

Ocena virov onesnaženja s kovinami s SEM/EDS analizo trdnih delcev v snegu na območju Žerjava

Miloš Miler & Mateja Gosar

Programska skupina: Mineralne surovine (P1—0025)

Programska skupina: Podzemne vode in geokemija (P1—0020)



**Geološki
zavod
Slovenije**

Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije
Predstavitev znanstvenih dosežkov 2013 - Naravoslovno-matematične vede

11. december 2014

Uvod

- Obremenjenost okolja s škodljivimi trdnimi delci - nosilci nevarnih kovin
- Trdni delci v okolju:
 - posledica naravnih dejavnikov (**geogeni**, biogeni)
 - posledica človekove dejavnosti (**antropogeni**)
- Kemijske, morfološke in mineraloške lastnosti posameznih delcev - »**prstni odtis**« za ugotavljanje **načina nastanka** in **izvora materiala** - pomembno široko **znanje** s področja **geologije**
- Meritve trdnih delcev v okolju:
 - količina, velikost delcev, **povprečna** sestava vzorca
 - **ni** podatkov o morfologiji, sestavi **posameznih** delcev
 - razlikovanje med viri delcev in ocena prispevkov - **nezanesljivo**
- Učinkovito zmanjšanje količine delcev v okolju - **ciljno omejevanje emisij** - natančna določitev posameznih virov, njihovih prispevkov

Povod za raziskavo in njen namen

- Območje Žerjava v Mežiški dolini - močno obremenjeno s kovinami (Pb, Zn, Cd) - posledica pridobivanja in predelave Pb, Zn rude
- Dosedanje geokemične raziskave okoljskih medijev pokazale dva aktivna potencialna vira kovin:
 - prašenje zaradi izkoriščanja odlagališča rudarsko-predelovalnih odpadkov
 - emisije iz predelave Pb odpadkov in akumulatorjev
- **Ocena prispevkov virov** k onesnaženju doslej **ni bila možna**
- Z raziskavo smo želeli:
 - s SEM/EDS metodo opredeliti kovinske delce glede na obliko, velikost, sestavo
 - določiti prevladujoči vir kovinskih delcev
 - pokazati uporabnost SEM/EDS analize posameznih delcev pri določanju virov delcev in njihovih prispevkov

Vzorčenje in analitika

Sneg - naravni zbiralnik, idealen medij za študij trdnih delcev

2009



Vzorčenje in analitika

Sneg - naravni zbiralnik, idealen medij za študij trdnih delcev

2009

cesta do odlagališča
rudarsko-predelovalnih odpadkov

predelava Pb-odpadkov



Vzorčenje in analitika

Sneg - naravni zbiralnik, idealen medij za študij trdnih delcev

2009

cesta do odlagališča
rudarsko-predelovalnih odpadkov

predelava Pb-odpadkov

130 m

SV-4



Vzorčenje in analitika

Sneg - naravni zbiralnik, idealen medij za študij trdnih delcev

2009

cesta do odlagališča
rudarsko-predelovalnih odpadkov

predelava Pb-odpadkov

130 m

SV-4

SV-5

330 m



Vzorčenje in analitika

Sneg - naravni zbiralnik, idealen medij za študij trdnih delcev

2009

cesta do odlagališča
rudarsko-predelovalnih odpadkov

predelava Pb-odpadkov



Vzorčenje in analitika

Sneg - naravni zbiralnik, idealen medij za študij

cesta do odlagališča
rudarsko-predelovalnih odpadkov

predelava P

480 m

SV-6

SV-5

Vrstični elektronski
mikroskop/energijsko
disperzijski spektrometer
(SEM/EDS)



- naključno izbranih 9 zornih polj
- analizirani vsi delci v BSE načinu pri 500 × povečavi

NEKOVINSKI DELCI
TEMNEJŠI

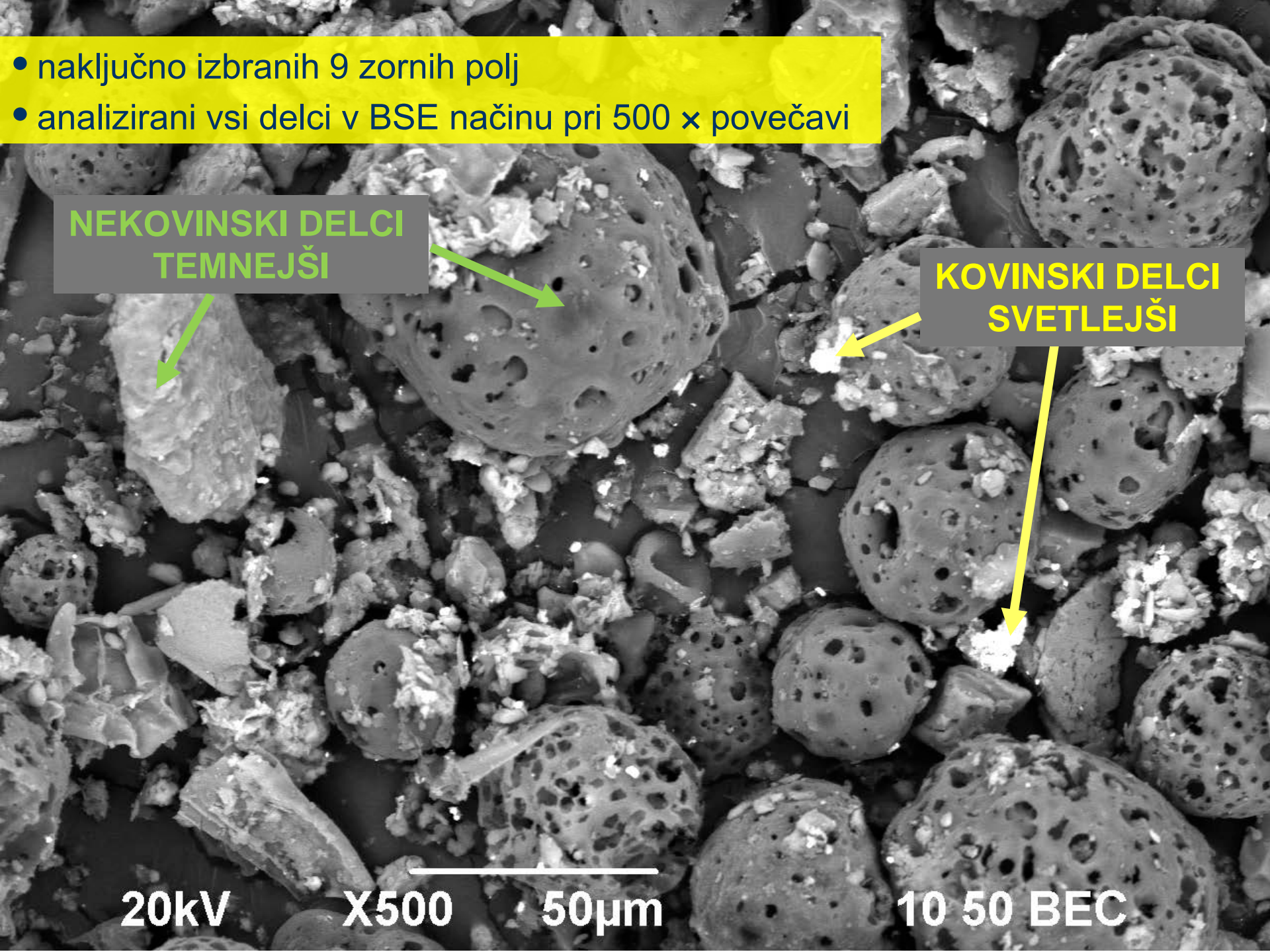
KOVINSKI DELCI
SVETLEJŠI

20kV

X500

50µm

10 50 BEC



- naključno izbranih 9 zornih polj
- analizirani vsi delci v BSE načinu pri 500 × povečavi

**NEKOVINSKI DELCI
TEMNEJŠI**

**KOVINSKI DELCI
SVETLEJŠI**

- določeni oblika, velikost in kemijska sestava delcev
- kemijska sestava: izmerjena z EDS točkovno analizo (60 s zajem spektra)

20kV

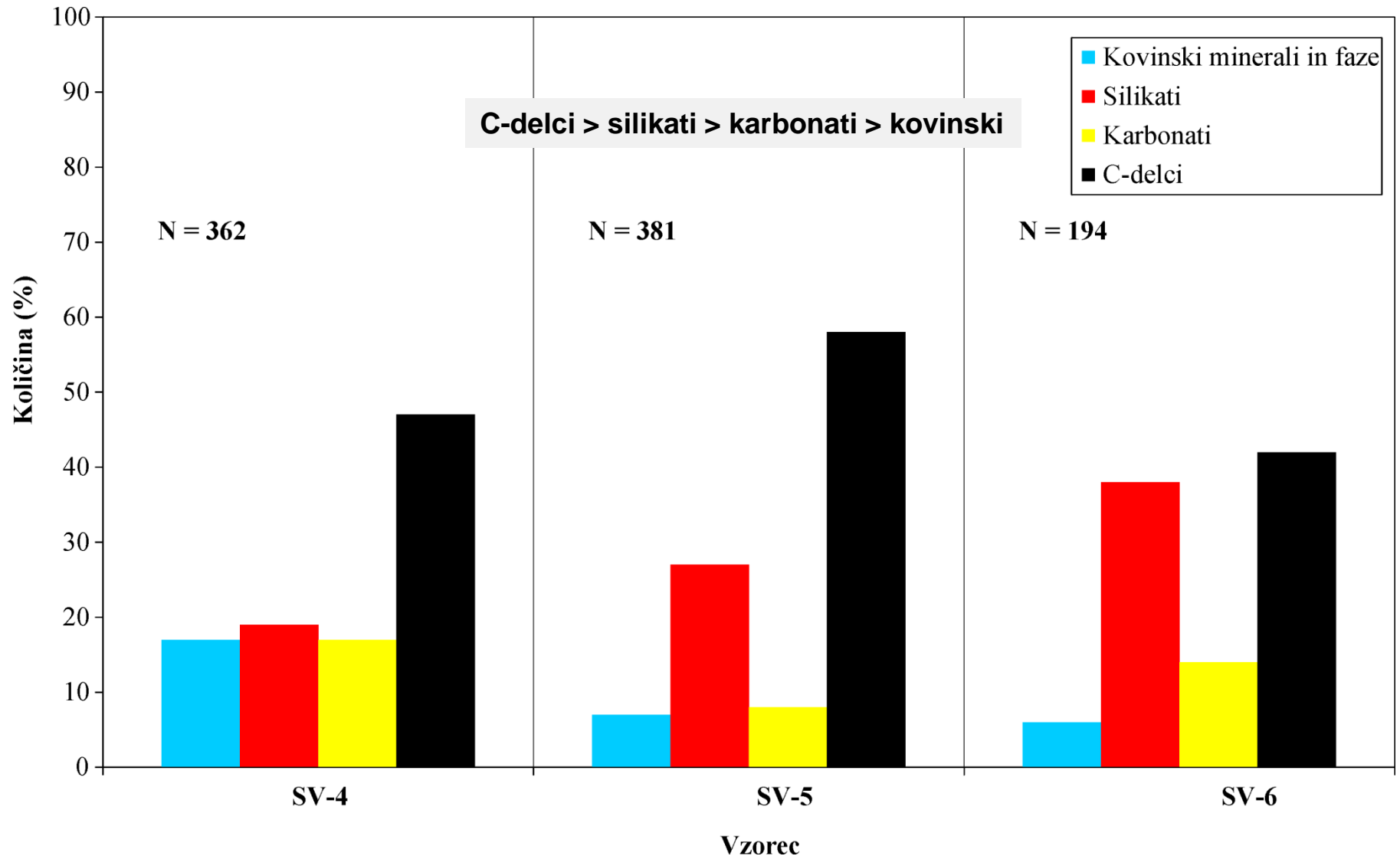
X500

50µm

10 50 BEC

Rezultati - splošna sestava vzorcev

- Določenih in izmerjenih **937** delcev → **269** kovinskih delcev (**19** faz)



Rezultati - opredelitev kovinskih delcev v snegu

- Po kemični sestavi in obliki so bili kovinski delci razdeljeni na:

Geogeno-antropogene:

- Pb-Zn rudni minerali - preperevanje rudnih izdankov, predelava rude
(**cerusit; sfalerit**)

Antropogene:

- kovinski delci iz tehnogenih visokotemperaturnih industrijskih procesov taljenja
(**Pb-, Sb- in Sn-sulfidi in oksidi; nepravilni in sferični Fe-oksidi**)

Sekundarne produkte preperevanja:

- avtigeni minerali in faze - oksidacija prvotno naravnih ali antropogenih kovinskih delcev
(aglomerati s Pb; Mn-oksidi s Pb in Fe; Fe-oksihidroksidi in Fe-oksihidroksi sulfati z manjšimi vsebnostmi Pb, Zn, Sb, Sn)

**Geogeno - antropogeni delci
(Pb-Zn rudni minerali)**

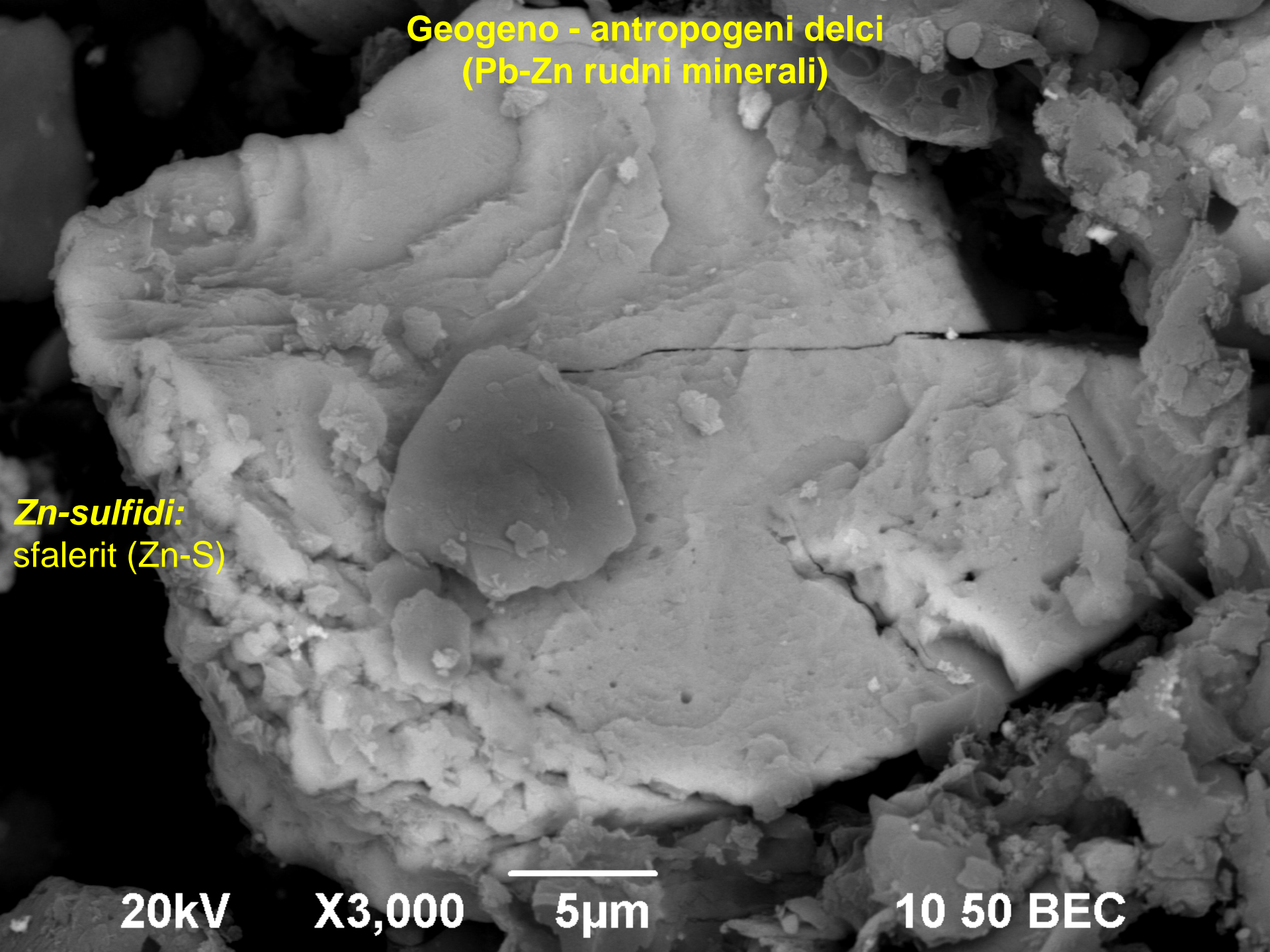
**Zn-sulfidi:
sfalerit (Zn-S)**

20kV

X3,000

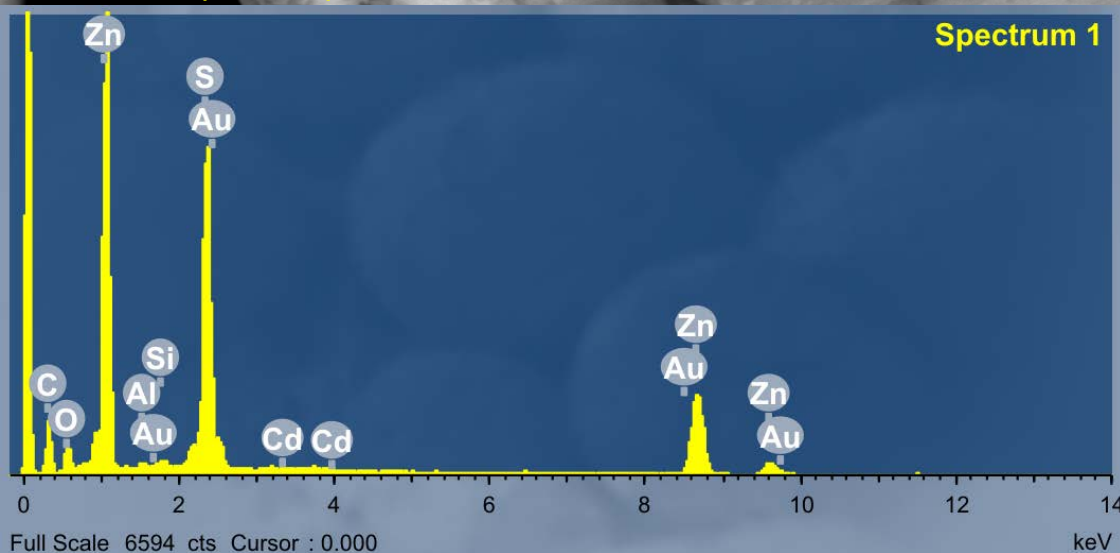
5 μ m

10 50 BEC



Geogeno - antropogeni delci (Pb-Zn rudni minerali)

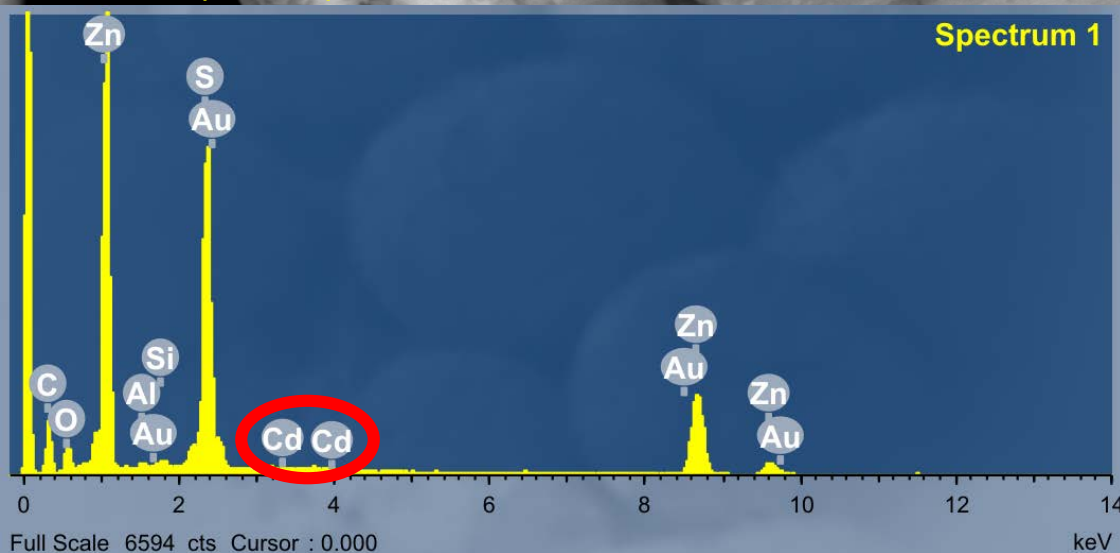
Zn-sulfidi:
sfalerit (Zn-S)



- ostroroba zrna
- dobra razkolnost
- relativno velika zrna
- sledne vsebnosti Cd
- Cd-sledna prvina v Zn-rudi v Mežiškem rudišču

Geogeno - antropogeni delci (Pb-Zn rudni minerali)

Zn-sulfidi:
sfalerit (Zn-S)



- ostroroba zrna
- dobra razkolnost
- relativno velika zrna
- sledne vsebnosti Cd
- Cd-sledna prvina v Zn-rudi v Mežiškem rudišču

**Antropogeni delci
(delci visokotemperaturnih procesov)**

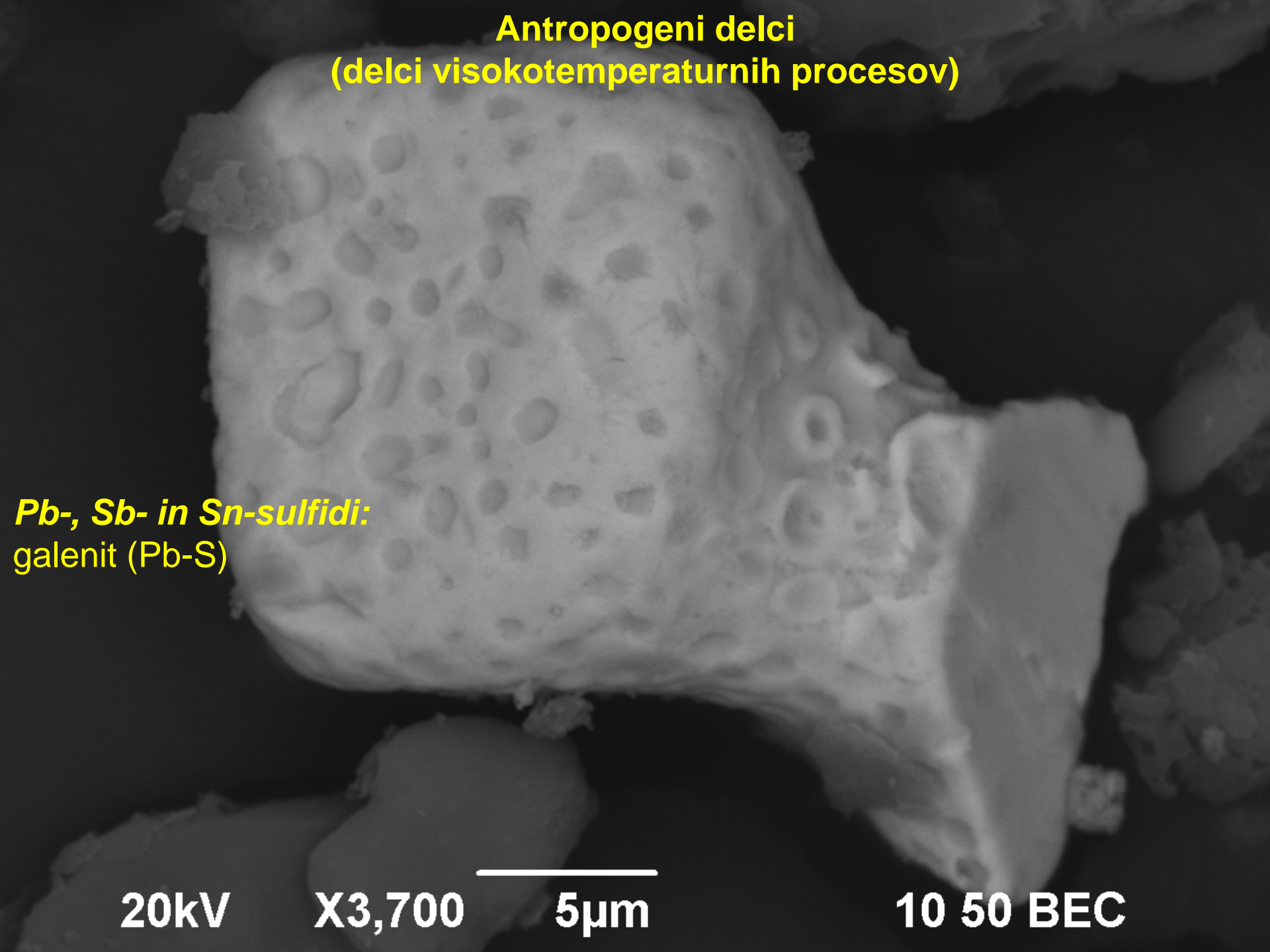
***Pb-, Sb- in Sn-sulfidi:*
galenit (Pb-S)**

20kV

X3,700

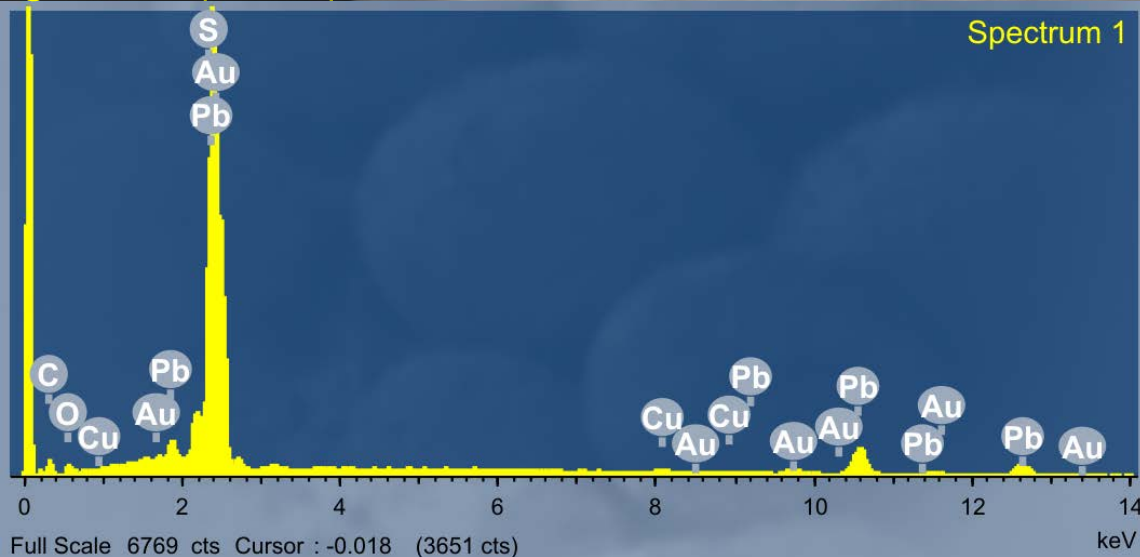
5 μ m

10 50 BEC



Antropogeni delci (delci visokotemperaturnih procesov)

Pb-, Sb- in Sn-sulfidi:
galenit (Pb-S)

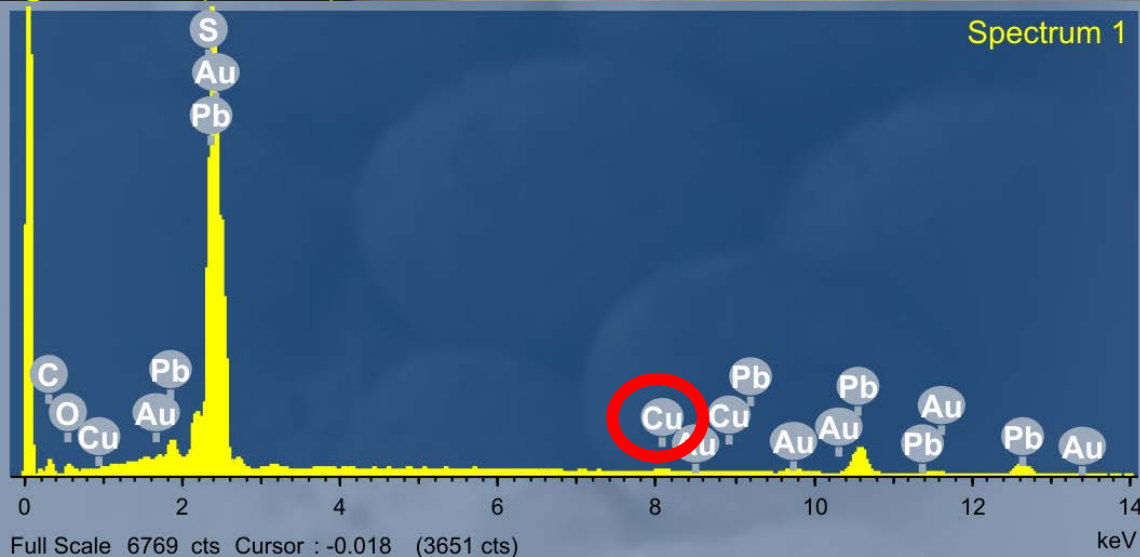


- zaobljena, nataljena zrna
- visoko-T taljenje
- hitro ohlajanje
- manjše vsebnosti Cu

10 50 BEC

Antropogeni delci (delci visokotemperaturnih procesov)

Pb-, Sb- in Sn-sulfidi:
galenit (Pb-S)



- zaobljena, nataljena zrna
- visoko-T taljenje
- hitro ohlajanje
- manjše vsebnosti Cu

10 50 BEC

**Antropogeni delci
(delci visokotemperaturnih procesov)**

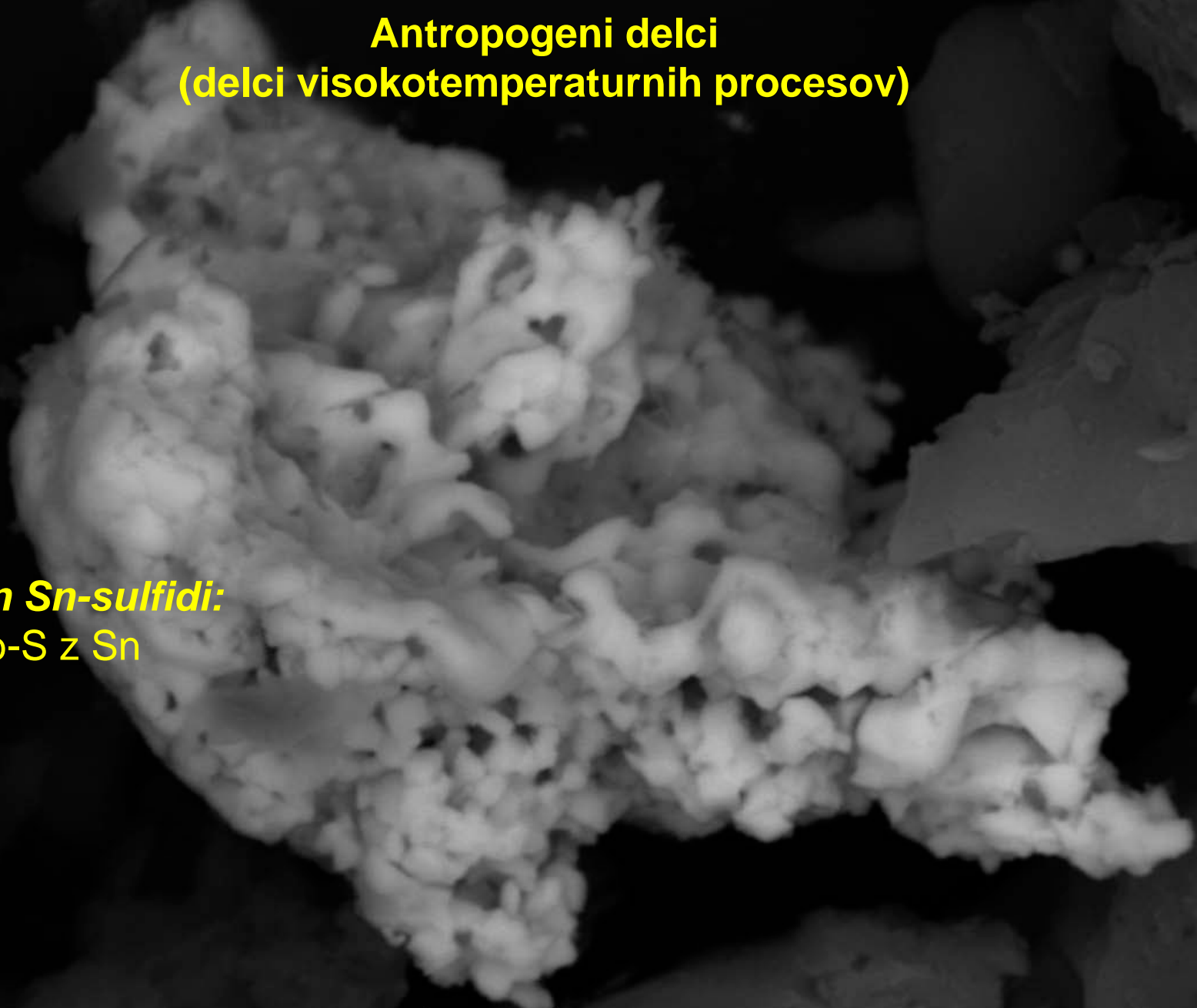
Pb-, Sb- in Sn-sulfidi:
amorfni Pb-S z Sn

20kV

X6,000

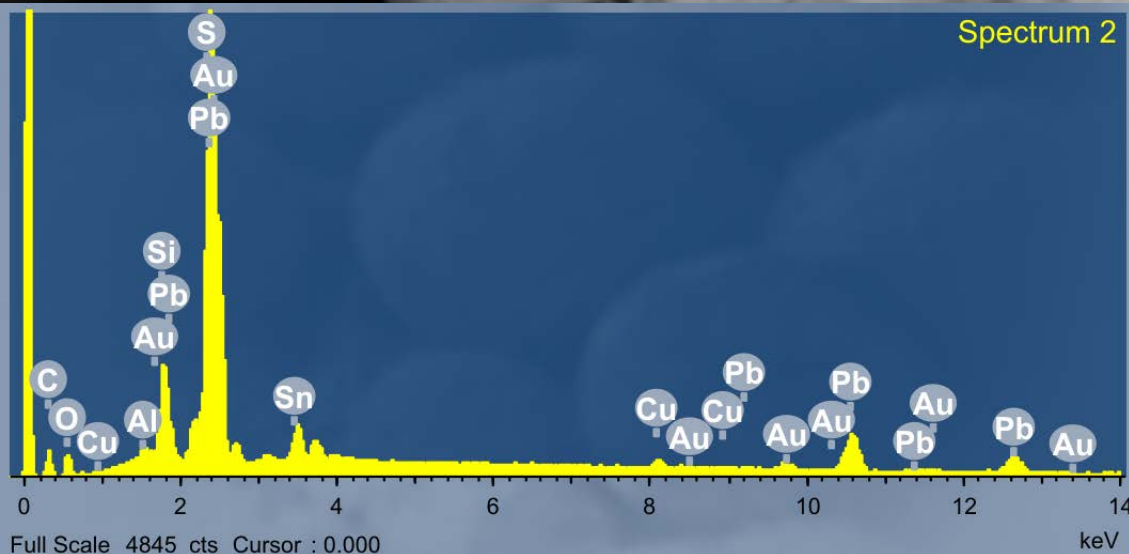
2 μ m

10 50 BEC



Antropogeni delci (delci visokotemperaturnih procesov)

Pb-, Sb- in Sn-sulfidi:
amorfni Pb-S z Sn

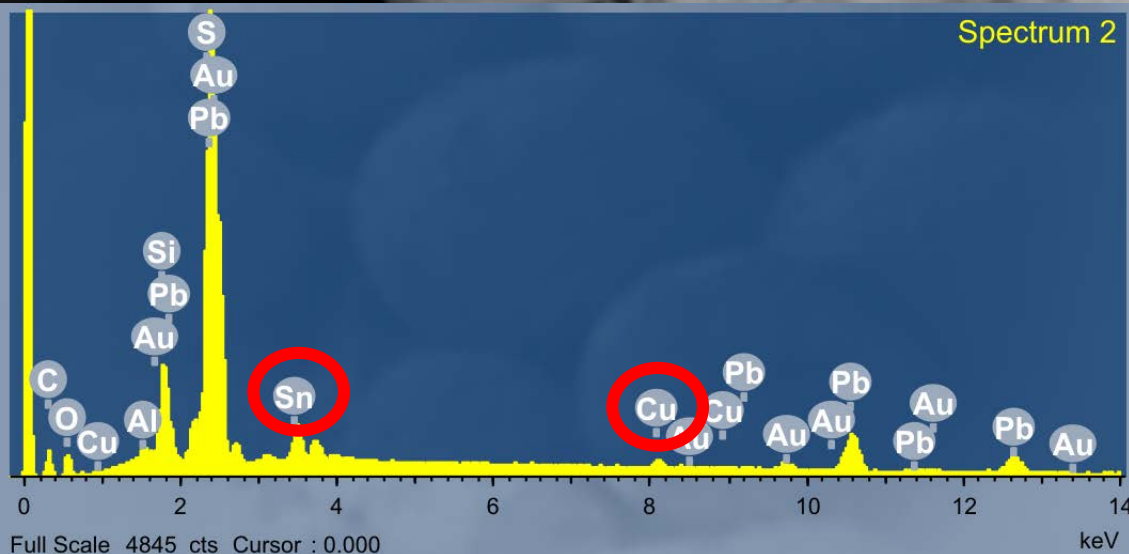


- porozni agregati nataljenih kristalitov
- višje vsebnosti Sn, Cu
- Sn-glavna prvina v rabljenih Pb-akumulatorjih

10 50 BEC

Antropogeni delci (delci visokotemperaturnih procesov)

Pb-, Sb- in Sn-sulfidi:
amorfni Pb-S z Sn



- porozni agregati nataljenih kristalitov
- višje vsebnosti Sn, Cu
- Sn-glavna prvina v rabljenih Pb-akumulatorjih

10 50 BEC

**Antropogeni delci
(delci visokotemperaturnih procesov)**

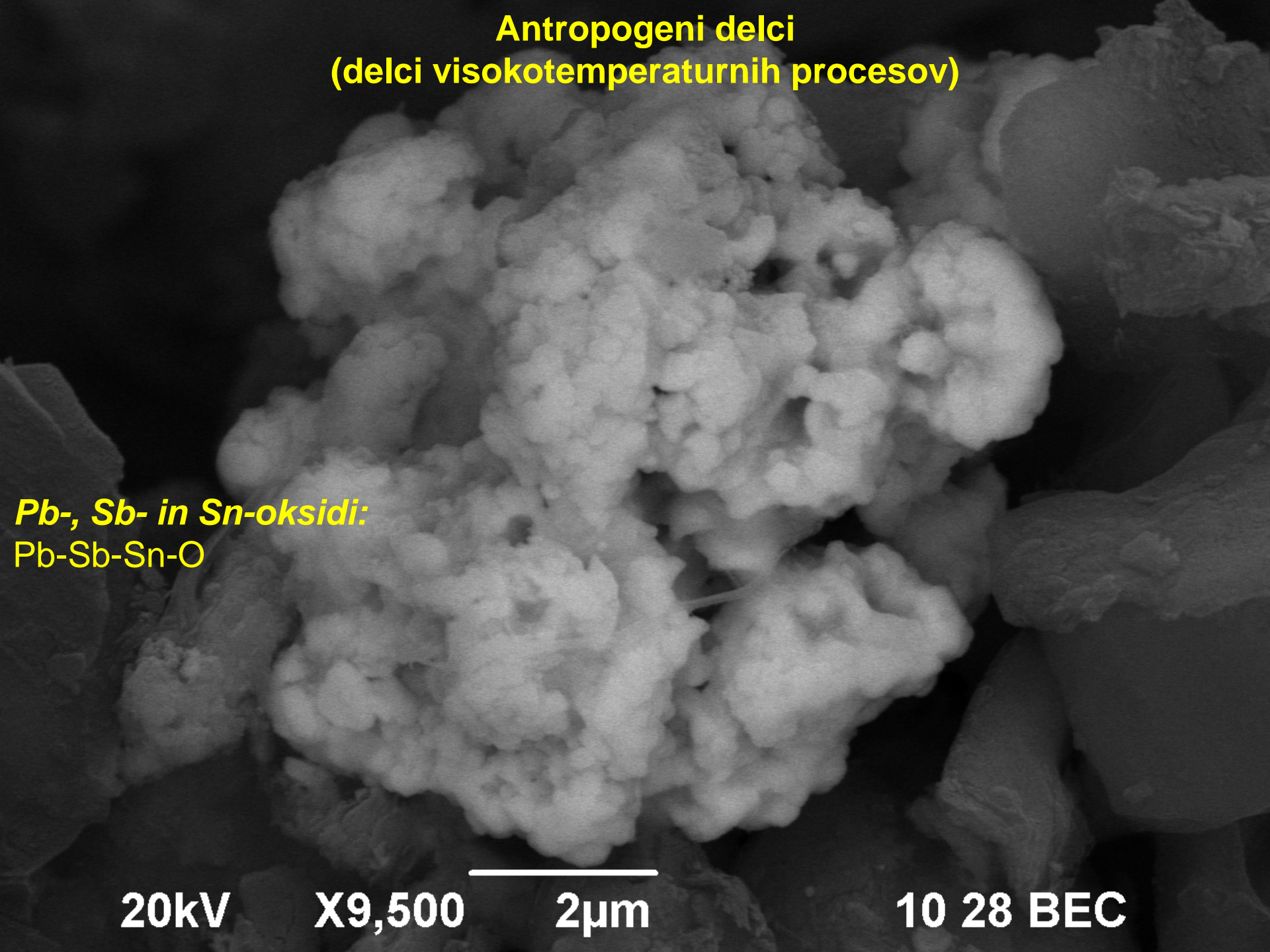
Pb-, Sb- in Sn-oksidi:
Pb-Sb-Sn-O

20kV

X9,500

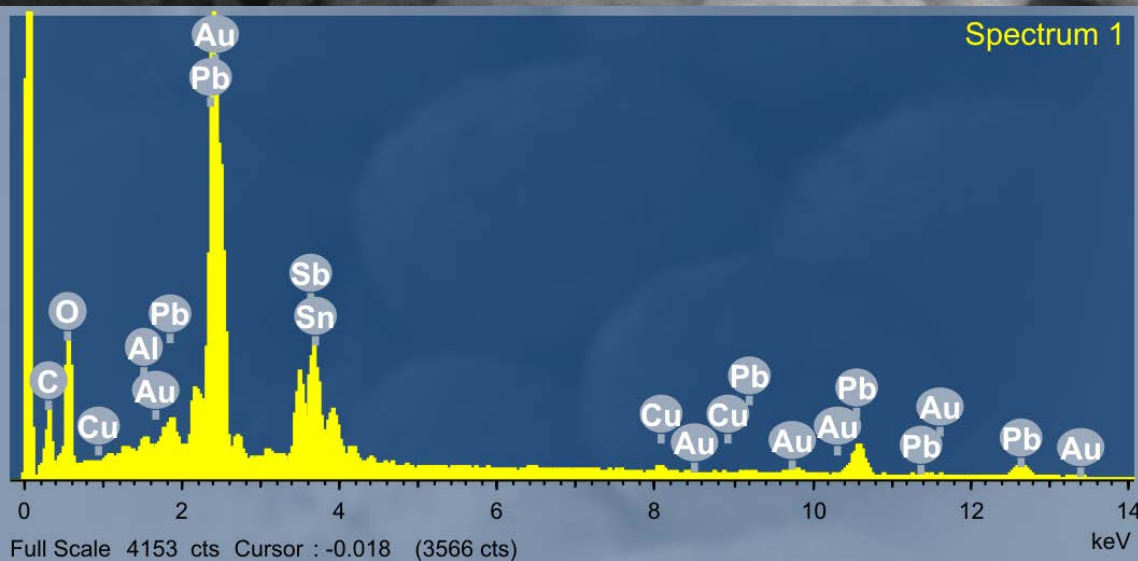
2 μ m

10 28 BEC



Antropogeni delci (delci visokotemperaturnih procesov)

Pb-, Sb- in Sn-oksidi:
Pb-Sb-Sn-O

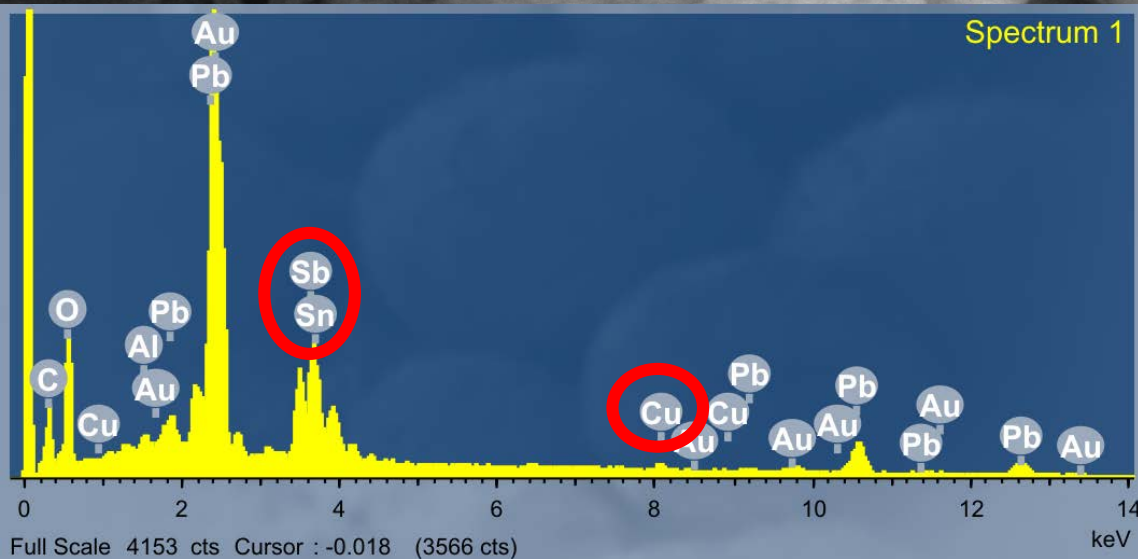


- porozni agregati drobnih kristalov
- visoke vsebnosti Sb, Sn
- Sb, Sn-glavni prvini v rabljenih Pb-akumulatorjih

10 28 BEC

Antropogeni delci (delci visokotemperaturnih procesov)

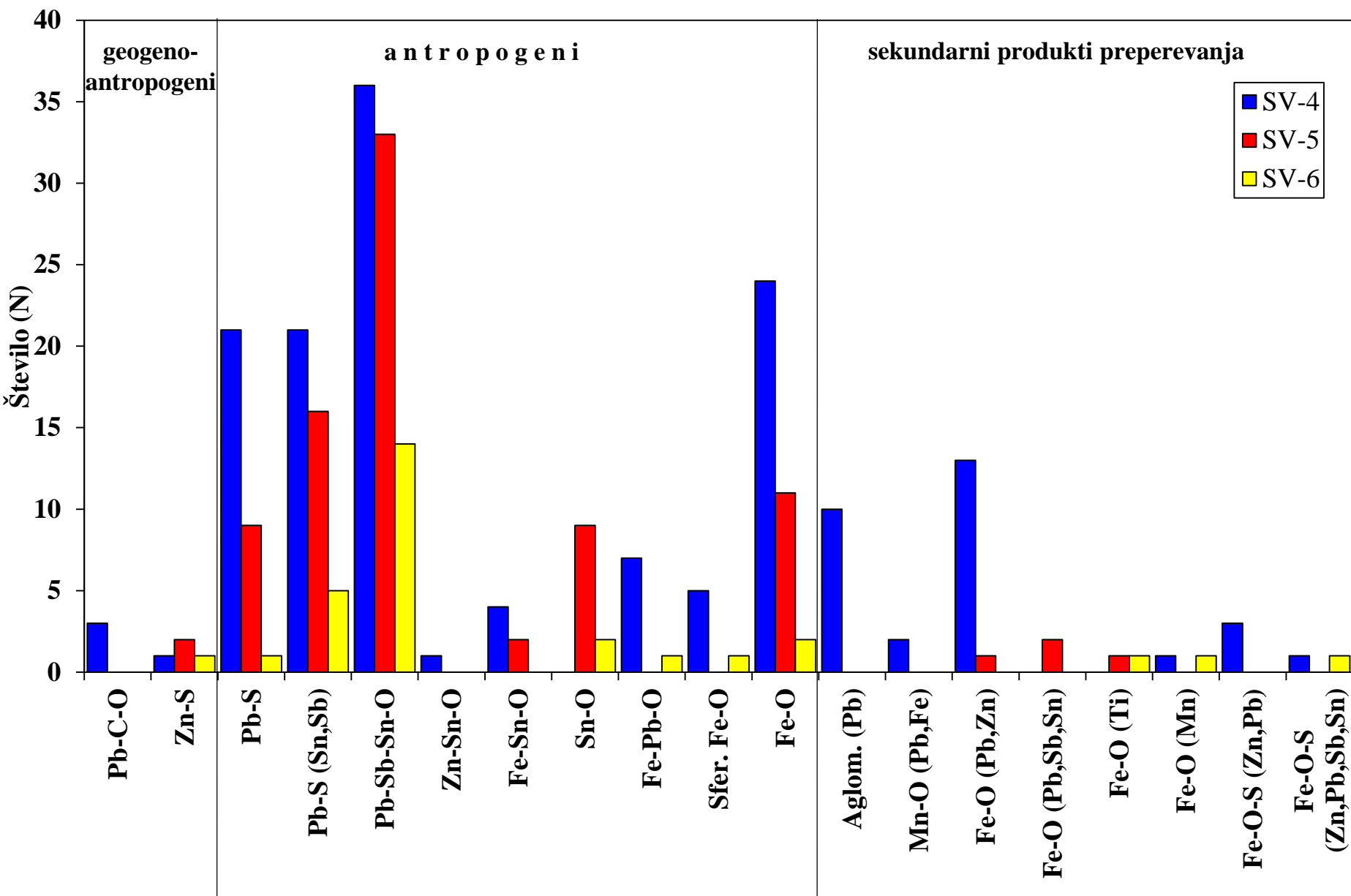
Pb-, Sb- in Sn-oksidi:
Pb-Sb-Sn-O



- porozni agregati drobnih kristalov
- visoke vsebnosti Sb, Sn
- Sb, Sn-glavni prvini v rabljenih Pb-akumulatorjih

10 28 BEC

Rezultati - porazdelitev kovinskih delcev v snegu



Glavne ugotovitve

- V snežnem depozitu z območja Žerjava je **10% kovinskih delcev** (1% **geogeno-antropogenega** in 9% **antropogenega** izvora)
- Geogeno-antropogeni kovinski delci so odlomki Pb-Zn rudnih mineralov iz odlagališča rudarsko-predelovalnih odpadkov
- Antropogeni kovinski delci so nastali pri visokih temperaturah v sekundarni predelavi Pb odpadkov in starih akumulatorjev
- Sb, Sn v antropogenih kovinskih delcih služita kot sledilna elementa za prepoznavanje virov delcev na območju Žerjava
- Z raziskavo smo dokazali učinkovitost **analize posameznih delcev** s **SEM/EDS** in **pomen geološkega znanja** pri določanju **virov delcev** in njihovih **prispevkov**

The image shows two spherical particles under a scanning electron microscope. The particle on the left is smoother with some surface irregularities, while the one on the right is highly porous with a visible network of small holes. The text 'HVALA ZA POZORNOST' is centered in yellow. Technical data at the bottom includes '20kV', 'X2,700', a 5µm scale bar, and '10 50 BEC'.

HVALA ZA POZORNOST

20kV

X2,700

5µm

10 50 BEC