

Chemické a minerálne zloženie elektrárenských popolov (lokalita Zemianske Kostolany)

KATARÍNA PETKOVÁ^{1,*}, BRONISLAVA LALINSKÁ-VOLEKOVÁ², LUBOMÍR JURKOVIČ¹
a VERONIKA VESELSKÁ¹

¹Katedra geochemie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

²Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina,
842 15 Bratislava; *petkova@fns.uniba.sk

Chemical and mineralogical composition of the coal combustion waste (ashes) from the area of Zemianske Kostolany

The coal combustion waste (ashes) from the Slovak power plant of ENO Nováky that burns high-arsenic brown coals from Nováky and Handlová coal deposits, was characterized in terms of their chemical and mineralogical composition. The studied samples were collected directly from the impoundment and also from the soil, where the ash was buried since 1965 when a dam of one of the ash ponds failed. A combination of methods, including scanning electron microscopy (SEM), backscattered electron microscopy (BSE), energy dispersive spectroscopy (EDS), wavelength dispersive spectroscopy (WDS), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray powder diffraction analysis, were used in the present study to characterize the mineral phases in ash samples. The studied samples consist mainly of Si, Fe, Al and Ca; also high is concentration of Mg, K, Na, Ti and S. Content of As is in the range from 714 to 1 859 mg · kg⁻¹ and is highest in the fraction under 25 µm. Amorphous aluminosilicate glasses are the most common phases present in the sample (74 % in average), also there are common quartz, calcite, mullite, plagioclases, hematite and magnetite; identified were also cristobalite, rutile, white micas, pyrrhotite, pyrite, montmorillonite and perovskite. Amorphous aluminosilicate glasses are characteristic by highly variable content of Si, Al, Ca and Fe; they are able to accumulate a wide range of elements and are the main phases accommodating As. The second phase with the ability to absorb As are less commonly occurring unburned coal particles. According to transmission electron microscopy with EDS, As in the finest fraction is incorporated in aggregates of nanoparticles composed by Al, Si, Ca, Fe, less commonly in Fe, Ca phases.

Key words: coal combustion waste (ashes), chemical composition, mineralogy, arsenic

Úvod

Handlovsko-novácka panva je najvýznamnejším hnedouhoľným ložiskom v Slovenskej republike. Od roku 2005 do roku 2010 sa ročná ťažba Hornonitrianskych baní Prievidza pohybovala v rozmedzí 1,9 – 2,3 mil. t uhlia (zdroj MH SR, 2011). Väčšina vyťaženého uhlia zo slovenských uhoľných baní (hlavne však z regiónu Horná Nitra) sa spotrebuje na výrobu elektrickej energie v Slovenských elektrárnach, a. s., Elektrárň Nováky v Zemianskych Kostolanoch. Elektrárne Nováky (ENO) predstavujú svojím výkonom 518 MWe približne 9 % inštalovaného výkonu Slovenských elektrární (www.seas.sk).

Na svoju prevádzku ENO používajú ako palivo hnedé uhlie a lignit z hornonitrianskych baní, ktoré majú obsah síry 1,35 až 1,99 % a obsah arzénu 6,2 až 590 mg · kg⁻¹ (Nováky); (Špaldon a Turčániová, 1998). Arzén je v uhlí viazaný najmä na realgár (AsS) a auripigment (As₂S₃) a zrejme tiež na organické zlúčeniny (Verbich, 1998), čiastočne aj na arzenopyrit (FeAsS), ktorý sa tu vyskytuje zriedkavo (Mecháček a Petřík, 1967).

Spaľovaním uhlia vzniká veľké množstvo produktov a k tým hlavným patrí úletový popol (fly ash), ktorý je zachytávaný pomocou čistiacich zariadení (najčastejšie elektrostatické zrážače). Väčšina produktov spaľovacieho procesu, ktoré zahŕňajú anorganické a organické zložky, je transportovaná na skládku, resp. odkalisko. Anorganická časť pozostáva hlavne z nekryštalických (amorfných) komponentov a menšieho množstva kryštalických zložiek zastúpených rôznymi hlavnými, vedľajšími a akcesorickými minerálnymi fázami. Organická časť obsahuje nespálené zložky uhlia (Vassilev a Vassileva, 1996). Podľa mnohých prác (Sulovský, 2002; Kukier et al., 2003; Vassilev et al., 2003, 2005; Koukoulzas et al., 2006; Ward a French, 2006; Koukoulzas et al., 2007; Koukoulzas et al., 2009; Kostakis, 2009; Dai et al., 2010; Font et al., 2010; Chancey et al., 2010; Medina et al., 2010) k najčastejšie sa vyskytujúcim hlavným minerálnym fázam v popole patria: kremeň (SiO₂), nespálené zvyšky uhlia, hematit (Fe₂O₃), magnetit (Fe₃O₄), mullit (~Al₆Si₃O₁₅), maghemit (γ-Fe₂O₃), anhydrit (CaSO₄), dolomit (CaMg(CO₃)₂), plagioklasy ((Na,Ca)(Si,Al)₄O₈), kalcit (CaCO₃), K-živce (KAlSi₃O₈), illit

$((K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]]$, kaolinit $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$, Al-Si sklá, periklas (MgO) , rutil (TiO_2) , melilit $((Ca, Na)_2(Al, Mg, Fe^{2+})(Si, Al)_2O_7)$, cristobalit (SiO_2) a ďalšie.

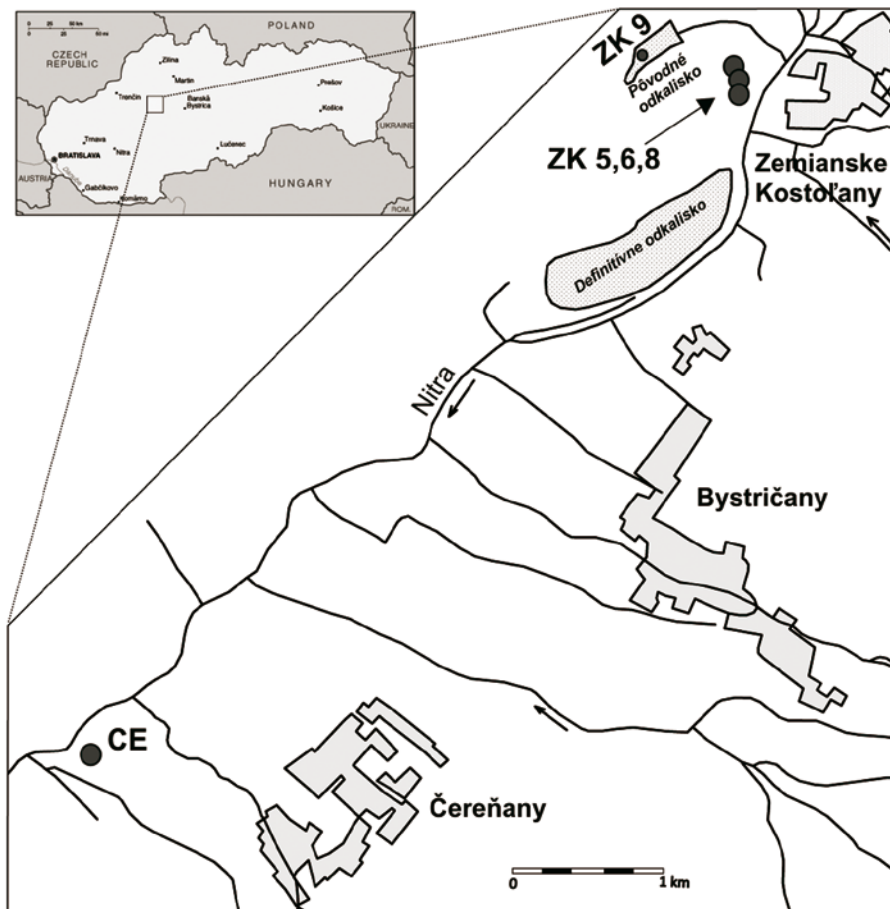
V súčasnosti sa tematike elektrárenských popolov venuje pozornosť z viacerých dôvodov. Na jednej strane je to tematika potenciálu nakladania s popolmi ako surovinami a stavebnými či technologickými materiálmi a na druhej strane ich negatívny vplyv na životné prostredie. Mnohé deponované elektrárenské popoly predstavujú potenciálne environmentálne záťaž, najmä z hľadiska zvýšenej koncentrácie rôznych nebezpečných chemických látok (As, Cd, Ni, Pb, Sb, Sn, U, V, Zn, organické polutanty) a pevných fáz, ktorých mobilizácia a vylúhovateľnosť predstavujú riziko znečistenia prostredia (Ettler et al., 2009; Hiller et al., 2009). Hoci sa stopové prvky v popoloch často nachádzajú v relatívne nízkych koncentráciách, sú predmetom záujmu práve pre ich kumulatívny účinok, dlhodobé zotrvanie v prostredí a potenciálnu toxicitu pre ľudí, rastliny a živočíchy.

Vylúhovateľnosť stopových prvkov z popola je ovplyvnená chemickým zložením roztokov počas zvetrávania, distribúciou týchto prvkov v tuhých vedľajších produktoch a ich začlenením alebo adsorpciou na sekundárne fázy. Práve včlenenie stopových prvkov do sekundárnych fáz vzniknutých počas zvetrávania je pravdepodobne hlavný spôsob dlhodobej kontroly ich mobility v popole (Eary et al., 1990).

Hlavným cieľom predkladanej práce je charakterizovať chemické a minerálne zloženie čerstvého popola a pôd obsahujúcich pochované antropogénne popolové sedimenty z lokality Zemianske Kostolany so zameraním na vysoké obsahy arzénu. Identifikované minerálne fázy boli klasifikované do troch kategórií podľa Vassileva a Vassilevy (1996) ako: primárne minerály, ktoré predstavujú minerály a fázy pôvodne prítomné v uhlí a málo podliehajú premene počas spaľovania (napr.: silikáty, oxidy, vulkanické sklo, uhoľné častice), sekundárne minerály, ktoré vznikajú počas spaľovania (napr.: magnetit, hematit, anhydrit, Ca-Mg silikáty, sklo), a terciárne minerály, formované počas prepravy a uloženia popola (sírany, karbonáty, oxyhydroxidy).

Záujmové územie

Elektrárne Nováky so sídlom v Zemianskych Kostolanoch v okrese Prievidza začali svoju prevádzku v roku 1953. V roku 1965 sa po intenzívnych dažďoch pretrhla 40 metrov vysoká hrádza Pôvodného odkaliska a zanechala preukázateľné zmeny v pôdach a vodách v regióne Hornej Nitry. Odhadovaná rozloha kontaminovanej, prevažne poľnohospodárskej pôdy, predstavuje približne 19 000 ha a rieka Nitra sa radí medzi najviac znečistené rieky v strednej Európe (Jánová a Panenka, 2010). V rámci remediačných opatrení sa približne 1 m hrubá vrstva



Obr. 1. Schematická mapa skúmanej lokality s vyznačenými miestami odberu vzoriek.

Fig. 1. Sketch map of the studied area with location of samples.

naplaveného popola (lokálne aj viac ako 2 m) prekryla cca 30 cm vrstvou zeminy (Jurkovič et al., 2008).

V rámci technológie nakladania s odpadmi sa vyprodukovaný popol mieša s vodou a potrubím sa naplavlúje na Pôvodné odkalisko. K ďalším využívaným odkaliskám patrí Dočasné odkalisko Zemianske Kostolany (ukladajú sa tu jemné frakcie metódou solidifikácie) a Definitívne odkalisko Chalmová, na ktoré sa popol zmiešaný s vodou taktiež naplavlúje (Frankovská et al., 2008).

Hodnoteniu miery znečistenia predmetného územia Hornej Nitry ovplyvneného energetickým priemyslom a banskou činnosťou sa venovali z rôznych aspektov mnohí autori (Keegan et al., 2002; Čurlík, 2003; Jurkovič et al., 2008, 2011 a i.). Mnoho vedeckých štúdií sa venuje arzénu pochádzajúcemu zo spaľovania uhlia v Prievidskom okrese (Mikulková et al., 2007; Bencko et al., 2009), zhodnotenie výskytu zvýšených koncentrácií arzénu ako potenciálneho faktora pre vznik nemelanómovej rakoviny kože popisuje štúdia Pesch et al. (2002). Vplyv vybraných geologických faktorov na kvalitu života v regióne Horná Nitra je predmetom práce Bodiša et al. (2006) a komplexný medicínsko-geochemický výskum prostredia zataženého arzénom prezentuje štúdia Krčmovej a Rapanta (2007). Nosnou časťou týchto štúdií sú práve geochemické faktory, ktoré majú priamy vplyv na zdravotný stav obyvateľstva.

Materiály

Na účely štúdie bolo vybraných päť populových vzoriek. Jedna vzorka reprezentuje čerstvý popol odobratý z povrchovej vrstvy Pôvodného odkaliska (ZK9), tri vzorky (ZK5, ZK6, ZK8), pochádzajú z nivnej terasy pod odkaliskom v lokalite Zemianske Kostolany (obr. 1) a vzorka CE bola odobratá z poľnohospodárskej pôdy v katastri obce Čereňany. Vzorky ZK5 a ZK6 boli odobraté z hĺbky >40 cm pomocou pôdneho vrtáku, vzorka ZK8 pochádza z kopanej pôdnej sondy z hĺbky 70 – 100 cm (obr. 2). Vzorky ZK5, ZK6, ZK8 a CE predstavujú pôdy zmiešané s elektrárenským popolom, ktorý sa vyliat do prostredia po havárii odkaliska v roku 1965, a v súčasnosti sa považujú za zakryté antropogénne sedimenty charakteru starých environmentálnych záťaží (MŽP SR, 2008).

Metódy

Odobraté pevné vzorky boli vysušené pri laboratórnej teplote v laboratóriách PriF UK v Bratislave. Každá vzorka bola homogenizovaná (mechanické rozdrvenie v porcelánovej miske a odstránenie koreňov rastlín, úlomkov hornín a materiálov antropogénneho pôvodu, napr. tehly a pod.), následne boli vzorky presitované mechanickým síťovačom cez sito s priemerom oka 1 mm a 25 μm .

Kompletná chemická analýza študovaných vzoriek bola uskutočnená v ACME Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver, Canada) metódami ICP-ES, resp. ICP-MS.

Z obidvoch frakcií všetkých odobratých populových vzoriek bola vyhotovená kvantitatívna rtg. difrakčná analýza. *Príprava vzorky:* 1 g vzorky sa zmiešal s 0,25 g Al_2O_3 (vnútorný štandard). Zmes sa následne vložila do

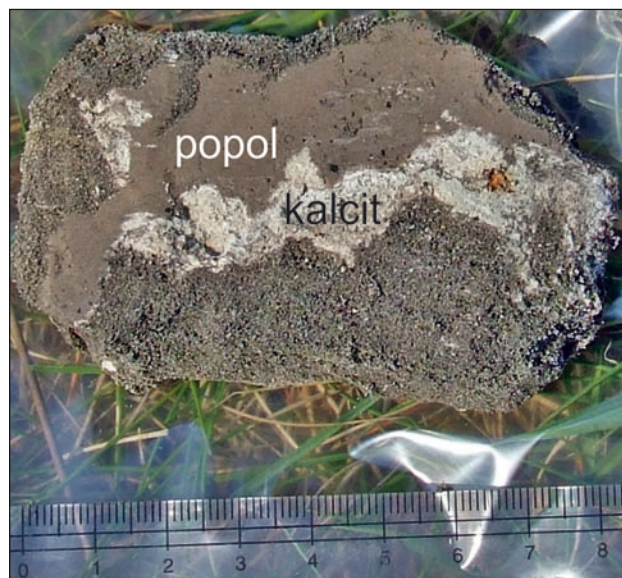
kontajnera s korundovými valčekmi a pridali sa k nej 4 ml denaturovaného liehu. Po dôkladnom pretrepaní sa kontajner vložil do špeciálneho mlyna (McCrone Micronizing Mill) a vzorka sa v ňom mlela 5 minút na výslednú frakciu 20 μm . Takto pripravená vzorka bola analyzovaná prístrojom Bruker Advance D8 za použitia $\text{CuK}\alpha$ žiarenia (VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK). Prvotná identifikácia minerálov v záznamoch sa vykonala pomocou programu Bruker DIFFRAC^{plus} EVA. Kvantitatívne zastúpenie hlavných minerálnych fáz v rtg. difrakčnom zázname bolo stanovené na základe Rietveldovho spresňovania v programe Topas.

Z frakcie pod 1 mm boli vyhotovené leštené výbrusy (laboratórium PriF UK v Bratislave, P. Sečkář), ktoré boli skúmané v polarizačnom mikroskope v prechádzajúcom a odrazenom svetle (mikroskop Leica, laboratórium VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK v Bratislave), pri zväčšení od 10 do 50-krát.

Na prvotné orientačné určenie chemického zloženia minerálnych fáz bola použitá neštandardizovaná energiovo-disperzná analýza (EDS) na prístroji JEOL JXA-840A v laboratóriu CLEOM PriF UK v Bratislave.

Elektrónová mikroanalýza jednotlivých minerálnych fáz sa vykonala na prístroji Cameca SX 100 metódou WDS pri urýchlňovacom napätí 15 kV, prúde 20 nA a priemere lúča 1 – 5 μm (ŠGÚDŠ, Bratislava). Použité štandardy: Si $\text{K}\alpha$ – SiO_2 ; Al $\text{K}\alpha$ – ortoklas; Pb $\text{M}\alpha$ – PbS; S $\text{K}\alpha$ – CuFeS_2 ; Fe $\text{K}\alpha$ – CuFeS_2 ; Sb $\text{L}\beta$ – Sb_2S_3 ; As $\text{K}\beta$ – FeAsS ; Co $\text{K}\alpha$ – Co; Ni $\text{K}\alpha$ – Ni; Cu $\text{K}\alpha$ – CuFeS_2 ; Zn $\text{K}\alpha$ – ZnS; Mn $\text{K}\alpha$ – rodonit; Ca $\text{K}\alpha$ – wollastonit; P $\text{K}\alpha$ – apatit; Sn $\text{K}\alpha$ – Sn; Hg $\text{K}\alpha$ – HgS. Doba merania bola pre väčšinu prvkov 20 s, okrem As (30 s) a Pb (40 s).

Vzorky frakcie pod 25 μm sa rozdispergovali v redestilovanej vode za použitia ultrazvuku (UC006 DM1 TESLA). Vhodne zriedená suspenzia bola následne nanesená na medenú sieťku, ktorá bola predtým pokrytá koloidovou fóliou a pokovená uhlíkom. Takto pripravené



Obr. 2. Vrstva popolu pochovaného v pôde – vzorka ZK8.

Fig. 2. The ash sample buried in the soil – sample ZK8.

Tab. 1
Celkové obsahy vybraných prvkov v študovaných popolových vzorkách
The total contents of selected elements in the studied ash samples

Vzorka	Frakcia	Celkové obsahy																
		mg · kg ⁻¹										%						
		As	Sb	Mn	Zn	Ni	Co	Cu	Pb	Fe	Ca	P	Mg	Ti	Al	Na	K	S
ZK8	1 mm	1 090	6,4	626	43	30,5	10,4	48,3	8,8	4,63	3,60	0,07	0,76	0,15	3,66	0,13	0,38	0,08
ZK8	63 µm	1 296	1,8	670	31	31,7	11,3	44,3	7,3	5,26	3,62	0,09	0,74	0,17	3,29	0,11	0,34	<0,05
ZK8	25 µm	1 562	2,2	627	44	30,2	11,5	51,1	9,0	5,28	3,37	0,08	0,64	0,16	2,90	0,08	0,29	0,06
ZK9	1 mm	714	11,7	707	47	26,3	9,1	34,3	10,2	3,88	2,69	0,07	0,64	0,12	2,89	0,11	0,35	0,20
ZK9	63 µm	1 157	2,0	999	45	28,7	11,0	34,3	6,0	5,04	3,59	0,09	0,69	0,13	2,83	0,10	0,32	0,16
ZK9	25 µm	1 859	3,1	1 275	64	37,9	13,1	41,9	8,8	6,43	4,23	0,12	0,71	0,14	2,71	0,10	0,28	0,21

vzorky boli študované pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie (TEM) na prístroji JEOL-JEM-2000FX. Touto metódou boli dokumentované agregáty častíc obsahujúce As, ďalej bola vykonaná ich EDS analýza a elektrónová difrakcia.

Výsledky a diskusia

Chemické zloženie študovaných popolových vzoriek

Pri určovaní celkových chemických a fyzikálnych vlastností popola sú dôležité hlavne jeho jemnejšie častice, ktoré majú veľký povrch a kontrolujú tak celkovú adsorpčnú kapacitu (Openshaw et al., 1992). Pre analytické metódy v tejto štúdii bolo potrebné zvoliť vhodnú frakciu zo skúmaných vzoriek. Na identifikáciu frakcie s najvyššou koncentráciou arzenu boli dve vybrané vzorky (ZK8 a ZK9) presitované na tri rôzne zrnitostné frakcie (<1 mm, <63 µm, <25 µm). Celkové obsahy vybraných chemických prvkov v jednotlivých frakciách znázorňuje tab. 1. Z hlavných prvkov majú najväčšie zastúpenie: Fe, Ca, Al, Mg, K, Ti, Na, S, P, Mn, pričom Si, Al a Fe sa môžu vyskytovať ako samostatné kryštalické fázy vo forme kremeňa, korundu a magnetitu ako aluminosilikáty (napr. mullit), alebo ako amorfné aluminosilikátové sklá (Ward a French, 2006). Podobné chemické zloženie popolov nachádzame v mnohých prácach (napr. Kukier et al., 2003). Zo stopových prvkov boli vo zvýšenom obsahu detekované As, Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Sb, pričom koncentrácie As sú viacnásobne vyššie ako koncentrácie ostatných stopových prvkov.

Porovnaním celkových koncentrácií niektorých stopových prvkov v jednotlivých frakciách sa potvrdila dôležitá vlastnosť jemnejších častíc viazať tieto prvky prostredníctvom svojho veľkého povrchu. Oproti iným stopovým prvkom v popole sa arzén vyznačuje silným obohatením (5 – 10 x) v najjemnejších frakciách (<10 µm) (Smith, 1980). Danú skutočnosť potvrdzujú aj analýzy popolov z lokality Zemianske Kostolany (tab. 1), kde je trend nárastu koncentrácie arzenu so zmenšovaním veľkosti častíc popola jednoznačný.

Počas spaľovania uhlia je arzén prevedený do plynnej fázy (volatilizovaný) a neskôr je jeho väčšina viazaná na častice popola prostredníctvom mechanizmu povrchovej kondenzácie/adsorpcie (Smith, 1980; Sterling a Helble, 2002). Konečná závislosť „koncentrácia – veľkosť“ je tak určená prevládajúcim mechanizmom transformačného procesu (Sterling a Helble, 2002). Pokiaľ je v uhlí prítomné dostatočné množstvo Ca, volatilita As je znížená vytváraním arzeničnanu vápenatého (Meij, 1999).

Zvyšovanie koncentrácie prvku so zmenšovaním veľkosti častíc bolo pozorované aj pri Co a Cu, v prípade Ni len vo vzorke ZK9 a pri Pb vo vzorke ZK8. Opačný trend bol v prípade Sb, kde sa so zmenšujúcou veľkosťou častíc znižovala aj koncentrácia prvku. Výskytu stopových prvkov na jemnejších popolových časticiach sa venovali aj Martinez-Tarrazona a Spears (1996), ktorí výrazné obohatenie na povrchu jemnejších častíc pozorovali pri As, Mo, Pb, Cu a Zn. Podľa Spearsa (2004, in Spears a Martinez-Tarrazona, 2004) majú významný vzťah k povrchu popolových častíc aj U, Tl, Se, Ge a v menšej miere Ga.

Kvantitatívna rtg. difrakčná analýza vzoriek

Vo väčšine študovaných vzoriek, s výnimkou vzoriek ZK9-25 a ZK5-25, sú hlavnou zložkou študovaného materiálu **amorfné**, resp. slabokryštalické **minerálne fázy** (tab. 2). Na základe mikroskopického štúdia a mikrosondových analýz sú tieto fázy tvorené prevažne amorfnými sklami s variabilným chemickým zložením, čo sa zhoduje s výsledkami mnohých autorov (napr. Dai et al., 2010). Do tejto skupiny možno tiež zaradiť nespálené zvyšky uhlia, ako aj amorfné Fe oxyhydroxidy. V prípade vzoriek popola zmiešaných s pôdou sa na amorfnom zvyšku podieľajú aj ílové minerály, ktoré by bolo možné spoľahlivo kvantifikovať len na základe rtg. analýzy orientovaného preparátu.

Obsah **mullitu** je najvyšší v čistej popolovej vzorke ZK9-25, kde dosahuje až 44 hm. %, v ostatných študovaných vzorkách je jeho obsah do 2,1 hm. %. Mullit

Tab. 2
Kvantitatívne zastúpenie hlavných minerálnych fáz vo vzorkách (hm. %)
Quantitative abundance of the main mineral phases in the samples (wt.%)

	ZK9-25	ZK9-1	ZK8-25	ZK8-1	ZK6-25	ZK6-1	ZK5-25	ZK5-1	CE-25	CE-1
Albit	2,1	4,4	*	*	2,4	7,0	1,1	13,5	0,4	8,6
Anortit	*	*	8,3	12,9	*	*	*	*	*	*
Kalcit	2,1	1,3	1,7	*	3,1	2,1	50,6	1,2	12,1	4,6
Kremeň	4,2	3,5	3,2	5,9	3,4	4,3	4,9	4,7	2,6	5,8
Magnetit	1,1	*	1,2	*	*	*	0,6	*	*	*
Mullit	44,0	1,2	1,1	*	2,1	1,1	0,7	0,8	0,0	*
Hematit	3,1	1,2	2,7	0,9	2,2	0,8	2,0	1,0	0,8	*
Cristobalit	*	*	*	*	*	*	1,0	4,0	0,4	*
Pyrit	*	0,0	*	*	*	*	*	*	*	*
Perovskit	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0,3
Montmorillonit	*	*	*	*	*	*	0,1	*	*	*
Rutil	*	*	*	*	0,2	*	*	*	*	*
Muskovit	*	*	*	*	*	*	*	*	*	3,1
Zvyšok	43,3	88,4	81,6	80,4	86,7	84,6	39,0	74,8	83,7	77,6
Σ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

patrí medzi najbežnejšie minerálne fázy publikovaných popolových vzoriek, pričom vzniká vysokoteplotnou premenou ílových minerálov, hlavne kaolinitu (Hansen et al., 1981; Spears, 2000; Dai et al., 2010), v menšej miere slúd, živcov a ďalších aluminosilikátov pri teplotách nad 1 000 °C (Vassilev a Vassileva, 1996).

Pomerne hojným minerálom vo vzorkách je **kalcit**, najvyššie zastúpenie má vo vzorke ZK5-25 (50,6 hm. %) a CE-25 (12,1 hm. %). Karbonáty predstavujú v elektrárenských popoloch väčšinou primárne a terciárne minerály, zriedka sekundárne produkty autigénnych minerálov a organickej hmoty v uhlí (Vassilev a Vassileva, 1996).

So zvyšujúcou sa teplotou môže byť kalcit transformovaný na svoje polymorfne modifikácie aragonit a vaterit. Pri teplote okolo 900 °C sa rozkladá a vytvára CaO. Počas spaľovania je kalcit čiastočne premenený na CaO, ktorý obyčajne reaguje s oxidmi Si a Mg a vytvárajú Ca-Mg silikáty (Liu et al., 2005), prípadne môže Ca pri vysokých teplotách interagovať s aluminosilikátmi za vzniku anortitu ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), alebo iných živcov (Koukoulas et al., 2009). Aj keď je teplota spaľovania kalcitu vyššia ako teplota rozkladu tohto minerálu, časť primárneho kalcitu je prítomná vo väčšine publikovaných vzoriek popolov po spaľovaní uhlia. Dôvodom je fakt, že v prípade väčších častíc kalcitu v strede kryštálov dochádza k nižšiemu nárastu teploty (Liu et al., 2005).

Bežnými minerálmi v študovaných popoloch sú **živce** (priemer 6,1 hm. %), vo väčšine vzoriek tvorené albitom ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), vo vzorke ZK8 anortitom. Pôvod živcov môže byť primárny (teplota topenia 1 118 – 1 553 °C), ale tiež sekundárny. Niektoré môžu byť formované z pevnej fázy reakciou medzi aluminosilikátmi a uvoľnenými oxidmi Ca, K, Na počas spaľovania (Vassilev a Vassileva, 1996).

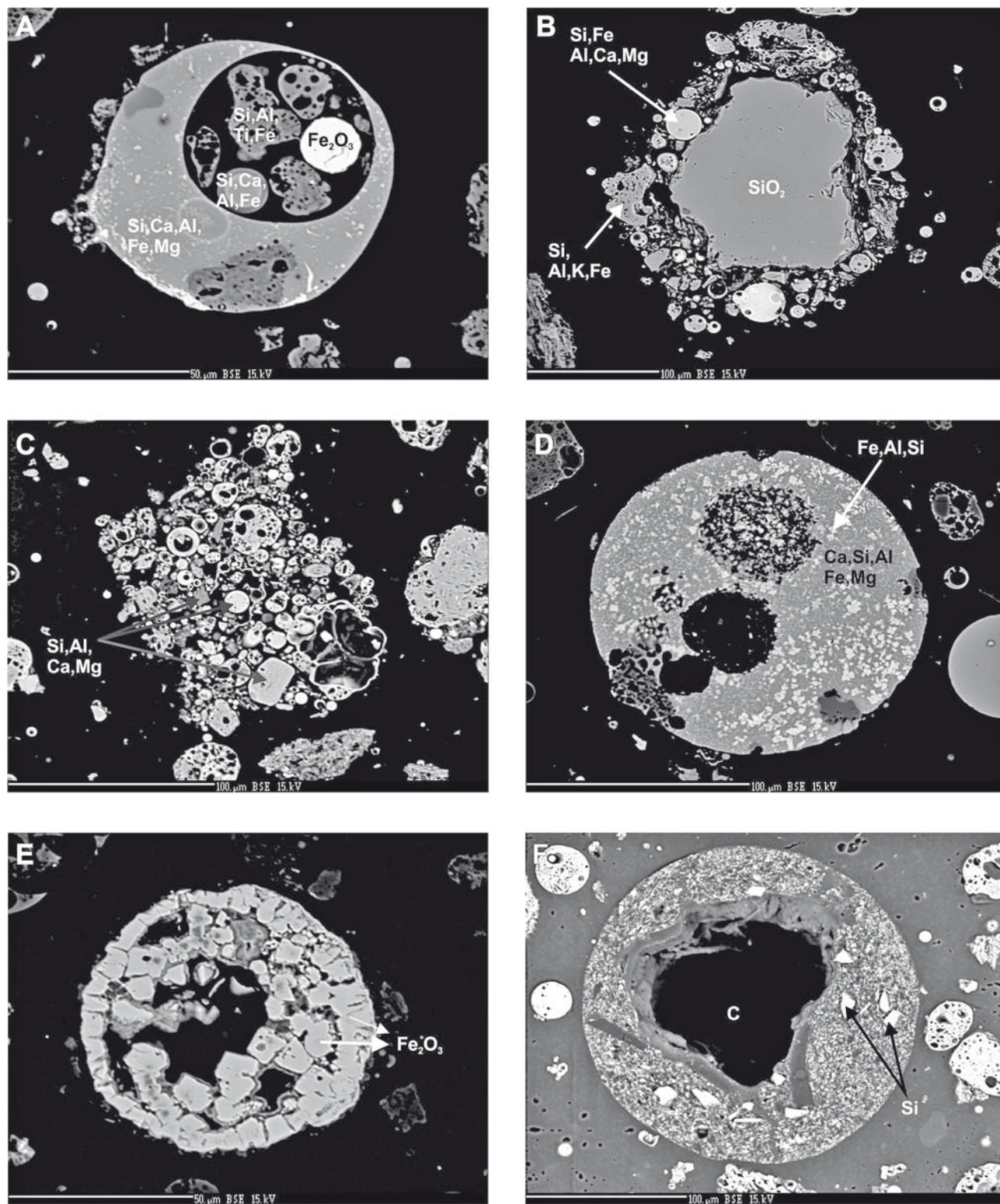
Kremeň je prítomný vo všetkých študovaných vzorkách, najnižšie zastúpenie má vo vzorke CE-25 (2,6 hm. %), najvyššie vo vzorke ZK8-1 (5,9 hm. %). Kremeň v elektrárenských popoloch je považovaný dominantne za primárny minerál, pretože jeho teplota topenia je 1 713 °C (Dai

et al., 2010). Kremeň síce z tohto dôvodu nepodlieha procesom spaľovania, ale pri teplote 573 °C podstupuje zmenu fáz α -kremeň/ β -kremeň, čím sa menia veľkosti jednotlivých zŕn (Scheetz, 2005; Ward a French, 2006). Vznik sekundárneho kremeňa súvisí s premenou ílových minerálov, slúd a živcov pri teplotách nad 900 °C (Vassilev a Vassileva, 1996). Vysokoteplotná modifikácia SiO_2 **cristobalit** bol identifikovaný vo vzorkách CE a ZK5. Pôvod cristobalitu v popolových vzorkách môže byť primárny i sekundárny, ktorý býva výsledkom kryštalizácie organicky viazaného a amorfného kremeňa, rekryštalizácie opálu ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), chalcedónu (SiO_2), ílových minerálov a ďalších silikátových minerálov v uhlí (Vassilev a Vassileva, 1996).

Magnetit bol identifikovaný vo frakcii pod 25 μm vo vzorkách ZK5, ZK8 a ZK9 a jeho prítomnosť v akcesorickom množstve predpokladáme i vo zvyšných vzorkách. Hematit bol zistený v záznamoch všetkých vzoriek (do 3,1 hm. %), pričom opäť platí, že kvantitatívne viac hematitu je v jemnejšej frakcii. Výskyt hematitu v uhlí je vo všeobecnosti vzácny, považuje sa skôr za sekundárny minerál a jeho vznik súvisí najčastejšie s oxidáciou pyritu (FeS_2) a markazitu (FeS_2), alebo s dekarbonizáciou Fe karbonátov (Koukoulas et al., 2009). Počas spaľovania uhlia je pyrit transformovaný na hematit pri teplote 815 °C (Liu et al., 2005).

Perovskit (CaTiO_3) bol v difrakčnom zázname identifikovaný len vo vzorke CE-1, **rutil** vo vzorke ZK6-25 a **montmorillonit** ($(\text{Al,Mg})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})_4(\text{OH})_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) vo vzorke ZK5-25. Rutil (teplota tavenia 1 827 °C) patrí medzi žiaruvzdorné minerály a jeho pôvod je prevažne primárny. Sekundárny pôvod rutilu môže byť výsledkom kryštalizácie z taveniny, polymorfnej premeny anatasu (TiO_2) a brookitu (TiO_2), alebo oxidácie organicky kombinovaného Ti (Vassilev a Vassileva, 1996).

Okrem spomínaných hlavných fáz boli vo vyseparovaných vzorkách na základe rtg. difrakčnej analýzy identifikované tiež ilmenit, maghemit, pyrotit a pyrit.



Obr. 3. Snímky v späťne rozptýlených elektrónoch (BSE). **A, B, C, D** – aluminosilikátové sklá, poradie prvkov zodpovedá ich pomernému zastúpeniu v jednotlivých zrnách; **E** – magnetit; **F** – nespálený zvyšok uhlia obalený jemnozrnnou zmesou silikátov.

Fig. 3. Selected back-scattered electron (BSE) images. **A, B, C, D** – aluminosilicate glasses, the sequence of the elements corresponds to its relative abundance in selected grains; **E** – magnetite; **F** – unburned coal particle and the mixture of fine grained silicates in its rim.

Tab. 3

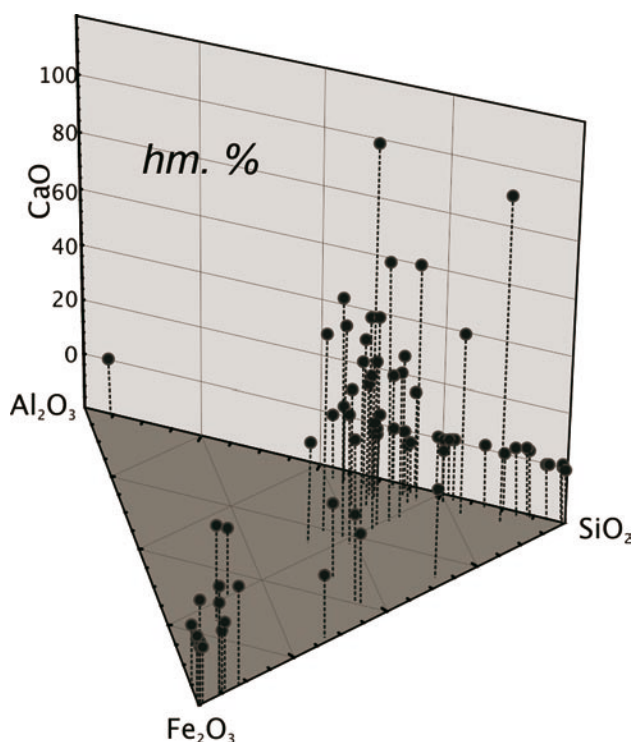
Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy aluminosilikátových skiel z popolových vzoriek (n = 37 hm. %)
Representative EMP analyses of the aluminosilicate glasses from the ash samples (n = 37 wt.%)

	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	As ₂ O ₃	Σ
priemer	0,73	48,64	18,87	2,73	0,15	1,28	10,85	0,99	9,50	0,21	0,20	94,42
medián	0,31	46,09	18,83	2,09	0,12	0,79	7,30	0,48	6,32	0,07	0,10	97,60
minimum	0,03	10,97	1,61	0,00	0,00	0,05	0,16	0,00	0,31	0,00	0,00	74,41
maximum	6,67	94,69	38,67	10,34	0,74	6,83	37,63	9,12	59,66	2,05	2,28	100,80
25. percentil	0,16	34,26	13,61	0,89	0,05	0,31	1,30	0,21	1,95	0,01	0,05	92,74
75. percentil	0,55	59,68	25,94	4,10	0,19	1,63	19,31	0,91	11,45	0,21	0,13	99,37

Elektrónová mikroanalýza minerálnych fáz

Na základe mikroskopie a následnej elektrónovej analýzy sa potvrdila prítomnosť a zastúpenie minerálnych fáz identifikovaných rtg. difrakčnou analýzou a detailnejšie bola študovaná variabilita chemického zloženia amorfných aluminosilikátových skiel (obr. 3a, b, c, d), ktoré sú najhornejšie zastúpenou zložkou skúmaných vzoriek.

Pomerne zastúpenie Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ a CaO v meraných Fe oxidoch a aluminosilikátoch je znázornené na obr. 4. Okrem niekoľkých analýz prislúchajúcich kremeňu, cristobalitu, hematitu a magnetitu (obr. 3e) je z grafu (obr. 4) zrejme výrazná variabilita v zložení prítomných amorfných skiel. Obsah SiO₂ v týchto fázach je v rozmedzí od 10,97 hm. % do 94,49 hm. %, Al₂O₃ od 1,61 hm. % do 38,67 hm. %, Fe₂O₃ od 0,31 hm. %



Obr. 4. Graf chemického zloženia popolových častíc (všetky vynesené hodnoty sú bodové mikrosondové analýzy).

Fig. 4. A plot of the chemical composition of the ash particles. All data plotted represent the spot electron microprobe analyses.

do 59,66 hm. % a CaO do 37,63 hm. % (tab. 3). Častou zložkou aluminosilikátových skiel sú tiež MgO, Na₂O, K₂O a TiO₂. Zo skupiny potenciálne toxických prvkov vstupuje do týchto skiel i As (do 2,28 hm. %).

Aluminosilikátové sklá vznikajú v popole – podobne ako mullit či cristobalit transformáciou ílových minerálov a živcov počas spaľovania pri teplote v rozmedzí 900 až 1 300 °C (Vassilev a Vassileva, 1996). Podľa práce Medinu et al. (2010) sú amorfné sklá z chemického hľadiska tvorené hlavne oxidmi Si, Al, Fe a Ca. Amorfné aluminosilikáty a Fe-oxyhydroxidy patria k sekundárnym fázam s najväčším potenciálom limitovať mobilitu stopových prvkov v popoloch po spaľovaní uhlia (EPRI, 2006).

Okrem amorfných skiel, ktoré boli identifikované ako hlavná fáza nesúca As v zrnách merateľných elektrónovou mikroskopou, sa tento prvok (do 0,5 hm. %) viaže tiež na nespálené zvyšky uhlia (obr. 3f). Prioritnú väzbu As na aluminosilikátové sklá a nespálené zvyšky uhlia potvrdili tiež autori Bolanz et al. (2012) v detailnej štúdii zameranej na distribúciu As v čerstvých popolových vzorkách z Pôvodného odkaliska.

Transmisná elektrónová mikroskopia frakcie pod 25 μm

Transmisná elektrónová mikroskopia s EDS bola použitá na štúdium fáz nesúcich As vo frakcii pod 25 μm. Po detailnom preskúmaní všetkých vzoriek bolo zistené, že As sa viaže dominantne na častice tvorené prvkami Al, Si, Ca a Fe (obr. 5), v menšej miere na častice tvorené Fe a Ca. Tieto nanočastice vytvárajú agregáty nepravidelného tvaru s rozmermi od 300 nm do niekoľko μm. V časticiach s pravidelným (napr. guľovitým) tvarom (obr. 5b) nebola nameraná prítomnosť As. Na základe elektrónovej difrakcie je možné povedať, že časť týchto častíc je kryštalická, nie je však jasné, či ide o proces sorpcie As na povrch častíc, alebo je As viazaný priamo v štruktúre týchto fáz. Načrtnutej problematike bude potrebné sa venovať detailnejšie, s použitím exaktnejších metód.

Záver

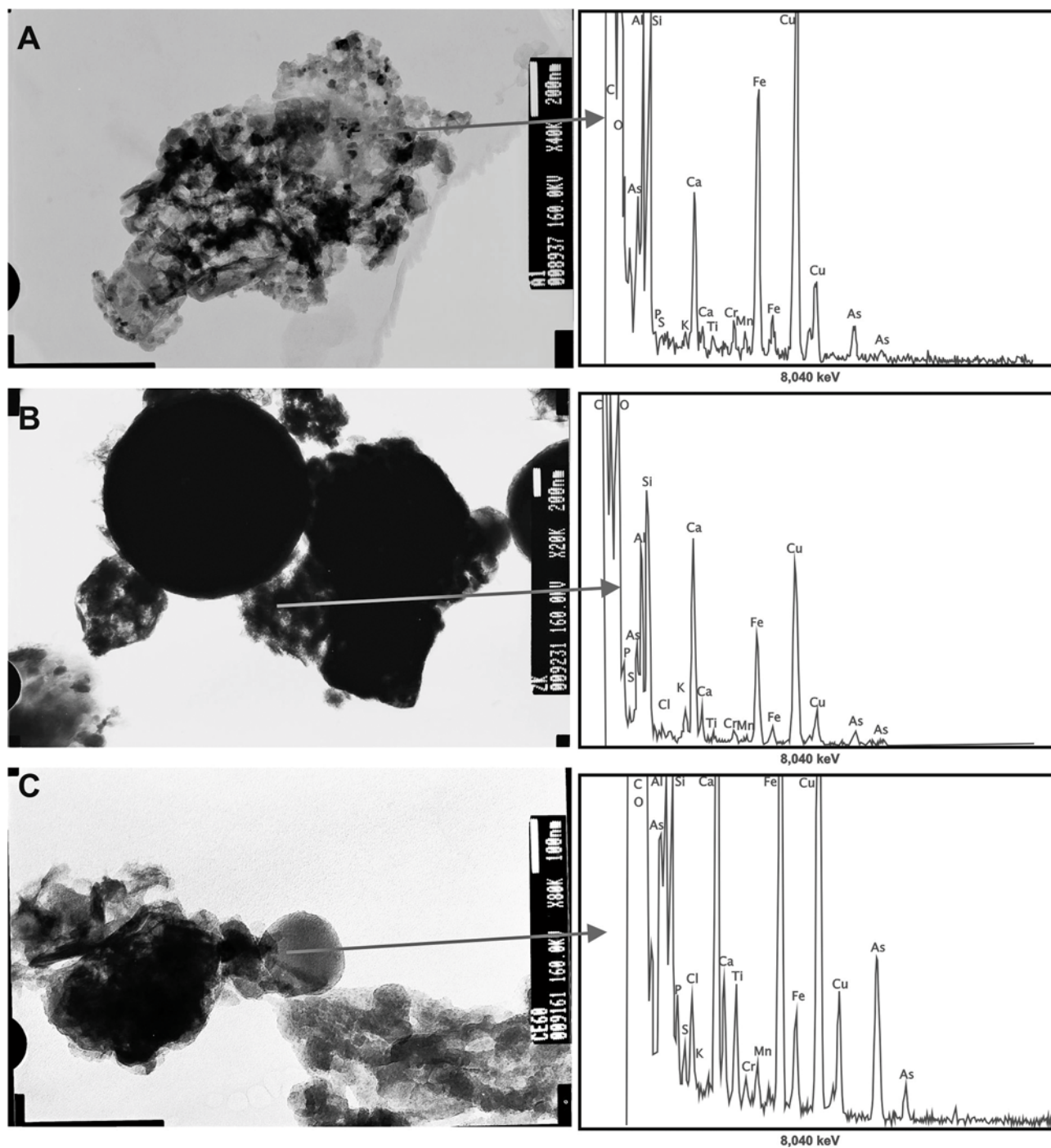
- skúmané popolové vzorky sú tvorené v hlavnej miere Si, Fe, Al a Ca, ďalej nasledujú Mg, K, Na, Ti a S;
- z potenciálne toxických prvkov je v popoloch výrazne zvýšený obsah As (od 714 do 1 859 mg · kg⁻¹), ktorý je v najväčšej miere prítomný v najjemnejšej frakcii vzoriek;

- amorfne aluminosilikátové sklá tvoria dominantnú zložku skúmaných vzoriek, v priemere až 74 %, ďalej nasledujú kremeň, kalcit, mullit, živce, hematit, magnetit; identifikované boli tiež cristobalit, rutil, svetlé sludy, pyrit, pyrit, montmorillonit a perovskit;
- amorfne aluminosilikátové sklá sa vyznačujú variabilným zastúpením Si, Al, Ca a Fe, dokážu inkorporovať

veľkú paletu iných prvkov a sú hlavnou fázou viažucou As;

- druhou fázou obsahujúcou As, vyskytujúcou sa v menšej miere, sú nespálené zvyšky uhlia;

- na základe transmisnej elektrónovej mikroskopie s EDS sa zistilo, že v najjemnejšej frakcii sa As viaže na agregáty nanočastíc, ktoré sú tvorené Al, Si, Ca, Fe, menej na Fe a Ca fázy.



Obr. 5. Snímky (TEM) agregátov nanočastíc obsahujúcich As a zodpovedajúce EDS analýzy.

Fig. 5. TEM micrographs of the nanoparticles aggregates containing As with corresponding EDS analyses.

Podakovanie. Táto práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-VVCE-0033-07 (Centrum excelentnosti APVV – SOLIPHA) a grantových úloh VEGA No. 1/1034/11 a Grantu UK 194/2011.

References

- BENCKO, V., RAMEŠ, J., FABIÁNOVÁ, E., PEŠEK, J. & JAKUBIS, M., 2009: Ecological and human health risk aspects of burning arsenic-rich coal. *Environmental Geochem. Health.*, 31, 1, 239 – 243.
- BODIŠ, D., KLUKANOVÁ, A., ŠVASTA, J., RAPANT, S., GAJDOŠ, V. & HÓK, J., 2006: Vplyv geologických faktorov na kvalitu života. Správa k záverečnému oponentskému konaniu. *Bratislava, ŠGÚDŠ*, 187 s.
- BOLANZ, R. M., MAJZLAN, J., JURKOVIČ, L. & GÖTTLICHER, J., 2012: Mineralogy, geochemistry, and arsenic speciation in coal combustion waste from Nováky, Slovakia. *Fuel*, 94, 125 – 136.
- ČURLÍK, J., 2003: Mapa kontaminácie pôd v regióne Horná Nitra. Záverečná správa. *Bratislava, ŠGÚDŠ*, 69 s.
- DAI, S., ZHAO, L., PENG, S., CHOU, Ch. L., WANG, X., ZHANG, Y., LI, D. & SUN, Y., 2010: Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China. *Int. J. Coal Geology*, 81, 320 – 332.
- EARY, L. E., RAI, D., MATTIGOD, S. V. & AINSWORTH, C. C., 1990: Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: II. Review of the minor elements. *J. Environmental Quality*, 19, 202 – 214.
- EPRI (Electric Power Research Institute), 2006: Weathering processes and secondary minerals formed in coal ash. Technical report. *Palo Alto, CA and Southern Company Services, Inc., Birmingham, AL*: 2006. 1012582, 50 s.
- ETTLER, V., VRTIŠKOVÁ, R., MIHALJEVIČ, M., ŠEBEK, O., GRYGAR, T. & DRAHOTA, P., 2009: Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids: Simulators of rhizospheric soil solutions. *J. Hazardous Materials*, 170, 1 264 – 1 268.
- FONT, O., MORENO, N., QUEROL, X., IZQUIERDO, M., ALVAREZ, E., DIEZ, S., ELVIRA, J., ANTENUCCI, D., NUGTEREN, H., PLANA, F., LÓPEZ, A., COCA, P. & PEÑA, F. G., 2010: X-ray powder diffraction-based method for the determination of the glass content and mineralogy of coal (co) combustion fly ashes. *Fuel*, 89, 2 971 – 2 976.
- FRANKOVSKÁ, J., MATYS, M., MASAROVICOVÁ, M., SLANINKA, I., KORDÍK, J., JURKOVIČ, L. & ZÁHOROVÁ, L., 2008: Čiastkový monitorovací systém geologických faktorov. Podsystem 03 Antropogénne sedimenty charakteru environmentálnych záťaží. Záverečná správa za rok 2007. *Bratislava, ŠGÚDŠ*, 65 s.
- HANSEN, L. D., SILBERMAN, D. & FISHER, G. L., 1981: Crystalline components of stack-collected. Size-fractionated coal fly ash. *Amer. Chem. Soc.*, 15, 9, 1 057 – 1 062.
- HILLER, E., JURKOVIČ, L., KORDÍK, J., SLANINKA, I., JANKULÁR, M., MAJZLAN, J., GÖTTLICHER, J. & STEININGER, R., 2009: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments: Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *Applied Geochemistry*, 24, 11, 2 175 – 2 185.
- CHANCEY, R. T., STUTZMAN, P., JUENGER, M. C. G. & FOWLER, D. W., 2010: Comprehensive phase characterization of crystalline and amorphous phases of a Class fly ash. *Cement and Concrete Research*, 40, 146 – 156.
- JÁNOVÁ, V. & PANENKA, P., 2010: Máme odkaliská pod kontrolou? *Enviromagazín*, 15, 5, 4 – 8.
- JURKOVIČ, L., HILLER, E., VESELSKÁ, V. & PEŤKOVÁ, K., 2011: Arsenic concentrations in soil impacted by dam failure of coal-ash Pond in Zemianske Kostolany, Slovakia. *Bull. Environmental Contamination and Toxicology*, 86, 4, 433 – 437.
- JURKOVIČ, L., VESELSKÁ, V., GUČKOVÁ, V. & FRANKOVSKÁ, J., 2008: Geochemické zhodnotenie kontaminácie pôd arzénom v oblasti Zemianskych Kostolian. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae*, 16, 1, 47 – 55.
- KEEGAN, T., HONG, B., THORNTON, I., FARAGO, M., JAKUBIS, P., JAKUBIS, M., PESCH, B., RANFT, U., NIEUWENHUIJSEN, M. J. & The Expascan Study Group, 2002: Assessment of environmental arsenic levels in Prievidza district. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 12, 179 – 185.
- KOSTAKIS, G., 2009: Characterization of the fly ashes from the lignite burning power plants of northern Greece based on their quantitative mineralogical composition. *J. Hazardous Materials*, 166, 972 – 977.
- KOUKOZAS, N. K., ZHENG, R., PERDIKATIS, V., XU, W. & KAKARAS, E. K., 2006: Mineralogy and geochemistry of Greek and Chinese coal fly ash. *Fuel*, 85, 2 301 – 2 309.
- KOUKOZAS, N., HÄMÄLÄINEN, J., PAPANIKOLAOU, D., TOURUNEN, A. & JÄNTTI, T., 2007: Mineralogical and elemental composition of fly ash from pilot scale fluidised bed combustion of lignite, bituminous coal, wood chips and their blends. *Fuel*, 86, 2 186 – 2 193.
- KOUKOZAS, N., WARD, C. R., PAPANIKOLAOU, D., LI, Z. & KETIKIDIS, Ch., 2009: Quantitative evaluation of minerals in fly ashes of biomass, coal and biomass-coal mixture derived from circulating fluidised bed combustion technology. *J. Hazardous Materials*, 169, 100 – 107.
- KRČMOVÁ, K. & RAPANT, S., 2007: Environmental exposure to arsenic and associated health risk for residents in Horná Nitra region: A geochemical and medical research. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 39, 75 – 80.
- KUKIER, U., ISHAK, CHE F., SUMNER, M. E. & MILLER, W. P., 2003: Composition and element solubility of magnetic and non-magnetic fly ash fractions. *Environmental Pollution*, 123, 255 – 266.
- LIU, G., VASSILEV, S. V., GAO, L., ZHENG, L. & PENG, Z., 2005: Mineral and chemical composition and some trace element contents in coals and coal ashes from Huaibei coal field, China. *Energy Conversion and Management*, 46, 2 001 – 2 009.
- MARTINEZ-TARRAZONA, M. & SPEARS, D. A., 1996: The fate of trace elements and bulk minerals in pulverized coal combustion in a power station. *Fuel Processing Technology*, 47, 79 – 92.
- MEDINA, A., GAMERO, P., QUEROL, X., MORENO, N., DE LEÓN, B., ALMANZA, M., VARGAS, G., IZQUIERDO, M. & FONT, O., 2010: Fly ash from a Mexican mineral coal I: Mineralogical and chemical characterization. *J. Hazardous Materials*, 181, 82 – 90.
- MECHÁČEK, E. & PETRIK, F., 1967: Distribúcia stopových prvkov v uhoľných slojoch handlovsko-nováčkeho ložiska. *Geol. Průzk.*, 8, 266 – 268.
- MEIJ, R., 1999: Mass balance studies of trace elements at coal-fired power plants including co-combustion of waste and biomass. Trace Elements, 99 Conference, UK, Warwick University.
- MH SR, 2011: https://lt.justice.gov.sk/Attachment/vlastny%20material_doc.pdf?instEID=-1&attEID=32385&docEID=161187&matEID=3698&langEID=1&tStamp=20110301152053327
- MIKULKOVÁ, R., BUCHANCOVÁ, J., KUBÍK, J. & VALACHOVÁ, J., 2007: Aký je obsah arzenu v biologickom materiáli pri dlhoročnej práci u baníkov hornonitrianskych bani? *České pracovní lékařství*, 1, 17 – 21.
- MŽP SR, 2008: Čiastkový monitorovací systém – Geologické faktory. Informácia o stave monitorovania geologických faktorov životného prostredia s poukázaním na hroziace havárie a možnosti predchádzania týmto haváriám. *Bratislava, MŽP SR, Št. Geol. Úst. D. Štúra*, 16 s.
- OPENSHAW, S. C., MILLER, W. L., BOLCH, W. E. & BLOOMQUIST, D., 1992: Utilization of coal fly ash. *Florida Center For Solid and Hazardous Waste Management. Report*, 74 p.
- PESCH, B., RANFT, U., JAKUBIS, P., NIEUWENHUIJSEN, M. J., HERGEMÖLLER, A., UNFRIED, K., JAKUBIS, M., MISKOVIC, P., KEEGAN, T. & The Expascan Study Group, 2002: Environmental arsenic exposure from a coal-burning power plant as a potential risk factor for Nonmelanoma Skin Carcinoma: Results from a case-control study in the District of Prievidza, Slovakia. *Amer. J. Epidemiology*, 155, 9, 798 – 809.

- SCHEETZ, B. E., 2005: Chemistry and mineralogy of coal fly ash: Basis for beneficial use. *Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania*, 35 – 42.
- SMITH, R. D., 1980: The trace element chemistry of coal during combustion and the emissions from coal-fired plants. *Process in Energy and Combustion Science*, 6, 1, 53 – 119.
- SPEARS, D. A. & MARTINEZ-TARRAZONA, M. R., 2004: Trace elements in combustion residues from a UK power station. *Fuel*, 83, 17 – 18, 2 265 – 2 270.
- SPEARS, D., 2000: Role of clay minerals in UK coal combustion. *Applied Clay Science*, 16, 87 – 95.
- STERLING, R. O. & HELBLE, J. J., 2002: A dynamic model of the transformations of arsenic during coal combustion. *Fuel Chemistry Division Preprints*, 47, 2, 809 – 810.
- SULOVSKÝ, P., 2002: Mineralogy and chemistry of conventional and fluidised bed coal ashes. *Bull. Czech Geol. Surv.*, 77, 1, 1 – 11.
- ŠPALDON, F. & TURČANIOVÁ, L., 1998: Tuzemské uhelné zásoby a možnosti ich využitia pre potreby Slovenska. *Acta Montan. Slov.*, 3, 3, 199 – 203.
- VASSILEV, S. V. & VASSILEVA, C. G., 1996: Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel Processing Technology*, 47, 261 – 280.
- VASSILEV, S. V., MENENDEZ, R., ALVAREZ, D., DIAZ-SOMOANO, M. & MARTINEZ-TARRAZONA, R. M., 2003: Phase-mineral and chemical composition of coal fly ash as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. *Fuel*, 82, 1 793 – 1 811.
- VASSILEV, S. V., VASSILEVA, Ch. G., KARAYIGIT, A. I., BULUT, Y., ALASTUEY, A. & QUEROL, X., 2005: Phase-mineral and chemical composition of composite samples from feed coals, bottom ashes and fly ashes at the Soma power station, Turkey. *International J. Coal Geology*, 61, 35 – 63.
- VERBICH, F., 1998: Hodnotenie geochemických a mineralogických vlastností uhlia z ložiska Nováky. *Acta Montan. Slov.*, 3, 3, 378 – 383.
- WARD, C. R. & FRENCH, D., 2006: Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry. *Fuel*, 85, 2 268 – 2 277.
- www.seas.sk (<http://www.seas.sk/sk/elektrarne/typy-elektrarni/tepelne/te-novaky>)

Rukopis doručený 5. 9. 2011

Revidovaná verzia doručená 2. 1. 2012

Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

Chemical and mineralogical composition of the coal combustion waste (ashes) from the area of Zemianske Kostolány

Nowadays, many researches are focused on the theme of coal combustion waste (ashes) due to its negative impact on the environment. Main attention is paid to deposited ashes that are potential environmental load, especially in terms of increased concentrations of various hazardous chemical elements (e.g. As, Cd, Ni, Pb, Sb, Sn, U, V, Zn). The samples studied represent products of coal combustion (ashes) and originate from the Slovak power plant of ENO Nováky that burns high-arsenic brown coals from Nováky and Handlová coal deposits. Selected samples were collected directly from the impoundment and also from the soil, where the ash was buried since 1965 when a dam of one of the ash ponds failed. In the present study a combination of different methods was used (scanning electron microscopy (SEM), backscattered electron microscopy (BSE), energy dispersive spectroscopy (EDS), wavelength dispersive spectroscopy (WDS), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray powder diffraction analysis) to characterize the main chemical composition and mineral phases in ash samples focusing on high levels of arsenic. The studied samples consist mainly of Fe, Ca, Al, Mg, K, Ti, Na, S, P and Mn. The trace elements, As, Cu, Zn, Ni, Co, Pb and Sb are detected in an increased content. Arsenic content (range 714–1 859 mg · kg⁻¹) is several times higher than contents of the other trace elements and its greatest extent is present in the finest fraction of

samples. This observation confirmed the important feature of finer particles to bind the elements through their larger surfaces. Amorphous material or poorly crystalline mineral phases are the most common phases of the samples studied and are predominantly formed by amorphous aluminosilicate glasses (74 % in average) with variable chemical composition. Amorphous aluminosilicate glasses are characteristic with a highly variable content of Si, Al, Ca and Fe that are able to accumulate wide range of elements and are the main phases accommodating As (to 2.28 wt.%). SiO₂ content of these phases is in the range from 10.97 to 94.49 wt.%, Al₂O₃ from 1.61 to 38.67 wt.%, Fe₂O₃ from 0.31 to 59.66 wt.% and CaO to 37.63 wt.%. MgO, Na₂O, K₂O and TiO₂ are also common components of the glasses. According to transmission electron microscopy with EDS (fraction under 25 µm), arsenic is incorporated in aggregates of nanoparticles composed by Al, Si, Ca, Fe, less commonly in Fe, Ca phases. These nanoparticles form aggregates of irregular shape from 300 nm to several micrometers. Arsenic was not present in particles with a regular (e.g. spherical) shape. Less commonly occurring unburned coal particles are also able to absorb As (to 0.5 wt.%). The mineral phases identified in the samples by powder X-ray diffraction are: quartz, calcite, mullite, plagioclases, hematite, magnetite, cristobalite, rutile, white micas, pyrrhotite, pyrite, montmorillonite and perovskite.