

Eliminácia arzénu z podzemnej banskej vody – lokalita Zlatá Idka

Alexandra Bekényiová¹, Zuzana Danková¹, Dušan Kúšik²

¹Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Košice, Jesenského 8, 040 01 Košice, e-mail: alexandra.bekenyiova@geology.sk

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11

Súhrn

Predmetom predkladanej práce bolo znížiť koncentráciu arzénu z vytekajúcej banskej vody pretekaním cez filtračné nádoby (naplnené sorbentmi) v in situ podmienkach. Adsorpčné in situ testy zatiaľ preukázali, že vzorky sorbentov síce nedokázali znížiť koncentráciu arzénu na požadovanú hodnotu pri danom prietoku banskej vody ale účinnosť filtračnej nádoby sa menila hlavne v závislosti od pH a oxidačno redukčných podmienok. Vyhodnotené boli aj obsahy As v jednotlivých plodinách z blízkej záhrady dotknutej daným znečistením.

Kľúčové slová: *in situ experimenty, banská voda, arzén, adsorpcia*

Summary

The subject of the presented work was to reduce the concentration of arsenic from the mine water by flowing it through filter containers (filled with sorbents) during in situ conditions. So far, in situ adsorption tests have shown that the sorbent samples failed to reduce the arsenic concentration to the desired value at the given mine water flow rate, but the efficiency of the filter vessel varied mainly depending on the pH and oxidation-reduction conditions. The contents of As in individual crops from a nearby garden affected by the given pollution were also evaluated.

Key words: *in situ experiments, mine water, arsenic, adsorption*

Úvod

V oblasti starej banskej obce Zlatej Idky, boli v minulosti pre zásobovanie obce využívané výlučne len výtoky banských vôd. Po zavedení nových limitov pre As aj Sb v pitnej vode museli byť najväčšie z týchto zdrojov odstavené. Výtoky banských vôd s vysokými obsahmi As a Sb ovplyvňujú kvalitu povrchového toku Ida, ktorý je hlavným prítokom vodárenskej nádrže Bukovec [1]. Charakteristický rozsah hodnôt pH okolitých banských vôd je v rozmedzí 6-8. Vznikajúce okrové zrazeniny majú vysoký obsah As, ale všeobecne v normálnych povrchových podmienkach ide o málo rozpustné zlúčeniny As.

Pri praktickom riešení environmentálnych problémov (v bani, odpade, pri odkalisku, v povodí a pod.) sa obvykle kladú otázky : „Existuje nejaký problém ? Ako vážny je tento problém? Ako dlho bude tento problém pretrvávať? Odpovede na tieto jednoduché otázky nebývajú jednoduché, pretože ťažené ale aj opustené ložiská predstavujú komplikovaný systém, kde sa jednotlivé procesy kombinujú osobitným spôsobom, podľa konkrétnych lokálnych podmienok. Je zároveň potrebné mať poznatky aj o hydrologickom režime, transporte a cestách, ktorými voda prichádza a odchádza a dostáva sa do kontaktu s významnými povrchovými a podzemnými zdrojmi vody [2].

Predmetom predkladanej práce bolo znížiť koncentráciu arzénu z vytekajúcej banskej vody zo štôlne Hauser pretekaním cez filtračné nádoby ktoré boli naplnené prírodnými sorbentmi v in situ podmienkach po dobu 4 mesiacov. Stanovili sa aj obsahy prvkov v plodinách dotknutej záhrady nachádzajúcej sa v blízkosti výtoku banskej vody, ktorú majitelia využívajú na závlahu.

Materiál a metódy

Pre in situ adsorpčné experimenty sa zvolili prírodné vzorky sorbentov: vzorka zeolitu (Z) / ložisko Kučín a vzorka terra rossy (TR) / ložisko Trebejov. Vzorky boli drvené v štyroch stupňoch, následne kvartované, homogenizované a triedené na sitách na požadované frakcie.

Koncentrácia iónov v roztokoch po sorpcii/filtrácii bola určená metódou atómovej absorpčnej spektroskopie (AAS, Varian 240 RS/2400). Vo všetkých vzorkách odobratej vody boli merané a vyhodnotené fyzikálno-chemické parametre vody (pH, ORP, EK a teplota) pomocou terénneho multimetra WTW 3630 IDS.

Obsah arzénu v plodinách zo skúmanej záhrady sa analyzoval pomocou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS).

In situ terénne pokusy priamo na lokalite

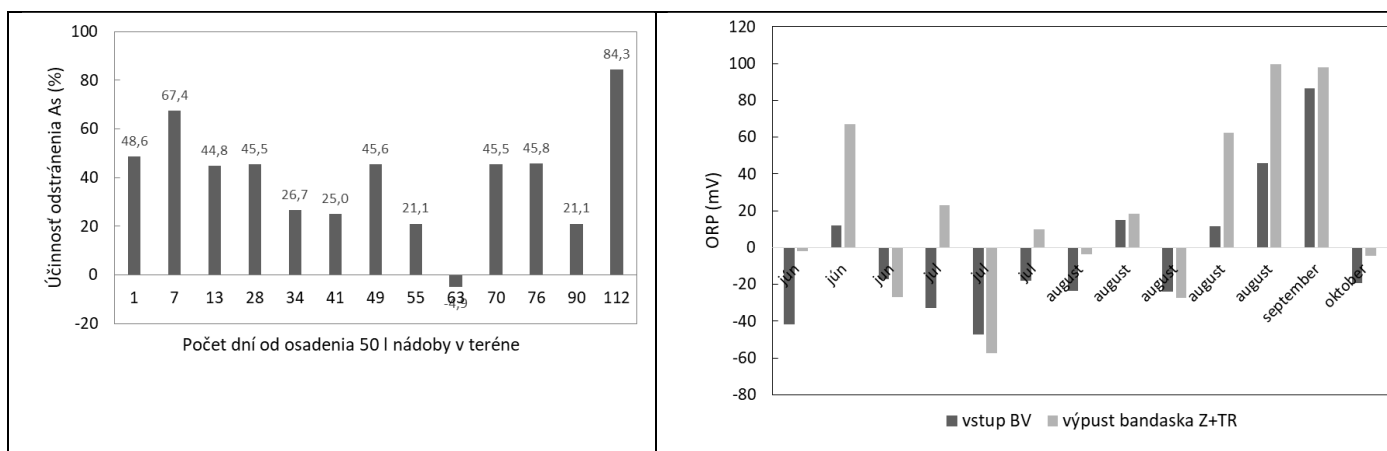
Po úspešných laboratórnych pokusoch pokračovali podobné pokusy vo väčšom objeme, priamo na lokalite. Na pokusy sa použili dve 50 l nádoby, odkaľovacia (osadená vyššie) - na zachytenie mechanických nečistôt a filtračná (osadená nižšie) kde boli uložené rôzne frakcie zeolitu a terra rosy do vrstiev. Cez nádoby pretekala banská voda samospádom a tá ďalej vytekala do jazierka, ktoré je vytvorené pod výtokom zo štólne.

Nádoby boli inštalované v teréne v júni 2022 a experiment bol ukončený v novembri 2022. Banská voda sa odoberala pravidelne priamo z výpustu zo štólne (vstup) a z výpustu z filtračnej bandasky (výpusť). Priemerný výtok BV zo štólne bol 1,2 l/s a z bandasky 0,04 l/s.

Výsledky a diskusia

Študovaná banská voda zo štólne Hauser je neutrálna až slabo alkalická voda s priemerným pH 7,3. V neutrálnom prostredí sú najstabilnejšie iónové formy $\text{H}_2\text{AsO}_4^{4-}$ a HAsO_4^{2-} . V nami skúmanom prostredí prichádza do úvahy tvorba málo rozpustných arzeničnanov rôznych kovov, ktoré môžu za určitých podmienok limitovať rozpustnosť As vo vodách, v študovanom prostredí napr. FeAsO_4 a i. [3]. Medzi najvýznamnejšie faktory ovplyvňujúce formy výskytu arzénu vo vodách patria hodnota pH a EK.

Účinnosť odstránenia As pomocou filtračnej nádoby kolísala v závislosti od oxidačno redukčných podmienok, aj od ostatných ukazovateľov ako pH, EK vody a klimatických podmienok (Obr.1). Hodnoty ORP v sledovanom období sa menili od -60 mV do 100 mV a účinnosť filtračnej nádoby klesla až do záporných hodnôt v 63 deň experimentu, keď boli do prvej, pôvodne len odkaľovacej nádoby, osadené aj Fe špony (bez aktivácie) a došlo tak k uvoľneniu Fe a tým pádom aj As vo vzorkách. Účinnosť systému sa následne zvýšila skoro na 50%, potom opäť klesla a po 112 dňoch sa zvýšila až na 84,3%. Experiment sa musel ukončiť z dôvodu chladného počasia kedy už voda v nádobách zamrzala.



Obrázok 1 Účinnosť odstránenia arzénu z banskej vody po jednotlivých dňoch pomocou filtračnej nádoby (náplň sorbentov Z+TR) (vľavo), ORP banskej vody na vstupe a výpuste z filtračnej nádoby (vpravo)

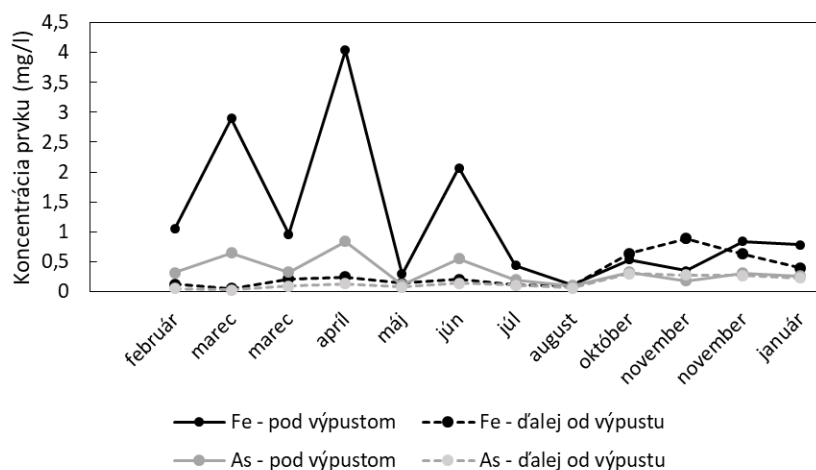
Na základe výsledkov môžeme konštatovať, že daný systém nie je postačujúci na dosiahnutie požadovanej koncentrácie arzénu na hodnotu medznej limitnej koncentrácie ukazovateľa pre povrchové vody určené na závlahy podľa Nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z.z., prílohy č. 2 časti B (t.j. 50 µg/l arzénu) [4]. Je treba si uvedomiť, že zdroje kontaminácie sú permanentné (výtoky zo štôlní, drenážne vody a výluhy banských hald) a budú dlhodobo dotovať povrchové vody potokov rizikovými prvkami [5]. Pri danom prietoku (1,2 l/s) a priemerných hodnotách koncentrácie železa (1,06 mg/l) a arzénu (350 µg/l) z vytekajúcej banskej vody bude zrejme efektívnejšie zamerať pasívny spôsob úpravy banskej vody, čo predstavuje aeróbnny proces, kde rozpustené dvojmocné železo je oxidáciou a hydrolyzou prevedené na nerozpustný trojmocný hydroxid, ktorý následne sedimentuje ako kal na dne nádrží [6]. Zároveň v okolí výtokov banských vôd dochádza k intenzívnej sedimentácii okru a je potrebné posúdiť, či nie je vhodné preventívne odstraňovať tento sediment a ukladať ho na miesto kde nespôsobí kontamináciu pôdy a vodných tokov [7]. Na tieto železité oxihydroxidy sa viaže As do prevažne stabilných zlúčenín. Preto predmetom ďalšej našej štúdie bude posúdenie vznikajúciach Fe okrov, či môžu byť zdrojom mobilizovateľných prvkov, ktoré by sa uvoľnili naspäť do vody pomocou lúhovacích testov (TCLP, SBET) a na spresnenie a pochopenie fyzikálno-chemických procesov fixácie, mobility a transportu kovov sa použije metodika sekvenčnej extrakcie.



Obrázok 2 Výtok banskej vody zo štôlnie Hauser (vľavo), odberové miesta z jazierka pod výpustom (1) a ďalej od výpustu (2) (vpravo)

Z jazierka pod výpustom BV bola pravidelne odoberaná voda tesne pod výtokom BV a ďalej od výtoku (Obr.2). Jednotlivé obsahy Fe a As znázorňuje Obr. 3 kde vidieť, že obsahy As takmer kopírujú obsahy Fe ale v nižšej koncentrácii. V mieste (1) tesne pod výtokom boli obsahy oboch prvkov, hlavne Fe výrazne vyššie ako v mieste (2) ďalej od výpustu kde zrejme už dochádza k sedimentácii Fe hydroxidov spolu s As. V sledovanom období hodnoty koncentrácií Fe a As kolísali pravdepodobne aj v dôsledku prítomnosti organickej hmoty kedy prebieha neustály kolobeh železa - reoxidácia atď. Tam, kde nie je dostatok organickej hmoty sa Fe³⁺ oxidy akumulujú a kolobeh železa je minimálny [8].

Obsahy As boli analyticky stanovené aj v plodinách susediacej záhrady, kde majitelia využívajú banskú vodu na závlahu pestovaných plodín, kríkov a ovocných stromov. Je známe, že najviac ťažkých kovov obsahujú korene, potom listy a stonky a najmenej semená a plody rastlín. Účelom bolo zistiť či dochádza k mobilizácii arzénu ktorý by sa dostával koreňovým systémom do pestovaných plodín – zemiaky, jablká a hrušky. Získané výsledky sa hodnotili podľa najvyšších prípustných množstiev obsahov ťažkých kovov (NPM) pre zeleninu, ktoré stanovuje Vestník MP SR (2004) [9]. Chemické analýzy plodín potvrdili prítomnosť hraničnej hodnoty koncentrácie As (0,5 ppm) len v zemiakoch. V jablkách a hruškách bol As stanovený len v podlimitných koncentráciách < 0,1 ppm.



Obrázok 3 Koncentrácia arzénu a železa (mg/l) v závislosti od miesta odberu

Záver

Terénne in situ testy priamo na lokalite zatiaľ preukázali, že vzorky prírodných sorbentov (zeolit a terra rosa) neznížili počas 4 mesačnej doby experimentu koncentráciu arzénu na požadovanú hodnotu 50 µg/l. Účinnosť filtračnej bandasky sa menila hlavne v závislosti od pH a oxidačno-redukčných podmienok. Pre danú koncentráciu železa a arzénu by bolo potrebné cielene zamerať pasívny spôsob úpravy priesakových a banských vôd. Aj napriek pravidelnej závlaha plodín kontaminovanou banskou vodou boli hraničné hodnoty arzénu stanovené len vo vzorke zemiakov. Tento fakt svedčí o nízkej mobilite arzénu. Preto bude vhodné pri ďalšom štúdiu overiť mobilitu kontaminantu nielen vo vznikajúcich okroch, ale aj pri pôde vystavenej dlhodobej expozícii banskej vody.

PodĎakovanie

Informácie použité v príspevku boli získané v rámci projektu Operačného programu kvalita životného prostredia „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 2. časť“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód žiadosti: NFP310010AXF2). Tento materiál je príspevkom do projektu EuroGeoSurveys HORIZON-CSA Geological Service for Europe.

Literatúra

- [1] Cicmanová, S., Rapant, S. 2002: Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko-gemerského rudohoria – lokalita Zlatá Idka. Čiastková záverečná správa. Manuskript – archív ŠGÚDŠ a SZÚ Košice.
- [2] Lintnerová, O., Šoltés, S., Šottník, P.: ENVIRONMENTÁLNE RIZIKÁ TVORBY KYSLÝCH BANSKÝCH VÔD NA OPUSTENOM LOŽISKU SMOLNÍK, Monografia, Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta UK v Bratislave 226 s., ISBN 978-80-223-2764-0, <http://www.fns.uniba.sk>
- [3] Pitter, P., 1999: Hydrogeochemie. Vydavatelství VŠCHT, Praha.
- [4] Nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd, príloha č. 2 nariadenia, časť B – Povrchové vody určené na závlahy.
- [5] Cicmanová, S. & Baláž, P., 2007: Historical ore mining and quality of the environment in the surrounding of Zlatá Idka village. Podzemná voda, XIII, 1 (in Slovak)

- [6] HRABČÁK, M., 2018: Modely sanácie odkalísk, odvalov a banských vôd. 14. skládkový workshop Liberec-Žitava, Zborník príspevkov, s. 197-206
- [7] Bajtoš, P., Cicmanová, S. a kol., 2011: Banské vody Slovenska vo vzťahu k horninovému prostrediu a ložiskám nerastných surovín, ZÁVEREČNÁ SPRÁVA
- [8] Lovley, D.R., 2000: Fe(III) and Mn(IV) reduction. In Environmental Microbe-Metal Interactions. ed. Lovley, D.R. pp. 3-30. Washington: ASM. ISBN 1555811957.
- [9] VESTNÍK MP SR, ročník XXXVI, 1.apríl 2004, čiastka 10-I.časť. VÝNOS MPSR a MZSR