



Mobilita potenciálne toxických prvkov v sedimentoch odkaliska Slovinky a ich transport do okolitého životného prostredia

**Roman TÓTH¹, Simona Škultétyová¹, Edgar HILLER¹, Ľubomír JURKOVIČ¹,
Peter ŠOTTNÍK², Jaroslav VOZÁR³, Veronika TATARKOVÁ¹**

¹ Katedra geochemie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, tothr@fns.uniba.sk,

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

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



Lokalizácia

- Severovýchodná časť Slovenského rudohoria
- Slovinsko-gelnické rudné pole – staropaleozoické, mladopaleozoické a mezozoické horniny

Parametre:

- údolné odkalisko
- výška hrádze: 113 m
- množstvo ul. kalov: 4 700 000 m³



História

Rudné ložisko Slovinky:

- Najväčšia akumulácia Cu rúd žilného kremeň-siderit-sulfidického typu
- Ťažba – od 13. storočia (rudy Cu, Fe) – vyťažených 100 tis. t Cu rudy
- Ukončenie ťažby – 1993

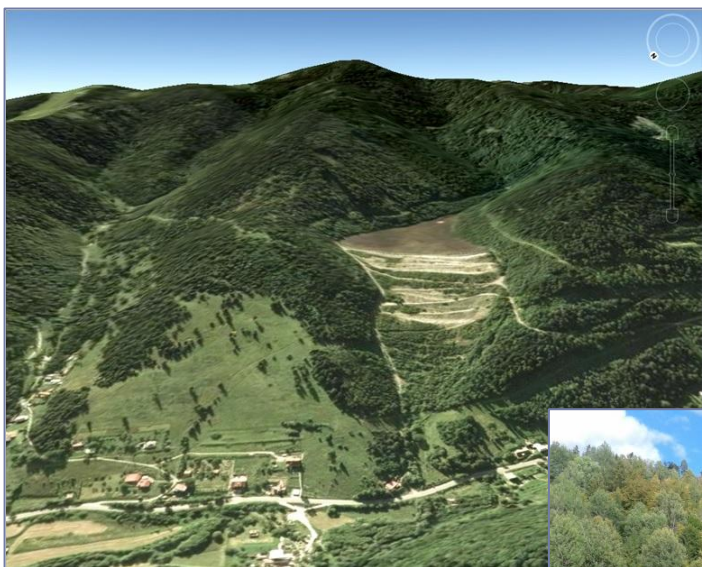
Odkalisko Slovinky:

- Ukladanie flotačného kalu pochádzajúceho z úpravy Cu a Fe rúd – od roku 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 – prepád drenážneho systému
- Odkalisko je uzavreté, nevyužívané, považované za tzv. „suché“ odkalisko
- V súčasnosti sa na odkalisku nevykonáva dohľad



Ciele

- Prostredníctvom extrakčných experimentov zhodnotiť mobilitu sledovaných toxických prvkov (As, Sb, Cu, Zn, Pb) v sedimentoch odkaliska Slovinky.
- Zhodnotiť transport sledovaných prvkov do okolitého prostredia prostredníctvom vzorkovania a analyzovania vôd vtekajúcich do odkaliska, drenážnych vôd a okolitých povrchových tokov.



Materiály a metódy

ODKALISKOVÝ MATERIÁL:

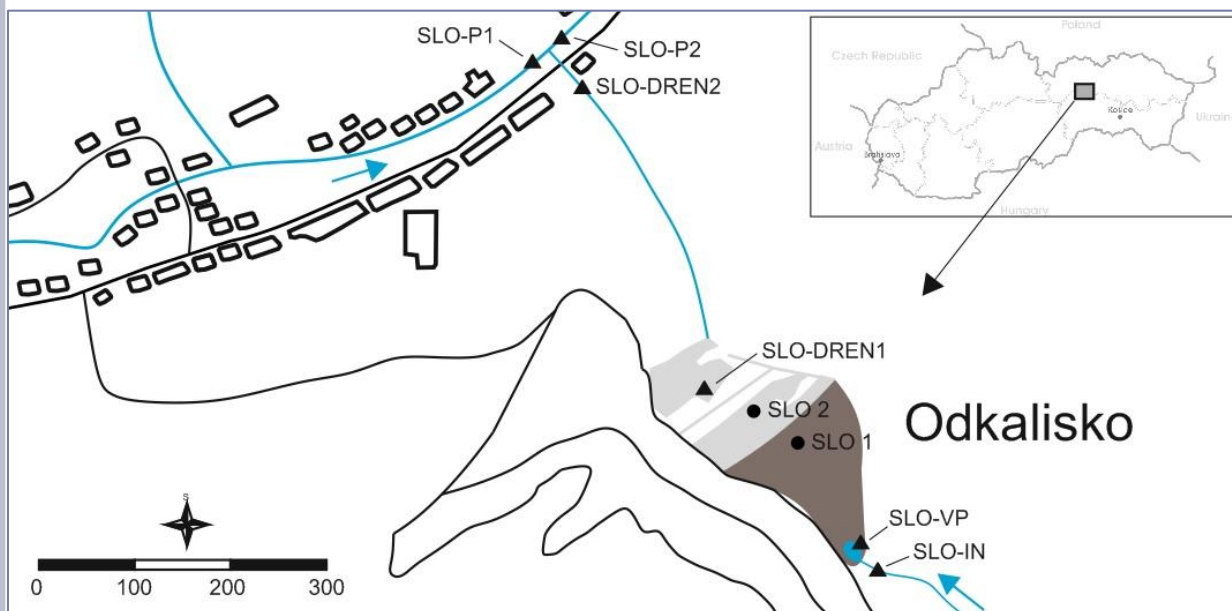
• Hĺbkový vrt:

- SLO 1 - SLO 2
- hĺbka vrtu: 21 m - hĺbka vrtu 20 m

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

VZORKY POVRCHOVÝCH VÔD:

- vodný tok vtekajúci do odkaliska (SLO-IN)
- vodná plocha na odkalisku (SLO-VP)
- drenážne vody vytekajúce z odkaliska (SLO-DREN1,2)
- vodný tok v obci pod odkaliskom (SLO-P1,2)



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:

- extrakčná metóda s destilovanou vodou:
5 g vzorky + 50 ml destilovanej vody, podľa STN EN 12457-2 (2002)
- extrakčná metóda TCLP so zmesou kys. octovej, dest. vody a NaOH:
2,5 g vzorky + 50 ml extr. činidla, podľa US EPA (1994)
- extrakčná metóda so zmesou šťavelanu amónneho a kys. šťavelovej:
0,25 g vzorky + 10 ml extr. činidla, podľa Sheldrick (1984)



3. Analýza povrchových a drenážnych vôd:

- Analýza a stanovenie koncentrácií sledovaných prvkov (As, Sb, Cu, Pb, Zn) a základných kationov a aniónov v povrchových tokoch a drenážnych vodách odobraných na odkalisku.



4. Hydrogeochemické modelovanie:

- výsledky vyhodnocované a interpretované prostredníctvom modelovania, program PHREEQC 2 – databáza minteq.v4.dat

Výsledky

MINERÁLNE ZLOŽENIE ODKALISKOVÉHO MATERIÁLU:

(Veselský et al., 1990, Kučerová a Lalinská-Voleková, 2011, Petrák et al., 2012,):

•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 %)

Kremeň



Siderit



Muskovit



•Rudné minerály:

- Pyrit
- Chalkopyrit
- Arzenopyrit
- Covellit

Pyrit



Chalkopyrit



Arzenopyrit



Výsledky

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ VLASTNOSTI:

- **pH:**
- Odkaliskový materiál má **alkalický charakter**
- Priemerné namerané hodnoty pH:

Suché vzorky		Mokrú vzorky		Pôdna pasta
dest. H ₂ O	1M KCl	dest. H ₂ O	1M KCl	
9,09	8,31	8,69	8,78	8,08

- **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

Výsledky

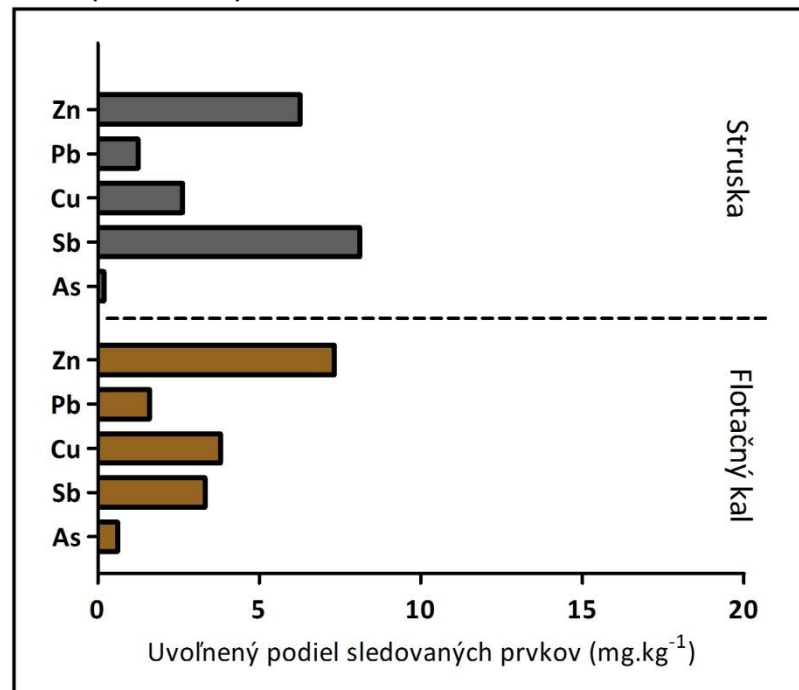
Jednokrokové extrakčné experimenty:

- ŠTANDARDIZOVANÁ EXTRAKČNÁ METÓDA S DESTIVOVANOU VODOU (EN 12457, 2002)
- **Nízka mobilita sledovaných prvkov** ➡ **uvoľnených menej ako 7 mg.kg⁻¹ z koncentrácie sledovaných prvkov**
- Uvoľnené koncentrácie neprekračovali pri žiadnom z hodnotených prvkov (As, Sb, Cu, Pb, Zn, Ba) limitné hodnoty, zaraďujúce podľa Van Gervena (2005) odkaliskový materiál medzi nebezpečný odpad.

Priem. uvoľnené koncentrácie prvkov zo vzoriek vrtu SLO 1 a limitné koncentrácie pre zaradenie odpadu medzi nebezpečný.

	Uvoľ. koncentrácia (mg.l ⁻¹)	Limitná koncentrácia pre nebezpečný odpad (mg.l ⁻¹)
As	0,049	2,5
Sb	0,476	0,5
Cu	0,344	10
Pb	0,149	5
Zn	0,701	20

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

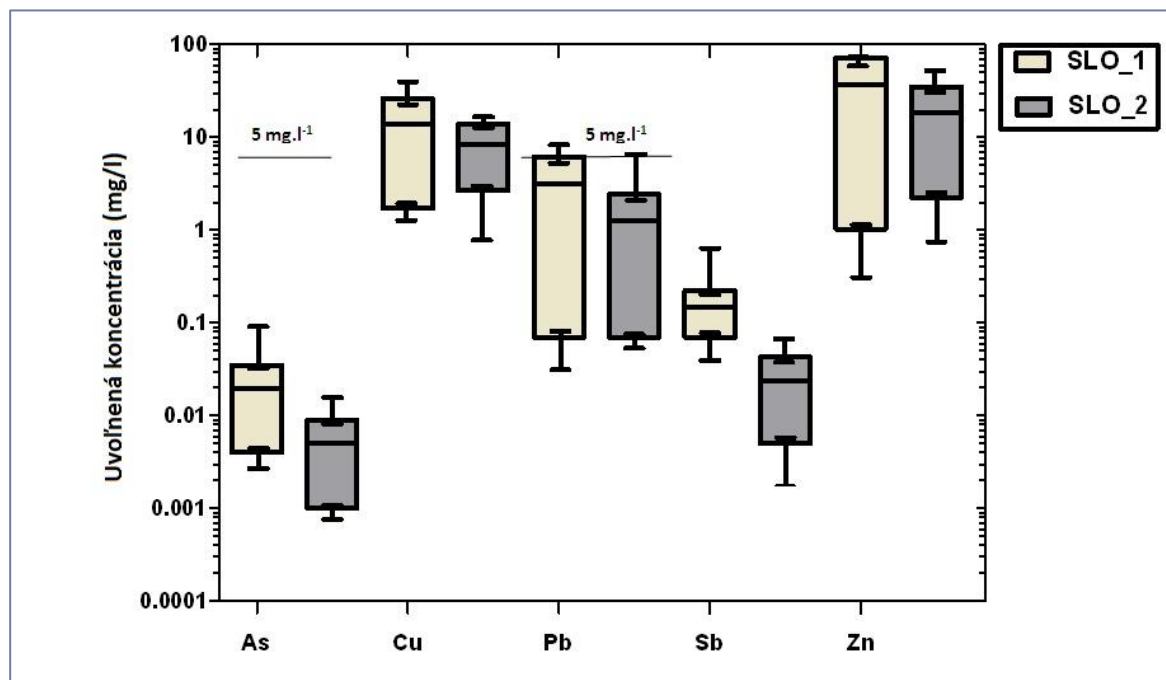


Výsledky

Jednokrokové extrakčné experimenty:

- EXTRAKČNÁ METÓDA TCLP 1311 (US EPA, 1994) SO ZMESOU KYS. OCTOVEJ, DEST. VODY A NaOH
- **Nízka mobilita sledovaných prvkov** → **Existencia stabilných zlúčenín sledovaných prvkov v materiále**
- Mierne zvýšená mobilita Pb, Cu, Zn → vyššia mobilita prvkov pri nižšom pH + vyššia extahovateľnosť octanmi
- Priemerné koncentrácie As a Pb vo výluhoch neprekročili limitné koncentrácie týchto prvkov, na základe ktorých je odpad možné charakterizovať ako toxický (US EPA, 2005). Limitné koncentrácie Sb a Cu v týchto regulatívach nie sú uvádzané.

Priem. uvoľnené podiely prvkov z odkaliskového materiálu (vrt SLO 1 a SLO 2)

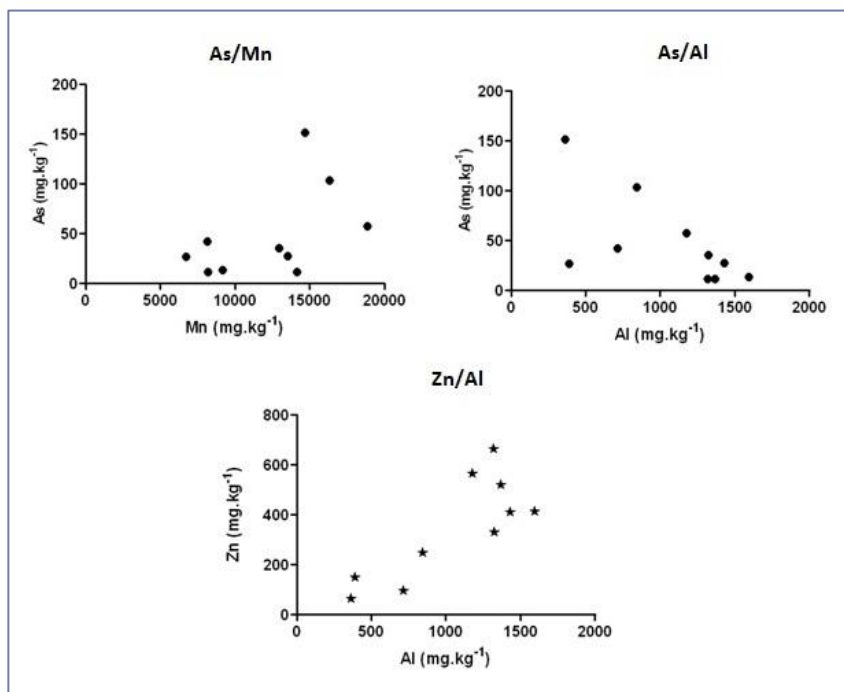


Výsledky

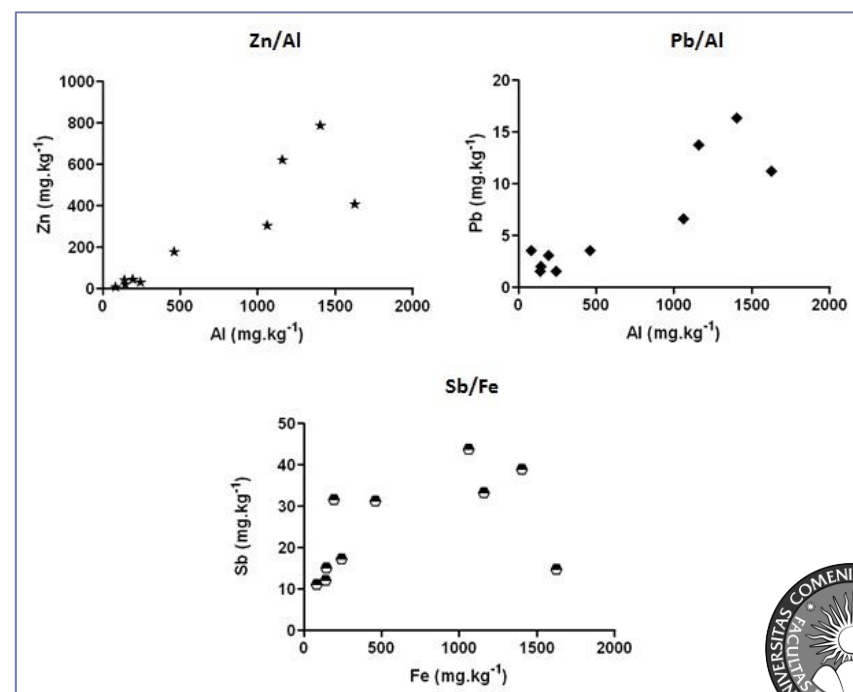
HODNOTENIE KORELAČNÝCH ZÁVISLOSTÍ PRVKOV:

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

Významné korelačné vzťahy prvkov (vrt SLO 1)

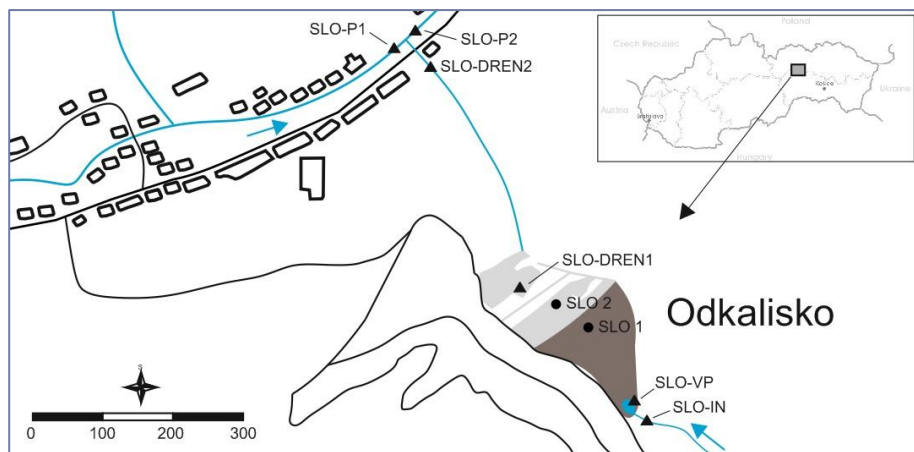


Významné korelačné vzťahy prvkov (vrt SLO 2)



ANALYZOVANIE ZLOŽENIA DRENÁŽNÝCH VÔD A POVRCHOVÝCH VÔD V OKOLÍ ODKALISKA

- **Pozorované výsledky sú v zhode z výsledkami extr. experimentov ➔ Nízka mobilita sledovaných prvkov**
 - nízke (rádovo rovnaké) koncentrácie sledovaných prvkov v drenážnych vodách a v povrchovom toku pod odkaliskom



	As (mg.l ⁻¹)	Sb (mg.l ⁻¹)	Cu (mg.l ⁻¹)	Pb (mg.l ⁻¹)	Zn (mg.l ⁻¹)	Fe (mg.l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg.l ⁻¹)
SLO-IN	<d.l.	0,002	<d.l.	<d.l.	0,009	0,023	37,8
SLO-VP	0,002	0,073	0,006	<d.l.	0,011	0,601	33,3
SLO-DREN1	0,012	0,021	0,002	-	-	0,04	290,3
SLO-DREN2	0,002	0,012	<d.l.	-	-	0,065	202,8
SLO-P1	0,041	0,013	0,005	<d.l.	<d.l.	0,029	54,8
SLO-P2	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,018	42,8

Výsledky

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

Výsledky

Hydrogeochemické modelovanie:

- **Výsledky interpretované prostredníctvom PHREEQC-2 potvrdzujú predošlé tvrdenia**
 - nízka rozpustnosť sulfidických minerálov
 - precipitácia oxihydroxidov Fe (goethit, ferrihydrit, slabokryštalické Fe oxihydroxidy, lepidokrokit, hematit)

Saturačné indexy vybraných minerálov. Fáz vypočítané prostredníctvom PHREEQC-2.

	SLO-DREN1	SLO-DREN2
Saturačný index		
Ferrihydrit	2,47	3,0
Goethit	5,17	5,7
Lepidokrokit	4,29	4,82
Hematit	12,74	13,8
Magnetit	14,1	n.d.
Maghemit	4,94	n.d.
CuFe_2O_3	11,61	n.d.
CuFeO_2	11,03	n.d.



Závery

- 1) Odkaliskový materiál je zložený najmä z SiO_2 a Fe_2O_3 , ktoré spolu tvoria približne 75 hm.%. Vo zvýšených koncentráciách sa v odkalisku nachádzajú As, Sb, Cu, Pb a Zn. Odkaliskový materiál ma alkalický charakter.
- 2) Sledované prvky (As, Sb, Cu, Pb, Zn) sú v odkaliskovom materiáli pevne viazané a vyznačujú sa nízkou mobilitou.
- 3) Nízka mobilita sledovaných prvkov je spôsobená najmä alkalickým charakterom sedimentov, nízkou rozpustnosťou sulfidických minerálov obsahujúcich sledované prvky a sorpciu uvoľnených podielov týchto prvkov na precipitované oxihydroxidy Fe.





Ďakujem za pozornosť

