

# Hodnotenie rekultivácie odkaliska so sulfidmi na základe výskumu antropogénnej pôdy

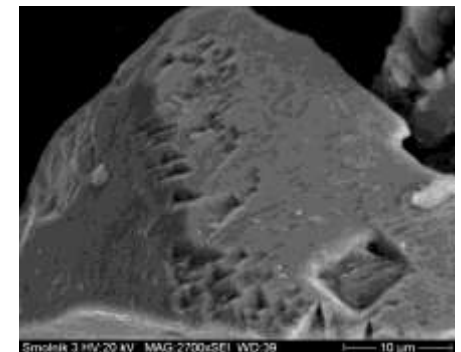
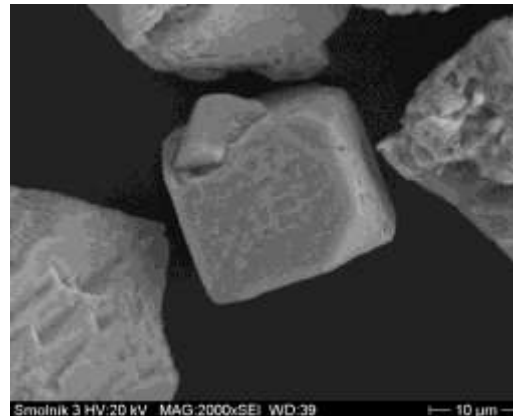
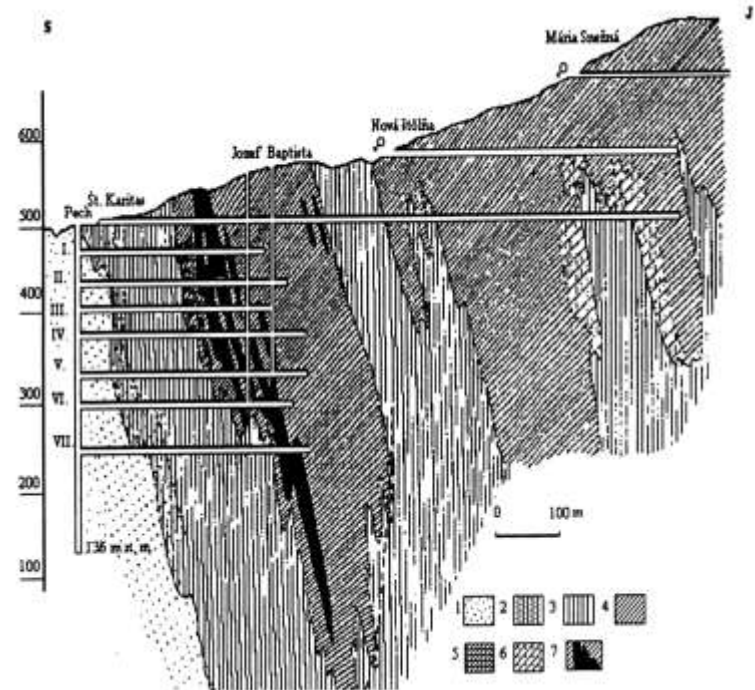
Otília Lintnerová a Kristína Mangová

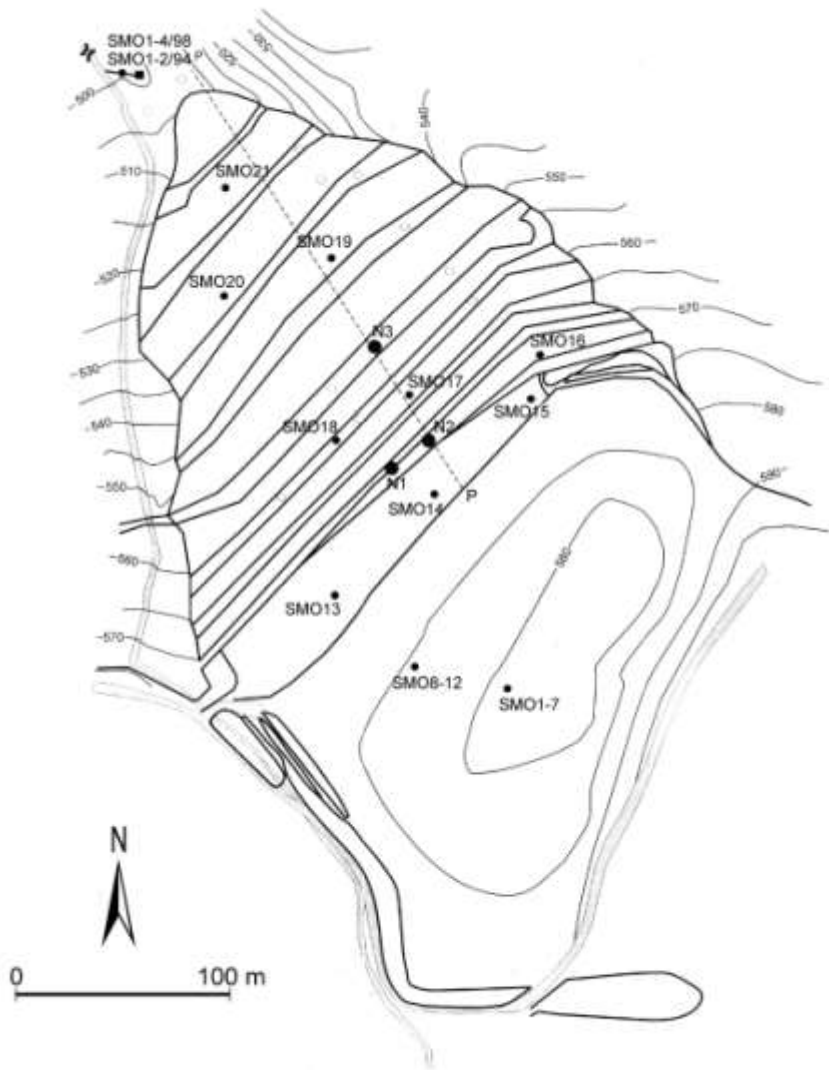
Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15,  
Bratislava 4, email: [lintnerova@fns.uniba.sk](mailto:lintnerova@fns.uniba.sk) : [kristina.mangova@gmail.com](mailto:kristina.mangova@gmail.com)

Hustopeče 2012

# Antropogénne pôdy na povrchu banského odkaliska so sulfidmi : z ložiska Smolník, Juhovýchodné Slovensko

- **Charakteristika pôdneho substrátu**
- Odpad z flotácie pyritovej rudy :  
medený a nakoniec aj pyritový - rudný koncentrát sa získaval
- **post-flotačný kal** –
- e.g. 80 % vody, transport na odkalisko -  
jednnozrný materiál, homogénny -  
proces sedimentácie menil vlastnosti
- **nízky obsah pyritu** - na povrchu  
znižovaný oxidačnými procesmi







	Smolník 1997 and 1998		1999	2001	2002			
mg.l <sup>-1</sup>	Right side	Left side	Right	Right	right	Left	central	Damp
Analysed	23	8	4	1	1	2	2	2
Fe	5,01 ± 0,94	<b>32,04 ± 4,79</b>	5,01	0,05	0,2	<b>48,35</b>	2,09	0,49
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				1180	860	801	119	1730
Zn	0,13 ± 0,03	0,19 ± 0,06	0,12	0,281	0,151	0,224	0,174	1,54
Cu	0,06 ± 0,03	0,05 ± 0,04	0,06	0,03	0,02	0,09	0,02	9,49
As					0,002	<b>0,356</b>	<b>0,25</b>	0,001
pH	6,56 ± 0,09	6,44 ± 0,12	6,56	6,16	6,43	6,34	6,48	<b>3,70</b>

Odkalisková drenážna voda: blízko neutrálne pH, zvýšený obsah Fe, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, As a Cu.

„**Okrové zrazeniny**“ akumulujú prvky : 10 až 1000 krát zvýšený obsah prvkov pri transformácii do „pevného“ stavu : nanočastice sa lahko premiestňujú ako **vodná suspenzia**



# Vysušený povrch, prekrytý drevným odpadom, zalesnený

1998.1999

2002



Sample	dept (cm)	pH <sub>KCl</sub>	Al <sub>KCl</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Secondary minerals
SMO1/ 1	2-8	4	71	Fe - oxide
SMO1/ 2	8-20	2.8	110	rozenite
SMO1/ 3	25 - 35	2.3	232	jarosite
SMO1/ 4	40 - 50	2.7	29	Fe - oxide*. gypsum
SMO1/ 5	65 - 75	7.9	0.7	Fe - oxid*. siderite. dolomite
SMO1/ 6	75 - 80	7.9	0.6	Fe - oxide. rozenite. dolomite
SMO 1/7	80 -100	6.8	0.8	Gypsum Fe - oxid*

Sample	dept (cm)	pH (H2O)	pH (KCL)	EC μS.cm <sup>-1</sup>
2002 tailing dam	S3/ 0-15	7.8	7.8	646
	S3/20-30	8.0	8.2	823
	S3 /40-50	4.2	3.9	2340
	S3 /55-60	3.6	3.5	1615
	S3/65-70	6.4	6.5	1894
	S3/75-80	6.0	6.2	2220
	S3 / 110	6.1	6.3	2170



2008



2011



## Charakteritika pôdneho substrátu :

### základ pre stanovenie environmentálneho rizika banského odpadu

Oxidácia /acidifikácia :

-Distribúcia pH

( 10-20 cm. 40-50 cm. 70-80 cm )

(minerálne zloženie vs.

neutralizačný potenciál odpadu

- mobilizácia toxických prvkov

- (Cu. As. Al. Pb. Zn)

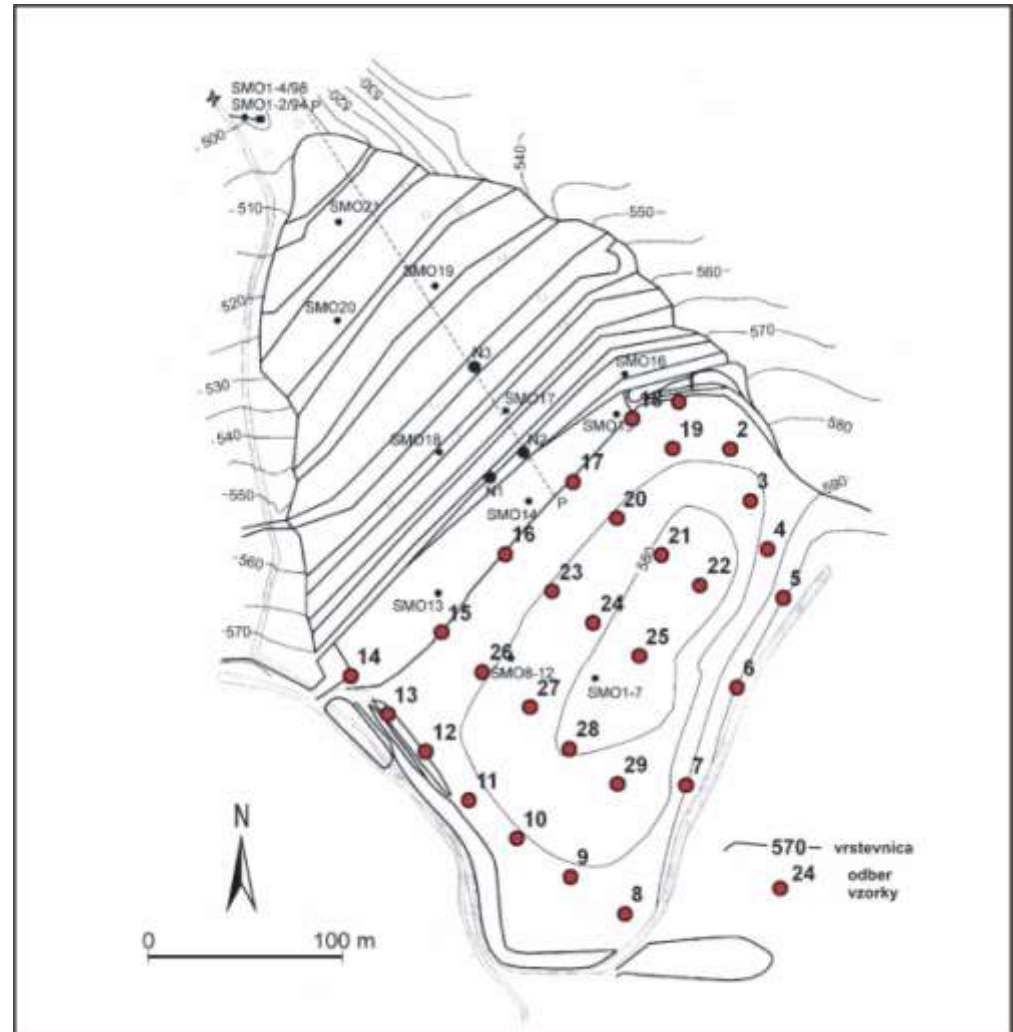
- obsah Fe oxidov v pôde :

povrchová a celková aktivita

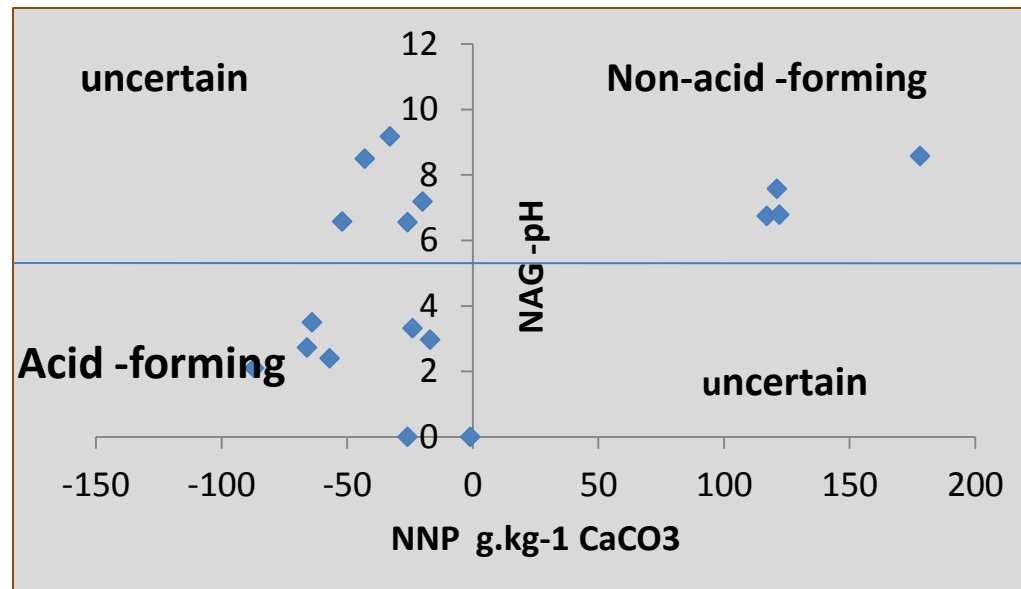
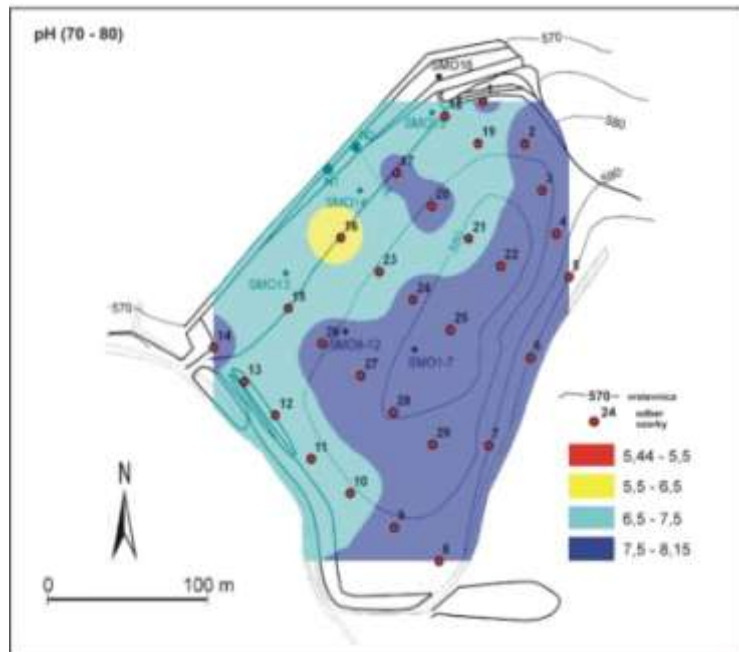
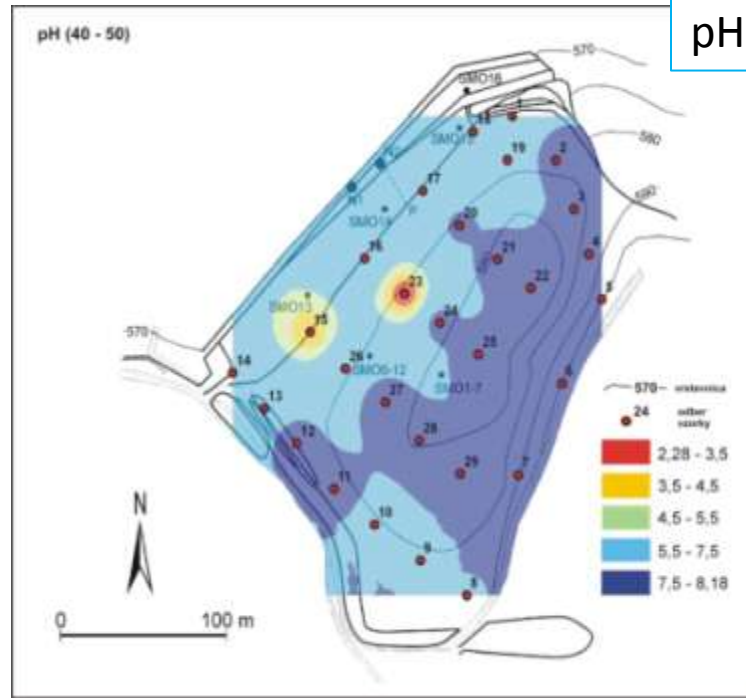
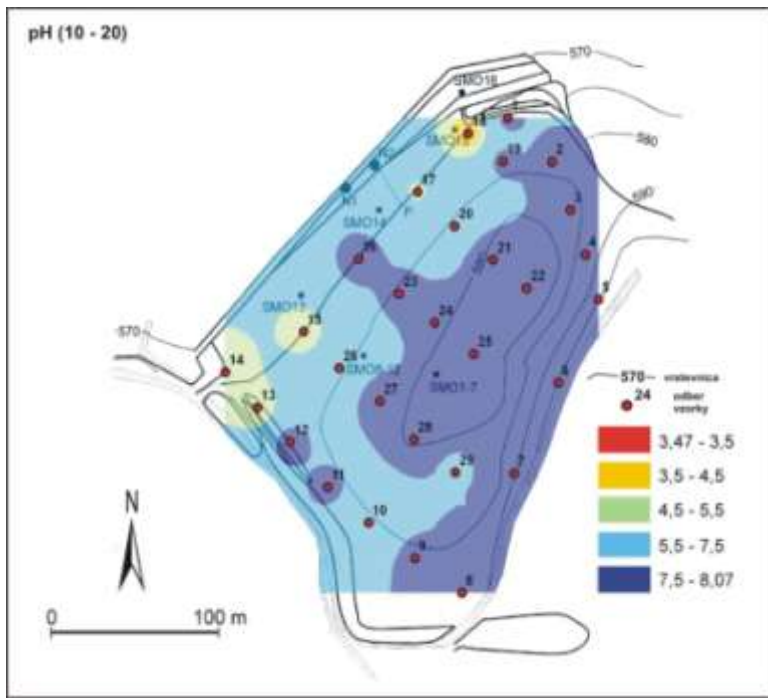
pôdnych minerálov )

Selektívne stanovenie – sekvenčná

analýza



pH distribuúcia





Tab. 1. Minerálne zloženie vzoriek substrátu z hĺbky 70-80 cm (odber 2008)

vzorky 2008	SM 2	SM 8	SM 10	SM 6	SM 18	SM 23	SM 29	rozsah
minerály	váh. %							
kremeň	43,0	46,0	42,9	50,8	45,8	45,8	56,3	<b>43 - 56</b>
dolomit and siderit	<b>21,3</b>	<b>11,9</b>	<b>14,6</b>	<b>0,3</b>	<b>16,8</b>	<b>8,3</b>	<b>1,6</b>	<b>0 -21</b>
pyrit	<b>1,7</b>	<b>0,9</b>	<b>1,0</b>	<b>4,2</b>	<b>3,1</b>	<b>2,6</b>	<b>3,0</b>	<b>0,9 - 4,2</b>
illit a muskovit	12,9	27,4	23,4	5	16,6	15,3	8,5	<b>5 - 27</b>
chlority	18,6	12,7	17,5	38,8	17,5	27,1	30,3	<b>13-39</b>
total	97,6	98,8	99,4	99,0	99,8	99,1	99,6	

**obsah nestabilných minerálov**

Pôdny substrát : 10- 20 cm

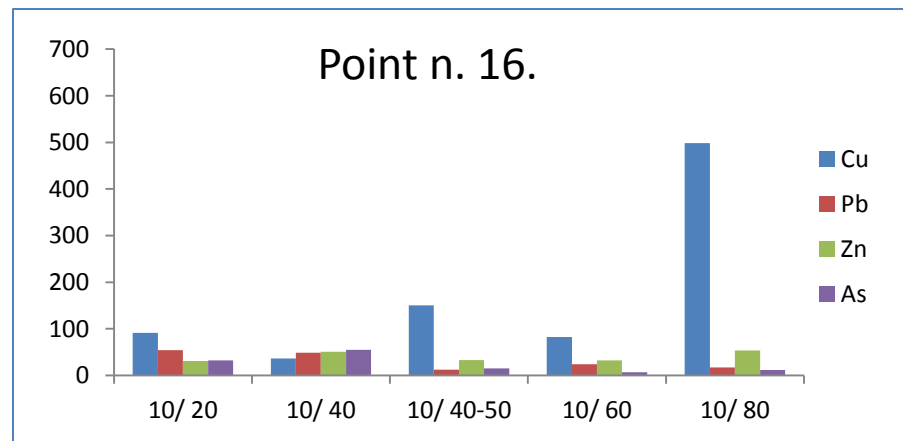
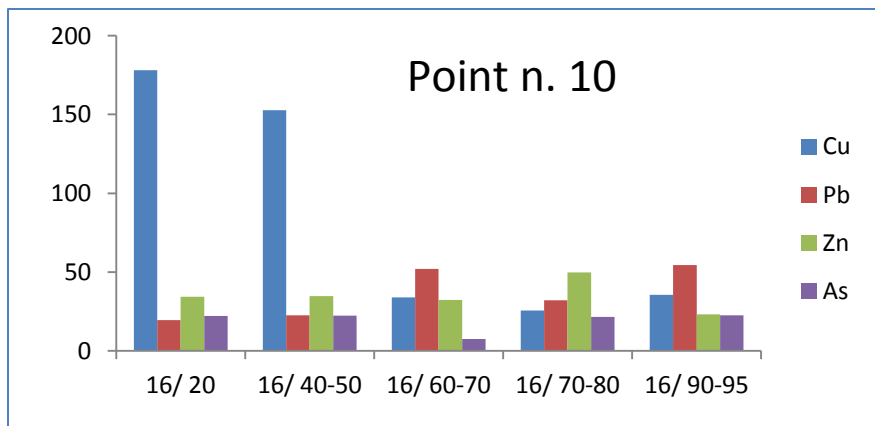
Vzorka	Cu	CER*	K <sub>s</sub> **	Zn	K <sub>s</sub> **	CER*	Fe	CER	K <sub>s</sub> **	As	CER*	K <sub>s</sub> **	pHK Cl
Sample ( cm)	mg.kg-1			mg.kg-1			mg.kg-1			mg.kg-1			
2/10-20	422.5	24.9	0.72	45.6	0.19	0.79	41340	1.4	0.52	15.0	2.1	0.13	<b>7.88</b>
8/10-20	424.0	24.9	0.73	44.1	0.19	0.76	30625	1.0	0.38	24.5	3.5	0.21	<b>7.85</b>
10/10-20	91.2	5.4	0.16	30.6	0.13	0.53	27225	0.9	0.34	32.2	4.6	0.27	<b>7.85</b>
16/ 10-20	178.1	10.5	0.30	34.4	0.14	0.59	67450	2.2	0.84	22.1	3.2	0.19	<b>2.63</b>
18/ 10-20	118.7	7.0	0.20	30.0	0.13	0.52	28605	1.0	0.36	14.4	2.1	0.12	<b>7.83</b>
23/ 10-20	718.0	42.2	1.23	230.2	0.97	3.97	40365	1.3	0.50	17.6	2.5	0.15	<b>3.08</b>
29/10-20	146.5	8.6	0.25	21.0	0.09	0.36	21540	0.7	0.27	15.2	2.2	0.13	<b>7.5</b>
<b>Slovensko*</b>	<b>17.0</b>			<b>58.0</b>			<b>30000</b>			<b>7.0</b>			
<b>Smolnik/7N**</b>	<b>548</b>			<b>238</b>			<b>80000</b>			<b>118.0</b>			

Celkový obsah v pôdach Slovenska, celkový obsah v pôdach v okolí Smolnika :  
 antropogénne znečistenie - 0.5M HCl extrakt : CER Concentration Enrichment Ratio  
 K<sub>s</sub>(contrast – total obsah/0.5 M obsah prvku v pôdnej vzorke – Smolnik /7N

# 40 - 90 cm

ratio  $K_M = \text{Total} / 0.5 \text{ M obsah prvku (total- SM9/40-50 cm)}$

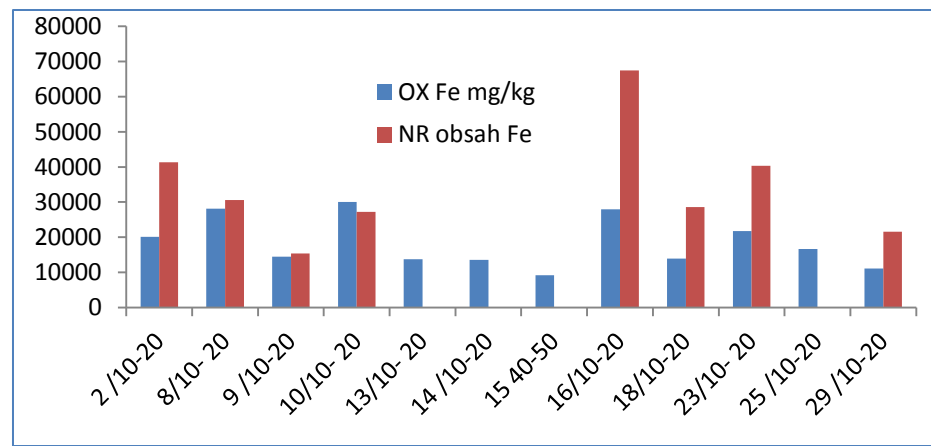
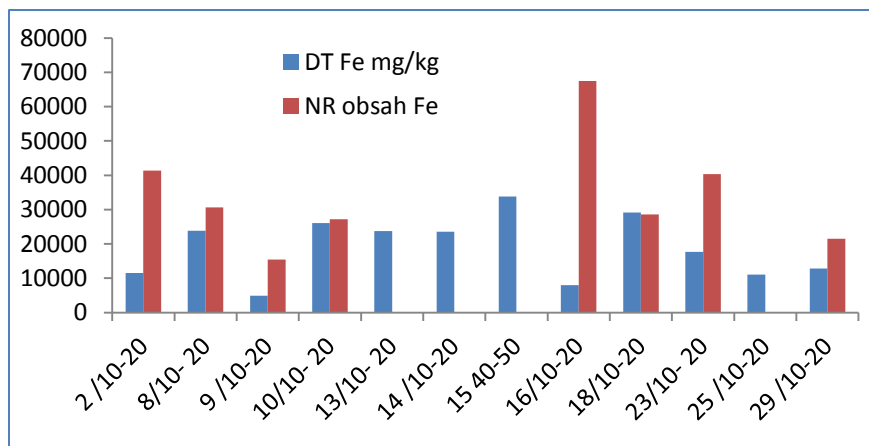
samples	Cu	$K_M$	Pb	$K_M$	Zn	$K_M$	As	$K_M$	Fe	$K_M$	pH <sub>KCl</sub>
Dept (cm)	mg.kg-1		mg.kg-1		mg.kg-1		mg.kg-1		mg.kg-1		
<b>10/ 30-40</b>	36.3	0.10	49	0.56	50.9	0.26	54.7	0.32	20230	0.39	2.28
<b>10/ 40-50</b>	150.4	0.39	12.5	0.14	33.25	0.17	15.45	0.09	38345	0.74	7.83
<b>10/ 60-70</b>	82.2	0.22	24	0.27	32.6	0.17	6.55	0.04	35330	0.68	7.15
<b>10/ 80-90</b>	498.5	1.31	17.5	0.20	53.4	0.28	11.55	0.07	39330	0.76	6.05
<b>16/ 40-50</b>	152.75	0.40	22.5	0.26	34.65	0.18	22.4	0.13	41315	0.79	7.43
<b>16/ 60-70</b>	33.95	0.09	52	0.59	32.25	0.17	7.5	0.04	12400	0.24	7.62
<b>16/ 70-80</b>	25.6	0.07	32	0.37	49.8	0.26	21.4	0.12	15480	0.30	6.36
<b>16/ 90-95</b>	35.5	0.09	54.5	0.62	23.2	0.12	22.45	0.13	11260	0.22	8.2
<b>SM 9/40-50</b>	<b>381</b>	<b>1.00</b>	<b>87.4</b>	<b>1.00</b>	<b>194</b>	<b>1.00</b>	<b>173.3</b>	<b>1.00</b>	<b>52080</b>	<b>1.00</b>	



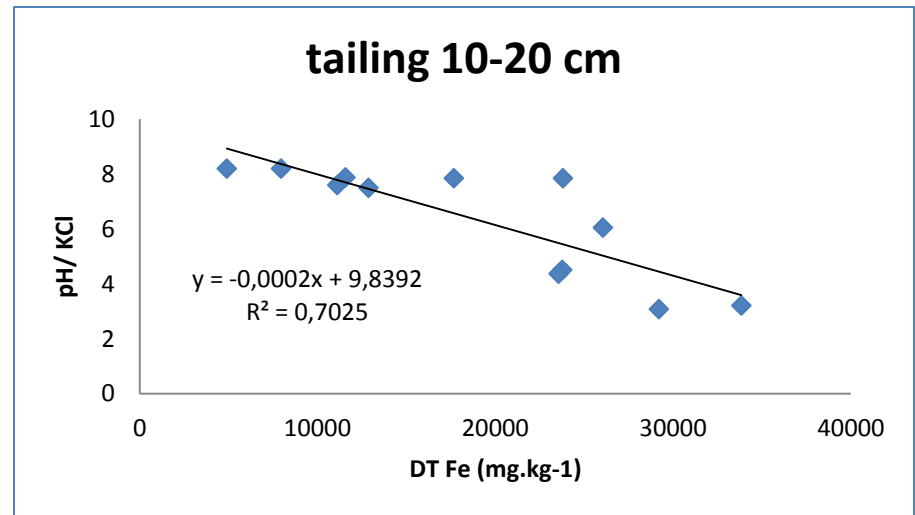
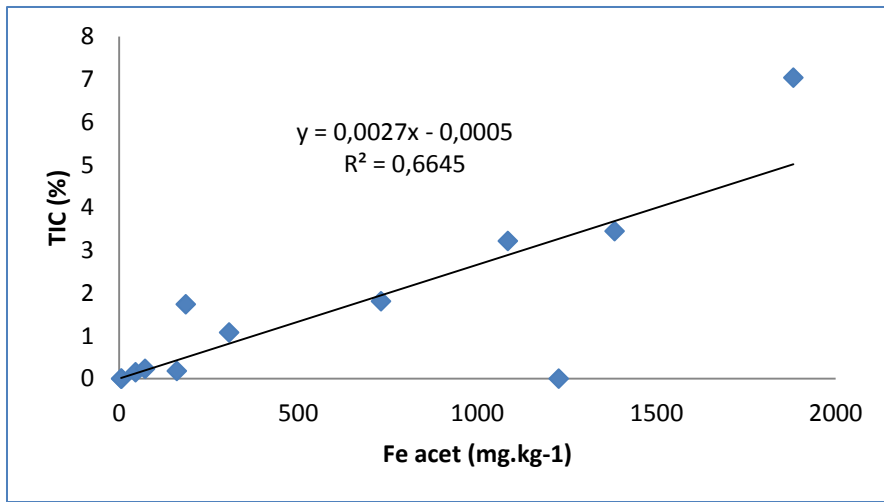
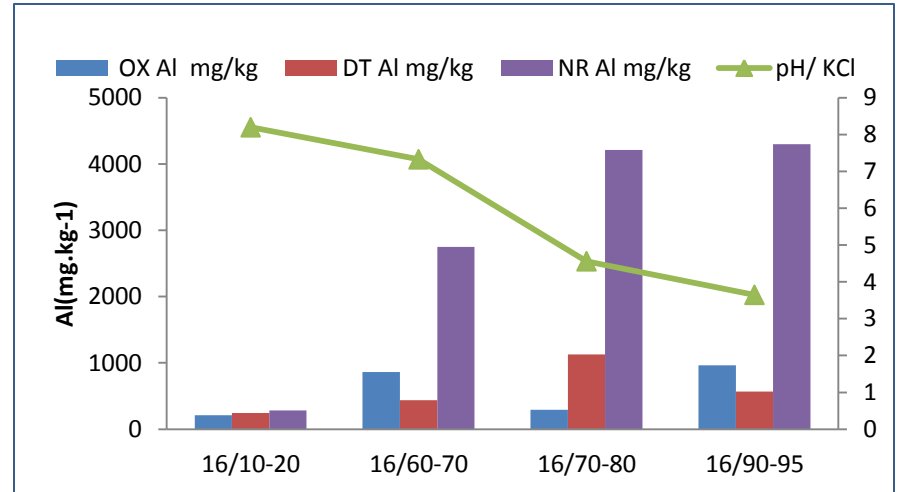
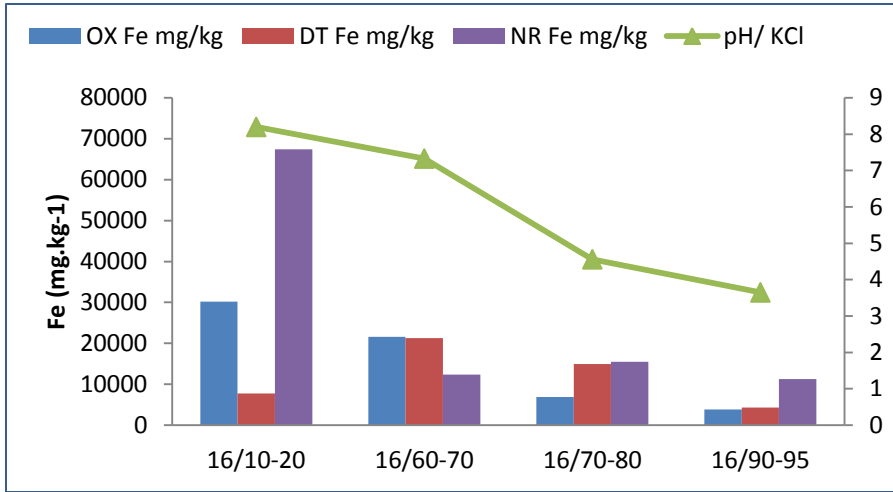


# Fe oxidy v pôde : sekvenčná analýza

Vzorka	OX Fe mg/kg	DT Fe mg/kg	OX Al mg/kg	DT Al mg/kg	NR obsah Fe	NR obsah Al
2 /10-20	20140	11575	320	280	41340	1653.5
8/10- 20	28150	23805	775	550	30625	1865
9 /10-20	14445	4900	140	180	15420	3764.5
10/10- 20	30000	26050	1315	690	27225	3892.5
13/10- 20	13780	23770	290	455		
14 /10-20	13575	23560	270	575		
15 40-50	9185	33840	1040	2510		
16/10-20	27925	7950	205	265	67450	283.6
18/10-20	13950	29200	465	590	28605	4109.5
23/10- 20	21720	17670	1292	1320	40365	4886
25 /10-20	16635	11110	272	390		
29 /10-20	11085	12870	316	420	21540	2713



# Interpretácia analýzy



# Geochemia pôdy

- **Organická zložka**
- **Celkový obsah organického C (TOC)**
- Pôdna reakcia
- Redox podmienky v pôde
- Chemické a fyzikálne podmienky v pôde (zadržiavanie a uvoľňovanie živín, iných prvkov riadi mieru znečistenia ,
- Štruktúra pôdy : spolu s ílmi a inými jemnozrnnými časticami mení povrchovú aktivitu pôdnych zložiek
- Limituje stabilitu minerálnych zložiek

- Minerálne zložky
- Pôdny substrát
- Reziduálne minerály hornín, sedimentárne – zvetrávacie minerály
- transformácia primárnych minerálov
- Íly, oxidy/hydroxidy Al a Fe, clay
- autigénne –vyzrážané y pôdnych roztokov
- antropogénne minerály – znečistenie
- Biogénne minerály

Voda + rozpustené látky + plyn  
biota /makro + micro- organická hmota



# Pôdy -2011



# Pôda : 0-15 cm (humusový horizont)

sample cm	pHKCl	TOC %	TIC	CaCO <sub>3</sub> %	Fe* %	FeOOH* %	Cu mg.kg-1	Pb mg.kg-1	Zn mg.kg-1	As mg.kg-1	Fe mg.kg-1	Al
2A (0-15 )	6.84	5.51	st.	st.	6.71	10.67	187.8	25.5	99.8	124.5	67050	11100
3/A	6.97	4.80	st.	st.	5.87	9.33	270.2	33.0	117.8	41.3	58700	13400
4/A	6.68	9.98	st.	st.	3.52	5.60	172.8	56.0	130.7	31.0	35200	9450
<b>5/A</b>	7.34	4.79	st.	st.	7.07	11.23	<b>1331.5</b>	<b>262.5</b>	<b>2216.5</b>	<b>76.0</b>	<b>70650</b>	<b>13600</b>
6/A	6.77	6.49	st.	st.	5.59	8.88	707.5	125.0	845.0	64.0	55850	12800
<b>7/A</b>	<b>7.80</b>	<b>0.47</b>	<b>0.80</b>	<b>6.67</b>	5.32	8.45	123.5	38.0	70.0	49.1	53150	16200
8/A	5.94	2.93	st.	st.	<b>3.08</b>	4.89	88.5	22.5	70.4	11.6	30750	11800
9/A	6.82	9.81	st.	st.	<b>3.99</b>	6.34	293.8	62.5	289.0	30.9	39900	1000
10/A	<b>4.19</b>	6.37	st.	st.	<b>2.63</b>	4.18	122.1	126.0	134.4	20.2	26300	13750
11/A	6.70	<b>15.34</b>	st.	st.	3.58	5.68	201.1	32.5	154.9	32.8	35750	8600
12/A	6.71	5.30	st.	st.	7.24	11.51	195.2	26.0	106.0	138.5	72400	12350
13/A	7.06	5.40	st.	st.	3.47	5.52	147.4	41.5	155.3	23.3	34700	12450
14/A	6.12	4.46	st.	st.	5.76	9.16	238.8	32.0	116.3	52.5	57600	14500
<b>Aver.</b>	<b>6.65</b>	<b>6.28</b>			<b>4.91</b>	<b>7.8</b>	<b>314</b>	<b>68</b>	<b>347</b>	<b>54</b>	<b>49077</b>	<b>11615</b>

Non residua content of elements : Sutherland (2002) – Antropogenic Contamination

sample	pHKCl	TOC	TIC	CaCO <sub>3</sub>	Fe*	FeOOH*	Cu	Pb	Zn	As	Al
7/A	7.80	0.47	0.80	6.67	5.32	8.45	123	38.	70.	49	16200
11/A	6.70	15.34	st.	st.	3.58	5.68	201	32	154.	32	8600
5/A	7.34	4.79	st.	st.	7.07	11.23	1331	262	2216	76.0	13600





# Flotačný kal /Substrát (10-20 cm)

Samples	pHKCl	TOC	TIC	CaCO <sub>3</sub>	Fe*	FeOOH	Cu	Pb	Zn	As	Fe	Al
cm		%	%	%	%	%	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	
2/10-20	7.88	0.36	3.22	26.75	4.13	6.57	422.5	35.5	45.6	15.0	41340	
8/10-20	7.85	0.31	1.81	15.09	3.06	4.87	424.0	53.0	44.1	24.5	30625	
10/10-20	7.85	0.19	0.15	1.25	2.72	4.33	91.2	54.0	30.6	32.2	27225	
16/10-20	2.63	0.38	7.04	58.49	6.75	10.72	178.1	19.5	34.4	22.1	67450	
18/10-20	7.83	0.10	st.	st.	2.86	4.55	118.7	48.5	30.0	14.4	28605	
23/10-20	3.08	0.30	1.08	8.97	4.04	6.42	718.0	57.0	230.2	17.6	40365	
29/10-20	7.5	0.32	0.18	1.50	2.15	3.42	146.5	14.0	21.0	15.2	21540	
<b>Average</b>		<b>0.28</b>	<b>1.93</b>	<b>16.01</b>	<b>3.67</b>	<b>5.84</b>	<b>299.8</b>	<b>40.2</b>	<b>62.3</b>	<b>20.1</b>	<b>36736</b>	n.d.

Tab. 3. Porovnanie obsahov prvkov v pôdnych horizontoch v zvetranom kale odkaliska (2008). Všetky údaje boli získané analýzou 0.5 M HCl výluhu a predstavujú koncentráciu prvkov pre výpočet tzv. antropogénneho znečistenia (pôvodné práce pozri Lintnerová et al. 2010, 2011).

<b>2011</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>2008</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>
<b>A hor.</b>							<b>10-20 cm</b>						
Min.	88,5	22	70	12	26300	1000	Min	91	14	21	14	21540	284
Max.	1332	263	2217	138	72400	16200	Max.	718	57	230	32	67450	4909
Priem. (12)	<b>330</b>	<b>63</b>	<b>364</b>	<b>56</b>	<b>50975</b>	<b>11438</b>	Priem.(7)	<b>300</b>	<b>40</b>	<b>62</b>	<b>20</b>	<b>36736</b>	<b>2886</b>
<b>B hor</b>							<b>40-50 cm</b>						
Min..	58	6	43	6	28950	5400	Min.	63	12	22	2	17000	1913
Max.	374	50	163	58	60100	15250	Max	369	54	57	101	43570	3318
Priemer (9)	<b>238</b>	<b>38</b>	<b>89</b>	<b>44</b>	<b>48867</b>	<b>9444</b>	Priem.(7)	<b>168</b>	<b>27</b>	<b>35</b>	<b>29</b>	<b>32497</b>	<b>2615</b>
<b>C hor</b>							<b>60-80 cm</b>						
Min.	75	16	35	28	37450	850	Min..	25	14	23	11	11260	2201
Max.	443	65	92	80	60950	15150	Max	896	54	50	43	45355	5505
Priemer (5)	<b>267</b>	<b>37</b>	<b>66</b>	<b>48</b>	<b>51080</b>	<b>8765</b>	Priem.(9)	<b>236</b>	<b>28</b>	<b>43</b>	<b>16</b>	<b>29751</b>	<b>3563</b>

# Záver

1. Odkalisko, ktoré bolo vytvorené z materiálu z úpravy rúd z ložiska Smolník stále, aj po rekultivácii, **predstavuje environmentálne riziko**.
2. Spôsob rekultivácie a uvedené údaje indikujú, že k akumulácii **potenciálne toxických prvkov** dochádza v dôsledku prepojenia pôdy a materiálu odkaliska pórovými roztokmi, prípadne aj životnými činnosťami rastlín a mikroorganizmov.
3. Na akumuláciu prvkov má pozitívny vplyv aj **rastúci obsah Fe-oxidov v pôde a stabilizácia organickej hmoty** v jemnozrnnom materiáli odkaliska.
4. Obidva tieto procesy môžu a pravdepodobne budú **modifikovať aj pH** antropozeme na povrchu odkaliska, ako to vidíme aj na okolitých pôdach na starých haldách, kde je kyslá až silno-kyslá reakcia (Lintnerová et al., 2010).