

Mineralogické a chemické vlastnosti prachových častíc v imisiách z oblasti závodu Siderit, s.r.o., v Nižnej Slanej

Milan Bobro¹, Božena Baluchová², Jozef Hančul'ák¹ a Pavel Slančo¹

Mineralogical and chemical properties of dust particles of immissions in the area of Siderite, Ltd. Nižná Slaná

This paper provides a with mineralogical and chemical study of a mineral dust at the locality Nižná Slaná. The source of the mineral dust in the mining and processing of metasomatic siderite. As revealed by the X-ray, chemical analyses and the SEM studies, the major constituents are represented by siderite (FeCO₃), wustite (FeO), hematite (α -Fe₂O₃), maghemite (γ -Fe₂O₃) and magnetite (Fe²⁺Fe³⁺₂O₄). Proportions of all mineral phases were quantified. There are no evidences of dust particles and chemical components whose concentrations exceed the allowed hygienic norms.

Key words: mineral dust, siderite, dust fallout

Úvod

V súčasnosti na Slovensku v oblasti Nižnej Slanej pracuje jediný železozrudný banský závod. Závod Siderit, s.r.o., využíva miestnu surovinu siderit, ktorý bol spracovávaný už od historických dôb. Ložisko sa nachádza v Revúckej vrchovine, Dobšinskom predhorí Slovenského rudohoria, v horninách staršieho paleozoika (kambrium-spodný devón), kde sa nachádzajú ložiská metasomatického ankeritu a sideritu (Grecula 1995, Mihók 1997).

Všetky procesy spojené so spracovaním železnej rudy sú spojené s využívaním pyrotechnológií, ktoré znečisťujú ovzdušie rôznymi priemyselnými exhalátmi. Typické sú plynné zložky CO₂, CO, SO₂, H₂S, NO a tuhé častice. Tieto sa nachádzajú v aerosóle, teda vo vzduchu, ktorý predstavuje disperzné prostredie. V aerosóle sa okrem uvedených zložiek plynnej a tuhej fázy nachádza aj zložka kvapalná, ktorá môže obsahovať rozpustené niektoré chemické prvky zachytené v ovzduší. Táto sa podľa určitého miesta a prostredia stáva tiež významnou zložkou aerosólu. V aerosóle tohto priemyselného prostredia sa v podobe tuhých častíc nachádzajú prevažne minerály, ktoré sú produktom spracovania železnej rudy, veternej erózie zo starších depozitov (haldy, odkaliská a pod.) a z celého priemyselného aj z okolitého prostredia. Takýto aerosól nazývame priemyselný a na tento sú viazané prednostne niektoré prvky, najmä ťažké kovy a minerály, ktoré sú dýchacou cestou schopné kumulovať sa v organizme a po dosiahnutí kulminačnej hodnoty môžu na organizmus nepriaznivo pôsobiť.

Aerosóly a v nich rozptýlené jemnodispergované častice, boli sledované dvoma zaužívanými metódami. Je to meranie prašného spadu a polietavého prachu. Antropogénne, t.j. priemyselné, alebo komunálne nečistoty, ale aj prírodné, sú škodlivé vtedy, keď sa nachádzajú v množstvách, ktoré prekračujú hodnoty v minulosti označované ako NPK (najvyššia prípustná koncentrácia) a v súčasnosti sú v SR prakticky určené len pre pracovné prostredie, označené ako NPHV (najvyššia prípustná hodnota vystavenia), podľa Nariadenia vlády SR 45/2002.

Metodika výskumu

Prašný spad bol sledovaný na 17 stabilných stanovištiach. PVC nádoby s priemerom 12,5 cm na odber prachu boli umiestené na 2,5 až 3 m vysokých stojanoch. Odber bol robený 1 x za mesiac, tak ako to vyžadovali v minulosti platné hygienické predpisy. Sledovaná bola celková spadová prašnosť v jednotkách g.m⁻² za 30 dní. Vzorky prachu boli žihané pri teplote 450 °C, nie pri 700 °C, ako ukladal hygienický predpis, z dôvodu možnej degradácie karbonátov pri tejto teplote, a tým ovplyvnenia výsledku. Zo získaného prachu boli okrem gravimetrickej analýzy urobené nasledovné rozborý: Chemická analýza na vybrané prvky. Analýza morfológie a distribúcie jednotlivých minerálov elektrónovooptickou riadkovacou mikroskopiou (SEM) a kvalitatívna RTG difrakčná fázová analýza. Súčasťou merania prašnosti bolo meranie koncentrácie polietavého prachu na štyroch vytypovaných miestach v okolí závodu.

¹ *host. doc. RNDr. Milan Bobro, PhD., Ing. Jozef Hančul'ák, PhD., RNDr. Pavel Slančo, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice,*

² *Mgr. Božena Baluchová, Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina G. 842 15 Bratislava (Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 14. 9. 2005)*

Výsledky

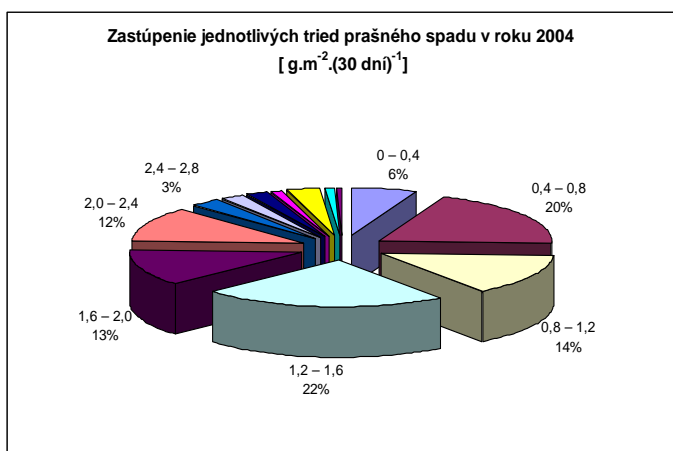
Najväčší dôraz bol venovaný výskumu prašného spadu. Priemerné výsledky anorganického podielu v $\text{g.m}^{-2} \cdot (\text{30 dní})^{-1}$ za roky 2001 až 2004 na odberových stanovištiach v Nižnej Slanej uvádza tab. 1. V r.2004 bolo pozorované mierne zvýšenie množstva prašného spadu v bližšom okolí závodu, na vzdialenejších miestach jeho pokles. Najčastejšie množstvo prašného spadu je v rozmedzí 0,4 až 2,4 $\text{g.m}^{-2} \cdot (\text{30 dní})^{-1}$, ako je to možné vidieť na obr. 1.

Tab. 1. Priemerný prašný spad v rokoch 2001 – 2004 [$\text{g.m}^{-2} \cdot (\text{30 dní})^{-1}$]
Tab. 1. Average dust fallout between 2001-2004 [$\text{g.m}^{-2} \cdot (\text{30 dní})^{-1}$]

Č.	Miesto odberu	2001	2002	2003	2004
1	Vlachovo rybník	1,09	1,63	1,25	0,87
2	Gočovo ihrisko	1,48	1,59	0,86	1,22
3	N. Slaná kolónia	1,19	1,32	1,30	1,21
4	Nad starým závodom	1,27	1,23	2,07	2,03
5	Pred N. Slanou od závodu	2,00	2,08	2,79	3,41
6	N. Slaná RD	1,89	1,55	1,14	1,98
7	N. Slaná ihrisko	2,81	2,50	1,65	3,02
8	Smerom na Kobeliarovo	0,88	1,06	0,89	0,57
9	Križovatka na Štútnik	1,11	1,75	1,38	1,91
10	Henckovce pred dedinou	1,57	0,66	1,17	1,39
11	Henckovce horný koniec	1,13	1,55	1,01	1,73
12	Henckovce cintorín	1,05	1,17	0,71	1,05
13	Henckovce pri trati	1,34	1,13	1,29	1,40
14	Henckovce dolný koniec	1,23	1,55	1,28	1,96
15	Medzi H. a G. Polomou	1,17	1,33	1,13	1,17
16	Gemerská Poloma	0,87	1,18	0,88	1,00
17	Betliar bytovka LZ	1,14	0,82	0,71	0,59

Dymovú vlečku vytvára bodový zdroj (komín) a aj ostatné zdroje, ktoré sú takmer plošného charakteru v priestore závodu, ako je magnetické praženie, linky chladenia praženej rudy, odkalisko, celý priestor závodu a pod. Exhaláty sa pohybujú vzdušným koridorom, ktorý prechádza najbližším okolím, ktoré sa nachádza v údolí rieky Slaná. Z tohoto dôvodu sú potom najviac zaprášené stanovišťa v smere prúdenia vzduchu.

Najčastejšie je to v smere sever – juh a v zimných mesiacoch aj z juhu na sever. Čím viac je táto dymová vlečka vzdialená od zdroja, tým viac je riedená vzduchom, čo sa prejaví aj na výskyte jednotlivých tried prašnosti.



Obr. 1. Diagram % obsahu prašného spadu podľa jednotlivých tried v roku 2004.

Fig. 1. Diagram of contents in percents of the dust fallout according to individual classes in 2004.

Dosah vlečky sa v doline Slanej, ktorá je komplikovaným morfológickým útvarom, predpokladá max. do 5 km, vtedy je predpoklad jej styku s terénom. V sledovaných obdobiach nebol zaznamenaný taký prašný spad, ktorý by prekročoval v minulosti platnú normu, ktorá pre prašný spad predstavovala hodnotu $12,5 \text{ g.m}^{-2} \cdot (\text{30 dní})^{-1}$. Súčasne pomerne nízke namerané hodnoty zrejme súvisia aj s rekonštrukciami odprašovacích zariadení, kedy boli pôvodné mokré odlučovače nahradené tkanivovými rukávovými filtrami v r. 1996 a bola zavedená ich stála údržba.

Najdôležitejšími výsledkami výskumu okrem množstva prašného spadu je chemické zloženie spadového prachu a aerosólovej prašnosti. V týchto zložkách boli určené podiely vybraných prvkov. V tab. 2. je uvedený obsah sledovaných prvkov v prašnom spade.

Chemické zloženie prašného spadu v sledovanej oblasti je charakteristické pre existujúce priemyselné prostredie. V blízkosti bodového zdroja sú pozorované zvýšené obsahy Fe, Mn, Cu, As, ktoré smerom od zdroja klesajú. Na zvýšených obsahoch niektorých prvkov v Henckovciach (13,14) sa pravdepodobne podieľa aj vplyv vykurovacej sezóny s používaním fosílnych palív. Obsah ostatných prvkov je takémuto prostrediu primeraný.

Tab. 2. Obsah vybraných prvkov v prašnom spade v roku 2004
Tab. 2. Content of selected elements in the dust fallout in 2004

Stanovište	Prašný spad	Fe	Ca	Mg	Al	Mn	Zn			
	[g.m ⁻² (30dní ⁻¹)]	[%]								
1	0,87	9,27	1,94	1,15	3,35	0,60	0,19			
2	1,22	18,75	0,76	1,24	3,43	1,19	0,07			
3	1,21	2047	0,75	1,19	3,53	1,30	0,07			
4	2,03	24,21	1,49	2,81	3,48	1,55	0,05			
5	3,41	23,87	0,72	2,72	3,04	1,71	0,04			
6	1,98	24,08	0,51	2,06	3,22	1,95	0,05			
7	3,02	26,36	0,65	3,23	3,91	1,86	0,23			
8	0,57	17,25	1,53	2,88	9,16	0,80	0,24			
9	1,91	13,21	0,56	0,99	2,71	0,84	0,49			
10	1,39	20,12	0,95	2,10	3,85	1,33	0,09			
11	1,73	25,75	0,51	2,35	3,91	1,82	0,16			
12	1,05	20,38	0,42	1,85	4,47	0,99	0,07			
13	1,40	26,40	0,63	2,75	3,41	1,82	0,09			
14	1,96	24,64	0,70	2,41	3,54	1,65	0,13			
15	1,17	16,69	0,72	1,10	3,42	0,92	0,08			
16	1,00	17,96	0,94	1,78	4,83	0,93	0,11			
17	0,59	5,48	0,81	0,97	3,69	0,32	0,09			
Stanovište	Prašný spad	Cu	Pb	Cd	As	Hg	Ni	Co	Cr	Sb
	[g.m ⁻² (30dní ⁻¹)]	[ppm]								
1	0,87	257	5,7	8,4	68,8	2,0	135	10,0	132	26
2	1,22	222	6,1	3,0	196,6	1,7	126	9,5	98	34
3	1,21	221	8,4	3,5	339,5	2,1	241	8,8	78	36
4	2,03	233	6,5	3,8	325,2	2,2	146	8,0	92	48
5	3,41	229	8,3	1,9	762,8	2,5	182	6,6	76	87
6	1,98	203	8,2	3,7	298,6	2,7	159	6,7	89	80
7	3,02	146	12,9	4,6	343,1	2,0	141	7,9	107	64
8	0,57	300	7,3	10,7	160,9	1,9	184	16,3	225	81
9	1,91	131	7,7	2,9	269,8	2,6	118	9,3	104	56
10	1,39	222	10,7	3,5	335,3	2,7	149	8,8	103	67
11	1,73	216	38,7	3,0	628,3	2,1	149	8,7	105	67
12	1,05	155	6,9	2,7	219,3	2,3	160	9,6	93	48
13	1,40	200	10,6	3,6	900,2	2,0	134	7,5	121	74
14	1,96	205	11,2	2,6	751,5	2,5	154	7,3	94	57
15	1,17	171	5,7	3,7	296,7	2,1	161	10,2	93	41
16	1,00	179	12,0	6,0	187,0	2,8	205	13,2	77	49
17	0,59	105	8,4	8,4	88,5	3,4	138	10,1	106	39

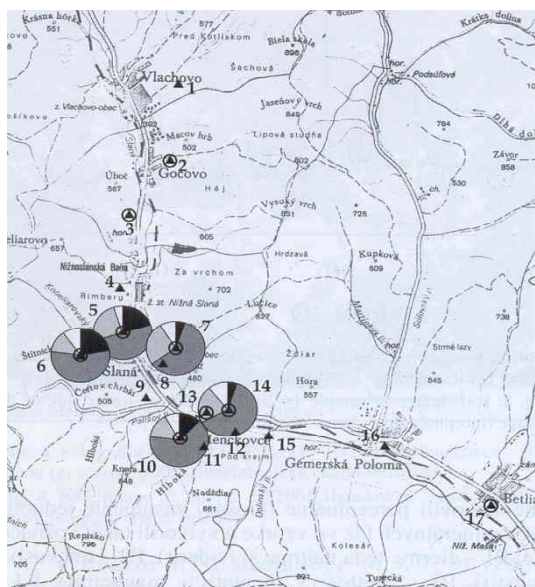
Zaujímavý je pohľad na prašnosť z hľadiska environmentálnej mineralógie. Z minerálneho zloženia, ktoré sa na ložisku nachádza, je to siderit, ankerit, kalcit, dolomit, sulfidy As, Fe, Cu, Pb, Zn, ďalej kremeň, chlorit, limonit a hydroxidy Fe a Mn. Po vyťažení a úprave ide táto surovina do procesu praženia, kde sa mení siderit prevažne na magnetit, ktorý je označovaný ako praženec. Ďalšou úpravou vznikajú železité minerály hematit, wüstit, metastabilný maghemit. Takéto zložky sú zachytávané odlučovacimi zariadeniami a tak sa do ovzdušia v podobe prachu dostáva oveľa menej minerálov ako ich je vo vsádzke. Ťažké minerály sa vo vzduchu pohybujú väčšinou s popolovinami.

Z výsledkov štúdia RTG difrakčných záznamov vzoriek prašného spadu, je možné identifikovať kremeň, chlorit, siderit, ankerit, to sú minerály, ktoré sa do prašného spadu dostávajú pri mechanickom pohybe vyťažených rudných zložiek a predstavujú produkt prevažne plošných a líniových zdrojov. Ďalej sú to minerály, ktoré pochádzajú z bodových zdrojov, aj zo starších depónií. Takéto sú hematit + maghemit, magnetit, wüstit.

Na základe stupňa sivosti z histogramov SEM fotografií, bolo stanovené plošné zastúpenie jednotlivých minerálnych fáz s nasledovným označením: čierny, teda najtmavší je siderit, tmavosivý je wüstit, svetlosivý je hematit + maghemit a biely, teda najsvetlejší je magnetit. Distribúcia týchto zložiek bola prenesená do mapy Nižnej Slanej a priradená jednotlivým stanovištiám (obr. 2.). Najťažší minerál v ovzduší, magnetit sa najviac vyskytuje na stanovištiach, ktoré sa nachádzajú v blízkosti bodového zdroja a v koridore, ktorým prúdi dymová vlečka dolinou (stanovištia 5, 6, 7, 13, 14).

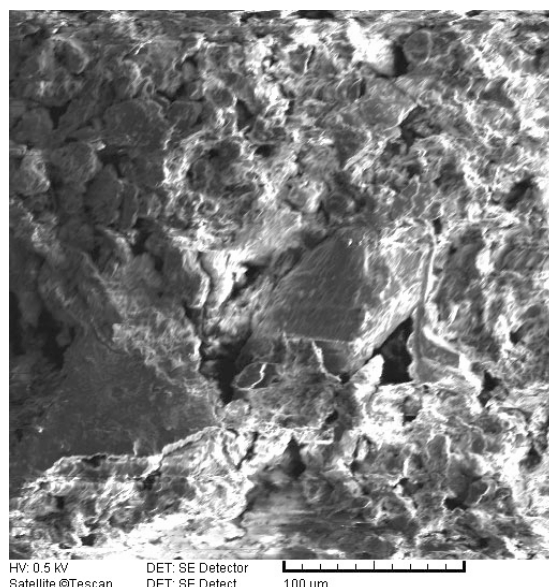
Morfológia častíc je zaujímavá z toho dôvodu, že väčšinou sú pozorované lístkovité tvary, ktoré sú vhodné pre transport v ovzduší. Na nich sú adhézne aj magneticky zachytené práve viacrozmerne častice magnetitu alebo wüstitu. Pravidelný kryštalografický tvar tohoto minerálu na urobených snímkach (SEM) sa nedá pozorovať (obr. 3.). Charakteristický wüstit vytvára veľmi jemné zrná s náznakom kubického tvaru vo veľkosti v priemere niekoľko μm a nachádza sa v zhlukoch s ostatnými železitými minerálmi (Fejdi, P., 2004). RTG difrakčný záznam je zobrazený na obr. 4., kde je možné porovnať intenzitu píkov základných minerálov. Z urobeného záznamu je evidentné, že prevažná časť prachových častíc je tvorená

oxidmi Fe, ktoré ako minerálna zložka sú produktmi spracovania sideritu tepelnými procesmi. V blízkosti závodu len malá časť minerálnej zložky predstavuje častice, ktoré pochádzajú z komunálnej činnosti a jej zdrojov. Čím sú odberové miesta od zdroja prašnosti vzdialenejšie, tým viac sú prachové častice železitého charakteru nahrádzané časticami, ktoré súvisia s pozadím okolia. Stúpa obsah popola a ďalej podiel kremeňa, chloritov, ílovitých minerálov a nerozložených karbonátov.



Obr. 2. Distribúcia minerálnych fáz na odberových stanovištiach v oblasti Nižnej Slanej v rokoch 2001- 2002. Označenia: čierny - siderit, tmavosivý - wüstit, svetlosivý - maghemit + hematit, biely - magnetit.

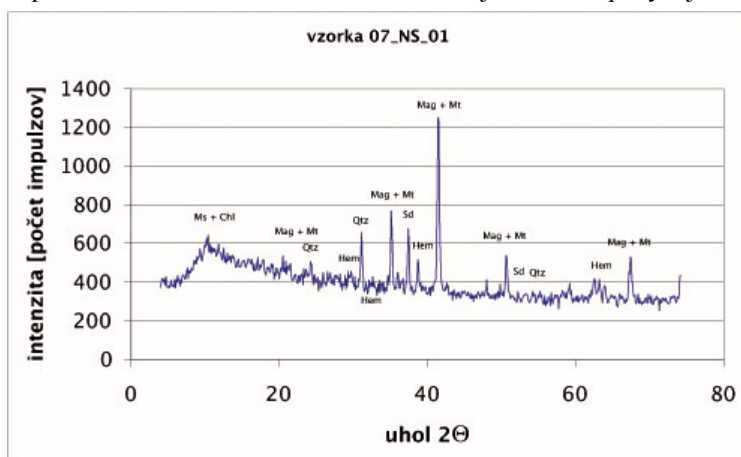
Fig. 2. Distribution of mineral phases at sampling points 5, 6, 7, 13, 14 in the Nižná Slaná area in the years 2001-2002. Legend: black - siderite, dark grey - wüstite, light grey - maghemite + hematite, white - magnetite.



Obr. 3. Fotografia zo SEM -BSE vzorky zo stanovišta č. 7, Nižná Slaná - roľnícke družstvo (morfológická charakteristika).

Fig. 3. SEM -BSE image of the sample 7, Nižná Slaná - agricultural cooperative farm (a morphological characteristic).

Tieto minerály sú taktiež zdrojom výskytu ťažkých kovov. Hodnoty polietavého prachu - aerosólovej prašnosti namerané v roku 1999 sa v tejto oblasti pohybujú v rozmedzí 90 - 130 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Najčastejším prvkom je tu Fe so zvýšenými hodnotami v oblasti pod priamym vplyvom miestnych zdrojov (stanovišta 2, 3), z ostatných prvkov takýto trend zachovávajú prvky Cu, As, Hg, Cr, Ni. V tab. 3. je uvedené chemické zloženie polietavého prachu a jeho množstvo na vybraných miestach.



Obr. 4. RTG difrakčný záznam vzorky prašného spadú zo stanovišta č. 7

Fig. 4. X - ray powder diffraction of the sample 7. from dust fallout

Tab. 3. Koncentrácia polietavého prachu (PP) a vybraných prvkov polietavého prachu
Tab. 3. Concentration of the fine - dispersed dust and selected elements

Č.	PP	Fe	Ca	Mg	Mn	Zn	Cu	Cd	As	Hg	Cr	Pb	Co	Ni
1	87	3,48	2,96	1,22	0,06	1,22	0,17	0,002	0,006	0,009	0,042	0,15	0,001	0,002
2	122	6,52	3,07	1,45	0,12	0,96	0,32	0,007	0,026	0,022	0,128	0,21	0,003	0,015
3	128	7,36	5,14	1,44	0,29	0,89	0,30	0,006	0,038	0,031	0,143	0,26	0,004	0,022
4	115	3,77	4,25	0,96	0,11	0,35	0,16	0,002	0,009	0,007	0,035	0,09	0,001	0,004

1 - Henckovce RD, 2 - Nižná Slaná RD, 3 - Nižná Slaná - starý závod, 4 - Gočovo RD

1 - Henckovce agricultural cooperative farm, 2 - Nižná Slaná agricultural cooperative farm, 3 - Nižná Slaná old plant, 4 - Gočovo agricultural cooperative farm

Záver

Závod Siderit, s. r. o., produkuje do ovzdušia exhaláty, ktoré sa po vypustení pohybujú vo výškach 100 až 250 m. Ich pohyb je podmienený prevažným prúdením vzdušným v smere Slánskej doliny, teda severným a južným. Prúdenie je ovplyvnené pestrou morfológiou terénu, zalesnením, zástavbou, čím sa prízemné prúdenie, pomocou ktorého minerálny prach ako imisia migruje, spomaľuje a značne sa rozptyľuje. Z tohoto dôvodu už v nevelkej vzdialenosti od závodu je exhalát silne zriedený a jeho merateľné zložky sú prítomné do vzdialenosti maximálne 5 km od zdroja. Týmto spôsobom je konkrétnym zdrojom kontaminované len jeho najbližšie okolie a na ostatnej kontaminácii sa výraznejšie podieľajú ďalšie zdroje, ako je samotná komunálna sféra a jej bodové, plošné a líniové zdroje, ale aj import.

Zloženie a chemizmus častíc, zachytených sedimentačnou metódou prednostne poukazujú na smery, ktorými migrujú. Hlavné minerály wüstit, hematit, magnetit + maghemit sa viažu na ľahké popoloviny, ktoré vznikajú hlavne v rotačných peciach a pri výpale peliet a s týmito môžu niekedy migrovať aj na vzdialenejšie miesta.

Literatúra - References

- Fejdi, P.: Kryštalochémia horninotvorných minerálov ,časť Elektronovooptické metódy. *Učebné texty*. Bratislava, UK, 2004.
- Grecula, P.: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zv. 1. *Mineralia Slov. – Monogr., Geocomplex Bratislava, 1995.*
- Mihók, J.: Banskoupravárenský závod Siderit Nižná Slaná. *Acta Montanistica Slovaca* 2/2, 1997..