

SLOVENSKÁ AGENTÚRA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

implementuje aktivitu

AKTIVITA 5.3.3.

WORKSHOP EZ A GEOLOGICKÁ VEREJNOSŤ

STARÝ SMOKOVEC, GRAND HOTEL BELLEVUE, 21. – 23. 11. 2018 A 26. – 28. 11. 2018

Aktivita sa realizuje v rámci národného projektu

Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku.

Projekt je spolufinancovaný z Kohézneho fondu v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia.

Komplexné hodnotenie úložísk ťažobných odpadov a ich vplyvu na životné prostredie s ohľadom na doplnenie a úpravu Smernice MŽP SR č. 1/2015-7. z 28. januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia.

Ľubomír Jurkovič - Peter Šottník

UK v Bratislave, Pri F / Banské odpady s.r.o.

lubomir.jurkovic@uniba.sk peter.sottnik@uniba.sk
banskeodpadyro@gmail.com

Aktivita sa realizuje v rámci národného projektu

Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku.

Projekt je spolufinancovaný z Kohézneho fondu v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia.

ROZDIELNE HODNOTENIE ŤAŽOBNÝCH ODPADOV

**METODICKÝ POKYN č. 1/2012-7 z 27. januára 2012
NA VYPRACOVANIE ANALÝZY RIZIKA ZNEČISTENÉHO ÚZEMIA**

versus

**Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES o
nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu
- prijatá dňa 15. marca 2006, platná od 1. mája 2006,
transpozícia do 1. mája 2008**

APVV – č. VMSP-P-0115-09 „Metodický postup pre komplexný audit odkalísk
obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín“ (2009 – 2011)

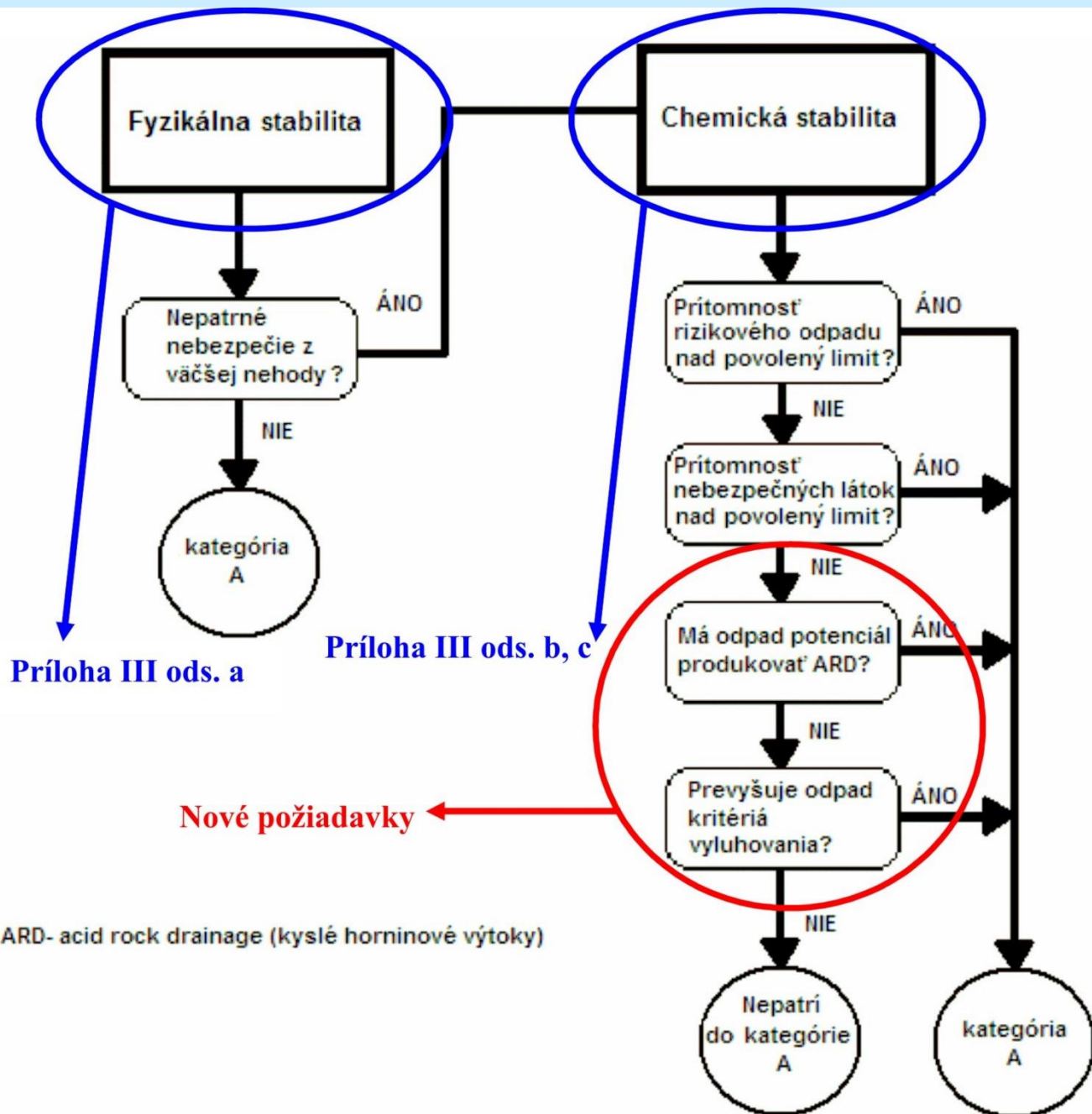
(PRI F UK v BA, EL s.r.o. Spišská Nová Ves)

**ZBIERKA ZÁKONOV Č. 514/2008 ZO 4. NOVEMBRA 2008
O NAKLADANÍ S ODPADOM Z ŤAŽOBNÉHO PRIEMYSLU A O ZMENE A
DOPLNENÍ NIEKTORÝCH ZÁKONOV**

**ROZHODNUTIE KOMISIE z 30. apríla 2009,
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**

**Predpis č. 255/2010 Z. z. Vyhláška Ministerstva životného prostredia
Slovenskej republiky, ktorou sa vykonáva zákon o nakladaní s odpadom z
ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov**

**Zbierka zákonov č. 255/2011z 12. júla 2011,
ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 514/2008 Z. z. o nakladaní
s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov**



OPIS CHARAKTERU, VLASTNOSTI A KATEGÓRIE ODPADU

1 ARCHIVNÝ VÝSKUM, ZBER DOSTUPNÝCH A UŽ EXISTUJÚCICH ÚDAJOV

CHEMICKÁ STABILITA

GEOTECHNICKÁ STABILITA

2 ZARADENIE ODPADU PODĽA KATALÓGU ODPADOV

1 INFORMÁCIE O STAVE POVRCHU A TECHNICKÝCH PRÁČ NA ODKALISKU

2 REPREZENTATÍVNE VZORKOVANIE HRÁDZE, MATERIÁLU A PODĽOŽIA ODKALISKA

3 JE MATERIÁL ODKALISKA NA ZOZNAME INERTNÝCH ODPADOV?

3 GEOTECHNICKÁ STABILITA HRÁDZE A PODĽOŽIA ODKALISKA

4 GEOTECHNICKÁ CHARAKTERISTIKA MATERIÁLU ODKALISKA

4 REPREZENTATÍVNE VZORKOVANIE ODKALISKOVÉHO MATERIÁLU

5 EKOTOXIKOLOGICKÉ TESTY
STANOVENIE pH, EC, EH
TEST VYLÚVATEĽNOSTI
STANOVENIE TOC, BTX, PAU, PCB,
Cu, Pb, Zn, As, Sb, Cd, Hg, Ni, Co, Cr

5 STANOVENIE HLADINY PODZEMNEJ VODY V TELESE ODKALISKA A V PODĽOŽÍ

6 KOMPLETNÝ KLASIFIKAČNÝ ROZBOR

6 JE MATERIÁL ODKALISKA INERTNÝ?

7 STANOVENIE MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ

7 OBSAHUJE ODKALISKO NEBEZPEČNÉ LÁTKY?

8 OEDOMETRICKÉ SKÚŠKY STLAČITELNOSTÍ

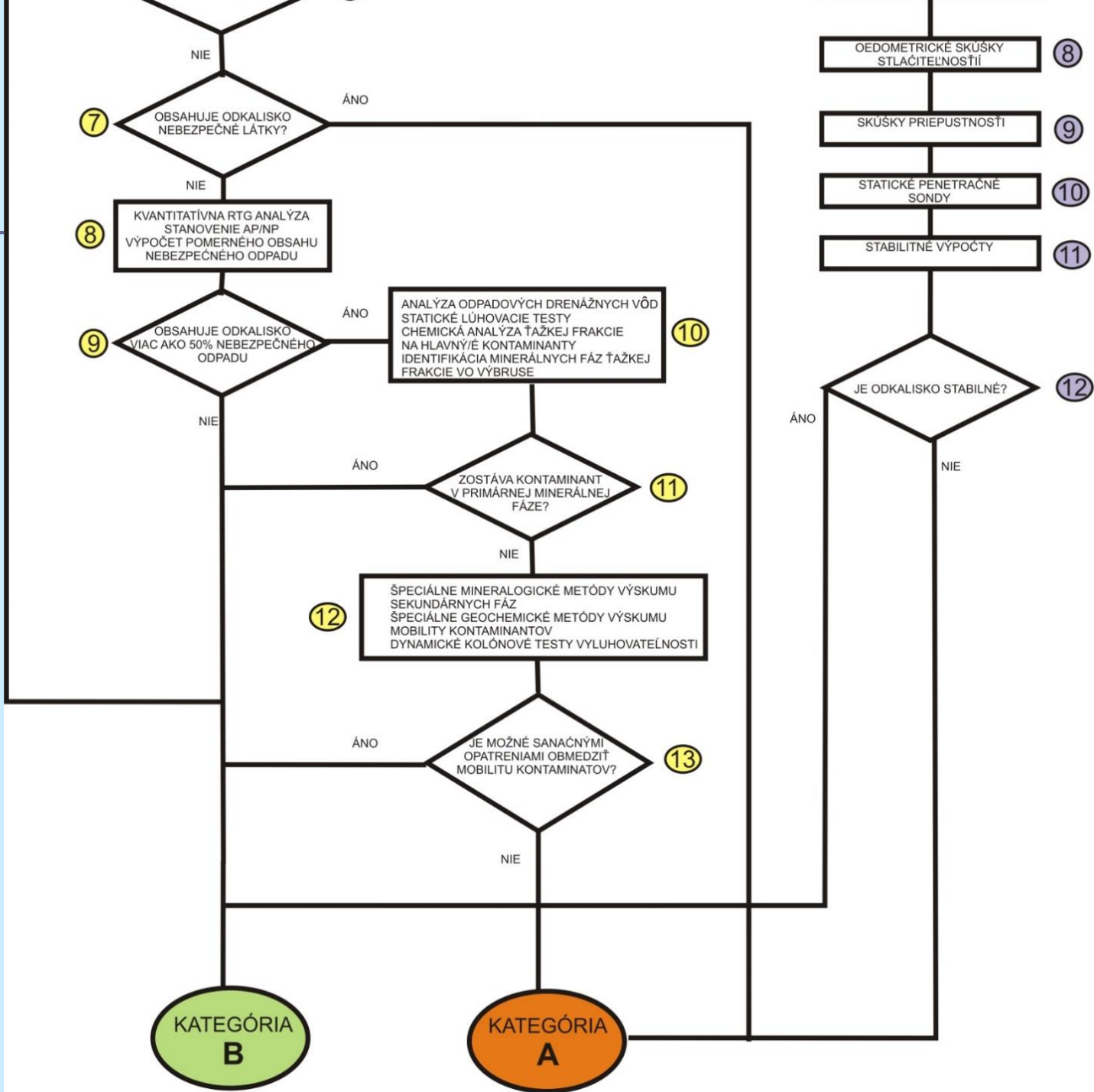
8 KVANTITATÍVNA RTG ANALÝZA
STANOVENIE AP/NP
VÝPOČET POMERNÉHO OBSAHU NEBEZPEČNÉHO ODPADU

9 SKÚŠKY PRIEPUSTNOSTÍ

10 STATICKÉ PENETRAČNÉ SONDY

11 STABILITNÉ VÝPOČTY

9 ANALÝZA ODPADOVÝCH DRENÁŽNYCH VÔD





Podporujeme výskumné aktivity na Slovensku
Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ.

kontakt: milan.koren@tuzvo.sk

Historická ortofotomapa © GEODIS SLOVAKIA, s.r.o., Historické LMS © Topografický ústav Banská Bystrica, Ortofotomapa © EUROSENSE, s.r.o. a GEODIS SLOVAKIA, s.r.o., mapové podklady © Topografický ústav Banská Bystrica, © TU Zvolen

Prvý krok?

ARCHÍVNY VÝSKUM!



Podporujeme výskumné aktivity na Slovensku
Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ.

Historická ortofotomapa © GEODIS SLOVAKIA, s.r.o. Historické LMS © Topografický ústav Banská Bystrica. Ortfofotomapa © EUROSENSE, s.r.o. a GEODIS SLOVAKIA, s.r.o., mapové podklady © Topografický ústav Banská Bystrica. © TU Zvolen

Ďalší krok: IDENTIFIKÁCIA POTENCIÁLNYCH ZDROJOV KONTAMINÁCIE

Primárne zdroje

Výtoky zo štôlní a šácht



Haldy



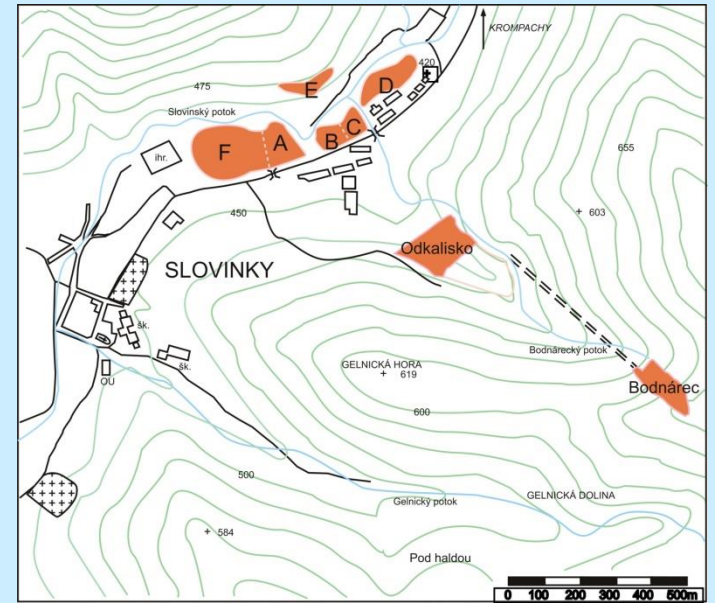
Ďalší krok: IDENTIFIKÁCIA POTENCIÁLNYCH ZDROJOV KONTAMINÁCIE

Odpad po spracovaní nerastných surovín

Odkaliská



Atypické umiestnenie flotačných kalov - SLOVINKY

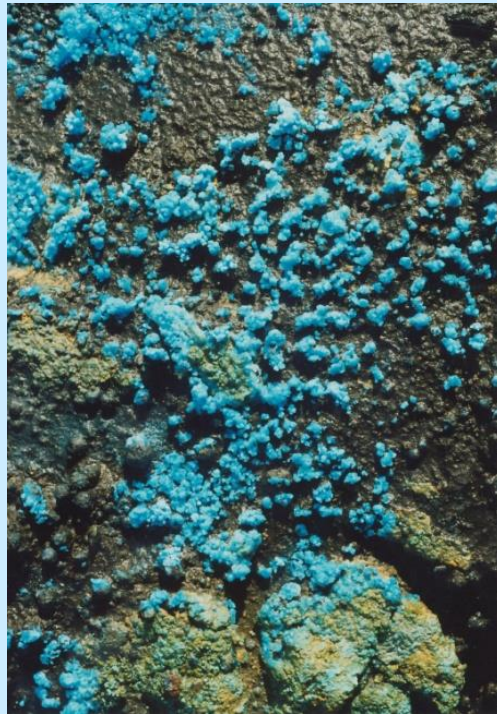


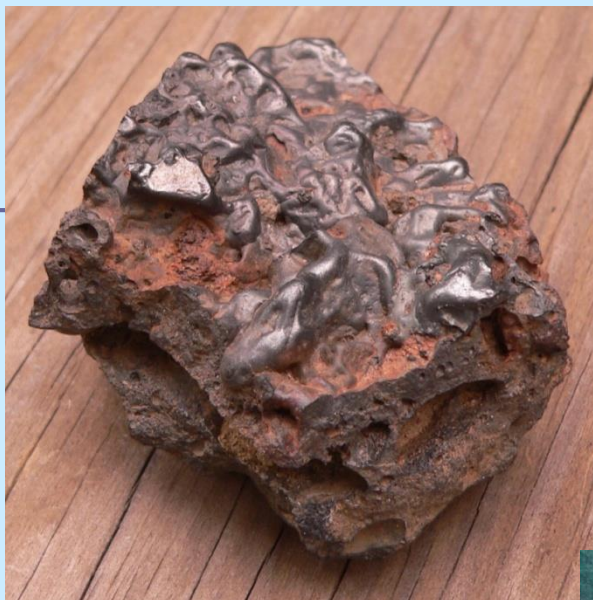


Atypické umiestnenie flotačných kalov MEDZIBROD



Haldy produktov úpravy NS - koncentráty





Haldy strusky



Všetok deponovaný materiál nemusí pochádzať priamo z lokality!!!

Je materiál úložiska na zozname inertných odpadov?

„inertný odpad“ znamená odpad, ktorý **nepodlieha žiadnym významným fyzikálnym, chemickým alebo biologickým zmenám. Inertný odpad sa nerozpustí, nezhorí, ani nebude inak fyzikálne alebo chemicky reagovať, biologicky sa nerozloží**, ani nepriaznivo neovplyvní látky, s ktorými prichádza do styku, takým spôsobom, ktorý by mohol viesť k znečisťovaniu životného prostredia alebo poškodzovaniu zdravia ľudí.

Celková vylúhovateľnosť a obsah znečisťujúcich látok v odpade a ekotoxicita výluhu **musia byť bezvýznamné**, a najmä nesmú ohrozovať kvalitu povrchových a/alebo podzemných vôd;

Rozhodnutie Komisie ES z 30. apríla 2009, ktorým sa dopĺňa definícia inertného odpadu v rámci vykonávania článku 22 ods. 1 písm. f) smernice Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu (Ú. V. EÚ L 110/46, 1. 5. 2009):

Článok 1

Odpad sa považuje za inertný odpad v zmysle článku 3 ods. 3 smernice 2006/21/ES, ak sú krátkodobo aj dlhodobo splnené všetky tieto kritériá:

- a) odpad nepodlieha žiadnemu významnému rozpadu ani rozkladu, prípadne žiadnej inej zmene, prípadne žiadnej inej významnej zmene, ktorá by mohla mať akýkoľvek nežiaduci účinok na životné prostredie alebo na zdravie ľudí,
- b) maximálny obsah sulfidickej síry v odpade je 0,1 %, alebo je maximálny obsah sulfidickej síry v odpade 1 % a jeho koeficient neutralizačného potenciálu, určený ako pomer neutralizačného potenciálu a kyselinotvorného potenciálu určeného na základe statického testu pre EN 15875, je vyšší ako 3,
- c) odpad nepredstavuje riziko samovznietenia a nehorí,
- d) obsah látok v odpade, ktoré by mohli poškodzovať životné prostredie alebo zdravie ľudí, najmä As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V a Zn, a zároveň v akýchkoľvek samostatných jemných časticiach, je dostatočne nízky na to, aby predstavoval bezvýznamné krátkodobé alebo dlhodobé riziko pre ľudí a životné prostredie. Obsah týchto látok je považovaný za dostatočne nízky z hľadiska bezvýznamného rizika pre ľudí a životné prostredie, keď nie sú prekročené vnútroštátne prahové hodnoty pre kontaminované územia, prípadne príslušné vnútroštátne požadované hodnoty.
- e) odpad je v zásade bez látok používaných pri ťažbe alebo spracovaní nerastov, ktoré by mohli poškodiť životné prostredie alebo zdravie ľudí.

•Odpad sa môže považovať za inertný odpad bez špecifického testovania, ak je možné príslušného orgánu uspokojivo preukázať, že sa kritériá stanovené v odseku 1 primerane zohľadnili a splnili na základe existujúcich údajov alebo platných postupov a systémov.

•Členské štáty môžu vypracovať zoznamy odpadových materiálov, ktoré sú považované za inertný odpad v súlade s kritériami uvedenými v odsekoch 1 a 2.

Príloha č. 1 k vyhláške č. 255/2010 Z. z.

Zoznam inertných ťažobných odpadov, pri ktorých sa nevyžaduje špecifické skúšanie

Odpady z ťažby **vyhradených nerastov**

1. Ťažobný odpad z ťažby magnezitu.
2. Ťažobný odpad z ťažby diatomitu, sklárskych a zlievarenských pieskov a bentonitu.
3. Ťažobný odpad z ťažby granitu, granodioritu, dioritu, gabra, paleobazaltu (diabasu), serpentínitu (hadca), dolomitu a vápenca, ak sú blokovo dobývateľné a lešiteľné, a travertínu.
4. Ťažobný odpad z ťažby halloyzitu, kaolínu, keramických a žiaruvzdorných ílov a ílovcov, perlitu a zeolitu.
5. Ťažobný odpad z ťažby vápenca, dolomitu, slieňa, čadiča (bazaltu a alkalického bazaltubazanitu), pokiaľ sú tieto nerasty vhodné na chemicko-technologické spracovanie alebo spracovanie tavením.
6. Ťažobný odpad zložený zo sprievodných hornín slojov uhlia a lignitu.

Odpady z ťažby **nevyhradených nerastov**

1. Ťažobný odpad z ťažby stavebného kameňa vrátane kameňa na hrubú kamenársku výrobu.
2. Ťažobný odpad z ťažby štrkopieskov a pieskov vrátane maltárskych pieskov.
3. Ťažobný odpad z ťažby tehliarskych surovín.
4. Ťažobný odpad z ťažby cementárskych korekčných a prídavných surovín.
5. Ťažobný odpad z ťažby prídavných keramických surovín.

Hodnotenie prípadnej inertnosti materiálu

Celková chemická analýza - Analytická kontrola odpadu

Stanovenie hodnoty pH (aktívne pH v destilovanej vode)

Konduktivita - vodivosť (Ec)

Oxidačno-redukčný potenciál (Eh)

Test vylúhovateľnosti (EN 12457, 2002)

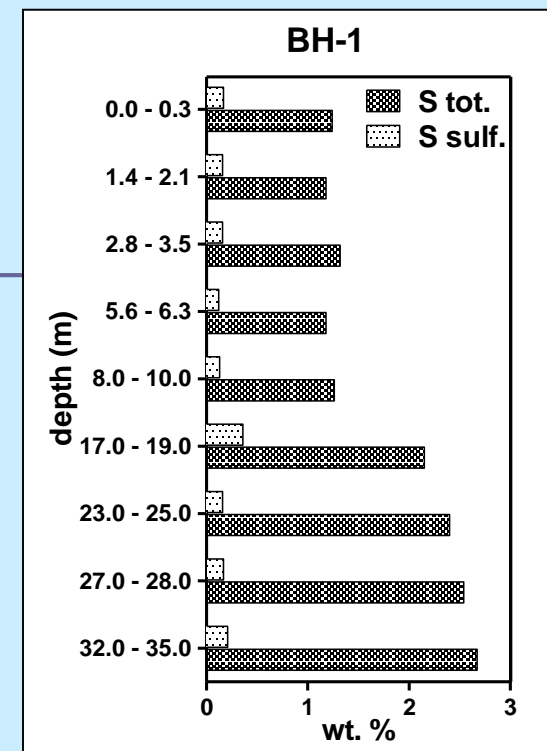
Ekotoxikologické testy (STN 83 8303 "Skúšanie nebezpečných vlastností odpadov – EKOTOXICITA")

Určenie obsahu organických látok (TOC, EN 1744-1, 2010)

Celková chemická analýza

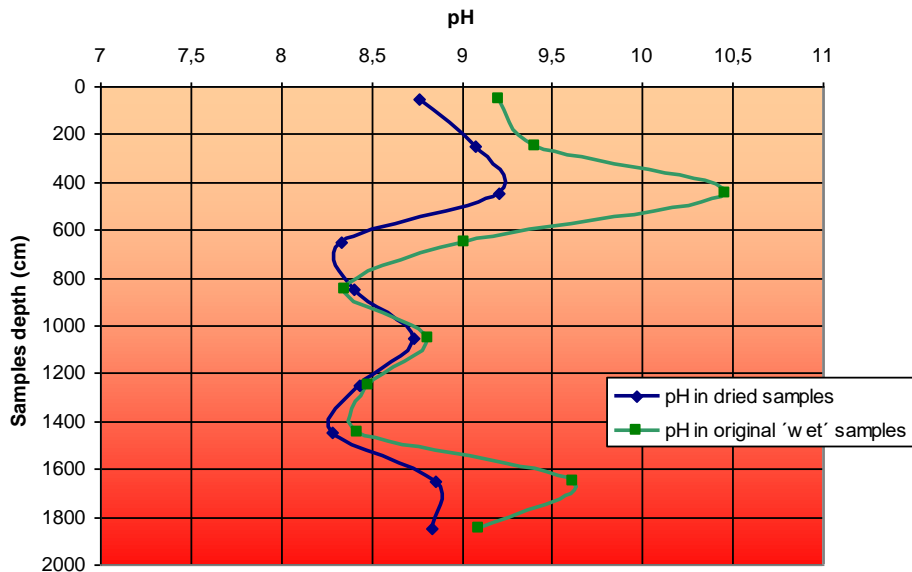


air drying, quartering, homogenization for
chemical analysis of solids



<i>Odkalisko</i>	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Fe	As	Sb	Al	Hg	S
jednotky	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	%
detekčný limit	0,5	0,5	5	0,5	0,5	0,5	0,01	5	0,5	0,01	0,05	0,5
DU1 366-400	16,7	99,2	18	< 0,5	6,3	3,1	1,46	178	761,5	0,39	0,08	< 0,5
DU1 550-600	11,1	97,2	18	< 0,5	7,8	4,3	1,56	284	1527	0,42	0,09	< 0,5
DU1 700-740	16,3	123,5	21	< 0,5	5	3,5	1,34	202	1596	0,42	0,09	< 0,5
DU1 850-900	25,6	188,3	23	0,8	6,9	3,7	1,34	177	1970	0,43	0,1	< 0,5
DU1 1050-1100	24,6	193,8	25	0,5	8,5	3,9	1,47	163	2754	0,46	0,1	< 0,5
DU1 1150-1200	28,6	207,7	23	0,7	8,3	3,8	1,33	167	3462	0,43	0,12	< 0,5
DU3 250-300	9,8	131,4	52	< 0,5	11,4	6,4	1,74	686	1869	0,52	0,14	0,6
DU3 340-370	7,4	64,1	22	< 0,5	3,4	2,7	1,06	230	885,1	0,33	0,08	< 0,5
DU3 450-500	14,9	354,5	45	< 0,5	9,7	5,7	1,95	160	1093	0,65	0,11	< 0,5
DU3 550-600	8,7	129,8	35	< 0,5	5,9	4	1,63	133	557,5	0,49	0,11	< 0,5
DU3 1600-1650	12,5	450,7	17	< 0,5	10,4	5,4	1,94	323	683,6	0,51	0,16	0,7

Comparison 1 - pH *in water* in dried and original "wet" samples



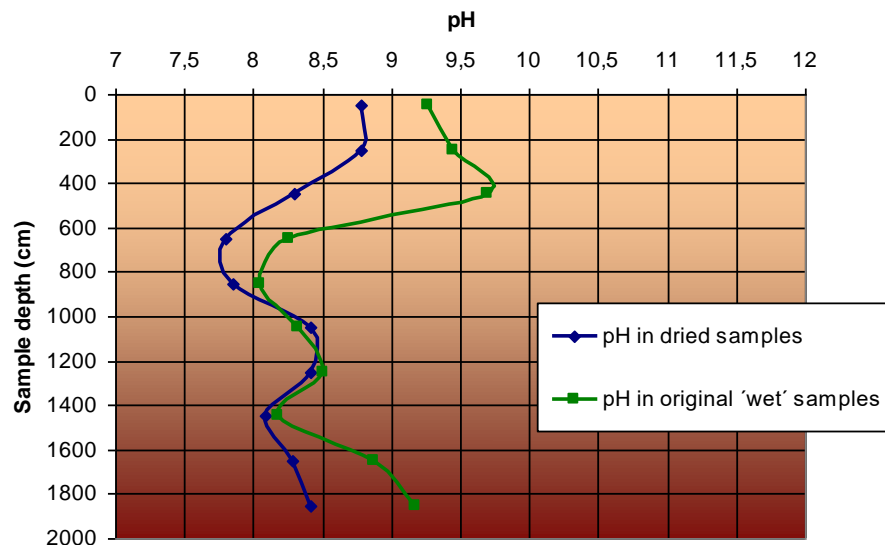
Stanovenie hodnoty pH

SLO-1

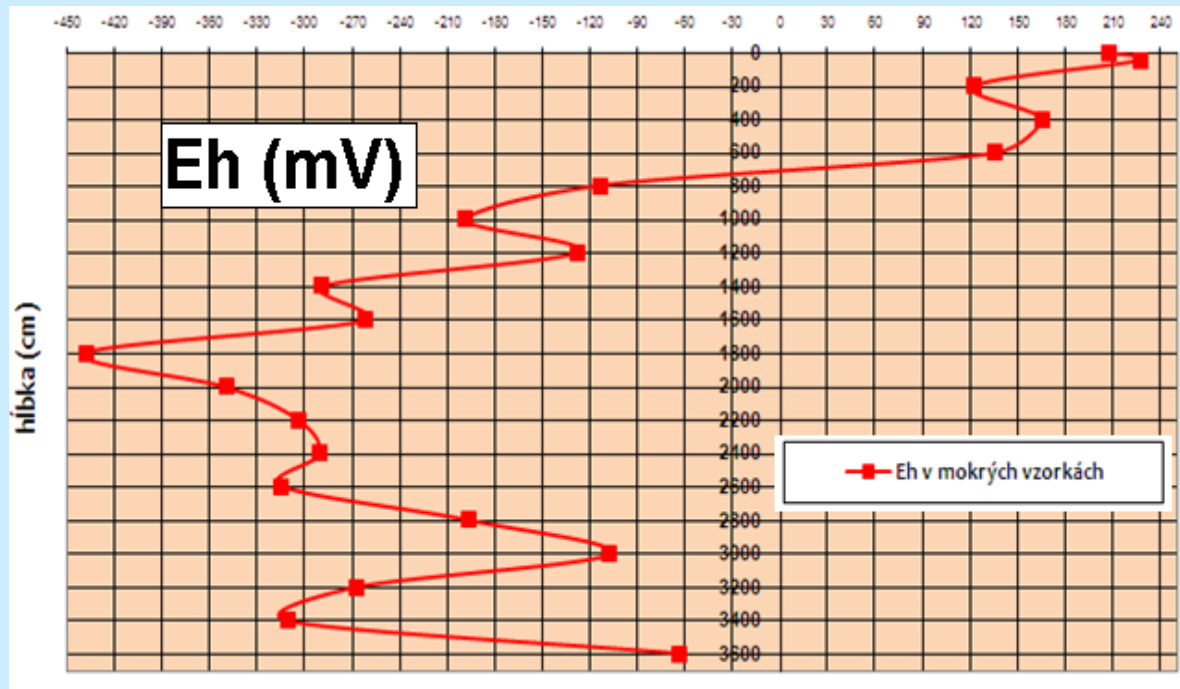
Kategoríe hodnôt pH (Čurlík, Ševčík, 1999).

Kategória	pH/H ₂ O
ultra kyslá	< 3,5
extrémne kyslá	3,6 - 4,4
veľmi silne kyslé	4,5 - 5,0
silne kyslá	5,1 - 5,5
stredne kyslá	5,6 - 6,0
slabo kyslá	6,1 - 6,5
neutrálna	6,6 - 7,3
slabo alkalická	7,4 - 7,8
stredne alkalická	7,9 - 8,4
silne alkalická	8,5 - 9,0
veľmi silne alkalická	> 9,0

Comparison 2 - pH *in KCl* in dried and original "wet" samples



Redox potential (Eh)



Test vylúhovateľnosti

CHARAKTERIZÁCIA ODPADOV – VYLÚHOVANIE OVEROVACIA SKÚŠKA NA VYLÚHOVANIE ZRNITÝCH ODPADOV A KALOV (EN 12457 2002)

-pomocou laboratórneho multirotátora sa premiešava pevná vzorka antropogénneho sedimentu s určitým objemom filtrovanej destilovanej vody

Pracovný postup

- použitý pomer destilovanej vody a antropogénneho sedimentu je 10:1, pri veľkosti častíc hodnoteného sedimentu menej ako 4 mm (napr. 50 ml vody, 5g vzorky),
- miešať 24 hodín, pri laboratórnej teplote (22 ± 2 °C), počet výkyvov 30/min. (uhol vychýlenia 90°),
- po extrakcii je vodný roztok od pevnej fázy oddelený centrifugáciou (3000 otáčok/min.) po dobu 15 minút,
- získaný vodný výluh sa pomocou vákuovej pumpy prefiltruje cez filtračný papier s vhodnou veľkosťou pórov (0,4 μ m),
- vo vodných výluhoch sa štandardnými analytickými metódami stanovujú koncentrácie sledovaných chemických prvkov a taktiež hodnoty pH a EC.

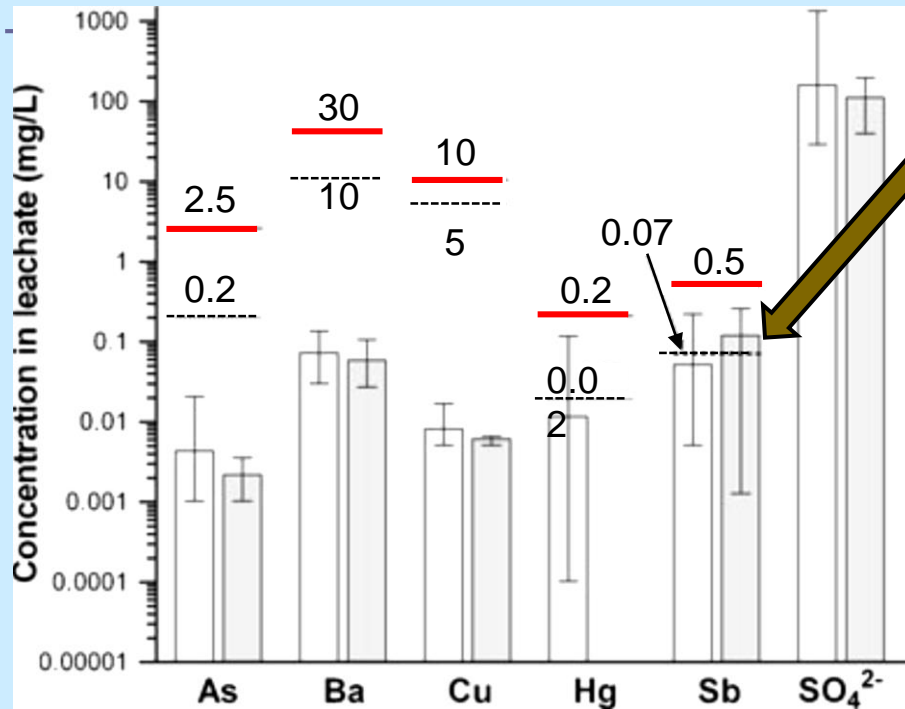
Limitné hodnoty pre hodnotenie odkaliskového sedimentu (odpadu), zaradenie medzi inertný odpad, nie nebezpečný odpad a nebezpečný odpad (2003/33/ES).

Ukazovateľ/ parameter	Inertný odpad	Nie nebezpečný odpad	Nebezpečný odpad
	v mg.kg ⁻¹ sušiny	v mg.kg ⁻¹ sušiny	v mg.kg ⁻¹ sušiny
As	0,5	2	25
Ba	20	100	300
Cd	0,04	1	5
Cr celkový	0,5	10	70
Cu	2	50	100
Hg	0,01	0,2	2
Mo	0,5	10	30
Ni	0,4	10	40
Pb	0,5	10	50
Sb	0,06	0,7	5
Se	0,1	0,5	7
Zn	4	50	200
chloridy	800	15 000	25 000
fluoridy	10	150	500
sírany	1 000	20 000	50 000
fenolový index	1	-	-
DOC	500	800	1 000
TDS	4 000	60 000*	100 000*

Water soluble portion of PTEs and SO₄²⁻

EN 12457

24 hours in deionised water



----- non-hazardous wastes
----- hazardous wastes □ BH-1 □ BH-3

Sb concentrations for 3(BH-1), 6 (BH-3) tailings samples were above the limit value for non-hazardous waste (0.07 mg/l)

Hg concentration for one sample of borehole BH-1 exceeded the limit for non-hazardous waste (0.02 mg/l)

Limit concentrations according to Van Gerven et al., (2005); 2003/33/ES

Tailings can be considered as **non-hazardous wastes**

Sb, As more soluble than **Cu, Hg** caused by neutral pH conditions, **Sb > As**

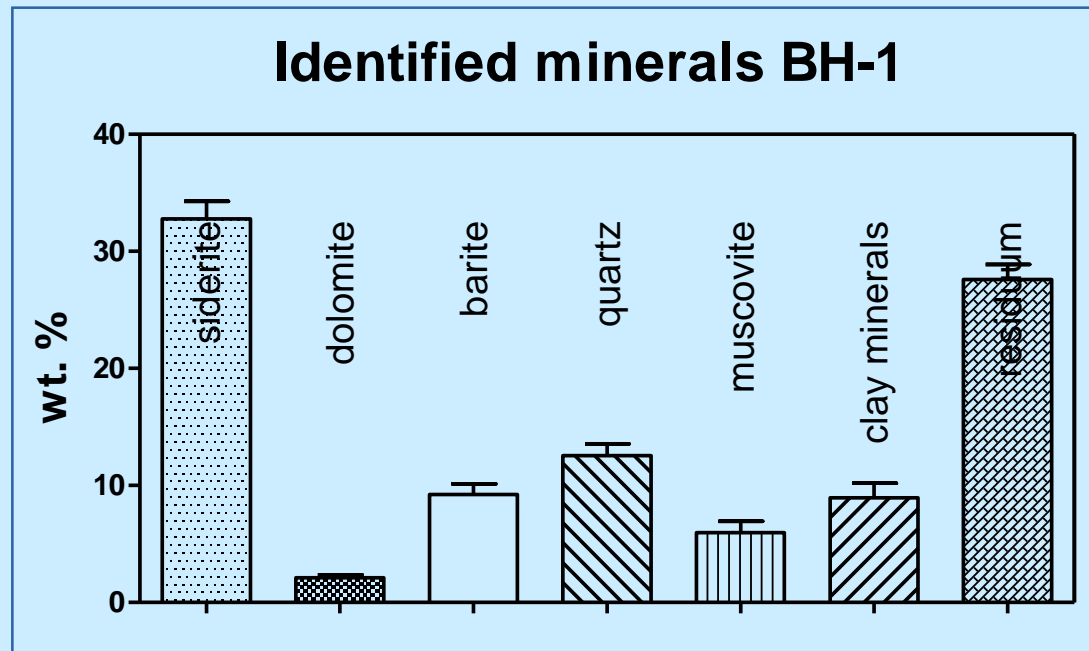
Contains maining waste dangerous substances?

Directive 67/548/EHS



Doplňujúce kroky pre stanovenie základnej charakteristiky ťažobného odpadu

Kvantitatívna XRD mineralogická analýza (s použitím vnútorného štandardu) - vyhodnotenie a spresnenie využitím na to určených softwearov



Chalcopyrite $[\text{CuFeS}_2]$ > pyrite $[\text{FeS}_2]$ > tetrahedrite $[(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}]$ >
arsenopyrite $[\text{FeAsS}]$

Čistý neutralizačný potenciál (Net Neutralisation Potential, NNP)

Čistý neutralizačný potenciál (Net Neutralisation Potential, NNP) materiálu odkaliska sa numericky vypočíta z údajov:

$$\mathbf{NNP = NP - APP} \quad \text{kde,}$$

- a) acidifikačný potenciál – APP (Acid Production Potential)
- b) neutralizačného potenciálu – NP (Neutralisation Potential)

Hodnotenie získaných hodnôt NNP je vhodné interpretovať podľa metodiky navrhutej Lapakko (1993), nakoľko hodnoty NNP vhodne zaraduje do troch kategórií:

- hodnoty NNP nižšie ako -20 (kg CaCO₃/t) dokumentujú tvorbu kyslosti
- hodnoty NNP vyššie ako +20 (kg CaCO₃/t) materiál nie je schopný tvoriť kyslosť
- hodnoty NNP v rozmedzí -20 až +20 (kg CaCO₃/t) je ťažké priamo rozhodnúť do akej miery materiál bude/nebude tvoriť kyslosť. (Jedná sa o tzv. hodnoty neistoty).

Acidifikačný potenciál (APP)

$$\text{AP} = 31.25 * \%S$$

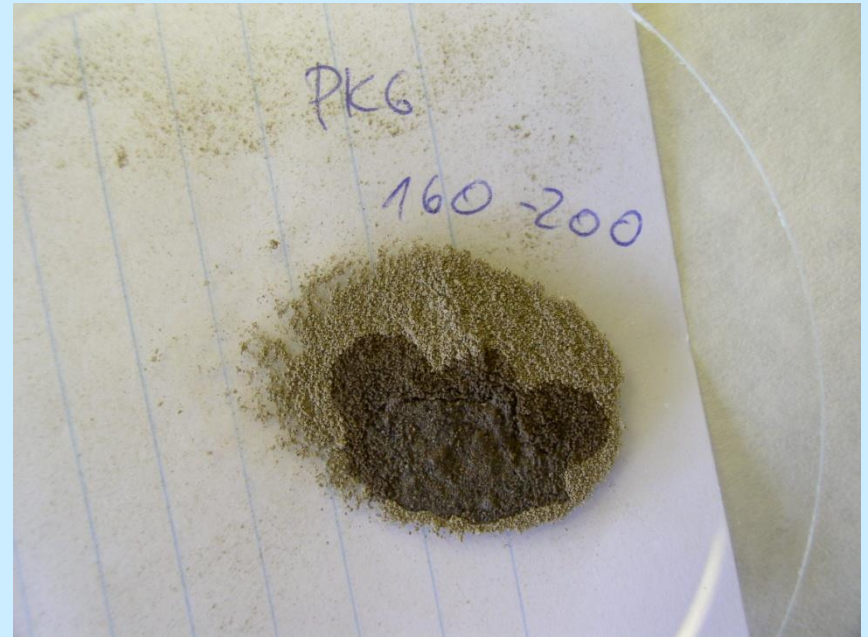
za predpokladu, že 1 M pyritu vytvorí 2 M kyseliny sírovej. APP sa vyjadruje v tonách ako množstvo kyseliny na tonu materiálu.

- je potrebné overiť predpoklad, či obsah celkovej síry vo vzorke je zhodný s obsahom sulfidickej síry.
- pre presnejšie určenie APP je potrebné do vzorca dosadiť hodnotu analyticky stanovenej sulfidickej síry

Laboratórne stanovenie: Aktívna tvorba kyslosti

Neutralization potential (NP)

Sobek et al. (1978)



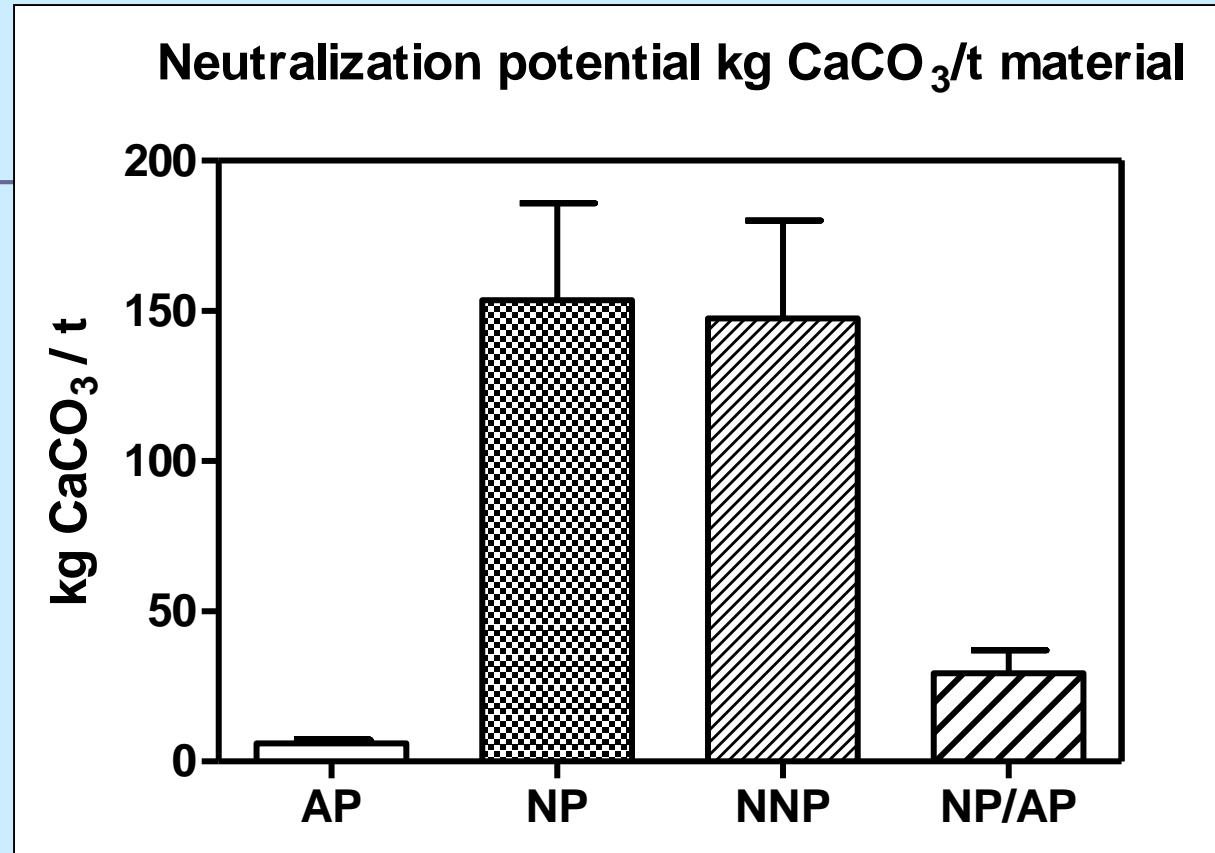
Fizz rating (reakcia)	HCl (ml)	HCl (molalita)
no reaction	20	0,1
slightly	40	0,1
middle	40	0,5
strong	50	0,5



- 60 mesh (0.24 mm) sample
- add HCl as indicated by fizz test, boil one minute than cool
- titration endpt pH 7.0

NP/AP ratio > 3

Tailings can be considered as **inert wastes**



- EU legislation (2009/359/ES) has defined waste shall be inert in case the waste has a maximum content:

max. sulf. S 0.1 %, or

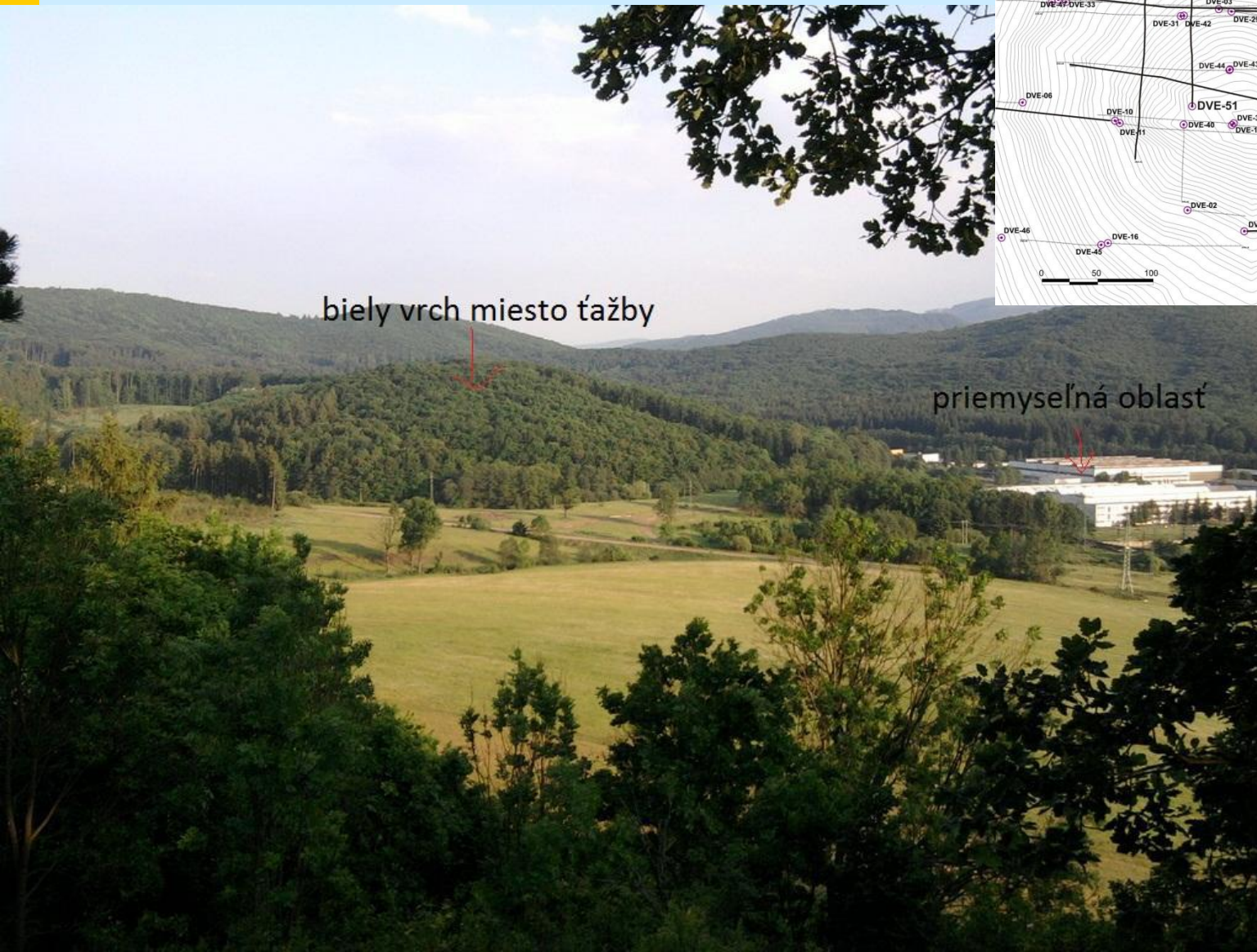
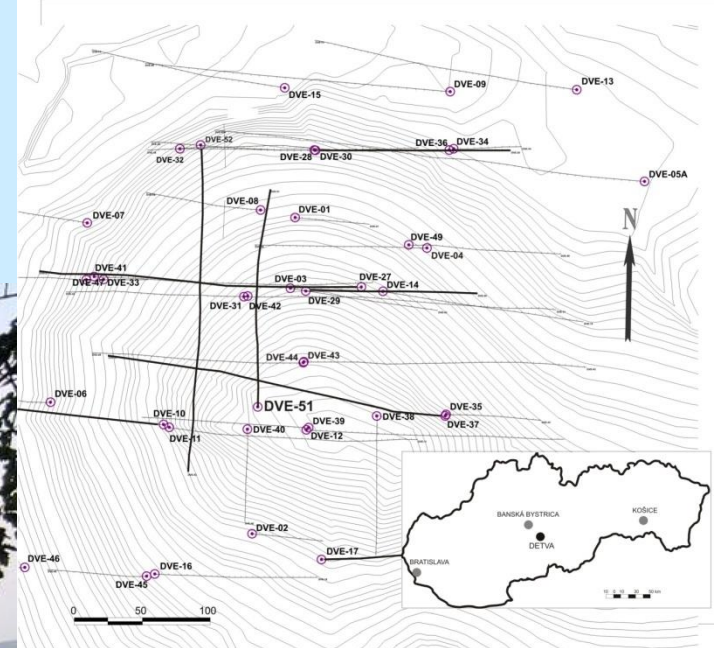
S sulf. max. 0.36 wt. %

sulf. S 1 % and **NP/AP ratio > 3**

NP/AP ratio

6.7 – 63.9

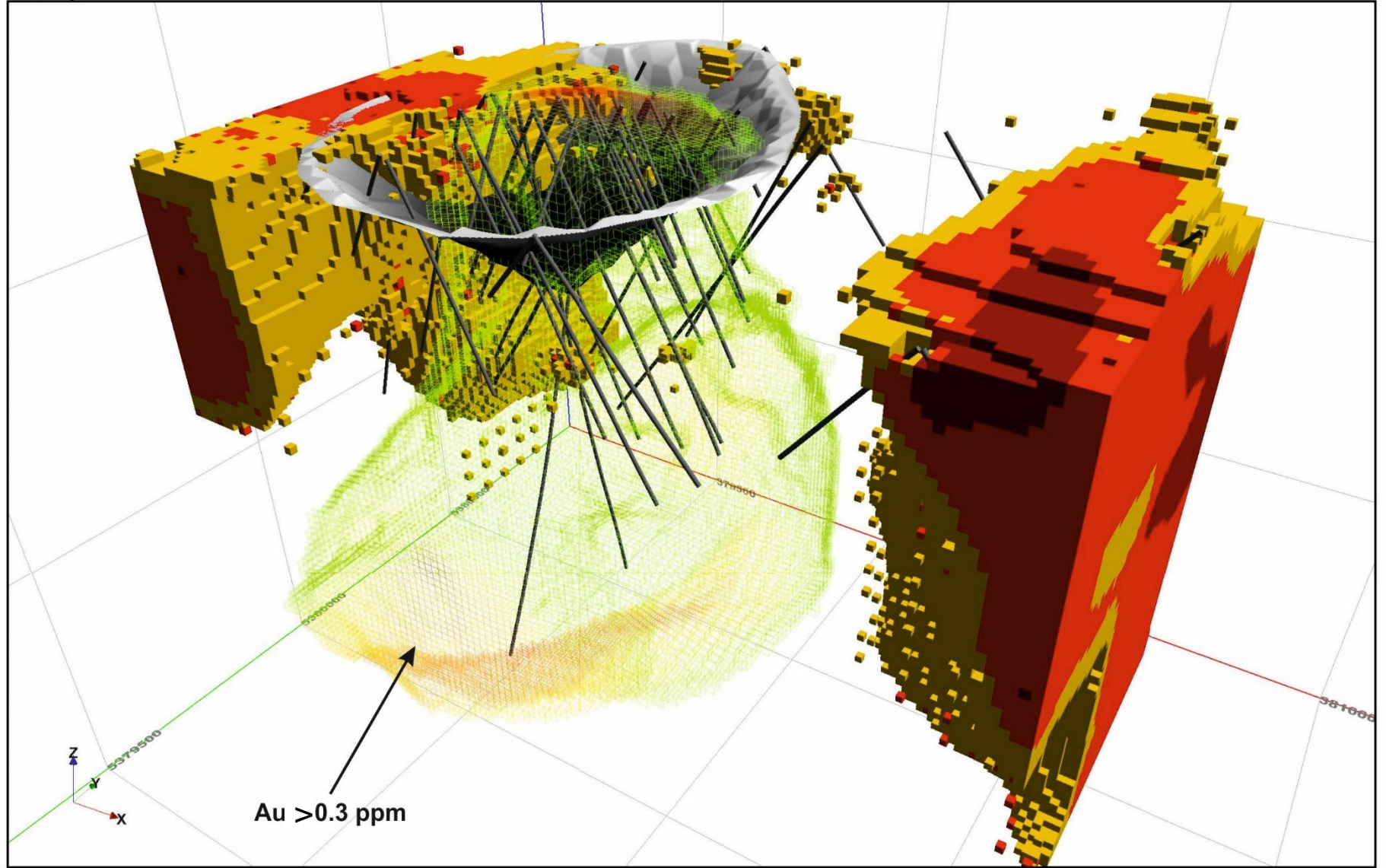
Detva – Biely vrch potential Au porphyric deposit



biely vrch miesto ťažby

priemyselná oblasť

3D Map



Element	Average	Maximum
Ag	0,5 ppm	50,2 ppm
Cu	0,01 %	0,33 %
Zn	0,01 %	1 %
Pb	0,01 %	1 %
Mo	10,6	0,17 %
Fe	4,39 %	28 %
S	0,43 %	8,3 %
As	20 ppm	940 ppm
Bi	0,42 ppm	376 ppm
Cd	0,93 ppm	387 ppm
Cr	7,64 ppm	402 ppm
Ni	2,37 ppm	380 ppm
Sb	5 ppm	46 ppm
Au	0,45 ppm	45,2 ppm

DVE-51	NP	AP	NNP	S (%)
14,3	0	4,0625	-4,0625	0,13
14,3	0	4,0625	-4,0625	0,13
71,5	0	1,5625	-1,5625	0,05
71,5	0	1,5625	-1,5625	0,05
184	0	33,43	-33,43	1,04
184	0	33,43	-33,43	1,04
215,9	15,25	1,875	13,375	0,06
215,9	16,325	1,875	14,45	0,06
349,8	9,257	2,1875	7,0695	0,07
349,8	9,257	2,1875	7,0695	0,07
488,4	0	0,625	-0,625	0,02
488,4	0	0,625	-0,625	0,02
654,9	1,125	0,3125	0,8125	0,01
654,9	4,925	0,3125	4,6125	0,01
761,3	3,375	0,3125	3,0625	0,01
761,3	0	0,3125	-0,3125	0,01

ROZHODNUTIE KOMISIE z 30.9.2009 o stanovení kritérií na klasifikáciu zariadení na nakladanie s odpadmi v súlade s prílohou III smernice Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu:

Článok 7

Limit uvedený v druhej zarážke prílohy III k smernici 2006/21/ES sa stanoví ako **pomer** hmotnosti sušiny **všetkého odpadu klasifikovaného ako nebezpečný a (všetkého) odpadu**, ktorého prítomnosť sa predpokladá v zariadení na konci plánovanej doby prevádzky.

Ak pomer **presahuje 50 %**, zariadenie sa **zaradí do kategórie A**.

Ak pomer je **v rozmedzí 5 % až 50 %**, zariadenie sa **zaradí do kategórie A**.

Zariadenie sa však **nesmie zaradiť do kategórie A, ak je to odôvodnené** na základe hodnotenia rizík na konkrétnom mieste s osobitným zameraním na účinky nebezpečného odpadu, ktoré sa vykoná v rámci klasifikácie založenej na následkoch zlyhania v dôsledku porušenia celistvosti alebo nesprávneho prevádzkovania, a preukázania, že zariadenie by nemalo byť zaradené do kategórie A na základe obsahu nebezpečnej látky.

Ak pomer uvedený v odseku 1 **je menší ako 5 %**, potom sa zariadenie na základe obsahu nebezpečnej látky **nezaradí do kategórie A**.

Doplňujúce hodnotenie

Analýza odpadových drenážnych vôd

Metóda charakterizácie toxicity vylúhovaním - Statické lúhovacie testy - EPA, 1994: *Acid mine drainage prediction. Technical document, EPA, Washington D.C., 48pp.*

Chemická analýza ťažkej frakcie na hlavný/é kontaminanty

Identifikácia minerálnych fáz ťažkej frakcie vo výbruse



Zostáva kontaminant v primárnej minerálnej fáze?

Špeciálne mineralogické metódy výskumu sekundárnych fáz

Špeciálne geochemické metódy výskumu mobility kontaminantov

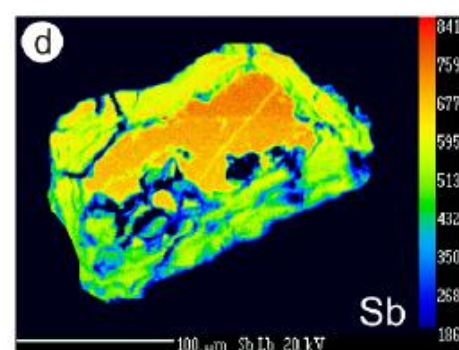
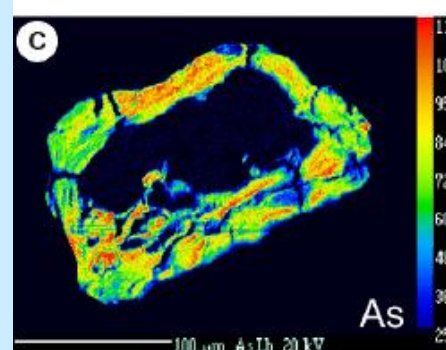
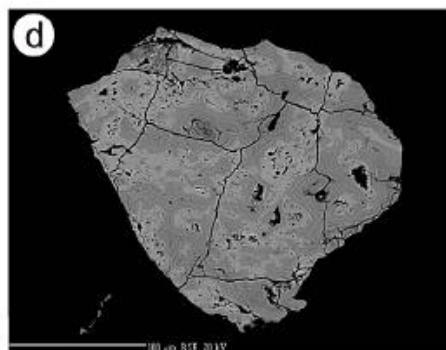
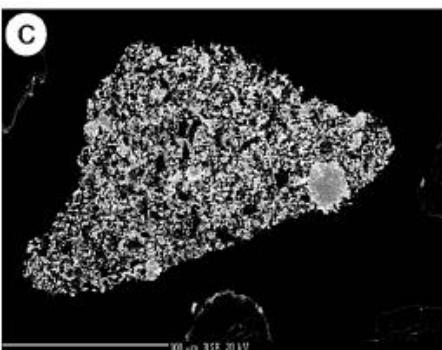
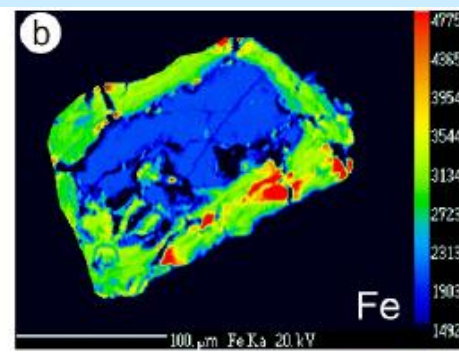
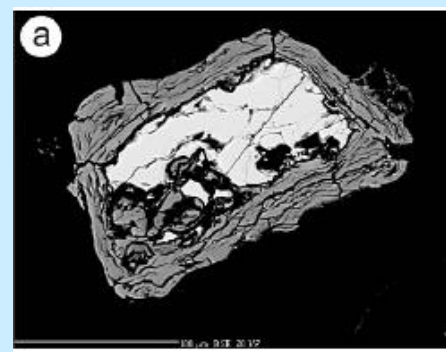
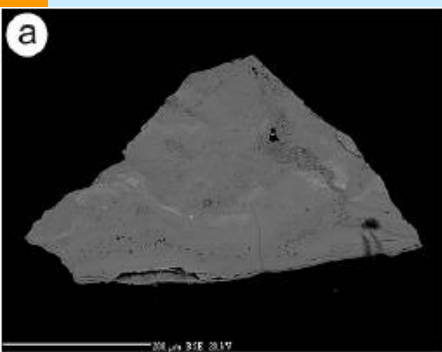
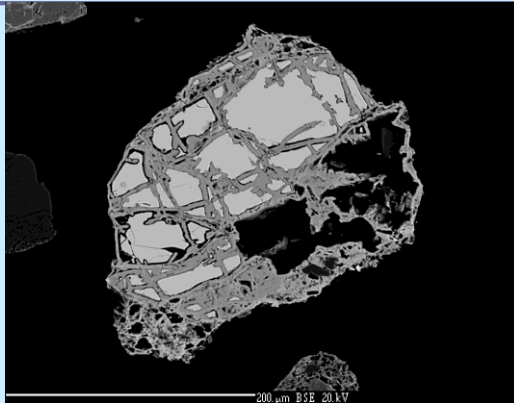
Sekvenčné extrakčné metódy

Dynamické kolónové testy vyluhovateľnosti

Kinetické testy, Humidity Cell Test (HCT), Kolónové experimenty

Chemická analýza ťažkej frakcie na hlavný/é kontaminanty

Identifikácia minerálnych fáz ťažkej frakcie vo výbruse



Šírenie znečistenia – lokality po ťažbe nerastných surovín

- kontaminácia sa šíri v rozpustenej forme vo vode (v závislosti hlavne od pH a Eh)
- pri zmenách pH a Eh (miešanie s povrchovými vodami, výtok banských vôd z podzemia do oxidačných podmienok) prichádza k vyvráždaniu pevných fáz (predovšetkým oxyhydroxidov Fe)
- veľmi jemné častice transportované na veľké vzdialenosti – kontaminácia riečnych a jazerných sedimentov – remobilizácia potenciálne toxických prvkov
- pri analýze vôd sú odfiltrované, nie sú analyzované, nie je možné ich v rámci AR hodnotiť

Suspenzie - filtrácia



veľkoobjemová filtrácia
nad $1 \mu\text{m}$



filtrácia nad $0.45 \mu\text{m}$



Chemické analýzy suspenzií a stream sedimentov - metodika

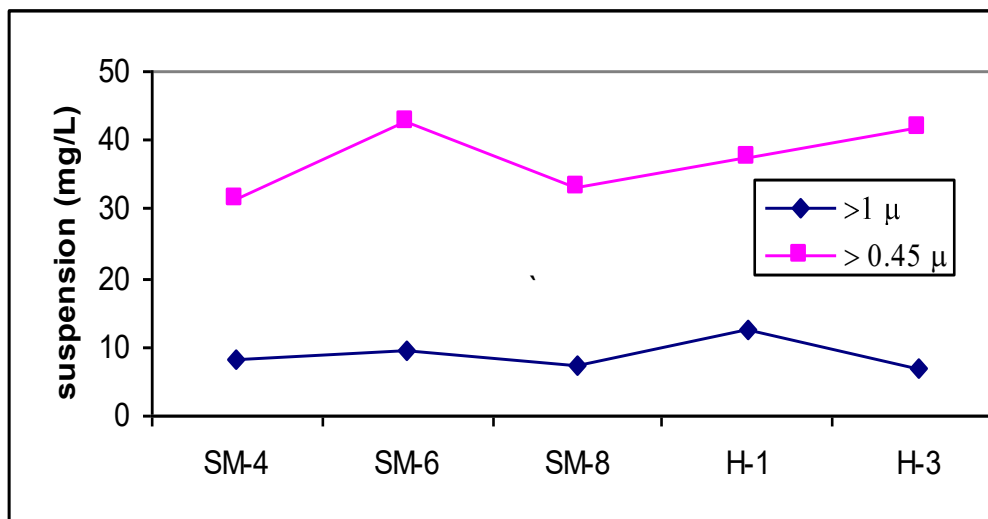
vysušené pri 60 °C a zvážené
suspenzie zachytené na 0,45 µm filtri rozložené v
koncentrovanej HNO₃ - dve hodiny pri teplote do 95 °C

stanovenie: Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Pb, As.

Nerozpustená časť po vysušení pri 105 °C zvážená

Zrnitostné zloženie

	nad 1 μm	1 až 0,45 μm	1+2 spolu	nad 0,45 μm
SM-4	8.22	23.7	31.92	31.3
SM-6	9.4	32.5	41.85	42.5
SM-8	7.5	27.6	35.1	33.3
H-1	12.34	17.5	29.84	37.55
H-3	7.02	11.8	18.86	42



Chemické zloženie suspenzií

		SM-1	SM-4	SM-6	SM-8	H-0	H-1
Fe	%	5.26	12.99	16.34	17.61	8.43	14.6
Al	%	1.96	7.96	8.68	6.36	3.71	3.76
As	mg/kg	112	142	251	135	124	103
Pb	mg/kg	196	171	163	166	150	106
Zn	mg/kg	1026	512	798	1235	1079	1979
Cu	mg/kg	592	1818	2157	2407	665	1856
Mg	mg/kg	6854	6261	4812	4738	18089	4778
Ca	mg/kg	16990	9531	12217	5306	33924	19101
K	mg/kg	11662	2638	1938	2366	8613	5942
Na	mg/kg	7997	2759	2755	2136	9549	8582
Mn	mg/kg	2536	940	769	819	5379	1439
number of samples		2	3	4	4	2	3



Prepočet – transport v bode SM-8

priemerný prietok - 1 m³/s (5 m³/s)

priemerný obsah suspenzií - 30mg/l

priemerné zloženie suspenzií - 10.79 % Fe, 0.136 % Cu a 0.055 % Zn,

potok transportuje v dolnom toku denne

2 590 kg suspenzií

obsahujúcich 280 kg Fe, 3.54 kg Cu a 1.44 kg Zn.

a zároveň

238.5 kg Fe, 13.05 Zn a 1.99 kg Cu v rozpustenej forme

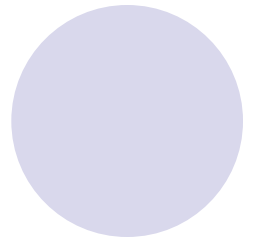
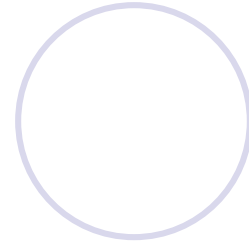
(na základe analýz vôd)



SM9

**sútok potoka
Smolník s
Hnilcom**

***Vplyv potoka Smolník na riek
Hnilec sa dá sledovať na veľkú
vzdialenosť od sútoku a ovplyvňuje
sedimenty nádrže Ružín.***



Oxyhydroxidy železa

- ▶ železné oxidy, hydroxidy a oxyhydroxidy pozostávajú z Fe^{2+} a Fe^{3+} kationov a aniónov O^{2-} alebo OH^-
- ▶ goethit, ferrihydrit, jarosit a schwertmannit
- ▶ oxyhydroxidy železa sa tvoria najmä v tesnom okolí baní a odkalísk
- ▶ sorbujú potenciálne toxické prvky
- ▶ finančne výhodné riešenie, pre dlhodobé banské problémy
- ▶ veľký špecifický povrch zlúčenín Fe a ich chemická povrchová reaktivnosť
- ▶ **max As 34 000 mg/kg, Sb 6 100 mg/kg**



Kvantifikácia vznikajúcich Fe okrov

- 100 l Sud : 4,28g
- 5 l/s priemerný výtok z Agnes
→ 18,5 kg /deň
- Za rok: 6 752,5 kg okrov
a 28 kg Sb resp. 68 kg As ročne

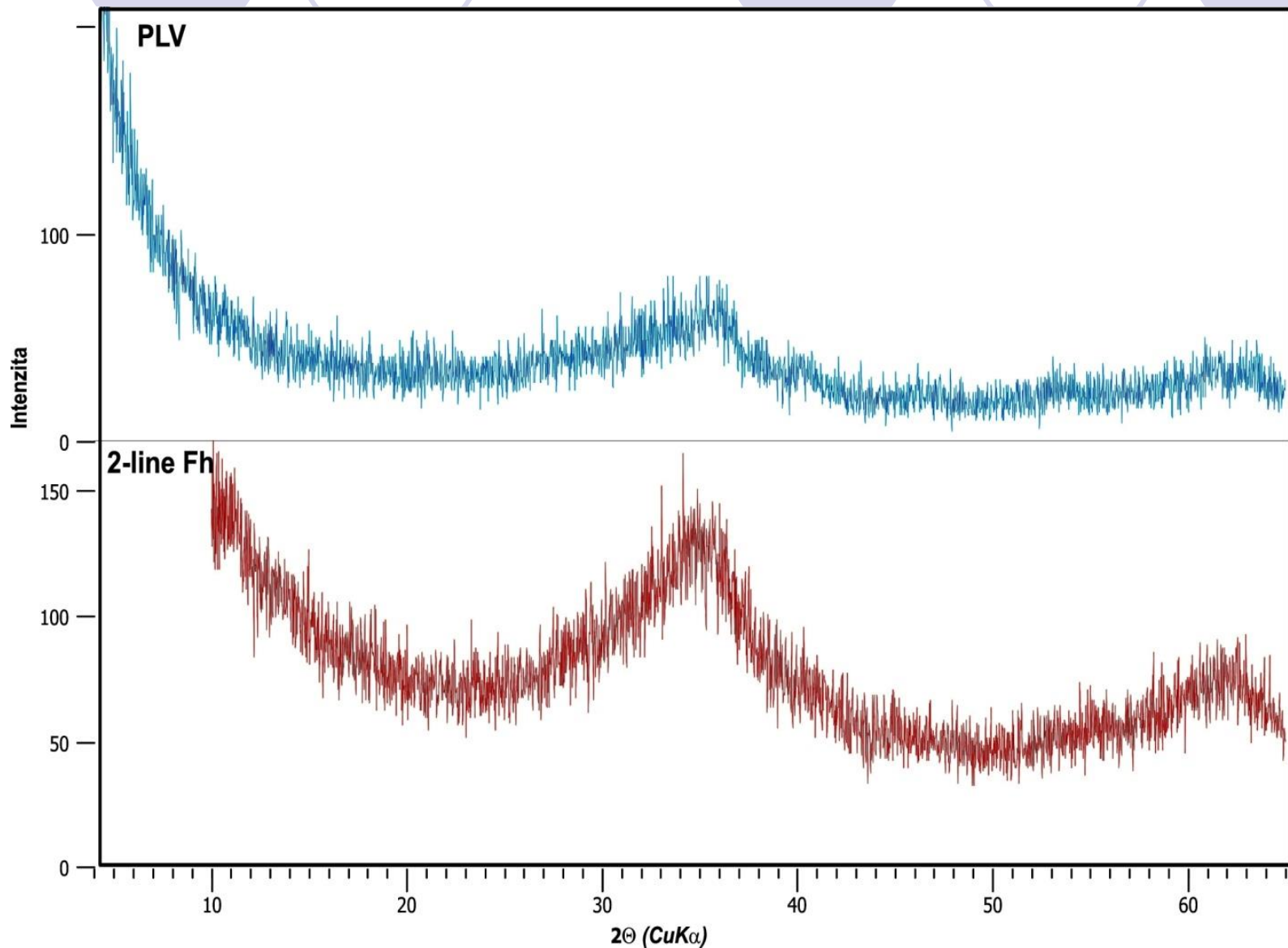


Experiment č. 2: filtrácia banskej vody s
s aeráciou aj bez 9,5 l

- 6 násobné množstvo zrazenín po 72
hodinách prevzdušňovania
- Ročne až 8 830 kg – aerácia a filtrácia

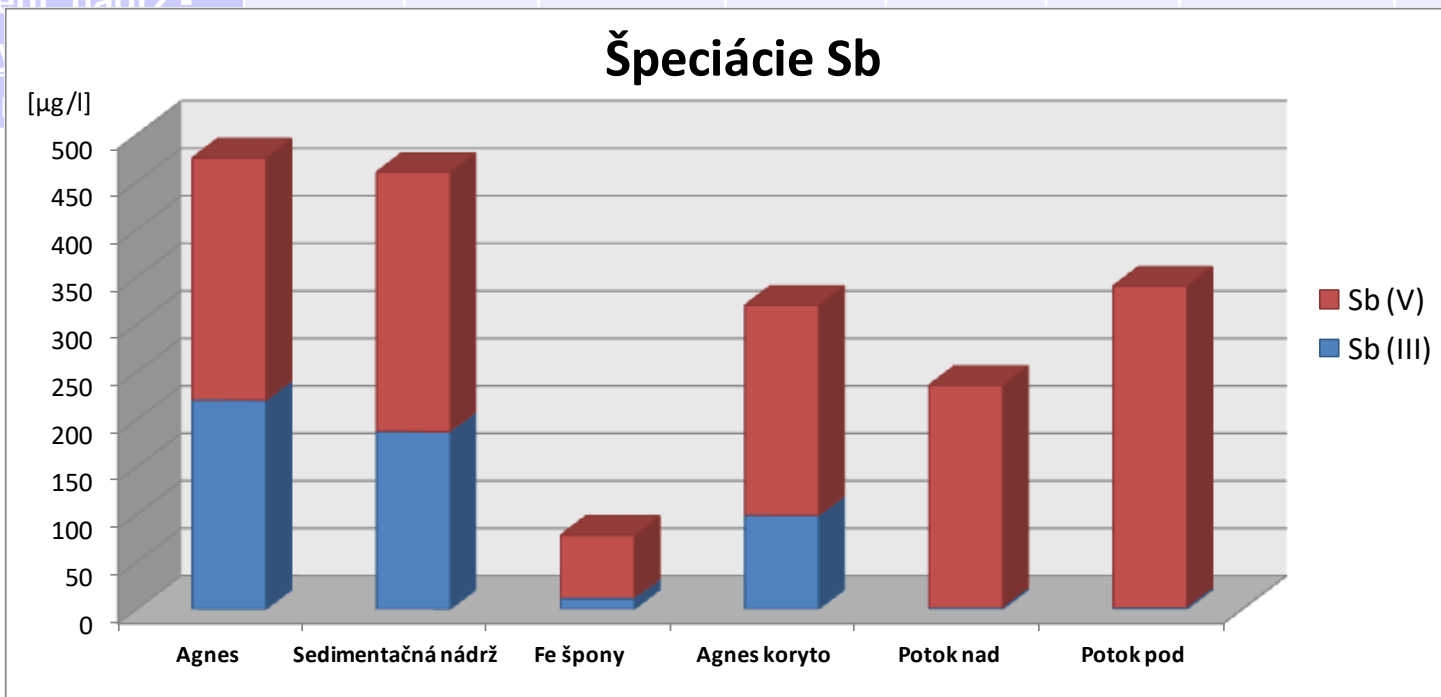


Porovnanie rtg. záznamu vysedimentovaných oxyhydroxidov (PLV) a syntetického ferrihydritu



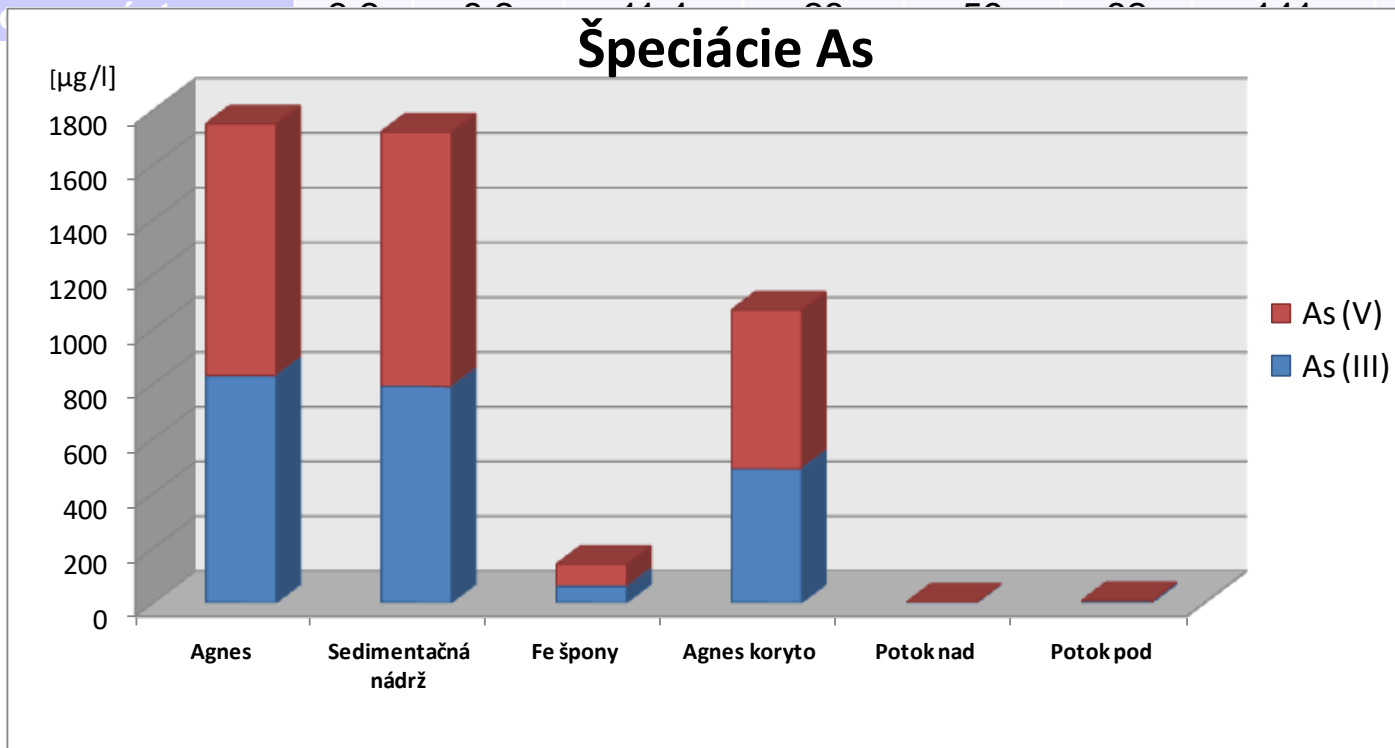
Špeciácia Sb

Dátum/špécia	19.10.2015				27.2.2018			
	Sb (III)	Sb (V)	Sb(celk.)	Sb (III)	Sb (III)	Sb (V)	Sb (celk.)	Sb (III)
Odborné miesto	µg/l	µg/l	µg/l	%	µg/l	µg/l	µg/l	%
Agnes (SP-2)	19,8	134	154	13	220	255	475	46
Agnes koryto (AK-1)	-	-	-	-	99	221	320	31
Potok nad baňou (SP-3)	0	592	592	0	0,8	235	236	0,3
Potok pod baňou (SP-4)	0	452	452	0	1,2	339	340	0,4
Sediment nádrž -								41
Fe špony								14



Špeciácia As

Dátum / špeciácia	19.10.2015				27.2.2018			
	As (III)	As (V)	As (celk.)	As (III)	As (III)	As (V)	As (celk.)	As (III)
Odborné miesto	µg/l	µg/l	µg/l	%	µg/l	µg/l	µg/l	%
Agnes (SP-2)	958	0	958	100	830	920	1750	47
Agnes koryto (AK-1)	-	-	-	-	490	580	1070	46
Potok nad baňou (SP-3)	2,2	3	5,2	42	0,4	2,2	2,6	15
Potok pod baňou (SP-4)	2,8	5,5	8,3	34	1,5	7	8,5	18
Sediment. nádrž - výstup	289	0	289	100	790	930	1720	46
Fe špony	0	0	0	0	50	0	50	42



SANAČNÉ TECHNOLOGIE PRE LOKALITY PO BANSKEJ ČINNOSTI

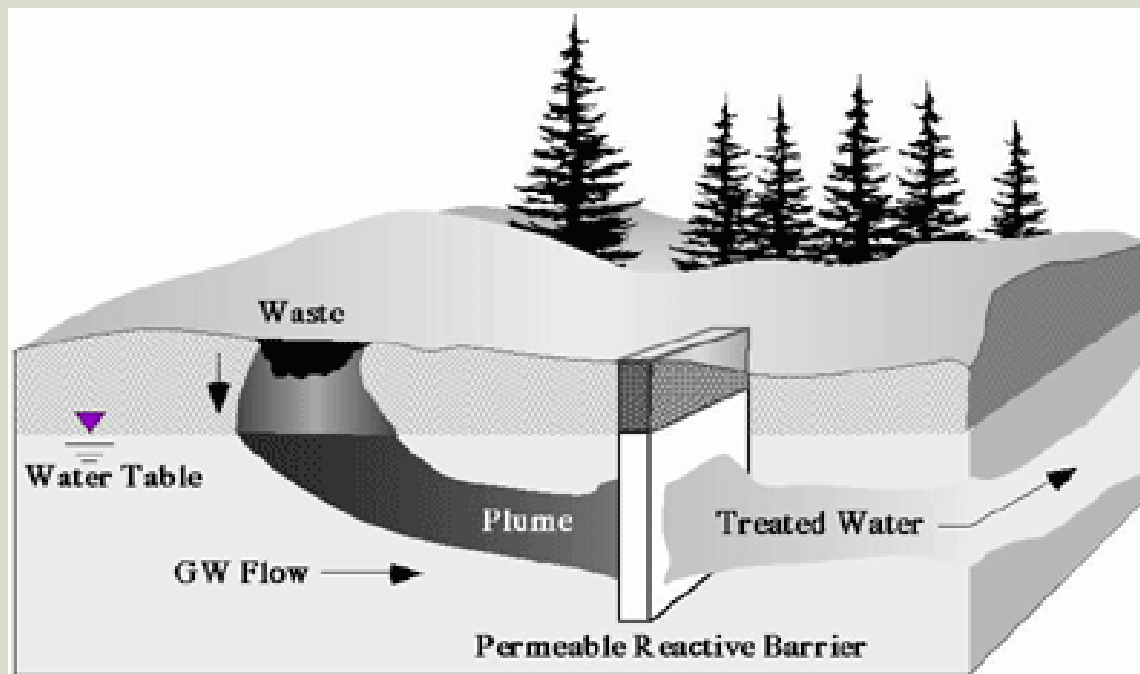
TRVALÉ ZDROJE ZNEČISTENIA – VÝTOKY ZO ŠTÔLNÍ A ODKALÍSK (+/-
HÁLD)

SANÁCIA PÔD A ZEMÍN – OBROVSKÉ PLOCHY, VYSOKÉ GEOCHEMICKÉ
POZADIE AJ PÔDACH NEOVPLYVNENÝCH BANSKOU ČINNOSŤOU

SANÁCIA BANSKÝCH VÔD – AKTÍVNE SANAČNÉ TECHNOLOGIE
VYŽADUJÚ STÁLE FINANČNÉ VSTUPY A KONTINUÁLNU OBSLUHU AJ PO
SKONČENÍ REALIZÁCIE PROJEKTU

PASÍVNE ČISTENIE BANSKÝCH A TECHNOLOGICKÝCH ODPADOVÝCH VÔD
– OVEĽA NIŽŠIE NÁKLADY NA „POPROJEKTOVÚ“ PREVÁDZKU

PERMEABILNÁ REAKTÍVNA BARIÉRA





október 2015

AHC SANGROUP



AVE CZ
odpadové hospodářství s.r.o.
Pražská 1321/38a, 120 00 Praha



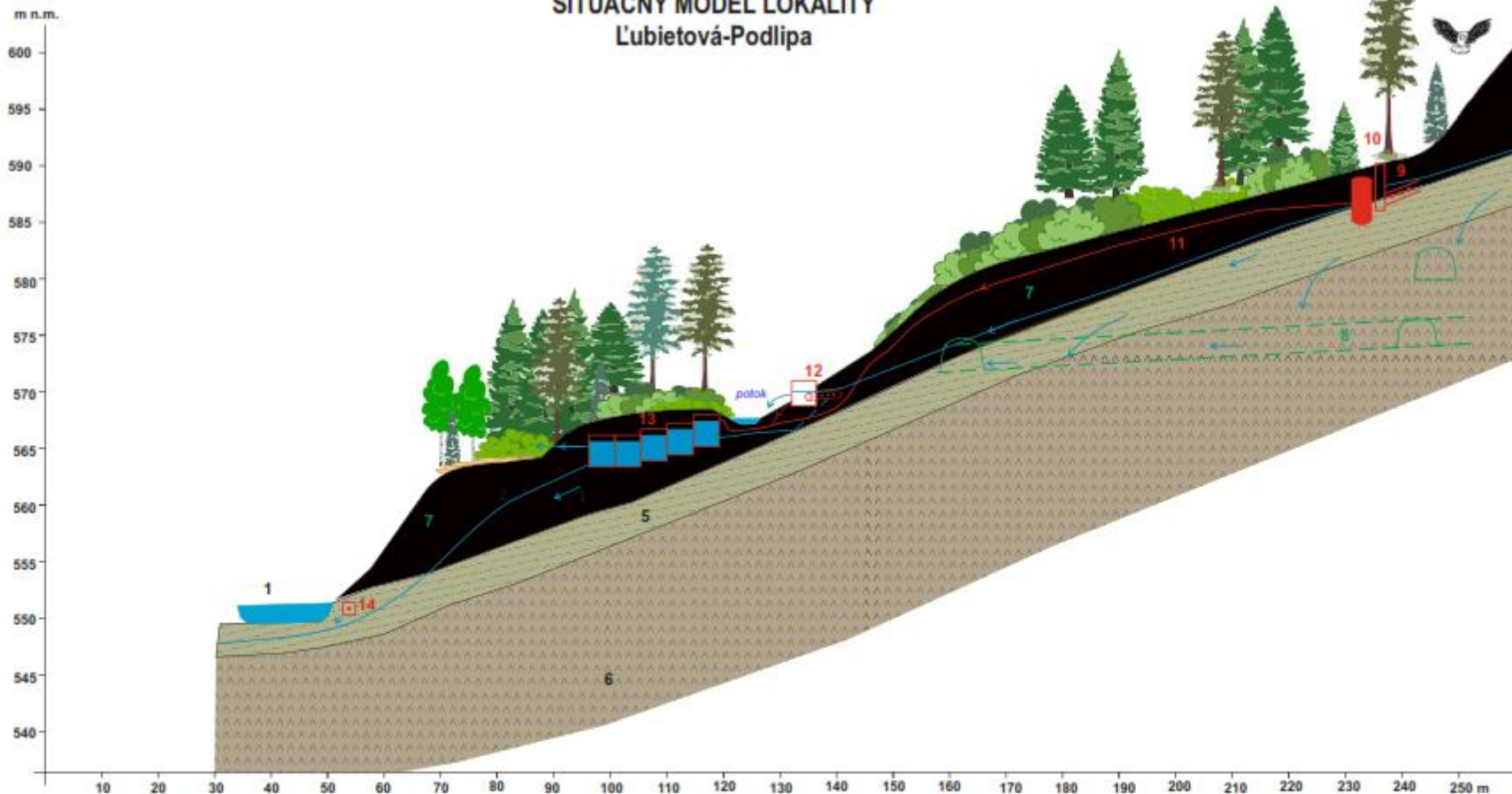
HES-COMGEO, spol. s r.o.
Kostiviarska cesta 4,
974 01 Banská Bystrica



**Centrum environmentálnych
služieb, s.r.o.**
Kutlíkova 17, 852 50 Bratislava



SITUAČNÝ MODEL LOKALITY Lubietová-Podlipa



PRÍRODNÉ PODMIENKY

- 1 jazierko
- 2 hladina podzemnej vody
- 3 smer prúdenia podzemnej vody
- $k_f = 5,3 \cdot 10^{-4}$ priepustnosť zvodnej vrstvy
- 5 delúvium
- 6 skalné podlažie - arkózy

POZOSTATKY BANSKEJ ČINNOSTI

- 7 materiál hľad
- 8 predpokladaný výskyt starých banských diel

SANAČNÉ PRVKY

- 9 drén a šachta
- 10 ilové tesnenie
- 11 prívod vody do filtračnej bariéry
- 12 záchyt výveru banskej vody
- 13 filtračná bariéra
- 14 reakčná bariéra

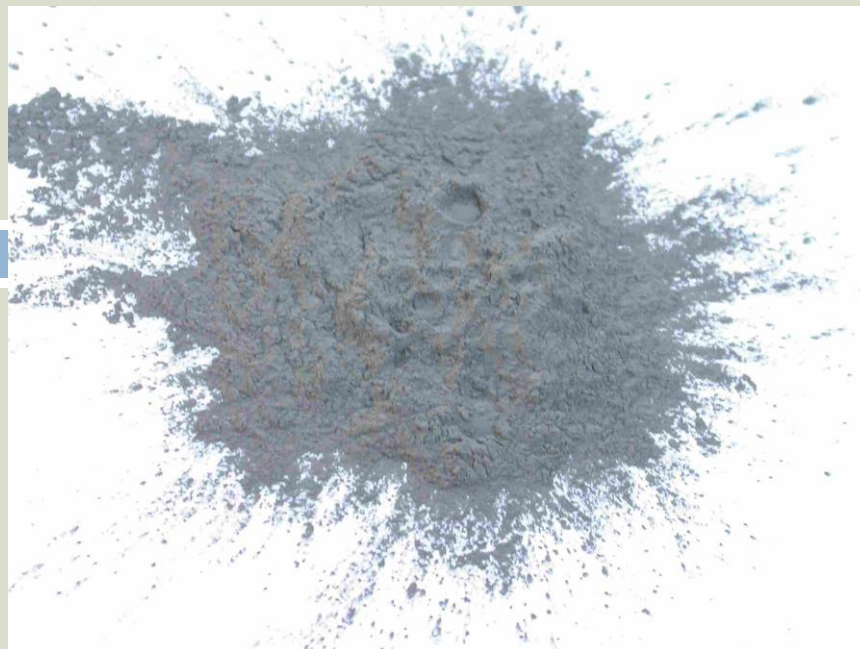
Pezinok



NÁPLŇ DO

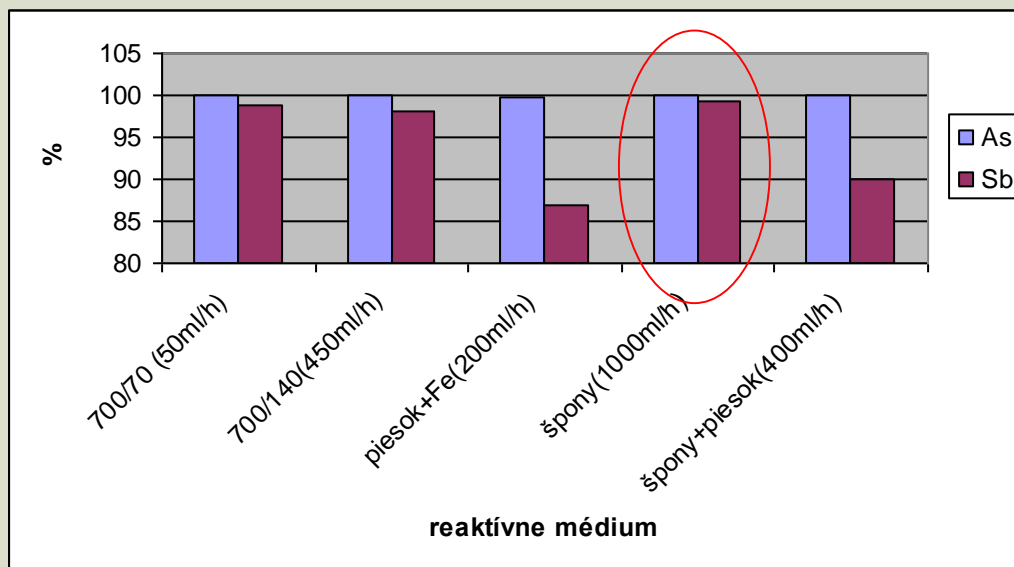
BARIÉRY?

Fe^0



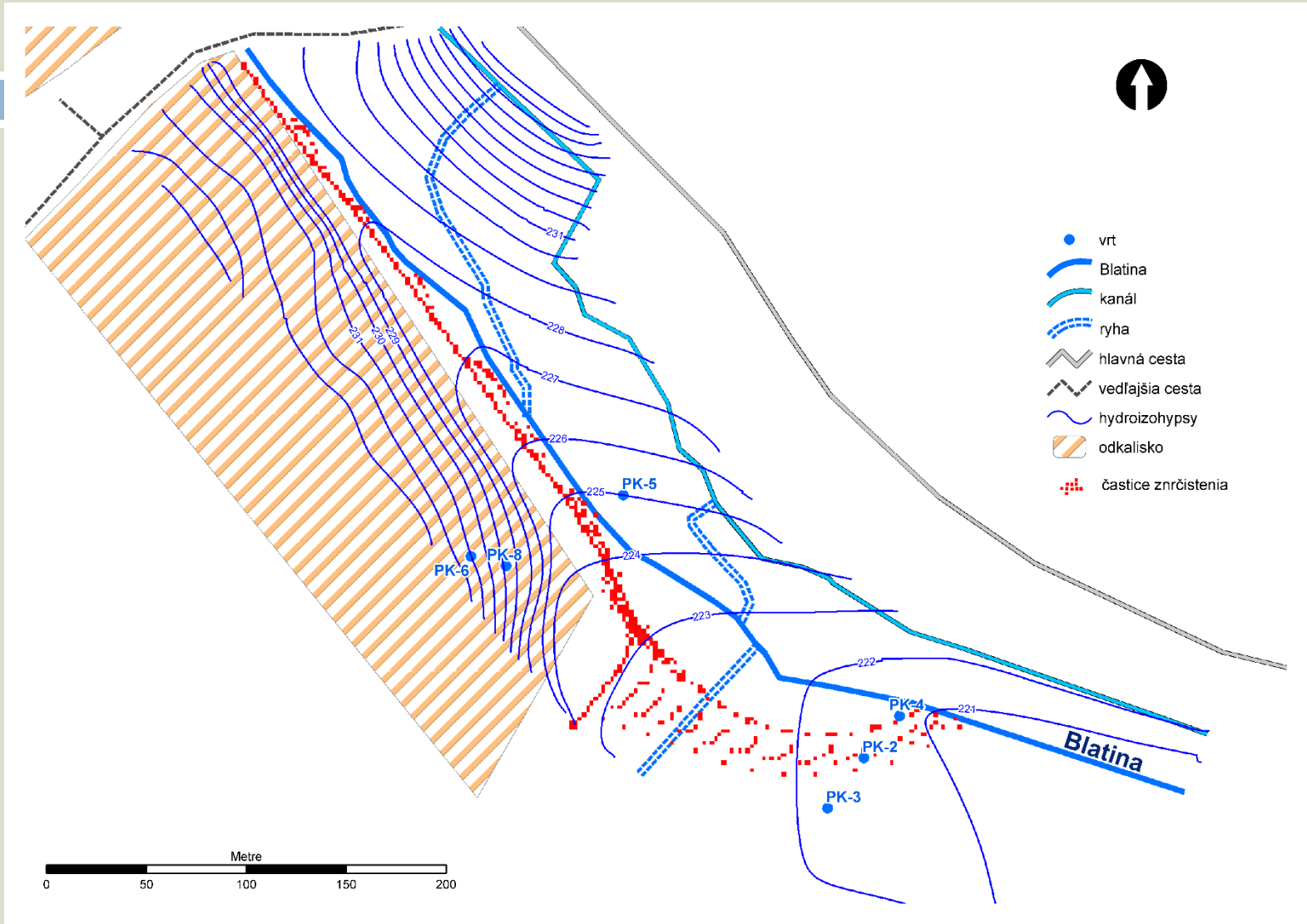


As: 99,9%
 22,5mg/l →
 5-20μg/l

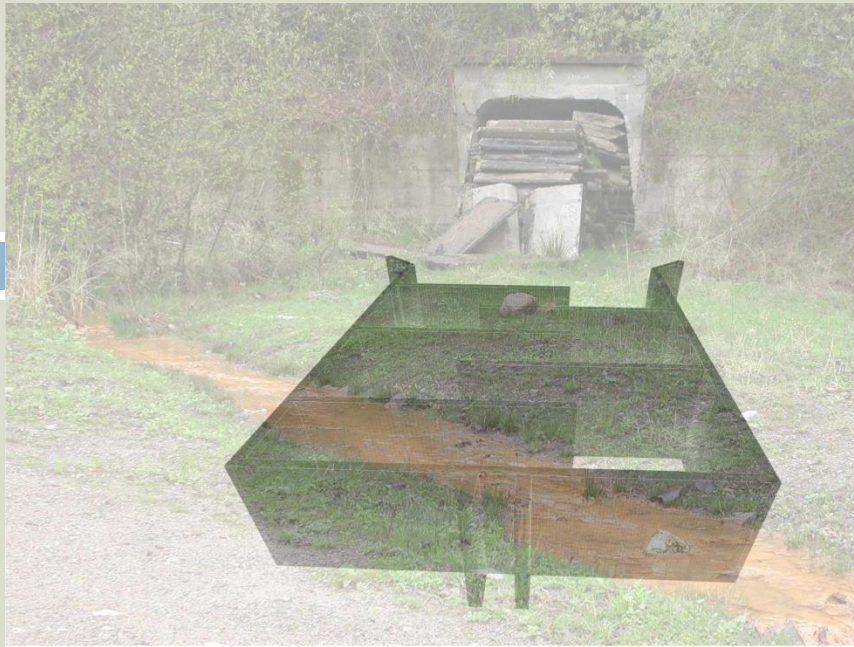


Sb: 99,3%
 4,5mg/l →
 29μg/l

minimálny vodný stav, neovplyvnený režim









AKTIVÁCIA (a čistenie) Fe ŠPÔN



Inštalácia pilotného systému

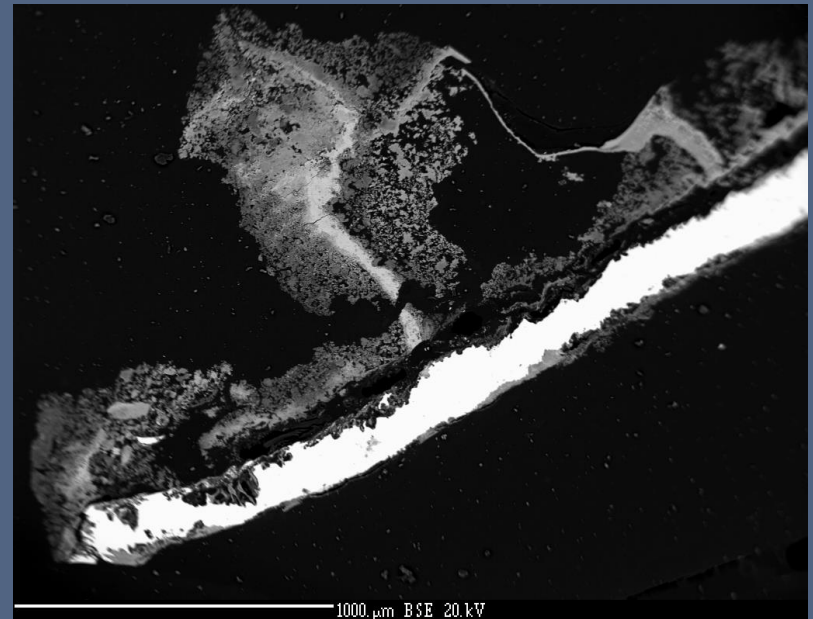
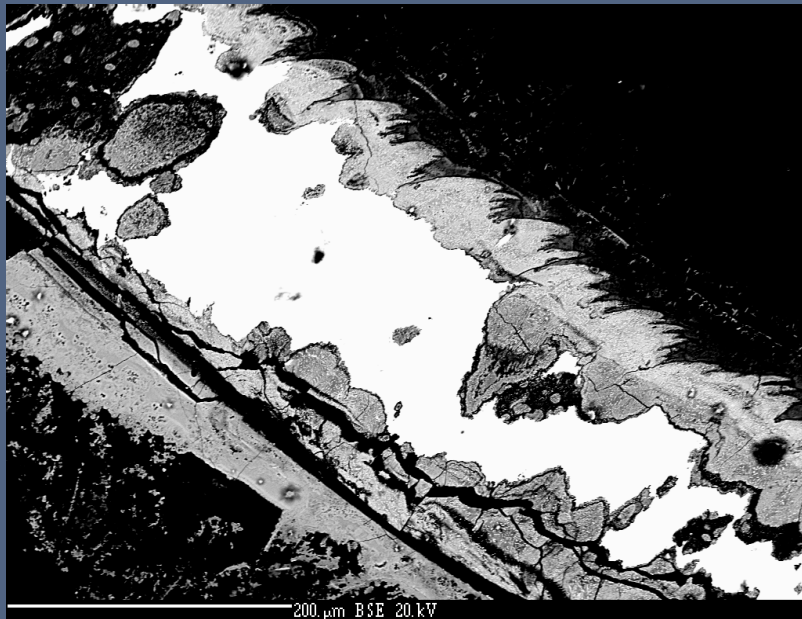


Prietok: 3 l/min

Účinnosť pilotného systému

mg/l	As		Sb		Zn		účinnosť %	As	Sb	Zn
	vstup	výstup	vstup	výstup	vstup	výstup				
17.5.2013	13	1	49	11	1 341	1348	17.5.2013	92,31	77,55	0,00
4.6.2013	132	17	275	16	900	920	4.6.2013	87,12	94,18	0,00
21.6.2013	15	8	78	11	950	920	21.6.2013	46,67	85,90	3,16
3.7.2013	36	32	78	13	928	913	3.7.2013	11,11	83,33	1,62
15.8.2013	1620	376	406	55	982	606	15.8.2013	76,79	86,45	38,29
20.9.2013	170	5	75	14	1263	607	20.9.2013	97,06	81,33	51,94
28.10.2013	155	5	55	4	1066	638	28.10.2013	96,77	92,73	40,15
22.11.2013	1497	378	368	29	884	462	22.11.2013	74,75	92,12	47,74
20.2.20104	167	1	228	25	486	200	20.2.20104	99,40	89,04	58,85
31.3.2014	57	6	266	80	474	203	31.3.2014	89,47	69,92	57,17
25.9.2014	140	40	71	28	515	469	25.9.2014	71,43	60,56	8,93
23.10.2014	2053	15	369	9	798	718	23.10.2014	99,27	97,56	10,03
18.11.2014	1118	29	240	92	714	501	18.11.2014	97,41	61,67	29,83
16.1.2015	32	7	69	29	604	394	16.1.2015	78,13	57,97	34,77
12.2.2015	17	1	244	1	472	254	12.2.2015	94,12	99,59	46,19
30.3.2015	13	2	48	1	790	708	30.3.2015	84,62	97,92	10,38
9.7.2015	56	15	69	21	776	474	9.7.2015	73,21	69,57	38,92
24.8.2015	78	18	66	7	812	341	24.8.2015	76,92	89,39	58,00
priemer							80,36	82,60	37,94	

Mikrosondové analýzy špon a oxidačných lemov

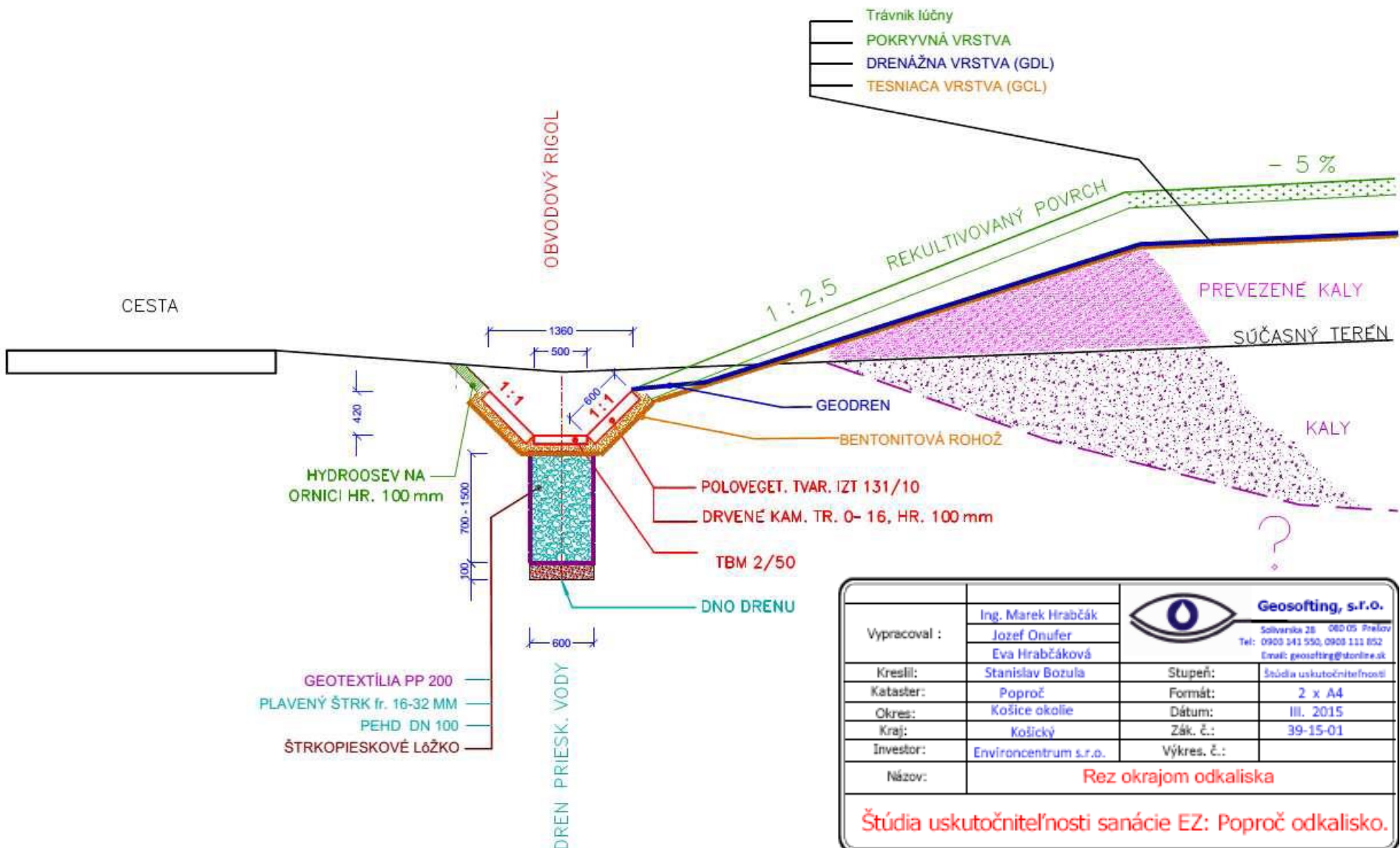


hm%	Fe	Sb	As	Zn
špony	97,7775	0,0025	0,0950	0,0075
oxidačný lem 1	45,3677	0,3735	0,8981	0,0385
oxidačný lem 2	48,2233	0,3400	0,2467	0,0033

Silikátová analýza, zloženie sedimentu odobratého z kontajnera s Fe šponami

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ako Fe ₂ O ₃	FeO	As	Sb	Strata žíhaním pri 950 °C
%	%	%	%	%	%	%
4,45	1,16	66,34	1	5,8	1,4	14,5

Izolácia odkaliska + redepozícia háld odkaliskových kalov .

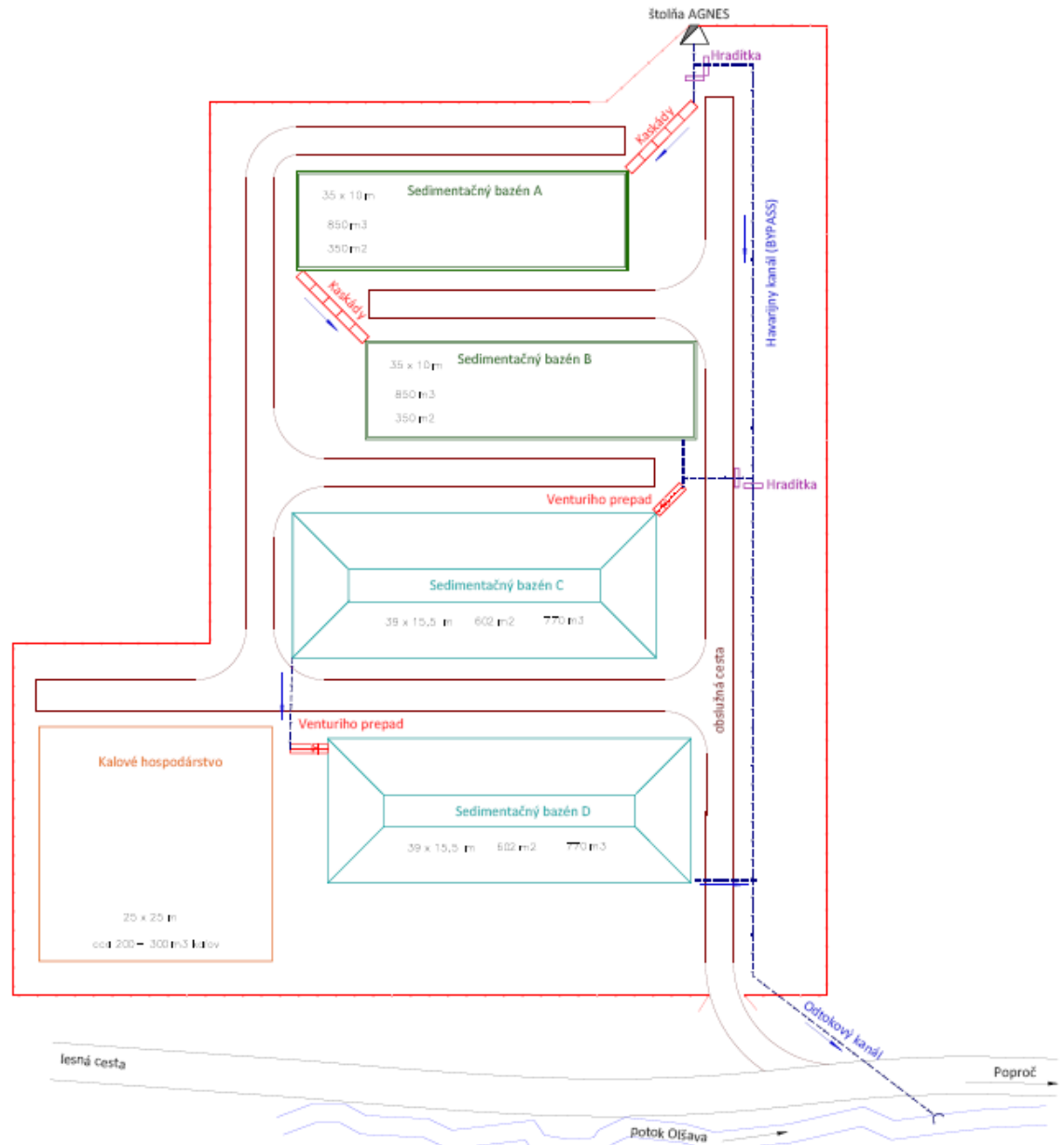


Sedimentácia Fe okrov pred štôľňou Agnes

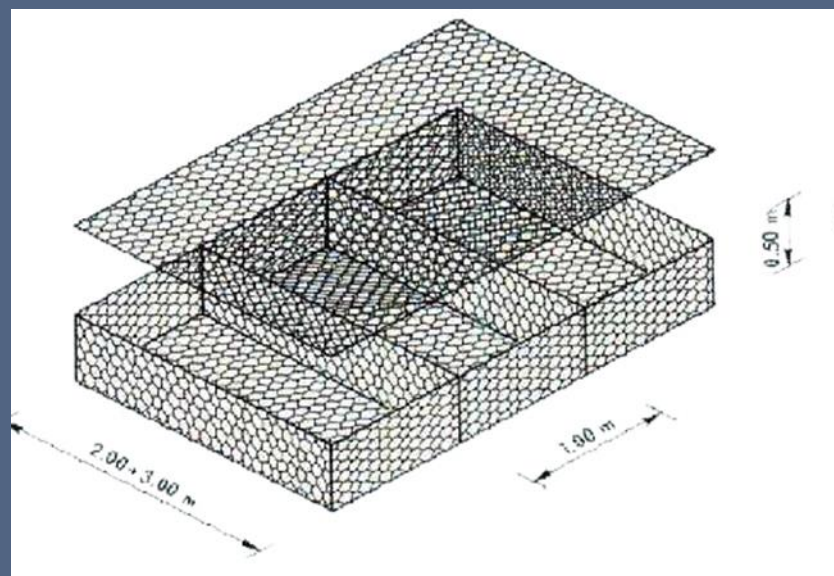
Schéma technológie

pre pasívne čistenie bankských vôd zo štôľne Agnes

lokality Poproč



Sorpcia As a Sb na odpadové Fe špony



Fe okrove suspenzie - POPROČ

- ▶ 100 l vzorka banskej vody - 4,29 g Fe okrov = 0,0429 g/l
 - ▶ Toto veľké množstvo odzrkadľuje aj stav v okolí štôlne Agnes
- ▶ Pri nemenných podmienkach a výtoku 5 l/s = 6 750 kg zrazenín ročne
- ▶ Tvorba zrazenín znižuje množstvo rozpusteného Fe a iných prvkov (As a Sb)
- ▶ Chemické zloženie Fe oxyhydroxidov prirodzene vznikajúcich v okolí štôlne Agnes

(n=5)	[mg/kg]									
	Fe	As	Sb	Zn	Pb	P	Cl	K	Ti	Mn
Priemer	1 990 531	59 403	18 898	1 725	587	7 922	3 423	4 500	1 291	466
Min	1 902 320	56 822	16 355	1 680	421	7 120	3 121	4 198	980	397
Max	2 082 987	62 348	19 751	1 835	730	8 830	3 987	6 112	1 431	655

► Účinok prevzdušňovania na vzorky z lokality Poproč

POPROČ	Ústie štôlne Agnes		100 m od ústia štôlne	
	Množstvo zrazeniny [g]	[g/l]	Množstvo zrazeniny [g]	[g/l]
Bez aerácie	0.0380	0.0090	0.2210	0.0230
3-dňová aerácia	0.5031	0.0530	0.5300	0.0560

- Prevzdušňovaním sa zvýšila tvorba Fe zrazenín 6-násobne
- Voda z drenážneho kanála (100 m od Agnes) už čiastočne prevzdušnená



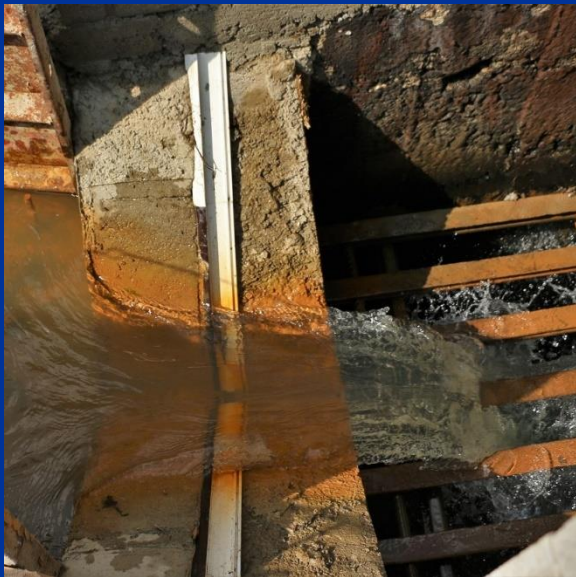
Smolník



Poproč



Dúbrava



Slovinky



Merník

► Prehľad kvantitatívnych a kvalitatívnych vlastností vzoriek

VZORKA	objem vody [ml]	množstvo filtrátu [g]	g/l	Fe [mg/l]
SMOLNÍK	2 830	0,7169	0,2533	222,4055
POPROČ	2 605	0,101	0,0388	15,9321
DÚBRAVA	5 290	0,0218	0,0041	<DL
SLOVINKY	11 000	0,0838	0,0076	2,4744
MERNÍK - V1	810	0,0384	0,0474	0,0870
MERNÍK - V2	880	0,2704	0,3073	0,0520

Obsah Ni a Hg v
pevnej zložke po
filtrácii vôd z lokality
Merník

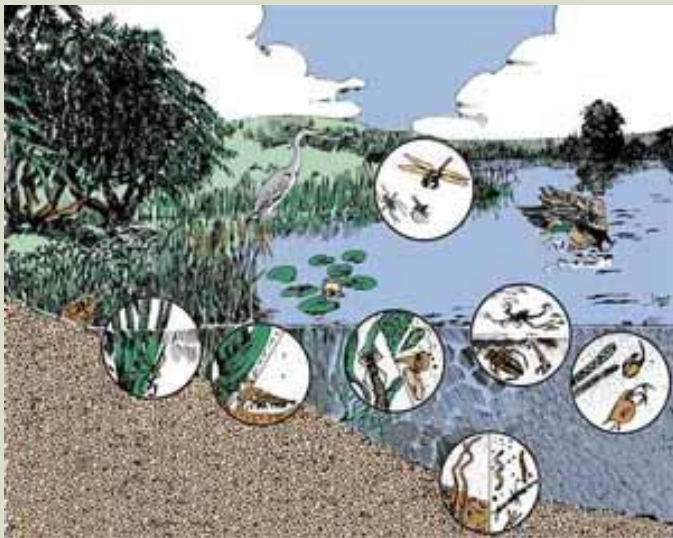
VZORKA	[mg/kg]	
	Ni	Hg
MERNÍK - V1	750	3,2
MERNÍK - V2	339	2,7

Koncentrácie vybraných
prvkov v okrových
zrazeninách z lokality
Merník

	Cu	Zn	Vo	Ni	As	Sb	Hg	Cr	Fe
Vzorka	mg/kg sušiny								% sušiny
MERNÍK - V1	121	73	15	71	46,75	0,84	0,699	199	17,44
MERNÍK - V2	109	106	20	358	20,17	1,14	2,214	519	22,81

Technológie pasívne čistenia

Prírodné močiare



- prvý krát použité: Huntsman et al. (1978) v Ohiu a Wieder and Lang (1982) v West Virginia
- rastliny: *Sphagnum*, *Typha*, *Juncus*
- zvodnené (nasiaknuté) pôdy a sedimenty
- rastliny adaptované na redukčné podmienky v rizosfére

- v rozpore so zákonmi o ochrane prírody
- dlhý čas na adptáciu na nízke pH a vysoké koncentrácie kovov

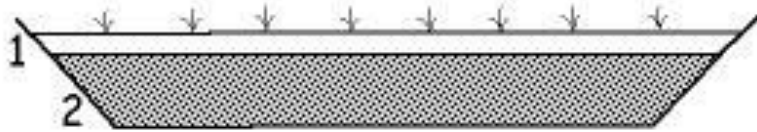


Mechanizmus odstraňovania kovov

- | formovanie sulfidov kovov
- | formovanie a vyzrážanie hydroxidov Fe
- | priama sorbcia na živé rastliny
- | organické komplexotvorné reakcie
- | kationová výmena na miestach so záporným nábojom

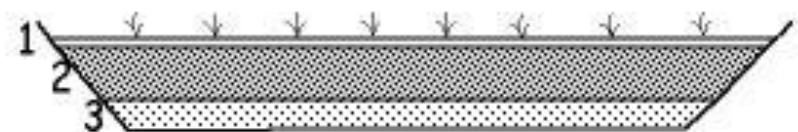
Typy pasívnych systémov

A. Aerobic Wetlands



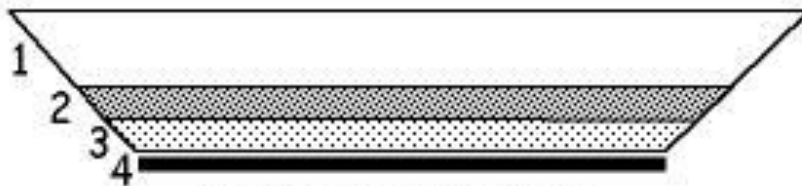
1. 2-8 cm water
2. 30-100 cm organic matter

B. Anaerobic Wetlands



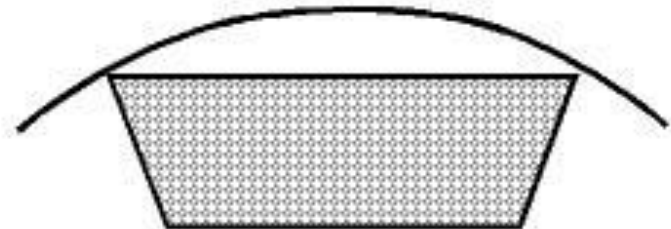
1. 2-8 cm water
2. 30-60 cm organic matter
3. 15-30 cm limestone

C. Alkalinity Producing System (APS)



1. 100-180 cm water
2. 15-30 cm organic matter
3. 30-60 cm limestone
4. drainage system

D. Anoxic Limestone Drains (ALD)



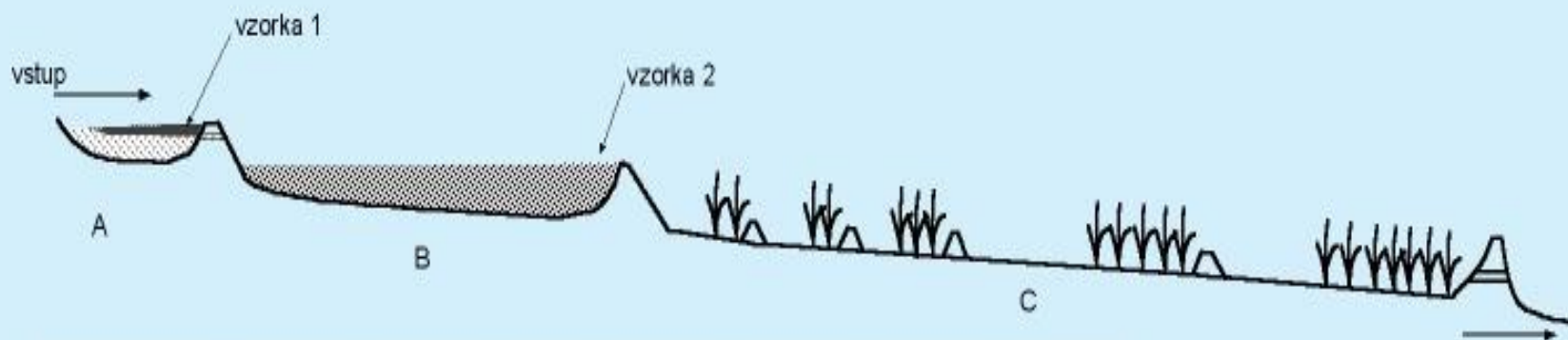
- 40-120 cm limestone
- 20-40 mm plastic liner

Pilotný projekt - ŠOBOV






Výsledky pilotního projektu - ŠOBOV



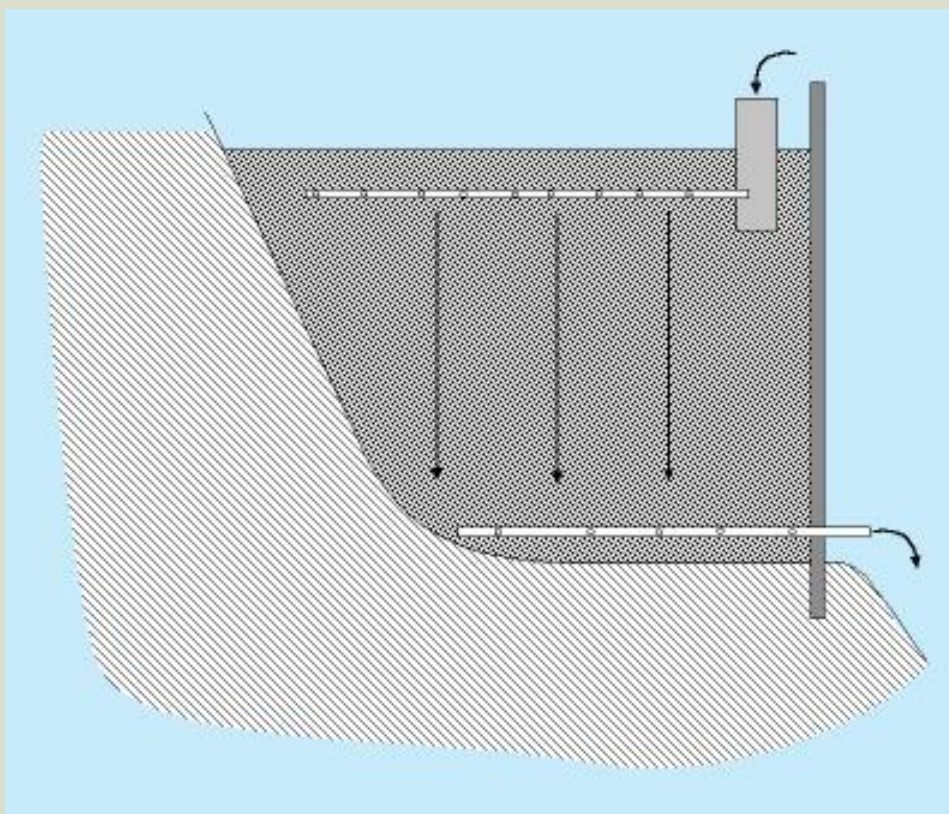
	pH	Eh (mV)	Fe (mg/l)	Al (mg/l)	Mn (mg/l)	Cu (mg/l)	Ca (mg/l)
vstup	2,1-2,4	500-600	2260	900	51	4,95	248
vzorka 1	4,5-5,5	150-250	54,1	0,4	32,6	0,03	1120
vzorka 2	6,2-6,8	-80 až -20	39,6	0,2	23	0,03	630

 vápenec

 substrát (hnoj, vápenec, slama, piliny)

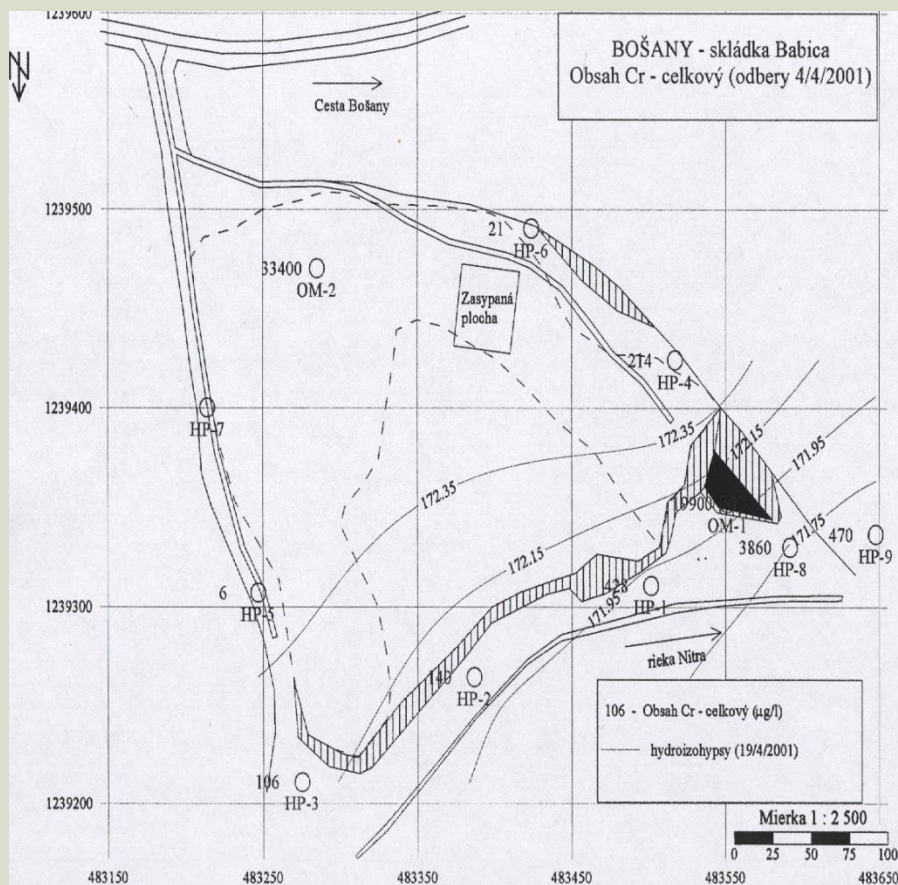
 hnoj

Pilotný pokus na Smolníku

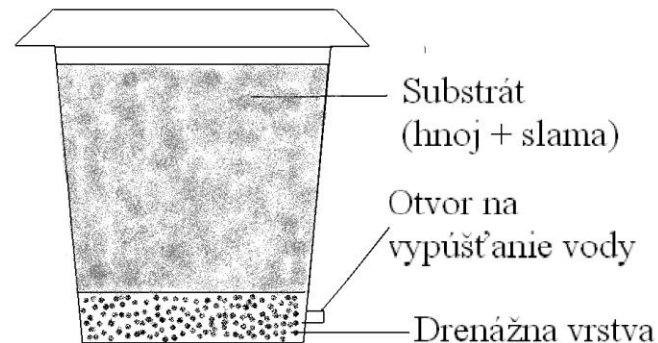
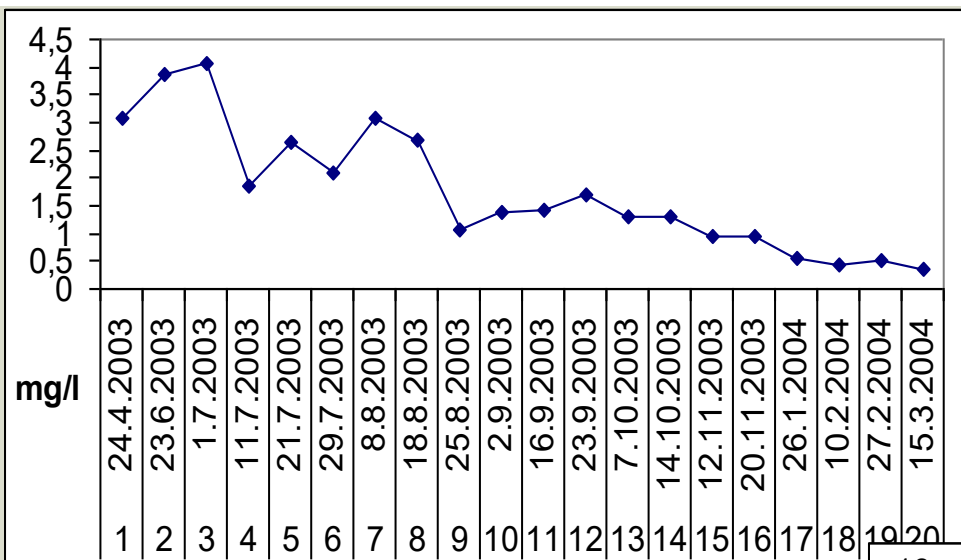


		vstup	výstup
pH		3,36	5,64
SO ₄	mg/l	3652	3273
Ca	mg/l	214,5	537
Fe	mg/l	573	378
Al	mg/l	133,2	7,84
Cu	mg/l	5,19	0,048
Zn	mg/l	17,75	1,04
Mg	mg/l	399,5	391,3
Mn	mg/l	41,83	39,82
Eh	mV	347,3	-168,6
Kondukt.	mS/m	384	376
Rozp. lát.	mg/l	6217	5690

Bošany – čistenie odpadových vôd zo skládky Babica – znečistenie Cr

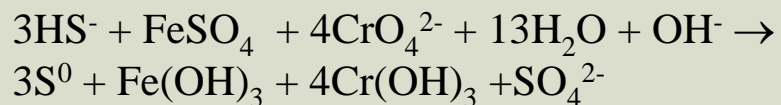


Odstraňovanie Cr a Fe

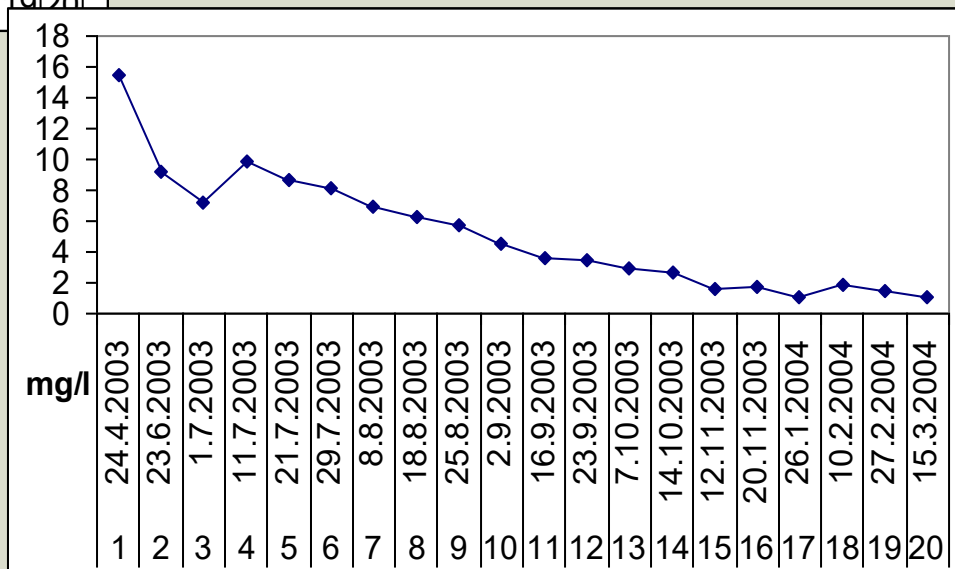


Cr

Cr



Fe



Ďakujem za pozornosť

Ľubomír Jurkovič

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta,
Katedra geochémie, Ilkovičová 6, 842 15 Bratislava
lubomir.jurkovic@uniba.sk

Peter Šottník

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta,
Katedra ložiskovej geológie, Ilkovičová 6, 842 15 Bratislava
peter.sottnik@uniba.sk