



Technická univerzita v Košiciach
Stavebná fakulta

Študentská vedecká a odborná činnosť
Akademický rok 2011/2012

Environmentálna analýza
silikátovej matrice exponovanej
v kontaminovanom území

Meno a priezvisko študenta, ročník, odbor: Róbert Figmig, 3.Bc., EIS
Vedúci práce: RNDr. Eva Terpáková, PhD.
Katedra / Ústav: KMI / UEI, SvF TU Košice

Obsah

Abstrakt	3
Abstract	3
1 Úvod	4
2 Hutnícka výroba a životné prostredie	5
2.1 Základné procesy v hutníckej výrobe	5
2.2 Výroba medi	5
2.3 Vplyv prevádzky Kovohuty, a.s. Kropmachy na životné prostredie	6
2.3.1 Opis a výrobné aktivity prevádzky Kovohuty, a.s. Kropmachy	6
2.3.2 Stav ŽP v okolí Kropách spracovaný na základe literárnej rešerše ..	7
3 Analýza silikátovej matrice exponovanej v kontaminovanom území	9
3.1 Ciele experimentálnej časti	9
3.2 Metodika experimentu	9
3.2.1 Odber vzoriek	9
3.2.2 Spracovanie vzoriek	10
3.2.3 Analytická metóda	12
3.3 Výsledky analýzy	12
3.4 Stanovovanie doplňujúcich parametrov	16
3.4.1 Stanovenie alkality a dôkaz síranov	16
3.4.2 Stanovenie miery korózie	17
3.4.3 Výsledky stanovenia doplňujúcich parametrov	17
4 Sumárne hodnotenie a interpretácia výsledkov meraní	18
5 Záver	20
Literatúra	21

Abstrakt

Predkladaná práca prináša nový pohľad na posúdenie stavu znečistenia životného prostredia prostredníctvom nekonvenčnej metódy analytického rozboru betónových vzoriek zo skúmanej lokality vystavenej nadmernému znečisteniu. Pre analýzu bola použitá metóda röntgenfluorescenčnej spektrometrie a semikvantitatívneho dokazovanie vybraných parametrov. Skúmané vzorky použité pre vypracovanie tohto materiálu pochádzajú z hutníckej prevádzky Kovohuty, a.s. Krompachy, kde je dokázaný zvýšený obsah kontaminujúcich látok. Ako referenčný podklad slúžia prvkové analýzy čistého cementu, cementovej kaše a laboratórne pripraveného betónu. Textová časť práce popisuje vplyv priemyslu a výroby v danom sektore na zanášania špecifických látok do životného prostredia a opisuje výrobné aktivity danej prevádzky. Ďalej sú v práci uvedené metodika a výsledky experimentálnej analýzy, ktoré dokazujú kontamináciu predmetného územia najmä ťažkými kovmi. Záver sa venuje interpretácii výsledkov, zhodnoteniu a ďalším možnostiam využitia uvádzaného spôsobu environmentálnej analýzy.

Abstract

The submitted work brings a new view on the appraisal of the state of environmental pollution by way of an unconventional method of the analytical analysis of concrete samples from the examined area exposed to excessive pollution. There was the method of X-ray fluorescence spectrometry (XRFS) and semiquantitative proof of selected parameters used for the analysis. The examined samples used for working out of this work come from the metallurgical plant Kovohuty, a.s. Krompachy where there is an increased content of contaminated material proved. The elemental analyses of pure cement, cement paste and laboratory prepared concrete, that serve as a reference bases. The theoretical part of the work describes the influence of the industry and production in the stated sector on clogging of specific substances in environment and describes production activities of the given plant. Further in the work there are methodology and results of the experimental analysis that prove contamination of the location of interest caused mainly by heavy metals. The conclusion part deals with the interpretation of the results, evaluation and other ways of utilization of the stated way of the environmental analysis.

1 Úvod

Životné prostredie možno definovať ako „*také prostredie, ktoré poskytuje podmienky pre základné prejavy a biologické funkcie živého organizmu*“ [1]. Poznanie jeho kvality, obzvlášť chemických parametrov, je teda neodmysliteľným podkladom pre posúdenie zdravotne a hygienicky vyhovujúcich podmienok obývania daného územia a realizáciu všestranných činností ľudí a spoločnosti ako poľnohospodársku, priemyselnú či inú aktivitu.

Momentálny spôsob monitorovania, resp. kontroly životného prostredia je zväčša založený na kontinuálnom meraní a vyhodnocovaní stavu životného prostredia (ďalej len „ŽP“) na preddefinovaných miestach [2], resp. skúšky vykonáva kontrolný organ štátnej správy, v prípade Slovenskej republiky je to Slovenská inšpekcia životného prostredia (SIŽP), ktorý vykonáva terénne a laboratórne skúšky jednotlivých zložiek životného prostredia [3]. Expertízne skúšky sú však zväčša realizované na základných prvkoch ŽP, t.j. pôde, vode, vzduchu a biote, čo bolo impulzom pre vypracovanie tejto práce.

V rámci prepojenia náuky o stavebných materiáloch a náuky o životnom prostredí je preto vhodné pozorovať, ako sa mení chemické zloženie materiálu, v prípade tejto práce silikátovej matrice, v závislosti od prostredia, ktorému je vystavený. Existuje predpoklad, že betón, ako pomerne pórovitý materiál dokáže reflektovať na zmeny klimatických faktorov, adsorbovať a konzervovať rôzne častice a partikulárne látky do svojho objemu. Poznaním štruktúry betónu je taktiež možné sledovať proces jeho degradácie (korózie) [4], čo môže poslúžiť ako podklad pre sanačné úpravy.

Vybraná prevádzka Kovohuty, a.s. v Krompachoch slúžia ako modelový príklad z dôvodu, že v predmetnej lokalite boli vplyvom mnohoročnej výroby a súvisiacich činností (preprava surovín a produktov, údržba atď.) zistené zvýšené koncentrácie znečisťujúcich a kontaminujúcich látok vo všetkých zložkách ŽP [5 až 14].

Práca sa v svojej teoretickej časti bude zaoberať najmä vzdušnými emisiami a polutantmi, keďže práve tie budú mať najväčší podiel na obohatení chemickej štruktúry betónu. Predpokladá sa teda, že sa v silikátovej matici vzoriek odobratých z tohto areálu objavia špecifické prvky a ich oxidické formy súvisiace s aktivitami uvedeného priemyselného odvetvia, ktoré sa v referenčných vzorkách nevyskytujú. V prípade zistenia a dokázania ich prítomnosti potom možno deklarovat, že prostredie je kontaminované a presne stanoviť ukazovatele jeho znečistenia.

2 Hutnícka výroba a životné prostredie

Interpretovať výsledky analýzy betónových vzoriek by nebolo možné, keby sme nepoznali príčinu výskytu jednotlivých špecifických prvkov a látok v odobratých vzorkách. Preto sú v nasledujúcej kapitole opísané procesy výroby, prebiehajúce v danom odvetví priemyslu a mechanizmy vzniku škodlivín, najmä vzdušných emisií pre modelovú prevádzku Kovohuty, a.s. Krompachy, ktoré sa podieľajú na kontaminácii prostredia a územia a pre ktoré existuje predpoklad, že budú zachytené silikátovou maticou.

2.1 Základné procesy v hutníckej výrobe

Hutnícky, tiež metalurgický priemysel sa v svojej podstate zaoberá výrobou kovov, ich zliatin a iných hutníckych produktov a výrobkov z rúd a iných materiálov. Hutníctvo sa rozdeľuje na metalurgiu železných a neželezných kovov. Pri výrobe kovov sa využívajú najmä žiarové procesy (pyrometalurgia), mokré spôsoby (hydrometalurgia) a procesy s použitím elektrického prúdu (elektrometalurgia).

Dôležitý poznatok pre uvádzaný výskum je, že vzhľadom na životné prostredie predstavuje hutnícky priemysel závažný problém, najmä z dôvodu intenzívneho znečistenia ovzdušia tuhými a plynými exhalátmi.

K najväčším hrozbám dochádza v pražiarniach, kde sa nachádzajú vysoké koncentrácie pražných plynov obsahujúcich oxidy síry. Tie reagujú so vzdušnou vlhkosťou za vzniku kyseliny sírovej, ktorá pôsobí deštruktívne na kovové potrubia, armatúry, cyklóny a pod. Pražné plyny zároveň unášajú škodlivé oxidy prchavých kovov (As_2O_3 , Sb_2O_3 , PbO , $PbSO_4$, ZnO , atď.) v podobe svetlého dymu. [15]

2.2 Výroba medi

Vzhľadom na to, že výroba medi bola a naďalej zostáva hlavnou náplňou výrobných aktivít prevádzky Kovohuty, a.s. Krompachy je v tejto kapitole stručne popísaný dopad výroby medi na ŽP.

Meď sa vyrába zo sulfidickej suroviny (najčastejšie z chalkopyritu $CuFeS_2$, menší význam majú chalkozin Cu_2S , kovelín CuS , bornit Cu_5FeS_4). Výroba sa najčastejšie realizuje suchým spôsobom (pyrometalurgicky), menej často mokrym spôsobom (hydrometalurgicky).

Pri pyrometalurgickej výrobe sú v úletoch z pražných pecí okrem SO_2 prítomné aj prchavé látky medi, cínu, arzenu a olova. Surová konvertorová meď obsahuje striebro a zlato, olovo a bizmut prechádzajú do trosky, väčšie množstvo As a Sb sa vyparí. Surová (čierna) meď má zvyčajný obsah 94 až 97% Cu, zvyšok tvoria Fe, As, Sb, Zn, Co, Ni, S a niekedy aj Ag a Au. Rafinuje sa pretavovaním v sklápacích nistejových peciach, pri ktorom sa As, Sb, Zn a Pb väčšinou vyparí, Fe a Ni zostávajú v troske. Vznikajúci oxid siričitý tiež uniká do prostredia.

Hydrometalurgická výroba sa používa pri rudách s nízkym obsahom medi. Nerozpustné zlúčeniny medi v rudách sa premenia na rozpustné chloridovým alebo sulfatačným pražením, poprípade vzdušnou oxidáciou sulfidických rúd (ich prirodzeným pražením). Pri tomto spôsobe výroby môže dochádzať k emisiám chloridových a sírych zlúčenín. [15], [16]

2.3 Vplyv prevádzky Kovohuty, a.s. Kropmachy na životné prostredie

2.3.1 Opis a výrobné aktivity prevádzky Kovohuty, a.s. Kropmachy

Výrobu medi v Kropmachoch na Strednom Spiši možno datovať už do 19. storočia. V svojich začiatkoch firma fungovala ako železiareň, neskôr sa sústredila výhradne na výrobu uvedeného kovu. Roku 1951 sa výrobná aktivita sústredila na spracovanie medeného odpadu, pričom sa z technologického dôvodu prevádzka modernizovala. V roku 1954 bola vybudovaná elektrolýza, hlavným dodávateľom medeného koncentráta sa stali Železorzudné bane Slovinky. Ďalším dodávateľom rudy boli Železorzudné bane Rudňany. Koncom 70tych rokov je spustená výroba medených čapov z katódovej medi. Rok 1983 so sebou priniesol výstavbu technológie na zachytávanie plynov z konvertorov s vysokým obsahom SO₂ a rovnako sa začala výroba kyseliny sírovej. Začiatkom 90tych bola začatá výstavba kontinuálnej liacej linky na výrobu medeného drôtu. V rokoch 2002-2003 bola odstavená elektrolýza medi z dôvodu neefektívnosti výroby. Spoločnosť v záujme ochrany ŽP a efektívnosti výroby v roku 2005 zmodernizovala šachtovú pec. Od novembra 2008 je do prevádzky uvedená linka na výrobu medených anód.

V súčasnosti sa prevádzka sústreďuje okrem spomínanej výroby medených anód aj výrobe medeného drôtu, spracovaníu medeného odpadu, výrobe bieleho, kryštalického, vo vode rozpustného heptahydrátu síranu zinočnatého ZnSO₄·7H₂O a výrobe umelého kameniva, ktoré vzniká po stuhnutí a následnom rozpade šachtovej trosky po procese tavenia vsádzky v šachtovej peci.

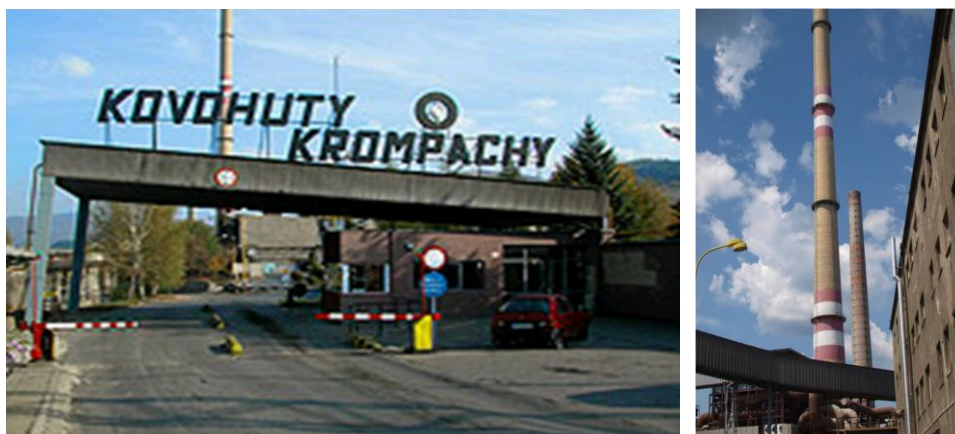
Pre účel výroby jednotlivých produktov sa v prevádzke realizujú 2 metalurgické procesy a to proces pyrometalurgie, ktorá zahŕňa 3 výrobné agregáty: šachtová pec-konvertory-anódová pec a proces hydrometalurgie slúžiaci na spracovanie vedľajších produktov z hutnej výroby medi a úletov zo šachtovej pece, ktoré sa zachytávajú na filtračnom zariadení. Stručnú technológiu výroby medi v prevádzke uvádza nasledovný text [17]:

V šachtovej peci prebieha redukčné tavenie odpadu - Cu materiálov (vstupný materiál 5 - 60% Cu), ako palivo sa používa koks a výsledkom tavenia je Cu čierna (70 -75% Cu) a šachtová troska - umelé kamenivo. Na umelé kamenivo má firma certifikát – stavebný výrobok KAMENIVO charakterizované ako kamenivo do nestmelených a hydraulicky stmelených materiálov používaných v inžinierskom staviteľstve a pri výstavbe ciest podľa EN 13242.

Cieľom tavenia Cu odpadov v šachtovej peci je:

- a) redukovať Cu, Sn, Pb nachádzajúce sa v oxidickej forme a oddeliť tieto komponenty od ostatnej vsádzky,
- b) vypudíť Zn v maximálnej miere do odplynov a zachytiť ho v oxidickej forme vo filtračnej stanici, ostatné komponenty previesť do trosky.

Charakteristické pre proces je to, že medené odpady rôzneho chemického zloženia a kusovosti sa redukčne tavia v šachtovej peci spolu s troskotvornými prísadami (kremeň a vápenec) za účelom maximálneho odstránenia nežiaducich prvkov zo vsádzky (Fe, Zn) do trosky a odplynov. Ako palivo sa používa zlievarenský koks. Spaľovaním koksu a čiastočnou redukciou CO₂ na CO sa vytvára dostatočná redukčná atmosféra na redukciu kovových oxidov. Roztavené produkty prechádzajú do nisteje. Po odpichu zmesi čiernej medi a trosky dochádza k ich oddeleniu a nasledovnému zlievaniu trosky do panvy, ktorá sa prenáša na zlievanie na troskový pás. Následne je uskladnená na sklade trosky (umelého kameniva).



Obr. 1 Vstupný areál prevádzky Kovohuty, a.s. Krompachy s 200m komínom

2.3.2 Stav ŽP v okolí Krompách spracovaný na základe literárnej rešerše

Vzhľadom na históriu prevádzky a technológiu spracovania železných a sulfidických rúd, výroby medi a spracovania medeného odpadu sa do prostredia emitovalo množstvo rôznorodých látok. Najzávažnejšiu skupinu z nich tvoria ťažké kovy vznikajúce práve činnosťami spojenými s hutníckou výrobou.

Viacere zdroje [6],[7],[14] uvádzajú, že z hľadiska znečistenia kovmi sú najkontaminovanejšie plochy práve v okolí priemyselných centier regiónu Stredného Spiša. Výsledky monitoringu ŽP v predmetnej lokalite [5] prezentujú nasledujúce zistenia stavu kontaminácie územia ako celku:

Tab. 1 Prehľad stavu kontaminácie vybraných zložiek ŽP

ZNEČISTENIE OVZDUŠIA	
Ukazovateľ	Stav znečistenia
CO	zvýšené
SO ₂	zvýšené
NO _x	stredné
PM ₁₀	zvýšené

KONTAMINÁCIA PÔDY	
Trieda kvality	Podiel [%]
1. trieda - relatívne čisté pôdy	0
2. trieda - nekontaminované pôdy, resp. mierne kontaminované	0
3. trieda - pôdy s obsahom rizikových prvkov presahujúcich limitné hodnoty B	0
4. trieda - pôdy s obsahom rizikových prvkov presahujúcich limitné hodnoty B a C	100

ZDRAVOTNÝ STAV LESOV	
Trieda stavu	Podiel [%]
1. trieda - zdravé porasty	0
2. trieda - porasty s prvými príznakmi poškodenia	13,96
3. trieda - porasty mierne poškodené	83,08
4. trieda - porasty stredne poškodené	2,68
5. trieda - porasty silne až veľmi silne poškodené	0,27

V pôdach boli zistené prekročené limity pri ortuti, medi, zinku, arzenu, kadmia a olova. Kontaminácia pôd v postihnutých oblastiach spôsobila preukázateľné zníženie produkcie lesnej i poľnohospodárskej výroby a je príčinou kontinuálnej

kontaminácie potravinového reťazca. V dôsledku klimatických prvkov (dážď, vietor) sa emisie z prevádzky dostávajú do pôd, ktoré následne intoxikujú. Vplyvom acidifikácie dažďov a prítomnosti kyslých banských vôd v predmetnej oblasti sa mobilita niektorých ťažkých kovov v pôdach môže zvyšovať. Nasledujúca tabuľka dokladuje prítomnosť ťažkých kovov v pôde v Kropáčoch z viacerých zdrojov:

Tab. 2 Koncentrácia ťažkých kovov v pôdach územia Kropáchy [mg/kg]

Zdroj	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	As	Hg
[8]	2,30	120,56	256,80	365,25	48,80	18,45	71,60	32,15	3,47
[11]	-	~105	~200	~240	2,3	-	3,0	-	-
[14]	0,42~3,9	136~231	-	-	-	-	-	-	-

Vplyvom emisií do ovzdušia sa v danej lokalite v prašnom spáde zistila prítomnosť týchto prvkov:

Tab. 3 Obsah vybraných prvkov v prašnom spáde na území Kropáč

Zdroj	Fe	Ca	Mg	Al	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Co	As	Hg	Sb	Cd	Cr
	[mg/m ² .30dní]														
[9]	156,9	8,3	7,7	2,4	21,3	3,40	16,3	0,950	0,490	0,070	0,833	0,055	0,417	0,318	-
Zdroj	Fe	Ca	Mg	Al	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Co	As	Hg	Sb	Cd	Cr
	[mg/m ² .rok]														
Priem.	-	-	-	-	38,57	9,20	39,4	8,1	-	-	4,090	-	-	1,265	1,87
[10] Min.	444	-	-	-	4,52	2,46	11,1	4,6	-	-	0,232	-	-	0,237	0,95
Max.	3902	-	-	-	128,26	21,89	100,5	13,6	-	-	14,588	-	-	3,862	4,04

Ďalšie zdroje [12] uvádzajú zvýšenú prítomnosť niektorých kovov v trávnych porastoch:

Tab. 4 Vybrané kovy v trávnom poraste na území Kropáč

Prvok	Zn	Cu	Pb
Koncentrácia [mg/kg]	132,65	62,40	12,35

Iné podklady [13] poukazujú na prítomnosť vybraných znečisťujúcich látok (Fe, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu, Pb, Ni, Co, As, Hg, Cd, Cr) vo vodných tokoch Hornád a Hnilec a vo vode a dnových sedimentoch vodnej nádrži Ružín ako dôsledok baníckej a hutníckej činnosti v predmetnej oblasti.

Je potrebné zdôrazniť, že výskyt ťažkých kovov v prostredí predstavuje vážne environmentálne riziká nielen pre zložky životného prostredia, biocenózu a fytoocenózu, ale má nedozerateľné následky na pracovné i životné prostredie a zdravie i život obyvateľstva. V tejto práci však neostáva priestor na toxikologickú a ekotoxikologickú klasifikáciu jednotlivých látok, ktoré však možno prehľadne nájsť zaznamenané a definované v [18],[19],[20],[21].

3 Analýza silikátovej matrice exponovanej v kontaminovanom území

3.1 Ciele experimentálnej časti

Cieľom experimentálnej časti je dokázať, že uvedené vybrané prvky z hutníckej výroby, najmä prevádzky Kovohuty, a.s. Krompachy možno detekovať okrem konvenčných spôsobov environmentálnej analýzy cez zložky ŽP ako pôdu, vodu a ovzdušie aj v betónových vzorkách z konštrukcií, ktoré sú permanentne vystavované kontaminácii formou atmosférických zrážok obsahujúcich emitované tuhé znečisťujúce látky.

Predpokladá sa, že betón ako „kompozitný materiál, ktorý vzniká stvrdnutím zmesi jeho základných zložiek, a to cementu ako najčastejšie používaného spojiva, kameniva (piesku, štrku, drviny) ako plniva a vody“ [22], bude mať chemické zloženie, ktoré bude závisieť od vstupných zložiek. Betón je pomerne pórovitý materiál, takže sa očakáva, že vplyvom klimatického pôsobenia vetra a dažďa sa do jeho matrice dokážu dostať látky, ktorým je betón vystavený. Ďalším predpokladom teda je, že sa v silikátovej matrici skúmaných vzoriek objavia špecifické látky (najmä ťažké kovy), ktoré by sa za štandardných podmienok v betóne nachádzať nemali, čo môže indikovať práve znečistenie prostredia. Z uvedeného vyplýva ďalší cieľ, ktorým je porovnanie referenčných vzoriek cementového základu, ktorý v rámci celej betónovej štruktúry zohráva najväčšiu úlohu na chemickom zložení betónu, cementovej kaše a laboratórne pripraveného betónu s analyzovanými vzorkami odobratými z areálu Kovohuty, a.s. Krompachy.

Popri stanovení špecifických látok prítomných v betóne sa zároveň na vzorkách stanoví miera korózie a niektoré vybrané parametre semikvantitatívnymi metódami.

Na záver experimentálnej časti bude zhodnotená uvádzaná metóda s výhľadom na jej použitie v environmentálnej analýze životného prostredia v akejkoľvek lokalite alebo území.

3.2 Metodika experimentu

V nasledujúcich podkapitolách bude popísaný proces analýzy od odberu vzoriek, cez ich úpravu a spracovanie až po kvalifikáciu a kvantifikáciu jednotlivých zložiek a parametrov zistených analytickým skúmaním.

3.2.1 Odber vzoriek

Vzorky, ktoré možno vidieť na obrázku č. 2 boli vzaté z areálu predmetného podniku z rôznych odberných miest, 3 z nich sú dokumentované na obrázku 3. Jednotlivý materiál bol odobratý mechanickým spôsobom z porušených častí príslušnej konštrukcie.



Obr. 2 Odobraté vzorky



Obr. 3 Odberné miesta

Exempláre jednotlivých vzoriek sú pre potreby ďalšieho výskumu, resp. kontroly archivované na príslušnom katedrovom pracovisku.

Špecifikáciu odberných miest, všeobecné informácie o odbere a vzorkách uvádza tabuľka č. 5:

Tab. 5 Informácie o odbere vzoriek

Všeobecné informácie:		
dátum odberu:	19.12.2011	miesto odberu: areál prevádzky Kovohuty, a.s.
čas odberu:	10:30 - 12:00	Krompachy, SR
teplota ovzdušia:	+5,6°C	
Ozn.	Odberné miesto	Poznámka
K1	Vstup do areálu: betónový oporný múr - nájazdová rampa	po rozlomení úlomku možné pozorovať 5~7mm vrstvu svetlosivého vzhľadu
K2	Vonkajšie oplotenie areálu: betónová ohrada	
K3	Stred areálu: rampa	biokorózia, prítomnosť rias, hrúbka 18~24mm
K4	Príjazdová cesta ku skládke umelého kameniva: oporná betónová stena - ohrada	hrúbka 20~25mm
K5	stĺp vysokého napätia - roh pätky	vzorka znečistená, na povrchu prachový podiel, stopy sivobielych solí, hrúbka 12~18mm, dĺžka 150mm
(K6)	výsypka/skládka umelého kameniva/trosky - betónová ohrada	menšie množstvo - 3 zlomky

3.2.2 Spracovanie vzoriek

Pred samotnou kvalitatívno-kvantitatívnou analýzou je potrebné vzorky spracovať a upraviť do požadovanej formy pre vybranú analytickú metódu.

Vzorky sa najprv vysušia v sušiarenskom zariadení, aby neobsahovali vlhkosť, nakoľko prepočet koncentrácií jednotlivých prvkov vo vzorke vychádza z jej suchého stavu. Vzorky sa sušia pri teplote $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ do konštantnej hmotnosti, konkrétne sušenie trvalo cca 6 hodín. Sušenie je proces potrebný na odstránenie fyzikálne, t.j. povrchovo a kapilárne viazanej vody z materiálu vzorky. Sušiareň ELOP 1200/15 a vzorky pri procese sušenia možno vidieť na obrázkoch 4a, 4b:



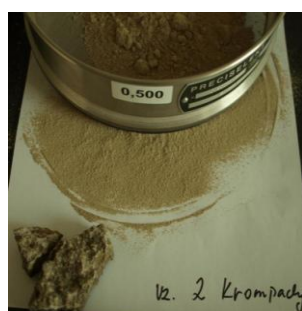
Obr. 4 Sušiareň a vzorky pri sušení

Ďalším procesom úpravy vzorky je jej drvenie a mletie. Mechanicky predrvená vzorka sa vkladá do uzatvárateľných korundových nádob určených len na účely mletia. Mletie sa realizuje v rôznych programoch, naše vzorky sa mleli v dvoch cykloch po 6 minút v každom smere otáčania. Príprava na mletie a planetárny mlyn SFM-1 Desk-Top Planetary Ball Miller dokumentuje obrázok č. 5:



Obr. 5 Vzhľad nádoby s predrveným materiálom a rotačný mlyn

Po ukončení mletia sa vzorka presituje za účelom získania jemného prášku o zrnitosti $<0,5\text{mm}$. Vzhľad presitovanej vzorky v práškovej forme je na obrázku č. 6:



Obr. 6 Sitovanie pomletej vzorky

Posledným krokom pred samotnou analýzou je úprava vzorky do požadovanej formy. Pre vybranú analytickú metódu sa vzorka musí odvážiť, nakoľko prepočet koncentrácií zložiek je realizovaný z presnej hmotnosti. Vzhľadom na to, že analýza bola riešená práškovou formou, 4g vzorky sa rovnomerne nasypali do špeciálnej kyvety o vnútornom priemere 28mm so špeciálnou fóliou na spodnej strane (Obrázok č.7a). Takto pripravená vzorka sa vkladá do analyzátoru. V prípade tohto

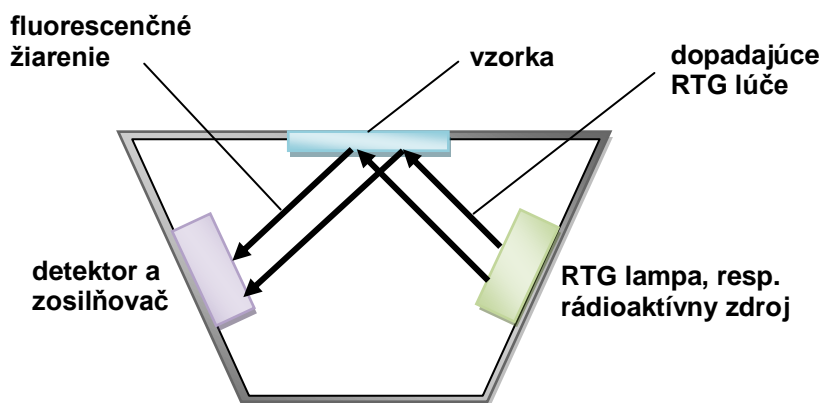
experimentu bol použitý röntgenfluorescenčný analyzátor Spectro IQ II (Obrázok č.7b):



Obr. 7 Kyveta s RFA analyzátorom

3.2.3 Analytická metóda

Pre analýzu vzoriek bola použitá analytická metóda röntgenfluorescenčnej spektrometrie (RFS). Spektroskopické postupy sú založené na princípe merania vzájomného pôsobenia elektromagnetického žiarenia vysielaného analyzátorom a molekulami (u RFS je to fluorimetria) alebo atómami (u RFS atómová fluorescenčná spektrometria AMS) analyzovanej vzorky. Na excitáciu atómov sa pri RFS využíva röntgenové charakteristické žiarenie. Princíp RFS, ktorý je zároveň znázornený na obrázku č. 8 spočíva vo vysielaní rtg žiarenia z rtg lampy alebo rádioaktívneho zdroja, dopadajúce na analyzovanú vzorku, ktorá na detektor a zosilňovač vysiela fluorescenčné žiarenie vznikajúce práve v dôsledku excitácie rtg žiarením (tzv. sekundárna excitácia).



Obr. 8 Princíp analytickej metódy RFS

Metóda RFS je jeden z najvýkonnejších nástrojov pre identifikáciu a kvantifikáciu ťažkých kovov. Výstup analýzy referuje koncentrácie jednotlivých prvkov prítomných v analyzovanej vzorke buď v rámci zlúčeniny, alebo v ich elementárnej forme. Výstupom Touto metódou je možné analyzovať prvky s protónovým číslom vyšším ako 11 (Na). [23],[24]

3.3 Výsledky analýzy

Výsledky analýz jednotlivých vzoriek sú uvedené v nasledujúcej tabuľke č. 6:

Tab. 6 Výsledky RFS analýzy

Oxidická forma/ prvok	Odborné miesto									
	K1		K2		K3		K4		K5	
	c [%]	δ [%]	c [%]	δ [%]	c [%]	δ [%]	c [%]	δ [%]	c [%]	δ [%]
MgO horčík	3,286	0,032	2,427	0,024	2,582	0,029	3,365	0,029	3,242	0,032
Al ₂ O ₃ hliník	5,629	0,013	3,678	0,009	5,517	0,012	4,285	0,011	5,663	0,013
SiO ₂ kremík	39,41	0,03	21,77	0,02	38,43	0,03	28,95	0,02	35,66	0,03
P ₂ O ₅ fosfor	0,1103	0,0015	0,05993	0,00097	0,1224	0,0014	0,0815	0,0012	0,1101	0,0015
SO ₃ síra	1,963	0,002	1,267	0,002	1,993	0,002	1,734	0,002	2,626	0,003
K ₂ O draslík	0,3849	0,0042	0,2043	0,0026	0,3889	0,0037	0,2576	0,0032	0,3809	0,0041
CaO vápnik	39,33	0,03	25,62	0,02	27,79	0,02	32,65	0,02	39,17	0,03
TiO ₂ titán	0,2763	0,0026	0,1395	0,0014	0,247	0,0021	0,19	0,0019	0,2718	0,0025
Fe ₂ O ₃ železo	2,628	0,006	1,314	0,003	2,126	0,005	1,846	0,004	2,169	0,006
Cl chlór	0,04423	0,0002	0,01997	0,00011	0,0513	0,0002	0,02576	0,00013	0,03637	0,00018
Cr chróm	0,019	0,0013	0,0037	0,00027	0,0195	0,0011	-	-	0,00655	0,00057
Mn mangán	0,2345	0,0026	0,1241	0,0015	0,2293	0,0022	0,1951	0,0021	0,2548	0,0027
V vanád	0,01109	0,00088	0,0055	0,00049	0,00922	0,00072	0,00839	0,00065	0,0109	0,00086
Ni nikel	0,01851	0,00039	-	-	0,01055	0,00024	-	-	0,01141	0,00030
Cu meď	0,2404	0,0011	0,08677	0,00055	0,1151	0,0007	0,153	0,0008	0,2674	0,0012
Zn zinok	0,4245	0,0014	0,155	0,0006	0,1976	0,0008	0,2524	0,0009	0,3009	0,0011
Ga gálium	0,01367	0,00031	0,00713	0,00018	0,01005	0,00024	-	-	-	-
As arzén	0,00738	0,00039	0,00089	0,00006	0,00954	0,00034	-	-	0,00525	0,00031
Rb rubídium	0,002	0,00011	0,00112	0,00006	0,00215	0,00008	0,00141	0,00008	0,00241	0,00010
Sr stroncium	0,02754	0,00019	0,01378	0,00011	0,02298	0,00015	0,01829	0,00011	0,02412	0,00018
Sb antimón	0,00261	0,00016	0,00111	0,00008	0,00038	0,00005	0,00276	0,00014	0,00326	0,00017
Ba bárium	0,048	0,0018	0,0287	0,0013	0,0376	0,0016	0,034	0,0015	0,041	0,0018
Pb olovo	0,05544	0,00071	0,01629	0,0003	0,04039	0,00052	0,04021	0,00044	0,03788	0,00064

Vysvetlivky:
c - koncentrácia
δ - absolútna odchýlka
Poznámka:
Prvky (oxidické formy), ktoré tabuľka neobsahuje, nebolo možné detekovať, resp. ich koncentrácie boli pod hranicou merateľnosti.

MERANIE: 01.03.2012, lab. ÚEI

Referenčné výsledky analýzy čistého cementu, cementovej kaše a referenčného betónu sú uvedené v tabuľke č. 7:

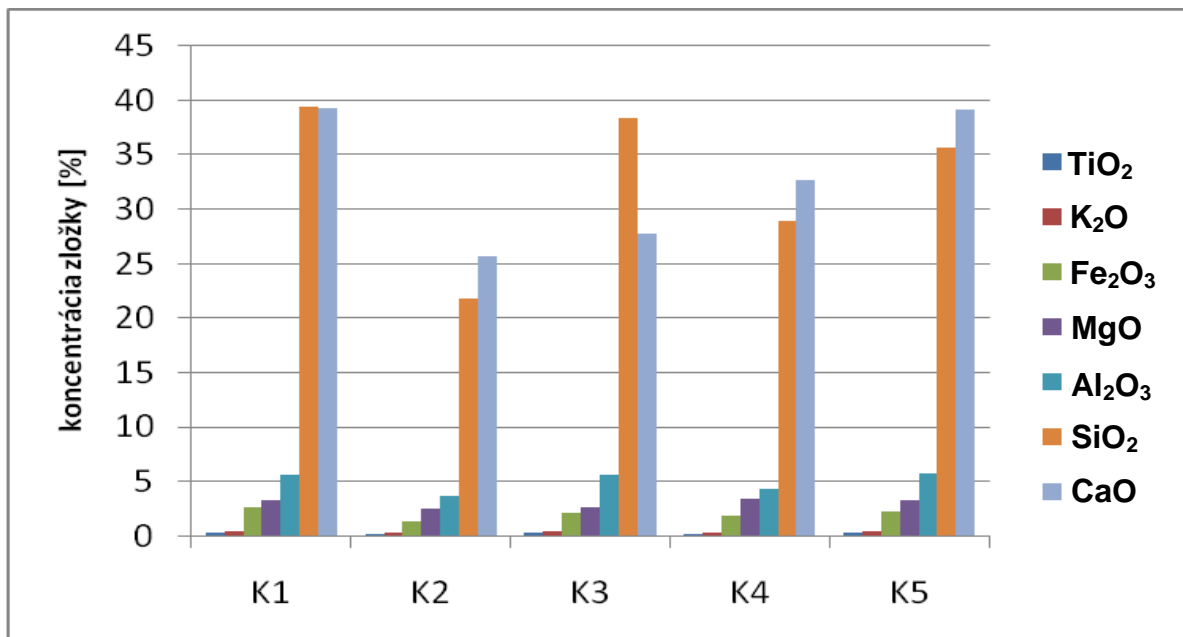
Tab. 7 Výsledky RFS analýzy referenčných vzoriek

Z	Značka	Prvok	čistý cement		cementová kaša		lab. pripravený betón	
			c [%]	δ [%]	c [%]	δ [%]	c [%]	δ [%]
12	Mg	horčík	1,157	0,019	0,2909	0,0056	1,079	0,007
13	Al	hliník	2,221	0,006	1,100	0,003	1,585	0,003
14	Si	kremík	9,572	0,008	11,77	0,01	9,364	0,007
15	P	fosfor	0,2208	0,0010	0,09252	0,00047	0,02656	0,00038
16	S	síra	2,760	0,002	0,4951	0,0005	0,4246	0,0005
17	Cl	chlór	0,1017	0,0003	0,04250	0,00015	0,06822	0,00018
19	K	draslík	0,9107	0,0045	0,5647	0,0030	0,4725	0,0030
20	Ca	vápnik	44,16	0,03	14,87	0,01	20,09	0,02
22	Ti	titán	0,1283	0,0016	0,05397	0,00071	0,1147	0,0010
23	V	vanád	0,01059	0,00098	0,00475	0,00041	0,00893	0,00060
25	Mn	mangán	0,0314	0,0028	0,0107	0,0013	0,1812	0,0020
26	Fe	železo	1,858	0,005	0,6888	0,0020	1,577	0,003
30	Zn	zinok	0,01806	0,00038	0,00571	0,00015	0,00436	0,00014
31	Ga	gálium	-	-	0,00721	0,00018	0,00024	0,00024
35	Br	bróm	0,00022	0,00010	0,00017	0,00006	0,00235	0,00008
37	Rb	rubídium	0,00422	0,00012	0,00368	0,00008	0,00292	0,00008
38	Sr	stroncium	0,04574	0,00026	0,01373	0,00011	0,01584	0,00013
41	Nb	niób	0,00069	0,00007	-	-	0,00008	0,00001
42	Mo	molybdén	0,00042	0,00009	-	-	-	-
49	Ag	striebro	-	-	0,00045	0,00008	0,00018	0,00009
56	Ba	bárium	-	-	0,0259	0,0020	0,0216	0,0021

Meranie:
lab. UEI
metóda:
RFA (RFS)
Poznámka:
Prvky, ktoré tabuľka neobsahuje, nebolo možné detekovať, resp. ich koncentrácie boli pod hranicou merateľnosti.

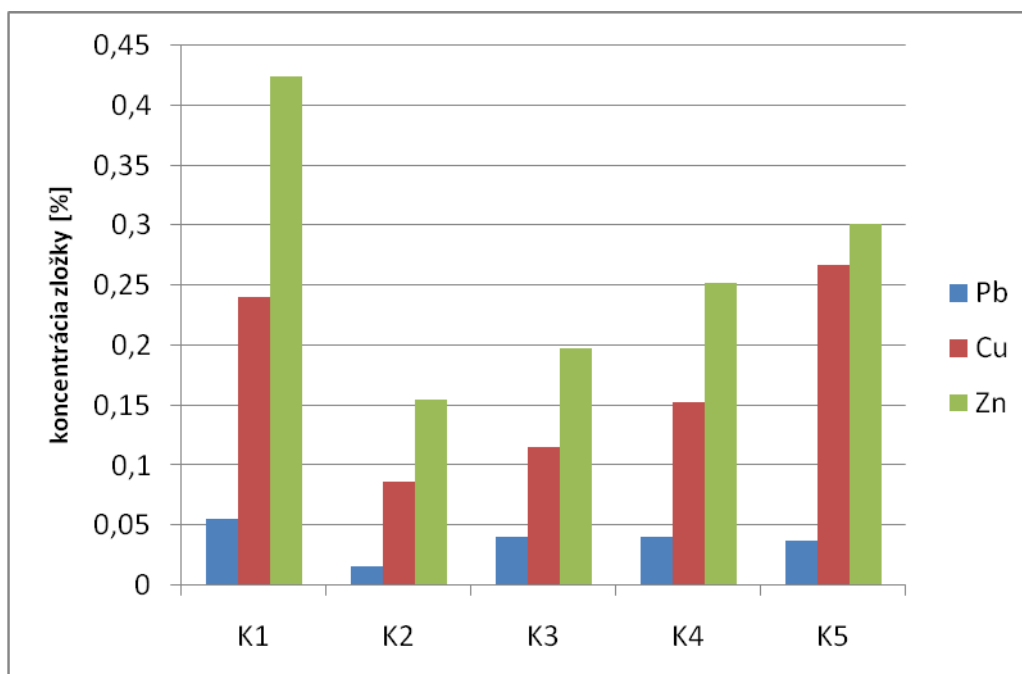
Ako možno vidieť z výsledkov analýz alebo štúdiom zo zdrojov [4], chemické zloženie silikátovej matrice je závislé najmä na zložení cementu, ktorého hlavnými oxidickými zložkami sú CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, MgO, K₂O, Na₂O, H₂O, CO₂ a SO₃. Ďalej môžu byť v cemente v malých množstvách prítomné aj prvky ako fosfor a chróm. Ostatné prvky majú vzhľadom na nízke koncentrácie len marginálny význam. Zvýšený podiel oxidu kremičitého vo vzorkách betónu pochádza z plniva, keďže SiO₂ piesok je bežnou súčasťou betónu.

Nasledujúci graf na obrázku č. 9 zobrazuje základné oxidické zložky betónovej zmesi prítomné vo vzorkách K1-K5 s výnimkou H₂O, CO₂ a Na₂O (v dôsledku použitej analytickej metódy). Na grafe taktiež nie je uvedená stanovená koncentrácia síry, keďže analytický výstup zahŕňa všetky oxidické formy síry, ktoré sa do silikátovej matrice mohli dostať aj z iných potenciálnych zdrojov, najmä vo forme emisií z prevádzky.



Obr. 9 Graf zastúpenia základných zložiek betónu v jednotlivých vzorkách K1-K5

Na ďalšom obrázku č. 10 je graf, ktorý prezentuje stanovené koncentrácie vybraných prvkov Cu, Zn, Pb, ktorých výskyt sa dal na základe analýz ŽP a charakteru technologických procesov prevádzky Kovohuty, a.s. Krompachy v jednotlivých vzorkách očakávať.



Obr. 10 Graf zastúpenia vybraných stopových prvkov vo vzorkách K1-K5

3.4 Stanovovanie doplňujúcich parametrov

Pre celkovú analýzu silikátovej vzorky boli dodatočne stanovené doplnkové parametre ako alkalita, prítomnosť síranov a stav korózie na jednotlivých vzorkách betónu.

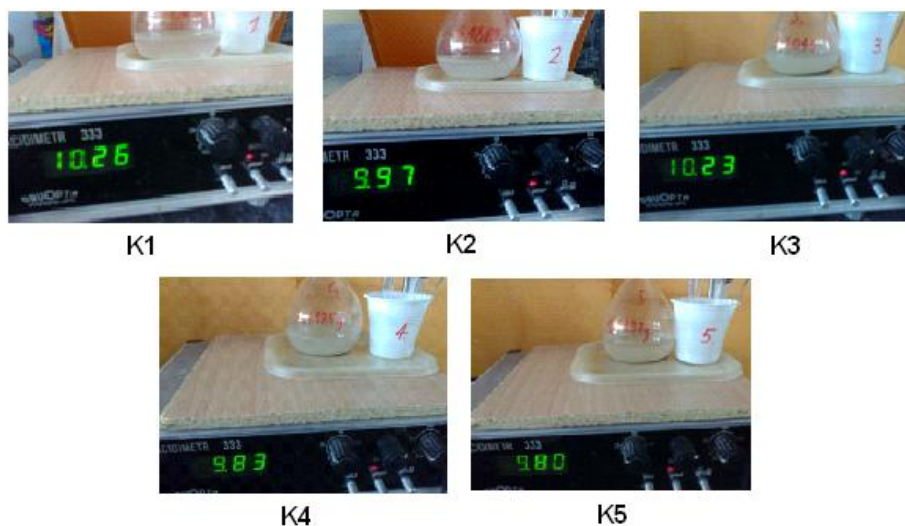
3.4.1 Stanovenie alkality a dôkaz síranov

Pre tento druh analýzy bolo potrebné pripraviť výluhy z jednotlivých vzoriek. Na analytických váhach sa navážilo $1g \pm 0,3g$ prášku z každej vzorky K1~K5. Navážka sa presypala do odmernej banky, kde sa doplnila 100ml deionizovanej vody, pripravenej prístrojom RODEM 6 o pH rovnom 7,02 a vodivosti $\gamma=0,02mS$. Banky sa počas 30 minút pravidelne pretrepávali. Po tejto dobe sa približne 80ml z výluhov bez sedimentu prelialo do plastových pohárikov. Postup prípravy výluhov dokumentuje obrázok č. 11:



Obr. 11 Postup prípravy výluhov

Stanovenie alkality výluhov prebiehalo za použitia prístroja Acidimetr 333 pracujúceho na princípe potenciometrie. Meranie dokumentuje obrázok č. 12:



Obr. 12 Meranie alkality výluhov

Pre dôkaz síranov sa odlialo po 1ml výluhu do každej skúmavky, pridal sa 10% roztok chloridu bárnatého ($BaCl_2$), na okyslenie - úpravu prostredia sa použil 10% roztok kyseliny chlorovodíkovej (HCl). Dôkazová reakcia prebieha podľa všeobecnej rovnice:



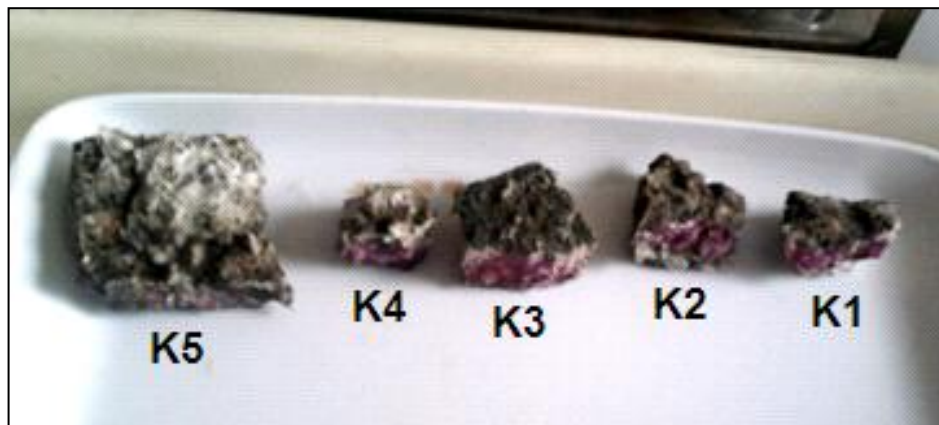
V prípade prítomnosti síranov sa po ich rozpustení kyselinou chlorovodíkovou postupným pridávaním chloridu bárnatého vyzrážajú v podobe bielej zrazeniny (barytu $BaSO_4$). Analýzu s ukážkou zrazeniny $BaSO_4$ [25] dokumentuje obrázok č. 13:



Obr. 13 Dôkaz na sírany s ukážkou referenčnej vzorky

3.4.2 Stanovenie miery korózie

Miera korózie sa stanovila na základe princípu zonácie zafarbenia fenolftaleínovým indikačným činidlom (5% fenolftaleín v 95%-nom roztoku etanolu) na rezoch z úlomkov betónových vzoriek. Posuvným meradlom boli po aplikácii acidobázického indikátora zmerané hrúbka danej vzorky a hrúbka zóny s $pH < 8,3$, kde sa už zafarbenie neobjavilo. Obrázok č. 14 znázorňuje skúšku fenolftaleínovým indikačným činidlom:



Obr. 14 Stanovenie miery korózie

3.4.3 Výsledky stanovenia doplňujúcich parametrov

Nasledujúca tabuľka č. 8 sumarizuje výsledky doplňujúcich meraní jednotlivých vzoriek betónových zlomkov, v tabuľke sú uvedené aj vysvetlivky ku meraniam. Komentár a vzájomné súvislosti budú diskutované v sumarizačnej - záverečnej kapitole.

Tab. 8 Doplnujúce parametre vzoriek K1~K5

Vz.	MnO mangán (RFA) [%]	SO ₃ síra (RFA) [%]	Cl chlór (RFA) [%]	VÝLUHY			pH (Pot.)	SO ₄ ²⁻ (SK)	KORÓZIA	
				Navážka [g]	demin. voda	čistý výluh			hr. úlomku [mm]	hr. zóny pH<8,3 [mm]
K1	0,3028 ±0,0024	1,963 ±0,002	0,04423 ±0,0002%	1,2662	100ml	cca 80ml	10,26	1	18,50	3,62
K2	0,1602 ±0,002	1,267 ±0,002	0,01997 ±0,00011	1,1889			9,97	2	15,24	4,25
K3	0,2961 ±0,0028	1,993 ±0,002	0,0513 ±0,002	1,2045			10,23	2	18,58	2,79
K4	0,2518 ±0,0027	1,734 ±0,002	0,02576 ±0,00013	1,1125			9,83	2	16,34	3,50
K5	0,329 ±0,0035	2,626 ±0,003	0,03637 ±0,00018	1,0192			9,80	3	12,81	1,07
POZNÁMKY: RFA - röntgenfluorescenčnou analýzou Pot. - potenciometricky SK - semikvantitatívne				Dôkaz síranov: 1 = slabá reakcia 2 = stredne silná reakcia 3 = silne pozitívna reakcia						

4 Sumárne hodnotenie a interpretácia výsledkov meraní

Z výsledkov experimentálnej časti možno za použitia zdrojov [15],[21],[26],[27] a výsledkov analýz zo zdrojov [8], [9], [10], [11], [12], [14] vyvodit' a vysloviť niekoľko nasledujúcich záverov s ohľadom na ciele a predpoklady výskumu:

- Analýza potvrdila základné zloženie betónovej zmesi s najväčšou participáciou chemického zloženia cementu (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, MgO, K₂O) a plniva (SiO₂).
- Zvýšené koncentrácie základných zložiek v silikátovej matici, t.j. titánu a železa môžu byť spôsobené hutníckou výrobou predmetnej prevádzky.
- Ďalej sa stanovili v betóne sprievodné zložky cementu zastupujúce minimálne podiely ako fosfor, chróm, vanád, rubídium, stroncium, pričom vanád sa rovnako vyskytuje ako sprievodný prvok v medených rudách.
- Kovové súčasti ako nikel, gálium, arzén, antimón, zinok, olovo a meď pochádzajú zo spracovania sulfidických rúd a pyrometalurgickej výroby medi, kedy dochádza k vyparovaniu väčšiny týchto prvkov, pričom k zvýšeným koncentráciám olova taktiež prispieva doprava a k zvýšeným emisiám zinku môže prispievať neďaleká prevádzka Zinkoza Krompachy, ktorá sa zaoberá žiarovým zinkovaním [28]. Z uvedených prvkov bol v našich vzorkách stanovený najvyšší podiel pre Cu, Zn, Pb.
- Prítomnosť chlóru môžu byť spojené spojené s hydrometalurgickou výrobou a chloridovým pražením. Ďalej sa chlór vyskytuje v zlúčenine s báriom ako chlorid BaCl₂, ktorý sa v hutníckej výrobe používal ako zložka tavných zmesí v elektrometalurgii. V prevádzke sa môžu chloridy

vyskytovať aj v súvislosti s údržbou podnikových komunikácií (zimný posyp).

- Koncentrácie síry závisia od mnohých činiteľov. Síra je súčasťou sulfidických rúd, v podobe SO_x je súčasťou plyných emisií, v hydrometalurgii sa cielene používa na sulfatačné praženie. S koncentraciami síry úzko súvisí prítomnosť mangánu, ktorý sa vyznačuje vysokou afinitou k síre a bežne sa používa v metalurgii. V tabuľke č. 8 je uvedená vyššia koncentrácia síry (vyjadrená v oxidickej forme) a vyššie koncentrácie mangánu pre tie isté vzorky, čo potvrdzuje predchádzajúce tvrdenie.
- Prítomnosť síranov a chloridov má priamy vplyv na znižovanie alkality v prostredí silikátovej matrice, ktoré okrem merania pH potvrdila aj fenolftaleínová skúška, kedy meranie dokázalo alkalické zmeny s hodnotami degradácie od 1,07 do 4,25mm smerom dovnútra materiálu. Dôsledkom toho je fakt, že v betónovej štruktúre nastáva karbonatácia, ktorá má z hľadiska hodnôt pH 4 etapy [29]:
 - 1. etapa: $\text{pH} > 10,8$
 - 2. etapa: $10,8 > \text{pH} > 9,6$
 - 3. etapa: $9,6 > \text{pH} > 8,3$
 - 4. etapa: $\text{pH} < 8,3$

Na všetkých vzorkách K1~K5 bolo stanovená alkalita zodpovedajúca druhej etape karbonatácie, pričom miera alkality prostredia súvisí aj s podielmi základných zložiek silikátovej matrice, ktoré majú alkalický charakter, preto môže vzorka K2 vykazovať vyšší stupeň degradácie aj napriek tomu, že obsah síranov a chloridov je nižší ako u ostatných vzoriek s vysokými obsahmi týchto látok, ale rovnako vysokými obsahmi látok s alkalickým charakterom (napr. K5). Bližšie informácie o degradácii stavebných materiálov a korozívnych procesoch uvádzajú zdroje [4],[29],[30]. Súvis medzi znečistením prostredia a kvalitou stavebných prvkov je priamo riešená v práci [31], kde je potvrdená aj potreba komplexných analýz v tejto oblasti.

5 Záver

Sumarizácia výsledkov a porovnanie analýz s referenčnými vzorkami dokazuje, že betón je schopný akumulovať nielen partikulárne látky (napr. TZL), ktoré sa s ním dostávajú do kontaktu, ale aj stopové koncentrácie ťažkých kovov, ktoré si distribuované v environmente. Rovnako ako tento predpoklad bola dokázaná aj hypotéza, že sa v silikátovej matrici budú nachádzať presne tie špecifické látky a prvky, ktorým je betón kontinuálne exponovaný. Ide najmä o ťažké kovy z dlhodobej hutníckej výroby - prevádzky Kovohuty, a.s. Krompachy, čiastočne sa prejavuje aj vplyv banskej činnosti z okolia. Týmto sa zároveň potvrdil fakt o vysokej kontaminácii územia toxikologicky i ekotoxikologicky významnými prvkami.

Tento spôsob environmentálnej analýzy na základe chemického rozboru silikátovej matrice je svojou vhodnosťou a relevantnosťou nekonvenčná, inovačná a progresívna metóda pre monitorovacie, či kontrolné merania miery znečistenia životného prostredia nielen v okolí prevádzok priemyselnej výroby, ale aj kdekoľvek inde. Proces analýzy od odberu vzoriek po ich vyhodnotenie nie je časovo ani procesovo náročný, betónová vzorka je po predpísanom spracovaní taktiež vhodný materiál na archiváciu pre ďalšie kontrolné merania. Pre analýzu jednotlivých vzoriek sa rovnako dobre dajú použiť aj iné analytické metódy, rozbor teda nie je viazaný výhradne na RFS analýzu.

Výsledky výskumu sú okrem podkladov o miere, povahe a štruktúre kontaminácie územia aj poznatkami o chemickej štruktúre betónu. V prípade štúdia degradácie silikátových materiálov prinášajú informácie o kvalite a miere korózie danej vzorky. Okrem toho sú aj informáciou o momentálnom stave betónu, teda na základe ich chemometrického zhodnotenia môžu slúžiť ako podklad na riešenie opráv a tým zlepšiť technický stav celej konštrukcie.

Literatúra

- [1] NOSKOVIČ, Jaroslav a kol.: *Ochrana a tvorba životného prostredia*. Nitra: SPU, 2010. 152 s. ISBN 978-80-552-0344-7
- [2] www.enviroportal.sk/informacny-system-zp
- [3] www.sizp.sk
- [4] PAVLÍKOVÁ, Milena – KEPPERT, Martin: *CHEMIE: Chemie stavebných materiálov*. Praha: ČVUT, 2009. 195 s. ISBN 978-80-01-04237-3
- [5] www.beiss.sk
- [6] KHUN, Miloslav a kol.: *Environmentálna geochémia*. Bratislava : Geo-grafika, 2008. 278 s. ISBN 978-80-89317-03-5
- [7] CHMIELEWSKÁ, Eva - BEDRNA, Zoltán: *Rizikové látky a environmentálne hazardy*. Bratislava : CICERO, 2007. 114 s. ISBN 978-80-969678-0-3
- [8] HRONEC, Ondrej a kol.: *Ťažké kovy v pôdach a rastlinách v Rudniansko-Gelnickej zaťaženej oblasti*. In: Acta Regionalia et Environmentalistica. ISSN 1336-9253, 2008, č.1, s. 24-28
- [9] BOBRO, Milan a kol.: *Ťažké kovy v ovzduší v oblasti medzi Krompachmi a Košicami*. In: Acta Montanistica Slovaca. ISSN 1335-1788, 2000, roč. 5, č.3, s. 321-325
- [10] HANČULÁK, Jozef a kol.: *Monitoring depozície kovov z prašného spádu v oblasti pôsobenia železoruďného banského závodu v Nižnej Slanej*. In: Bioclimatology and natural hazard: International Scientific Conference, Poľana nad Detvou, 2007. ISBN 978-80-228-17-60-8
- [11] TAKÁČ, Peter a kol. 2008. *Ťažké kovy v pôdach stredného Spiša*. In: Acta Montanistica Slovaca. ISSN 1335-1788, 2008, roč. 13, č.1, s. 82-86
- [12] GALLO, Milan - RAJČÁKOVÁ, Ľubica - MLYNÁR, Roman: *Vplyv emisného spádu na obsah ťažkých kovov v trávnom poraste* [online]. Kroměříž: Zemědělský výzkumný ústav Kroměříž, s.r.o. [cit. 2012-5-8]. Dostupné na internete: <http://www.agrokrom.cz/texty/metodiky/Picninarstvi/picniny_clanky/Gallo_Vplyv_emisneho_spadu_na_obsah.pdf>
- [13] BOBRO, Milan a kol.: *Odpady po baníckej a hutníckej činnosti vo vodnej nádrži Ružín*. In: Acta Metallurgica Slovaca. ISSN 1338-1156, 2006, roč.12, s. 26-23
- [14] FARGAŠOVÁ, Agáta. 2009. *Znečistenie kovmi na Slovensku*. Bratislava: PriF UK, 2009. 16 s.
- [15] TÖLGYESSY, Juraj - PIATRIK, Milan - TÖLGYESSY, Peter: *Ochrana prostredia v priemysle*. Bratislava: ALFA, 1989. 376 s. ISBN 80-05-00135-5
- [16] ŠKÁRKA, Bohumil - BALOG, Karol - HOSTÍN, Stanislav: *Chemické a biochemické technológie a životné prostredie*. Bratislava : STU, 2005. 166 s.
- [17] <http://www.kovohuty.sk/Sk/index.html>
- [18] MARHOLD, Josef: *Přehled průmyslové toxikologie*. Praha : Avicenum, 1980. 528 s.

- [19] TÖLGYESSY, Juraj a kol.: *Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia*. Bratislava: VEDA, 1989. 530 s. ISBN 80-224-0034-3
- [20] BALOG, Karol - TUREKOVÁ, Ivana: *Priemyselná toxikológia*. Bratislava: STU, 2005. 160 s. ISBN 80-227-2337-1
- [21] NEWMAN, Michael C. - UNGER, Michael A.: *Fundamentals of Ecotoxicology*. 2nd ed. Lewis Publishers, 2003. 458 s. ISBN 1-56670-598-3
- [22] SVOBODA, Luboš et al.: *Stavebné materiály*. Bratislava: JAGA, 2005. 470 s. ISBN 80-8076-014-4
- [23] HÄBERLE, Gregor: *Technika životního prostředí pro školu i praxi*. Praha: Europa-Sobotáles, 2003. 336 s. ISBN 80-86706-05-2
- [24] HIGSON, Séamus: *Analytical chemistry*. Oxford: University Press, 2004. 453 s. ISBN 0-19-850289-3
- [25] ROBINSON, William R. - ODOM, Jerome D. - Holtzclaw Jr., Henry F.: *General Chemistry with Qualitative Analysis*. 10th ed. Boston: Houghton Mifflin Company, 1997. 1168 s. ISBN 978-0-669-35482-9
- [26] KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ, Juraj a kol.: *Všeobecná a anorganická chémia*. 2. vyd. Martin: Osveta, 2007. 399 s. ISBN 978-80-8063-245-8
- [27] KLIKORKA, Jiří - HÁJEK, Bohumil - VOTINSKÝ, Jiří: *Obecná a anorganická chemie*. 2. vyd. Praha/Bratislava: SNTL/Alfa, 1989. 592 s. ISBN
- [28] <http://www.zinkoza.sk/index.htm>
- [29] PRIGANC, Sergej – TERPÁKOVÁ, Eva: *Diagnostika prvkov betónových konštrukcií*. TULIP Košice, TUKE, 2003. 120 s. ISBN 80-7099-937-3
- [30] BILČÍK, Juraj. 2007. *Obnova panelových budov - komplexné riešenie konštrukčných, technologických, hygienických a energetických problémov: Životnosť a trvanlivosť* (JPD 3 2004/4-056, kód projektu: 13120120137). Bratislava, 2007. 200 s.
- [31] TERPÁKOVÁ, Eva: *Enviromentálny vplyv úletov zo spracovania magnezitu na stavebné konštrukcie*. Acta Montanistica Slovaca. ISSN 1335-1788, 2005, roč. 10, mim. č.1, s. 233-235.