

Röntgen difrakčná analýza vzoriek sedimentov z lokalít zaťažených banskou činnosťou

Erika Fedorová, Zuzana Kollová, Zuzana Danková, Alexandra Bekényiová, Katarína Čechovská

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Jesenského 8, Košice, Slovenská republika

erika.fedorova@geology.sk

Súhrn

Cieľom predkladanej štúdie je charakterizácia vzoriek sedimentov, z lokalít historicky zaťažených banskou činnosťou, pomocou röntgen difrakčnej analýzy. Banské prostredie je vo všeobecnosti charakterizované rôznymi extrémnymi podmienkami a osobitnými asociáciami minerálov, ktoré sú v normálnych povrchových podmienkach nestabilné, alebo tvoria prechodné fázy, ktoré môžu byť environmentálne významné. Z rtg. analýz vyplynulo, že vo vzorkách prevažovali rôzne fázy oxyhydroxidov železa, ktoré môžu byť potenciálnymi adsorbentmi kontaminantov.

Kľúčové slová: RTG difrakčná analýza, oxyhydroxidy železa, banská činnosť, stream sediment

Úvod

Cieľom tohto článku bola podrobná rtg. analýza vzoriek stream sedimentov z lokalít zaťažených banskou činnosťou. Pre účely analýz boli odobrané vzorky stream sedimentov z dvoch vybraných lokalít - z oblasti obce Zlatá Baňa a Zlatá Idka.

Lokalita Zlatá Baňa sa nachádza v Prešovskom okrese, v severovýchodnej časti Slanských vrchov. Neúspešné pokusy o ťažbu zlata v rokoch 1730 – 1861 sa tu skončili vybudovaním erárneho podniku na ťažbu hlíny a výrobu kachiel, ktoré boli známe v celom Rakúsko – Uhorsku. Pokračovaním baníckej činnosti bola ťažba antimónu, ktorá bola zastavená začiatkom 20. storočia kvôli vypuknutiu prvej svetovej vojny. V katastri obce sa ťažil aj drahý opál (Obec Zlatá Baňa, 2023).

Okolie budujú prevažne rôzne druhy andezitov, niekedy rôznych stupňov premeny. Na lokalitách zvetrávania sulfidov sú dna vodných tokov často pokryté tzv. okrami (napr. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, goethit, ferrihydrit), ktoré sú potenciálnym, aj reálnym, adsorbentom rizikových kovov. Okre sú nestabilné chemické formy toxických kovov - v prípade zníženia pH sa môžu znova rozpustiť. Vyzrážajú sa na miestach, kde dochádza k poklesu pH (na určitú úroveň) v dôsledku zriedovania kyslých (kontaminovaných) vôd; najväčšie množstvo sa vyzráža pri zmene pH z cca 2 na 3.

Zlatá Idka je stará banícka obec, ktorá sa po likvidácii banskej činnosti v jej okolí stala významnou rekreačnou oblasťou. Haldy a ústia starých banských diel sa nachádzajú v širšom okolí obce, ale aj priamo v nej. Územie obce je svahovité a pomerne členité, rodinné domy často stoja priamo na starých haldách a pod nimi, alebo v ich blízkosti. Pre zásobovanie obyvateľov a rekreačných zariadení sú ako vodné zdroje využívané takmer výlučne banské vody vytekajúce zo starých štôlní, ktoré sú charakteristické extrémnymi obsahmi As a Sb. Celý rudný rajón sa nachádza v pramennej oblasti ldy a patrí do ochranného pásma 3. stupňa vodárenskej nádrže, ktorá zásobuje pitnou vodou Košice. Kvalitu povrchovej vody toku ldy (najmä v problematických obsahoch As a Sb) tu v rozhodujúcej miere ovplyvňujú banské vody, vytekajúce zo starých banských diel.

Z hľadiska mocenstva arzénu a antimónu prítomného vo vodách bolo zistené, že tieto kovy tu vystupujú len v menej toxickej forme päťmocných iónov. Poukazuje to na výrazné uplatnenie oxidačných podmienok vodného prostredia – pravdepodobne v záverečnej fáze výstupu banských vôd, Ref ¹

Postup prác a použitá metodika

Vzorky stream sedimentov boli odobrané z povrchových tokov rieky Ida a Zlatobanského potoka z hĺbky cca 0,3 m.

Z odobratých vzoriek sedimentov boli pre RTG-analýzu zostavené reprezentatívne vzorky, ktoré boli sušené. Následne boli v achátovej miske pripravené práškové vzorky o hmotnosti cca 1 g, ktoré boli pulverizované na analytickú jemnosť. Vzorky boli analyzované difrakčnou metódou na prístroji BRUKER D2-Phaser, riadenom firemným softvérom DIFFRAC.EVA V3.1 Measurement za podmienok: žiarenie CuK_α , monochromatický Ni-filter, urýchľovacie napätie generátora RTG žiarenia: 30 kV, intenzita prúdu: 10 mA, oblasť snímaných uhlov $5 - 70^\circ$ 2theta, krok $0,01^\circ$, čas expozície 0,3 sec /krok.

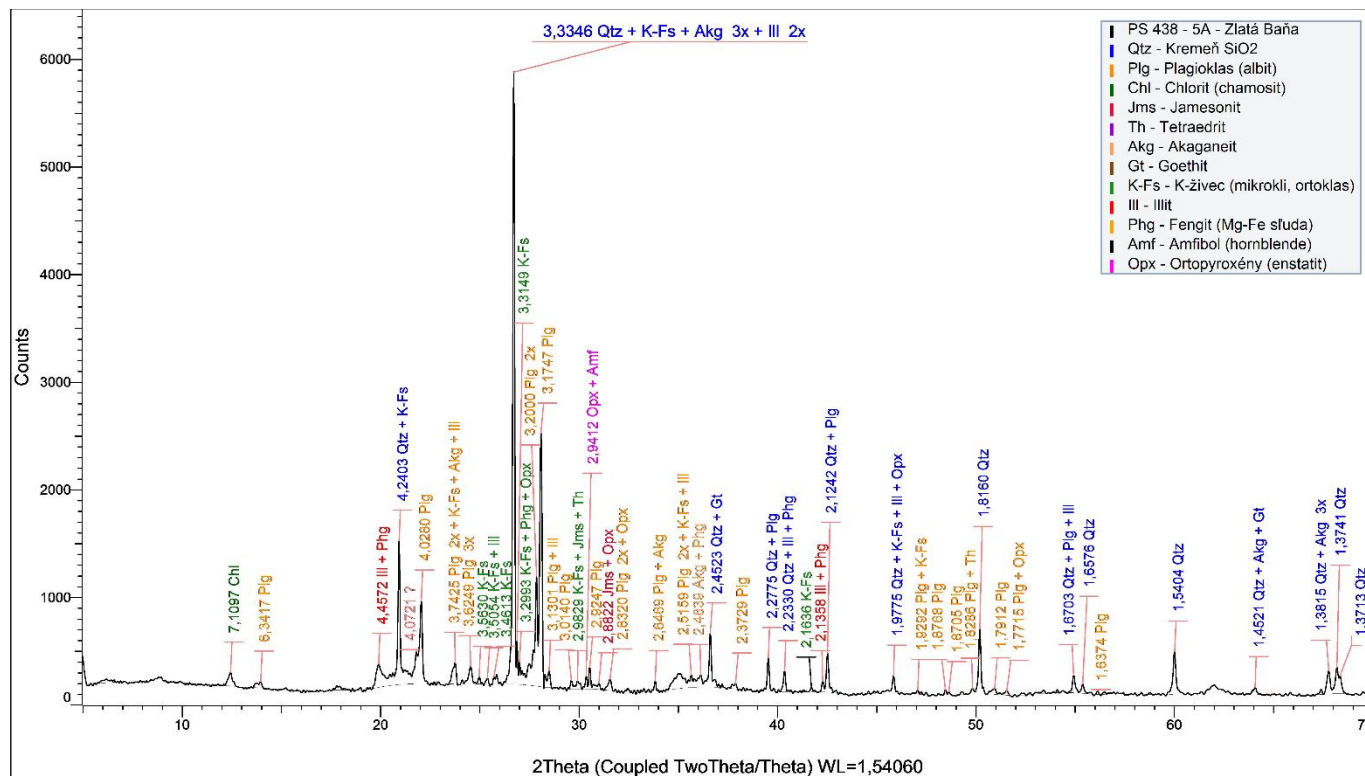
Namerané RTG-difrakčné záznamy bol vyhodnotený pomocou evaluačného softvéru DIFFRAC.EVA V3.1 firmy BRUKER. Krivky grafického záznamu boli štandardne upravené odfiltrovaním tieňa píkov od CuK_α -zložky žiarenia (tzv. „stripping“ zdvojenia difrakčných reflexov) a krivku ďalej vyhladená Fourierovou operáciou. Merateľné píky (RTG-reflexy) boli vymedzené pomocou softvérovej meracej funkcie „Peak Search“. Kvalitatívne vyhodnotenie grafického RTG záznamu bolo reailizované priradením minerálnej príslušnosti píkom pomocou funkcie softvéru DIFFRAC.EVA: Search / Match, s vyhľadávaním v inštalovanej databáze štandardov COD (-by Intern. Union of Crystalogr.). Určenie z širokej ponuky štandardov bolo verifikované a akceptované v prípade súladu s kompatibilnou databázou AMS – hodnôt d_m/I_m s datami štandardov d_{tab}/I_{tab} . Pre označenie príslušnosti píkov v RTG-záznamoch boli použité medzinárodné skratky minerálov (podľa Kretza, 1983; tiež podľa Speara, 1993).

Zistené poznatky a minerálne zloženie analyzovaných vzoriek

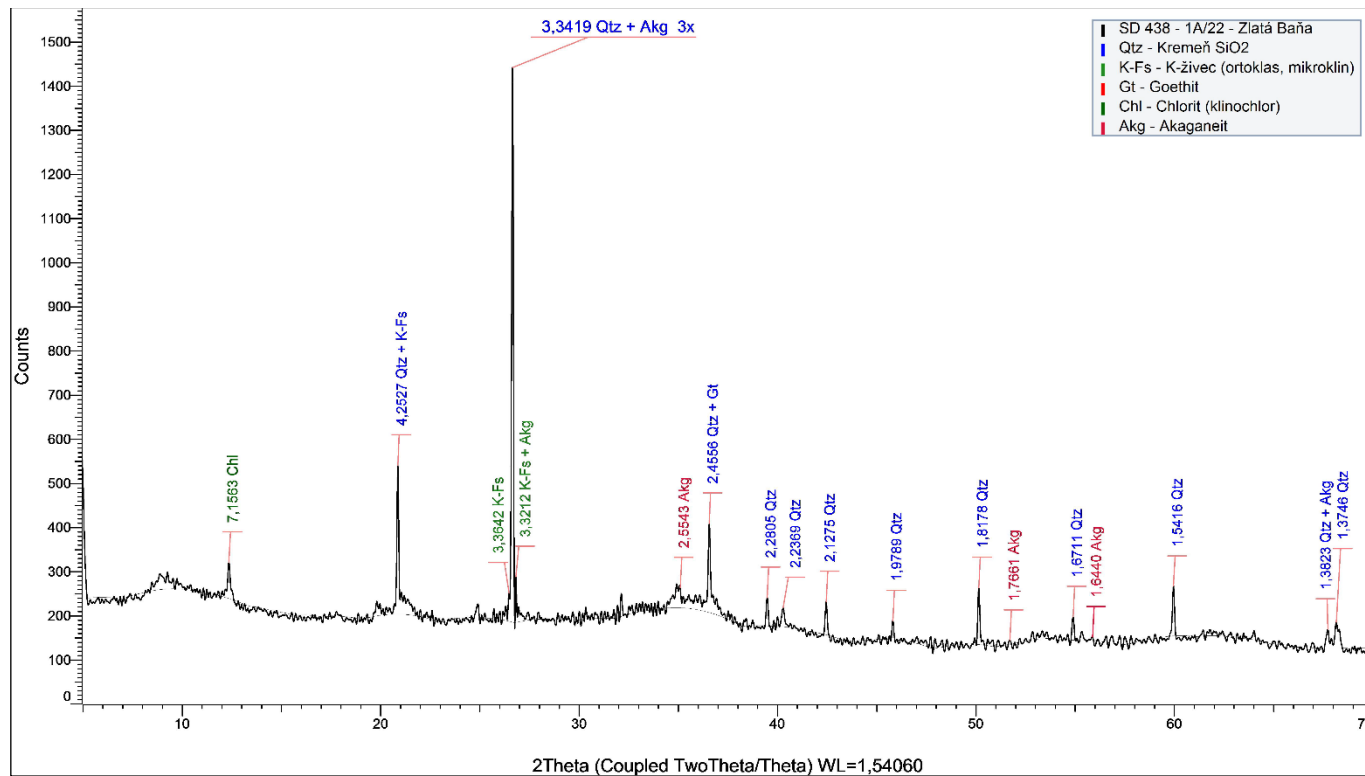
Vo všetkých analyzovaných vzorkách stream sedimentov zreteľne dominujú minerálne fázy kremeňa a akaganeitu (v RTG skratkou Qtz, Akg). Detekované píky sa vyznačujú najväčšou výškou, t. j. intenzitou I_m (hlavne reflexy s $d_m = 3,3357 \text{ \AA}$, $3,3346 \text{ \AA}$ a $3,3419 \text{ \AA}$) i početnosťou. Akaganeit je oxid-hydroxid železa obsahujúci chlorit, ktorý vzniká zvetrávaním pyrotitu. Často sa opisuje ako β fáza bezvodého oxyhydroxidu železitého FeOOH. Pomerne vysoké sú v RTG-záznamoch píky plagioklasov či K-živcov (Plg, K-Fs). Podľa parametrov štandardu z databázy s najvyššou mierou zhody, všetky vzorky obsahujú odrodu „albit, resp. oligoklas“. RTG analýzou sme v skúmaných vzorkách zistili aj pomerne vysoký obsah K-živca (skratka K-Fs, druh ortoklas event. mikroklin). Od plagioklasu ho vizuálne prakticky nemožno odlíšiť. Minoritné minerálne fázy sú tvorené hlavne fengitom, chloritom, tetraedritom, jamesonitom, amfibolom a ortopyroxénmi, či muskovitom.

Oxyhydroxid železitý, ako aj iné formy hydroxidov a ohid-hydroxidov železa príp. mangánu sú adsorbentmi potenciálnych toxických prvkov ako As a Sb, ktorých mobilita závisí nielen od pevnosti väzieb s adsorbentom, ale aj od samotnej stability adsorbentov (stream sedimentov). Zmena pH vodného prostredia, ako ja sezónne poveternostné podmienky tak veľmi ľahko ovplyvnia stabilitu Fe precipitátov na povrchu sedimentov. Potenciálne toxické prvky sa tak stávajú ľahko mobilnými a môžu byť ohrozením pre miestnych obyvateľov, ktorí sú vystavený jeho expozícii vo forme kontaminovanej vody, pôdy využívané na pestovanie zeleniny, ale aj priamemu vdychovaniu kontaminantov vo forme prachových častíc.

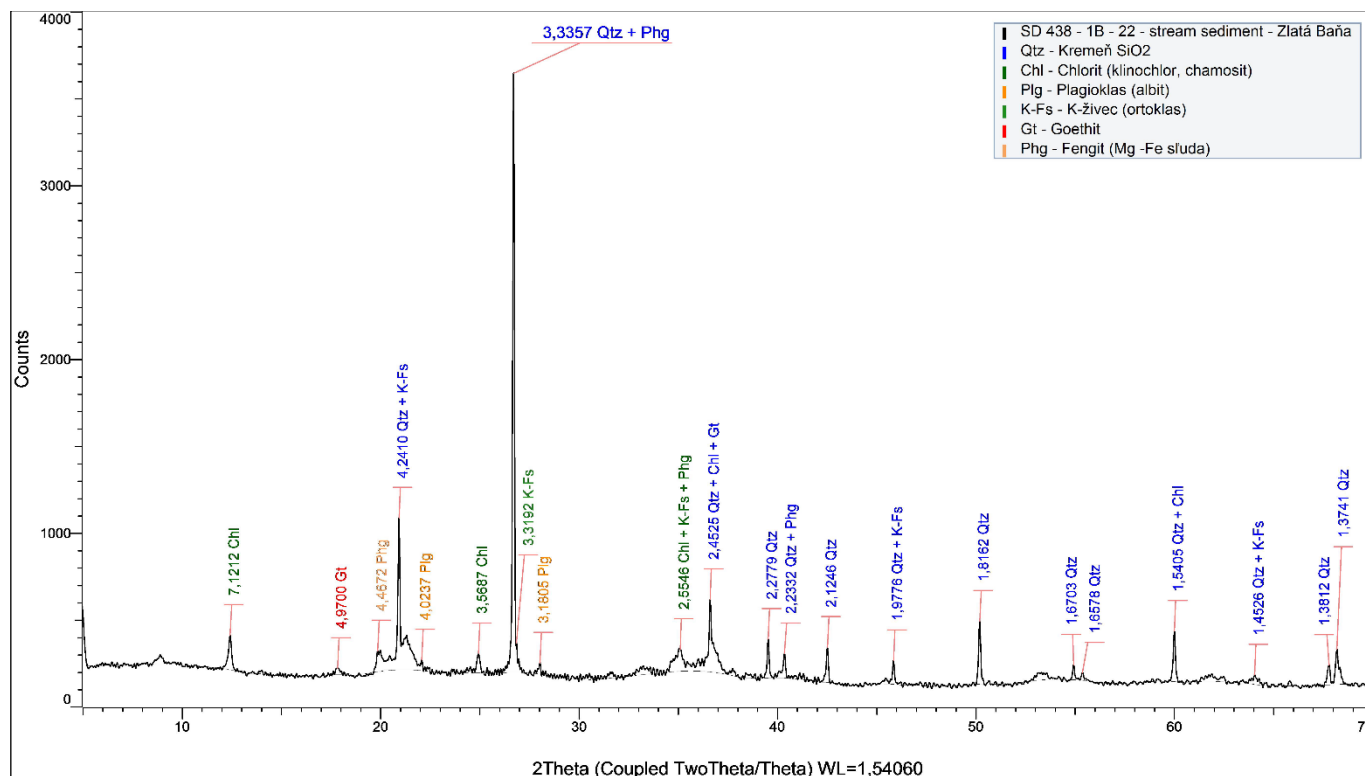
Obr. 1: Záznam RTG-difrakčnej analýzy vzorky PS 438 - 5A - lokalita Zlatá Baňa



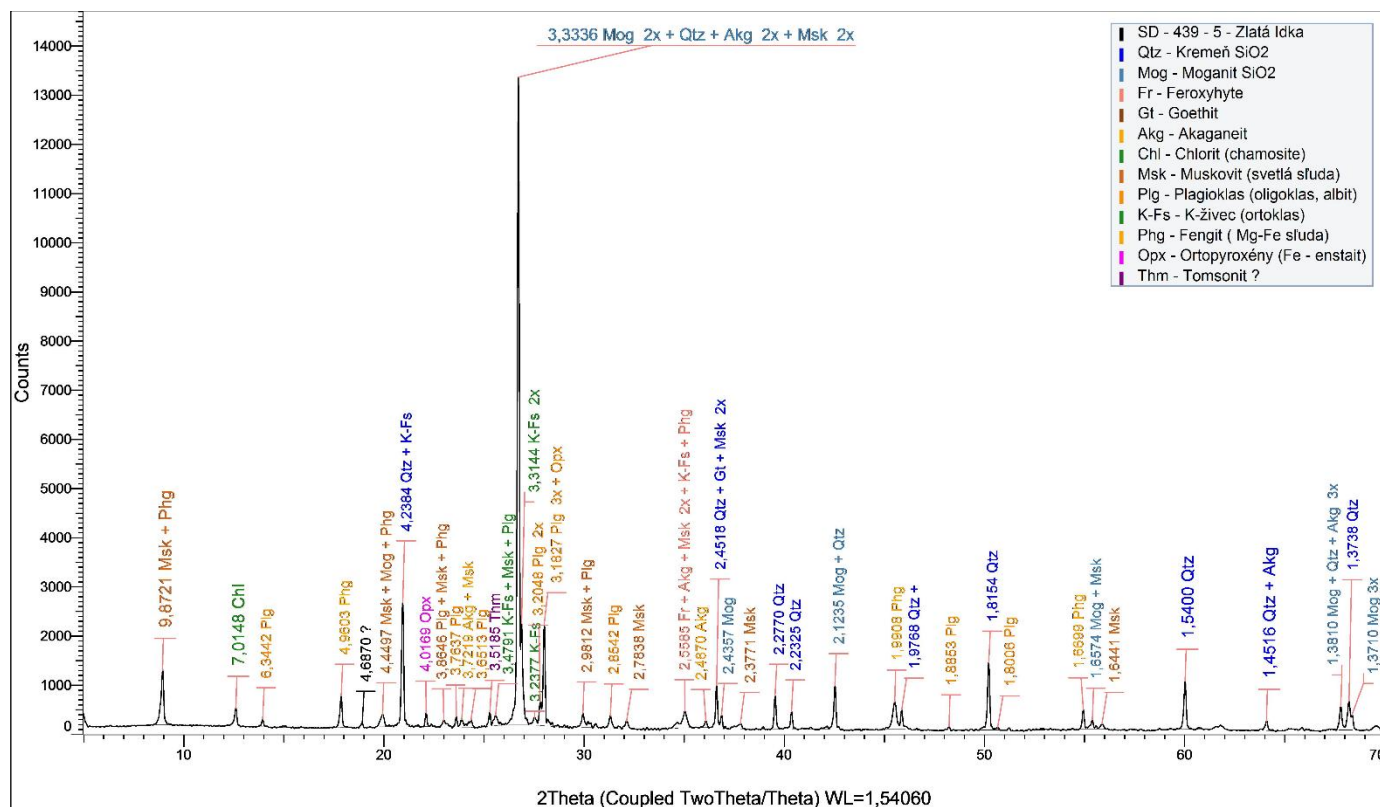
Obr. 2: Záznam RTG-difrakčnej analýzy vzorky PS 438 - 1A/22 - lokalita Zlatá Baňa



Obr. 3: Záznam RTG-difrakčnej analýzy vzorky PS 438 - 1/22 - lokalita Zlatá Baňa



Obr. 4: Záznam RTG-difrakčnej analýzy vzorky PS 439 - 5 - lokalita Zlatá Idka



ZÁVER

Cieľom tejto štúdie bolo overiť prítomnosť rôznych foriem oxidov železa v riečnych sedimentoch povrchových tokov v lokalitách po bývalej banskej činnosti. Analyzované vzorky poukázali na prítomnosť akaganeitu a goethitu, ktoré sú dobrými adsorbentmi potenciálnych toxických prvkov, najmä As a Sb z vodného prostredia. Aj keď sa javia ako vhodné prostredie pre pasívne „čistenie“ vôd, je potrebné brať do úvahy ich nestabilitu, ktorá môže výrazne ovplyvniť mobilitu kontaminantov, a tým aj kvalitu životného prostredia v ich okolí.

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., Baláž P., 2007: Historická ťažba rúd a kvalita prírodného prostredia v okolí obce Zlatá Idka. Podzemná voda, XIII., 89-99.
2. Obec Zlatá Baňa: Dostupné na internete. [cit.: 2023-08-09] <https://zlatabana.sk/zakladne-informacie>.
3. Vašková A., Kupka, D., Štyriaková I., Čuvanová S.: *Príprava syntetických oxihydroxidov železa*, *Acta Montanistica Slovaca*, ročník 11 (2006), mimoriadne číslo 2, 397-402