisko Slovinky

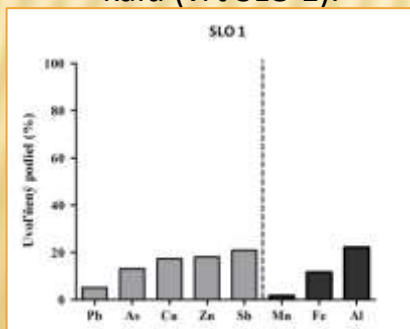
• Na slabokryštalické oxihydroxidy a organické komplexy Fe a Al je viazaných:

- 20 – 50% Sb
- 20% As, Cu, Zn
- 5% Pb

### HODNOTENIE KORELAČNÝCH ZÁVISLOSTÍ PRVKOV:

- **As** ➡ viazaný na slabokryštalické oxihydroxidy Mn
- **Zn** ➡ viazaný na slabokryštalické oxihydroxidy Al
- **Pb** ➡ viazaný na slabokryštalické oxihydroxidy Al
- **Sb** ➡ viazaný na slabokryštalické oxihydroxidy Fe

Priem. uvoľnené podiely prvkov zo strusky a flotačného kalu (vrt SLO 1).

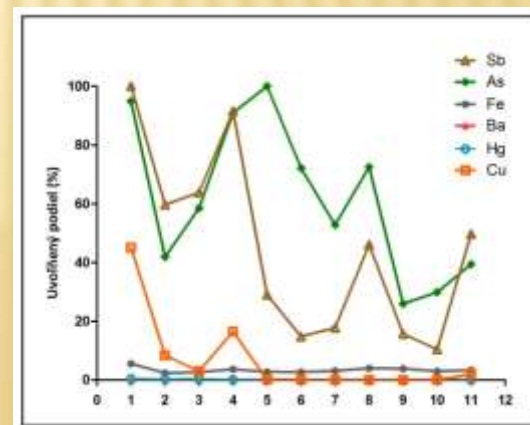


### Odkalisko Markušovce

• Na slabokryštalické oxihydroxidy a organické komplexy Fe a Al je viazaných:

- 62% As
- 45% Sb
- 7% Cu
- 0,94% Mn
- 0,12% Hg
- 0,05% Ba

• Vyššie uvoľnené podiely sledovaných prvkov z najvrchnejších horizontov odkaliska, v ktorých sa vplyvom oxidácie nachádza najväčšie množstvo oxihydroxidov najmä Fe.



# VÝSLEDKY

## EXTRAKČNÁ METÓDA S 0,5 M HCl

Extrakcia celkovej mobilizovateľnej (extrahovateľnej) frakcie sledovaných prvkov

Podiel prvku uvoľnený pri jedнокrokovvej extrakcii s 0,5M HCl zodpovedá súčtu podielov prvkov, uvoľnených v prvých troch krokoch optimalizovanej sekvenčnej extrakčnej analýzy BCR podľa Rauret et al., 1999

### Odkalisko Slovinky

• Celkový mobilizovateľný podiel prvkov v materiály:

- 86% Pb
- 82% Zn
- 70% Cu
- 50% Cr
- 20 – 30% As, Sb, Mn a Fe

Priem. uvoľnené podiely prvkov zo strusky a flotačného kalu (vrt SLO 1).

Uvoľnený podiel	As	Sb	Cu	Zn	Pb	Cr	Mn	Fe
	mg.kg <sup>-1</sup>							
Struska	149	577	4143	18648	1585	138	1272	112772
Kal	79	20	992	2433	291	23	667	24595
Celý horizont	100	187	1937	7297	679	58	848	51048

### Odkalisko Markušovce

• Na slabokryštalické oxihydroxidy a organické komplexy Fe a Al je viazaných:

- 62% As
- 45% Sb
- 7% Cu
- 0,94% Mn
- 0,12% Hg
- 0,05% Ba

• Vyššie uvoľnené podiely sledovaných prvkov z najvrchnejších horizontov odkaliska, v ktorých sa vplyvom oxidácie nachádza najväčšie množstvo oxihydroxidov najmä Fe.

# VÝSLEDKY

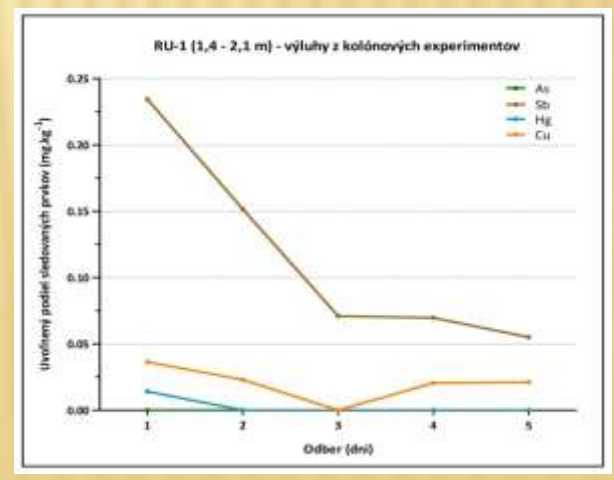
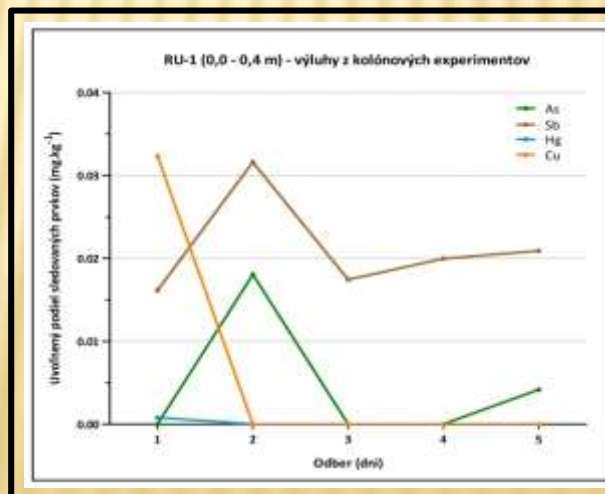
## Markušovce – Dynamický kolónový experiment

### Odkalisko Markušovce

- Nízka mobilita sledovaných prvkov ➡ uvoľnených menej ako 1% z koncentrácie sledovaných prvkov
- Vrchný horizont (0,0 – 0,4 m) ➡ väčšia retencia sledovaných prvkov (nižšia koncentrácia v roztoku)
  - Nižší obsah sulfidických minerálov a vyšší obsah oxidov Fe a Ti vo vrchnej (oxidovanej) vrstve
- Vo všeobecnosti vyššia mobilita As a Sb v porovnaní s Cu a Hg
  - Pri neutrálnych pH podmienkach sú metaloidy (As, Sb) menej účinne viazané Fe oxihydroxidmi
- Vyššia mobilita Sb ako As ➡ As je prednostne a účinnejšie viazaný na pevnú fázu.

Uvoľnené podiely sledovaných prvkov počas 5 dní trvania kolónových experimentov.

Prvok	Uvoľ. podiel (mg.kg <sup>-1</sup> )
As	0 - 0,02
Sb	0,02 - 0,23
Hg	0 - 0,01
Cu	0 - 0,04
Mn	0 - 1,94
Fe	0,02 - 0,23



# VÝSLEDKY

## Markušovce – Dynamický kolónový experiment

### Odkalisko Markušovce

- **Výsledky interpretované prostredníctvom PHREEQC-2:**

- nízka rozpustnosť sulfidických minerálov
- precipitácia oxihydroxidov Fe (goethit, ferrihydrit, slabokryštalické Fe oxihydroxidy, hematit)

	RU1 (0,0 – 0,4 m)	RU1 (1,4 – 2,1 m)
<b>Saturačný index</b>		
Ferrihydrit	3,04	2,97
Goethit	5,74	5,67
Hematit	13,87	13,75
Siderit	- 7,66	- 7,2
<b>Prevládajúce špeciácie (%)</b>		
As		
HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	u. n.	u. n.
H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	u. n.	u. n.
Cu		
CuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	84,8	84,3
CuOH <sup>+</sup>	8,24	8,36
Hg		
Hg(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	99,9	99,7
Sb		
SbO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	99,9	99,9

# VÝSLEDKY

## Slovinky – Laboratórny „pot leaching“ experiment

### Odkalisko Slovinky

- Nízka mobilita sledovaných prvkov ➡ Nízke uvoľnené podiely As, Cu, Zn a Pb
- Vyššie uvoľnené podiely Sb (3,59 – 5,663 mg.l<sup>-1</sup>) zo vzorky strusky ➡ Zvýšená koncentrácia Sb v struske
- Postupný nárast uvoľnenej koncentrácie Mg a nárast pH v struske z 8,81 na 10,4 a v kale z 8,27 na 9,14
- Nárast koncentrácie Mg ➡ rozpúšťanie sideritu so zvýšeným obsahom Mg, rozpúšťanie Mg fáz vznikajúcich pri vysokopecnom spracovaní strusky

Minerál	Ch. vzorec	SI	Minerál	Ch. vzorec	SI
Artinite	MgCO <sub>3</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	-257,72	Sb(OH) <sub>3</sub>	Sb(OH) <sub>3</sub>	-19,29
Mg <sub>2</sub> Sb <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> Sb <sub>3</sub>	-336,41	Ferrihydrite	Fe(OH) <sub>3</sub>	0,96
Magnesite	MgCO <sub>3</sub>	-257,02	Goethite	FeOOH	3,79
Periclase	MgO	-5,34	Lepidocrocite	FeOOH	3,53
Epsomite	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	-3,49	Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,89
Siderite	FeCO <sub>3</sub>	-270,74	Cupricferrite	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,61
Senarmontite	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-40,74	Cuprousferrite	CuFeO <sub>2</sub>	8,52





### NÍZKA MOBILITA SLEDOVANÝCH POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV:

- Neutrálny až slabo-alkalický charakter materiálu
- Nízka rozpustnosť sulfidických minerálov, primárne obsahujúcich sledované prvky
- Nízky podiel sledovaných prvkov v ľahkomobilizovateľnej frakcii
- Uvoľnené podiely prvkov do pórových roztokov sú z časti imobilizované precipitovanými sekundárnymi minerálmi, na ktoré môžu byť adsorbované, alebo priamo inkorporované v štruktúre týchto minerálov

### **Štúdium sekundárnych minerálov v odkalisku Slovinky (Kučerová a Lalinská-Voleková, 2011):**

- Fe oxihydroxidy v podobe slabokryštalických goethitov a amorfných hydratovaných Fe fáz, goethit, malachit
- Lemy na pyrite, chalkopyrite, arzenopyrite alebo samostatné zrná

#### Obsahy sledovaných prvkov analyzované v sekundárnych mineráloch:

- do 1 hm.% **Pb**
- do 1,96 hm.% **Zn**
- do 2,26 hm.% **As**
- do 15,04 hm.% **Sb**
- do 18,55 hm.% **Cu**

- Pozorovaná vyššia mobilita Sb ako As ➡ prednostná väzba As pri obsadzovaní voľných sorpčných pozícií



### NÍZKA MOBILITA SLEDOVANÝCH POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV:

- Neutrálny až slabo-alkalický charakter materiálu
- Nízka rozpustnosť sulfidických minerálov obsahujúcich As, Sb, Hg, Cu
- Nízky podiel sledovaných prvkov v ľahkomobilizovateľnej (vodorozpustnej) frakcii
- Uvoľnené podiely prvkov do pórových roztokov sú z časti imobilizované precipitovanými sekundárnymi minerálmi, na ktoré môžu byť adsorbované, alebo priamo inkorporované v štruktúre týchto minerálov

### Štúdium sekundárnych minerálov v odkalisku Markušovce (Hiller et al, 2011):

- Identifikovaný goethit, ferrihydrit, amorfné Fe oxihydroxidy, kovelit
- prítomné v podobe sekundárnych lemov, ako výplň trhlín karbonátov a v podobe samostatných zrn
- identifikované sekundárne minerály s obsahom 57 hm.% Cu, 1,6 hm.% Hg, 23,8 hm.% As, 2,37 hm.% Sb



**Ďakujem za pozornosť**

