

УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ” – ШТИП

**Факултет за природни и технички науки
Институт за геологија**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

**ЕКОЛОШКАТА ЖЕШКА ТОЧКА - ДЕПОНИЈА ЗА ИНДУСТРИСКИ ОТПАД
“ХИВ-ВЕЛЕС” МИНЕРАЛОШКИ, ГЕОХЕМИСКИ И РАДИОХЕМИСКИ
ИСТРАЖУВАЊА**

Ментор

Проф д-р Блажо Боев

Кандидат

М-р Митко Јанчев 31315

Штип 2022

Краток извадок

ЕКОЛОШКАТА ЖЕШКА ТОЧКА-ДЕПОНИЈА ЗА ИНДУСТРИСКИ ОТПАД “ХИВ-ВЕЛЕС” МИНЕРАЛОШКИ, ГЕОХЕМИСКИ И РАДИОХЕМИСКИ ИСТРАЖУВАЊА

Клучни зборови: ХИВ Велес, фосфорен гипс, радионуклиди, геохемија

Населението на Земјата е постојано изложено на разни видови на јонизирачко зрачење. Според потеклото изворите на зрачење се делат на природни и вештачки. Изложеноста на вештачки извори е резултат на нивната примена во: медицински цели (дијагностика и терапија), индустријата или пак од радионуклидите присутни во животната средина последица од нуклеарните проби и нуклеарната хаварија во Чернобил од минатиот век. Врз основ на голем број на истражувања, докажано е дека најголем допринос во вкупната изложеност на населението потекнува од природата. Во групата на природни извори се космичкото и терестријалното зрачење. Дозата која ја прима човекот во текот на една година од надворешно космичкото зрачење на отворено е главно константна величина за даден простор (зависи од надморската височина) и е многу помала во однос на дозата која потекнува од терестријалната радиоактивност (UNSCEAR, 2000).

Радиоактивните изотопи од низите на ^{238}U и ^{232}Th како и ^{40}K , присутни во сите терестријани материјали се главните извори на експозиција врз човекот. Според нивното потекло тие се дефинирани како природни радиоактивни материјали (*naturally occurring radioactive materials*: NORM). Во случај кога природно радиоактивниот материјал е подложен на некој технолошки процес во кој се случува нарушување на односите на радиоактивните изотопи во него, тогаш тој се категоризира како технолошки подобрен природен радиоактивен материјал (*technologically enhanced naturally occurring radioactive material* - TENORM). Содржините на радионуклидите во почвите и карпите (NORM) варираат во зависност од нивното потекло (геологијата) додека пак нивните содржини во TENORM зависат и од потеклото и од самиот технолошки процес.

Фосфогипсот е отпаден производ од индустријата за вештачки ѓубрива, генериран во процесот на производство на фосфорната киселина од фосфатна руда (Santos et al., 2006; Papageorgiou et al., 2016). Тој во себе содржи

природни радионуклиди од низите на ^{238}U и ^{232}Th како и ^{40}K кои потекнуваат од фосфорната руда но со нарушен сооднос последица од самиот технолошкиот процес (Guimond and Hardin, 1989). Депонираниот фосфогипс кој се карактеризира со зголемените концентрации на радионуклидите од низата на ^{238}U предизвикува контаминација на животната средина: почвата, водата и атмосферата (Tayidi et al., 2009; Attar et al., 2011). Од тие причини, покрај другите, неопходно е да се направи и радијациона карактеризација на депониите односно да се направи проценка за можните несакани ефекти врз животната средина и директно врз луѓето (Sahu et al., 2014; Papageorgiou et al., 2016).

Согласно со тоа произлезе и идејата, да се направи радијациона карактеризација на депонираниот фосфогипс од Фабриката за вештачки ѓубрива „Хемиска индустрија Велес“ (ХИВ). Во текот на нејзиното работење од 1979 до 2003 година се депонирани $3,7 \times 10^6$ t гипс на 70×10^3 m² (≈ 53 t/m²), на 1,5 km југозападно од фабричкиот комплекс во близина на селото Згрополци (слика 1). Во овој труд се прикажани резултатите од мерењата на активноста на природните радионуклиди во фосфогипсот узоркувани од депонијата и од проценката на надвоешниот ризик врз поединци од население.

Пет примероци од фосфогипс гипс, на длабочина 50 cm беа узоркувани од депонијата и испратени во „Activation Laboratories, Canada, за анализа.

После стандардна подготовка на примероците, во нив се мереа содржините на: вкупните алфа и бета активности, активноста на ^{40}K како и активностите на радионуклидите од низите на ^{238}U и ^{232}Th . Резултатите беа изразени како специфични активности (активност на единица сува маса) во Bq/kg.

Резултатите укажуваат дека во сите примероци беа измерени вкупните алфа и бета активности и дека тие главно потекнуваат од изотопите од низата на ^{238}U . Специфичните активности на ^{40}K и изотопите од низата на ^{232}Th беа под нивото на детекција. Варијациите меѓу вкупните алфа и бета активностите како и активностите на ^{238}U во петте примероци се во интервал од 11% до 15% и се пониски во однос на варијациите на ^{226}R кои се 30%.

Повисоки вредности на измерените специфични активности од природните, беа докажани со нивна споредба со резултатите објавени од претходни студии направени во Република Македонија. Средните вредности на измерените вкупната алфа и бета специфични активности во фосфогипсот се повисоки во

однос на соодветните средни активности публикувани за почвите узоркувани во околина на Велес. Активностите на ^{238}U се повисоки од вредностите добиени за почвите во Велес и повисоки во однос на просечните вредности за цела Македонија.

Во литературата се среќаваат голем број на студии во кои била испитувана содржината на радионуклидите во фосфогипсот како и за неговата примена. Главно, како и во оваа студија специфичните активности на ^{232}Th и ^{40}K се пониски од вредностите на радионуклидите од низата на ^{238}U . Од друга страна пак, публикуваните активности на ^{226}Ra се главно повисоки од ^{238}U , што не е случај во нашава студија. На слика 4 се прикажани вредностите на специфичните активности на ^{226}Ra во фосфогипсот од некој земји споредени со просечната вредност на ^{226}Ra од оваа студија. Вредностите на ^{226}Ra во фосфогипсот од Египет (Khalifa and El-Arabi, 2005), Хрватска (Bituh et al., 2008), Јордан (Zielinski et al., 2011), Словениа (Kobal, 1990), Шпанија (Lopez-Coto et al., 2014), Грција (Parageorgiou et al., 2016), Србија (Rajković et al., 2002) се повисоки во однос на резултатите од оваа студија.

Согласно со податоците од литературата (на пример: Mesic et al., 2016; Rashad, 2017; Campos et al., 2017; Saadaoui et al., 2017) понатамошната примена на фосфогипсот во градежништвото и во земјоделието, не е исклучена.

Проценката на годишната ефективна доза за поединци на население беше направена врз основ на UNSCEAR методологијата (UNSCEAR, 2000). Прво се прави проценка на брзината на доза D (Gy/h) на висина од 1 m врз основ на специфичните активности на ^{40}K , ^{232}Th ^{238}U , согласно со равенката:

$$D = 0,462(^{238}\text{U})+0,604(^{232}\text{Th})+0,0417(^{40}\text{K}), \quad (1)$$

каде за ^{238}U , беше искористена аритметичката средна вредност од сите примероци а за ^{40}K и ^{232}Th беа заменети со границите на детекција.

Добиената вредност за D (Gy/h), понатаму беше искористена за проценка на годишна ефективна доза D_E (Sv/y), согласно со равенката:

$$D_E=D\cdot 0,7\cdot 8760\cdot 0,2 \quad (2)$$

каде: 0,7 Sv/Gy е фактор на претворба, 1 год =8760 h и 0,2 е фактор на окупација надвор.

Согласно со тоа, проценетата годишна ефективна доза која би ја примиле поединци од население кои би престојувале на депонијата 0,2 од времето во текот на 1 година изнесува 0,25 mSv/y.

Иако проценката беше заснована на најлошото можно сценарио, сепак проценетата D_E е понииска од границата на доза 1 mSv/y за поединци од население.

Во оваа студија, врз основ на мерење на специфичните активности на природните радионуклиди во примеоците од фосфогипсот, узоркувани од депонијата на ХИВ Велес, произлезе:

- Вкупните алфа и бета специфични активности во депонијата се повисоки во однос на нивните вредности во почвите од Велес и околината;
- Специфичните активности на ^{40}K како и на радиоизотопите од низата на ^{232}Th беа под ниво на детекција. Идентификувано е присуство на ^{238}U и ^{226}Ra со активности повисоки од активностите во почвите;
- Аритметичката средна вредност на специфичната активност на ^{226}Ra од оваа студија е пониска во однос на вредностите објавени од оваквите студии спроведени во други земји;
- Врз основ на проценетата доза направена според најлошо сценарио не е утврден зголемен надворешен радијационен ризик од депонијата врз поединци од население.

Понатамошни истражувања за ефектите на депонијата врз животната средина се препорачуваат. Врз основ на голем број на научни студии објавени во литературата, можна е примена на фосфогипсот во градежништвото и во земједелието.

ABSTRACT

ENVIRONMENTAL HOT SPOT – LANDFILL FOR INDUSTRIAL WASTE "HIV-VELES" MINERALOGICAL, GEOCHEMICAL AND RADIOCHEMICAL RESEARCH

Key words: HIV Veles, phosphogypsum, alpha and beta activities, geochemistry

The work of the factory for the production of fertilizers in the area of Veles (the Republic of Macedonia) resulted in a residual amount of about 3.4 million tons of phosphogypsum that was deposited at the dump adjacent to the plant in the period from 1980 to 2003.

So far, there no remediation of the phosphogypsum dump has been performed. This paper presents the results obtained from representative samples taken from the phosphogypsum dump by applying the following methods: analytical methods (ICP-MS, FUS-ICP-MS), mineralogical methods, X-ray powder diffraction (powder-XRD), electron microscopy (SEM-EDS), and high-resolution γ -ray spectrometry.

The samples contain crystalline gypsum (Ca sulphate), Fe hydroxide, Ba sulphate, Ca fluorite, Si-oxy-hydroxide and zirkon.

The gross alpha specific activities varied between 820 Bq/kg and 1090 Bq/kg with an average 950 ± 104 Bq/kg, while the gross beta specific activities ranged from 1380 Bq/kg to 1980 Bq/kg with an average of 1694 ± 220 Bq/kg.

Phosphogypsum is obtained in the process of obtaining phosphoric acid by treating phosphate rock (phosphorites) with sulfuric acid (Al-Hwaiti et al., 2015; Al-Masri et al., 2004; Cánovas et al., 2017; Degirmenci, et al., 2007).

The Fertilizer Plant "Chemical Industry Veles" (abbreviated as "HIV") is a factory for the production of fertilizers near the village of Zgropolci, in the central part of Macedonia, in the immediate vicinity of the river Vardar. The factory is located about 12 km southeast of the city of Veles, or about 15 km from the lead and zinc smelter "MHK Zletovo".

The plant for phosphoric acid within the "Chemical Industry Veles" was first opened in 1979. In February next year the production of mono-ammonium phosphate (MAP) began, and the plant for the production of fertilizers was opened in May 1980. The factory ceased operations in June 2003.

The factory was primarily built to use the sulfuric acid obtained in the metallurgical complex of the Lead and Zinc Smelter "MHK Zletovo" near Veles. The main production of the plant was the production of phosphoric acid, the production of monoammonium phosphate, and the production of fertilizers.

The capacity for the production of phosphoric acid was projected at 50,000 tons with a dihydrate procedure, and the maximum realized capacity was 33,000 tons per year.

The factory represents an ecological hot spot in the surrounding area, due to the unorganized acid waste water discharge and the gypsum dump, which was used since the plant started operation in 1979 until its closure in 2003. There are 3.7 million tons of gypsum on the gypsum dump and it covers 70.000 m². The gypsum dump is located about 1.5 km southwest of the factory complex, in a small valley between hills.

The gypsum dump was filled by a pipeline, whereby the solid waste materials were transported in the form of a phosphogypsum suspension. Beside this dump, the factory also completely polluted the river Vardar through the discharge of waste water.

The detailed investigations of the chemical, geochemical, mineralogical and radiological composition of the phosphogypsum from the of HIV Veles dump show that it is a chemically, geochemically, mineralogically, and radiologically relatively uniform material. The mineral composition is simple and dominated by gypsum, and there is very little presence of accessory minerals (quartz, Ba sulphate, Sr sulphate, fluorite, zircon, mica). The high representation of elements of the rare-earth elements group (REE) in an amount that in some cases reaches 300 ppm points to the fact that this material is a serious raw material with a high proportion of elements from the group of rare-earth elements and that it is an economically interesting raw material.

Based on radiological testing, the following conclusions can be made:

- The total alpha and beta specific activities in the dump are higher compared to their values in soils from Veles and the surrounding area;
- The specific activities of ⁴⁰K, as well as of the radioisotopes from the ²³²Th array were below the detection level. The presence of ²³⁸U and ²²⁶Ra with activities higher than the activities in soils has been identified;

- The arithmetic mean value of the specific activity of ^{226}Ra of this study is lower in relation to the values published in such studies conducted in other countries;

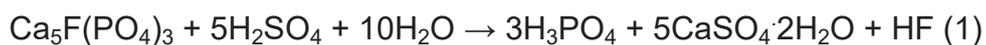
СОДРЖИНА

I.	ВОВЕД	10
II.	СОСТОЈБА СО ПОЗНАВАЊЕТО НА ПРОБЛЕМОТ ЗА РАБОТА И ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРА	23
III.	ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРАТА	33
IV.	ЦЕЛ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО	38
V.	МЕТОДИ НА ИСТРАЖУВАЧКАТА РАБОТА	40
	V.1. ICP-фузија	40
	V-2. ICP-MS	40
	V-3. Вкупна алфа и вкупна бета радиоактивност	40
	V-4. Гама скен	41
	V.5. Рамнотежа на ураниумот	41
	V.6. Квантитативна анализа со рентгенска дифракција	41
	V-7. SEM-EDS методи	42
VI.	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	43
	V.1. Хемиска карактеризација на фосфорниот гипс	43
	V.1.1. Главни елементи и концентрација на онечистувачи	43
	V.1.2. Концентрација на елементи во траги	45
	V.2. Минералоски карактеристики	52
	V.3. Радиохемиски испитувања	76
VII.	ВЛИЈАНИЕ ВРЗ ЖИВОТНАТА СРЕДИНА	79
	VI.1. Одредување на содржината на радон во воздухот на депонијата на ХИВ-Велес	79
	VI.2. Влијанието на фосфорниот гипс врз спомениците на културата во археолошкиот локалитет Стоби преку мониторинг на амбиенталниот воздух и одредување на карактерот на ПМ-10 честичките	89
	ЗАКЛУЧОК	102
	ЛИТЕРАТУРА	107
	ОБЈАВЕНИ ТРУДОВИ ОД ИСТРАЖУВАЊАТА НА ДОКТОРСКАТА ДИСЕРТАЦИЈА	115

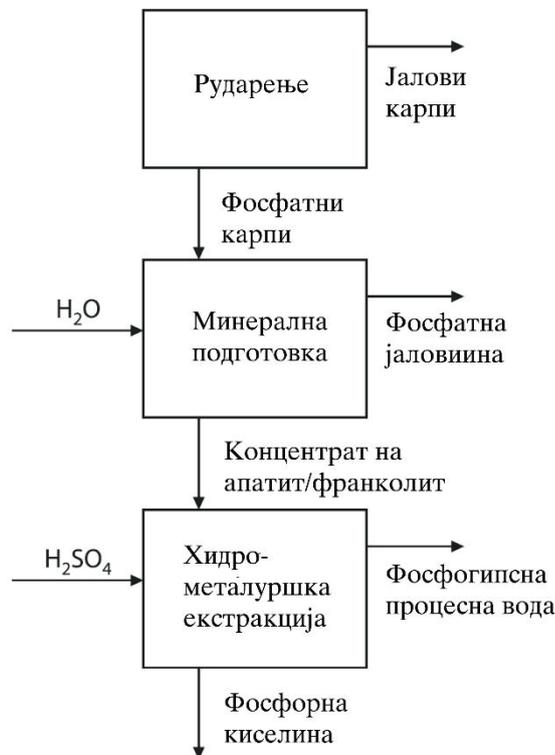
I. ВОВЕД

Откопаната фосфорна руда се обработува со вода за да се отстранат несаканите јаловински минерали и да се концентрираат фосфатните минерали во суровина за производство на фосфорна киселина. Ваквата преработка генерира концентрат на фосфат и непожелен ситнозрнесет карпест материјал и минерални честички. Ваквата јаловина или се одлага во хидројаловиштата или се испушта во реки и океани. Производството на фосфорна киселина најчесто се постигнува со растворање на измениените и концентрирани фосфатни минерали во сулфурна киселина. Непожелниот нузпроизвод од ваквото производство на ѓубрива се нарекува „фосфогипс“. Материјалите од ископувањето, преработката и металуршката екстракција на фосфат може да се групираат во следниве четири главни категории: рудничка јаловина, фосфатна јаловина, јаловишта на фосфогипс и фосфорна киселина (UNEP/IFA 2001; Слика 1).

Со цел да се произведе фосфорна киселина, фосфатната руда се обработува или со суви методи (термичка обработка) или влажна метода (фосфатните карпи се третираат со сулфурна киселина). Сувиот термички метод произведува елемент фосфор користејќи електрична лачна печка. Влажниот хемиски процес или „влажен процес“, е широко користен за производство на фосфорна киселина и калциум сулфат – главно во форма на дихидрат ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (реакциска равенка 1).



Со преработката на фосфатните карпи со сулфурна киселина се создаваат продуктите од редот на фосфорна киселина и фосфогипс (Слика 1).

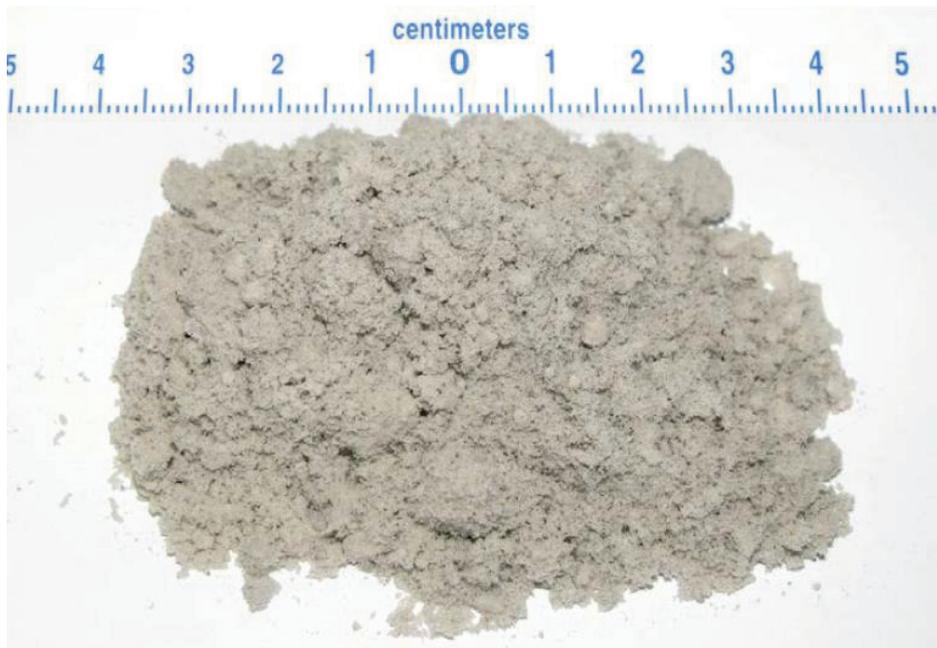


Сл. 1. Поедноставена шема на проток на рудник за фосфат и постројка за фосфорна киселина. Фосфатната карпа се минира, преработува и металуршки се третира за да се добијат фосфорна киселина и отпад од рудник (т.е. отпадни карпи, фосфатни јаловини, фосфогипс, процесна вода)

Овој метод на производство во моментов сочинува над 90% од производството на фосфорна киселина. Влажниот процес е економичен, но генерира голема количина фосфогипс. Докажано е дека за секој тон произведена фосфорна киселина се произведува 4-6 t сува маса на фосфогипс (во просек 5 t; USEPA, 2002). Односот на материјалната маса е уште поголем во пракса поради содржината на влага во фосфогипсот во неговата свежо обработена состојба. На пример, фосфогипсот произведен од преработката на фосфатната карпа во Флорида има сува маса од околу 5,2 t и влажна маса од 6,5 t за секој произведен тон фосфорна киселина. Сегашното годишно производство на фосфогипс ширум светот се проценува дека е околу 100-280 Mt годишно (Jang et al., 2009; Parreira et al., 2003), од кои повеќе од 25% се произведуваат во САД. Имено, вкупната количина на произведен фосфогипс до 2006 година се проценува дека е околу 6 милијарди тони, од кои 2,2 милијарди тони (37%) се произведени во САД (Mirzabaev et al., 2015). Прогресивните

промени во регулативата за животната средина, особено во рамките на Европската унија во 90-тите години на XX-иот век и неодамна според Лондонската конвенција на Меѓународната поморска организација (ИМО, 1972), го запреле испуштањето на фосфогипсот во водните тела, предизвикувајќи значително повеќе фосфогипс да се складира и чува на копно. Фосфатната индустрија дава голем придонес и во националните економии на многу земји во развој. Во минералошкиот состав на фосфатната руда, како што е опишано од разни истражувачи (Carbonell-Barrachina et al., 2002; Oliveira and Imbernon, 1998), доминира флуорапатитот $[Ca_{10}F_2(PO_4)_6 \cdot CaCO_3]$, гетит и кварц, со мали количини на Al-фосфати, анатас, магнетит, монацит и барит. Откриени се и тешки метали и елементи во трагови како што се кадмиум (Cd) и никел (Ni), а што е многу важно фосфатните руди се природно високо радиоактивни и нивната радиоактивност потекнува главно од присутните концентрации на ^{238}U и ^{232}Th . Природата и карактеристиките на добиениот фосфогипс се под силно влијание на составот и квалитетот на фосфатната руда. Фосфогипсот, како што видовме и погоре од реакционата равенка, главно, е $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, но исто така може да содржи нечистотии како што се H_3PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и $Ca_3(PO_4)_2$, остатоци од киселини, флуориди (NaF , Na_2SiF_6 , Na_3AlF_6 , Na_3FeF_6 и CaF_2), сулфат, метали во траги (на пр. Cr, Cu, Zn и Cd) и органска материја од редот на алифатични соединенија на јаглородни киселини, амини и кетони, залепени на површината на гипсните кристали (Rutherford et al., 1996). Понатаму, влажната обработка предизвикува селективно одвојување и концентрација на природните радиум (Ra), ураниум (U) и ториум (Th): околу 80% од ^{226}Ra е концентриран во фосфогипсот додека скоро 86% од U и 70% од Th завршуваат во фосфорната киселина. Утврдувањето на видовите присутни нечистотии може да биде многу важно при дефинирање на управувањето со процесите, отпадот и еколошките политики.

Во поглед на физичко-хемиските карактеристики сакам да потенцирам дека фосфогипсот е материјал со големина на фин влажен песок (види слика 2).



Сл. 2. Фосфогипс

Дихидратниот фосфогипс се состои првенствено од многу фини, релативно меки кристални агрегати, чија морфологија зависи од изворот на фосфатната карпа и од условите на реакција. Максималната големина на честички варира од приближно 0,5 mm (број 40 големина на сито) до 1,0 mm (бр. 20 големина на сито) и обично 50-75% од материјалот поминува низ отвор од 0,075 mm (број 200 со големина на сито). Опсегот на големината на зрната на дихидратниот фосфогипс го класифицира како почва А-4 во системот за класификација на почвата AASHTO20 (ASTM, 1994). Карактеристиките на фосфогипсот зависат од природата на фосфатната руда, видот на користениот влажен процес, ефикасноста на работата на постројката, методот на отстранување, локацијата и длабочината на депонијата или просторот каде се исфрла фосфогипсот (Arman and Seals, 1990). Фосфогипсот е прашкаст материјал со мала или ниска пластичност и е составен главно од калциум сулфат дихидрат (> 90% гипс) и натриум флуоросиликат (Na_2SiF_6) (Berish, 1990; Kacimi et al., 2006). Поради преостанатите фосфорни, сулфурни и хидрофлуорични киселини содржани во порозниот фосфогипс, се смета за кисел нус-производ ($\text{pH} < 3$). Фосфогипсот од филтерскиот слој обично има содржина на слободна влага од 25-30%. Вертикалната хидраулична спроводливост на фосфогипсот се движи помеѓу 1×10^{-3} и 2×10^{-5} cm/s (Senes, 1987). Слободната содржина на вода може да

варира во голема мера, во зависност од тоа колку долго му е дозволено на фосфогипсот да се исцеди по одлагањето и од локалните временски услови. Растворливоста во фосфогипсот зависи од неговата pH вредност и е многу растворлив во солена вода ($\approx 4,1 \text{ g/l}$) (Guo et al., 2001). Неговата густина на честички се движи помеѓу $2,27$ и $2,40 \text{ g/cm}^3$ (Senes, 1987), додека вкупната густина е во опсегот од $0,9$ до $1,7 \text{ g/cm}^3$ (Vick, 1977; Keren and Shainberg, 1981; May and Sweeney, 1984).

Од морфолошка гледна точка, во фосфогипсот доминираат честички со големина што се движи помеѓу $0,250$ - $0,045 \text{ mm}$ во дијаметар (May and Sweeney, 1984), а сè во зависност од изворот на фосфатната карпа и условите на реакцијата (Becker, 1989). Долажано е дека фосфогипсовите имаат изразена кристална структура, претежно од ромбични и хексагонални форми (Milos and Dragan, 2003). Хемискиот состав на ПГ од различни извори е наведен во Табела 1.

Табела 1. Концентрација на главните елементи во промероци на фосфогипс од Велес (Р. С. Македонија) и некои други региони (El Zrelli et al., 2018); во % wt)

Елемент	Тунис ^a	Мароко ^b	Алжир ^c	Египет ^d	Турција ^e	Бразил ^f	Јордан ^g	Р.С. Македонија ^h
CaO	32,80	38,14	31,18	32,13	32,04	37,05	29,16	28,8
P ₂ O ₅	1,69	0,69	0,87	1,82	0,50	nd	5,43	0,47
SiO ₂	1,37	0,86	0,88	8,78	3,44	1,39	4,95	8,22
SO ₂	44,4	48,12	40,90	37,60	44,67	nd	42,13	41,7
Al ₂ O ₃	0,11	0,19	0,10	0,29	0,88	0,14	0,32	0,12
Na ₂ O	nd	0,17	1,32	nd	0,13	nd	0,76	0,05
Fe ₂ O ₃	0,03	0,21	0,03	0,35	0,32	0,89	0,18	0,08
MgO	0,01	nd	0,06	0,09	nd	0,30	0,14	0,01
K ₂ O	nd	0,01	nd	nd	nd	nd	0,03	0,02
F	0,55	nd	1,20	0,80	0,79	0,20	8,50	0,40

nd - not determined, ^aEl-Taher, 2007; ^bRenteria-Villabobos et al., 2010; ^cKacimi et al., 2006; ^dDeğirmenci et al., 2007; ^eDa Conceico and Bonotto, 2006; ^gAbuqubu and Maysoun, 2017; ^hJancev et al., 2019

Според овие податоци, главните компоненти во фосфогипсот се се CaO, сулфати (изразени како SO₃), SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, P₂O₅ и F.

Табела 2 ја покажува содржината на траги во метал (арсен, сребро, бариум, кадмиум, хром, олово, жива и селен) во (mg/kg) во некои фосфогипсови од различни локалитети.

Табела 2. Концентрации на елементите во траги во фосфогипсот од Република Северна Македонија и некои други земји (ppm)

Елемент	Тунис ^a	Мароко ^b	Бразил ^c	Јордан ^d	С. Македонија ^e
Zn	137	8	7,5	56,97	40
Cu	9,6	21	4	-	9
Cr	13	20	2,5	31,22	18
Pb	0,90	6,2	11,5	-	19
As	1	-	-	-	4
Ag	0,44	-	-	-	0,6
Be	0,05	-	-	-	0,1
Mn	3	-	-	-	2
Bi	0,02	-	-	-	0,1
Co	0,3	-	0,93	4,30	0,2
Cs	0,05	-	-	-	0,05
Ga	0,87	1	-	-	0,75
Ge	0,17	-	-	-	0,2
Tl	0,38	-	-	-	0,15
Hf	0,10	-	5,6	-	0,38
In	0,005	-	-	-	0,05
Mo	1,86	-	-	-	1,56
Nb	0,80	1	-	-	0,42
Ni	4,10	1	4	13,46	15
Rb	0,60	2	-	-	0,5
Sb	0,09	-	-	-	0,9
Sn	0,20	-	-	-	0,25
Ta	0,07	-	4,3	-	0,02
V	3	4,7	-	41,59	3
W	0,2	-	-	-	2,18
Zr	2,6	6,2	10	-	15,5
Y	53,2	144	-	21,20	39,6
La	46,3	86	100	12,87	24,51
Ce	74,4	-	200	-	33,54
Sc	0,2	-	-	-	0,2
Th	0,74	-	43	-	0,75
U	1,6	8,3	3,43	25,17	2,63

^aEl Taher et al., 2007; ^bRenteria-Villalobos et al., 2010; ^cDa Conceição and Bonotto, 2006; ^dAbuqubu and Maysoun, 2017; ^eJancev et al., 2019

Овие елементи се на списокот на потенцијално токсични елементи на Агенцијата за заштита на животната средина (ЕПА). Може да се види дека фосфогипсот генерално има висока вкупна содржина на Ag, Au, Cd, Se, Sr, некои лесни елементи од ретки земјишта и Y. Агенцијата за заштита на животната средина (USEPA) го класифицирала фосфогипсот како „Технолошки подобрен радиоактивен материјал што се појавува природно“ (ТЕНОРМ)

заради присуството на радиум, ураниум и нивните продукти на распад (Tayibi et al., 2009). Имено, со сигурност е потврдено дека 80% од ^{226}Ra , 90% од ^{210}Po и 20% од ^{238}U и ^{234}U првично присутни во фосфатната карпа останува во фосфогипсот, а ^{226}Ra е најважниот извор на радиоактивност во фосфогипсот (Rutheford et al., 1994; Bolivar et al., 2000). Иако употребата на фосфогипс продолжува во некои делови на светот, загриженоста за неговата содржина на радиоактивност и во помала мерка содржината на тешки метали, довела до ограничување на употребата на фосфогипс на некои пазари (IAEA, 2013). Во однос на радиоактивноста, како што споменавме погоре, фосфогипсот содржи релативно високи нивоа на радионуклиди од серијата на ураниумот (^{238}U и ^{210}Po), природно присутни во фосфатната карпа. Во зависност од квалитетот на изворот на карпите, фосфогипсот може да содржи дури 60 пати повеќе од нормалните нивоа пронајдени пред обработката. Според досегашните проучувања и сознанија забележана е широка варијација на концентрациите на активноста на ^{226}Ra (од 15 до 1140 Bq/kg за Шведска и Флорида-САД, соодветно), што може да се припише на природата на фосфатната карпа, длабочината на земање на примероците и евентуалната миграција на ^{226}Ra (Dueñas et al., 2007). ^{226}Ra при својот природен радиоактивен распад произведува радон гас (^{222}Rn), кој има краток полуживот од 3,8 дена, интензивен капацитет на зрачење и предизвикува значително оштетување на внатрешните органи (USEPA, 2002). Токму заради оваа причина, USEPA го класифицирала фосфогипсот како ТЕНОРМ, а фосфогипсовите чија радиоактивност надминува 370 Bq/kg се забранети за секаква употреба од страна на USEPA уште од 1992 година.

Управувањето, односно, менаџирањето на фосфогипсот во поглед на неговото влијание врз животната средина е еден од најсериозните проблеми во моментот со кои се соочува индустријата за фосфати. Само 15% од светското производство се рециклира, додека 85% се складира во близина на фабриките во крајбрежните региони. Складирањето на фосфогипсот без претходен третман зафаќа големи копнени површини и може да предизвика сериозна еколошка контаминација на почвите, водата и атмосферата.

Негативните влијанија во атмосферата можат да бидат предизвикани од ерозијата на фосфогипсните купови и ослободување на високо загадувачки супстанции, како резултат на присуството на опасни испарувања кои содржат

тешки метали, сулфати, флуоросиликати, водород флуориди (Szlauer et al., 1990) и фосфор, кадмиум и ^{226}Ra (Marvic and Sencar, 1995). Атмосферските агенсии можат да ја пренесат евентуалната контаминацијата во соседните области. Во прилог на овие тврдења одат бројните студии каде е потврдено влијанието на радионуклидите во фосфогипсот. Така на пример, Bolivar et al., (2000), заклучиле дека 90% од Po и Ra првично присутни во фосфатната карпа остануваат во фосфогипсот, додека преостанатиот процент на U е далеку под 20%. Така, најголемиот потенцијален проблем на одложените купови на фосфогипс е радонот (^{222}Rn) кој е продукт на алфа-распадот на ^{226}Ra . Радонот е радионуклид класифициран од страна на USEPA како канцероген од групата A за човекот, а чие заедничко присуство со ^{226}Ra во фосфогипсот довело до законско регулирање на отстранување на фосфогипсот според Националните стандарди за емисии за опасни загадувачи на воздухот (NESHAP) и Националните стандарди за емисија на радонска емисија од исталожените фосфогипсови (Federal Register, 1999). Употребата на фосфогипс, со над 370 Bq/kg ^{226}Ra , како земјоделска почва е ограничена од EPA. Исто така, максималната регулаторна граница за есхалација на ^{222}Rn (густината на флукс од ^{222}Rn гас што влегува во атмосферата од површината на материјал со ^{226}Ra како носечки материјал) е утврдена на 0,74 Bq/m²s според EPA (1998). Тука сакам потенцирам дека во овој поглед истражувањата на Mas et al., (2006) на фосфогипсни јаловишта лоцирани на солени мочуришта во Хуелва (Шпанија) покажале дека содржат околу 100 Mt фосфогипс (површина од приближно 1200 ha со просечна висина од 5 m) и обично не се целосно водонепропусни па дури и покриени со некој инертен материјал, што довело до локално ниво на гама зрачење помеѓу 5 и 38 пати повеќе од нормалната стапка (0,74 Bq/m²s), додека пак мерењата на CRIIRAD (Chayeyron, 2007) на еквивалентна доза на еден квадратен метар почва покажале резултат од 2-7 пати поголем од нормалната стапка. Овие резултати со други зборови значат дека 9 минути изложеност на ден е еквивалентно на акумулирана доза поголема од 10 mSv / годишно, што пак е вредност која е далеку над препорачаната Световна граница на изложеност од 2,4 mSv/годишно (UNSCEAR, 2000) и може да претставува здравствена закана за работниците на локацијата или за луѓето што живеат во близина (EURATOM Council Directive, 1996). Дека не е се исто дали фосфогипсните одлагалишта или јаловишта се оставаат незаштитени или се

заштитиуваат (рекултивираат) потврдиле резултатите на Duejas et al. (2007) кои извршиле мерења на есхалација на ^{222}Rn во период поголем од 24 часа на активни фосфогипсни јаловишта и на рекултивирани неактивни фосфогипсни јаловишта. Имено, есхалацијата на ^{222}Rn од активните фосфогипсни јаловишта ($0,523 \text{ Bq/m}^2\text{s}$) била двапати повисока од онаа кај нерекултивирани неактивни јаловишта, додека есхалацијата на ^{222}Rn на рекултивирани фосфогипсни јаловишта била осум пати помала од онаа на активните јаловишта. Една од подрастичните сценарија е она како во Кореја каде фосфогипсот генерално се користи за производство на плочи за изградба на куќи, со што се изложуваат лицата во затворените простори на потенцијално радиолошко влијание (Jang et al., 2005).

Негативните влијанија во форма на контаминација, односно, загадувања на водите и почвите се второто прашање што претставува загриженост заради можноста за испуштање на опасни елементи од фосфогипсот во овие медиуми (May and Sweeney, 1982; May and Sweeney, 1983; Carter and Scheiner, 1992; Berish, 1990). Бидејќи отпадот во вид на фосфогипс генерално се транспортира и отстранува како водена кашеста маса, на фосфогипсните јаловишта може да влијаат климатските варијации и дојде до растворање/исцедување на елементите природно присутни во фосфогипсот. Растворените елементи може да се депонираат во околните почви или да се пренесат во водите, но секако и во живите организми (Reijnders, 2007). Меѓународно пропишаната граница од Европската атомска комисија (ЕУРАТОМ) е 500 Bq/kg (Sunil, 2002; EURATOM Council Directive, 1996). Излужливоста на ^{226}Ra од јаловиштата на фосфогипс била проучувана од многу истражувачи. Така на пример, Haridasan et al. (2002), спровеле истражување со испирање на примероци од фосфогипс од Кочи, Индија, користејќи дестилирана вода ($\text{pH} = 6,0$) и дождовна вода ($\text{pH} = 5,0-5,8$) како исцедоци во различно време на контакт и услови на сооднос цврста материја/течност. Лабораториските резултати покажале дека дождовната вода исцедила помалку ^{226}Ra ($0,09-0,28 \text{ Bq/kg}$) од дестилирана вода ($0,08-0,38 \text{ Bq/kg}$). Кога фосфогипсот бил изложен на природни временски услови (дожд), максималната активност на ^{226}Ra во исцедокот била $0,53 \text{ Bq/kg}$, додека минималната изнесувала $0,07 \text{ Bq/kg}$. Повеќето вредности на ^{226}Ra утврдени во исцедоците ја надминале граничната вредност од $0,1 \text{ Bq/kg}$ пропишана од Индиското биро за стандарди за вода за пиење. Проучувањата пак на Azuazi et

al (2001) покажале дека просечната стапка на испирање на ^{226}Ra од 26,4%, може да се намали на 6% кога одложениот фосфогипс претходно бил калциниран на 800°C. Кога калцинираниот фосфогипс бил излужен со закиселени водни раствори, HCl (4 N) или H₃PO₄ (22,1 N), не бил откриен ^{226}Ra . Анализата на примерок од вода од област близу до рудникот за фосфат открила присуство на 0,2 Bq/l ^{226}Ra , што е под безбедната граница на радиум во водите од 1 Bq/l ^{226}Ra .

Проучувањата на миграцијата на радионуклиди од јаловиштата на фосфогипс во Флорида (земањето примероци било од бунарите за мониторинг во површинскиот водоносен слој близу до јаловиштата на фосфогипс и кај постарите јаловишта на фосфогипс) покажале дека растворите на јаловиштата на фосфогипс се карактеризираат со многу ниска pH вредност од $2,43 \pm 0,10$, висока јонска јачина и висока вкупна содржина на растворени цврсти материи (~ 18,700 µg/kg), додека водата на водоносникот околу јаловиштата имала пониска просечна содржина на растворени цврсти материи во организмот (околу 3.300 µg/kg) и pH вредност од $6,33 \pm 0,65$, споредлива со нормалната вредност на подземните води во областа (Burnett and Elzerman, 2001). Она што е уште поважно кај овие испитувања од радиохемиска гледна точка било утврдено дека растворите во јаловиштето биле збогатени повеќе со ^{238}U (10-17 Bq/l), ^{222}Rn (300-1.200 Bq/l) и ^{210}Pb (7-70 Bq/l) од водата во водоносникот. Во однос на ^{226}Ra , специфичната активност во течноста на јаловиштето била мала ($0,1-0,2 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$), но малку поголема од нормалната вредност на подземните води. Понатаму, повеќето раствори од јаловиштата на фосфогипс покажале помала активност на ^{226}Ra при што во ниту еден случај не ја надминале стандардната вредност на ^{226}Ra во водата за пиење (~0,2 Bq/l; USEPA, 2000). Меѓутоа, во случај на активност U бил надминат стандардот „бруто алфа“ (~0,6 Bq/l). Од друга страна, моделирањето на радиохемијата на U, Pb и Ra во животната средина покажало дека во рамките на јаловиштата на фосфогипс овие радионуклиди главно биле во форма на комплекси со сулфат и фосфат, кои се релативно подвижни видови на раствори без полнеже или со негативен полнеж. Меѓутоа, како што се зголемувало pH-то под јаловиштето, преципитацијата на повеќекомпонентните цврсти фази спречиле поголема миграција на овие радионуклиди кон водоносен слој во длабина. Подвижноста на металите од фосфатните карпи до фосфогипсните јаловишта и поматаму

кон речните текови била детално проучена од Pérez-López et al. (2007). Нивните резултати покажале дека проучуваните метали ефикасно биле пренесени од фосфатната карпа до фосфогипсното јаловиште како мобилна фракција, со просечен фактор на пренос од $140 \pm 22\%$. Исто така, истражувањата потврдиле дека вкупните мобилни содржини на Cu и Ni од фосфатната карпа и содржините на U и Ni од фосфогипсниот отпад завршуваат како биодостапна фракција. Понатаму, заради изложеноста на јаловиштата на фосфогипсот на временските услови, ефлуентите што произлегуваат од лужењето на овие јаловишта, исто така, можат да претставуваат големи концентрации на овие метали. Земајќи ја предвид вкупната маса на фосфогипс (100 Mt), се проценува дека метали растворливи во вода ослободени во речните корита се: Ba (6509 t), Zn (6726 t), Ni (232 t), Cu (1158 t), Cd (667 t) и Sr (54219 t). Ова значи сериозна контаминација на водените текови, која може да се прошири на поголеми растојанија. Излужливоста на Cd, Cu, U и Zn во сириски фосфогипс била проучувана од Al-Masri et al., (2004), а резултатите покажале дека Zn, Cu, Cd и U се најлесно пренесуваните елементи во водената фаза, со процент на пренос од 97, 68, 57 и 31%. Во однос на ефектот на големината на честичките, фините честички (45-75 μm) дале релативно висока растворливост (Lysandrou and Pashalidis, 2008).

Третман на фосфогипсот за различни апликации

Со оглед на гореспоменатите карактеристики на фосфогипсот (повеќе од 95% е $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и неговиот привлечен економски потенцијал, како и континуирано зголемување на загриженоста за загадувањето на животната средина, во денешно време постои голем интерес за негова употреба како алтернативна суровина за многу апликации. Само 15% од светското производство на фосфогипс се рециклира во форма на градежни материјали, земјоделски ѓубрива или додатоци за стабилизирање на почвите и како компонента во производството на Портланд цемент. Останатите 85% се одлагаат во јаловишта без никаков третман. Овој нуспроизвод обично се исфрла на големи јаловински одлагалишта изложени на временски процеси и кои зафаќаат значителни површини и предизвикуваат сериозни еколошки

штети (хемиска и радиоактивна контаминација), особено во крајбрежните региони.

Фосфогипсот се користи во индустријата на цемент како регулатор за поставување наместо природен гипс (Akin and Yesim, 2004) и во индустријата на гипс за производство на гипс малтер. Фосфогипсот исто така се користел и како земјоделско ѓубриво или адитив за стабилизација на почвата (Papastefanou et al., 2006; Degirmenci et al., 2007 година; Reijnders, 2007), и како активатор на реакцијата пепел-вар со широка примена во производството на градежни материјали (Weiguo et al., 2007). Вкупната употреба на фосфогипсот во градежни материјали веројатно е далеку под 15% од светското производство на PG (Kelly et al., 2002). Во Соединетите Американски Држави оваа употреба била забранета во 1990 година (Federal register, 1990), додека во Европската Унија таквата употреба била прекината во 1992 година. Присуството на примеси (нечистотии) довело до многу ограничувања за потенцијалните примени на фосфогипсот. Проучувањата покажале дека фосфатите и флуоридите го одложуваат времето на зацврстување и го намалуваат раниот развој на цврстина кај цементот, а откриено е и дека релативно високо ниво на AlF_5^{2-} негативно влијае на неколку аспекти на формирањето на кристалите на гипс (Koorman, 2001). Во таа насока, бројни истражувачи препорачале процеси засновани на миене, сушење, физичко-хемиска обработка и термичка екстракција за да се користи фосфогипсот. Методите за третман на фосфогипс кои вклучуваат хемиски или физички методи, а се со цел да се направи фосфогипсот безопасен и погоден за подоцнежни апликации, најчесто се миене, влажно просејување, неутрализирање со вар и третман со мешавина од сулфурна киселина и силициум диоксид или врели водни раствори на амониум сулфат. Исто така, многу добри резултати биле добиени со третирање на фосфогипсот со воден раствор на амониум хидроксид (5-20%) кој ја намалил содржината на фосфат и флуор, така што третираниот фосфогипс станал соодветен за употреба во индустријата за цемент (Manjit et al., 1993). Сепак, резултатите од истражувањата покажале дека најдобриот и најевтиниот метод за прочистување на фосфогипс е со миене со вода, просејување низ 100 микрони сито, а потоа и неутрализирање со калциум хидроксид (Al-Jabbari et al., 1988). Голем број на истражувачи своите истражувања ги насочиле кон термичкиот

третман на фосфогипсот. Нивните истражувања потврдиле дека третираниот фосфогипс има помалку нечистотиите од нетретираниот материјал и дека термичката обработка на фосфогипсот не само што овозможува инертизација на примесите (нечистотиите) туку и производство на анхидрит кој има широка примена во производството на градежни материјали и индустријата за цемент. Така на пример, при примената за градежништво различни автори предложиле различни температури за производство на анхидритот. Имено, било развиено производство на стабилен, анхидритен цемент со висока цврстина според американските стандарди при што фосфогипсот бил изложен на 500, 600, 700, 800, 900 и 1000°C 4 часа, а по ладењето, добиените различни анхидрити биле мелени во мелница со кугли (Manjit and Garg, 2000). Проучувањата со рендгенска дифракција (X-зраци) и скенинг електронска микроскопија покажале дека оптималната температура за производство на стабилен анхидрит од отпад на фосфогипс е 1000°C, како и дека анхидритниот цемент произведен од фосфогипс има пониски енергетски побарувања од другите традиционални градежни материјали. Додавањето на неколку видови хемиски активатори (натриум сулфат, железо сулфат, амониум сулфат, калиум сулфат, калиум дихромат, калциум хлорид и калциум хидроксид) покажало дека јачината на компресија се подобрила во сите случаи со времето на стврдување и главно ги надминала САД Стандардните гранични вредности од 17 МПа за 28 дена, а сепак максималната јачина на притисок (38,90 МПа) била добиена со употреба на мешавина од Na_2SO_4 и FeSO_4 како активатори (Zielinski, M. and Cyrkiewicz, 1994). Нешто подоцна (Manjit and Mridul, 2005) било констатирано дека анхидритниот малтер произведен со загревање на фосфогипс на 1000 °C за 4-5 часа може да се користи за производство на подни плочки.

II. СОСТОЈБА СО ПОЗНАВАЊЕТО НА ПРОБЛЕМОТ ЗА РАБОТА И ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРА

Пред да пристапам кон изработката на оваа тема за работа во докторската дисертација, јас како кандидат детално го запознав предметот на работа и детално се запознав со сите аспекти на оваа тема.

Фабриката за вештачки ѓубрива „Хемиска индустрија Велес“ (скратено и само како „ХИВ“) фабрика за производство на вештачки ѓубрива во близина на селото Згрополци, во средишниот дел на Македонија, во непосредна близина на реката Вардар. Фабриката е оддалечена околу 12 километри југоисточно од градот Велес, односно околу 15 километри од Топилницата за олово и цинк „МХК Злетово“ (Сл.3).

Постројката за фосфорна киселина во рамките на „Хемиската индустрија Велес“ за прв пат била отворена во 1979 година. Следната година во февруари започнало производство на моно-амониум фосфат (MAP), а капацитетот за производство на ѓубрива бил отворен во мај 1980 година.

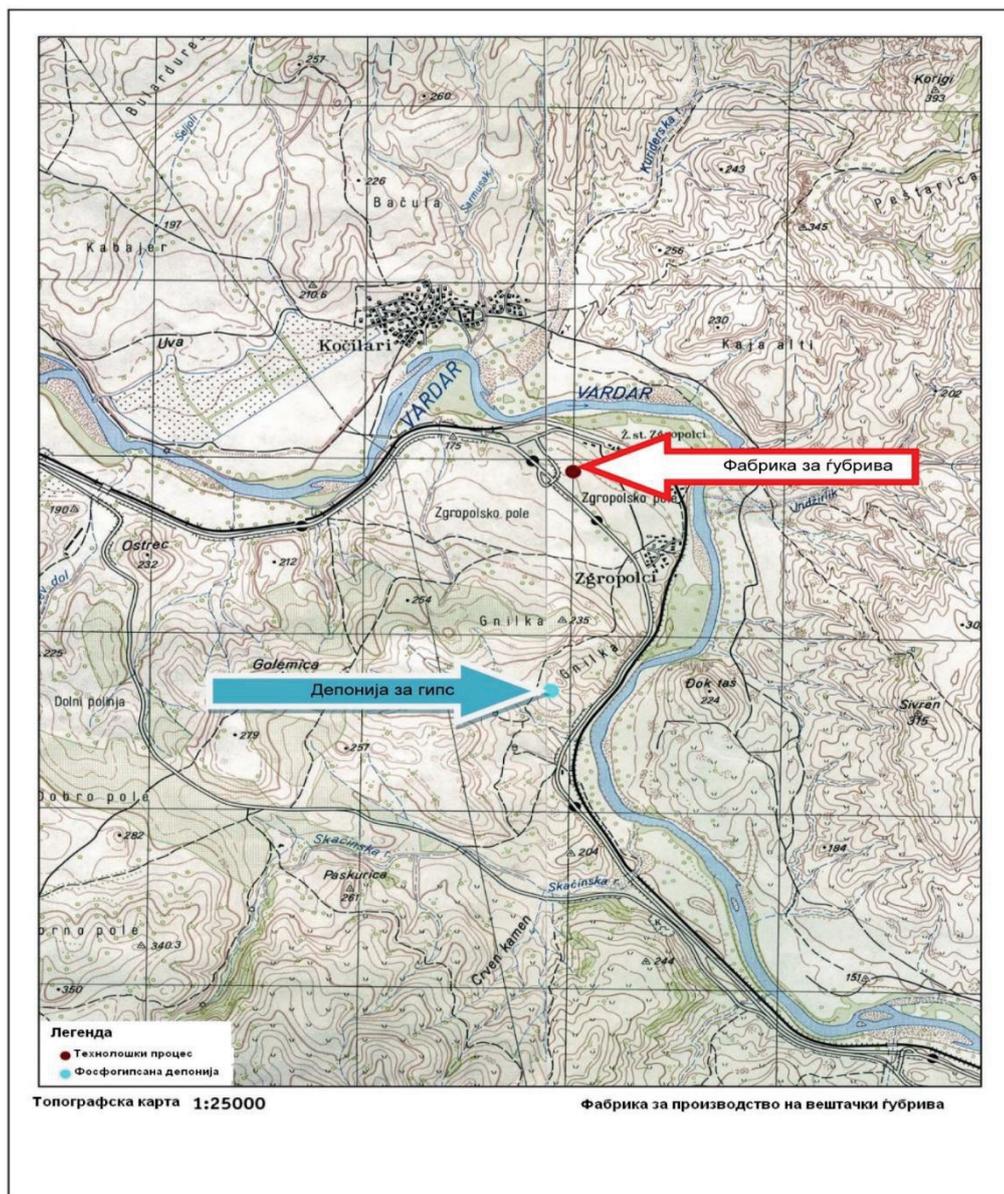
Фабриката престанала со работа во јуни 2003 година. Оттогаш, најголем дел од опремата и објектите во целата фабрика се руинирани, украдени и уништени.

Фабриката првенствено била изградена за да ја користи сулфурната киселина што се добивала во металургискиот комплекс на комбинатот Топилница за олово и цинк „МХК Злетово“ крај Велес.

Главното производство на фабриката биле:

- Производство на фосфорна киселина
- Производство на моно-амониум фосфат
- Производство на вештачки ѓубрива

Капацитетот за производство на фосфорна киселина бил проектиран на 50.000 тони по дихидратна постапка, а максималниот остварен капацитет изнесувал 33.000 тони годишно.



Сл. 3. Географска положба на Хемиската индустрија "ХИВ" - Велес

Во склоп на фабриката се наоѓаат: управна зграда, погон за производство на фосфорна киселина, погон за производство на гуврива, погон за пакување на гуврива, складишта за суровини, полупроизвод и готов производ, резервоари за хемикалии, складишта за помошни материјали, резервоари за течни горива, котлара, пречистителна станица, лабораторија, санитарни објекти и кујна (сл.2).

Во рамките на фабриката се наоѓа и посебна трафостаница, сместена во близина на главниот влез.

Фабриката за вештачки ѓубрива „Хемиска индустрија Велес“ била во сопственост на претпријатието „МХК Злетово“. Претпријатието „МХК Злетово“ кое ги поседувало Топилницата за олово и цинк и Фабриката за вештачки ѓубрива била во државна сопственост. Во 2003 година, претпријатието влегло во стечај. Двата дела на претпријатието „МХК Злетово“ биле продадени за 2 милиони и 250 илјади евра кон крајот на 2008 година на претпријатието „Метрудхем“ од Скопје.

Биле дадени најави за отпочнување на производство и рестартирање на фабриките, но сепак и двата дела на комбинатот Злетово не отпочнале со работа, по силниот отпор од граѓаните на Велес.

Фабриката претставува еколошка жешка точка во околината, поради несредените кисели отпадни води и депонијата за гипс, која се користела од почетокот на работењето на фабриката во 1979 година до нејзиното затворање во 2003 година. На депонијата за гипс се наоѓаат 3,7 милиони тони гипс и се простира на 70.000 м². Депонијата за гипс е сместена на околу 1,5 километри југозападно од фабричкиот комплекс, во мала долина меѓу ридови.

Депонијата за гипс била полнета преку цевковод, при што се пренесувале цврстите отпадни материји во облик на фосфорногипсена суспензија. Покрај самата депонија, фабриката преку испуштање на отпадните води, целосно ја загадувала и реката Вардар.

ТЕХНОЛОШКО РЕШЕНИЕ

Во производниот процес во фабриката се користат следните сировини и помошни материјали: фосфати, сулфурна киселина, амонијак, K₂SO₄, KCl, уреа (карбамид), талк и материјали за полнење. Како полнител се користи глина, креда, суров фосфат или исушен гипс добиен како нус производ. Исто така се користи вода, технолошка пареа, електрична енергија, горива, и сл. 4.



Сл. 4. Распоред на објектите во фабриката

Постројката за производство на фосфорна киселина е изградена преку LURGI CHEMIE (Франкфурт), согласно процесната лиценца на FISION LIMITED-FERTILIZER DIVISION. Проектираниот капацитет на постројката е производство 50,000 тони фосфорна киселина по дихидратна постапка, а максималниот остварен капацитет изнесува 33,000 тони/год. киселина.

Фосфорната киселина се произведува со реакција на мелен сиров фосфат со разблажена сулфурна киселина. Производот од реакцијата е гипсена, 30% фосфорна киселина и хексафлуоросилициумова киселина.

Поради големата количина на цврсти честички во процесот, концентрацијата на фосфорната киселина е ниска. Затоа, таа последователно се концентрира со испарување на дел од содржаната вода. Слабата киселина од филтерот се концентрира со вакумско испарување до приближно 50% P₂O₅. Хексафлуоросиликатната киселина исто така испарува и кондензира одделно, резултирајќи во производ со 1823% H₂SiF₆.

Во случај на слаб квалитет или недостаток на простор за складирање киселината се испушта со отпадната процесна вода и се неутрализира со вар,

пред финално испуштање во реципиентот.

Во постројката за MAP, фосфорната киселина се претвора во компонента MAP (моноамониум фосфат) со делумно неутрализирање на истата со течен амонијак.

Во цевен реактор се изведува реакција меѓу фосфорна киселина (47%-52%P₂O₅) и амонијак и се формира MAP. Со распрскување на пулпата низ дизната се добива прашкаст MAP кој паѓа на дното на кулата.

За производство на NPK ѓубрива се користи MAP, кој се меша со други суровини што содржат натриум и азот (уреа), со цел да се постигне саканата мешавина на нутриенти во финалниот производ. Можен е широк опсег на производи со различни соодноси меѓу нутриентите. Оваа постројка е практично станица за мешање, што вклучува гранулација, сушење, мешање и пакување.

Врз основа на увидот на локацијата, постојните податоци како и искуството стекнато од слични компании, освен корозијата на целата постројка како идентификувани проблеми во претходното работење на постројката за производство на MAP и NPK можат да се изведат следниве заклучоци:

- Постројката за производство на MAP и NPK претставува сериозен извор на загадување на воздухот и на водата, особено со фосфорни соединенија и амонијак. P₂O₅ може да се елиминира од отпадната вода до одреден степен, додека амонијакот секогаш ќе ја напушта постојната постројка за третман на ефлуент како растворлив јон;
- Постоечката депонија за гипс не ги исполнува стандардните услови на ЕУ за контрола на контаминацијата на вода и почва, а воедно го нарушува пределот, особено од страната на автопатот.
- Сувиот гипс може да се користи во некои други процеси (како на пример производство на цемент, подлога за патишта, производство на гипсени плочи и сл.), само ако претходно се подготви за тоа.
- Постоечката пречистителна станица не ги задоволува критериумите за испуст на пречистен ефлуент.
- Досега се направени одредени истражувања кои се однесуваат на застапеноста на радионуклидите во фосфронитот гипс и добиените резултати се прикажани подолу:

Табела 3. Хемиска анализа на гипсот од депонијата Велес

Елемент	Единици	Содржина	Метод
Кадмиум, Cd	mg/kg	7.84	ISO 11885/1996
Хром, Cr	mg/kg	4.04	ISO 11885/1996
Бакар, Cu	mg/kg	6.84	ISO 11885/1996
Никел, Ni	mg/kg	27.48	ISO 11885/1996
Олово, Pb	mg/kg	10.12	ISO 11885/1996
Цинк, Zn	mg/kg	33.48	ISO 11885/1996
Жива, Hg	mg/kg	1.8	ISO 11885/1996
Арсен, As	mg/kg	<0.4	ISO 11885/1996

Табела 4. Радиохемиски анализи на гипсот од депонијата Велес

Изотоп/Радиоактивност	Единици	Метод	Ознака	
			1440/16772	
			Резултат	Несигурност
Специфична активност на U ²³⁸	Bq/kg	IEC 1452	329,91	3,991
Специфична активност на Ra ²²⁶	Bq/kg	IEC 1452	218,25	169,98
Специфична активност на Pb ²¹⁰	Bq/kg	IEC 1452	256,89	2,526
Специфична активност на Th ²³²	Bq/kg	IEC 1452	13,697	2,103
Специфична активност на K ⁴⁰	Bq/kg	IEC 1452	N.D.	-
Специфична активност на Cs ¹³⁷	Bq/kg	IEC 1452	N.D.	-
Специфична α активност	Bq/kg	ISO 9696	544,0	15,9
Специфична β активност	Bq/kg	ISO 9697	1160,0	27,2

Табела 5. Хемиски анализи на почвите од јадрото на пиезометарот

Длабочина на пиезометар, m	Хумус, %	Фракција под 2 mm					
		Песок		Прашина	Глина	Глина+ прашина	Песок
		0,2-2 mm	0,02-0,2 mm	0,002-0,02 mm	<0,002 mm	<0,02 mm	0,02-2 mm
0,3-6,7	0,28	6,2	64,5	16,2	13,1	29,3	70,7

Табела 6. Хемиска анализа на воден извлек од гипсот од депонијата Велес
pH=4 (TCLP EPA 1311)

Елемент	mg/L	mg/kg	Method
Кадмиум, Cd	0,062	1,24	ISO 11885/1996
Хром, Cr	0,0058	0,116	ISO 11885/1996
Бакар, Cu	0,0301	0,602	ISO 11885/1996
Никел, Ni	0,1308	2,616	ISO 11885/1996
Олово, Pb	0,52	10,4	ISO 11885/1996
Цинк, Zn	0,31	6,2	ISO 11885/1996
Жива, Hg	<0,0001	<0,002	ISO 11885/1996
Арсен, As	<0,001	<0,02	ISO 11885/1996

Табела 6.1. хемиска анализа на воден извлек од гипсот од депонијата Велес
pH=4 (TCLP EPA 1311)

Елемент	µg/L	mg/kg	Method
Кадмиум, Cd	6,96	0,1392	ISO 11885/1996
Хром, Cr	0,32	0,0064	ISO 11885/1996
Бакар, Cu	<1	<0,02	ISO 11885/1996
Никел, Ni	1,51	<0,0302	ISO 11885/1996
Олово, Pb	<1	<0,02	ISO 11885/1996
Цинк, Zn	109,0	2,18	ISO 11885/1996
Жива, Hg	<0,1	<0,002	ISO 11885/1996
Арсен, As	<0,001	<0,02	ISO 11885/1996

Табела 7. Радиохемиски анализи на воден извлек од гипсот од депонијата
Велес, pH=4 (TCLP EPA 1311)

Изотоп/Радиоактивност	Единици	Метод	Ознака	
			1440/16772	
			Резултат	Несигурност
Специфична активност на U ²³⁸	Bq/kg	IEC 1452	0,027	0,011
Специфична активност на Ra ²²⁶	Bq/kg	IEC 1452	N.D.	-
Специфична активност на Pb ²¹⁰	Bq/kg	IEC 1452	0,0446	0,756
Специфична активност на Th ²³²	Bq/kg	IEC 1452	1,667	0,844
Специфична активност на K ⁴⁰	Bq/kg	IEC 1452	N.D.	-
Специфична активност на Cs ¹³⁷	Bq/kg	IEC 1452	N.D.	-
Специфична α активност	Bq/kg	ISO 9696	0,0315	0,0051
Специфична β активност	Bq/kg	ISO 9697	0,057	0,02

ДЕПОНИЈА НА ФОСФОРЕН ГИПС

Депонијата за отпаден фосфорен гипс која е предмет на истражување се наоѓа во непосредна близина на самата фабрика и истата е сместена во една долина во која нема постојан водотек (Сл. 5). Геолошката градба на теренот во кој е сместена локацијата е претставена со следниве литолошки единици.



Сл. 5. Депонија на фосфорен гипс на фабриката ХИВ-Велес

Палеозоик (Pz)

Претставен е со кварцити и кварцни песочници од Палеозојска старост кои се во контакт со дијабази. Тие се регистрирани на западниот дел на предметната локација (локацијата на фабриката и депонијата за гипс), и истите се површински и на одредени места распаднати.

Терциер (Tc)

Представен е со еоценски флишни седименти (3E_3) и Плиоценски седименти.

Еоценски седименти (E3)

Заземаат најголемо распространување од терциерните седименти и издвоени се во четири суперпозиции: Базална серија: песочници, лапорци и конгломерати, долна зона на флиш: конгломерати, песочници и глинци, долни жолти песочници и горна зона на флиш: лапоровити варовници и глинци. Овие флишни седименти се јавуваат со доста неунедначен состав во кој учествуваат: песочници, конгломерати, глинци, алевролити, лапорци и лапоровити варовници. По боја се сиви до сиво зеленкасти (глиниците) и жолто до жолто - мрки (песочниците) со впечатливи траги на течење, влечење, усечување, навлекување и втиснување, како и ерозиони канали. Цементното врзиво е карбонатно, глиновито, а неретко и песочничко.

Плиоценски седименти (P1)

На поширокиот терен, претставени се со песоци и глини и серија на песоци, суглини и чакали. Песоците и глините претставуваат база на плиоценот и изградени се од ситнозрни алевролитски песоци со прослојци на глина и прослојци на чисто кварцнолискунски песоци. Глините се хидролискунски до монтморионитски и бојата им варира од светложолтеникава до темноцрвеникава. Изворот на седиментациониот материјал бил различен, а режимот на седиментацијата бил променлив. Песоците, суглините и чакалите представуваат слатководни езерски седименти, првенствено претставени со песоци и глиновит материјал во кој се јавуваат поголеми или помали млазеви на чакал, а наместа и конгломерати, т.е. литолошкиот состав на овие седименти зависи од стените преку кои се наталожени.

Квартер (Q)

Претставен е со пролувијални (pr), делувијални (d) и алувијални седимент (ал), развиени вдоль трасата. Дебелината им е променлива од неколку метри до 30 m, составени од полуобработени, парчиња од околните ридови помешани со песок и голем процент на глиновита супстанца.

Делувијалните седименти (d), нерамномерно се распоредени на терените со благи падини и имаат мало распространение вдоль трасата. Алувијалните седименти се распространети околу реката Вардар и се претставени од песоци, чакали, блокови и самци.

Според геолошката градба на теренот и литогенетските карактеристики на истиот, од хидрогеолошки аспект може да се констатира дека се работи за терен изграден од збиен тип на издани со слободно ниво на подземните води со интергрануларна порозност (Сл. 4).

Постојат антиклинални и синклинални структури во седиментите со генерална насока на протегање СЗ-ЈИ. Со радијалните движења тие се доста пореметени, на што укажуваат тектонските контакти. Истражуваниот терен од аспект на сеизмотектонските карактеристики спаѓа во склоп на Скопската сеизмичка зона, па така интензивните тектонски движења во Вардарска зона, поврзани се со крупни раседи што се манифестира со многу остри премини со стрмни страни и според микросеизмичката скала, истражуваниот терен припаѓа на 7 степен по МЦС на зголемена сеизмичка активност.

III. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРАТА

Пред самиот почеток на изработката на докторската дисертација консултиран е поголем обм на објавени публикации и постојна литература за самиот предмет на работа а дел од ситата е наведен во подолниот текст.

Abuqubu, J. and Maysoon Al-Kh., 2018. The Chemical Composition of Phosphogypsum Disposal Piles in Aqaba-Jordan and the Physic-mechanical Treatments to Separate the Gypsum Group and Heavy Minerals. *International Journal of Contemporary Research and Review*, Vol. 8, Issue. 11, 20303-20310.

Akın, A.I., Yesim, S., 2004. Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement. *Cement and Concrete Research* 34 (4), 677-680.

Al-Jabbari, S., Faisal, F., Ali, S., Nasir, S., 1988. *Journal of Building Research*, Scientific Research Council, Baghdad 7, 49.

Al-Masri, M.S., Amin, Y., Ibrahim, S., Al-Bich, F., 2004. Distribution of some trace metals in Syrian phosphogypsum. *Applied Geochemistry* 19, 747-753.

ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS), 1994. Standard Practice for Classification of Soils and Soil–Aggregate Mixtures for Highway Construction Purposes, ASTM D3282, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.08, ASTM, West Conshohocken, PA (1994).

Becker, P., 1989. Phosphates and Phosphoric Acid: raw materials, technology, and economics of the wet process. *Fert Sci Technol Ser*, Second edition; 6, pp 752.

Berish, C.W., 1990. Potential environmental hazards of phosphogypsum storage in central Florida. In: *Proceedings of the third international symposium on phosphogypsum*, Orlando, FL, FIPR Pub. No. 01060083; 2, 1–29.

Bolivar, J.P., Garcia-Tenorio, R. and, Vaca, F., 2000. Radioecological study of an estuarine system located in the south of Spain. *Water Research* 34, 2941-2950.

Bolivar, J.P., Garcia-Tenorio, R., Vaca, F., 2000. Radioecological study of an estuarine system located in the south of Spain. *Water Research* 34, 2941-2950.

- Burnett, W.C., Elzerman, A.W., 2001. Nuclide migration and the environmental radiochemistry of Florida phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity* 54, 27-51.
- Carbonell-Barrachina, A., DeLaune, R.D., Jugsujinda, A., 2002. Phosphogypsum chemistry under highly anoxic conditions. *Waste Management* 22 (6), 657-665.
- Carter, O.C., Scheiner, B.J., 1992. Investigation of metal and non-metal migration through phosphogypsum. In: P. E. Richardson, & H. El-Shall (Eds.), *AIME proceedings on the symposium on emerging process technologies for a cleaner environment*, 205–210.
- Chayeyron, B., 2007. Informe CRIIRAD N° 07-117 Huelva (fosfoyesos y vertido Cs137). Control Radiológico de las balsas de fosfoyesos y del vertido de Cs-137 del CRI-9. Noviembre, pp 36.
- Da Conceição, F. T., Bonotto, D. M. (2006): Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks, Brazil, and their industrial (by)products. *Environ. Pollut.*, 139 (2), pp. 232–243.
- Değirmenci, N., Okucu, A. (2007): Usability of fly ash and phosphogypsum in manufacturing of building products, *Journal of Engineering Sciences*, 13 (2), 273–278.
- Degirmenci, N., Okucu, A., Turabi, A., 2007. Application of phosphogypsum in soil stabilization. *Building and Environment* 42 (9), 3393-3398.
- Dueñas, C., Liger, E., Cañete, S., Pérez, M., Bolívar, J.P., 2007. Exhalation of ²²²Rn from phosphogypsum piles located at the Southwest of Spain. *Journal of Environmental Radioactivity* 95, pp. 63-74.
- El Zrelli, R., Rabaoui, L., Daghbouj, N., Abda, H., Castet, S., Josse, C., Van Beek, P., Souhaut, M., Michel, S., Bejaoui, N., Courjault-Radé, P. (2018): Characterization of phosphate rock and phosphogypsum from Gabes phosphate fertilizer factories (SE Tunisia): high mining potential an implication for environmental protection, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 25 (15), 14690–14702. DOI: 10.1007/s11356-018-1648-4.
- El-Taher, A., Uosif, M. A., Orabi, A. A. (2007): Natural radioactivity levels and radiation hazard indices in granite from Aswan to Wadi El-Allaqi southeastern desert, Egypt, *Radiat Prot Dosimetry*, 124 (2), 148–54 DOI: 10.1093/rpd/ncm211

- EURATOM Council Directive 96/26 EC, 1996.
- Federal Register, 1990. 13480. April 10; 1990, USA.
- Guo, T., Malone, R.F., Rusch, K., 2001. Stabilized phosphogypsum: Class C fly ash: Portland II cement composites for potential marine applications. *Environmental Science and Technology* 35, 3967-3973.
- IMO-INTERNATIONAL MARITIME ORGANISATION, 1972. Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter, 1972, as amended 2006.
- Jancev, M., Boev, I., Stojanovska, Z. and Boev, B., (2019) *Characterization of phosphogypsum from dumps of Veles phosphate fertilizer factory (North Macedonia) and environmental implications*. *Geologica Macedonica*, 33 (2). pp. 111-124. ISSN 0352-1206
- Jang, M., Kang, C.S. and Moon, J.H., 2005. Estimation of ^{222}Rn release from the phosphogypsum board used in housing panels. *Journal of Environmental Radioactivity* 80,153-160.
- Kacimi, L., Simon-Masseron, A., Ghomari, A., Derriche, Z. (2006): Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum. *Journal of Hazardous Materials*, 137 (1), 129–137.
- Kelly, A.R., Tingzong, G., Roger, K.S., 2002. Stabilization of phosphogypsum using class C fly ash and lime: assessment of the potential for marine applications. *Journal of Hazardous Materials* 93 (2), 167-186.
- Keren, R., Shainberg, I., 1981. Effect of dissolution rate on the efficiency of industrial and mined gypsum in improving infiltration of a sodic soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 103-107.
- Koopman, C., 2001. Purification of gypsum from the phosphoric acid production by recrystallization with simultaneous extraction. PhD thesis, TU, Delf; 2001.
- Lysandrou, M., Pashalidis, I., 2008. Uranium chemistry in stack solutions and leachates phosphogypsum disposed at a coastal area in Cyprus. *Journal of Environmental Radioactivity* 99, pp. 359-366.
- Manjit, S., Garg, M., 2000. Making of anhydrite cement from waste gypsum *Cement Concrete Res* 30 (4), 571–577.
- Manjit, S., Garg, M., Rehsi, S.S., 1993. Purifying phosphogypsum for cement manufacture. *Constr. Build. Mater* 7 (1), 3-7.

- Manjit, S., Mridul, G., 2005. Study on anhydrite plaster from waste phosphogypsum for use in polymerised flooring composition. *Construction and Building Materials* 19 (1), 25-29.
- Marvic, G. and Sencar, J.J., 1995. *Radioanal Nucl Chem* 200, 9–18.
- Mas, J.L., San Miguel, E.G., Bolívar, J.P., Vaca, F. and Pérez-Moreno, J.P., 2006. An assay on the effect of preliminary restoration tasks applied to a large TENORM wastes disposal in the south-west of Spain, *Sci. Total Environ* 364, 55–66.
- May, A., Sweeney, J.W., 1982. Assessment of environmental impacts associated with phosphogypsum in Florida. U.S. Bureau of Mines. Report No. 8639, 1–19.
- May, A., Sweeney, J.W., 1983. Evaluation of radium and toxic element leaching characteristics of Florida phosphogypsum stockpiles. U.S. Bureau of Mines. Report No. 8776, 1–19.
- Milos, B.R. and Dragan, V.T., 2003. Phosphogypsum surface characterisation using scanning electron microscopy. *BIBLID*: 1450.-7188; 34, 61-70.
- Oliveira, S.M.B., Imbernon, R.A., 1998. Weathering alteration and related REE concentration in the Catalão I carbonatite complex, central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 11 (4), 379–388.
- Radiation protection and management of norm residues in the phosphate industry. Safety reports series No. 78, International Atomic Energy Agency-IAEA, 2013, Vienna, 288 p. (ISBN 978–92–0–135810–3; ISSN 1020–6450).
- Reijnders, L., 2007. Cleaner phosphogypsum, coal combustion ashes and waste incineration ashes for application in building materials, A review. *Building and Environment* 42 (2), 1036-1042.
- Rentería-Villalobos, M., Vioque, I., Mantero, J., Manjón, G. (2010): Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain, *Journal of Hazardous Materials*, 181 (1–3), 193–203.
- Rutherford, P.M., Dudas, M.J., Arocena, J.M., 1996. Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product. *Science of the Total Environment* 180 (3), 201-209.
- Rutherford, P.M., Dudas, M.J., Samek, R.A., 1994. Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of the Total Environment* 149 (1-2), 1-38.

- SENES Consultants Limited, 1987. An analysis of the major environmental and health concerns of phosphogypsum tailings in Canada and methods for their reduction. Ontario Min. Environ., Alberta Environ. Canada.
- Sunil, K., 2002. A perspective study on fly ash–lime–gypsum bricks and hollow blocks for low cost housing development. *Construction and Building Materials* 16 (8), 519-525.
- Szlauer, B., Szwanefeld, M., Jakubiec, H.W., Kolasa, K., 1990. Hydrobiological characteristics of ponds collecting effluents from a phosphogypsum tip of the polio chemical works near Szczecin. *Acta Hydrobiologica* 32, 27–34.
- Tayibi, H., Gascó, C., Navarro, N., López-Delgado, A., Alguacil, F.J. and López, F.A., 2009. The radiological impact and restrictions on phosphogypsum waste applications. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy Madrid, 12-13 November 2009, S03-1, pp. 71-74
- UNSCEAR, 2000. United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiation. Exposure from Natural Radiation Sources. United Nations, New York.
- Vick, S.G., 1977. Rehabilitation of a gypsum tailings embankment. Proceedings of the conference on the Geotechnical Disposal of Solid Waste Materials, Ann Arbor, MI, 679-714.
- Weiguo, S., Mingkai, Z., Qinglin, Z., 2007. Study on lime–fly ash–phosphogypsum binder. *Construction and Building Materials* 21 (7), 1480-1485.
- Zielinski, M. and Cyrkiewicz, M., 1994. Method for producing gypsum from waste phosphogypsum. Polish patent N°. PL 163643 B1, 1994.

IV. ЦЕЛ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО

Населението на Земјата е постојано изложено на разни видови на јонизирачко зрачење. Според потеклото изворите на зрачење се делат на природни и вештачки. Изложеноста на вештачки извори е резултат на нивната примена во: медицински цели (дијагностика и терапија), индустријата или пак од радионуклидите присутни во животната средина последица од нуклеарните проби и нуклеарната хаварија во Чернобил од минатиот век. Врз основ на голем број на истражувања, докажано е дека најголем допринос во вкупната изложеност на населението потекнува од природата. Во групата на природни извори се космичкото и терестријалното зрачење. Дозата која ја прима човекот во текот на една година од надворешно космичкото зрачење на отворено е главно константна величина за даден простор (зависи од надморската височина) и е многу помала во однос на дозата која потекнува од терестријалната радиоактивност (UNSCEAR, 2000).

Радиоактивните изотопи од низите на ^{238}U и ^{232}Th како и ^{40}K , присутни во сите терестријани материјали се главните извори на експозиција врз човекот. Според нивното потекло тие се дефинирани како природни радиоактивни материјали (*naturally occurring radioactive materials*: NORM). Во случај кога природно радиоактивниот материјал е подложен на некој технолошки процес во кој се случува нарушување на односите на радиоактивните изотопи во него, тогаш тој се категоризира како технолошки подобрен природен радиоактивен материјал (*technologically enhanced naturally occurring radioactive material*: TENORM). Содржините на радионуклидите во почвите и карпите (NORM) варираат во зависност од нивното потекло (геологијата) додека пак нивните содржини во TENORM зависат и од потеклото и од самиот технолошки процес.

Фосфогипсот е отпаден производ од индустријата за вештачки ѓубрива, генериран во процесот на производство на фосфорната киселина од фосфатна руда (Santos et al., 2006; Papageorgiou et al., 2016). Тој во себе содржи природни радионуклиди од низите на ^{238}U и ^{232}Th како и ^{40}K кои потекнуваат од фосфорната руда но со нарушен сооднос последица од самиот технолошкиот процес (Guimond and Hardin, 1989). Депонираниот фосфогипс кој се карактеризира со зголемените концентрации на радионуклидите од низата на ^{238}U предизвикува контаминација на животната средина: почвата, водата и

атмосферата (Tayidi et al., 2009; Attar et al., 2011). Од тие причини, покрај другите, неопходно е да се направи и радијациона карактеризација на депониите односно да се направи проценка за можните несакани ефекти врз животната средина и директно врз луѓето (Sahu et al., 2014; Papageorgiou et al., 2016).

Согласно со тоа произлезе и идејата, да се направи радијациона карактеризација на депонираниот фосфогипс од Фабриката за вештачки ѓубрива „Хемиска индустрија Велес“ (ХИВ). Во текот на нејзиното работење од 1979 до 2003 година се депонирани $3,7 \times 10^6$ t гипс на 70×10^3 m² (≈ 53 t/m²), на 1,5 km југозападно од фабричкиот комплекс во близина на селото Згрополци (Слика 6).

Во овој труд се прикажани резултатите од мерењата на активноста на природните радионуклиди во фосфогипсот узоркувани од депонијата и од проценката на надвоешниот ризик врз поединци од население.



Слика 6 Положба на депонијата

V. МЕТОДИ НА ИСТРАЖУВАЧКАТА РАБОТА

При лабораториските испитувања на собраните примероци од фосфорниот гипс од депонијата кај Згрополци (ХИВ-Велес) беа применети следните лабораторски методи и техники:

V.1. ICP фузија

Примероците се подготвуваат и анализираат во систем на серии. Секоја серија содржи празен реагенс кој се користи како слепа проба, сертифициран референтен материјал и 17% реплики. Примероците се мешаат со додавање на литиум метаборат и литиум тетраборат и се фузираат во индукциска печка. Растопениот материјал веднаш се истура во раствор од 5% азотна киселина која што содржи внатрешен стандард и се меша постојано додека не се раствори целосно (~ 30 минути). Примероците се тестираат за поважни оксиди и избрани елементи во трагови на комбиниран симултан/секвенцијален Thermo Jarrell-Ash ENVIRO II ICP или Varian Vista 735 ICP. Калибрацијата се изведува со користење на 7 подготвени сертифицирани референтни материјали USGS и CANMET. При анализата се користи еден од 7-те стандарди за секоја група од десет примероци.

V.2. ICP-MS

Фузираните примероци се разредуваат и анализираат со Perkin Elmer Sciex ELAN 6000, 6100 или 9000 ICP/MS. Три празни и пет контролни (три пред групниот примерок и два после тоа) се анализираат по група примероци. Дупликатите се фузираат и се анализираат на секои 15 примероци. Инструментот се рекалибрира на секои 40 примероци.

V.3. Вкупна алфа и вкупна бета радиоактивност

Приближно 0,1 g на сува и хомогена маса на примерок се пренесува во Planchet и се шири рамномерно со неколку капки метанол пред да се изброи во автоматскиот бројач на алфа/бета ниско ниво на Protean ICP 650.

Приближно 0,1 g сува и хомогена маса на примерок се пренесува во Planchet и се распоредува рамномерно со неколку капки метанол пред да се брои во Protean ICP 650 Internal Proportional Detector автоматски бројач на ниско ниво на алфа/бета.

V.4. Гама скен

Се определува сува и хомогена маса на примерок и се става во стандардна геометрија за броење на гама. Примероците се бројат доволно долго за да се задоволи потребната чувствителност на мерењето. Мултиканалниот анализатор врши Анализа на висина на пулсот што ги складира изотопите од примерокот според произведената енергија. Софтверот Canberra Genie-2K V3.2 ги лоцира и анализира врвовите, одзема позадина, ги идентификува нуклидите и коригира за интерференција на родители/ќерки. Се генерира извештај и активноста се пресметува во Bq/g.

V.5. Рамнотежа на ураниум

Се определува сува и хомогена маса на примерок и се става во стандардна геометрија за анализа на гама спектроскопија. Примероците се запечатуваат и се чуваат минимум 28 дена пред анализата. ^{238}U и ^{232}Th се определуваат со гама спектрометрија од ќерки производи од сериите на ураниум и ториум (Pb^{214} & Bi^{214} за U^{238} и Pb^{212} & Ac^{228} за Th^{232}). Методот претпоставува дека сериите на распаѓање се во радиоактивна рамнотежа. Софтверот Canberra Genie-2K V3.2 ги лоцира и анализира врвовите, одзема позадина, ги идентификува нуклидите и коригира за интерференција на родители/ќерки. Се генерира извештај и активноста се пресметува во Bq/g.

V.6. Квантитативна анализа со рентгенска дифракција

Дваесет примероци беа доставени за квантитативна анализа на рентгенска дифракција. Секој примерок во прав е мешан со корунд и ставен во стандарден држач. Корунд беше додаден како внатрешен стандард. Анализата на дифракција на рентгенски зраци е извршена на дифрактометар Panalytical

X'Pert Pro, опремен со Cu извор на рендгенски зраци и X'Celerator детектор, кој работи во следниве услови на рендгенски зраци: напон: 40 kV; струја: 40mA; опсег: 5-70 deg 2 θ ; големина на чекор: 0,017 deg 2 θ ; време по чекор: 50.165 сек; отвор на дивергенција: фиксен, агол 0,5°. Фазите на кристални минерали беа идентификувани во X'Pert High Score Plus, користејќи ја базата на податоци PDF-4 Minerals ICDD. Количините на кристалните минерали се утврдени со методот Rietveld. Методот Rietveld се заснова на пресметка на целосната шема на дифракција од податоците на структурата на кристалот.

V.7. SEM-EDS методи

Репрезентативен дел од секој примерок беше поделен со користење на микро Riffle Splitter. Два грама од примерокот беа вметнати во епоксидна смола за подготовка на кружни полирани препарати. Примероците беа примени однапред подготвени и не беше направена понатамошна подготовка на примероците во Actlabs.

Анализата е направена од FEI MLA 650F, со користење на рачни методи со EDX детектори. Пиштолот за емисија на поле (FEG) беше користен при забрзувачки напон од 25 kV и големина на точка од 6. со работно растојание од 13 mm.

VI. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Во понатамошниот текст од дисертацијата ќе бидат прикажани полдетално добиените резултати од хемиските, геохемиските и изотопските испитувања на собраните примероци од фосфорниот гипс од локалитетот Згрополци од депонијата на ХИВ-Веслес.

V.1. Хемиска карактеризација на фосфорниот гипс

Хемиската карактеризација на фосфорниот гипс е направена преку детални хемиски, геохемиски и изотопски испитувања на гипсот и тоа со примена на веќе споменатите методи на испитувања, како што се ICP-MS, FUS-ICP-MS, гама спектрометрија.

V.1.1. Главни елементи и концентрација на онечистувачи

Во табелата 8 се прикажани резултатите од хемиските испитувања на фосфорниот гипс од депонијата на ХИВ Велес добиени со методата ICP-MS. Од прикажаните резултати може да се констатира дека содржината на главните елементите во фосфорниот гипс од депонијата на ХИВ Велес е многу блиска до содржината на главните елементи во фосфорниот гипс од Алжир, Тунис, Мароко, Бразил, Египет и Турција (Табела 9) (El Zrelli et al., 2018). Треба да се спомене дека само концентрацијата на CaO во фосфорниот гипс од ХИВ Велес е пониска во однос на цитираните локалитети во Табела 4. Од аспект на присуството на нечистотиите во фосфорниот гипс од депонијата на ХИВ Велес (impurities) треба да се спомене концентрацијата на SiO₂ (Табела 8) која е релативно висока во однос на цитираните примероци од фосфорен гипс од другите локалитети (Табела 9). Тука концентрацијата на SiO₂ има средна вредност од 8.22 % и релативно висока вредност за вакви типови на материјали. Ова доаѓа како последица на процесите на површинско распаѓање на фосфорниот гипс (Reguigui et al., 2005) и извлекувањето на CaO во површинските води. Исто така треба да се спомене дека малите разлики кои постојат во концентрациите на главните елементи во фосфорниот гипс од депонијата на ХИВ Велес (Табела 8) и концентрациите на главните елементи во фосфорниот гипс од другите држави (Табела 9) можат да се објаснат и со различниот минералошки состав (El Masri et al., 2004).

Табела 8 : Хемиски состав на фосфорниот гипс од депонијата Велес (Северна Македонија) (%) FUS-ICP метода

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	8,49	3,3	7,27	8,33	4,31	2,88	9,33	6,84	9,48	10,12	10,02	4,3	6,81	10,3	15,62	8,94	3,56	14,51	7,73	12,28
Al ₂ O ₃	0,08	0,25	0,1	0,09	0,19	0,21	0,1	0,09	0,11	0,12	0,11	0,08	0,09	0,06	0,25	0,1	0,08	0,09	0,08	0,13
Fe ₂ O ₃	0,05	0,1	0,06	0,1	0,14	0,08	0,06	0,06	0,06	0,1	0,08	0,07	0,2	0,04	0,09	0,09	0,05	0,12	0,1	0,12
MnO	0,003	0,004	0,003	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003	0,004	0,003	0,006	0,004	0,003	0,004	0,003	0,004
MgO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
CaO	29,56	32,44	26,39	30,33	30,33	24,65	24,09	29,83	30	29,71	30,12	24,49	32,02	24,27	29,26	30,49	31,95	26,71	31,13	29,55
Na ₂ O	0,07	0,1	0,07	0,07	0,06	0,08	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,04	0,09	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
K ₂ O	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
TiO ₂	0,006	0,035	0,008	0,008	0,037	0,028	0,009	0,009	0,013	0,014	0,013	0,007	0,009	0,007	0,009	0,012	0,008	0,01	0,01	0,013
P ₂ O ₅	0,49	0,46	0,55	0,55	0,39	0,44	0,49	0,51	0,44	0,51	0,53	0,47	0,45	0,49	0,32	0,46	0,46	0,51	0,51	0,47
LOI	19,69	21,08	20,13	20,38	20,9	20,96	19,81	20,12	19,69	19,45	19,4	20,72	18,64	19,56	16,6	19,96	21,09	19,03	20,35	19,09
F	0,32	0,52	0,47	0,29	0,36	0,34	0,41	0,49	0,47	0,63	0,61	0,29	0,27	0,26	0,33	0,44	0,31	0,37	0,32	0,55

1,2.....20 – број на проба

Табела 9: Концентрација (% тежински) на главните елементи во примероци од фосфорен гипс од Велес (Северна Македонија) и друг и региони (El Zrelli et al., 2018)

Елемент	Тунис ^a	Мароко ^b	Алжир ^c	Египет ^d	Турција ^e	Бразил ^f	С. Македонија ^g
CaO	32,80	38,14	31,18	32,13	32,04	37,05	28,8
P ₂ O ₅	1,69	0,69	0,87	1,82	0,50	nd	0,47
SiO ₂	1,37	0,86	0,88	8,78	3,44	1,39	8,22
SO ₂	44,4	48,12	40,90	37,60	44,67	nd	41,7
Al ₂ O ₃	0,11	0,19	0,10	0,29	0,88	0,14	0,12
Na ₂ O	nd	0,17	1,32	nd	0,13	nd	0,05
Fe ₂ O ₃	0,03	0,21	0,03	0,35	0,32	0,89	0,08
MgO	0,01	nd	0,06	0,09	nd	0,30	0,01
K ₂ O	nd	0,01	nd	nd	nd	nd	0,02
F	0,55	nd	1,20	0,80	0,79	0,20	0,40

nd не е детерминирано

^aTaher, 2007

^bRenteria-Villabobos et al., 2010

^cKacimi et al., 2006

^eDeginnence et al., 2007

^fde Conceico and Bonotto, 2006

^gсегашни испитувања

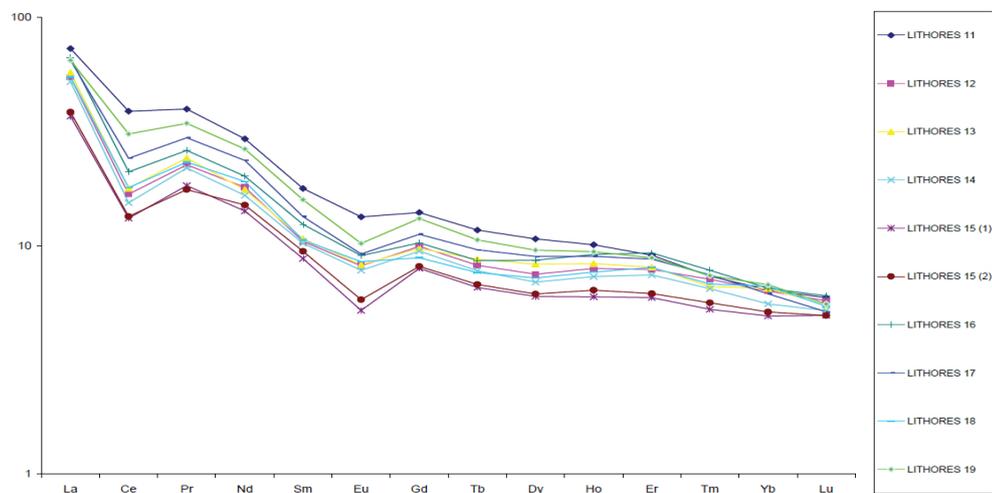
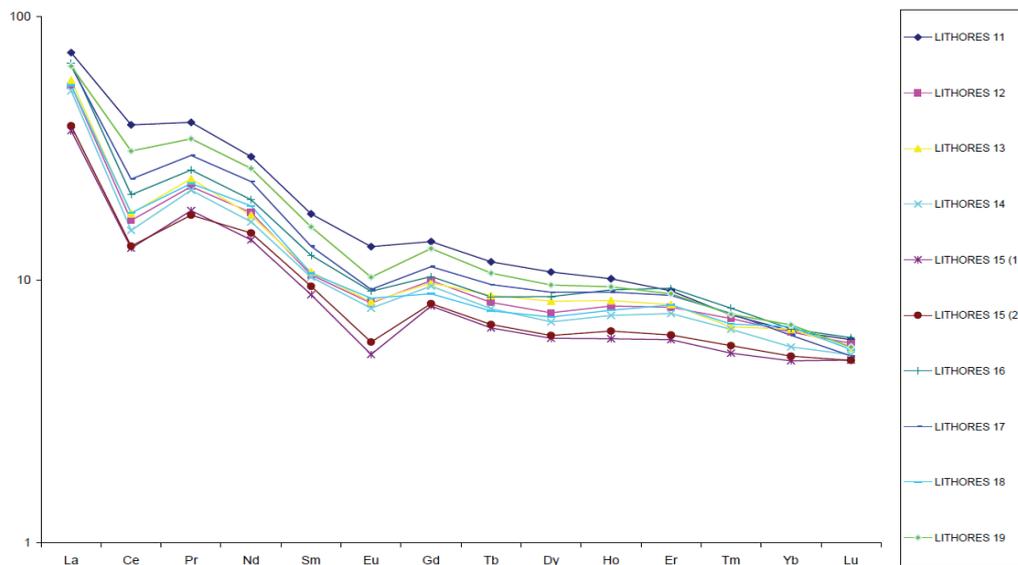
V.1.2. Концентрација на елементите во траги

Концентрацијата на елементите во траги и елементите од групата на ретките земји (REE) се направени во сите земени примероци (20 примероци) и резултатите се прикажани во (Табела 10). Од прикажаните резултати може да се констатира дека во примероците од фосфорен гипс од депонијата на ХИВ Велес концентрацијата на елементите во траги е многу слична со концентрацијата во фосфорниот гипс од Тунис (Табела 12) (El Zrelli et al., 2018). Многу е значајна концентрацијата на елементите од групата на ретки земји (REE) која е прикажана во Табела 11 и која се движи од 43,071 ppm па до 307.21 ppm или средна вредност од 99,46 ppm. Концентрацијата на средните вредности на поединечните ретки земји изнесуваат: (La- 24.51 ppm; Ce-33.54 ppm; Pr-4,72 ppm; Nd-19,35 ppm; Sm-3,72 ppm; Eu—0,95 ppm; Gd-3,78 ppm; Tb-0,59 ppm; Dy-3,53 ppm; Ho—0,74 ppm; Er-2,10 ppm; Tm-0,26 ppm; Yb-1,45 ppm; Lu-0,19 ppm).

Утврдените концентрации на елементите од група на ретките земји покажуваат значајни количини кои можат да имаат и економска важност. Затоа

во понатамошните истражувања неопходно е детално да се истражи оваа депонија на фосфорен гипс со примена на методите на длабинско дупчење и собирање на поголем број на примероци за подетално одредување на содржината на елементите од групата на ретките земји (REE).

Дистрибуцијата на елементите од групата на ретките земји (REE) (Сл. 7) и (Сл. 8) покажуваат многу сличности со дистрибуциите на ретките елементи во фосфорните карпи, од седиментен карактер, со изразените негативни аномалии на Eu (Z.S. Altschuler et al., 1967).



Сл. 7 и Сл. 8. Дистрибуција на ретките земји во гипсот од депонијата на ХИВ Велес

Табела 10: Концентрација на елементите во траги во фосфорниот гипс од депшонијата Велес (С Македонија) (во ppm)
FUS-ICP-MS method

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Sc	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Be	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
V	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Cr	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Co	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ni	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cu	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Zn	80	30	<30	<30	40	30	<30	<30	40	30	30	<30	<30	<30	<30	<30	40	<30	<30	40
Ga	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ge	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
As	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Rb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sr	615	432	752	832	316	356	804	797	656	698	682	802	746	793	708	717	783	763	762	661
Y	36,7	67,6	38,8	33,7	54,6	60,8	33,9	38,3	40,1	46,9	39,4	35,4	33,5	30,6	24,5	36,4	35,4	33,2	37,1	36
Zr	4	52	5	13	41	19	17	5	11	15	25	10	12	12	2	15	8	11	12	21
Nb	<0.2	0,6	<0.2	<0.2	0,4	0,5	<0.2	<0.2	<0.2	0,2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Mo	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Ag	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0,6	<0.5	<0.5

Табела 11: Концентрација REE (ppm) во фосфорниот гипс од депонија на ХИВ Велес (FUS-ICP-MS)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sum
18,2	16,6	2,98	12,5	2,6	0,715	2,9	0,47	2,87	0,65	1,86	0,236	1,35	0,167	64,098
57,8	113	13,3	56,2	10,4	2,45	9,64	1,44	8,14	1,51	3,9	0,454	2,23	0,236	280,7
18,1	16,5	2,85	12,2	2,4	0,601	2,59	0,44	2,82	0,62	1,9	0,244	1,35	0,201	62,816
17,3	14,2	2,63	11,3	2,16	0,587	2,46	0,38	2,38	0,55	1,78	0,224	1,17	0,169	57,29
52,4	111	13,1	52,8	10,2	2,41	8,62	1,27	7,23	1,39	3,6	0,414	1,89	0,199	266,523
59,3	129	15,4	61	11,4	2,78	10,2	1,5	8,19	1,56	4,03	0,468	2,17	0,221	307,219
15,9	13,1	2,45	9,67	2,03	0,567	2,38	0,39	2,46	0,56	1,71	0,225	1,3	0,168	52,91
17,4	13,9	2,57	10,9	2,11	0,571	2,29	0,39	2,39	0,58	1,75	0,25	1,59	0,232	56,923
21,3	25,6	3,76	15,3	3,23	0,803	3,15	0,5	3,22	0,69	1,88	0,259	1,51	0,215	81,417
28,2	35,6	5,09	21,2	4,11	1,07	3,99	0,66	4,16	0,87	2,43	0,313	1,61	0,228	109,531
23	31,5	4,44	17,5	3,42	0,965	3,62	0,57	3,48	0,71	1,93	0,235	1,33	0,191	92,891
17,2	13,7	2,53	10,8	2	0,589	2,57	0,4	2,43	0,56	1,68	0,228	1,32	0,185	56,192
18,1	14,5	2,71	10,5	2,06	0,596	2,52	0,43	2,69	0,58	1,71	0,212	1,35	0,177	58,135
16,4	12,5	2,45	9,91	1,97	0,563	2,45	0,38	2,25	0,51	1,59	0,207	1,16	0,168	52,508
11,9	10,8	2,01	8,73	1,75	0,397	2,08	0,32	1,98	0,44	1,28	0,174	1,05	0,16	43,071
21	17,1	2,92	12	2,38	0,652	2,66	0,42	2,8	0,64	1,98	0,25	1,35	0,195	66,347
20,4	19,6	3,33	14,1	2,57	0,664	2,91	0,47	2,91	0,63	1,86	0,238	1,28	0,166	71,128
17,2	14,6	2,6	11,4	2,03	0,615	2,29	0,37	2,35	0,54	1,71	0,217	1,38	0,175	57,477
20,4	25,1	3,84	15,8	3,05	0,738	3,41	0,52	3,1	0,66	1,89	0,237	1,4	0,179	80,324
18,7	22,9	3,45	13,2	2,62	0,705	2,97	0,49	2,87	0,58	1,7	0,214	1,25	0,186	71,835
24,51	33,54	4,72	19,35	3,72	0,95	3,78	0,59	3,53	0,74	2,10	0,26	1,45	0,19	99,46675

Табела 12: Концентрација (ppm) на ретките елементи во форфорниот гипс од Северна Македонија и други земји

Ретки елементи	Тунис	Мароко	Бразил	С. Македонија
Zn	137	8	7,5	40
Cu	9,6	21	4	9
Cr	13	20	2,5	18
Pb	0,90	6,2	11,5	19
As	1	-	-	4
Ag	0,44	-	-	0,6
Be	0,05	-	-	0,1
Mn	3	-	-	2
Bi	0,02	-	-	0,1
Co	0,3	-	0,93	0,2
Cs	0,05	-	-	0,05
Ga	0,87	1	-	0,75
Ge	0,17	-	-	0,2
Tl	0,38	-	-	0,15
Hf	0,10	-	5,6	0,38
In	0,005	-	-	0,05
Mo	1,86	-	-	1,56
Nb	0,80	1	-	0,42
Ni	4,10	1	4	15
Rb	0,60	2	-	0,5
Sb	0,09	-	-	0,9
Sn	0,20	-	-	0,25
Ta	0,07	-	4,3	0,02
V	3	4,7	-	3
W	0,2	-	-	2,18
Zr	2,6	6,2	10	15,5
Y	53,2	144	-	39,6
La	46,3	86	100	24,51
Ce	74,4	-	200	33,54
Sc	0,2	-	-	0,2
Th	0,74	-	43	0,75
U	1,6	8,3	3,43	2,63

Од прикажаните резултати во Табелата 11 може да се констатира дека содржината на елементите од групата на ретките земји (REE) се релативно доста застапени во анализираните примероци од фосфорниот гипс од депонијата на ХИВ-Велес. Може да се констатираат количини кои во некои случаи се во границите и од 307 ppm што од своја страна претставува особен интерес за оваа сировина од аспект на моќносту за добивање на елементи од групата на ретките земји.

V.2. Минералошки карактеристики

Испитувањата на минералошкиот состав на фосфорниот гипс со примена на XRD методата (Табела 13) покажува дека главни минерални фази се: гипс, басаните, анхидрит и кварц, при што процентуалната застапеноста на гипсот е најголема и таа се движи од 74,5 – 96,9 %. Интересна е да се спомене процентуалната застапеност на кварцот која се движи во границите од 2,4 – 9,5 %. Ренгенските дијаграми се прикажани во Прилог 1.

Табела 13. Процентуална застапеност (%) на минералните фази во фосфорниот гипс

Бр.	Гипс	Басанит	Анхидрид	Кварц
	%	%	%	%
XRD 1	87,7	3,8	n.d.	8,5
XRD 2	97,6	n.d.	n.d.	2,4
XRD 3	74,5	16,6	3,0	6,0
XRD 4	92,6	n.d.	n.d.	7,4
XRD 5	91,2	3,3	n.d.	5,5
XRD 6	96,9	n.d.	n.d.	3,1
XRD 7	93,7	n.d.	n.d.	6,3
XRD 8	95,9	n.d.	n.d.	4,1
XRD 9	93,3	n.d.	n.d.	6,7
XRD 10	90,5	n.d.	n.d.	9,5
XRD 11	90,5	n.d.	n.d.	9,5
XRD 12	93,0	n.d.	n.d.	7,0
XRD 13	94,2	n.d.	n.d.	5,8
XRD 14	92,0	n.d.	n.d.	8,0
XRD 15	90,5	n.d.	n.d.	9,5
XRD 16	91,6	n.d.	n.d.	8,4
XRD 17	95,9	n.d.	n.d.	4,1
XRD 18	94,8	n.d.	n.d.	5,2
XRD 19	95,1	n.d.	n.d.	4,9
XRD 20	93,6	n.d.	n.d.	6,4

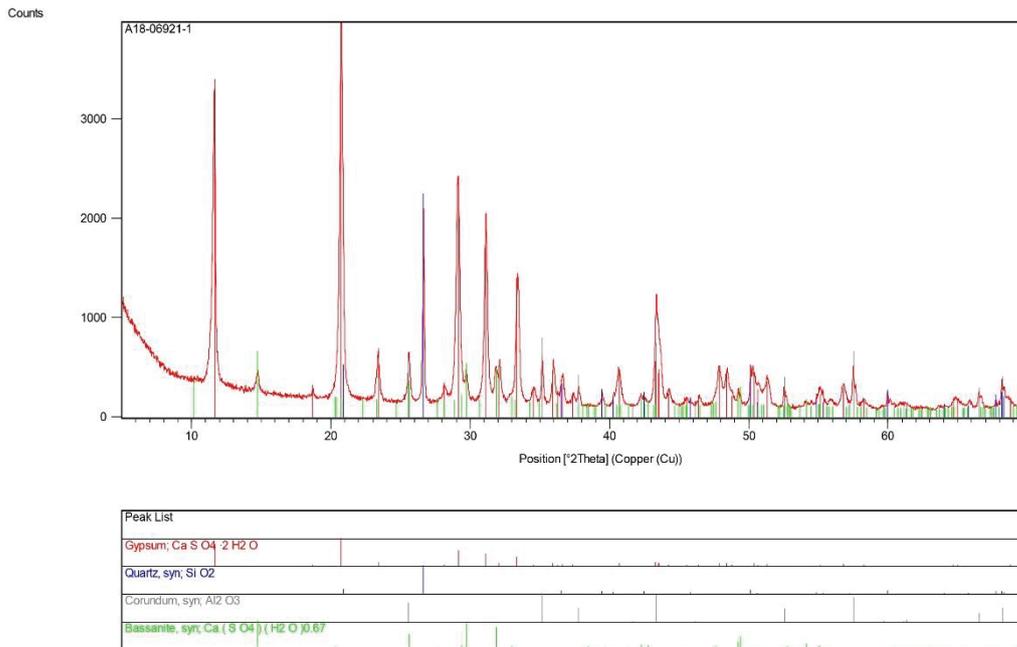
n.d. = не детерминирано

ПРИЛОГ 1: Ренгенограми од примероците од фосфорниот гипс

Date: 7/23/2018 Time: 2:42:01 PM

File: A18-06921-1

User: HrischevaE

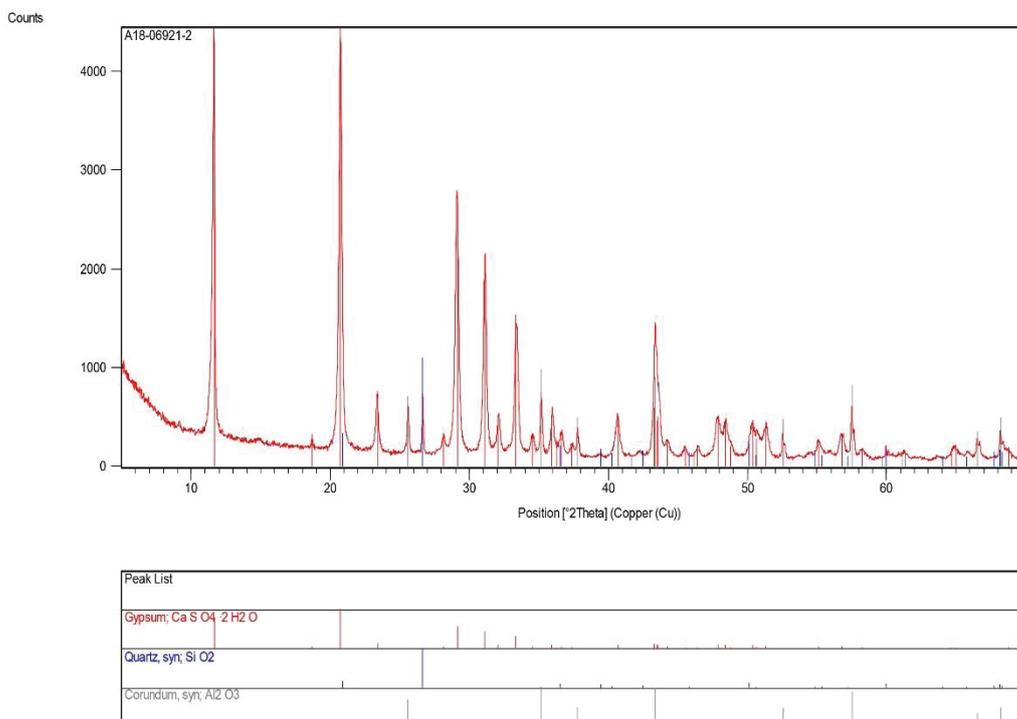


Page: 1 of 1

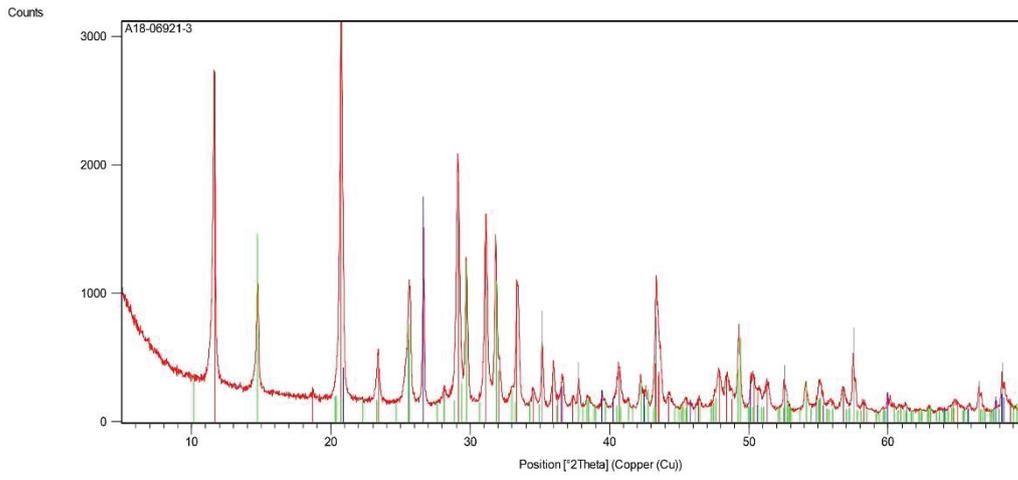
Date: 7/23/2018 Time: 2:42:32 PM

File: A18-06921-2

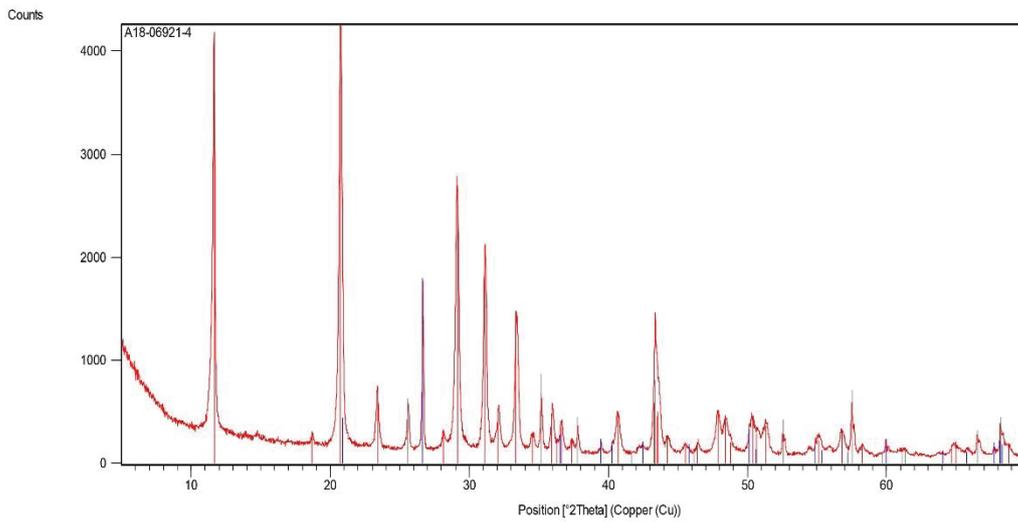
User: HrischevaE



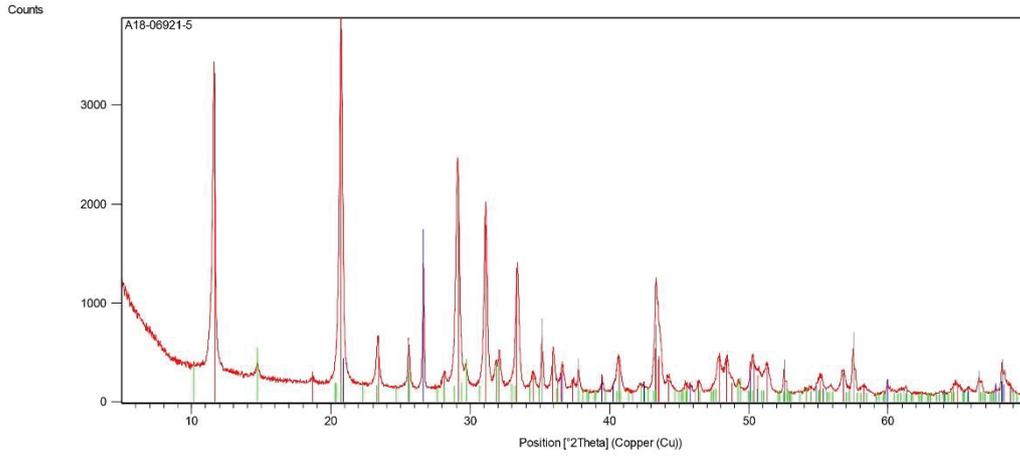
Page: 1 of 1



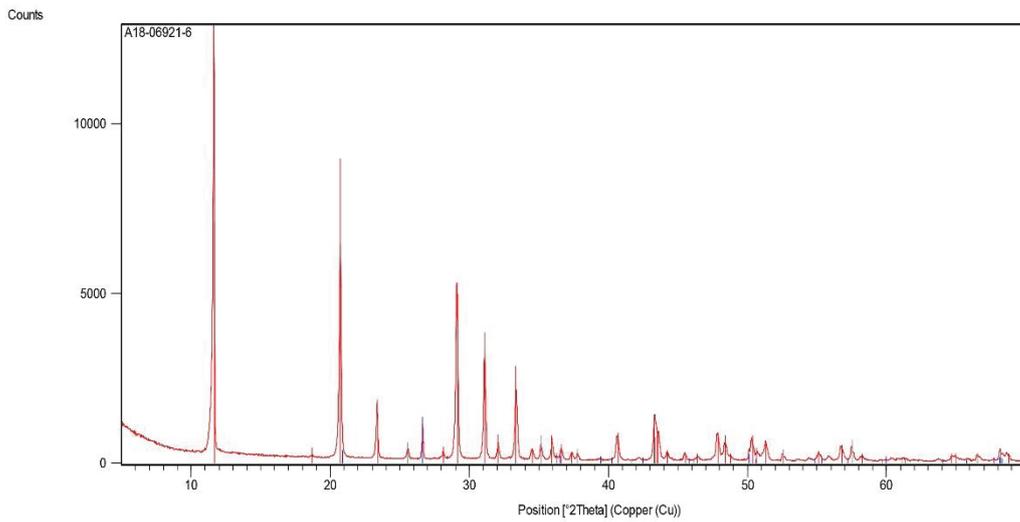
Phase
Gypsum, Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn, Si O2
Corundum, syn, Al2 O3
Bassanite, syn, Ca (S O4) (H2 O) 0.67



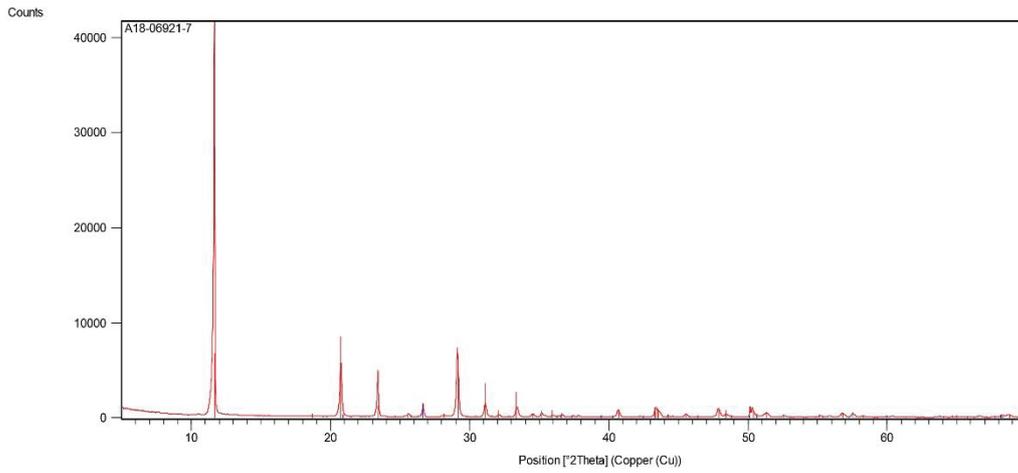
Phase
Gypsum, Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn, Si O2
Corundum, syn, Al2 O3



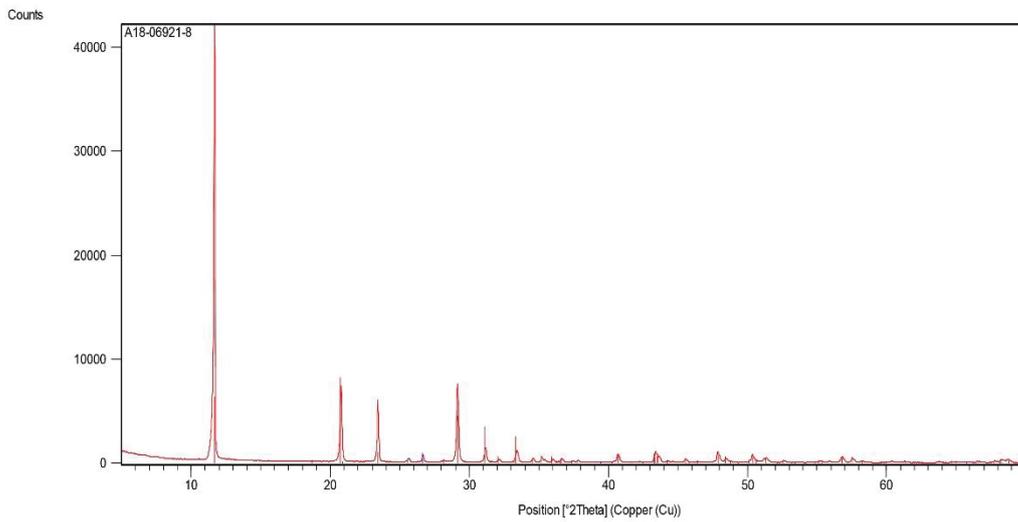
Phase
Gypsum, Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn; Si O2
Corundum, syn; Al2 O3
Bassanite, syn; Ca (S O4) (H2 O) 0.67



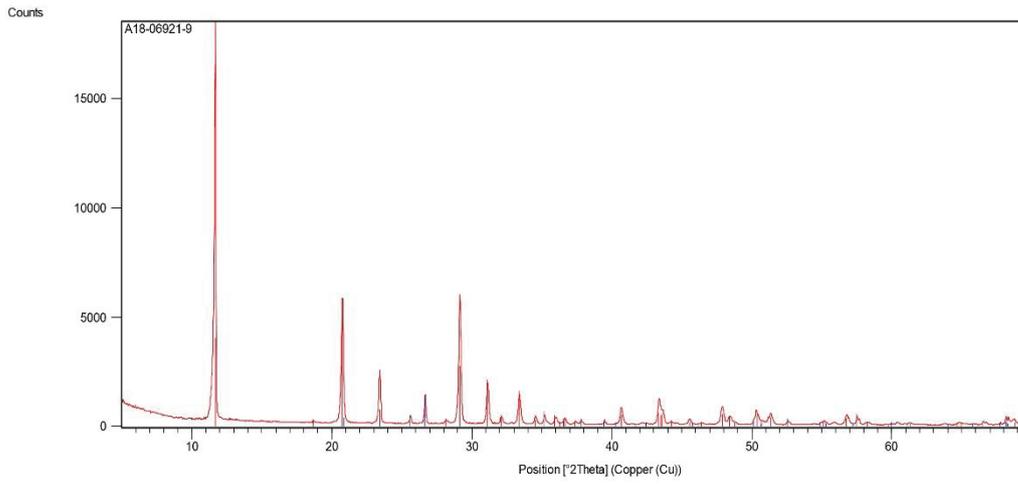
Phase
Gypsum, Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn; Si O2
Corundum, syn; Al2 O3



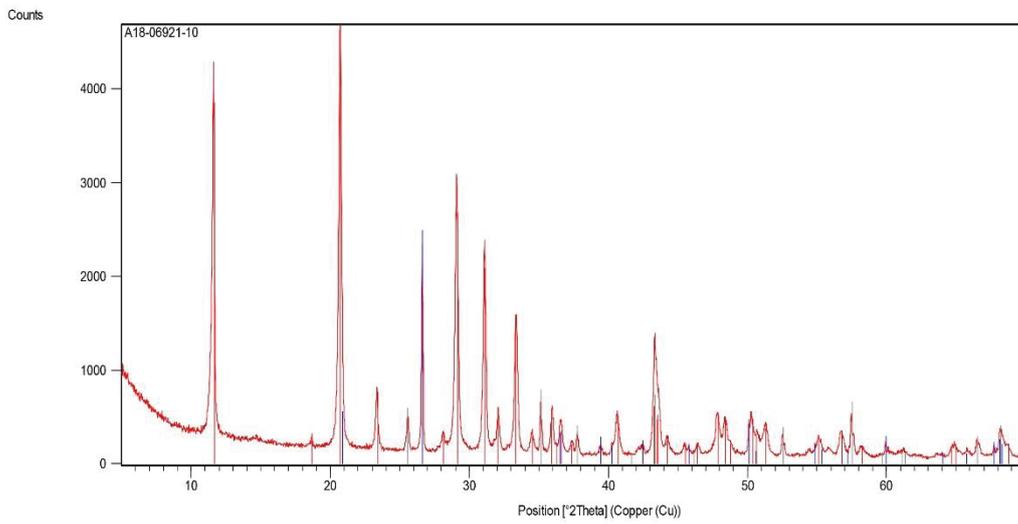
Peak List
Gypsum; Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn; Si O2
Corundum, syn; Al2 O3



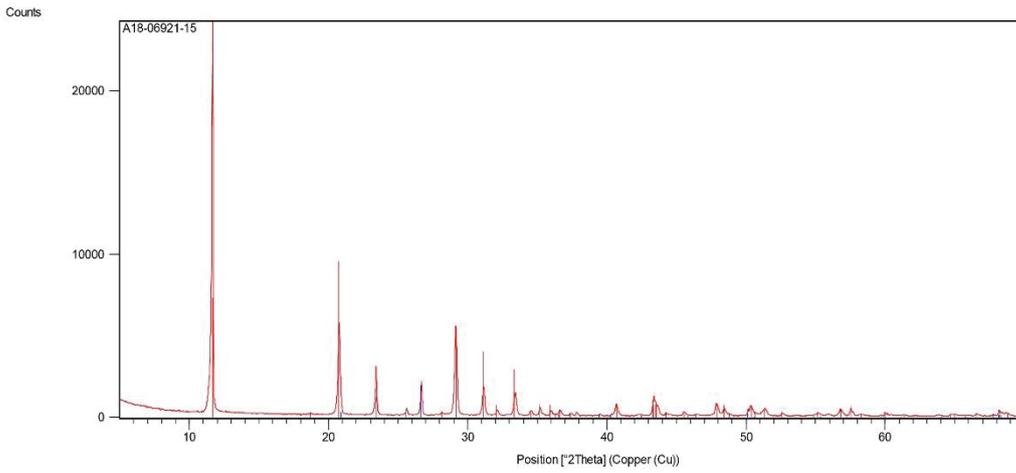
Peak List
Gypsum; Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn; Si O2
Corundum, syn; Al2 O3



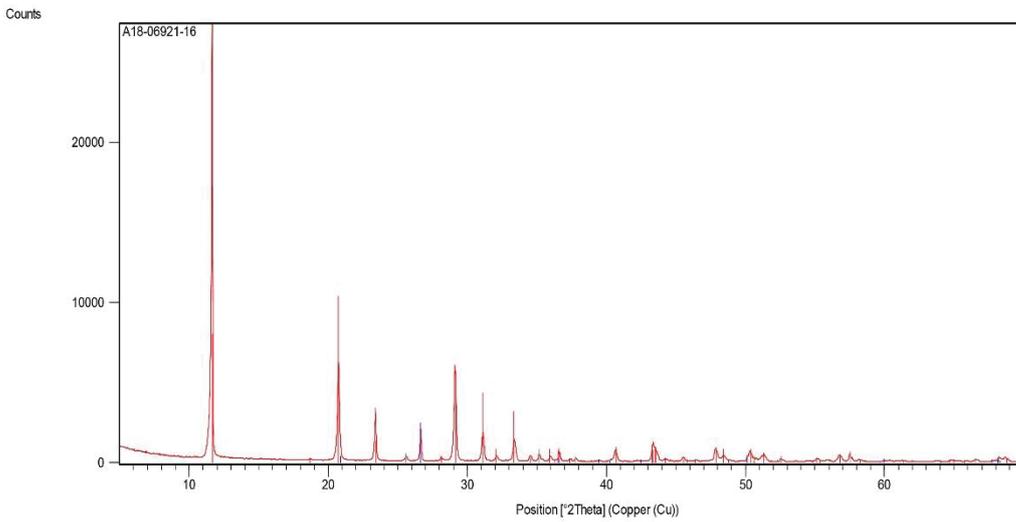
Peak List
Gypsum; Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn; Si O2
Corundum, syn; Al2 O3



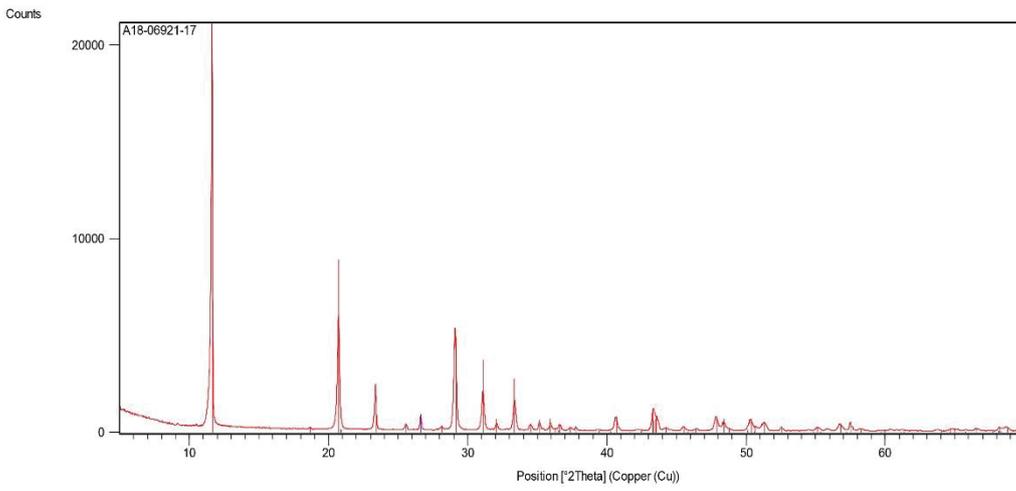
Peak List
Gypsum; Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn; Si O2
Corundum, syn; Al2 O3



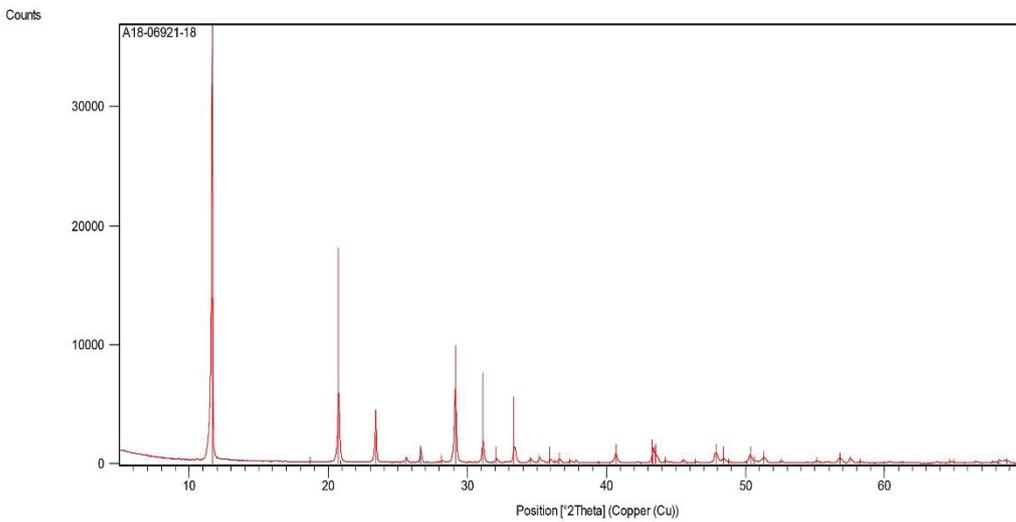
Peak List
Gypsum; Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn; Si O2
Corundum, syn; Al2 O3



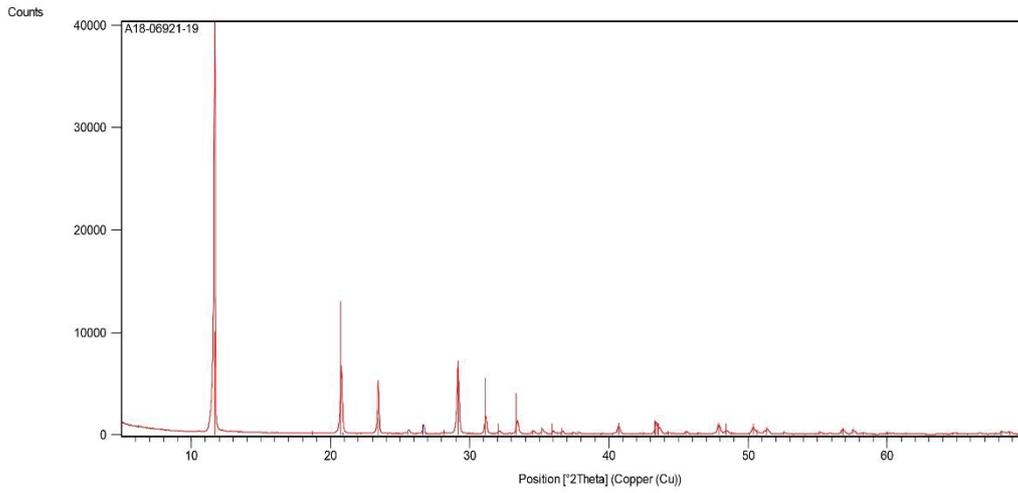
Peak List
Gypsum; Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn; Si O2
Corundum, syn; Al2 O3



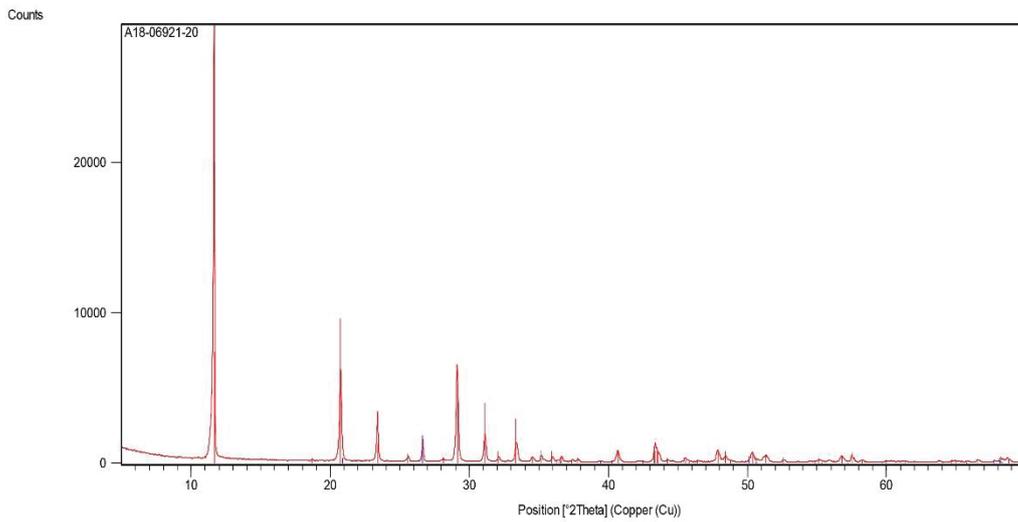
Phase
Gypsum, Ca S O4 2 H2 O
Quartz, syn, Si O2
Corundum, syn, Al2 O3



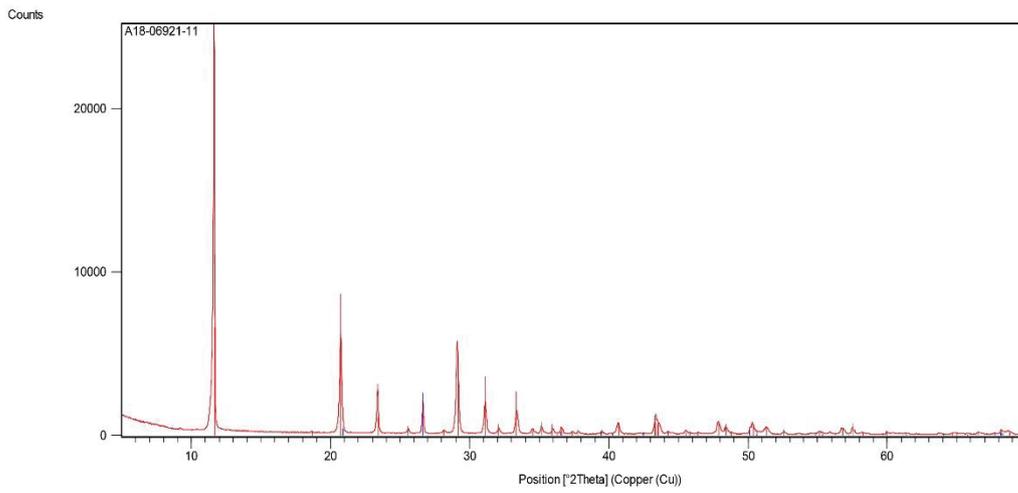
Phase
Gypsum, Ca S O4 2 H2 O
Quartz, syn, Si O2
Corundum, syn, Al2 O3



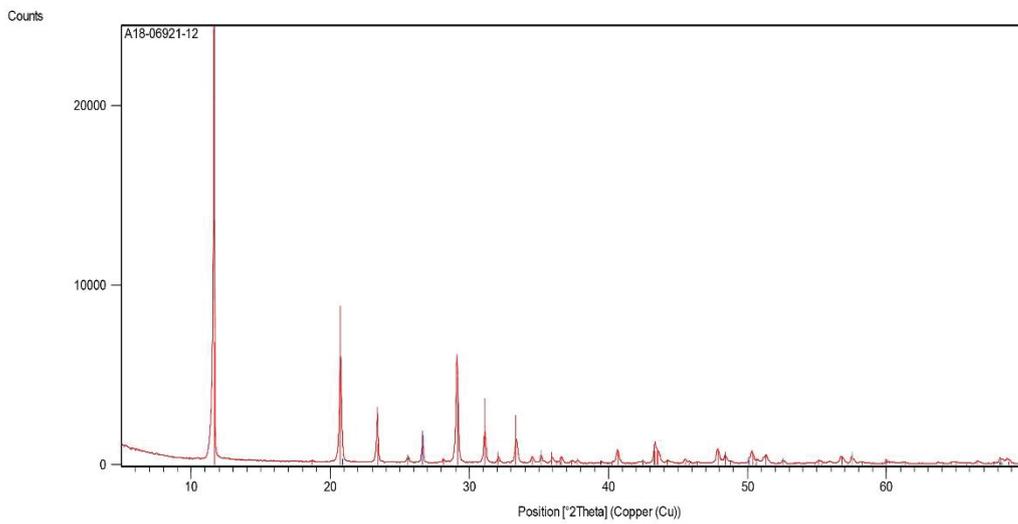
Phase
Gypsum; Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn; Si O2
Corundum, syn; Al2 O3



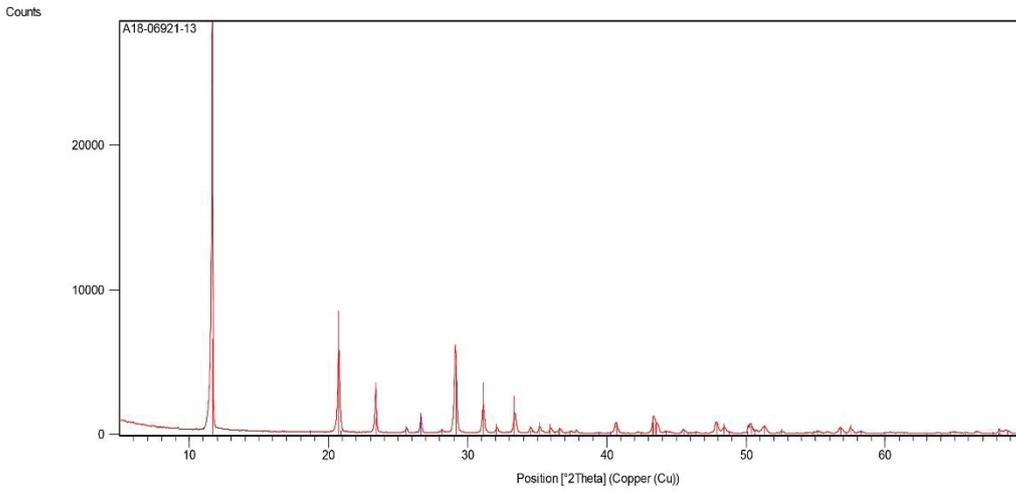
Phase
Gypsum; Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn; Si O2
Corundum, syn; Al2 O3



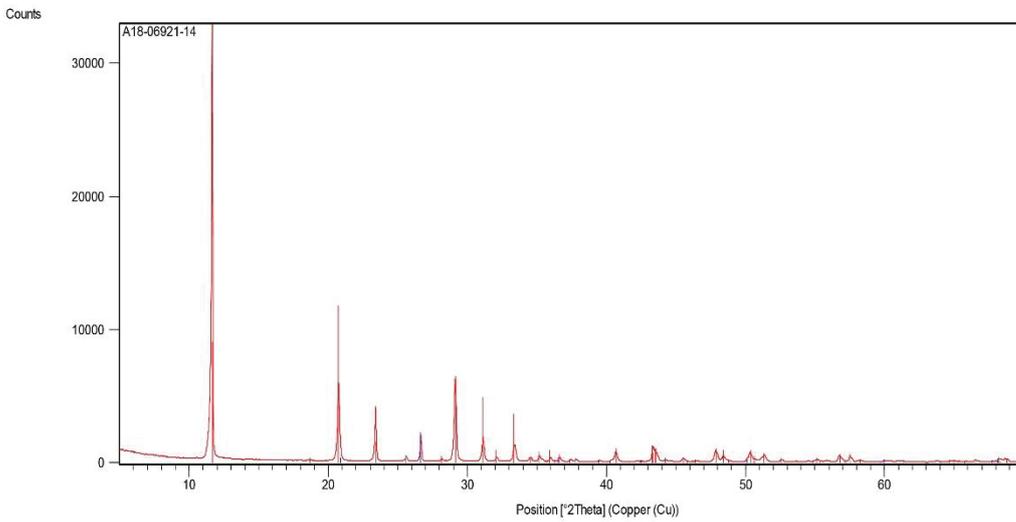
Peak List
Gypsum, Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn, Si O2
Corundum, syn, Al2 O3



Peak List
Gypsum, Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn, Si O2
Corundum, syn, Al2 O3



Phase
Gypsum; Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn; Si O2
Corundum, syn; Al2 O3



Phase
Gypsum; Ca S O4 · 2 H2 O
Quartz, syn; Si O2
Corundum, syn; Al2 O3

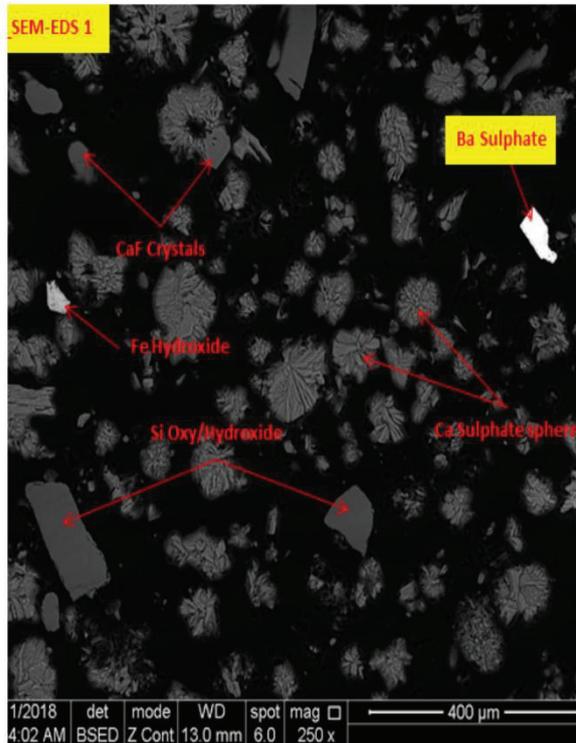
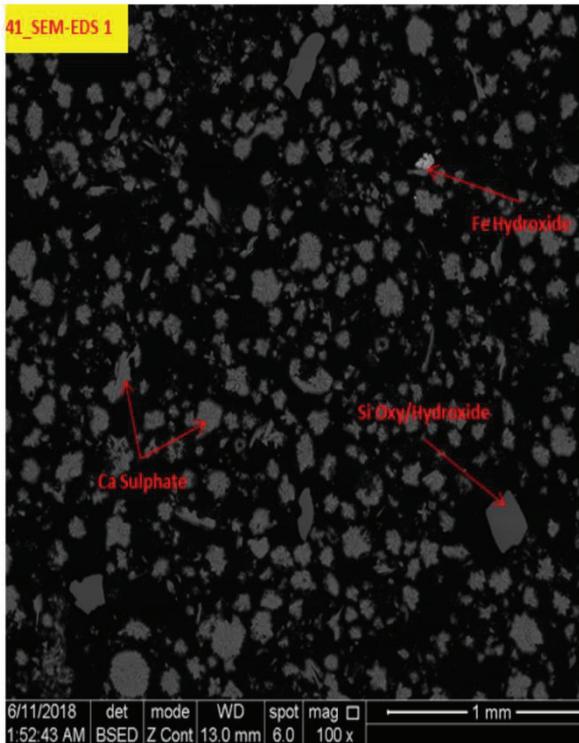
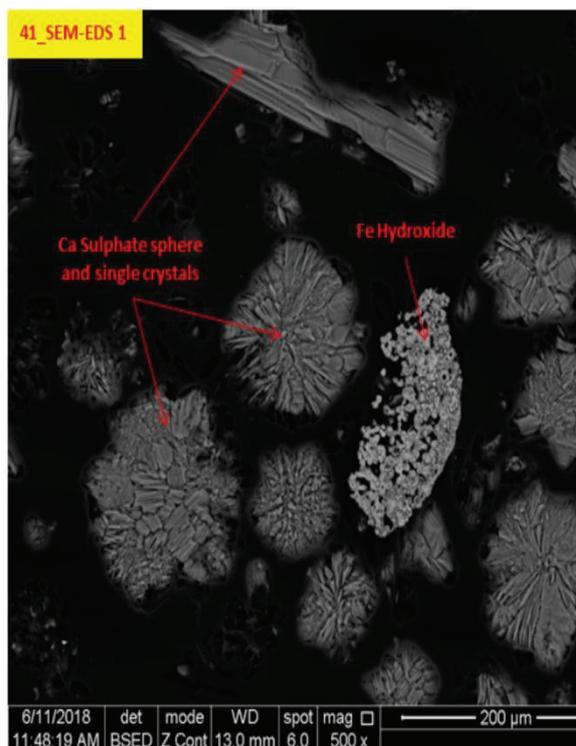
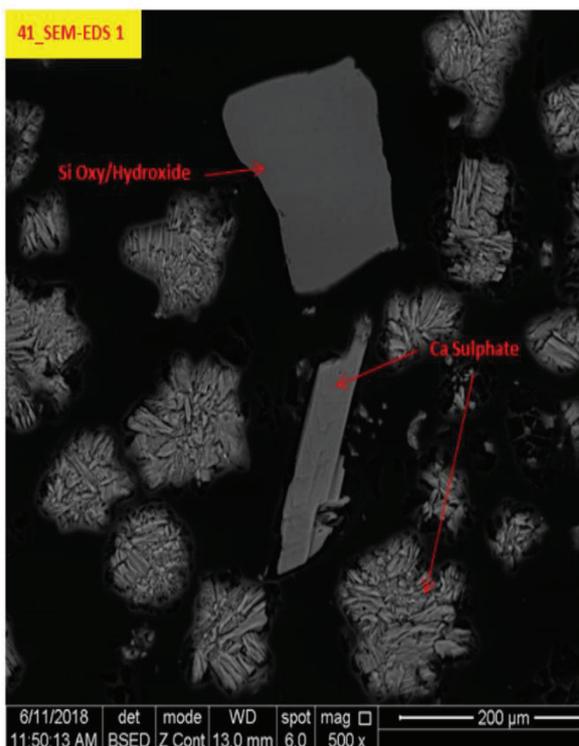
Табела 14. SEM-EDS испитувања на фосфорниот гипс од депонијата на ХИБ-Велес

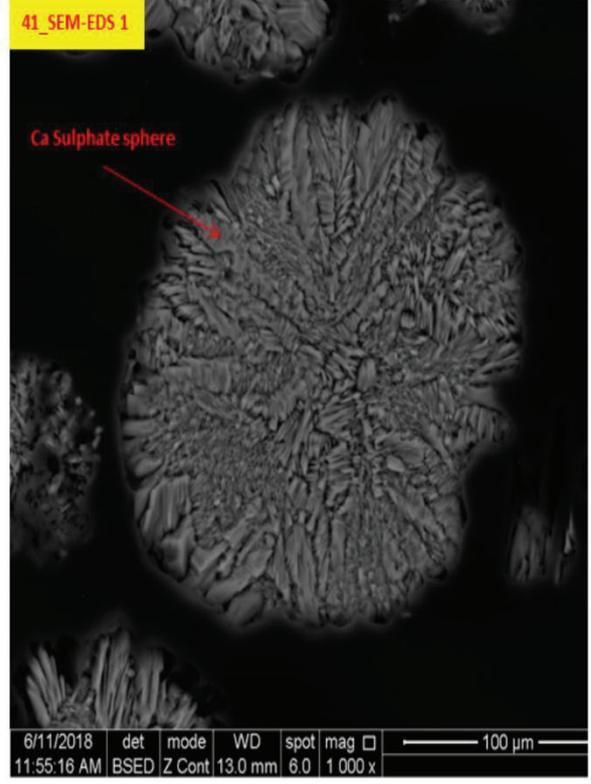
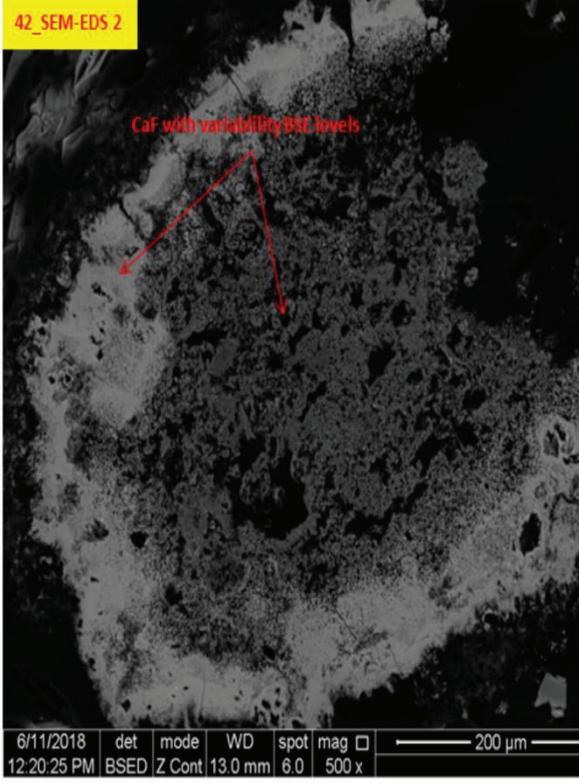
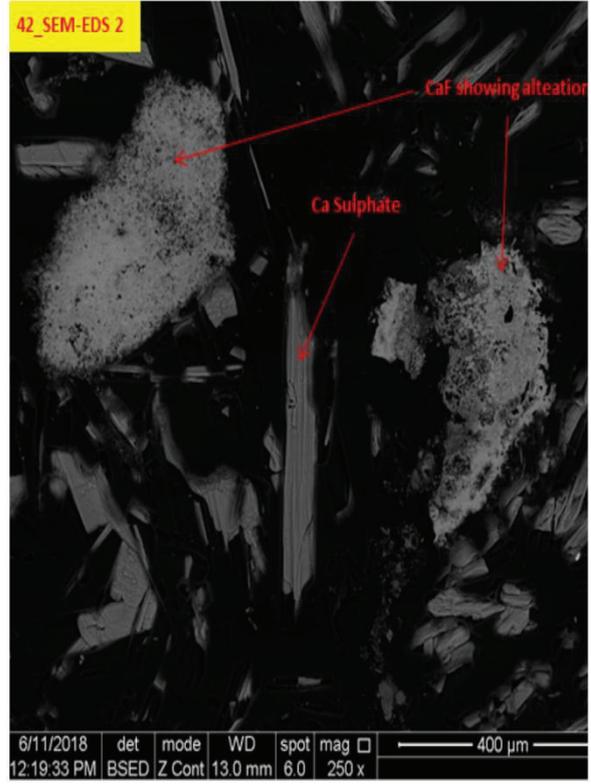
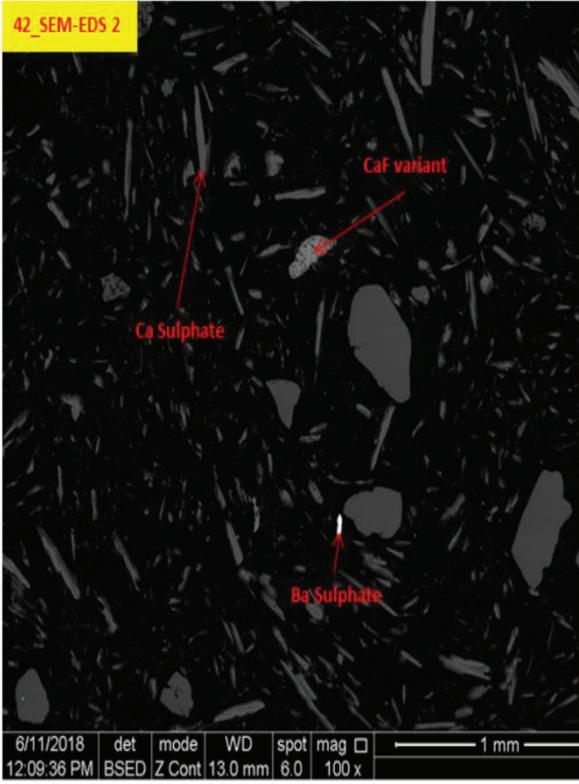
Минерал/фаза/Бр.		SEM-EDS 1	SEM-EDS 2	SEM-EDS 3	SEM-EDS 4	SEM-EDS 5
Сулфат	Са сулфат	Major	Major	Major	Major	Major
	Ва сулфат	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
	Sr сулфат	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Trace
Силикат	Кварц	Minor	Major	Major	Major	Major
	Мика	n.d.	Trace	n.d.	n.d.	n.d.
	Циркон	n.d.	n.d.	n.d.	Trace	n.d.
Други	Са флуорид	Trace	Minor	Minor	Minor	Trace
	FeTi оксид	n.d.	Trace	n.d.	n.d.	n.d.
	Fe хидроксид	Trace	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

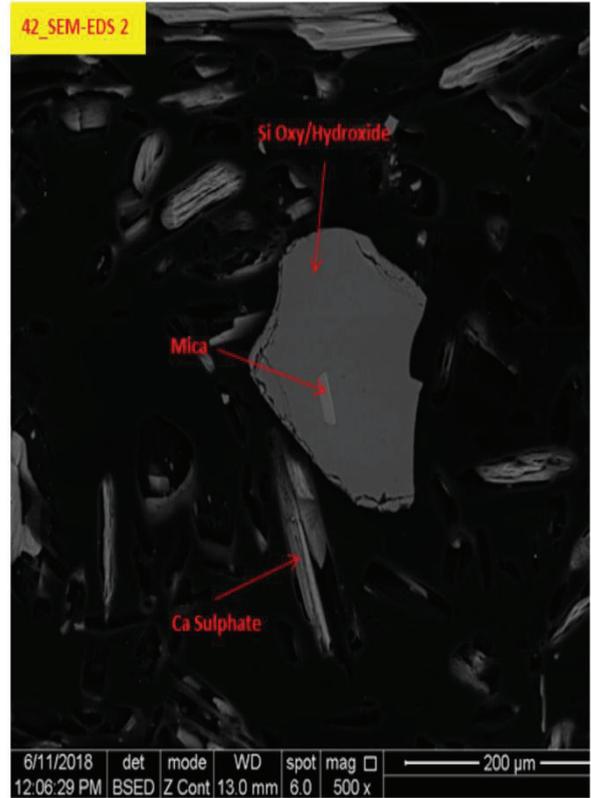
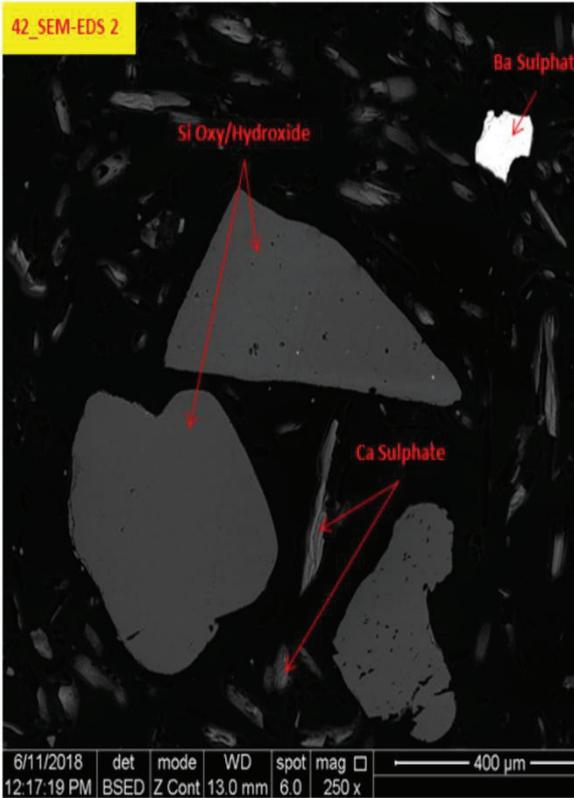
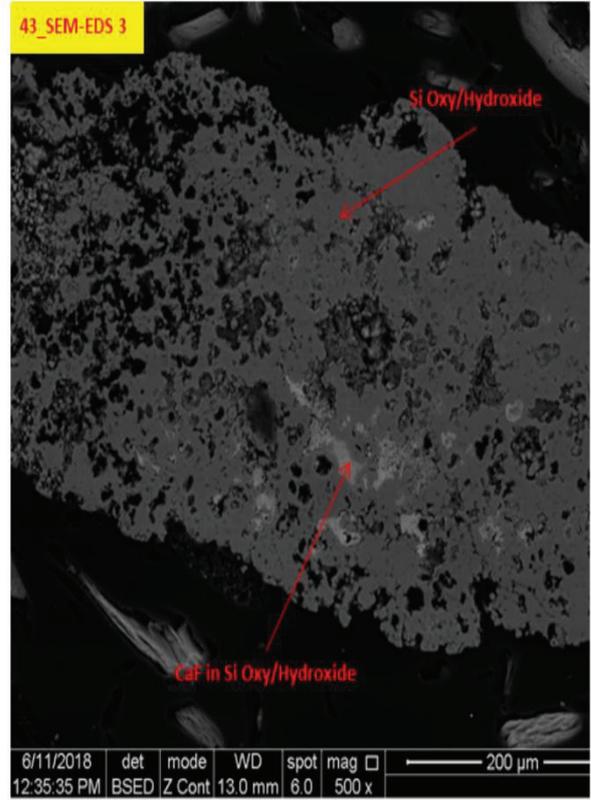
Испитувањата на минералошкиот состав кој се направени со примена на SEM-EDS техниката го покажуваат присуството на следните минерални фази (Табела 14): Са сулфат, Ва сулфат, Sr сулфат, кварц, мика, циркон, флуорит, FeTi оксид и Fe хидроксид.

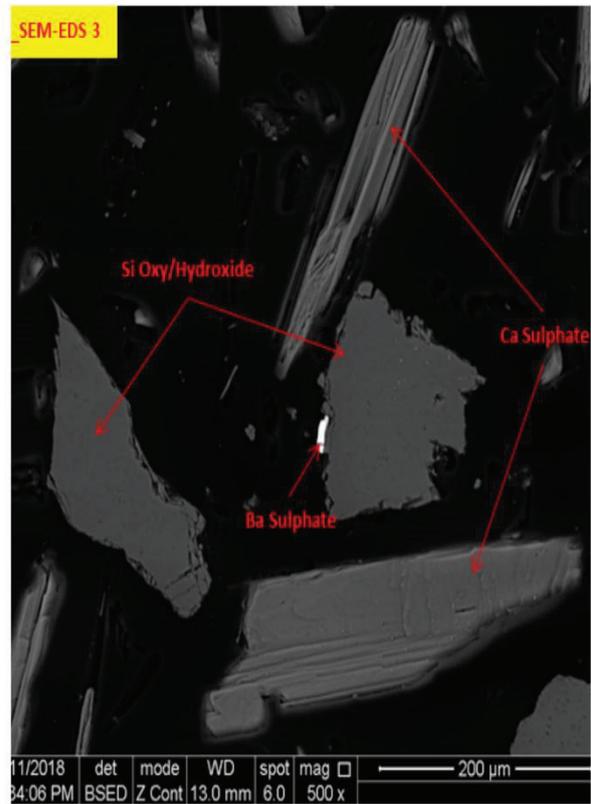
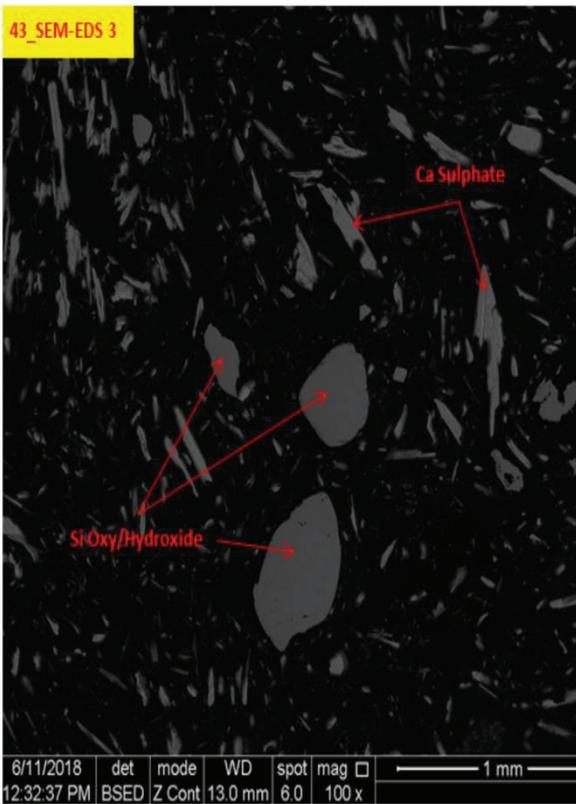
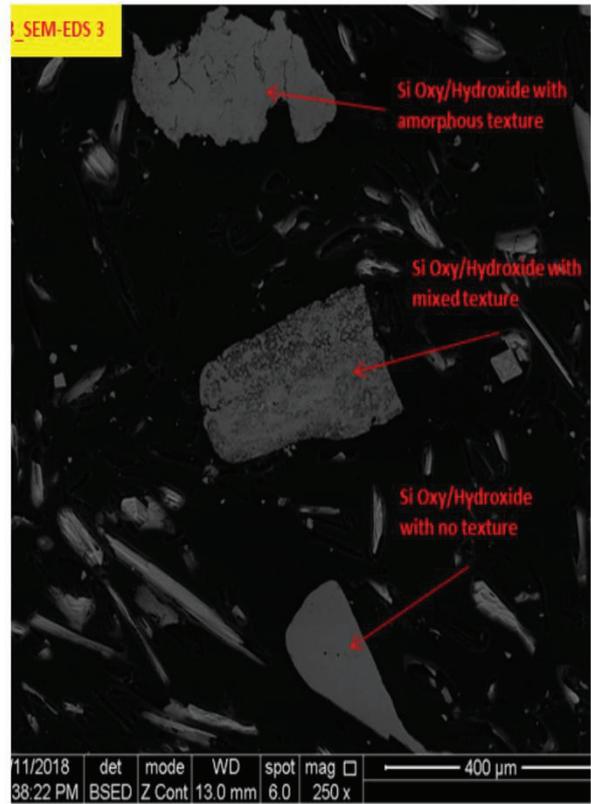
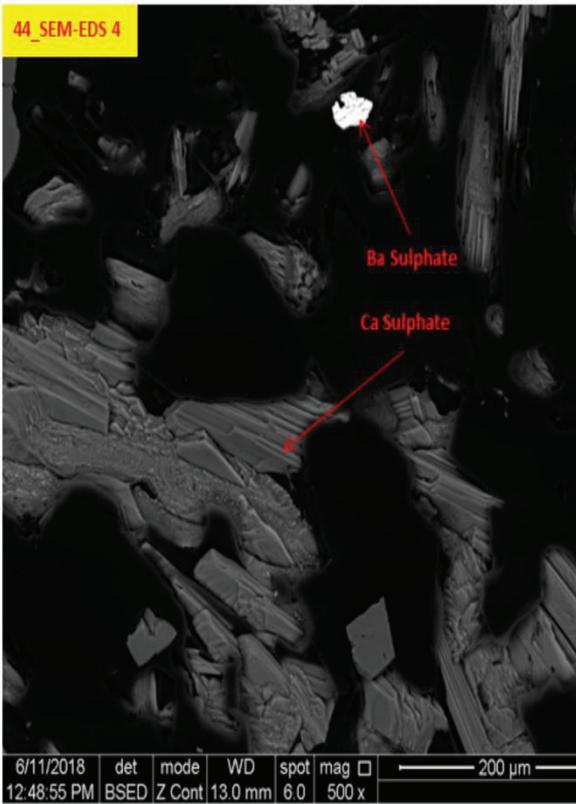
Морфолошките облици на присутните минерални фази се прикажани на Табела 15.

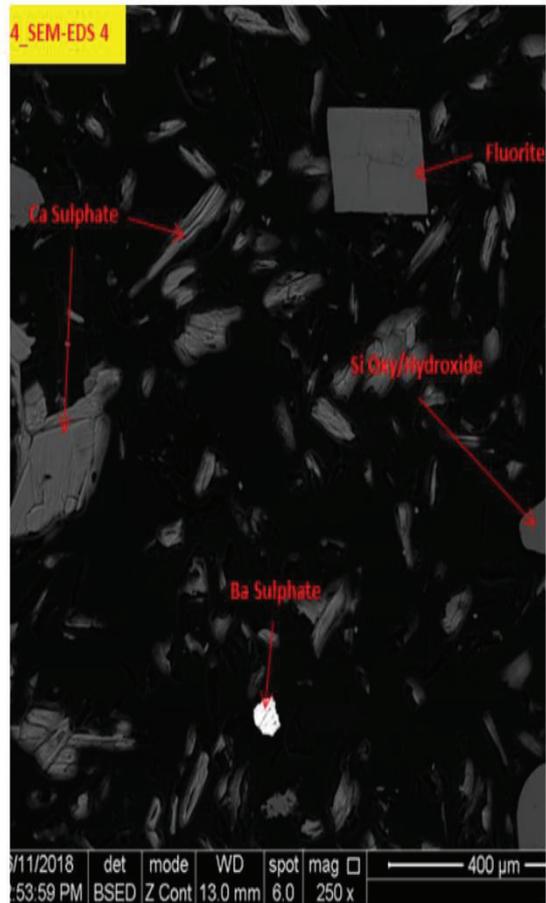
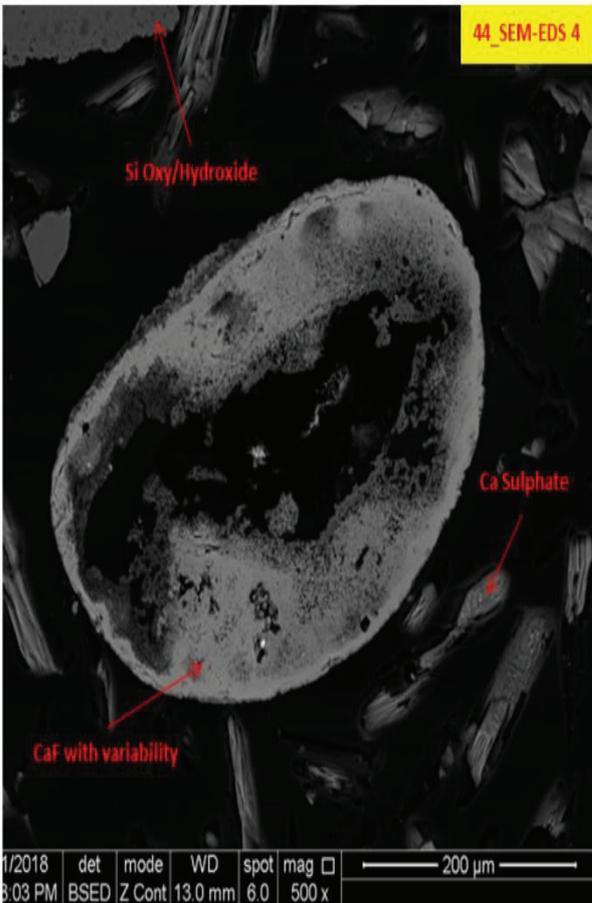
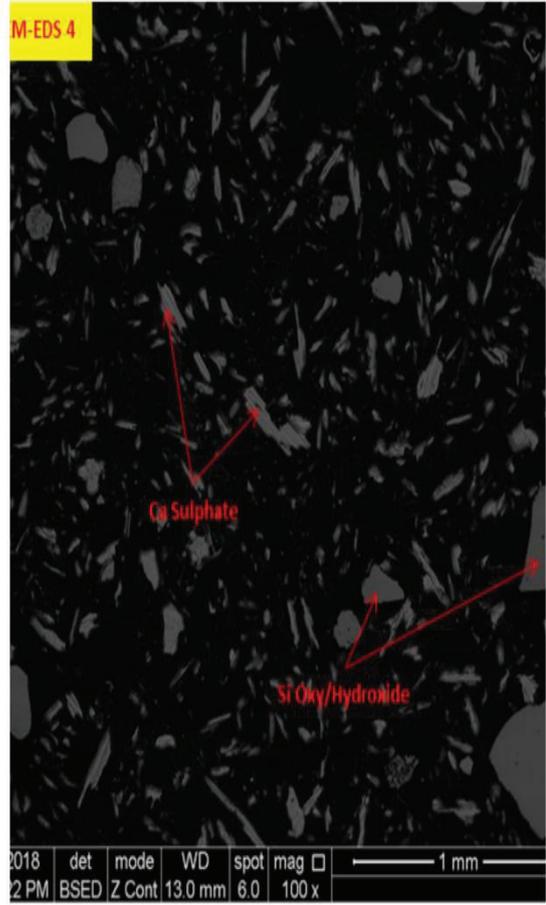
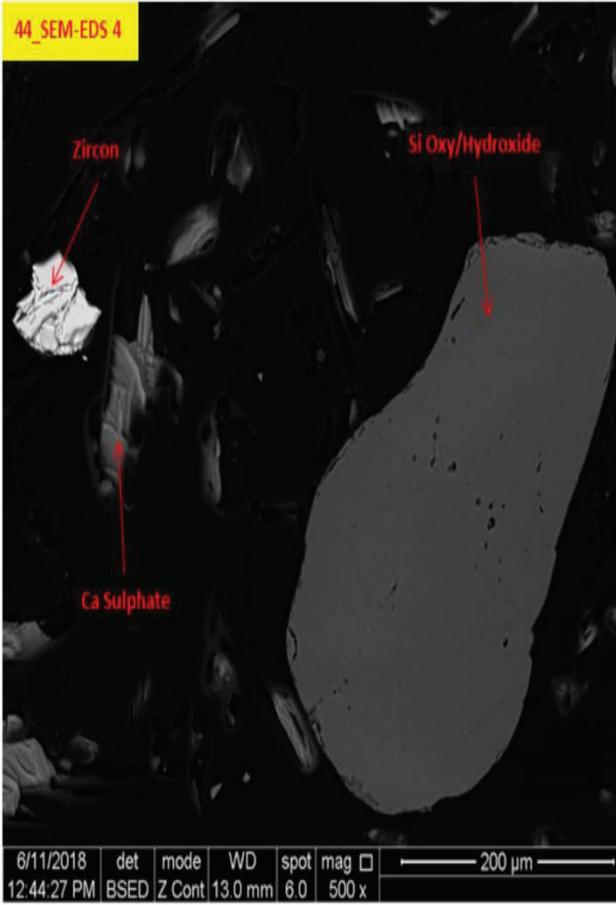
Табела 15: Морфолошки облици на присутните минерали во фосфорниот гипс (SEM-EDS)

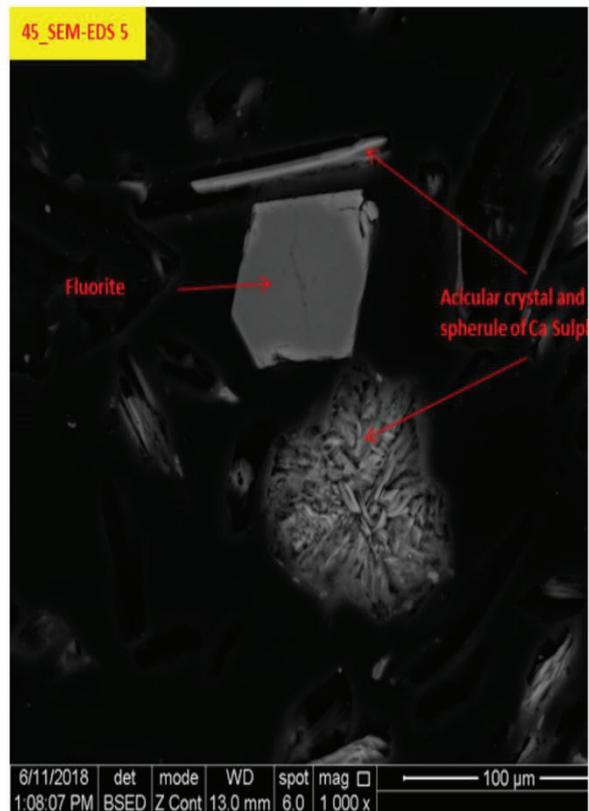
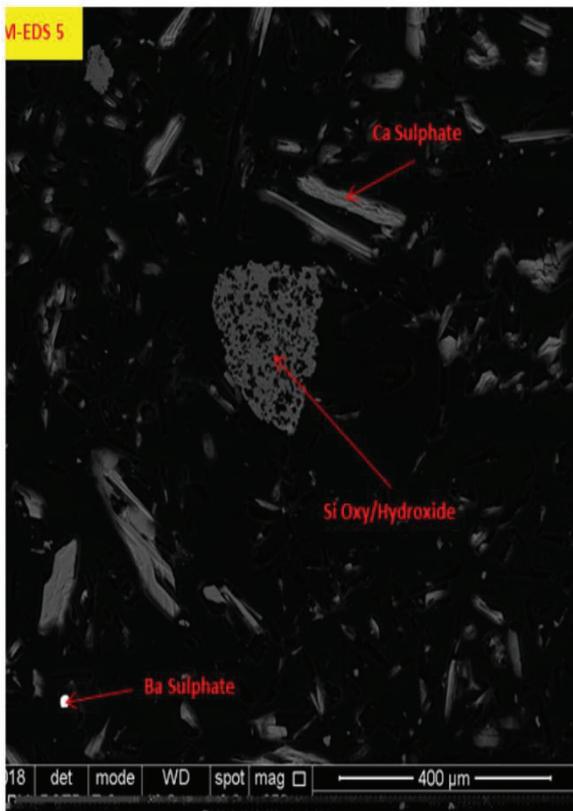
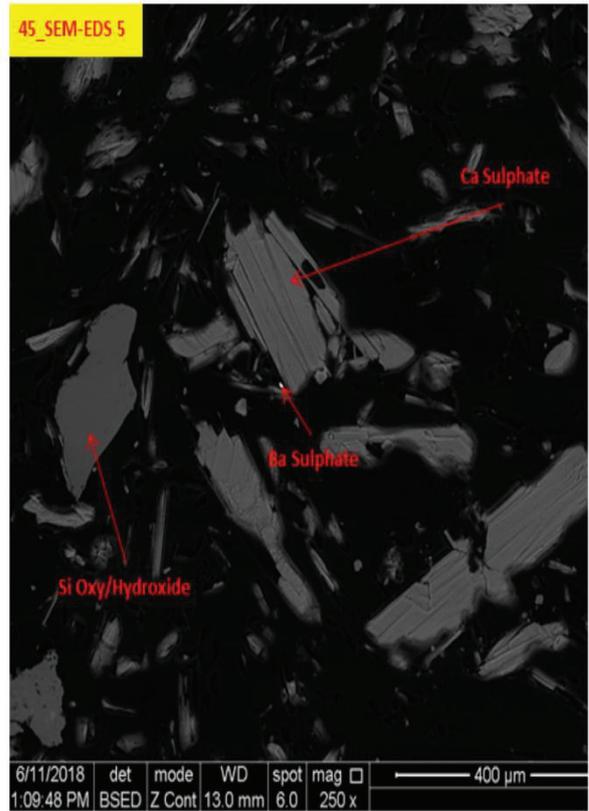
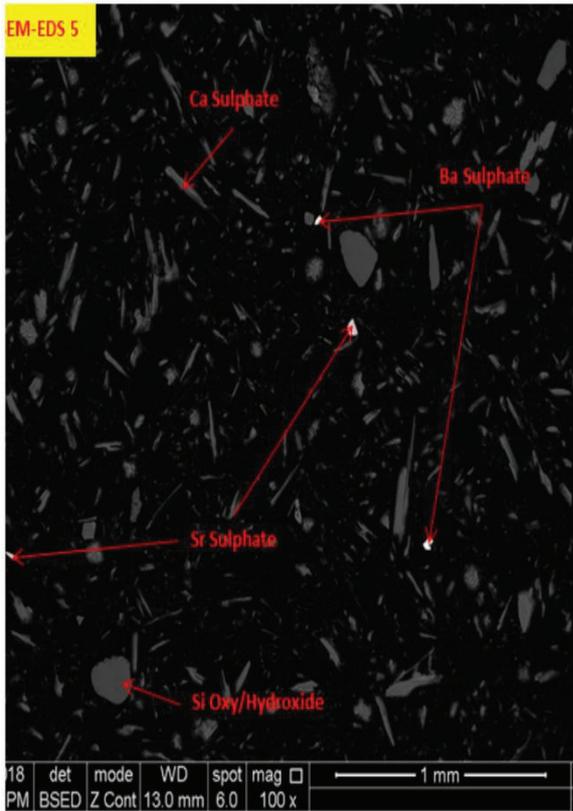




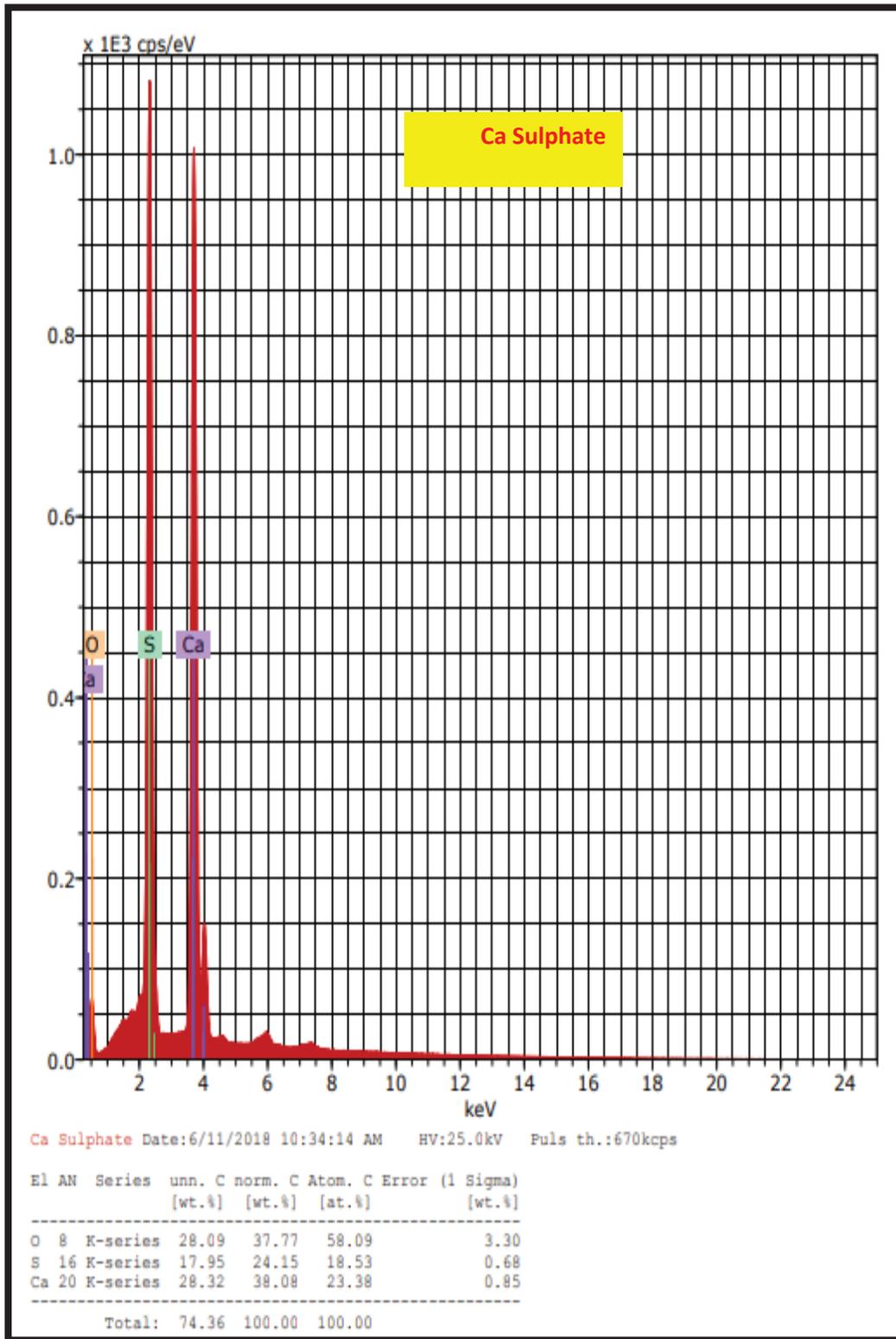




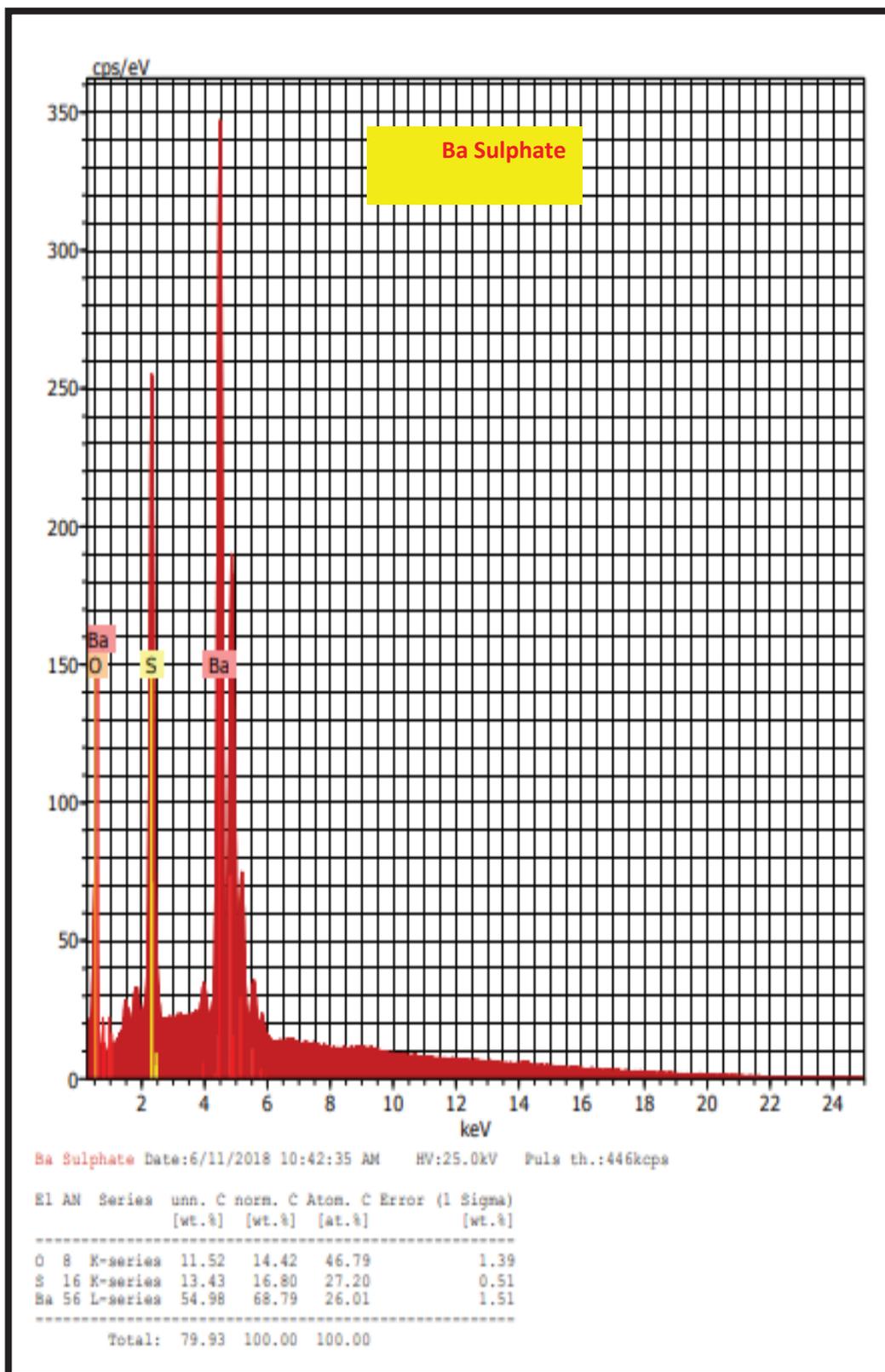




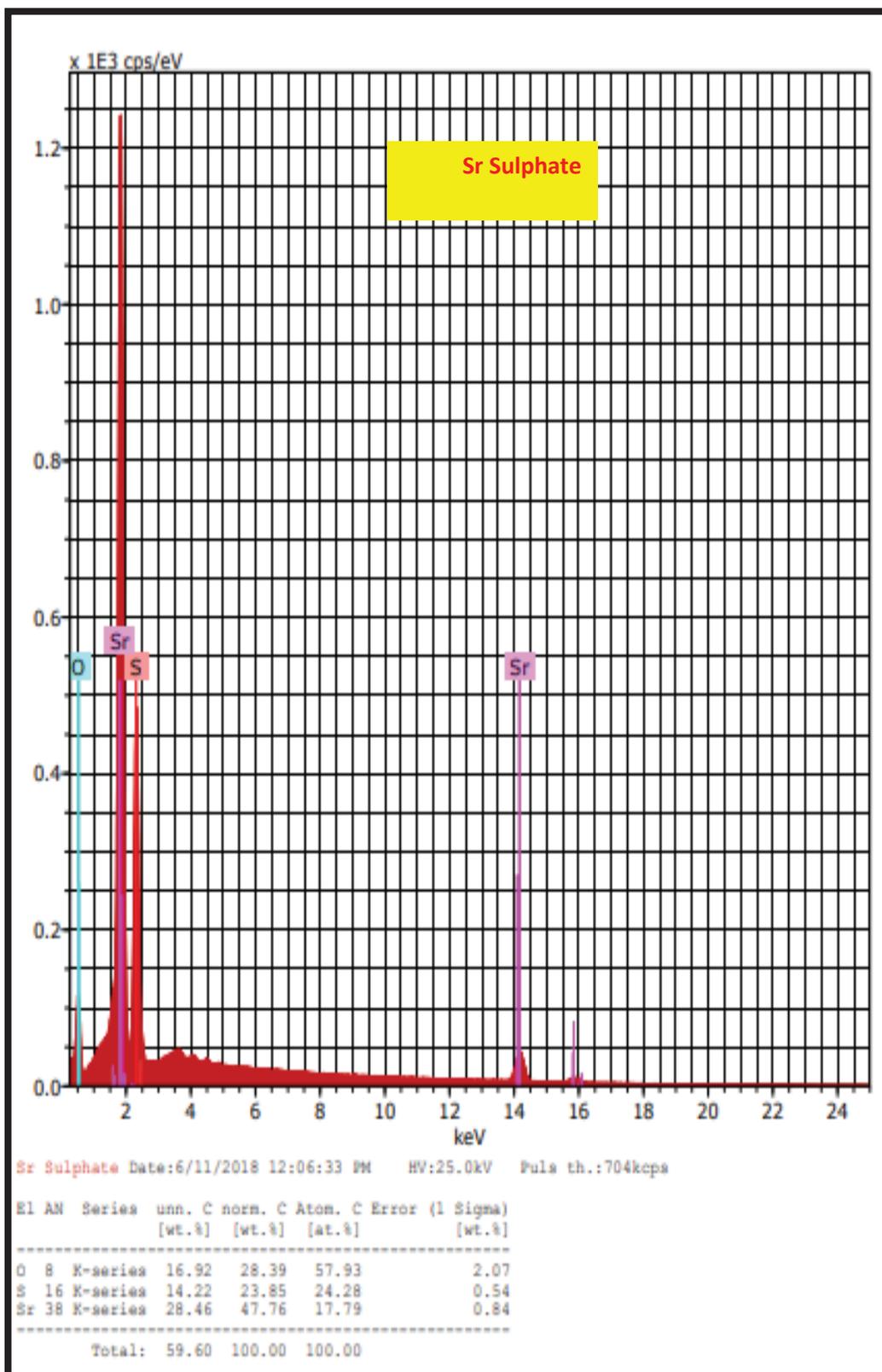
Хемискиот состав на минералните фази Са-сулфат (Сл.9), Ва-сулфат (Сл.10), Sr-сулфат (Сл.11), Флуорит (Сл.12, Сл.13 и Сл.14) е определен со примена на SEM-EDS техниката.



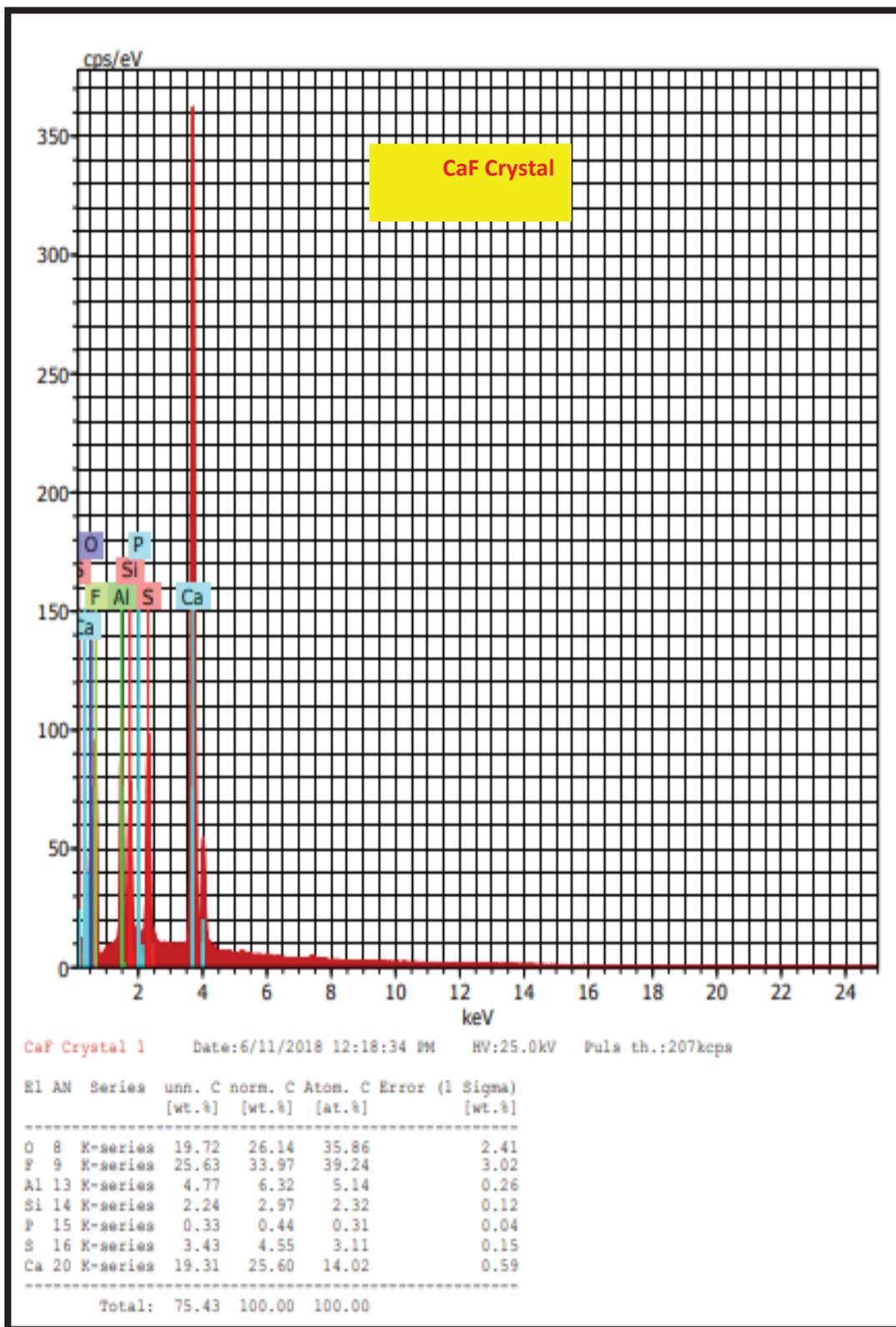
Сл 9. Хемиски состав на Ca-sulfatot odreden so SEM-EDS



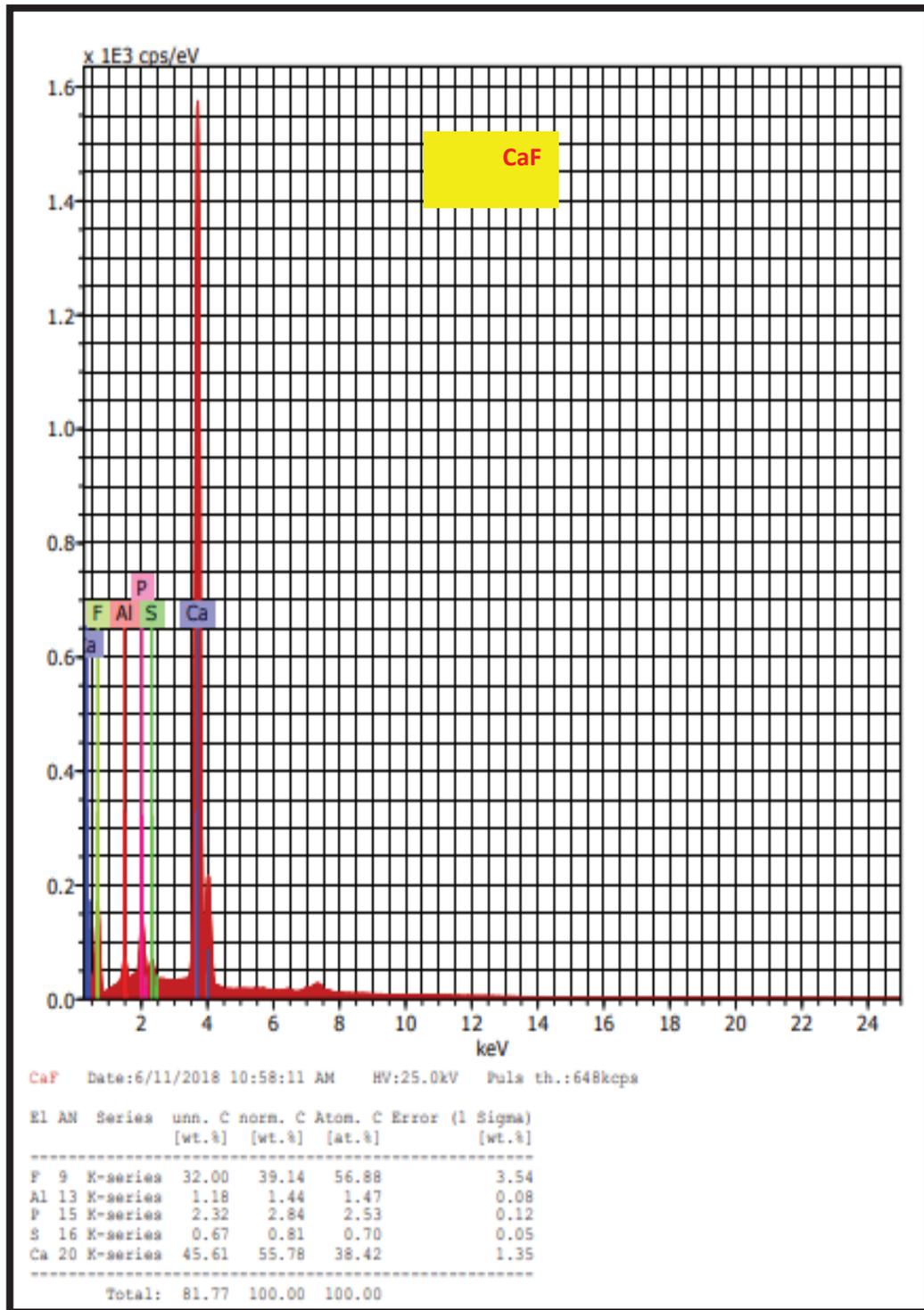
Сл.10. Хемиски состав на Ва-сулфат одреден со СЕМ-ЕДС



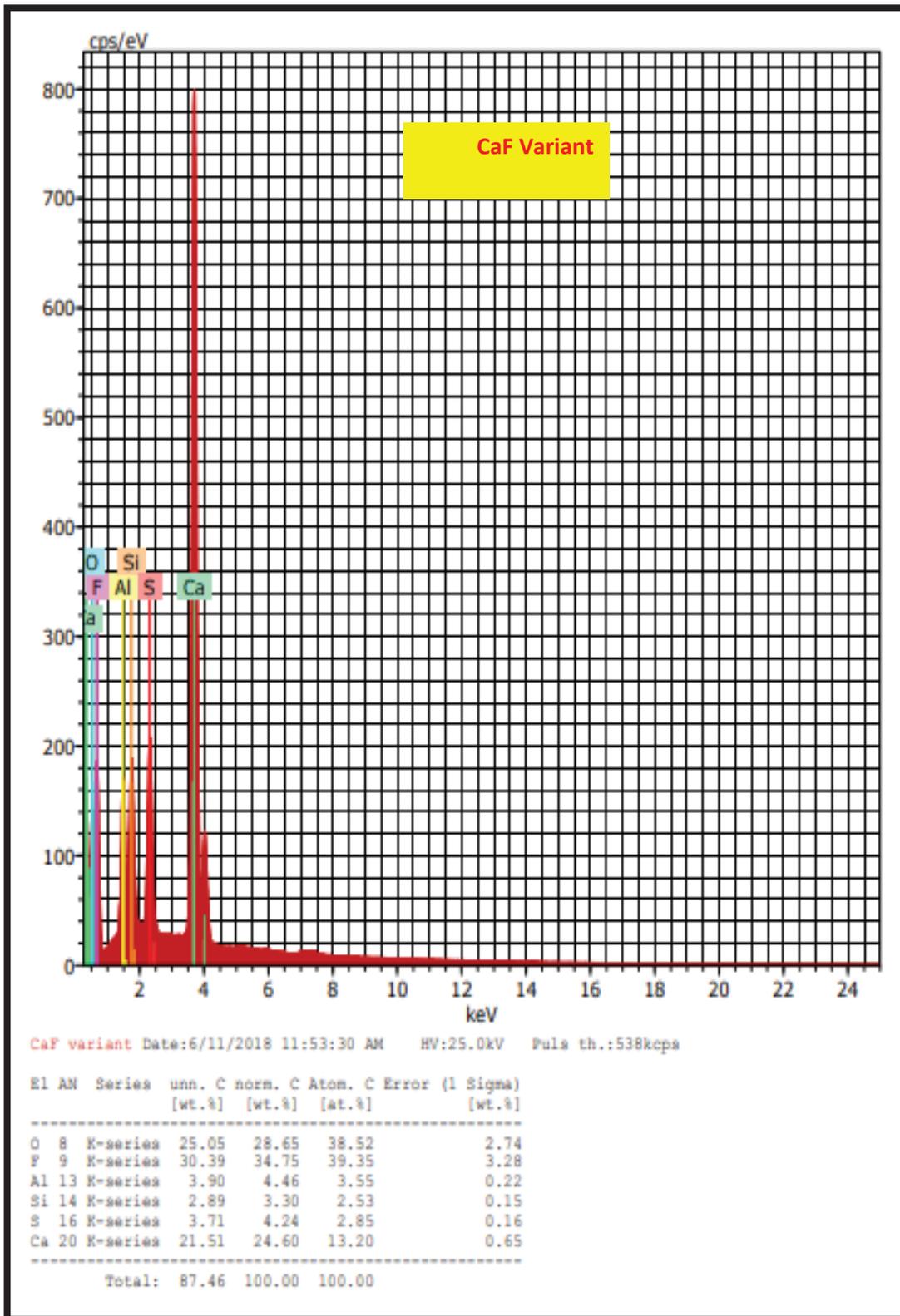
Сл.11. Хемиски состав на Sr-сулфат одреден со СЕМ-ЕДС



Сл.12. Хемиски состав на CaF одреден со СЕМ-ЕДС



Сл.13. Хемиски состав на CaF одреден со СЕМ-ЕДС



Сл.14. Хемиски состав на CaF одреден со СЕМ-ЕДС

Од направените испитувања на фазниот минерален состав на фосфорниот гипс со SEM-EDS методата е утврдено присуство на три сулфатни фази и тоа: гипс/анхидрит, применет барит и променет целестин и тоа двата облика и аморфен и кристален.

V.3. Радиохемиски испитувања

Радиохемиските испитувања на примероците од фосфорниот гипс се направени во лабораториите на Actlab, Ontario, Kanada со примена на специфичните методи за оваа намена (кои се прикажани во поглавјето Методологија на работа) и добиените резултати се прикажани во Табела 16.

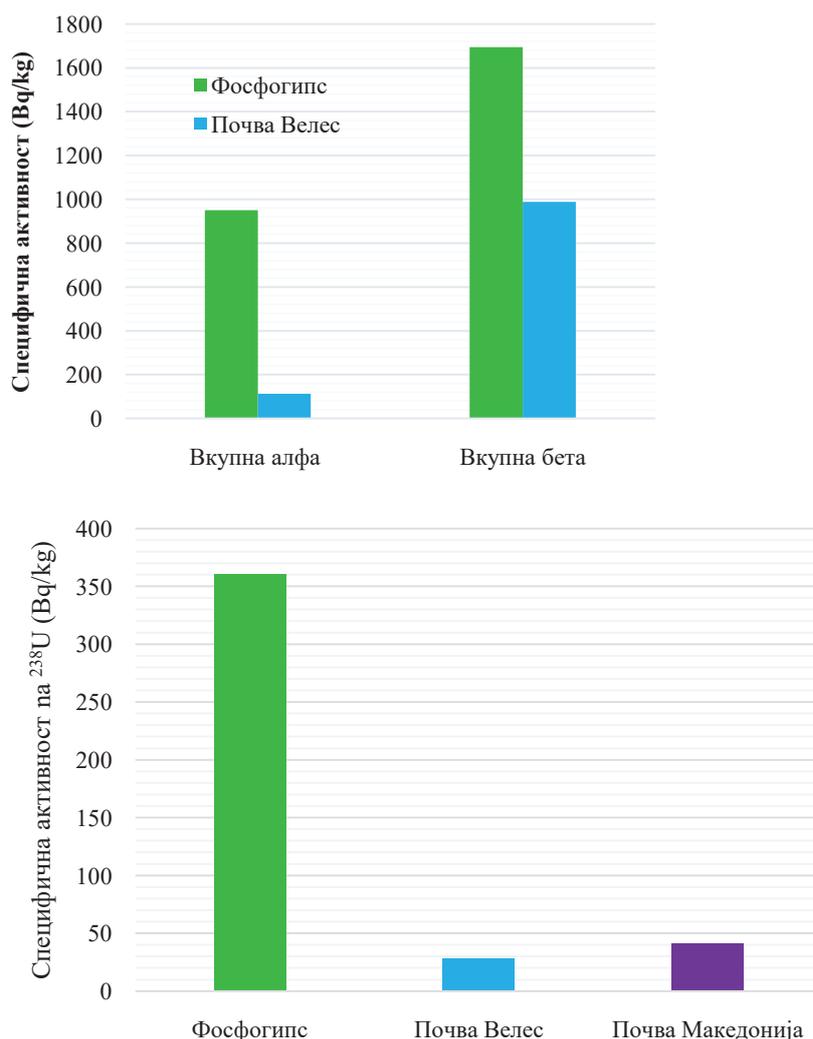
Табела 16: Резултати од радиохемиските мерењата и основната дескриптивна статистика на 5-те примероци од фосфатен гипс

Примерок бр.	Вкупна α Bq/kg	Вкупна β , Bq/kg	^{40}K , Bq/kg	^{232}Th , Bq/kg	^{238}U , Bq/kg	^{226}Ra , Bq/kg
1	1090	1610			300	200
2	980	1740			400	300
3	980	1980			400	400
4	820	1380			300	200
5	880	1760			400	300
Аритметичка средна	950	1694	<1000	<10	360	280
Минимална	820	1380			300	200
Максимална	1090	1980			400	400
Стандардна девијација	104	220			55	84
Коефициент на варијација	11%	13%			15%	30%

Резултатите укажуваат дека во сите примероци беа измерени вкупните алфа и бета активности и дека тие главно потекнуваат од изотопите од низата на ^{238}U . Специфичните активности на ^{40}K и изотопите од низата на ^{232}Th беа под нивото на детекција. Варијациите меѓу вкупните алфа и бета активностите како и активностите на ^{238}U во петте примероци се во интервал од 11% до 15% и се пониски во однос на варијациите на ^{226}R кои се 30%.

Повисоки вредности на измерените специфични активности од природните, беа докажани со нивна споредба со резултатите објавени од претходни студии направени во Република Северна Македонија. Средните вредности на измерените вкупната алфа и бета специфични активности во фосфогипсот се повисоки во однос на соодветните средни активности публикувани за почвите

узоркувани во околина на Велес (Dimovska et al., 2010) (Слика 5). Активностите на ^{238}U се повисоки од вредностите добиени за почвите во Велес (Dimovska et al., 2010) и повисоки во однос на просечните вредности за цела Македонија (Стојановска, 2010), (Сл. 15).



Слика 15. Споредба на резултатите за специфичните активности во фосфогипсот и почвите од Република Македонија

Во литературата се среќаваат голем број на студии во кои била испитувана содржината на радионуклидите во фосфогипсот како и за неговата примена. Главно, како и во оваа студија специфичните активности на ^{232}Th и ^{40}K се пониски од вредностите на радионуклидите од низата на ^{238}U . Од друга страна пак, публикуваните активности на ^{226}Ra се главно повисоки од ^{238}U , што не е случај во нашата студија. На слика 4 се прикажани вредностите на

специфичните активности на ^{226}Ra во фосфогипсот од некој земји споредени со просечната вредност на ^{226}Ra од оваа студија. Вредностите на ^{226}Ra во фосфогипсот од Египет (Khalifa and El-Arabi, 2005), Хрватска (Bituh et al., 2008), Јордан (Zielinski et al., 2011), Словенија (Kobal, 1990), Шпанија (Lopez-Coto et al., 2014), Грција (Parageorgiou et al., 2016), Србија (Rajković et al., 2002) се повисоки во однос на резултатите од оваа студија.

Согласно со податоците од литературата (на пример: Mesic et al., 2016; Rashad, 2017; Campos et., al, 2017; Saadaoui et., al, 2017) понатамошната примена на фосфогипсот во градежништвото и во земјоделието, не е исклучена.

VII. ВЛИЈАНИЕ ВРЗ ЖИВОТНАТА СРЕДИНА

Дефинирањето на влијанието на депонијата за фосфорен гипс Згрополци (ХИВ-ВЕЛЕС) врз животната средина преставува една од истражувачките тези кои се поставени за решавање во оваа докторска дисертација. Самата депонија е класифицирана како жешка точка (hot spot) во однос на нејзиното влијание врз околината, поради несредените кисели отпадни води и депонијата за гипс, која се користела од почетокот на работењето на фабриката во 1979 година до нејзиното затворање во 2003 година. На депонијата за фосфорен гипс се наоѓаат 3,7 милиони тони гипс и се простира на 70.000 m². Депонијата за гипс е сместена на околу 1,5 километри југозападно од фабричкиот комплекс, во мала долина меѓу ридови.

Депонијата за гипс била полнета преку цевковод, при што се пренесувале цврстите отпадни материи во облик на фосфорногипсена суспензија. Во непосредна близина на самата депонија тече реката Вардар така што проблемите со процедувањето на дождовниците преку депонијата на фосфорениот гипс остануваат како прашање.

Самото влијание на депонијата врз животната средина е истражувано преку анализа на две важни еколошки проблеми и тоа:

1. Мерење на содржината на радон во воздухот на самата депонија во реално време и,
2. Влијанието на фосфорниот гипс врз спомениците на културата во археолошкиот локалитет Стоби а преку мониторинг на амбиенталниот воздух и одредување на карактерот на ПМ-10 честичките.

VI.1. Одредување на содржината на радон во воздухот на депонијата на ХИВ-Велес

Радиоактивните елементи во природата се присутни во широк опсег на концентрации во сите карпи, почви и води. Застапеноста и дистрибуцијата на радионуклиди во воздухот првенствено е предмет на локалната геологија и хемискиот состав на карпите и водите. Меѓу тешките радиоактивни елементи, најчести се ²³⁸U и ²³²Th, кои продуцираат други радиоактивни изотопи, како што се радиумот и радонот. Иако во нашите средини луѓето и институциите сеуште

не се доволно запознаени со здравствените проблеми кои може да ги предизвика гасот радон, тоа не ја намалува потребата за негов мониторинг во водите, воздухот и почвите. Радонот има период на полураспад од 3,8 дена, што значи дека во овој временски период просечно една половина од даденото количество на атоми на радон ќе се распадне. Ова му дава доволно време по формирањето да се дистрибуира од земјата и да патува на значителни растојанија низ атмосферата. Затоа може да придонесе за присуството на радон во околината далеку од одлагалиштето на фосфогипс. Не постои фактор на концентрација за радон околу одлагалишта на фосфогипс. Вообичаено дифузијата и конвекцијата (ветер) го отстрануваат евентуалното поголемо натрупување/концентрирање на радон близу до одлагалиштата на фосфогипс (FDHBRC and EPCNCAMD, 2011). Ако се имаат во предвид и фактот дека радонот во Светски рамки е втор причинител на карцином на белите дробови веднаш после активното пушење, како и чест причинител на карцином на стомакот, кои некако сами по себе наложија потреба за евидентирање на моменталната состојба со радонот во воздухот на просторот на одлагалиштето на фосфогипс кај месноста Згрполци. На една ваква потреба упатува и фактот дека радонот припаѓа на групата на инертни гасови, што значи дека многу тешко стапува во хемиски врска со други елементи, а пред се станува збор за радиоактивен гас, што го прави фактор кој има штетно влијание врз здравјето на населението. Во контекст на погоре искажаното се потенцираат и основните цели на овие мерења кои се однесуваат на одредба/анализа на концентрациите на радонот во амбиенталниот воздух на одлагалиштето на фосфогипс, кај Згрполци.

Користени инструменти и методи на одредба на ^{222}Rn во воздухот во одлагалиштето на фосфогипс, Згрполци

Мерењето на присуството на радонот (Rn^{222}) во воздухот на 5 локации кои ја покриваат севкупната површина ($\sim 28545 \text{ m}^2$) на одлагалиштето на фосфогипс кај локалноста Згрполци, а истите се позиционирани во таканаречен цик-цак распоред (Слика 16).



Сл. 16. Точки на опробувања на концентрациите на радон во воздухот на локалноста на одлагалиштето на фосфогипс, Згрполци

Самите анализи на концентрациите на радонот во воздухот се е изведено на висина од 0.5 m од тлото (одложениот материјал) со употреба на AlphaGUARD DF2000 професионален монитор на радон (Слика 17 за мулти-параметарски анализи со гасно непропустна комора за пулсирачка јонизација (0,6 l).



а)



б)



в)



г)



д)

Сл. 17. Локации на анализа на концентрацијата на радонот во воздухот на одлагалиштето на фосфогипс, Згрполци
а) Локација 1; б) Локација 2; в) Локација 3; г) Локација 4; д) Локација 5

Опсегот на мерење на радонот изнесува од $\min 2$ до $\max 2\,000\,000$ Bq/m^3 Rn^{222} . Осетливоста за радон изнесува: 1 срт при 20 Bq/m^3 ($0,5$ pCi/l). Осетливоста за одредба на радон во однос на торон: радон минимум 1 срт при

60 Bq/m³ (1,6 pCi/l); торон (1 l/min) минимум 1 cpm при 200 Bq/m³ (5,5 pCi/l) и торон (2 l/min) минимум 1 cpm при 140 Bq/m³ (3,8 pCi/l).

Резултати од мерењата на концентрација на радонот во воздухот во одлагалиштето

Мерењата на концентрацијата на радонот во амбиенталниот воздух во областа од интерес, а како што веќе е споменато, беа проследени со детекција на алфа-честички во јонизирачка комора при проток/циркулација на воздухот во системот. Резултатите од мерењата на концентрацијата на радонот (во Bq/m³) во воздухот при мерењата се дадена во Табела 17.

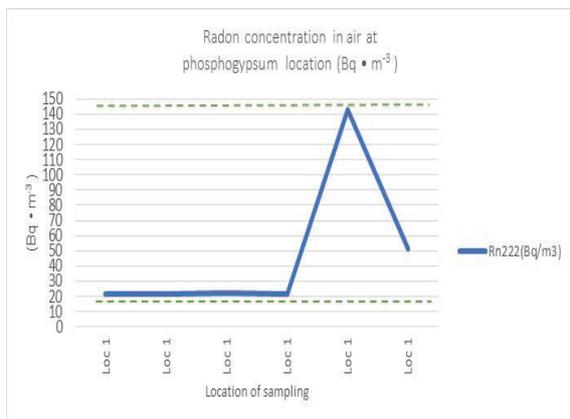
Табела 17. Мерења на концентрацијата на радонот во амбиенталниот воздух на просторот на одлагалиштето на фосфогипс во локалноста Згрполци (Bq•m⁻³)

	Време на мерење, ден/час	²²² Rn (Bq/m)	Воздушен притисок, mbar	Рел. влажност, %	Температура, °C
Loc 1	18.6.2020 07:52	21,77	985,37	64,23	25,76
Loc 1	18.6.2020 07:53	21,92	985,35	65,00	25,82
Loc 1	18.6.2020 07:58	22,36	985,26	70,58	26,10
Loc 1	18.6.2020 07:59	21,51	985,25	70,93	26,19
Loc 1	18.6.2020 08:00	143,20	985,22	70,13	26,27
Loc 1	18.6.2020 08:02	51,50	985,23	66,63	26,41
Loc 2	18.6.2020 08:08	21,94	985,56	64,96	27,09
Loc 2	18.6.2020 08:09	21,94	985,56	65,80	27,27
Loc 2	18.6.2020 08:10	50,78	985,52	69,21	27,46
Loc 2	18.6.2020 08:13	52,35	985,54	66,29	27,91
Loc 2	18.6.2020 08:14	51,69	985,58	65,70	28,05
Loc 2	18.6.2020 08:15	49,11	985,55	62,86	28,19
Loc 2	18.6.2020 08:16	21,55	985,58	62,51	28,31
Loc 2	18.6.2020 08:18	51,56	985,63	63,02	28,59
Loc 2	18.6.2020	51,65	985,68	59,75	28,93

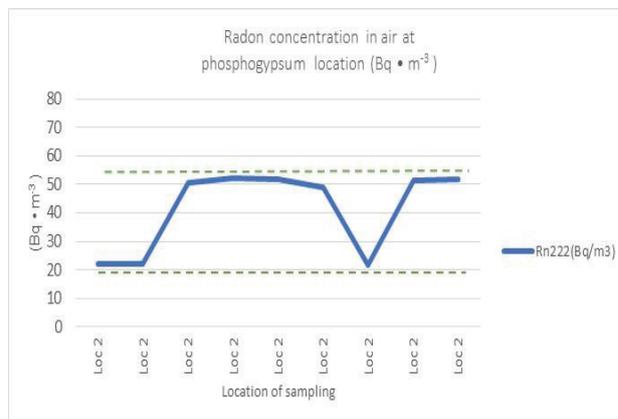
	08:20				
Loc 3	18.6.2020 08:25	21,02	986,54	61,08	29,60
Loc 3	18.6.2020 08:27	21,97	986,62	65,63	29,85
Loc 3	18.6.2020 08:28	21,95	986,63	63,59	30,02
Loc 3	18.6.2020 08:32	22,35	986,69	62,76	30,50
Loc 3	18.6.2020 08:33	22,26	986,68	62,74	30,66
Loc 3	18.6.2020 08:35	52,93	986,72	59,96	30,88
Loc 3	18.6.2020 08:36	22,05	986,73	56,09	30,97
Loc 4	18.6.2020 08:40	50,54	987,03	57,19	31,23
Loc 4	18.6.2020 08:42	21,64	987,03	56,79	31,37
Loc 4	18.6.2020 08:43	21,67	987,01	58,28	31,49
Loc 4	18.6.2020 08:44	21,70	987,01	58,02	31,59
Loc 4	18.6.2020 08:45	90,71	986,98	57,13	31,68
Loc 4	18.6.2020 08:48	21,85	987,00	56,99	32,00
Loc 4	18.6.2020 08:51	52,51	986,95	55,84	32,30
Loc 4	18.6.2020 08:52	51,80	986,93	54,51	32,41
Loc 5	18.6.2020 08:57	22,34	987,71	54,36	32,53
Loc 5	18.6.2020 08:58	52,74	987,68	54,91	32,54
Loc 5	18.6.2020 09:00	21,40	987,67	54,80	32,63
Loc 5	18.6.2020 09:03	22,37	987,67	53,72	32,90
Loc 5	18.6.2020 09:06	21,73	987,64	52,18	33,21
Loc 5	18.6.2020 09:07	53,19	987,67	49,46	33,29
Loc 5	18.6.2020 09:08	22,14	987,62	50,18	33,41
Loc 5	18.6.2020 09:09	22,10	987,63	49,07	33,52
Loc 1-5 stat	Min	21,02	985,22	49,07	25,76
Loc 1-5 stat	Max	143,20	987,71	70,93	33,52
Loc 1-5 stat	Average	37,10	986,47	60,34	29,97
Loc 1-5 stat	Median	22,30	986,68	60,52	30,58

Како што може да се види од Табела 17 погоре опсегот на концентрациите на радонот се движеше од 21,51 до 143,20 Bq/m (средна вредност 47,04 Bq/m³) на локацијата 1, од 21,55 до 52,35 Bq/m³ (средна вредност 41,40 Bq/m³) на локацијата 2, од 21,02 до 52,93 Bq/m³ (средна вредност 26,36 Bq/m³) на локацијата 3, од 21,64 до 90,71 Bq/m³ (средна вредност 41,55 Bq/m³) на локацијата 4, како и од 21,40 до 53,19 Bq/m³ (средна вредност 29,75 Bq/m³) на локацијата 5. Како што може да се види од измерените вредности, опсегот на измерените концентрации на радонот, освен две “урагански вредности”, се движеше во тесни граници со меѓусебни разлики од 30-тина Bq/m³. Ваквата констатација уште повеќе доаѓа до израз ако се земат во предвид збирните вредности за сите 5 локации, при што средната вредност од 37,10 Bq/m³ и медијаната од 22,30 Bq/m³ зборуваат за релативно тесниот опсег на измерени концентрации на радон (Табела 17).

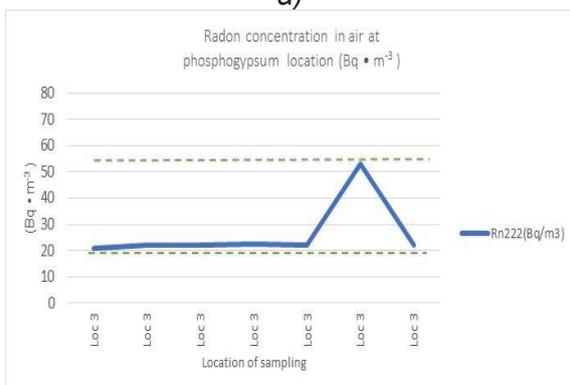
Заради поголема илустративност на извршените мерења на дијаграмот даден на Слика 18, графички се прикажани концентрациите на радонот во амбиенталниот воздух во текот на мерењата, како на секоја локација поодделно (Слика 18а-18д), така и збирно за сите локации со нивните средни вредности (Слика 18ф).



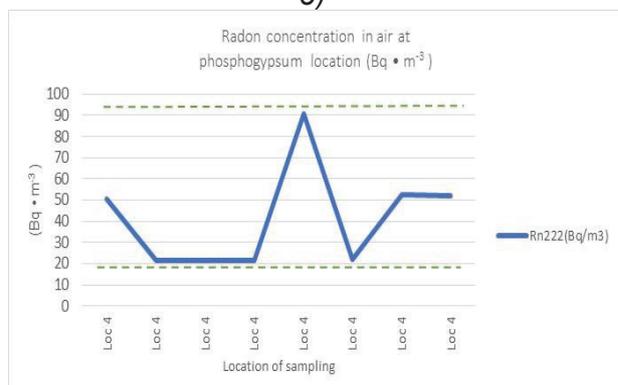
а)



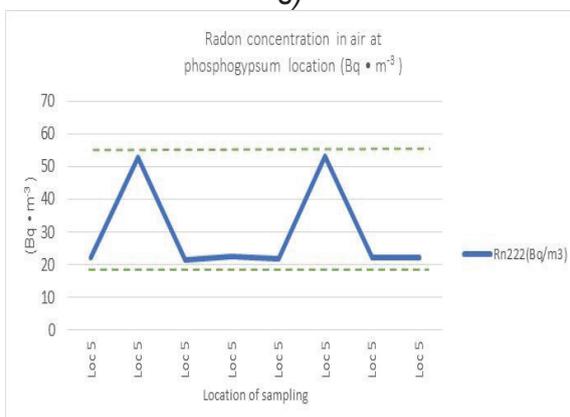
б)



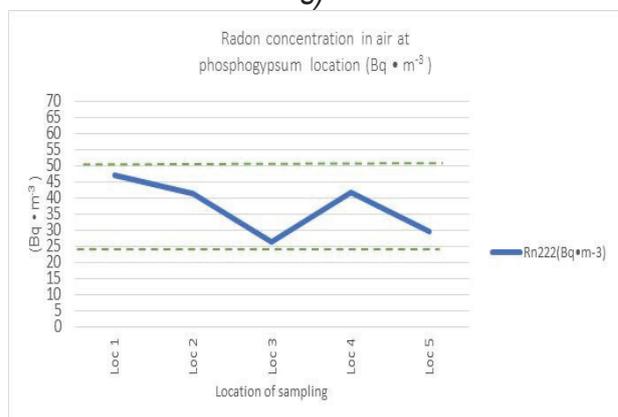
в)



г)



д)



е)

Сл. 18. Дијаграми за текот на мерењата на концентрациите на радонот во амбиенталниот воздух во одлагалиштето на фосфогипс кај локалноста Згрполци (Bq/m^3)

а) Локација 1; б) Локација 2; в) Локација 3; г) Локација 4; д) Локација 5; е) Упресочен приказ на вредностите од мерењата на концентрациите на радонот во сите 5 локации ; испрекинатите линии во зелена боја го даваат опсегот на измерените концентрации на радонот (горна и долна граница)

Врз основа на мерењата и пресметките (Табела 17 и Слика 17), можеме да констатираме дека концентрации на радонот во мерените примероци несомнено укажуваат на воедначеноста на депонираните маси на фосфогипс, постоење на слични услови при мерењата, како што се воздушниот притисок,

влажност на околниот воздух, температура (Табела 17), но и воедначеност на влажноста на материјалот фосфогипс, набиеност на материјалот, големината на зрната, порозноста, дифузионите карактеристики и слични параметри кои имаат свое големо влијание врз концентрациите на радонот во просторот од интерес. Тоа влијание пред сè се манифестира можноста на радонот да се рашири низ материјалот пред да може да го напушти, а неговата брзина на испуштање од материјалот е поврзана со дифузионите карактеристики на истиот. Кога не се постигнува рамнотежа во процесот на дифузија, затоа што ако на радонот му треба премногу време за да стигне до површината (период на полураспад 3.8 дена), тој ќе се распадне пред да може да стигне во воздухот. Сè споменато малку погоре влијае на стапката на дифузија низ материјалот, а со тоа влијае и на стапката на емисија на радон. Прикажаните концентрации на радонот во воздухот над одлагалиштето на фосфогипс кај Згрполци се барем за две магнитуди повисоки од вообичаените просечни 10 Bq/m^3 , утврдени како годишен просек за концентрациите на радон на отворени простори (UNSCEAR, 1993), но секако повисоки и од концентрациите на радонот (во просек 12 Bq/m^3) во воздухот околу Белград, Р. Србија (Kolarž et al., 2020), Народна Република Кина (во просек $\sim 13\text{-}14 \text{ Bq/m}^3$ (Wu et al., 2016) и други.

Исто така, одејќи еден чекор понапред, врз основа на просечните, измерени вредности на радонот ја пресметавме изложеноста при вдишување на радонот, односно, беа пресметани годишните ефективни дози на изложеност на јонизационо зрачење кое би го примиле (од радонот) поединци на годишно ниво (Табела 18), како престој на отворено и престој во затворен простор.

Годишната ефективна доза заради изложеност (вдишување) на радон, E_{Rn} , изнесува:

а) на отворен простор

$$E_{Rn} (\text{mSv/y}) = 6,7 * 10^{-6} * C_{Rn} (\text{Bq/m}^3) * 2000 \left(\frac{h}{y}\right)$$

б) во затворен простор

$$E_{Rn} (\text{mSv/y}) = 6,7 * 10^{-6} * C_{Rn} (\text{Bq/m}^3) * 7000 \left(\frac{h}{y}\right)$$

Каде: $E_{Rn} (\text{mSv/y})$) е ефективна доза заради изложеност (вдишување) на радон на годишно ниво

$C_{Rn} (\text{Bq/m}^3)$ - е измерената концентрација на радон во предметниот простор
 $6.7 * 10^{-6} \text{ mSv на Bq/hm}^3$ коефициент на доза

Табела 18. Пресметани вредности за изложеноста при вдишување на радонот од амбиенталниот воздух на одлагалиштето за фосфогипс кај локалноста Згрополци

Локација на опробување	Локација 1	Локација 2	Локација 3	Локација 4	Локација 5
Број на мерења	6	9	7	8	8
^{222}Rn (Bq/m^3)	47,04	41,4	26,36	41,55	29,75
Годишна ефективна доза при вдишување на ^{222}Rn (mSv/y) во затворени простории	1,19	1,04	0,66	1,05	0,75
Годишна ефективна доза при вдишување на ^{222}Rn (mSv/y) на отворено	0,45	0,39	0,25	0,39	0,28
Збирна (Σ) ефективна доза отворено+затворено	1,63	1,44	0,91	1,44	1,03

Ефективните дози (E_{Rn}) на затворено се движеа од 0,66 mSv/y до 1,19 mSv/y (средна вредност 0,94 mSv/y), додека пресметките на вредностите при евентуален престој на отворено беа во опсег од 0,25 mSv/y до 0,45 mSv/y (средна вредност 0,35 mSv/y). Збирните, односно, сумарните апсолутни бројни вредности на збирните ефективни дози (E_{Rn}), се движеа во опсег од 0,91 mSv/y до 1,63 mSv/y (средна вредност 1,29 mSv/y). Анализата на овие ефективни дози секако покажа дека средната вредност за затворени простории многу блиску до максимално препорачаните за поединечни дози кај обичното население (1 mSv y^{-1}), средната вредност за престој на отворено е под максимално препорачаните дози, додека пак збирните дози надвор/затворен простор на годишно ниво ја надминуваат таа вредност во цел опсег на опробувања (локација 1 – локација 5). Тука секако треба да се имаат во предвид и дозите од други извори на радијациони извори како што се ^{40}K , ^{232}Th и ^{238}U на истиот локалитет (во висина од 0,24537 mSv/y ; Јанчев и др., 2020). Сепак, тука сакаме да потенцираме дека проценетата средна годишни ефективна доза не треба да се зема во предвид престој, бидејќи обемно се користени средни вредности. Така на пример, според проценките на UNSCEAR (2000), дури 65% од луѓето се изложени на дози од 1 до 3 mSv , додека 25% од луѓето се изложени на дози под 1 mSv и само 10% од нив се изложени на дози над 3 mSv , што нашиот локалитет од интерес би го класифицирало во најбројната група на луѓе со изложеност на дози од 1 до 3 mSv .

VI.2. Влијанието на фосфорниот гипс врз спомениците на културата во

Извештај за квалитет на амбиентен воздух – концентрации на суспендирани честички (фракција PM10) во зоната на археолошки локалитет Стоби

археолошкиот локалитет Стоби преку мониторинг на амбиенталниот воздух и одредување на карактерот на ПМ-10 честичките.

Скулптурите направени од мермер и варовник имаат посебно место во археолошкиот локалитет Стоби, од тој аспект и нивната заштита има посебна важност. Археолошкиот локалитет Стоби се наоѓа во Република Северна Македонија (Сл.19) во близината на Градско до самиот автопат Скопје-Солун. Археолошкиот локалитет потекнува од римско време и е многу богат со значајни културно историски споменици претставени со скулптури, религиозни артефакти, мозаици, столбови и др (Боев ет алл, 2008). Многу од овие скулптури во локалитетот Стоби покажуваат знаци на интензивна површинска деградација на мермерот како последица на антропогените фактори како што се: влажноста на воздухот, температурните промени, загадувањето на воздухот со ПМ-10 честички, солени раствори, агресивност на микробиолошките заедници и др. (Bulakh, 2005; Vlasov and Frank-Kamenetskaya, 2006). Мониторингот на локалитетот Стоби подразбираше поставување на станица за следење на амбиенталниот воздух и собирање на примероци од амбиентален воздух (Frank-Kamenetskaya et al., 2003, 2005; Lepeshkina et al., 2005). Добиените резултати покажуваат присуство на гипс во земените примероци од амбиенталниот воздух а со самото тоа се наметнува и потребата од заштита на мермерните статуи во Стоби. Треба да се спомене дека како последица на интеракцијата на ПМ-10 честичките од амбиенталниот воздух и скулптурите кои се направени од мермер или варовник доаѓа до појава на патина (surface erosion and forming of thick black crusts, the presence of biological films, stone detachment, microkarst, alveolar weathering and others) (Camuffo et al., 1983; Garcia-Vallès et al., 1998; Feely et al., 2000; Maravelaki-Kalaitzaki, 2005; Gross et al., 2006; Siegesmund et al., 2007; Kramar and Mirtič, 2008).

Во текот на јуни 2020 година направени се мерења на квалитетот на амбиенталниот воздух и земен се примероци за одредување на ПМ-10 честичките:

Број на извештај	0503-28/145	Датум и место	09.07.2020 / Штип		
Нарачател:	Научно истражувачки проект Интерна нарачна, доставена до Археолошки локалитет Стоби Стоби 1420 Градско Тел: +389 43 251 026 E-mail: contact@stobi.mk				
Информации за изворот на податоци:	Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип Факултет за природни и технички науки Лабораторија АМБИКОН- Кампус 2 ул. „Гоце Делчев“ бр.89 Штип тел: 032 550-569; 032 550-584, e-mail: ambicon@ugd.edu.mk				
Општи податоци за мерните места	Код	Адреса	Координати		Опис на локација
	ММ1-АК	Археолошки локалитет Стоби	7.538.275	4.646.517	периметар на објектот
Период на известување:	од 13.06 до 24.06.2020				
Мерен параметар:	Суспендирани честички фракција > 10 µm (PM10)				
Мерена метода/систем:	МКС EN 12341:2014 Амбиентен воздух – Стандардна метода на гравиметриско мерење за одредување на ЦЧ10 (PM10) или ЦЧ2,5 (PM 2.5) масена фракција од суспендираните цврсти честички [A]				
Инструмент:	Секвенцијален систем за гравиметриско мерење на концентрација на прашина, тип PNS 16T-3.1, Comde Derenda, Germany со 16 филтер касети за континуирано земање на проби од воздух, согласно МКС EN 12341:2014				
Ниво на точност:	Референто, според акредитирана метода.				
Референтни документи	Уредба за гранични вредности за нивоа и видови на загадувачки супстанции во амбиентниот воздух и прагови на алармирање, рокови за постигнување на граничните вредности, маргини на толеранција за гранична вредност, целни вредности и долгорочни цели (Службен весник на РМ, бр. 50/05 и 183/2017). Правилникот за критериумите методологијата и постапките за оценување на квалитетот на амбиентниот воздух, (Службен весник на РМ, бр.169/13).				

Сумарен приказ на резултатите од мерењата

Овој документ го дава сумарниот приказ на резултатите од референтите мерења на концентрацијата на цврсти честички - фракција PM 10 на локација во зоната на археолошкиот локалитет Стоби. Фото мапа и фотографии од мерното место се дадени во Анекс 1.

Мониторингот на локациите е извршен во целост согласно барањата на МКС EN 12341 : 2014 Амбиентен воздух – Стандардна метода на гравиметриско мерење за одредување на ЦЧ10 (PM10) или ЦЧ2,5 (PM 2.5) масена фракција од суспендираните цврсти честички, а добиените резултати се споредени со Уредбата за гранични вредности за нивоа и видови на загадувачки супстанции во амбиентниот воздух и прагови на алармирање, рокови за постигнување на граничните вредности, маргини на толеранција за гранична вредност, целни вредности и долгорочни цели (Службен весник на РМ бр.50/05 и бр.183/2017).

Табеларен приказ на измерените вредности на дневно ниво (просечни 24 часовни концентрации) е даден во продолжение.

Напомена: Метеоролошките податоци на мерната локација се добиени со интегрирана автоматска метеоролошка станица DAVIS VANTAGE VUE PRO, а вклучуваат; брзина и правец на ветер, температура и влажност на воздухот, како и бројот на настани и количната на врнежи.

Ден: 13.06.2020

Општи податоци					
Код на мерно место	MM1-AK		Време на мерење		
Координати на локацијата		Почеток		Крај	
		Дата	Час	Дата	Час
Y	X	13.06.2020	00:00	14.06.2020	00:00
7.538.275	4.646.517				
Тип на филтер	PTFE 47 mm	Код на филтер		10062004PC-47	
Метеоролошки услови					
	Минимум	Максимум	Средна	Врнежи: нема	
Температура (°C)	16	28	22	Вид:	/
Влажност (%)	34	69	50	Количина:	/
Брзина на ветер (m/s)	0	2.4	0.3	Дом. правец:	
Суспендирани честички (фракција - PM10)				Вредност	Единица
Измерена вредност (просек 24h)				12	[µg/m ³]
Гранична вредност				50	[µg/m ³]
Стандардна мерна неодреденост				± 1,3	[µg/m ³]
Проширена мерна неодреденост				± 2,5	[µg/m ³]

Ден: 14.06.2020

Општи податоци					
Код на мерно место:	MM1-AK		Време на мерење		
Координати на локацијата		Почеток		Крај	
		Дата	Час	Дата	Час

Y	X	14.06.2020	00:00	15.06.2020	00:00
7.538.275	4.646.517				
Тип на филтер	PTFE 47 mm	Код на филтер		10062005PC-47	
Метеоролошки услови					
	Минимум	Максимум	Средна	Врнежи: нема	
Температура (°C)	13	31	24	Вид:	/
Влажност (%)	26	67	45	Количина:	/
Брзина на ветер (m/s)	0	2.9	0.3	Дом. правец:	
Суспендирани честички (фракција - PM10)				Вредност	Единица
Измерена вредност (просек 24h)				12	[µg/m ³]
Гранична вредност				50	[µg/m ³]
Стандардна мерна неодреденост				± 1,3	[µg/m ³]
Проширена мерна неодреденост				± 2,5	[µg/m ³]

Ден: 15.06.2020

Општи податоци					
Код на мерно место:	MM1-AK	Време на мерење			
Координати на локацијата		Почеток		Крај	
		Дата	Час	Дата	Час
Y	X	15.06.2020	00:00	16.06.2020	00:00
7.538.275	4.646.517				
Тип на филтер	PTFE 47 mm	Код на филтер		10062006PC-47	
Метеоролошки услови					
	Минимум	Максимум	Средна	Врнежи: нема	
Температура (°C)	13	32	25	Вид:	/
Влажност (%)	19	66	38	Количина:	/
Брзина на ветер (m/s)	0	2.5	0.2	Дом. правец:	
Суспендирани честички (фракција - PM10)				Вредност	Единица
Измерена вредност (просек 24h)				11	[µg/m ³]
Гранична вредност				50	[µg/m ³]
Стандардна мерна неодреденост				± 1,3	[µg/m ³]
Проширена мерна неодреденост				± 2,5	[µg/m ³]

Ден: 16.06.2020

Општи податоци					
Код на мерно место:	MM1-AK	Време на мерење			
Координати на локацијата		Почеток		Крај	
		Дата	Час	Дата	Час
Y	X	16.06.2020	00:00	17.06.2020	00:00
7.538.275	4.646.517				
Тип на филтер	PTFE 47 mm	Код на филтер	10062007PC-47		
Метеоролошки услови					
	Минимум	Максимум	Средна	Врнежи: нема	
Температура (°C)	17	29	23	Вид:	/
Влажност (%)	29	72	48	Количина:	/
Брзина на ветер, m/s	0	1.8	0.3	Дом. правец:	
Суспендирани честички (фракција - PM10)				Вредност	Единица
Измерена вредност (просек 24h)				20	[µg/m ³]
Гранична вредност				50	[µg/m ³]
Стандардна мерна неодреденост				± 1,3	[µg/m ³]
Проширена мерна неодреденост				± 2,5	[µg/m ³]

Ден: 17.06.2020

Општи податоци					
Код на мерно место:	MM1-AK	Време на мерење			
Координати на локацијата		Почеток		Крај	
		Дата	Час	Дата	Час
Y	X	17.06.2020	00:00	18.06.2020	00:00
7.538.275	4.646.517				
Тип на филтер	PTFE 47 mm	Код на филтер	10062008PC-47		
Метеоролошки услови					
	Минимум	Максимум	Средна	Врнежи: нема	
Температура (°C)	16	27	20	Вид:	/
Влажност (%)	35	78	62	Количина:	/
Брзина на ветер (m/s)	0	3.6	0.3	Дом. правец:	
Суспендирани честички (фракција - PM10)				Вредност	Единица
Измерена вредност (просек 24h)				9	[µg/m ³]

Гранична вредност	50	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Стандардна мерна неодреденост	$\pm 1,3$	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Проширена мерна неодреденост	$\pm 2,5$	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

Ден: 18.06.2020

Општи податоци					
Код на мерно место:	MM1-AK	Време на мерење			
Координати на локацијата		Почеток		Крај	
		Дата	Час	Дата	Час
Y	X	18.06.2020	00:00	19.06.2020	00:00
7.538.275	4.646.517				
Тип на филтер	PTFE 47 mm	Код на филтер	10062009PC-47		
Метеоролошки услови					
	Минимум	Максимум	Средна	Врнежи: нема	
Температура (°C)	14	30	22	Вид:	/
Влажност (%)	29	82	51	Количина:	/
Брзина на ветер (m/s)	0	1.9	0.1	Дом. правец:	
Суспендирани честички (фракција - PM10)				Вредност	Единица
Измерена вредност (просек 24h)				11	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Гранична вредност				50	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Стандардна мерна неодреденост				$\pm 1,3$	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Проширена мерна неодреденост				$\pm 2,5$	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

Ден: 19.06.2020

Општи податоци					
Код на мерно место:	MM1-AK	Време на мерење			
Координати на локацијата		Почеток		Крај	
		Дата	Час	Дата	Час
Y	X	19.06.2020	00:00	20.06.2020	00:00
7.538.275	4.646.517				
Тип на филтер	PTFE 47 mm	Код на филтер	10062010PC-47		
Метеоролошки услови					
	Минимум	Максимум	Средна	Врнежи: нема	

Температура (°C)	16	31	24	Вид:	/
Влажност (%)	22	66	41	Количина:	/
Брзина на ветер (m/s)	0	4.6	0.4	Дом. правец:	
Суспендирани честички (фракција - PM10)				Вредност	Единица
Измерена вредност (просек 24h)				9	[µg/m ³]
Гранична вредност				50	[µg/m ³]
Стандардна мерна неодреденост				± 1,3	[µg/m ³]
Проширена мерна неодреденост				± 2,5	[µg/m ³]

Ден: 20.06.2020

Општи податоци					
Код на мерно место:	MM1-AK		Време на мерење		
Координати на локацијата		Почеток		Крај	
		Дата	Час	Дата	Час
Y	X	20.06.2020	00:00	21.06.2020	00:00
7.538.275	4.646.517				
Тип на филтер	PTFE 47 mm	Код на филтер	10062011PC-47		
Метеоролошки услови					
	Минимум	Максимум	Средна	Врнежи: нема	
Температура (°C)	16	30	24	Вид:	/
Влажност (%)	21	60	39	Количина:	/
Брзина на ветер (m/s)	0	4.9	0.6	Дом. правец:	
Суспендирани честички (фракција - PM10)				Вредност	Единица
Измерена вредност (просек 24h)				10	[µg/m ³]
Гранична вредност				50	[µg/m ³]
Стандардна мерна неодреденост				± 1,3	[µg/m ³]
Проширена мерна неодреденост				± 2,5	[µg/m ³]

Ден: 21.06.2020

Општи податоци					
Код на мерно место:	MM1-AK		Време на мерење		
Координати на локацијата		Почеток		Крај	
		Дата	Час	Дата	Час

Y	X	21.06.2020	00:00	22.06.2020	00:00
7.538.275	4.646.517				
Тип на филтер	PTFE 47 mm	Код на филтер		10062012PC-47	
Метеоролошки услови					
	Минимум	Максимум	Средна	Врнежи: нема	
Температура (°C)	16	26	21	Вид:	/
Влажност (%)	31	64	47	Количина:	/
Брзина на ветер (m/s)	0	4	0.7	Дом. правец:	
Суспендирани честички (фракција - PM10)				Вредност	Единица
Измерена вредност (просек 24h)				6	[µg/m ³]
Гранична вредност				50	[µg/m ³]
Стандардна мерна неодреденост				± 1,3	[µg/m ³]
Проширена мерна неодреденост				± 2,5	[µg/m ³]

Ден: 22.06.2020

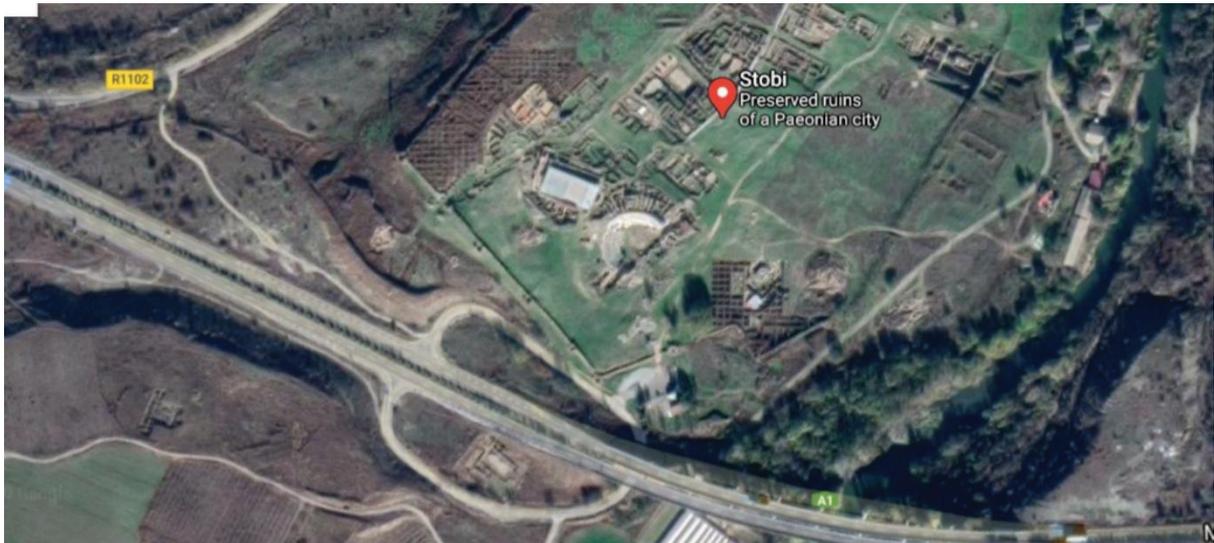
Општи податоци					
Код на мерно место:	MM1-AK	Време на мерење			
Координати на локацијата		Почеток		Крај	
		Дата	Час	Дата	Час
Y	X	22.06.2020	00:00	23.06.2020	00:00
7.538.275	4.646.517				
Тип на филтер	PTFE 47 mm	Код на филтер		10062013PC-47	
Метеоролошки услови					
	Минимум	Максимум	Средна	Врнежи: нема	
Температура (°C)	19	26	22	Вид:	/
Влажност (%)	33	61	49	Количина:	/
Брзина на ветер (m/s)	0	5.1	0.7	Дом. правец:	
Суспендирани честички (фракција - PM10)				Вредност	Единица
Измерена вредност (просек 24h)				8	[µg/m ³]
Гранична вредност				50	[µg/m ³]
Стандардна мерна неодреденост				± 1,3	[µg/m ³]
Проширена мерна неодреденост				± 2,5	[µg/m ³]

Ден: 23.06.2020

Општи податоци					
Код на мерно место:	MM1-AK		Време на мерење		
Координати на локацијата		Почеток		Крај	
		Дата	Час	Дата	Час
Y	X	23.06.2020	00:00	24.06.2020	00:00
7.538.275	4.646.517				
Тип на филтер	PTFE 47 mm	Код на филтер	10062014PC-47		
Метеоролошки услови					
	Минимум	Максимум	Средна	Врнежи: нема	
Температура (°C)	19	24	21	Вид:	/
Влажност (%)	50	67	62	Количина:	/
Брзина на ветер (m/s)	0	2.6	0.1	Дом. правец:	
Суспендирани честички (фракција - PM10)				Вредност	Единица
Измерена вредност (просек 24h)				4	[µg/m ³]
Гранична вредност				50	[µg/m ³]
Стандардна мерна неодреденост				± 1,3	[µg/m ³]
Проширена мерна неодреденост				± 2,5	[µg/m ³]



Слика 20. 24 h просечни концентрации на суспендирани цврсти честички (фракција PM10) во зоната на археолошкиот локалитет Стоби (Јуни 2020)



Сл. 19а. Положба на локалитетот Стоби



Сл. 19б. Положба на станицата за амбиентален воздух на локалитетот Стоби

Од спроведените мерења на амбиенталниот воздух на локалитетот Стоби може да се заклучи дека застапеноста на ПМ-10 честичките се движи во границите на нормалата и таа се движи во границите од 5 па до $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Сл. 20).

Станицата за одредување на присуството на ПМ-10 честичките во амбиенталниот воздух на локалитетот Стоби беше поставена во периодот на месец

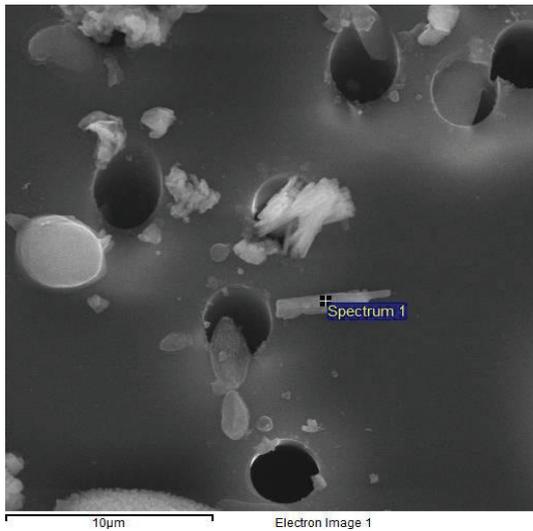
јуни 2020 година и притоа се собрани поголем број на филтри за понатамошна нивна обработка со примена на СЕМ методата. Застапеноста на ПМ-10 честичките во амбиенталниот воздух во локалитетот Стоби во истражуваниот период се движи во интервалот од 15 до 20 микрограми на метар кубен ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Сл. 19.б). Во однос на количинската застапеност на ПМ-10 честичките може да се констатира дека се тие во границите на дозволените вредности од ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) и дека не би требало да се очекува некакво влијание врз спомениците на културата во локалитетот Стоби. Сепак кога ќе се навлезе во испитувањата на минералните форми кои се присутни на филтрите кои имаат концентрација на ПМ-10 честичките која е во дозволените гранични вредности се добива друга слика на можното влијание на ПМ-10 честичките врз скулптурите кои се изработени од мермер или варовник во локалитетот Стоби.

Испитувањата на ПМ-10 честичките со примена на СЕМ-ЕДС методата покажува присуство на гипс/анхидрит во составот на честичките. Елементната анализа на честичките покажува присуство на CaO во интервалот од 40,21 до 41,19 % а содржината на SO₃ се движи во интервалот од 57,23 до 58,81 % (Табела 19). Морфолошките облици на гипсот/анхидридите укажуваат на фактот дека овие честички не се сите резултат на нивното формирање како аеросоли во интеракцијата на киселите дождови туку дека постојат и честички кои се донесени од блиската депонија на фосфорен гипс која се наоѓа во околината на селото Згрополци на растојание од околу 5 км од археолошкиот локалитет Стоби (Сл. 20).

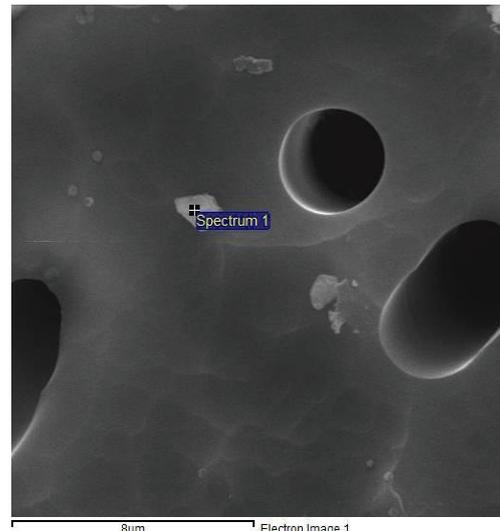
Табела 19. хемиски состав на гипс/анхидрит оа амбиенталниот воздух на локалитетот Стоби одреден со примена на СЕМ-ЕДС методата

Елементи		CaO	SO ₃
проба			
a	1	40,21	58,81
	2	40,33	58,21
b	1	40,11	39,89
	2	59,00	59,85
c	1	39,72	60,01
	2	38,92	61,02
d	1	41,19	57,23
	2	40,05	58,91
e	1	40,77	39,56
	2	58,99	60,01
f	1	39,32	59,79
	2	38,54	60,02

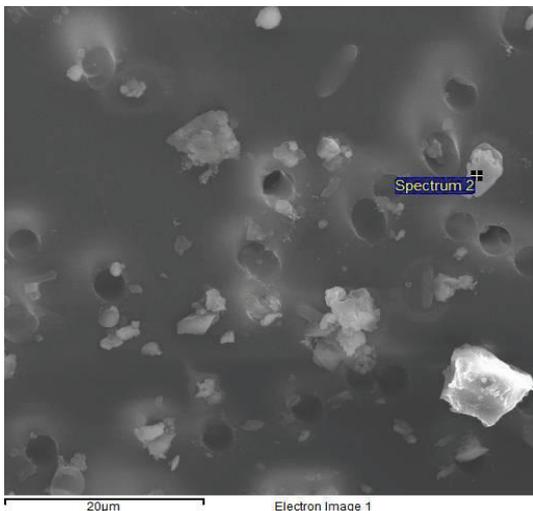
Киселите врнежи влијаат на каменот, пред се на два начини: растворање и измена. Кога сулфурести, сулфурни и азотни киселини во загаден воздух влегуваат во реакција со калцит во мермер и варовник, калцитот се раствора. Во изложените делови на згради и споменици, се гледаат груби површини, отстранет материјал, и загуба на резбарените детали. Камениот материјал на површината може да биде целосно отстранет или пак само на деловите кои се во поголема реакција.



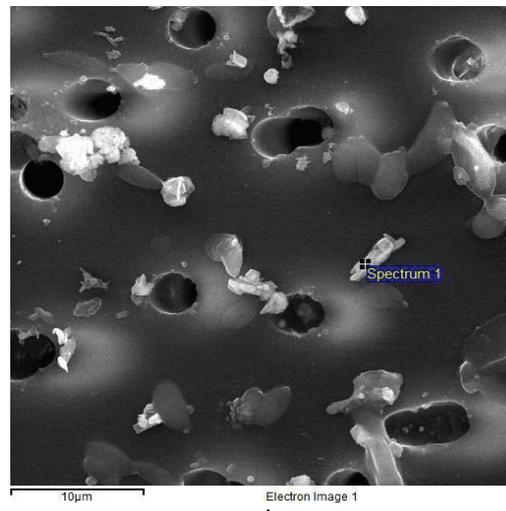
a



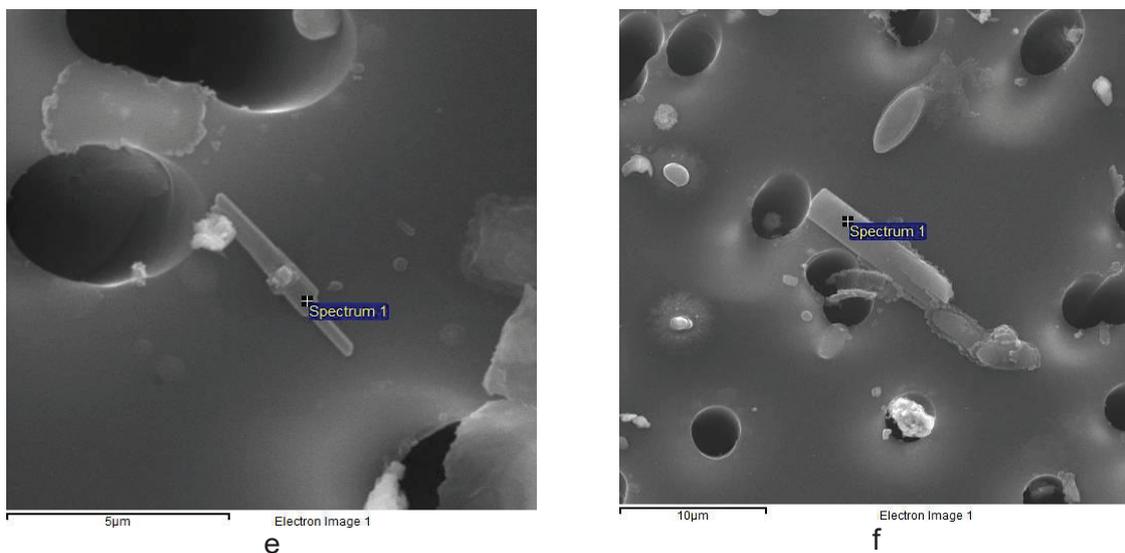
b



c



d



Сл.20. Морфолошки облици на гипсот од локалитетот Стоби

Гипсот е растворлив во вода; и покрај тоа што може да се формира било каде на камени површини кои се изложени на гас, сулфур диоксид (SO_2), обично се измива. Останува само на заштитени површини кои не се директно измиени од дождот. Гипсот е бел, но кристалите формираат мрежи кои ги задржуваат честичките на нечистотија и загадувачи, така што кората изгледа црна. Со текот на времето црната кора распукнува и се откинува, откривајќи го распаднатиот камен одоздола.

Појавата на гипс/анхидрит во ПМ-10 честичките на археолошкиот локалитетот Стоби преставува јасна насока во поглед на заштитат на скулптурите кои се направени од мермер и варовник во овој локалитет а од друга страна укажува на фактот за решавање проблемите кои се поврзани со депонијата за фосфорен гипс во околината на селото Згрополци (ХИВ-Велес).

ЗАКЛУЧОК

Направените детални испитувања на хемискиот, геохемискиот, минералошкиот и радиохемискиот состав на фосфогипсот од депонијата на ХИВ Велес покажуваат дека станува збор за хемиски, геохемиски, минералошки и радиохемиски релативно униформен материјал. Минералошкиот состав е едноставен и во него доминира гипсот, многу мало присуство на акцесорни минерали (кварц, Ва сулфат, Sr сулфат, флуорит, циркон, лискун). Големата застапеност на елементите од групата на ретките земји (REE) во количина која во некои случаи достигнува и 300 ppm укажува на фактот дека овој материјал претставува сериозна суровина со голема застапеност на елементи од групата на ретките земји и дека таа претставува економски интересна суровина. На основа на радиолошките испитувања можат да се изведат следниве заклучоци:

Производството на ди хидрат, односно „влажен“ метод за производство на фосфорна киселина која потоа се користи за производство на фосфати или други сложени вештачки ѓубрива, е придружена со одвојување на големи количества фосфогипс (4-5 тони отпаден фосфогипс се добиваат по тон на фосфор оксид (V)). Поради минерална контаминација и висока содржина на вода, овој фосфогипс е отпаден материјал. Како таков истиот или се испраќа за складирање, или се фрла во река, или на море. Фосфогипсот содржи токсични и радиоактивни компоненти како што се флуориди, ураниум, а неговите радиоактивни распадни производи (главни се ^{226}Ra , ^{222}Rn и ^{210}Po), се значителни загадувачи на животната средина.

Кога фосфатот повторно се обработува, поголемиот дел од ураниумот преоѓа во производи кои го користат фосфатот како вештачки ѓубрива, троен полифосфат, а некои од овие производи содржат ^{226}Ra и ^{210}Po , кои се формираат при радиоактивно распаѓање на ураниум. Фосфогипсот практично го содржи целиот радиум и другите производи од радиоактивната серија кои биле присутни во фосфатните руди. Околу 85-90% од радиумот и 10% од ураниумот преминуваат во фосфогипсот во текот на производството на фосфорна киселина. Иако содржината на радиумот во фосфогипсот е многу ниска ($15,7 \cdot 10^{-3}$ mg радиум на тон), таа претставува опасност при користење на фосфогипсот како структурен, градежен материјал.

Нашите истражувања на ^{40}K and ^{226}Ra во обичниот гипс и фосфогипс потврдија дека радиоактивноста кај обичниот гипс предизвикана од присуство на ^{40}K (0.016 ± 0.01 Bq/g) може да се занемари и дека радиоактивноста предизвикана од присуството на ^{226}Ra е многу ниска ($8,5 \pm 2.5$ mBq/g). Во фосфогипсот, овие вредности се одделно помали од 10 mBq/g и 580 ± 5 Bq/kg, односно вредноста добиена за ^{226}Ra ја надминува максимално дозволената концентрација.

Квалитетот на фосфогипсот е директна последица на основната суровина што се користи за производство на фосфорна киселина, фосфатот. Со промена на оригиналната суровина, може да се влијае на содржината на радионуклиди, бидејќи примарни фосфати од вулканско потекло (како што се фосфатите на полуостровот Кола) содржат 10 μg ураниум по тон, додека секундарните или седиментните фосфати содржат 50-400 μg ураниум по тон. Друг метод е да се оддели радионуклидот од фосфогипсот (соодветни патенти веќе постојат).

Фосфогипсот подготвен на овој начин може да најде примена во повеќе полиња (под надзор на надлежни институции).

Фосфогипсот е отпаден производ при производство на фосфорна киселина со дихидратна метода и е резултат на дејството на сулфурна киселина врз фосфатната руда (фосфат или фосфорит). Во технологијата што се користи за добивање на киселината, се прави одредба за испраќање за складирање:



Фосфогипсот не се смета за радиоактивен отпад, но поради присуството на разни загадувачи во големи количини од кои најважни се тешките метали и ^{238}U и неговите распадни производи (^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Po), тој може негативно да влијае врз животната средина.

Радиоактивноста на фосфогипсот е последица на присуството на соединенија на ураниум кај одредени фосфорити (фосфати), чија концентрација може да варира во широк опсег, зависно од природата на суровината (примарни или секундарни фосфати) од 0.010 до 0.400 g/kg фосфатот. Фосфатите од вулканско потекло содржат малку ураниум (има приближно 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ураниум во фосфатите од полуостровот Кола), но имаат повеќе торииум, додека седиментните фосфати содржат 50-400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ураниум.

Кога фосфатот повторно се обработува, дел од ураниумот преминува во преработените производи. Радиоактивните распадни производи на ураниум како што се ^{226}Ra и ^{210}Po преминуваат во некои од овие како во вештачките ѓубрива, но нивното негативно влијание врз радиоактивната контаминација не е утврдено.

Ако фосфатот се раствора под кисели услови, преминувањето на ураниумот во киселината е пропорционално на ефикасноста на P_2O_5 . Во нормални услови за фосфати во САД, 60-80% од ураниумот преминува во киселина, додека останатите 20-40% се наталожуваат со фосфогипсот.

Ураниумот е присутен во фосфатите во рамнотежа со радиоактивните распадни производи, од кои најважен е ^{226}Ra . За време на обработката, поголемиот дел од ураниумот поминува во производи кои користат фосфат (вештачки ѓубрива, троен полифосфат, итн.), а радиоактивните распадни производи на ураниум како што се ^{226}Ra и ^{210}Po преминуваат во одредени производи (вештачки ѓубрива). Главниот дел на фосфатот се претвора во фосфорна киселина со методот на дихидрат. Фосфогипсот тогаш го содржи практично целиот радиум и останатите производи од радиоактивната серија на ураниум кои се присутни во фосфатната руда. Ураниумот е присутен во рудата во рамнотежа со радиумот. Содржината на радиумот може да се пресмета со помош на следнава равенка:

$$N_U/t_{1/2U} = N_{\text{Ra}}/t_{1/2\text{Ra}}$$

каде што N е бројот на атоми кои подлежат на радиоактивно распаѓање, $t_{1/2}$ е полуживотот на радиоактивниот изотоп. Околу 85-90% од радиумот и 10% од ураниумот преминува во фосфогипсот кога фосфорната киселина се произведува. Иако концентрацијата на Ra во фосфогипсот е многу ниска, тој претставува опасност за понатамошна употреба. Така, кога се пакуваат во продавница гипсен прав или цемент, може да дојде до атмосферско загадување. Ако фосфогипсот се користи како структурен/градежен материјал или за производство на цемент, тој промовира зголемување во радиоактивноста на медиумот. Особено е опасно ако фосфогипсот се користи за изградба на зграда за домување. Од радиоактивната ураниумска серија може да се види дека радонот е радиоактивен распаден производ на ураниум и радиум. Радон претставува најголема опасност при користење на фосфогипс

во индустриско градежништво. Се добива со распаѓање на радиумот и има полу-живот од 3-8 дена, се акумулира во атмосферата на затворени простории (особено ако се добро изолирани). Како извор на α честички, радонот предизвикува значителна штета на живото ткиво кога се вдишува, а производите на радиоактивното распаѓање се депонираат во белите дробови. Линеарна зависност е утврдена помеѓу дејството на радон и болеста со леукоцитоза и рак на бубрезите и кожата.

Од резултатите од анализата на примероци од фосфогипс (од фабриката „ХИВ-Велес“ во Згрополци во околината на градот Велес), спроведени во рамките на испитувањата на оваа докторска дисертација се доаѓа до констатација дека Резултатите укажуваат дека во сите примероци беа измерени вкупните алфа и бета активности и дека тие главно потекнуваат од изотопите од низата на ^{238}U . Специфичните активности на ^{40}K и изотопите од низата на ^{232}Th беа под нивото на детекција. Варијациите меѓу вкупните алфа и бета активностите како и активностите на ^{238}U во петте примероци се во интервал од 11% до 15% и се пониски во однос на варијациите на ^{226}R кои се 30%.

Во секој случај, фосфогипсот не спаѓа во категоријата опасни (радиоактивни) отпадни производи кои бараат надзор, но радионуклидите содржани во него мора пред сè да се идентификуваат, а потоа да бидат или отстранети или нивната содржина да се сведе на одредено ниво. Само во овој случај може да се зборува за фосфогипс како материјал кој подоцна може да се користи.

Сегашната работа се однесува на испитување на примероци од фосфогипс извршени со цел да се утврди нивото на присутните радионуклиди. Добиените резултати беа споредени со податоците за природен гипс. Резултатите мора да влијаат на правилниот избор на фосфатот кој се користи во процесот на производство (условот е минимална содржина на радионуклиди), а со тоа се обезбедува користење на фосфогипс како отпад без сериозни проблеми.

Следниве генерални заклучоци можата да бидт изведени:

1. Радионуклидите, особено ураниумот и неговите распадни производи преминуваат во фосфогипс од фосфатот кој што е главна сировина за производство на фосфорна киселина. Така, правилниот избор на фосфатот може да врши директно влијание врз квалитетот на фосфогипсот.

Радионуклидите и тешките метали кои се присутни во фосфатите можат да ја ограничат и понекогаш да ја исклучат употребата на одредени видови фосфати (на пример, фосфатот од Мароко е забранет во земјите на Европската Унија).

2. Оксидната состојба на ураниумот во фосфатите и методот на обработка на рудата ја одредуваат дистрибуцијата на ураниумот помеѓу киселината и фосфогипсот. Преминувањето на ураниумот во фосфорната киселина е пропорционално со ефикасноста P_2O_5 ако фосфатната руда се раствора под кисели услови. За време на конверзијата на фосфат од САД, во кој ураниумот е присутен главно во форма U (IV), користејќи го влажниот метод 60-80% од ураниумот преминува во киселина, а останатите 20-40% преминуваат во фосфогипсот. За фосфатните примероци од Африка, во кои ураниумот е присутен претежно во форма на U (VI), неговиот дел во киселина може да достигне 90%.

3. Добиениот фосфогипс бара прелиминарно прочистување поради присуството на радионуклиди. Мора да се нагласи дека употребата на фосфогипс, особено за производство на структурно-градежни елементи, може да се реши само од компетентните служби по прелиминарното следење на неговата содржина на радионуклиди.

4. Поради изразеното влијание на фосфорниот гипс од депонијата Згрополци на поранешната фабрика за вештачки ѓубрива ХИВ-Велес врз животната средина, а преку изразената емисија на гипсна прашина во атмосферата неопходно е да си извржи покривање на депонијата со геотекстил, глина и хумусен материјал а на крај да се извржи затвредување на просторот.

5. Покривањето на депонијата со водно-изолациски материјали ќе обезбеди и намалено процедување на атмосферските водите низ депонијата и нивно влевање во реката Вардар а со тоа и до појава на радиолошко влијание врз екосистемот на рекатата Вардар.

ЛИТЕРАТУРА

- Boev, B., Šijakova-Ivanova, T., Robeva-Čukovska, L., Boev, I. 2008. Mineral researches of the examples of the archeological locality “Stobi” using the method of the X-ray diffraction, *Geologica Macedonica*, 22: 27–41
- Bulakh, A.G. (ed). 2005, *Examination of a stone in monuments of architecture: bases, methods, examples*. Nauka, Saint Petersburg, 198 p. (in Russian).
- Vlasov, D.Yu., Frank-Kametskaya, O.V. 2006, Natural rock decaying in the urban environment. *Transactions of Saint Petersburg Naturalist Society*, 96: 156-170 (in Russian).
- Frank-Kamenetskaya, O.V., Vlasov, D.Yu., Bulakh, A.G. & Marugin, V.M. 2003, Evaluation of historical monuments state on the base of Qualimetrical Expertise Reconstruction of Historical Cities and Geotechnical Frank-Kamenetskaya et al. *Studia UBB, Geologia*, 2009, 54(2), 17–22.
- Engineering. In *Proceedings of the International geotechnical conference dedicated to Tercentenary of Saint Petersburg* (Ilichev, V.A., Ulitsky, V.M., Eds.), Saint Petersburg – Moscow: ASV Publisher, vol. 1, pp. 191-197.
- Frank-Kamenetskaya, O.V., Vlasov, D.Yu., Marugin, V.M. & Lepeshkina, N.F. 2005, Methodology of rock monuments state monitoring in the urban environment. *Geology and evolutionary geography*. Saint Petersburg, p. 12-16 (in Russian).
- Lepeshkina, N.F., Frank-Kamenetskaya, O.V., Vlasov, D.Yu. & Marugin, V.M. 2005, Complex of analytics and statistics methods by monuments monitoring in urban environment. In *Proceedings of the International Conference Solar Renewable Energy News – Research and Applications*, p. 127-129, Firenze.
- Camuffo, D., del Monte, M. & Sabbioni, C. 1983, Origin and growth mechanisms of the sulfated crusts on urban limestone. *Water, Air, and Soil Pollution*, 19: 351-359.
- Garcia-Vallès, M., Vendrell-Saz, M., Molera, J. & Blazquez, F. 1998, Interaction of rock and atmosphere: patinas on Mediterranean monuments. *Environmental Geology*, 36 (1-2): 137-149.
- Feely, J., Williams, S. & Fowles, P. 2000, An initial study into the particulates emitted during the laser ablation of sulphation crusts. *Journal of Cultural Heritage*, 1: 65-70.

- Maravelaki-Kalaitzaki, P. 2005, Black crusts and patinas on Pentelic marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin. *Analytica Chimica Acta*, 32: 187-198.
- Gross, C.M., Brimblecombe, P., Bonazza, A., Sabbioni, C. & Samagni, J. 2006, Sulfate and carbon compounds in black crusts from the Cathedral of Milan and Tower of London. In *Heritage, Weathering and Conservation* (Fort, M., Alvarez de Buergo, M., Gomez-Heras, M. & Vazquez-Calvo, C., Eds.), Taylor & Francis Group, London, p. 441-446.
- Siegesmund, S., Torok, A., Hupers, A., Muller, C. & Klemm, W. 2007, Mineralogical, geochemical and microfabric evidences of gypsum crusts: a case study from Budapest. *Environmental Geology*, 52: 385-397.
- Kramar, S., Mirtič, B. 2008, Characterization of black crusts of Robba's fountain statues, Ljubljana (Slovenia). *RMZ – Materials and Geoenvironment*, 55 (4): 490–504.
- El Zrelli et al, 2018: Characterization of phosphate rock and phosphogypsum from Gabes phosphate fertilizer factories (SE Tunisia): high mining potential and implications for environmental protection, *Environ Sci Pollut Res Int.* 2018 May; 25(15): 14690-14702. doi: 10.1007/s11356-018-1648-4,
- Reguigui R, Sfar Felfoul H, Ben Ouezdou M, Clastres P (2005); Radionuclide levels and temporal variation in phosphogypsum. *J Radioanal Nucl Chem* 264:719–722
- Al-Masri MS, Amin Y, Ibrahim S, Al-Bich F (2004) Distribution of some trace metals in Syrian phosphogypsum. *Appl Geochem* 19: 747–753
- Khalifa N A, El-Arabi A M (2005): *Natural radioactivity in farm soil and phosphate fertilizer and its environmental implications in Qenagovernate, Upper Egypt.* *Journal of Environmental Radioactivity*, 84(1): 51–64.
- Bituh T, Marovic G, Franic Z, et al (2009): *Radioactive contamination in Croatia by phosphate fertilizer production.* *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3): 1199-203.
- Zielinski RA, Al-Hwaiti MS (2011): Radionuclides, trace elements, and radium residence in phosphogypsum of Jordan. *Environmental Geochemistry and Health*, 33:149–165.

- Kobal I, Brajnik D, Kaluzam F, et al. (1990): *Radionuclides in effluents from coal mines, a coal-fired powerplant, and a phosphate processing plant in Zasanje, Slovenia (Yugoslavia)*. *Health Physics*, 58: 80–85.
- Lopez-Coto I, Mas JL, Vargas A, et al (2014): *Studying radon exhalation rates variability from phosphogypsum piles in the SW of Spain*. *Journal of Hazardous Materials*, 280: 464–471.
- Papageorgiou F, Godelitsas A, Mertzimekis TJ, et al (2016): Environmental impact of phosphogypsum stockpile in remediated Schistos waste site (Piraeus, Greece) using a combination of γ -ray spectrometry with geographic information systems. *Environ Monit Assess*. 188 (3): 133.
- Rajković MB, Tošković DV (2002): *Investigation of the possibilities of phosphogypsum application for building partitioning Walls - elements of a prefabricated house*. *Acta Periodica Technologica* 33:71-92.
- Campos MP, Costa LJP, Nisti MB, et al (2017): *Phosphogypsum recycling in the building materials industry: assessment of the radon exhalation rate*. *Journal of Environmental Radioactivity* 2017; 172: 232-236.
- Mesic M, Brezinscak L, Zgorelec Z, et al (2016): *The Application of Phosphogypsum in Agriculture*. *Agriculturae Conspectus Scientificus* 2016; 81(1): 7-13.
- Rashad AM (2017): *Phosphogypsum as a construction material*. *Journal of Cleaner Production*, 2017; 166:732–743.
- Saadaoui E, Ghazel N. Chokri ben Romdhane, et al. (2017): *Phosphogypsum: potential uses and problems – a review*. *International Journal of Environmental Studies*, 74(4).
- Abuqubu, J. and Maysoon Al-Kh., 2018. The Chemical Composition of Phosphogypsum Disposal Piles in Aqaba-Jordan and the Physic-mechanical Treatments to Separate the Gypsum Group and Heavy Minerals. *International Journal of Contemporary Research and Review*, Vol. 8, Issue. 11, pp 20303-20310.
- Akin, A.I., Yesim, S., 2004. Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement. *Cement and Concrete Research* 34 (4), 677-680.
- Al-Jabbari, S., Faisal, F., Ali, S., Nasir, S., 1988. *Journal of Building Research*, Scientific Research Council, Baghdad 7, 49.
- Al-Masri, M.S., Amin, Y., Ibrahim, S., Al-Bich, F., 2004. Distribution of some trace metals in Syrian phosphogypsum. *Applied Geochemistry* 19, 747-753.

- ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS), 1994. Standard Practice for Classification of Soils and Soil–Aggregate Mixtures for Highway Construction Purposes, ASTM D3282, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.08, ASTM, West Conshohocken, PA (1994).
- Becker, P., 1989. Phosphates and Phosphoric Acid: raw materials, technology, and economics of the wet process. *Fert Sci Technol Ser*, Second edition; 6, pp 752.
- Berish, C.W., 1990. Potential environmental hazards of phosphogypsum storage in central Florida. In: Proceedings of the third international symposium on phosphogypsum, Orlando, FL, FIPR Pub. No. 01060083; 2, 1–29.
- Bolivar, J.P., Garcia-Tenorio, R. and, Vaca, F., 2000. Radioecological study of an estuarine system located in the south of Spain. *Water Research* 34, 2941-2950.
- Bolivar, J.P., Garcia-Tenorio, R., Vaca, F., 2000. Radioecological study of an estuarine system located in the south of Spain. *Water Research* 34, 2941-2950.
- Burnett, W.C., Elzerman, A.W., 2001. Nuclide migration and the environmental radiochemistry of Florida phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity* 54, 27-51.
- Carbonell-Barrachina, A., DeLaune, R.D., Jugsujinda, A., 2002. Phosphogypsum chemistry under highly anoxic conditions. *Waste Management* 22 (6), 657-665.
- Carter, O.C., Scheiner, B.J., 1992. Investigation of metal and non-metal migration through phosphogypsum. In: P. E. Richardson, & H. El-Shall (Eds.), AIME proceedings on the symposium on emerging process technologies for a cleaner environment, 205–210.
- Chayeyron, B., 2007. Informe CRIIRAD N° 07-117 Huelva (fosfoyesos y vertido Cs137). Control Radiológico de las balsas de fosfoyesos y del vertido de Cs-137 del CRI-9. Noviembre, pp 36.
- Da Conceição, F. T., Bonotto, D. M. (2006): Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks, Brazil, and their industrial (by)products. *Environ. Pollut.*, 139 (2), pp. 232–243.
- Değirmenci, N., Okucu, A. (2007): Usability of fly ash and phosphogypsum in manufacturing of building products, *Journal of Engineering Sciences*, 13 (2), 273–278.
- Degirmenci, N., Okucu, A., Turabi, A., 2007. Application of phosphogypsum in soil stabilization. *Building and Environment* 42 (9), 3393-3398.

- Dueñas, C., Liger, E., Cañete, S., Pérez, M., Bolívar, J.P., 2007. Exhalation of ^{222}Rn from phosphogypsum piles located at the Southwest of Spain. *Journal of Environmental Radioactivity* 95, pp. 63-74.
- El Zrelli, R., Rabaoui, L., Daghbouj, N., Abda, H., Castet, S., Josse, C., Van Beek, P., Souhaut, M., Michel, S., Bejaoui, N., Courjault-Radé, P. (2018): Characterization of phosphate rock and phosphogypsum from Gabes phosphate fertilizer factories (SE Tunisia): high mining potential an implication for environmental protection, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 25 (15): 14690–14702. DOI: 10.1007/s11356-018-1648-4.
- El-Taher, A., Uosif, M. A., Orabi, A. A. (2007): Natural radioactivity levels and radiation hazard indices in granite from Aswan to Wadi El-Allaqi southeastern desert, Egypt, *Radiat Prot Dosimetry*, 124 (2), 148–54, DOI: 10.1093/rpd/ncm211
- EURATOM Council Directive 96/26 EC, 1996.
- Federal Register, 1990. 13480. April 10; 1990, USA.
- Guo, T., Malone, R.F., Rusch, K., 2001. Stabilized phosphogypsum: Class C fly ash: Portland II cement composites for potential marine applications. *Environmental Science and Technology* 35, 3967-3973.
- IMO-INTERNATIONAL MARITIME ORGANISATION, 1972. Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter, 1972, as amended 2006.
- Jancev, M., Boev, I., Stojanovska, Z. and Boev, B., (2019) *Characterization of phosphogypsum from dumps of Veles phosphate fertilizer factory (North Macedonia) and environmental implications*. *Geologica Macedonica*, 33 (2). pp. 111-124. ISSN 0352-1206
- Jang, M., Kang, C.S. and Moon, J.H., 2005. Estimation of ^{222}Rn release from the phosphogypsum board used in housing panels. *Journal of Environmental Radioactivity* 80,153-160.
- Kacimi, L., Simon-Masseron, A., Ghomari, A., Derriche, Z. (2006): Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum. *Journal of Hazardous Materials*, 137 (1), 129–137.
- Kelly, A.R., Tingzong, G., Roger, K.S., 2002. Stabilization of phosphogypsum using class C fly ash and lime: assessment of the potential for marine applications. *Journal of Hazardous Materials* 93 (2), 167-186.

- Keren, R., Shainberg, I., 1981. Effect of dissolution rate on the efficiency of industrial and mined gypsum in improving infiltration of a sodic soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 103-107.
- Koopman, C., 2001. Purification of gypsum from the phosphoric acid production by recrystallization with simultaneous extraction. PhD thesis, TU, Delf.
- Lysandrou, M., Pashalidis, I., 2008. Uranium chemistry in stack solutions and leachates phosphogypsum disposed at a coastal area in Cyprus. *Journal of Environmental Radioactivity* 99, pp. 359-366.
- Manjit, S., Garg, M., 2000. Making of anhydrite cement from waste gypsum *Cement Concrete Res* 30 (4), 571–577.
- Manjit, S., Garg, M., Rehsi, S.S., 1993. Purifying phosphogypsum for cement manufacture. *Constr. Build. Mater* 7 (1), 3-7.
- Manjit, S., Mridul, G., 2005. Study on anhydrite plaster from waste phosphogypsum for use in polymerised flooring composition. *Construction and Building Materials* 19 (1), 25-29.
- Marvic, G. and Sencar, J.J., 1995. *Radioanal Nucl Chem* 200, 9–18.
- Mas, J.L., San Miguel, E.G., Bolívar, J.P., Vaca, F. and Pérez-Moreno, J.P., 2006. An assay on the effect of preliminary restoration tasks applied to a large TENORM wastes disposal in the south-west of Spain, *Sci. Total Environ* 364, 55–66.
- May, A., Sweeney, J.W., 1982. Assessment of environmental impacts associated with phosphogypsum in Florida. U.S. Bureau of Mines. Report No. 8639, 1–19.
- May, A., Sweeney, J.W., 1983. Evaluation of radium and toxic element leaching characteristics of Florida phosphogypsum stockpiles. U.S. Bureau of Mines. Report No. 8776, 1–19.
- Milos, B.R. and Dragan, V.T., 2003. Phosphogypsum surface characterisation using scanning electron microscopy. *BIBLID*: 1450.-7188; 34, 61-70.
- Mirzabaev, A., Goedecke, J., Dubovyk, O., Djanibekov, U., Bao Le, Q., Aw-Hassan, A. 2015. Economics of land degradation in Central Asia, 261-290, in: Nkonya E., Mirzabaev A., von Braun J. (eds) *Economics of Land Degradation and Improvement – A Global Assessment for Sustainable Development*, Springer.
- Oliveira, S.M.B., Imbernon, R.A., 1998. Weathering alteration and related REE concentration in the Catalão I carbonatite complex, central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 11 (4), 379–388.

- Radiation protection and management of norm residues in the phosphate industry. Safety reports series No. 78, International Atomic Energy Agency-IAEA, 2013, Vienna, 288 p. (ISBN 978-92-0-135810-3; ISSN 1020-6450).
- Reijnders, L., 2007. Cleaner phosphogypsum, coal combustion ashes and waste incineration ashes for application in building materials, A review. *Building and Environment* 42 (2), 1036-1042.
- Rentería-Villalobos, M., Vioque, I., Mantero, J., Manjón, G. (2010): Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain, *Journal of Hazardous Materials*, 181 (1-3), 193-203.
- Rutherford, P.M., Dudas, M.J., Arocena, J.M., 1996. Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product. *Science of the Total Environment* 180 (3), 201-209.
- Rutherford, P.M., Dudas, M.J., Samek, R.A., 1994. Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of the Total Environment* 149 (1-2), 1-38.
- SENES Consultants Limited, 1987. An analysis of the major environmental and health concerns of phosphogypsum tailings in Canada and methods for their reduction. Ontario Min. Environ., Alberta Environ. Canada.
- Sunil, K., 2002. A perspective study on fly ash-lime-gypsum bricks and hollow blocks for low cost housing development. *Construction and Building Materials* 16 (8), 519-525.
- Szlauer, B., Szwanefeld, M., Jakubiec, H.W., Kolasa, K., 1990. Hydrobiological characteristics of ponds collecting effluents from a phosphogypsum tip of the polyc chemical works near Szczecin. *Acta Hydrobiologica* 32, 27-34.
- Tayibi, H., Gascó, C., Navarro, N., López-Delgado, A., Alguacil, F.J. and López, F.A., 2009. The radiological impact and restrictions on phosphogypsum waste applications. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy Madrid, 12-13 November 2009, S03-1, pp. 71-74
- UNSCEAR, 2000. United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiation. Exposure from Natural Radiation Sources. United Nations, New York.
- Vick, S.G., 1977. Rehabilitation of a gypsum tailings embankment. Proceedings of the conference on the Geotechnical Disposal of Solid Waste Materials, Ann Arbor, MI, 679-714.

- Weiguo, S., Mingkai, Z., Qinglin, Z., 2007. Study on lime–fly ash–phosphogypsum binder. *Construction and Building Materials* 21 (7), 1480-1485.
- Zielinski, M. and Cyrkiewicz, M., 1994. Method for producing gypsum from waste phosphogypsum. Polish patent N°. PL 163643 B1, 1994.

ОБЈАВЕНИ ТРУДОВИ ОД ИСТРАЖУВАЊАТА НА
ДОКТОРСКАТА ДИСЕРТАЦИЈА

1. Jancev Mitko, Boev Ivan (2021). Radon footprint from the phosphogypsum waste stack near Zgrpolci locality, Veles, Republic North Macedonia. *Natural Resources and Technologies*, 15 (1): 51-63; DOI: doi.org/10.46763/NRT211510051j
2. Jancev Mitko, Boev Ivan (2021). Impact of gypsum from the Zgropolci landfill (Chemical Industry – HIV-Veles) on the sculptures at the archaeological site Stobi, North Macedonia. *Natural Resources and Technologies*, 15 (1): 65-70; DOI: doi.org/10.46763/NRT211510065j
3. Jancev Mitko, Boev Ivan, Stojanovska Zdenka, Boev Blazo (2020). Evaluation of radioactivity in the phosphogypsum stockpile of “HIV” Veles, the Republic of North Macedonia. *Contemporary Materials*, XI (1): 27-32; DOI: 10.7251/COMEN2001027J.
4. Jancev Mitko, Boev Ivan, Stojanovska Zdenka, Boev Blazo (2019). Characterization of phosphogypsum from dumps of Veles phosphate fertilizer factory (North Macedonia) and environmental implications. *Geologica Macedonica*, 33 (2): 111-124.
5. Jancev Mitko, Boev Ivan (2018). Еколошката жешка точка – депонија за индустриски отпад „ХИВ-Велес“ минералошки, геохемиски и радиохемиски истражувања. *Природни ресурси и технологии*, 12: 77-84. ISSN 185-6966
6. Jancev Mitko, Boev Ivan, Stojanovska Zdenka, Boev Blazo (2018). Природна радиоактивност во депонии на фосфорен гипс во хемиската индустрија Велес, Република Македонија. Загадувањето на градовите во Република Македонија: кои се решенијата?, *Книга на апстракти*, стр. 56-58.

1-2 НОЕМВРИ 2018



МАКЕДОНСКА АКАДЕМИЈА НА НАУКИТЕ И УМЕТНОСТИТЕ

MACEDONIAN ACADEMY OF SCIENCES AND ARTS

ИСТРАЖУВАЧКИ ЦЕНТАР ЗА ЖИВОТНА СРЕДИНА И МАТЕРИЈАЛИ
RESEARCH CENTER FOR ENVIRONMENT AND MATERIALS

КНИГА НА АПСТРАКТИ

BOOK OF ABSTRACTS

Загадувањето на градовите во Република Македонија: кои се решенијата?
“Pollution of the cities in the Republic of Macedonia: what are the solutions?”

Скопје, 2018

ОРГАНИЗАЦИСКИ ОДБОР

акад. Владо Матевски – претседател
д-р Катерина Бачева Андоновска – секретар
акад. Глигор Каневче
акад. Гоце Петрески
проф. д-р Трајче Стафилов
проф. д-р Љупчо Меловски
проф. д-р Татјана Миткова
проф. д-р Иван Блинков
проф. д-р Драган Ѓорѓев
м-р Светлана Ѓорѓева
м-р Ана Каранфилова Мазневска
м-р Јани Макрадули
проф. д-р Даме Димитровски
Цветанка Икономова Мартиновска
д-р сци. Снежана Милковска
м-р Магдалена Т. Трпевска
Проф. д-р Дејан Мираковски

НАУЧЕН ОДБОР

акад. Глигор Каневче – претседател
проф. д-р Трајче Стафилов
проф. д-р Драган Ѓорѓев
проф. д-р Миле Димитровски
проф. д-р Татјана Миткова
м-р Ана Каранфилова Мазневска

Техничка подготовка

д-р Катерина Бачева Андоновска
д-р Александра Иваноска-Дациќ
Бобан Карапејовски – лектор на текстот на македонски јазик
Гоце Алексовски – лектор на текстот на англиски јазик

СОДРЖИНА

Глигор Каневче, Александар Дединец, Александра Дединец, Верица Тасеска-Горгиевска, Наташа Марковска, Павлина Здравева, Јасмина Белчовска Тасевска	
<i>Загадување на воздухот во градовите во Република Македонија – состојби и предизвици</i>	1
<i>Air pollution in the cities of the Republic of Macedonia – current situation and challenges</i>	3
Блажо Боев, Дејан Мираковски, Иван Боев, Марија Хаџи Николова, Тена Шијакова, Афродита Зенделска	
<i>Карактеризација на аеросолите во урбаните средини во Македонија – пат до решение</i>	5
<i>Characterization of urban aerosols in Macedonia – pathway to solution</i>	6
Дејан Мираковски, Блажо Боев, Марија Хаџи Николова, Иван Боев, Афродита Зенделска, Тена Шијакова	
<i>Персонална изложеност на суспендирани честички во урбаните центри во Македонија - колку сме изложени навистина</i>	7
<i>Personal exposure to air particulates in Macedonian urban areas – how much are we exposed</i>	9
Мирјана Димовска, Драган Ѓорѓев	
<i>Аерозагадувањето во нашите градови, причина за голем број изгубени години живот</i>	11
<i>Air pollution in our cities, cause for many years of life lost</i>	13
Снежана Милковска, Елена Колевска	
<i>Влијание на биополутантите, аерозагадувањето и климатските промени врз зголемената инциденца на алергии и интолеранции</i>	15
<i>Impact of biofuel, air pollution and climate change on the increased incidence of allergies and intolerances</i>	17
Мартина Спасовска, Анета Стефановска	
<i>Управување со квалитетот на амбиентниот воздух во Република Македонија</i>	19
<i>Ambient air quality management in the Republic of Macedonia</i>	21

Верица Тасеска-Горгиевска, Александар Дединец, Александра Дединец, Наташа Марковска, Теодора Обрадовиќ Грнчаровска, Павлина Здравева, Јасмина Белчовска Тасевска, Глигор Каневче	
<i>Греење на градот Скопје - анализа на политики и мерки</i>	22
<i>Heating in the city of Skopje - analysis of policies and measures</i>	24
Даме Димитровски, Игор Шешо	
<i>Емисии на PM₁₀ од затоплување на објектите во Скопје</i>	26
<i>PM₁₀ emissions from heating systems in objects in Skopje</i>	27
Александра Дединец, Александар Дединец, Верица Тасеска-Горгиевска, Наташа Марковска, Павлина Здравева, Јасмина Белчовска Тасевска, Љупчо Коцарев, Глигор Каневче	
<i>Методологија и е-калкулатор за греење во домовите</i>	28
<i>Methodology and e-calculator for household heating</i>	30
Магдалена Трајковска Трпевска, Елизабета Стефанова	
<i>Влијанието на домашните ложишта врз квалитетот на воздухот</i>	32
<i>The impact of domestic wood combustion to air quality</i>	33
Наташа Бакреска, Efsthatis Politis, Атанас Кочов	
<i>Употреба на алтернативни горива во цементната индустрија - Чекор кон одржлив развој</i>	34
<i>Usage of alternative fuels in cement industry – a step towards sustainable development</i>	36
Кармина Митева	
<i>Пиролиза - Можност „отпад во гориво“</i>	38
<i>Pyrolysis – “waste to fuel” opportunity</i>	39
Миле Димитровски	
<i>Можни решенија за смалување на емисиите на PM₁₀ честички од сообраќајот во град Скопје</i>	40
<i>Possible solution for decreasing of the PM₁₀ emissions from traffic in the city of Skopje</i>	41

Александар Дединец, Александра Дединец, Верица Тасеска-Ѓоргиевска, Наташа Марковска, Павлина Здравева, Јасмина Белчовска Тасевска, Глигор Каневче	
<i>Транспортот во Скопје – реалност и предизвици</i>	42
<i>Transport in Skopje - realities and challenges</i>	44
Бошко Цветковски, Кирил Сотировски	
<i>Семафори на раскрсници исклучиво за пешаци – очигледна мета за справување со загадувањето на воздухот во Скопје</i>	46
<i>Unnecessary full stoppage and idling of vehicles at pedestrian-only traffic lights – an obvious target for mitigating air pollution in Skopje</i>	48
Стеван Ќосевски, Дарко Данев, Атанас Кочов	
<i>Прописите од областа на друмските возила како инструмент за придонес во намалувањето на загадувањето на градовите</i>	50
<i>Regulations from the area of motor vehicles as an instrument towards contribution to the reduction of pollution in the cities</i>	51
Стеван Ќосевски, Атанас Кочов	
<i>Примена на електрични и други алтернативи на патнички возила како придонес кон намалување на загадувањето</i>	52
<i>Utilisation of electric and other alternatives of passenger vehicles as contribution towards pollution reduction</i>	53
Трајче Стафилов, Роберт Шајн	
<i>Загадување на животната средина во урбаните области во Република Македонија како резултат на индустриската активност</i>	54
<i>Environmental pollution of urban areas in the Republic of Macedonia due to the industrial activities</i>	55
Митко Јанчев, Иван Боев, Зденка Стојановска, Блажо Боев	
<i>Природна радиоактивност во депонии на фосфорен гипс во хемиската индустрија Велес, Република Македонија</i>	56
<i>Natural radioactivity in phosphogypsum piles of the chemical industry Veles, Republic of Macedonia</i>	58

Татјана Миткова, Силвана Манасиевска-Симиќ, Миле Маркоски	
<i>Влијанието на загадувањето врз земјоделското производство во урбаните и во периурбаните средини и можноста за производство на квалитетна и безбедна храна</i>	60
<i>Pollution impact to agricultural production and food quality and safety in urban and peri-urban zones</i>	62
Марјан Андреевски, Душко Мукаетов, Христина Попоска	
<i>Контаминација на почвата и на земјоделските култури со тешки метали во Велес и неговата околина и можни решенија</i>	63
<i>Pollution of soils and agricultural crops in the region of Veles with heavy metals and possible solutions for its remediation</i>	64
А. Николовска, Е. Ѓоргиевска, М. Тасевска	
<i>Еколошко и економски достапно решение за стабилизација на почва: спречување на изворите на прашина</i>	65
<i>Ecological and cost-effective solution for soil stabilization: prevention of fugitive dust generation</i>	67
Биљана Коруноска, Владан Пешиќ	
<i>Примена на нов препарат врз база на зеолит кај растенијата и неговото влијание врз намалувањето на загадувањето на околината</i>	69
<i>Application of the new product on the base of zeolite in the plant and its impact on the reduction of environmental pollution</i>	70
Кристина Петровска	
<i>Оцена од употребата на адсорбирачкиот материјал за третманот на седименти на самото место</i>	71
<i>Evaluation of the use of adsorbent materials for the treatment of in situ sediment</i>	72
Тодор Ановски, Елена Ановска-Јовчева, Кирил Лисичков, Дејан Димитровски, Стефан Кувенциев, Љубомир Арсов, Ефтим Мицевски	
<i>Потекло на водите на изворот Раиче и аспекти на нивната заштита</i>	73
<i>Origin of the water of rashes spring and aspects of its protection</i>	74
Светислав Крстиќ	
<i>Квалитетот на површинските води во регионот на Скопје утврден преку биолошки индикатори</i>	75
<i>Surface water quality in skopje region detected by means of biological indicators</i>	76

Џоко Кунгуловски, Наталија Атанасова-Панчевска, Вице Шољан, Иван Кунгуловски	
<i>Нови технологии во третманот на отпадни води со примена на гранулирани микроорганизми</i>	77
<i>New technologies in wastewater treatment using granular microorganisms</i>	79
Кирил Лисичков, Ерхан Мустафа, Тодор Ановски, Зоран Божиновски, Стефан Кувенциев, Мирко Маринковски, Дејан Димитровски	
<i>Примена на мембранско сепарациони процеси за третман на отпадни води од аеродромски терминали</i>	80
<i>Application of membrane separation processes for wastewater treatment from airport terminals</i>	82
Стефанка Хаџи Пецова, Михаил Кочубовски, Славчо Христовски, Пеце Ристовски, Јане Ацевски, Менка Спиrowsка, Борис Стипцаров, Цветанка Маркушовска, Слободанка Стефановска, Софија Трајковска	
<i>Урбаните отворени зелени простори во креирањето одржлив развој и квалитет на животот</i>	83
<i>Urban open green areas in creation of the sustainable development and life quality</i>	85
Дивна Пенчиќ, Стефан Лазаревски	
<i>Предизвиците на урбанистичкото планирање во справувањето со загадувањата во урбаните средини</i>	87
<i>Challenges of the urban planning in addressing the pollution in urban environment</i>	88
Иван Блинков, Александар Трендафилов, Иван Минчев	
<i>Акциски план за контрола на ерозијата во Скопскиот регион</i>	89
<i>Action plan for erosion control in the Skopje region</i>	91
Кирил Сотировски, Бошко Цветковски	
<i>„Задавени“ стебла во урбаното зеленило – лоша практика лесна за решавање, за да се спасат бројни индивидуални дрвја, инаку пред непосредно уништување</i>	93
<i>Strangled trees in urban greenery – a bad practice easy to solve and save numerous individual trees, otherwise facing imminent destruction</i>	94
Владо Камбовски	
<i>Екоцентрична филозофија на просторното уредување, мит или реалност</i>	95
<i>Ecocentric philosophy of physical planning: myth or reality?</i>	97

Огнен Марина	
<i>Скопје – паметен град</i>	99
<i>Skopje smart city</i>	100
Дивна Пенчиќ, Јана Белчева Андреевска, Теа Дамјановска, Ивана Ангеловска	
<i>Од визија и стратегија за одржлив развој до здрави и погодни за живеење градови</i>	101
<i>From vision and strategy for sustainable development to livable and healthy city</i>	102
Мартина Блинкова Дончевска, Тања Димитрова Филкоска, Иван Мацановски, Весна Милановиќ, Габриела Дуданова Лазаревска	
<i>Проценка на еколошкиот капацитет на град Скопје како индикатор на одржливоста на градот</i>	103
<i>Assessment of the ecological capacity of the city of Skopje as an indicator of its sustainability</i>	104
Емилија Софеска, Michal Kwiatkowski, Слободан Арсовски, Mirek Dumitrow	
<i>Решавање на нерешливото? Загадувањето како фактор што создава модерно упоршито на неодржливост</i>	105
<i>Solving the unsolvable? Pollution as a factor creating the modern outpost of unsustainability</i>	106
Лазар Поп Иванов, Марија Мирчевска	
<i>Македонија треба да го третира загадувањето како прашање од национална безбедност</i>	107
<i>Macedonia should treat pollution as a national security threat</i>	108
Марина Малиш Саздовска, Љатиф Љатифи, Тони Милески	
<i>Ситуационо вештачење за докажување на еколошки криминал во Република Македонија</i>	109
<i>Situation expertise of surface waters for prohibition of environmental crime in the Republic of Macedonia</i>	110

ПРИРОДНА РАДИОАКТИВНОСТ ВО ДЕПОНИИ НА ФОСФОРЕН ГИПС ВО ХЕМИСКАТА ИНДУСТРИЈА ВЕЛЕС, РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА

Митко Јанчев¹, Иван Боев¹, Зденка Стојановска², Блажо Боев¹

¹ Факултет за природни и технички науки, Универзитет „Гоце Делчев“, Штип, Република Македонија

² Факултет за медицински науки, Универзитет „Гоце Делчев“, Штип, Република Македонија

Производството на фосфорна киселина од природни фосфатни карпи го зголемува индустрискиот отпад наречен фосфорен гипс. Фосфорниот гипс содржи значително количество радионуклиди од серијата ^{238}U , поради нивната висока концентрација во фосфатните руди. За време на активностите на Хемиската индустрија Велес, во периодот од 1979 до 2003 година, складирани се 3,7 милиони тони фосфорен гипс во депонија. Таа се наоѓа на околу 1,5 km југозападно од комплексот на фабриката, во долина помеѓу ридови, на територија од 70,000 m². Со цел да се изврши радиолошка карактеризација на депонијата, се зедеа пет примероци на фосфорен гипс и се испратија на анализа во Activation laboratories во Канада. Вкупните алфа- и бета-активности се мереа со пропорционален систем на броење; специфичните активности на ^{40}K , ^{232}Th и ^{238}U се мереа со гама-спектрометрија, а производите од распаѓањето на серијата ^{232}Th and ^{238}U се анализираа радиохемиски.

Вкупните алфа-специфични активности варираат помеѓу 820 Bq/kg и 1090 Bq/kg, со просек од 950 ± 104 Bq/kg, додека вкупните бета-специфични активности се со ранг од 1380 Bq/kg до 1980 Bq/kg, со просек од 1694 ± 220 Bq/kg. Сите вредности на вкупните алфа- и бета-специфични активности индицираат зголемена радиоактивност. Понатамошната анализа на радионуклидите, исто така, го потврдува овој факт. Гама-спектрометриската и радиохемиската анализа покажуваат дека зголемената активност доведува до формирање на радионуклиди од серијата ^{232}Th и ^{40}K , кои се под лимитот за детекција. Овие специфични активности \pm вредности на стандардна девијација, со опсег во загради на ^{238}U , ^{222}Ra , ^{214}Pb и ^{214}Bi во Bq/kg е 360 ± 55 (300-400), 280 ± 84 (300-400), 350 ± 45 (300-400) и 380 ± 45 (300-400), соодветно. Надворешниот и внатрешниот радиолошки ризик исто така беше пресметан. Земајќи ја предвид надворешната зафатнина од 0,2 фактор годишно и 0,7 Sv Gy⁻¹ фактор на конверзија од дозата апсорбирана во воздухот до ефективната доза што ја прима возрасно лице, се доби средна вредност од 0,25 mSv/y, која е под лимитот од 1 mSv/y за јавноста (1). Се пресмета и внатрешниот ризик (2,3) во случај на употреба на фосфорен гипс како градежен материјал. Пресметаните алфа ($I_\alpha = 1,4$) и бета ($I_\beta = 1,3$) индекси се над 1, што е ниво за безбедно користење.

Резултатите добиени од оваа студија покажуваат дека радионуклидите, и покрај тоа што се присутни со висока концентрација во фосфорниот гипс, не покажуваат значителни надворешни дози за јавноста, додека, доколку се користи фосфорен гипс како градежен материјал, може да се зголеми внатрешната изложеност. Се препорачува понатамошно испитување на ефектот на депонијата на животната средина.

Клучни зборови: фосфорен гипс, радиоактивност, серија ^{238}U

Литература

- [1] UNSCEAR, Sources and effects of ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiation, United Nations, 2000.
- [2] EC (European Commission), Radiation Protection 122-Radiological Protection Principles Concerning the Natural Radioactivity of Building Materials. Directorate General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection, 1999.
- [3] S. Righi, L. Bruzzi, *J. Environ. Radioact.*, 88, 2006, 158-170.

NATURAL RADIOACTIVITY IN PHOSPHOGYPSUM PILES OF THE CHEMICAL INDUSTRY VELES, REPUBLIC OF MACEDONIA

Mitko Jancev¹, Ivan Boev¹, Zdenka Stojanovska², Blazo Boev¹

¹Faculty of Natural and Technical Sciences, “Goce Delcev” University, Shtip, Republic of Macedonia

²Faculty of Medical Sciences, “Goce Delcev” University, Shtip, Republic of Macedonia

The production of phosphoric acid from natural phosphate rock gives rise to an industrial waste product named phosphogypsum. Phosphogypsum contains considerable amounts of radionuclides from ^{238}U chain, due to their high concentrations in phosphate ores. During the operation from 1979 to 2003, 3.7 million tons of phosphogypsum, Chemical industry Veles, was disposed of in stockpile. It is situated about 1.5 km southwest of the factory complex, in a valley between the hills on the territory of 70.000 m². In order to perform a radiological characterization of the stockpile, five phosphogypsum samples were collected and sent to the Activation laboratories, Canada for analysis. The gross alpha and beta activities were measured with proportional counting system; due to the gamma spectrometry, the ^{40}K , ^{232}Th and ^{238}U specific activities were determined while as the decay products from the ^{232}Th and ^{238}U decay chain were analyzed radiochemically.

The gross alpha specific activities varied between 820 Bq/kg and 1090 Bq/kg with an average of (950±104)Bq/kg, while the gross beta specific activities ranged from 1380Bq/kg to 1980Bq/kg with an average of (1694±220)Bq/kg. All the values of the gross alpha and beta specific activities indicate the elevated radioactivity. The further radionuclides analysis confirmed this fact, too. The gamma spectrometric and radiochemical analysis has been shown that the increased activities create radionuclides from the ^{238}U chain while the radionuclides of the ^{232}Th chain and ^{40}K were below the detection limit. The specific activities mean ± standard deviation values with a range in brackets of ^{238}U , ^{226}Ra , ^{214}Pb and ^{214}Bi in Bq/kg were 360±55 (300-400), 280±84 (300-400), 350±45 (300-400) and 380±45 (300-400), respectively. The outdoor and indoor radiological risk were assessed. Considering the 0.2 outdoor occupancy factor per year and 0.7 Sv Gy⁻¹ conversion factor from the absorbed dose in the air to the effective dose received by adults, the mean value of 0.25 mSv/y was obtained, which is below the dose limit of 1 mSv/y for members of public [1]. The indoor risk was accessed [2, 3] in case if the phosphogypsum was used as a building material. Estimated alpha ($I_\alpha = 1.4$) and beta ($I_\beta = 1.3$) indexes were above 1, which is a level for safe use.

The results obtained in this study show that radionuclides, although present in relatively high concentrations in phosphogypsum, do not imply significant outdoor

doses for members of the public, whereas, if phosphogypsum is used as building material, the indoor exposure could be increased. Further research related to the stockpile effect on the environment is recommended.

Keywords: phosphogypsum, radioactivity, ^{238}U chain

References:

- [1] UNSCEAR, Sources and effects of ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiation, United Nations, 2000.
- [2] EC (European Commission), Radiation Protection 122-Radiological Protection Principles Concerning the Natural Radioactivity of Building Materials. Directorate General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection, 1999.
- [3] S. Righi, L. Bruzzi, *J. Environ. Radioact.*, 88, 2006, 158-170.

**УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ” – ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ**



**Природни ресурси и технологии
Natural resources and technologies**

**декември 2018
December 2018**

**ГОДИНА 12
БРОЈ 12**

**VOLUME XII
NO 12**

**UNIVERSITY "GOCE DELCEV" – STIP
FACULTY OF NATURAL AND TECHNICAL SCIENCES**

ПРИРОДНИ РЕСУРСИ И ТЕХНОЛОГИИ
NATURAL RESOURCES AND TECHNOLOGIES

За издавачот

Проф. д-р Зоран Десподов

Издавачки совет

Проф. д-р Блажо Боев
Проф. д-р Зоран Панов
Проф. д-р Борис Крстев
Проф. д-р Мирјана Голомеова
Проф. д-р Благој Голомеов
Проф. д-р Зоран Десподов
Доц. д-р Дејан Мираковски
Проф. д-р Кимет Фетаху
Проф. д-р Ѓорѓи Радулов

Editorial board

Prof. Blazo Boev, Ph.D
Prof. Zoran Panov, Ph.D
Prof. Boris Krstev, Ph.D
Prof. Mirjana Golomeova, Ph.D
Prof. Blagoj Golomeov, Ph.D
Prof. Zoran Despodov, Ph.D
Ass. Prof. Dejan Mirakovski, Ph.D
Prof. Kimet Fetahu, Ph.D
Prof. Gorgi Radulov, Ph.D

Редакциски одбор

Проф. д-р Зоран Панов
Проф. д-р Борис Крстев
Проф. д-р Мирјана Голомеова
Проф. д-р Благој Голомеов
Проф. д-р Зоран Десподов
Доц. д-р Дејан Мираковски

Editorial staff

Prof. Zoran Panov, Ph.D
Prof. Boris Krstev, Ph.D
Prof. Mirjana Golomeova, Ph.D
Prof. Blagoj Golomeov, Ph.D
Prof. Zoran Despodov, Ph.D
Ass. Prof. Dejan Mirakovski, Ph.D

Главен и одговорен уредник
Проф. д-р Мирјана Голомеова

Managing & Editor in chief

Prof. Mirjana Golomeova, Ph.D

Јазично уредување

Вангелија Цавкова
(македонски јазик)

Language editor

Vangelija Cavkova
(macedonian language)

Техничко уредување

Славе Димитров
Благој Михов

Technical editor

Slave Dimitrov
Blagoj Mihov

Редакција и администрација

Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип
Факултет за природни и технички науки
ул. „Гоце Делчев“ 89, Штип
Р. Македонија

Address of the editorial office

Goce Delcev University - Stip
Faculty of Natural and Technical Sciences
Goce Delcev 89, Stip
R. Macedonia

Содржина / Contents

Ванчо Аписки, Дејан Мираковски, Зоран Десподов, Стојанче Мијалковски ПРИМЕНА НА ПЛАНОВИТЕ ЗА УПРАВУВАЊЕ ВО РУДНИЦИТЕ ЗА ПОДЗЕМНА ЕКСПЛОАТАЦИЈА СО ПОСЕБЕН ОСВРТ НА ВЕНТИЛАЦИЈАТА APPLICATION OF MANAGEMENT PLANS IN UNDERGROUND MINES WITH EMPHASIS TO VENTILATION	5
Стојанче Мијалковски, Зоран Десподов, Дејан Мираковски, Ванчо Аписки, Николинка Донева ОДРЕДУВАЊЕ НА ПОКАЗАТЕЛИТЕ ЗА ИСКОРИСТУВАЊЕ И ОСИРОМАШУВАЊЕ НА РУДАТА СО ЛАБОРАТОРИСКИ ИСТРАЖУВАЊА DETERMINATION OF THE INDICATORS FOR ORE RECOVERY AND ORE DILUTION WITH LABORATORY RESEARCH	15
Ристо Поповски, Благица Донева, Марјан Делипетрев, Ѓорѓи Димов ИСТРАЖУВАЊЕ НА ПЛИТКИ ПОДЗЕМНИ ВОДИ СО ГЕОЕЛЕКТРИЧНО КАРТИРАЊЕ INVESTIGATION OF SHALLOW GROUNDWATER WITH GEOELECTRICAL MAPPING	25
Благица Донева, Марјан Делипетрев, Ѓорѓи Димов ГРАВИМЕТРИСКИ ИСТРАЖУВАЊА НА НАОЃАЛИШТА НА НАФТА И ЈАГЛЕН GRAVITY INVESTIGATIONS OF DEPOSITS OF OIL AND COAL	37
Тена Sijakova-Ivanova, Kristina Atanasovska, Sara Nedanovska, Angela Velinovska, Aleksandra Maksimova MINERALOGICAL CHARACTERISATION OF TITANITE FROM ALINCI, REPUBLIC OF MACEDONIA МИНЕРАЛОШКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ТИТАНИТ ОД АЛИНЦИ, РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА	45
Иван Боев ORPIMENT MINERALIZATIONS IN TUFFACEOUS DOLOMITES IN ALLCHAR DEPOSIT-SEM-EDS INVESTIGATIONS МИНЕРАЛИЗАЦИЈА НА АУРИПИГМЕНТ ВО ТУФОЗНИТЕ ДОЛОМИТИ ВО НАОЃАЛИШТЕТО АЛШАР-SEM-EDS ИСПИТУВАЊА	53
Орце Спасовски, Даниел Спасовски МИНЕРАЛОШКО – ПЕТРОГРАФСКИ И ХЕМИСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ГРАНИТОИДНИТЕ КАРПИ ОД ЛОКАЛИТЕТОТ МАЖУЧИШТЕ (ЗАПАДНА МАКЕДОНИЈА) MINERALOGICAL - PETOGRAPHIC AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE GRANITOID ROCKS FROM THE LOKALITY MAZUCISTE, WESTERN MACEDONIA	59
Мирјана Голомеова, Афродита Зенделска, Благој Голомеов АКТИВЕН ТРЕТМАН НА РУДНИЧКИ ВОДИ ACTIVE MINE WATER TREATMENT	69
Митко Јанчев, Иван Боев ЕКОЛОШКАТА ЖЕШКА ТОЧКА – ДЕПОНИЈА ЗА ИНДУСТРИСКИ ОТПАД „ХИВ-ВЕЛЕС“ МИНЕРАЛОШКИ, ГЕОХЕМИСКИ И РАДИОХЕМИСКИ ИСТРАЖУВАЊА ENVIRONMENTAL HOT SPOT – LANDFILL FOR INDUSTRIAL WASTE “HIV-VELES” MINERALOGICAL, GEOCHEMICAL AND RADIOCHEMICAL RESEARCH	77

Сашка Богданова Ајцева, Зоран Десподов ИСТРАЖУВАЊА ЗА УТВРДУВАЊЕ НА МЕТОДОЛОГИЈА ЗА ИЗБОР НА ЛОКАЦИЈА ЗА ПРЕМИНИ НА ЖИВОТНИ ПРЕКУ ТРАНСПОРТНИ ИНФРАСТРУКТУРНИ ОБЈЕКТИ INVESTIGATION IN DETERMINATION OF THE METHODOLOGY FOR CHOICE OF LOCATION OF BIO CORRIDORS FOR ANIMALS ACROSS INFRASTRUCTURAL TRANSPORT OBJECTS	85
Тоше Ѓорѓиевски СОСТОЈБИ И ПЕРСПЕКТИВИ ЗА ТРЕТМАН НА МЕДИЦИНСКИ ОТПАД ВО ИСТОЧЕН ПЛАНСКИ РЕГИОН CONDITIONS AND PERSPECTIVES FOR TREATMENT OF MEDICAL WAST IN THE EAST PLANNING REGION	97
Офелија Илиева, Крсто Блажев ЛОГИСТИКА И СТРАТЕГИИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВО НА УКРАСЕН КАМЕН LOGISTICS AND STRATEGIES IN PRODUCTION OF DECORATIVE STONE	107
Екатерина Намичева, Петар Намичев ЗНАЧЕЊЕТО НА СКОПСКИТЕ ПАЛАТИ ВО ФОРМИРАЊЕТО НА УРБАНИОТ РАЗВОЈ НА ГРАДОТ СКОПЈЕ ОД 1920-ТИТЕ ГОДИНИ THE SIGNIFICANCE OF SKOPJE'S PALACES IN THE FORMATION OF THE CITY'S URBAN DEVELOPMENT FROM THE BEGINNING OF THE 20TH CENTURY	113
Vaska Sandeva, Katerina Despot CONTEMPORARY INTERIOR WITH A STRONG ECLECTIC TREND СИЛНИ ЕКЛЕКТИЧНИ ДВИЖЕЊА ВО СОВРЕМЕНИТЕ ЕНТЕРИЕРИ	123
Katerina Despot, Vaska Sandeva VIDERMAER STYLE IN CONTEMPORARY INTERIOR ACCENT БИДЕРМАЕР СТИЛ АКЦЕНТ ВО СОВРЕМЕНИТЕ ЕНТЕРИЕРИ	129

ЕКОЛОШКАТА ЖЕШКА ТОЧКА - ДЕПОНИЈА ЗА ИНДУСТРИСКИ ОТПАД „ХИВ-ВЕЛЕС“ МИНЕРАЛОШКИ, ГЕОХЕМИСКИ И РАДИОХЕМИСКИ ИСТРАЖУВАЊА

Митко Јанчев¹, Иван Боев¹

¹Факултет за природни и технички науки, Универзитет „Гоце Делчев“, Штип, Македонија
ivan.boev@ugd.edu.mk

UDC:661.152:628.4.047(497.713)

Апстракт

Оригинален научен труд

Во непосредна близина на патот Велес-Градско (кај селото Згрополци) е лоцирана депонијата за фосфорен гипс, која е остаток од некогашното производство на вештачки ѓубрива во фабриката ХИВ-Велес. Депонијата е сместена на околу два километри од самата фабрика, во една долина во која нема постојани водени текови. На депонијата има одложено околу 3.5 милиони метри кубни на фосфорен гипс. Депонијата од аспект на присуство на поголема количина на гипс не претставува сериозна закана за животната средина, но од аспект на зголемени концентрации на радионуклиди во фосфорниот гипс, таа претставува еколошка жешка точка. Од направените прилиминарни испитувања на застапеноста на радионуклидите може да се заклучи дека активноста на изотопите од низата на ²³⁸U е зголемена.

Клучни зборови: жешка точка, фосфорен гипс, радионуклиди.

ENVIRONMENTAL HOT SPOT - LANDFILL FOR INDUSTRIAL WASTE "HIV-VELES" MINERALOGICAL, GEOCHEMICAL AND RADIOCHEMICAL RESEARCH

Mitko Jancev¹, Ivan Boev¹

¹Faculty of Natural and Technical Sciences, Goce Delcev University, Stip, Macedonia
ivan.boev@ugd.edu.mk

Abstract

The landfill for phosphorus gypsum, which is the remainder of the former production of fertilizers in the factory HIV-Veles, is located in the immediate vicinity of the road Veles-Gradsko (near the village of Zgropolci). The landfill is located about two kilometers from the factory itself in a valley where there are no permanent water courses. Approximately 3.5 million cubic meters of phosphorus gypsum have been put away in this landfill. From the aspect of the presence of a larger amount of gypsum, this landfill does not pose a serious threat to the environment, but from the aspect of increased concentrations of radionuclides in phosphorus gypsum, it represents an ecological hot spot. From the preliminary investigations of the representation of radionuclides, it can be concluded that the activity of the isotopes from the array of ²³⁸U is increased.

Keywords: hot spot, phosphorus gypsum, radionuclides.

1. Вовед

Фабриката за вештачки ѓубрива „Хемиска индустрија Велес“ (скратено и само како „ХИВ“) е фабрика за производство на вештачки ѓубрива во близина на селото Згрополци, во средишниот дел на Македонија, во непосредна близина на реката Вардар. Фабриката е оддалечена околу 12 километри југоисточно од градот Велес, односно околу 15 километри од Топилницата за олово и цинк „МХК Злетово“ (Сл. 1).

Постројката за фосфорна киселина во рамките на „Хемиската индустрија Велес“ за прв пат била отворена во 1979 година. Следната година во февруари започнало производство на моно-амониум фосфат (MAP), а капацитетот за производство на ѓубрива бил отворен во мај 1980 година.

Фабриката престанала со работа во јуни 2003 година. Оттогаш, најголем дел од опремата и објектите во целата фабрика се руинирани, украдени и уништени.

Фабриката првенствено била изградена за да ја користи сулфурната киселина што се добивала во металургискиот комплекс на комбинатот Топилница за олово и цинк „МХК Злетово“ крај Велес.

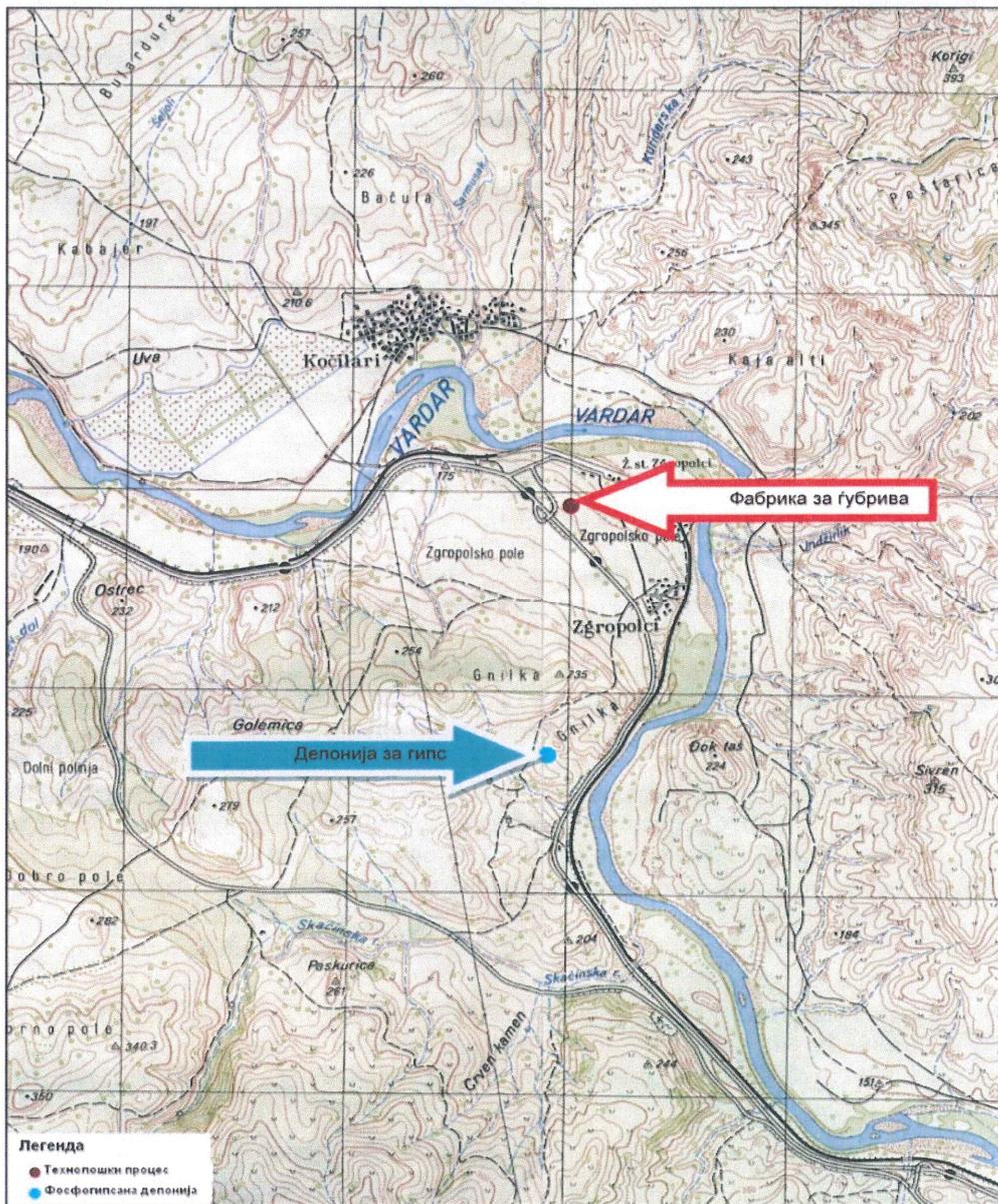
Главното производство на фабриката биле:

- Производство на фосфорна киселина;
- Производство на моно-амониум фосфат;
- Производство на вештачки ѓубрива.

Капацитетот за производство на фосфорна киселина бил проектиран на 50.000 тони по дихидратна постапка, а максималниот остварен капацитет изнесувал 33.000 тони годишно.

Во состав на фабриката се наоѓаат: управна зграда, погон за производство на фосфорна киселина, погон за производство на ѓубрива, погон за пакување на ѓубрива, складишта за суровини, полупроизвод и готов производ, резервоари за хемикалии, складишта за помошни материјали, резервоари за течни горива, котларница, пречистителна станица, лабораторија, санитарни објекти и кујна (Сл. 2).

Во рамките на фабриката се наоѓа и посебна трафостаница, сместена во близина на главниот влез.



Слика 1.: Географска положба на Хемиската индустрија „ХИВ-Велес“
Figure 1. Geographical position of the chemical industry “ HIV-Veles ”

Фабриката за вештачки ѓубрива „Хемиска индустрија Велес“ била во сопственост на претпријатието „МХК Злетово“. Претпријатието „МХК Злетово“, кое ги поседувало Топилницата за олово и цинк и Фабриката за вештачки ѓубрива, била во државна сопственост. Во 2003 година, претпријатието влегло во стечај. Двата дела на претпријатието „МХК Злетово“ биле продадени за 2 милиони и 250 илјади евра кон крајот на 2008 година на претпријатието „Метрудхем“ од Скопје.



Слика 2.: Распоред на објектите во фабриката
Figure 2.: Plant layout in the factory

Биле дадени најави за отпочнување на производство и рестартирање на фабриките, но сепак, и двата дела на комбинатот Злетово не отпочнале со работа, по силниот отпор од граѓаните на Велес.

Фабриката претставува еколошка жешка точка во околината, поради несредените кисели отпадни води и депонијата за гипс, која се користела од почетокот на работењето на фабриката во 1979 година до нејзиното затворање во 2003 година. На депонијата за гипс се наоѓаат 3,7 милиони тони гипс и се простира на 70.000 м². Депонијата за гипс е сместена на околу 1,5 километри југозападно од фабричкиот комплекс, во мала долина меѓу ридови.

Депонијата за гипс била полнета преку цевковод, при што се пренесувале цврстите отпадни материји во облик на фосфорно-гипсена суспензија. Покрај самата депонија, фабриката преку испуштање на отпадните води, целосно ја загадувала и реката Вардар.

2. Депонија на фосфорен гипс

Депонијата за отпаден фосфорен гипс, која е предмет на истражување, се наоѓа во непосредна близина на самата фабрика и истата е сместена во една долина во која нема постојан водотек (Сл. 3). Геолошката градба на теренот во кој е сместена локацијата е претставена со следниве литолошки единици.



Слика 3.: Депонија на фосфорен гипс на фабриката ХИВ-Велес
Figure 3.: Landfill for phosphorus gypsum of the factory HIV-Veles

- Палеозоик (Pz)

Претставен е со кварцити и кварцни песочници од палеозојска старост кои се во контакт со дијабази. Тие се регистрирани на западниот дел на предметната локација (локацијата на фабриката и депонијата за гипс), и истите се површински и на одредени места распаѓаат.

- Терциер (Tc)

Претставен е со еоценски флишни седименти (ЗЕЗ) и плиоценски седименти.

- Еоценски седименти (ЗЕЗ)

Заземаат најголемо распространување од терциерните седименти и издвоени се во четири суперпозиции: Базална серија: песочници, лапорци и конгломерати, долна зона на флиш: конгломерати, песочници и глинци, долни жолти песочници, и горна зона на флиш: лапоровити варовници и глинци. Овие флишни седименти се јавуваат со многу неуедначен состав во кој учествуваат: песочници, конгломерати, глинци, алевролити, лапорци и лапоровити варовници. По боја се сиви до сиво зеленкасти (глинците) и жолто до жолто темни (песочниците) со впечатливи траги на течење, влечење, засечување, навлекување и втиснување, како и ерозивни канали. Цементното врзиво е карбонатно, глиновито, а не ретко и песочничко.

Плиоценски седименти (P1)

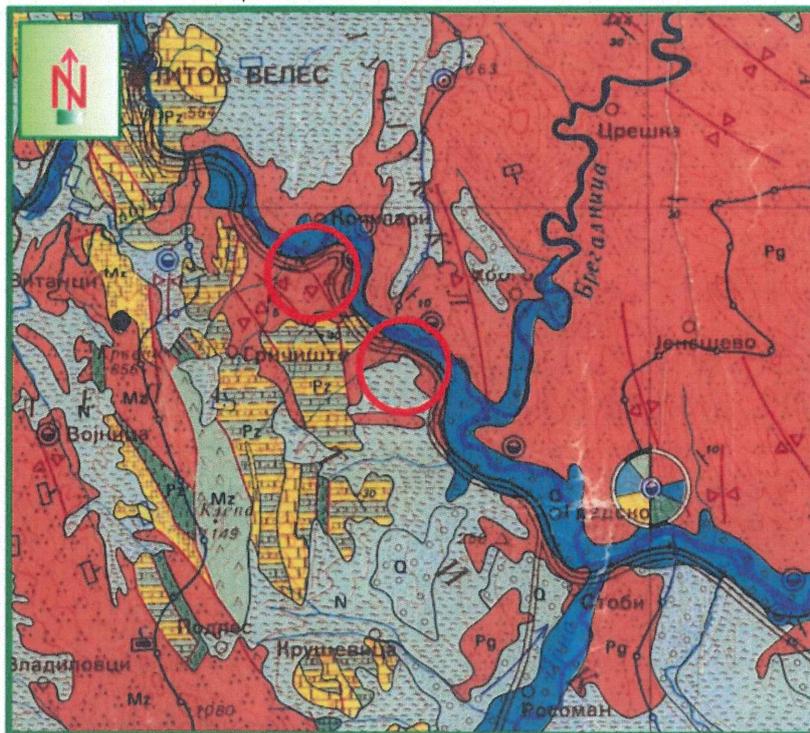
На поширокиот терен, претставени се со песоци и глини и серија на песоци, суглини и чакали. Песоците и глините претставуваат база на плиоценот и изградени се од ситнозрни алевролитски песоци со прослојци на глина и прослојци на чисто кварцнолискунски песоци. Глините се хидролискунски до монтморионитски и бојата им варира од светложолтеникава до темноцрвеникава. Изворот на седиментациониот материјал бил различен, а режимот на седиментацијата бил променлив. Песоците, суглините и чакалите претставуваат слатководни езерски седименти, првенствено претставени со песоклив и глиновит материјал во кој се јавуваат поголеми или помали млазови на чакал, а на места и конгломерати, т.е. литолошкиот состав на овие седименти зависи од карпите преку кои се наталожени.

- Квартер (Q)

Претставен е со пролувијални (pr), делувијални (d) и алувијални седимент (ал), развиени долж трасата. Дебелината им е променлива, од неколку метри до 30 м, составени од полуобработени парчиња од околните ридови помешани со песок и голем процент на глиновита супстанца. Делувијалните седименти (d), нерамномерно се распоредени на терените со благи падини и имаат мало распространување долж трасата. Алувијалните седименти се распространети околу реката Вардар и се претставени од песоци, чакали, блокови и самци.

Според геолошката градба на теренот и литогенетските карактеристики на истиот, од хидрогеолошки аспект може да се констатира дека се работи за терен изграден од збиен тип на издани со слободно ниво на подземните води со интергрануларна порозност (Сл. 4).

Постојат антиклинални и синклинални структури во седиментите, со генерална насока на протегање СЗ-ЈИ. Со радијалните движења тие се многу нарушени, на што укажуваат тектонските контакти. Истражуваниот терен од аспект на сеизмо-тектонските карактеристики припаѓа во состав на Скопската сеизмичка зона, па така, интензивните тектонски движења во Вардарска зона, поврзани се со крупни раседи, што се манифестира со многу остри премини со стрмни страни и според микросеизмичката скала, истражуваниот терен припаѓа на 7 степен по МЦС на зголемена сеизмичка активност.



Хидрогеолошки ознаки:

-  Добро водопрпусна водоносна средина, хидрогеолошки колектор
-  Средно водопрпусна водоносна средина, хидрогеолошки колектор
-  Слабо водопрпусна водоносна средина, хидрогеолошки колектор до изолатор (комплекс)
-  Условно безводна средина, хидрогеолошки изолатор

Слика 4.: Хидрогеолошка карта на локацијата на депонијата за фосфорен гипс од фабриката ХИБ-Велес

Figure 4.: Hydrogeological map of the location of the phosphorus landfill gypsum from the factory HIB-Veles

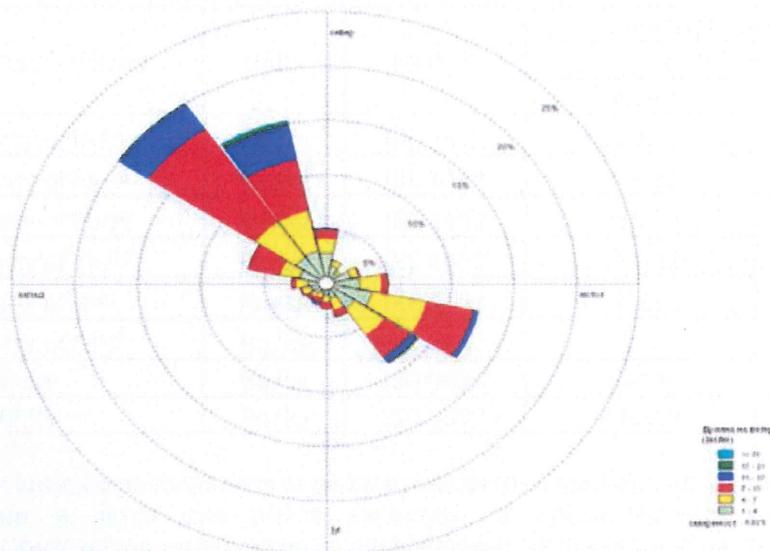
3. Карактеристики на животната средина

Општината Градско лежи на рамничарско земјиште на просечна надморска височина од 147 метри и се наоѓа во простор зафатен од медитеранска клима која продира по реката Вардар од Егејското Море.

Просечната годишна температура изнесува од 14 до 14,5°C, со топли и суви лета, со просек на температура од 25 до 35°C, и благи зими.

Просторот на кој се протега општината има речиси исти карактеристики на средоземна клима со малку врнежи на годишно ниво (400-500 mm/m²), а понекогаш и суптропски лета. Маглата е честа појава во рана пролет и доцна есен и обично се задржува над самото корито на реката Вардар. Ветрот кој преовладува во регионот доаѓа од северен правец, долж долината на реката Вардар. Ветровите дуваат од сите правци, со доминација на северниот, кој е со просечна годишна честина од 168 ‰ и средна годишна брзина од 2,9 m/s. Просечната честина на тишините е 472 ‰. (Сл. 5).

На предметната локација не е вршен мониторинг на квалитетот на амбиентниот воздух. Доколку дојде до рестартирање на фабриката, главна обврска на инвеститорот ќе биде да спроведе мерења на квалитетот на амбиентниот воздух пред отпочнување со работа на инсталацијата, при што добиените вредности ќе претставуваат референтни вредности врз основа на кои ќе се следи можното нарушување на воздухот од работата на инсталацијата.



Слика 4.: Ружа на ветрови на локацијата на депонијата за фосфорен гипс
Figure 4.: Wind rose on the location of the phosphorus landfill gypsum

4. Методологија на работа

Матодологијата на работа на предметната тема за научна работа ЕКОЛОШКА ЖЕШКА ТОЧКА – ДЕПОНИЈА ЗА ИНДУСТРИСКИ ОТПАД „ХИВ-ВЕЛЕС“ МИНЕРАЛОШКИ, ГЕОХЕМИСКИ И РАДИОХЕМИСКИ ИСТРАЖУВАЊА, ги предвидува следниве истражувачки активности:

1. Теренска работа на предметната локација;
2. Собирање на примероци за лабораториски истражувања;
3. Лабораториски истражувања;
 - 3.1. Испитувања на минералошкиот состав со примена на XRD техниките, квантитативни минералошки испитувања, Ритвел-ов метод;
 - 3.2. Испитувања со примена на SEM-EDS техниките;
 - 3.3. Испитувања на хемискиот и геохемискиот состав на собраните примероци од депонијата за фосфорен гипс, Al₂O₃, CaO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, MgO, MnO, Na₂O, P₂O₅, SiO₂, TiO₂, LOI, Ag, As, Au, Be, Bi, Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, In, Ir, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Rb,

- S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Th, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, со примена на Методот на ICP-MS;
- 3.4. Радиохемиски испитувања, испитувања на застапеноста на радионуклидите, Ra 228, alfa/beta радиоактивност, Pb 210, Ra 226, Pb 212, Pb 214, Tl 208, Bi 212, Ac 228, K 40, U 238, Th 232;
4. Обработка на добиените лабораториски испитувања;
5. Коментар и заклучоци од истражувањата.

5. Прелиминарни резултати и коментари

Во насока на добивање на прелиминарни резултати кои ќе се искористат за подобро осознавање на проблемот за работа, направени се неколку испитувања од мал обем на материјали кои се земени од депонијата. Добиените резултати се прикажани во Табелата 1.

Специфичните активности на радионуклидите U^{238} Ra^{226} Pb^{210} се високи. Тие потекнуваат од низата на U^{238} . Неопределеностите на резултатите се малку под знак на прашање: За ^{238}U е 1,2 % ^{226}Ra 78 %, а за ^{210}Pb е 1 %.

Табела 1.: Специфични активности на радионуклидите од депонијата ХИВ-Велес
Table 1.: Specific activities of the radionuclides from the HIV-Veles landfill

Isotope/Radioactivity	Units	Method	Laboratory sample No.	
			1440/16772	
			Result	Uncertainty
Specific activity of U^{238}	Bq/kg	IEC 1452	329.91	3.991
Specific activity of Ra^{226}	Bq/kg	IEC 1452	218.25	169.98
Specific activity of Pb^{210}	Bq/kg	IEC 1452	256.89	2.526
Specific activity of Th^{232}	Bq/kg	IEC 1452	13.697	2.103
Specific activity of K^{40}	Bq/kg	IEC 1452	N.D.	-
Specific activity of Cs^{137}	Bq/kg	IEC 1452	N.D.	-
Specific α activity	Bq/kg	ISO 9696	544.0	15.9
Specific β activity	Bq/kg	ISO 9697	1160.0	27.2

За да се анализира соодносот на радионуклидите во примерокот, само овие резултати не се доволни и затоа тие имаат карактер на прелиминарни. Имено, со гама Спектрометрискиот метод индиректно се определуваат активностите на U^{238} и Ra^{226} преку активностите на нивните распадни продукти со претпоставка дека е воспоставена радиоактивна рамнотежа меѓу нив.

Во необработените почви рамнотежата меѓу U^{238} и Ra^{226} постои и активностите се приближно исти (резултатите од почвите во МК се во продолжение). Во случајов, повисоката вредност на ^{238}U во однос на ^{226}Ra може да се должи на одреден процес на осиромашување меѓу нив или пак таа да не постои и да се само поради високата неопределеност на резултатот на радиумот.

Мора да се спомене дека станува збор за само еден примерок и дека не е возможно во овој момент да се донесува некој посериозен заклучок освен дека – Активноста на изотопите од низата на ^{238}U е зголемена.

6. Заклучок

Радионуклидите, особено ураниумот и неговите распадни производи, преминуваат во фосфогипсот од фосфатот којшто е главна суровина за производство на фосфорна киселина [1]. Така, правилниот избор на фосфатот може да врши директно влијание врз квалитетот на фосфогипсот [2]. Радионуклидите и тешките метали кои се присутни во фосфатите можат да ја ограничат и понекогаш да ја исклучат употребата на одредени видови

фосфати (на пример, фосфатот од Мароко е забранет во земјите на Европската унија). Од Сликата 1 може да се види дека фосфатите од вулканско потекло (Кола фосфат) ги задоволуваат сите барања во однос на неговите карактеристики и фосфогипсот добиен од нив е најчистиот [3].

Оксидната состојба на ураниумот во фосфатите и методот на обработка на рудата ја одредуваат дистрибуцијата на ураниумот помеѓу киселината и фосфогипсот. Преминувањето на ураниумот во фосфорната киселина е пропорционално со ефикасноста P_2O_5 ако фосфатната руда се раствора под кисели услови [4]. За време на конверзијата на фосфат од САД [4], во кој ураниумот е присутен главно во форма U (IV), користејќи го влажниот метод 60-80 % од ураниумот преминува во киселина, а останатите 20-40 % преминуваат во фосфогипсот. За фосфатните примероци од Африка, во кои ураниумот е присутен претежно во форма на U (VI), неговиот дел во киселина може да достигне 90 % [5].

Наместо постојниот метод на дихидрат, треба да се користат комбинирани методи на дихидрат-хемихидрат или хемихидрат-дихидрат, кои произведуваат значително почист хемихидрат од фосфогипсот во класичниот метод на дихидрат.

Добиениот фосфогипс бара прелиминарно прочистување поради присуството на радионуклиди [6]. Мора да се нагласи дека употребата на фосфогипс, особено за производство на структурно-градежни елементи, може да се реши само од компетентните служби по прелиминарното следење на неговата содржина на радионуклиди.

References:

- [1] F. Ferguson, Proc. of Second Intern. Symp. on Phosphogypsum, Publication No. 01-037-055, Florida Institute of Phosphate Research, Miami, FL, pp. 117-130;
- [2] M. B. Rajković and K. Karljiković-Rajić, Proc. of Second Symp. on the Chemistry and Protection of the Environment, June 8-13, 1993 [in Serbo-Croat], Izvodi Radova, Vrnjačka Banja: VI. Radiochemical Pollution, p. 551 (1993);
- [3] F. Habashi, Proc. Second Intern. Conf on Phosphorus Compounds, Boston, MA, April 21-25, 1980, p. 629;
- [4] D. A. Kholeidi et al., The Problem of Radon in Uranium Mines [in Russian], Moscow (1961);
- [5] S. Dimovska, T. Stafilov, R. Šajin, M. Frontasyeva, Distribution of some natural and man-made radionuclides in soil from the city of Veles (Republic of Macedonia) and its environs, Radiat. Prot. Dosim. 138 (2010) 144-157;
- [6] Purified Gypsum Manufactured from Radioactive Phosphogypsum, CEKLUS GYPSUM CO, 29.09.8284-011448, GB 2130-429-B 16.

CHARACTERIZATION OF PHOSPHOGYPSUM FROM DUMPS OF VELES PHOSPHATE FERTILIZER FACTORY (NORTH MACEDONIA) AND ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS

Mitko Jančev¹, Ivan Boev¹, Zdenka Stojanovska², Blažo Boev¹

¹*Faculty of Natural and Technical Sciences, "Goce Delčev" University in Štip,
Blvd. Krste Misirkov 10-A, P.O. box 210, 2000 Štip, North Macedonia*

²*Faculty of Medical Sciences, "Goce Delčev" University in Štip,
Blvd. Krste Misirkov 10-A, P.O. box 210, 2000 Štip, North Macedonia
blazo.boev@ugd.edu.mk*

A b s t r a c t: The work of the factory for the production of fertilizers in the area of Veles (Republic of North Macedonia) resulted in a residual amount of approximately 3.4 million tons of phosphogypsum, which was deposited at the dump adjacent to the plant between 1980 and 2003. So far, no remediation of the phosphogypsum dump has been performed. This paper presents the results obtained from representative samples taken from the phosphogypsum dump by applying the following methods: analytical methods (ICP-MS, FUS-ICP-MS), mineralogical methods, X-ray powder diffraction (powder-XRD), electron microscopy (SEM-EDS), and high-resolution γ -ray spectrometry. The samples contain crystalline gypsum (Ca-sulphate), Fe-hydroxide, Ba-sulphate, Ca-fluoride, Si-oxy-hydroxide and zircon. The gross alpha specific activities varied between 820 Bq/kg and 1090 Bq/kg with an average of 950 ± 104 Bq/kg, while the gross beta specific activities ranged from 1380 Bq/kg to 1980 Bq/kg with an average of 1694 ± 220 Bq/kg.

Key words: phosphogypsum; fertilizer; mineralogical; alpha and beta specific activities

INTRODUCTION

Phosphogypsum is obtained in the phosphoric acid obtaining process by treating phosphate rock (phosphorites) with sulfuric acid (Al Hwaiti et al., 2015; Al Masri et al., 2004; Bituh et al., 2009; Mesić et al., 2016; Degirmenci et al., 2007). The fertilizer plant "Chemical Industry Veles" (abbreviated as HIV) is a factory for the production of fertilizers near the village of Zgropolci in the immediate vicinity of the river of Vardar, central N. Macedonia. The factory is located about 12 km southeast of the city of Veles and about 15 km from the lead and zinc smelter "MHK Zletovo" (Figure 1).

The plant for phosphoric acid within the "Chemical Industry Veles" was first opened in 1979. In February of the following year the production of monoammonium phosphate (MAP) began and the plant for the production of fertilizers was opened in May 1980. The factory ceased operations in June 2003.

The factory was primarily built to use the sulfuric acid obtained in the metallurgical complex of the lead and zinc smelter "MHK Zletovo" near

Veles. The main production of the plant was the production of phosphoric acid, the production of monoammonium phosphate and the production of fertilizers. The capacity for the production of phosphoric acid was projected at 50,000 tons with a dihydrate procedure, and the maximum realized capacity was 33,000 tons per year.

The factory represents an ecological hot spot in the surrounding area due to the unorganized acid waste waters discharge and the gypsum dump, which has been in use since the plant started operation in 1979 until its closure in 2003.

There are 3.7 million tons of gypsum on the gypsum dump and it covers 70.000 m². The gypsum dump is located about 1.5 km southwest of the factory complex in a small valley between hills (Dimitrioski, 2011).

The gypsum dump was filled by a pipeline, whereby the solid waste materials were transported in the form of a phosphogypsum suspension. Beside this dump, the factory also completely polluted the river of Vardar through the discharge of waste waters.



Fig. 1. Landscape of dump of the Veles fertilizer factory

MATERIALS AND METHODS

Twenty samples of phosphogypsum were taken from the dump in the vicinity of the factory HIV-Veles during August 2018 (Figure 2). The samples were taken by digging wells with a depth of 1 m, and 2 kg of each sample was taken from the bottom of the well. The samples were dried at a temperature of 105°C, packaged in plastic bags and

delivered to the Activation Laboratories Ltd. in Canada. Chemical and geochemical composition tests were performed on the delivered samples using the Fusion-ICP and ICP-MS methods. Radioactivity tests were performed using the methods of gross alpha, gross beta, gamma scan, and uranium equilibrium.

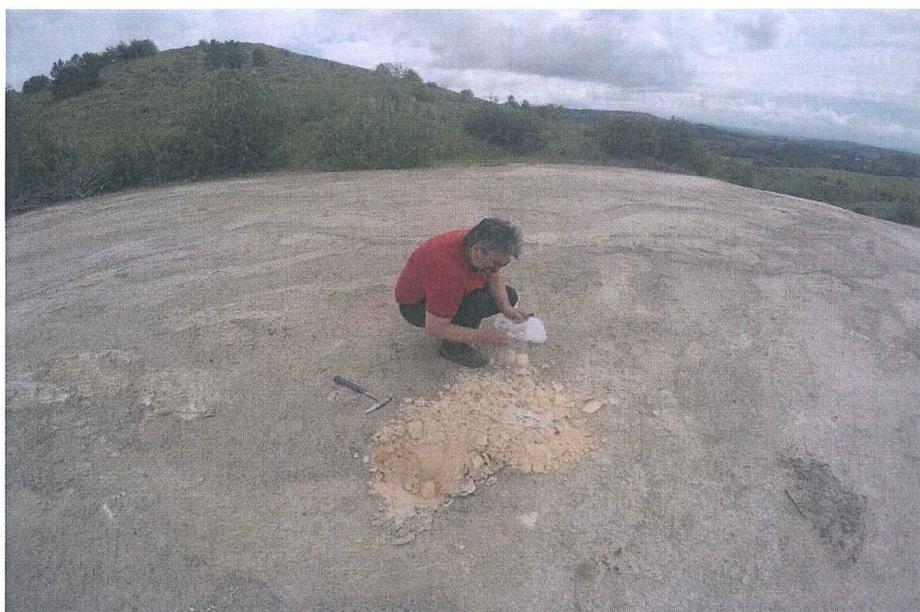


Fig. 2. Process of taking of samples on the dumps

Quantitative tests of the mineral composition were performed using the method of quantitative X-ray diffraction analysis and tests were performed on the composition of the present mineral phases applying SEM-EDS.

Fusion – ICP

Samples were prepared and analyzed in a batch system. Each batch contains a method reagent blank, certified reference material and 17% replicates. Samples were mixed with a flux of lithium metaborate and lithium tetraborate and fused in an induction furnace. The molten melt was immediately poured into a solution of 5% nitric acid containing an internal standard and mixed continuously until completely dissolved (~30 minutes). The samples were run for major oxides and selected trace elements on a combination simultaneous/sequential Thermo Jarrell-Ash ENVIRO II ICP or a Varian Vista 735 ICP. Calibration was performed using seven prepared USGS and CANMET certified reference materials. One of the seven standards was used during the analysis for every group of 10 samples.

ICP-MS

Fused samples were diluted and analyzed by Perkin Elmer Sciex ELAN 6000, 6100 or 9000 ICP-MS. Three blanks and five controls (three before the sample group and two after) were analyzed per group of samples. Duplicates were fused and

analyzed every 15 samples. Instruments were recalibrated every 40 samples.

Gross alpha. Gross beta

Approximately 0.1 g of a dry and homogeneous sample mass was transferred into a Planchet and spread evenly with few drops of methanol before counting in Protean ICP 650 Internal Proportional Detector Automatic Low-Level Alpha/Beta Counter.

Gamma scan

A dry and homogeneous sample mass was determined and put into a standard geometry for gamma counting. The samples were counted for long enough to meet the required sensitivity of measurement. The multi-channel analyzer performed a Pulse Height Analysis to store the isotope counts from the sample according to the produced energy. The Canberra Genie-2K V3.2 software locates and analyzes the peaks, subtracts background, identifies the nuclides and corrects parent/daughter interferences. A report is generated and activity is calculated in Bq/g.

Uranium equilibrium

A dry and homogeneous sample mass was determined and put into a standard geometry for gamma spectroscopy analysis. The samples were sealed and stored for a minimum of 28 days before

analysis. U^{238} and Th^{232} were determined by gamma spectrometry from daughter products of the uranium and thorium series (Pb^{214} & Bi^{214} for U^{238} and Pb^{212} & Ac^{228} for Th^{232}). The method assumes that the decay series are in radioactive equilibrium. The Canberra Genie-2K V3.2 software locates and analyzes the peaks, subtracts background, identifies the nuclides and corrects for parent/daughter interferences. A report is generated and activity is calculated in Bq/g.

Quantitative X-ray diffraction analysis

20 samples were submitted for quantitative X-ray diffraction analysis. Each powdered sample was mixed with corundum and loaded into a standard holder. Corundum was added as an internal standard. The X-ray diffraction analysis was performed on a **PanalyticalX'Pert Pro diffractometer, equipped with a Cu X-ray source and an X'Celerator detector, operating at the following X-ray conditions: voltage 40 kV; current 40 mA; range 5–70 deg 2θ ; step size**

0.017 deg 2θ ; time per step 50.165 seconds; divergence slit – fixed angle 0.5° . The crystalline mineral phases were identified in X'Pert High Score Plus using the PDF-4 Minerals ICDD database. The quantities of the crystalline minerals were determined using the Rietveld method. The Rietveld method is based on the calculation of the full diffraction pattern from crystal structure data.

SEM-EDS

A representative portion of each sample was split using the micro-Riffle splitter. Two grams of the sample was embedded in the epoxy resin for preparing round polished sections. The samples were received prepared and no further preparation on the samples was performed at Actlabs-Canada.

The analysis was performed by FEI MLA 650F using manual methods with EDX detectors. The Field Emission Gun was used at an accelerating voltage of 25 kV and a spot size of 6 with a working distance of 13 mm.

RESULTS AND DISCUSSION

Chemical characterization

Major element and impurities concentrations

Table 1 presents the results of the chemical testing of phosphogypsum from the dump of HIV Veles obtained by the Fused ICP method.

From the presented results we can conclude that the content of the main elements in the phosphogypsum from the dump of HIV Veles is very close to the content of the main elements in phosphogypsum from Algeria, Tunisia, Morocco, Brazil, Egypt and Turkey (Table 2) (El Zrelli et al., 2018). It should be mentioned that only the concentration of CaO in the phosphogypsum from HIV Veles is lower than the cited sites in Table 2. From the aspect of the presence of impurities in the phosphogypsum from the dump of HIV Veles, the concentration of SiO_2 (Table 1) should be mentioned as being relatively high compared to the cited samples of phosphogypsum from other sites (Table 2). Here the concentration of SiO_2 has a mean value of 8.22% – a relatively high value for such materials. This comes as a consequence of surface decomposition processes of phosphogypsum (Reguigui et al., 2005) and the extraction of CaO in surface waters. It should also be mentioned that the small differences existing in the concentrations of the main

elements in the phosphogypsum from the dump of HIV Veles (Table 1) and the concentrations of the main elements in phosphogypsum from other countries (Table 2) can be explained by different mineral compositions as well (Al Masri et al., 2004).

Table 1

Chemical composition of the phosphogypsum from the Veles dump (N. Macedonia) FUS-ICP method (%)

	Average	Median	Min	Max	SD
SiO_2	8.22	8.41	2.88	15.62	3.52
Al_2O_3	0.12	0.10	0.06	0.25	0.06
Fe_2O_3	0.09	0.085	0.04	0.2	0.04
MnO	0.004	0.0035	0.003	0.006	0.001
MgO	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.000
CaO	28.87	29.77	24.09	32.44	2.73
Na_2O	0.06	0.05	0.04	0.10	0.02
K_2O	<0.01	<0.01	<0.01	0.04	0.02
TiO_2	0.01	0.010	0.006	0.037	0.01
P_2O_5	0.48	0.48	0.32	0.55	0.05
LOI	19.83	19.885	16.60	21.09	1.04
F	0.40	0.365	0.26	0.63	0.11

Table 2

Concentrations (% weight) of major elements in phosphogypsum samples from Veles (N. Macedonia) and other regions (El Zrelli et al., 2018)

Elements	Tunisia ^a	Morocco ^b	Algeria ^c	Egypt ^d	Turkey ^e	Brazil ^f	Macedonia ^g
CaO	32.80	38.14	31.18	32.13	32.04	37.05	28.8
P ₂ O ₅	1.69	0.69	0.87	1.82	0.50	nd	0.47
SiO ₂	1.37	0.86	0.88	8.78	3.44	1.39	8.22
SO ₂	44.4	48.12	40.90	37.60	44.67	nd	41.7
Al ₂ O ₃	0.11	0.19	0.10	0.29	0.88	0.14	0.12
Na ₂ O	nd	0.17	1.32	nd	0.13	nd	0.05
Fe ₂ O ₃	0.03	0.21	0.03	0.35	0.32	0.89	0.08
MgO	0.01	nd	0.06	0.09	Nd	0.30	0.01
K ₂ O	nd	0.01	nd	nd	Nd	nd	0.02
F	0.55	nd	1.20	0.80	0.79	0.20	0.40

nd – not determined; ^aEl Taher et al., 2007; ^bRenteria-Villalobos et al., 2010; ^cKacimi et al, 2006; ^dDeğirmenci and Okucu, 2007; ^eDa Conceição and Bonotto, 2006; ^fPresent study

Trace elements concentrations

The concentrations of trace elements and rare earth elements (REE) were determined in all samples taken (20 samples) and the results are shown in Table 3.

From the results shown, it can be stated that in the phosphogypsum samples from the dump of HIV Veles the concentration of trace elements is very similar to the concentration in the phosphogypsum from Tunisia (Table 4) (El Zrelli et al., 2018).

Table 3

Concentrations of the microelements and REE in phosphogypsum from the Veles dump (N. Macedonia) (in ppm) FUS-ICP-MS method

	Average	Median	Min	Max	SD		Average	Median	Min	Max	SD
Zn	40.00	40.00	30.00	80.00	15.81	Dy	3.54	2.85	1.98	8.19	1.93
Sr	683.75	731.50	316.00	832.00	148.66	Ho	0.74	0.63	0.44	1.56	0.33
Y	39.65	36.55	24.50	67.60	10.37	Er	2.11	1.86	1.28	4.03	0.78
Zr	15.50	12.00	2.00	52.00	12.19	Tm	0.26	0.24	0.17	0.47	0.08
Nb	0.43	0.45	0.20	0.60	0.17	Yb	1.45	1.35	1.05	2.23	0.31
Ba	168.50	187.50	37.00	253.00	58.61	Lu	0.19	0.19	0.16	0.24	0.02
La	24.51	18.45	11.90	59.30	14.20	Hf	0.39	0.30	0.20	1.20	0.26
Ce	33.54	16.85	10.80	129.00	36.98	Ta	0.02	0.02	0.02	0.03	0.00
Pr	4.72	2.95	2.01	15.40	4.06	W	2.19	1.10	0.50	10.10	3.22
Nd	19.35	12.35	8.73	61.00	16.40	Tl	0.16	0.10	0.06	0.66	0.15
Sm	3.72	2.49	1.75	11.40	3.05	Pb	19.08	13.00	6.00	87.00	21.81
Eu	0.95	0.66	0.40	2.78	0.71	Th	0.76	0.64	0.31	1.89	0.44
Gd	3.79	2.78	2.08	10.20	2.52	U	2.63	1.65	0.32	10.40	2.62
Tb	0.59	0.46	0.32	1.50	0.36						

Table 4

Concentrations (ppm) of trace elements in phosphogypsum samples from North Macedonia and other country

Trace elements	Tunisia ^a	Morocco ^b	Brazil ^c	North Macedonia ^d
Zn	137	8	7.5	40
Cu	9.6	21	4	9
Cr	13	20	2.5	18
Pb	0.90	6.2	11.5	19
As	1	–	–	4
Ag	0.44	–	–	0.6
Be	0.05	–	–	0.1
Mn	3	–	–	2
Bi	0.02	–	–	0.1
Co	0.3	–	0.93	0.2
Cs	0.05	–	–	0.05
Ga	0.87	1	–	0.75
Ge	0.17	–	–	0.2
Tl	0.38	–	–	0.15
Hf	0.10	–	5.6	0.38
In	0.005	–	–	0.05
Mo	1.86	–	–	1.56
Nb	0.80	1	–	0.42
Ni	4.10	1	4	15
Rb	0.60	2	–	0.5
Sb	0.09	–	–	0.9
Sn	0.20	–	–	0.25
Ta	0.07	–	4.3	0.02
V	3	4.7	–	3
W	0.2	–	–	2.18
Zr	2.6	6.2	10	15.5
Y	53.2	144	–	39.6
La	46.3	86	100	24.51
Ce	74.4	–	200	33.54
Sc	0.2	–	–	0.2
Th	0.74	–	43	0.75
U	1.6	8.3	3.43	2.63

Note: ^aEl Taher et al., 2007; ^bRenteria-Villalobos et al., 2010; ^cDa Conceição and Bonotto, 2006; ^dPresent study

The concentration of REE is very significant and as shown in Table 5, ranges from 0.16 ppm to 129.00 ppm or a mean value of 7.1 ppm. The concentration of the mean values of individual rare earth is: (La 24.51 ppm; Ce 33.54 ppm; Pr 4.72

ppm; Nd 19.35 ppm; Sm 3.72 ppm; Eu 0.95 ppm; Gd 3.78 ppm; Tb 0.59 ppm; Dy 3.54 ppm; Ho 0.74 ppm; Er 2.11 ppm; Tm 0.26 ppm; Yb 1.45 ppm; Lu 0.19 ppm).

Table 5
Concentration of REE (ppm) in phosphorus gypsum from the HIV Veles dupm (FUS-ICP-MS)

Elements	Average	Median	Min	Max	SD
La	24.51	18.70	11.90	59.30	13.51
Ce	33.54	17.10	10.80	129.00	35.17
Pr	4.72	2.98	2.01	15.40	3.86
Nd	19.35	12.50	8.73	61.00	15.60
Sm	3.72	2.57	1.75	11.40	2.91
Eu	0.95	0.66	0.40	2.78	0.67
Gd	3.78	2.90	2.08	10.20	2.39
Tb	0.59	0.47	0.32	1.50	0.34
Dy	3.54	2.87	1.98	8.19	1.84
Ho	0.74	0.63	0.44	1.56	0.32
Er	2.11	1.86	1.28	4.03	0.74
Tm	0.26	0.24	0.17	0.47	0.08
Yb	1.45	1.35	1.05	2.23	0.30
Lu	0.19	0.19	0.16	0.24	0.02

The established concentrations of elements from the REE group show significant quantities that can have an economic importance.

Therefore, in further research, it is necessary to investigate this phosphogypsum dump in detail using deep drilling methods and collecting a larger number of samples for a more detailed determi-

nation of the contents of the elements from the REE group. The distribution of the REE (Figures 3 and 4) shows many similarities with the distribution of rare elements in phosphorus rocks of sedimentary character, with expressed negative anomalies of Eu (Trape, J., 1967).

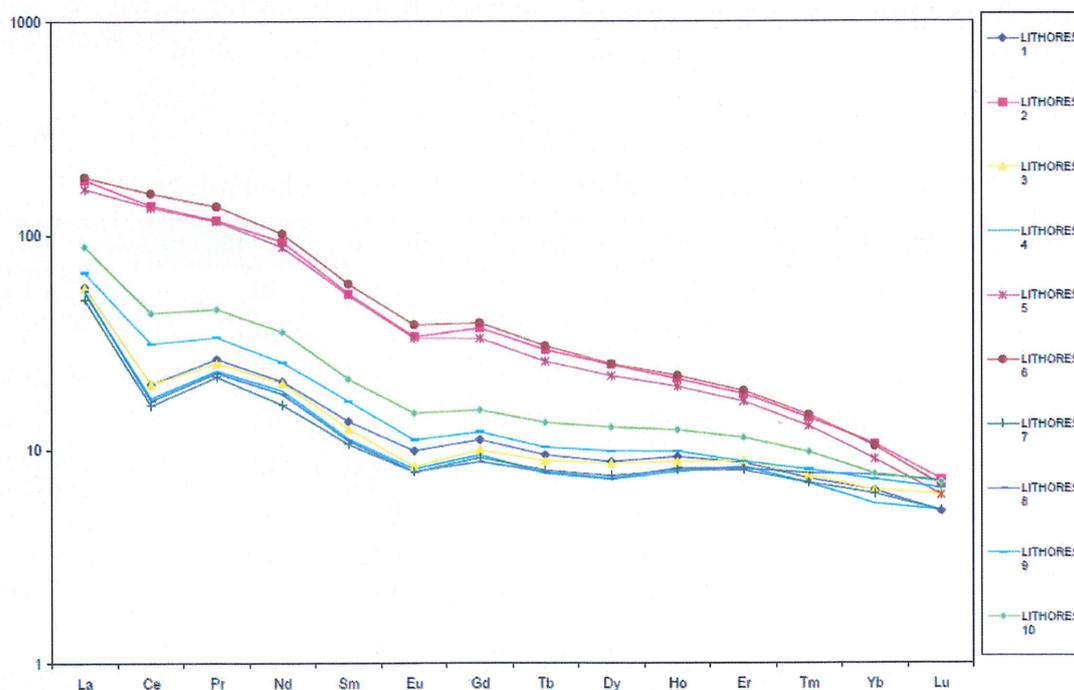


Fig. 3. Plot diagram of REE in phosphorus gypsum

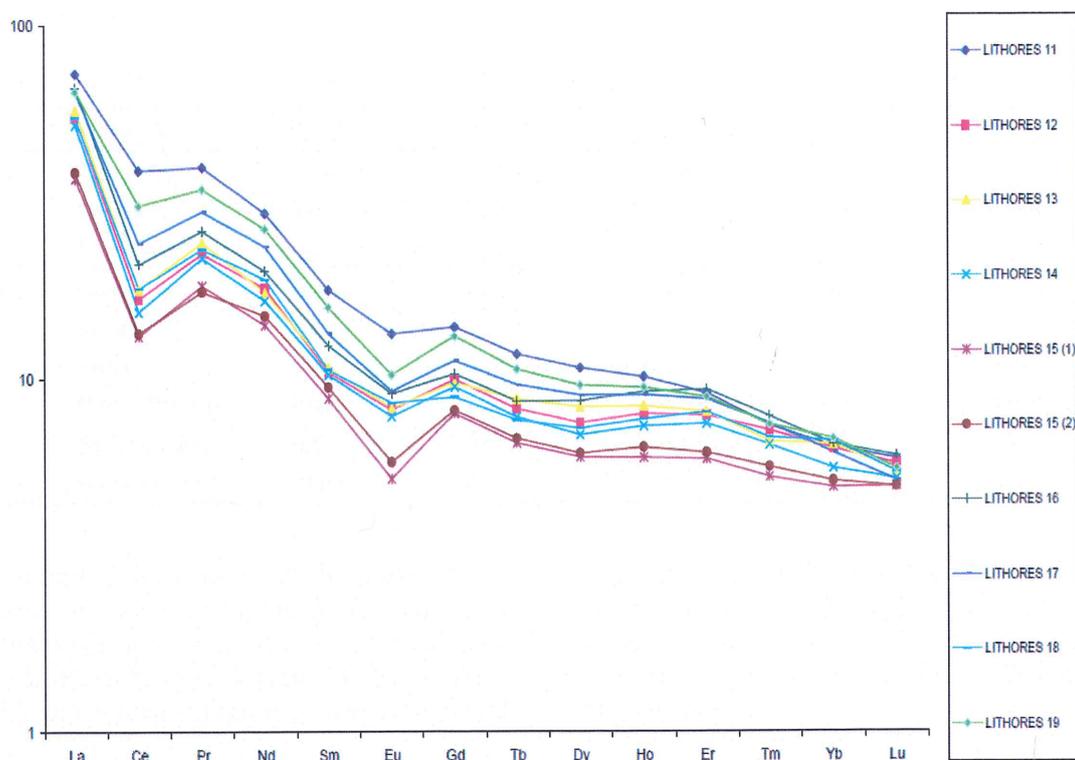


Fig. 4. Plot diagram of REE in phosphorus gypsum

Mineralogical characterization

The testing of the mineralogical composition of the phosphogypsum using the XRD method (Table 6) shows that the main mineral phases are: gypsum, bassanite, anhydrite and quartz, with the percentage of gypsum being the largest ranging from 74.5% to 96.9%.

It is interesting to mention the percentage representation of quartz, ranging from 2.4% to 9.5%. The mineralogical composition tests performed using the SEM-EDS technique show the presence of the following mineral phases (Table 7): Ca-sulphate, Ba-sulphate, Sr-sulphate, quartz, mica, zircon, fluorite, Fe, Ti-oxide and Fe-hydroxide.

Table 6

Mineral abundances (wt %) in phosphorus gypsum from the HIV Veles dump

No.	Gypsum	Bassanite	Anhydrite	Quartz	No.	Gypsum	Bassanite	Anhydrite	Quartz
XRD 1	87.7	3.8	n.d.	8.5	XRD 11	90.5	n.d.	n.d.	9.5
XRD 2	97.6	n.d.	n.d.	2.4	XRD 12	93.0	n.d.	n.d.	7.0
XRD 3	74.5	16.6	3.0	6.0	XRD 13	94.2	n.d.	n.d.	5.8
XRD 4	92.6	n.d.	n.d.	7.4	XRD 14	92.0	n.d.	n.d.	8.0
XRD 5	91.2	3.3	n.d.	5.5	XRD 15	90.5	n.d.	n.d.	9.5
XRD 6	96.9	n.d.	n.d.	3.1	XRD 16	91.6	n.d.	n.d.	8.4
XRD 7	93.7	n.d.	n.d.	6.3	XRD 17	95.9	n.d.	n.d.	4.1
XRD 8	95.9	n.d.	n.d.	4.1	XRD 18	94.8	n.d.	n.d.	5.2
XRD 9	93.3	n.d.	n.d.	6.7	XRD 19	95.1	n.d.	n.d.	4.9
XRD 10	90.5	n.d.	n.d.	9.5	XRD 20	93.6	n.d.	n.d.	6.4

Note: n.d. = not detected

Table 7

SEM-EDS investigations of the phosphorus gypsum from the HIV Veles dump

	Mineral/Phase	SEM-EDS 1	SEM-EDS 2	SEM-EDS 3	SEM-EDS 4	SEM-EDS 5
Sulphate	Ca-sulphate	Major	Major	Major	Major	Major
	Ba-sulphate	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
	Sr-sulphate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Trace
Silicate	Quartz	Minor	Major	Major	Major	Major
	Mica	n.d.	Trace	n.d.	n.d.	n.d.
	Zircon	n.d.	n.d.	n.d.	Trace	n.d.
Other	CaF ₂ – Fluorite	Trace	Minor	Minor	Minor	Trace
	Fe, Ti-oxide	n.d.	Trace	n.d.	n.d.	n.d.
	Fe-hydroxide	Trace	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

The morphological forms of the present mineral phases are shown in Figure 5. The chemical compositions of the mineral phases of Ca-sulphate (Figure 6), Ba-sulphate (Figure 7), Sr-sulphate (Figure 8) and fluorite (Figure 9) are determined

using the SEM-ED technique. The three sulphate phases could, tentatively, be considered as altered gypsum (anhydrite), altered barite and altered celestine. The "CaF₂" entry includes both the amorphous and crystalline.

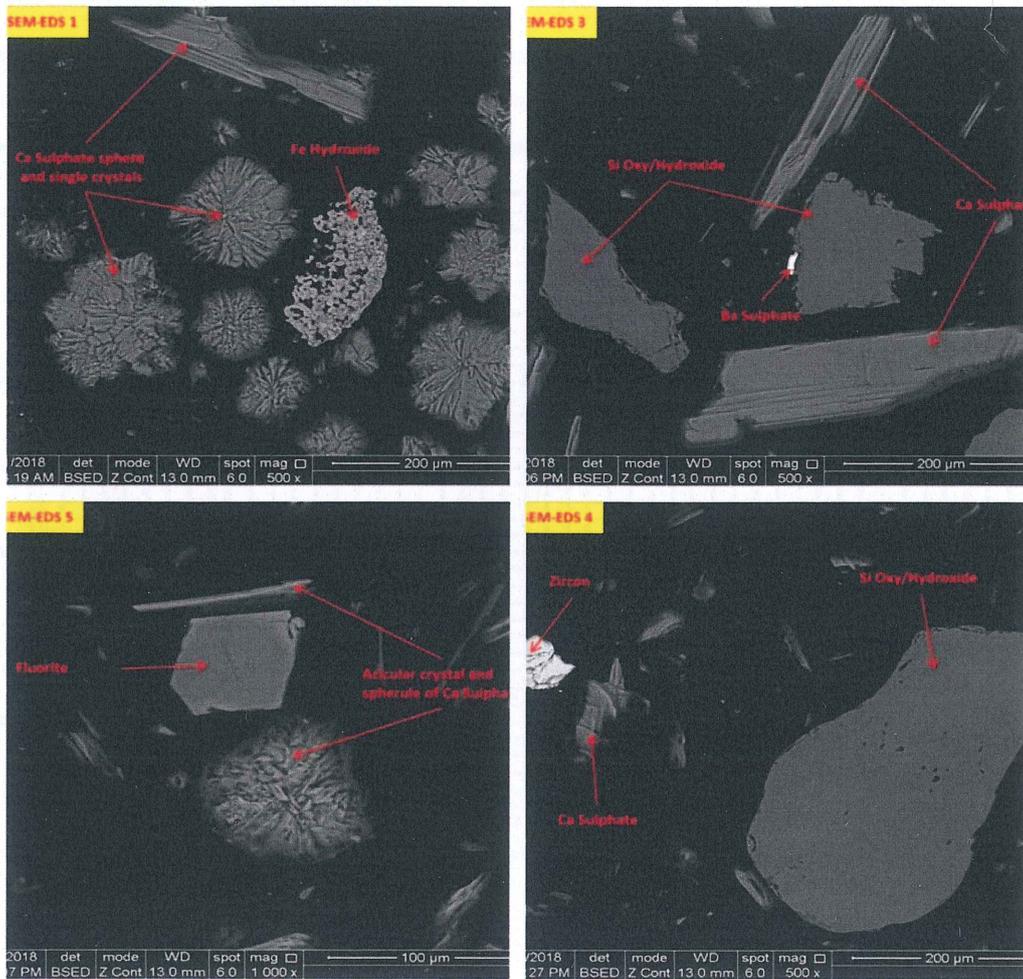


Fig. 5. SEM-EDS observations of phosphorus gypsum

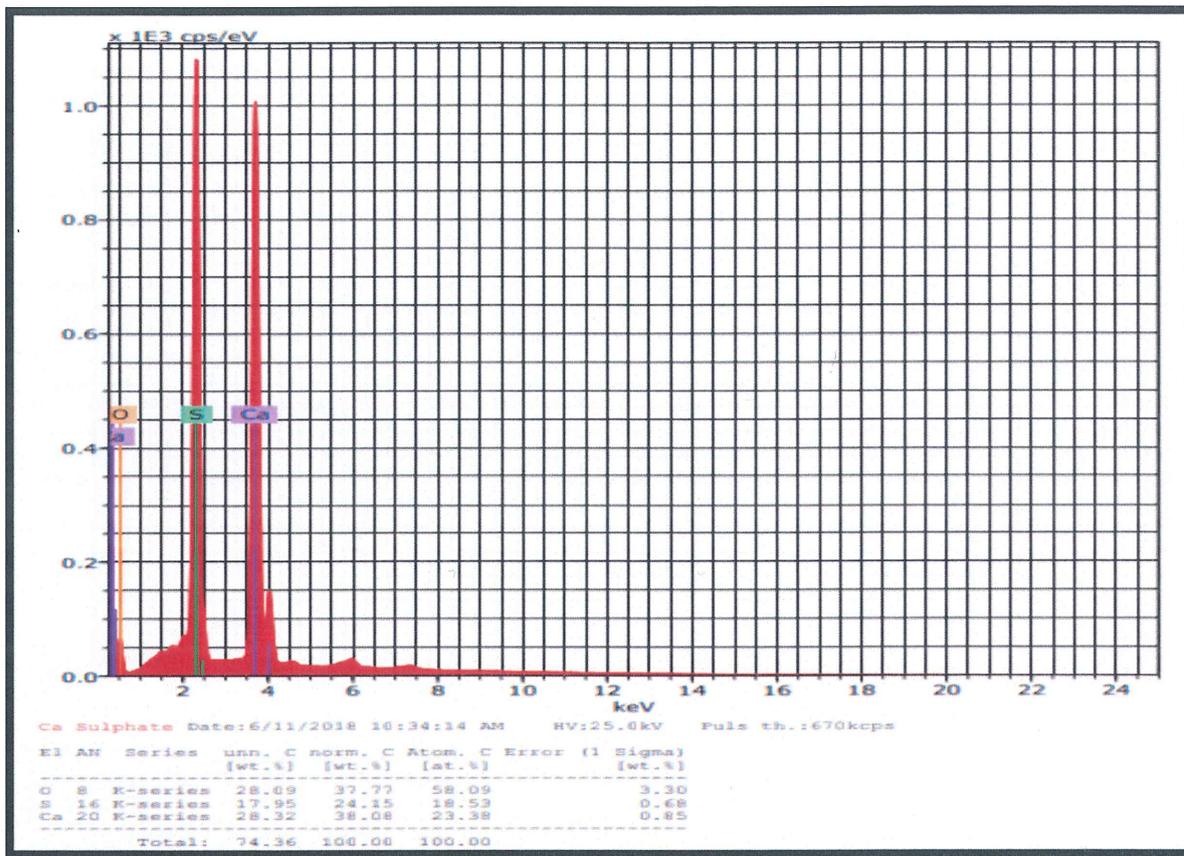


Fig. 6. SEM-EDS composition of Ca-sulphate

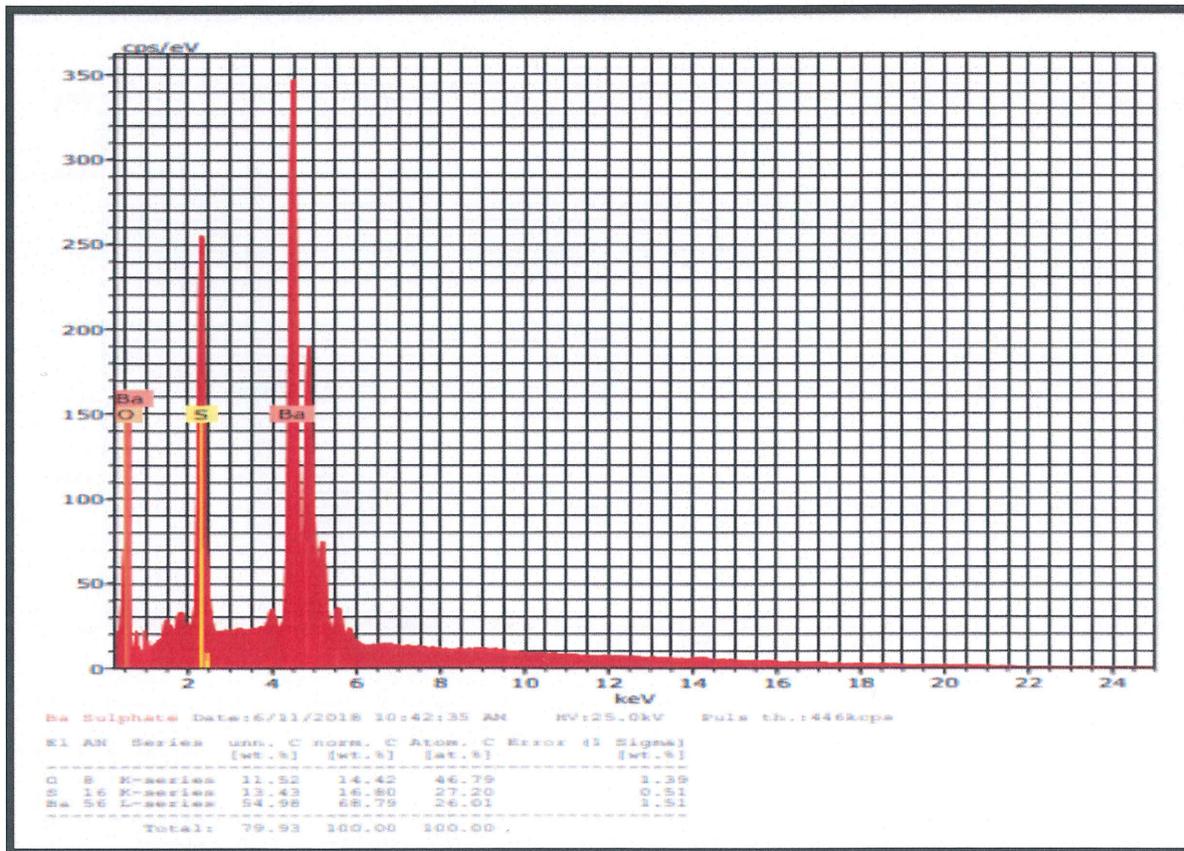


Fig. 7. SEM-EDS chemical composition of Ba-sulphate

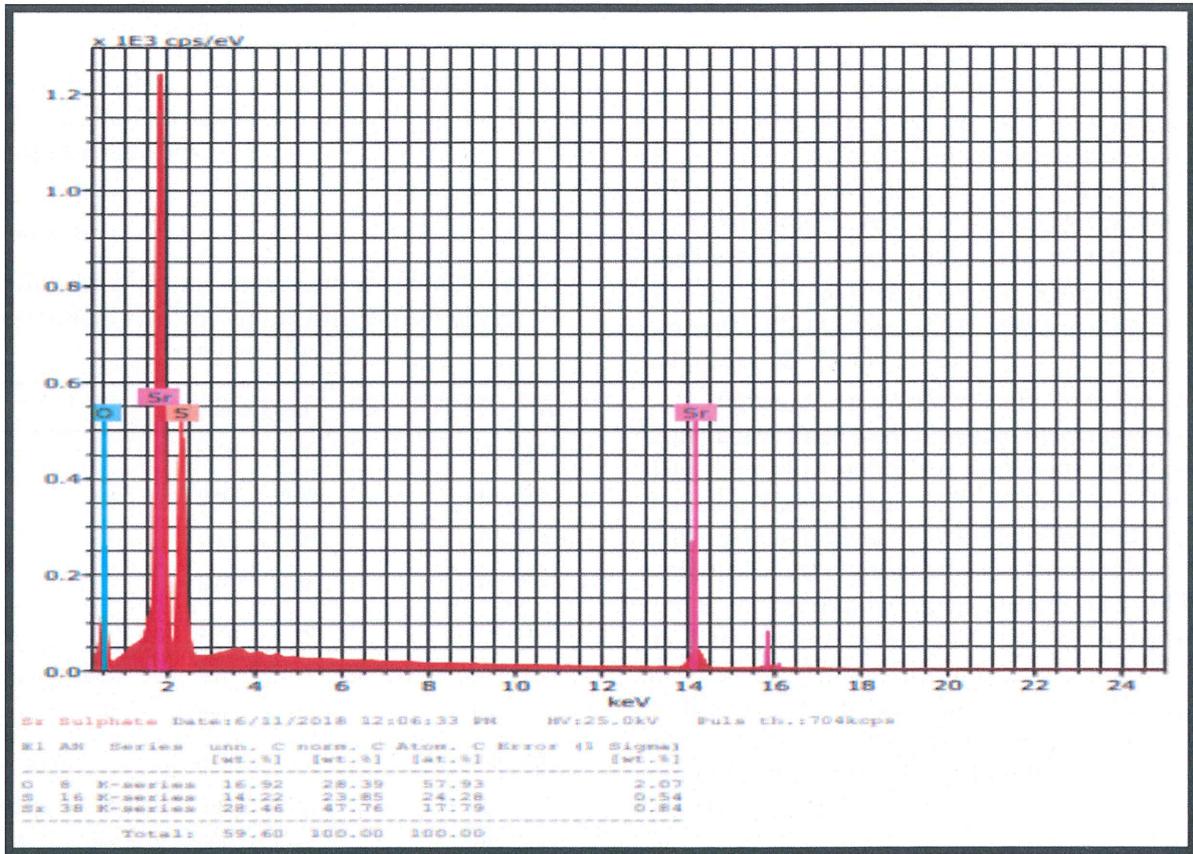


Fig. 8. SEM-EDS chemical composition of Sr-sulphate

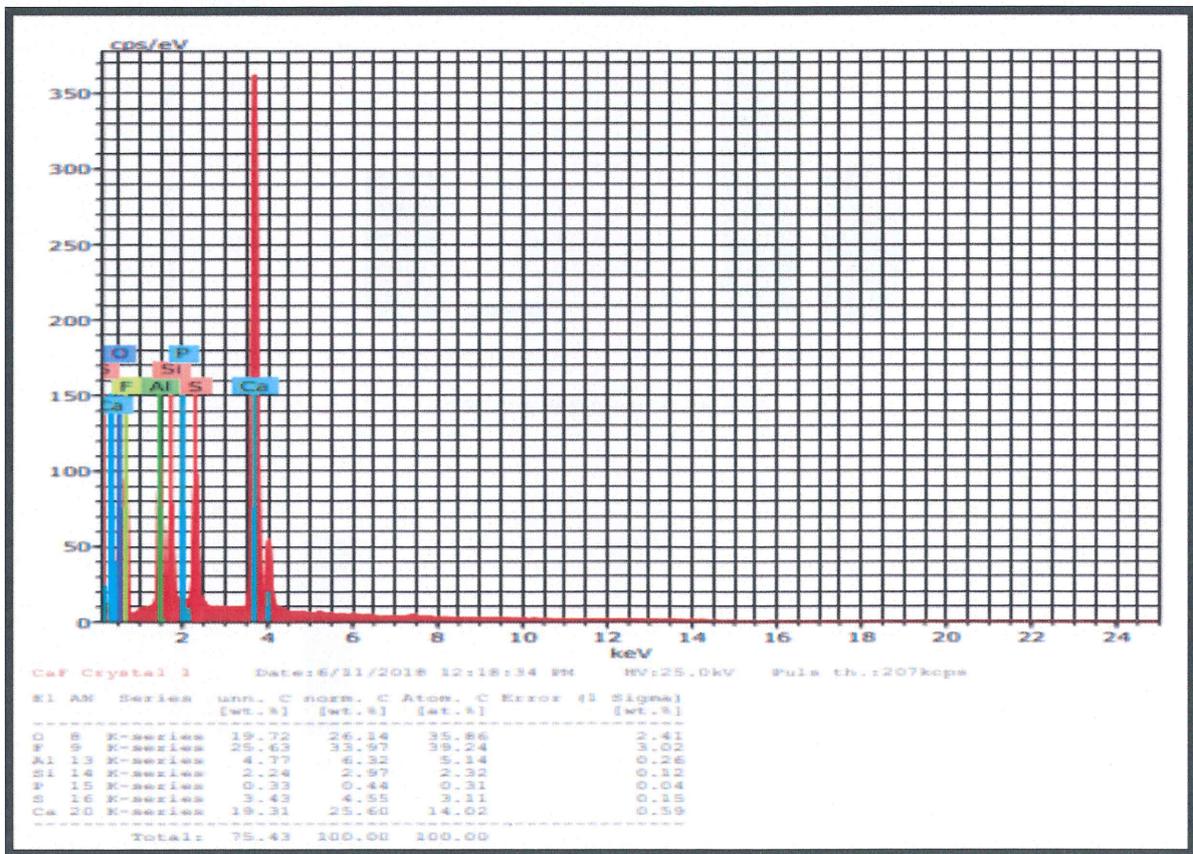


Fig. 9. SEM-EDS composition of CaF₂ crystals

Radiological investigations

Table 8 shows the results of the measured activities in the five samples together with the basic descriptive statistics.

Table 8

Results of the measurements and the basic descriptive statistics of the five phosphogypsum samples (Bq/kg)

	Total α	Total β	^{40}K	^{232}Th	^{238}U	^{226}Ra
1	1090	1610			300	200
2	980	1740			400	300
3	980	1980			400	400
4	820	1380			300	200
5	880	1760			400	300
Arithmetic mean	950	1694	<1000	<10	360	280
Minimum	820	1380			300	200
Maximum	1090	1980			400	400
Standard deviation	104	220			55	84
Variation coefficient	11%	13%			15%	30%

The results indicate that the total alpha and beta activities were measured in all samples and that they mainly derived from isotopes from the array ^{238}U . The specific activities of the ^{40}K and ^{232}Th array isotopes were below detection level. The variations between the total alpha and beta activities, as well as ^{238}U activities in the five samples are in the range of 11% to 15% and are lower in relation to the variations of ^{226}Ra at 30%.

Values of measured specific activities higher than natural ones were provable by comparing them with the results published in previous studies conducted in the Republic of N. Macedonia. The mean values of the measured total alpha and beta specific activities in the phosphogypsum were higher in relation to the corresponding mean activities published for soils sampled in the vicinity of Veles (Dimovska et al., 2010) (Figure 10). The activities of ^{238}U were higher than the values obtained for soils in Veles (Dimovska et al., 2010) and higher than the average values for the whole of N. Macedonia (Stojanovska, 2010) (Figure 10).

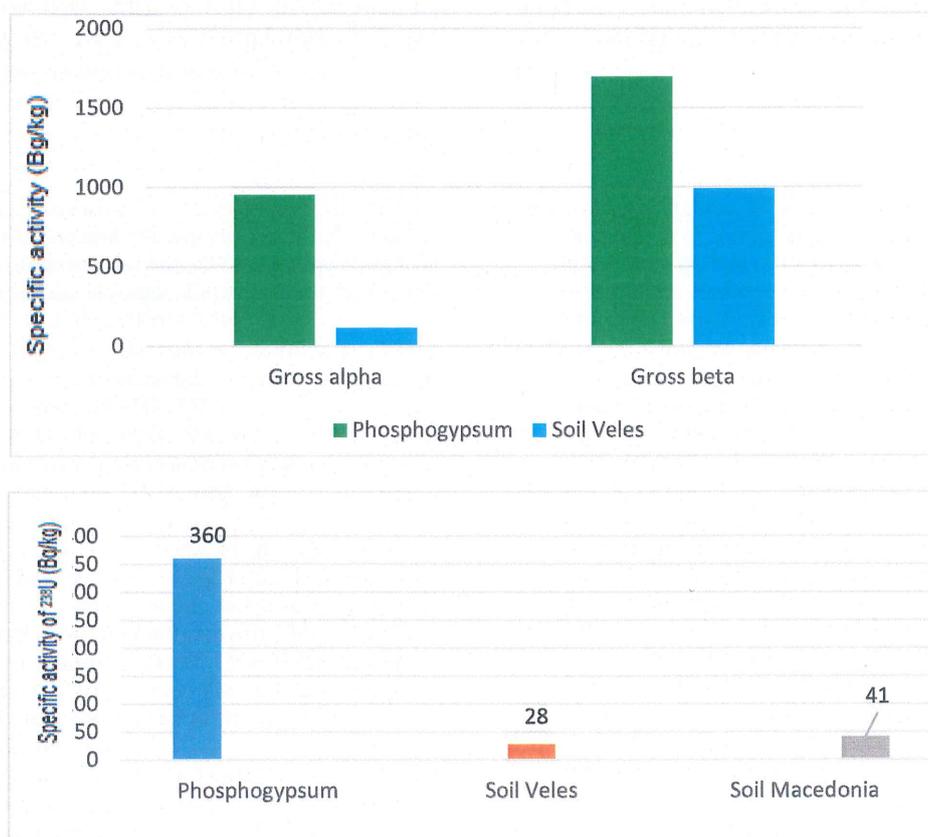


Fig. 10. Comparison of the results of specific activities in phosphogypsum and soils from the Republic of North Macedonia

A number of studies are found in the literature, in which the content of radionuclides in the phosphogypsum and its application have been studied. Mainly, as in this study, the specific activities of ^{232}Th and ^{40}K are lower than the radionuclide values from the ^{238}U array. On the other hand, the published activities of ^{226}Ra are generally higher than ^{238}U , which is not the case in our study. Figure 10 shows the values of the specific activities of ^{226}Ra in the phosphogypsum of some earths compared to the average value of ^{226}Ra in this study. The values of ^{226}Ra in phosphogypsum from Egypt (Khalifa and

El-Arabi, 2005), Croatia (Bituh et al., 2009), Jordan (Zieliński et al., 2011), Slovenia (Kobal et al., 1990), Spain (Lopez-Coto et al., 2014), Greece (Papageorgiou et al., 2016) and Serbia (Rajković and Tošković, 2002) are higher compared to the results of this study.

In accordance with the data from the literature (e.g. Campos et al., 2017; Mesić et al., 2016; Rashad, 2017; Saadaoui et al., 2017), further use of phosphogypsum in construction and agriculture is not excluded.

CONCLUSION

The detailed investigations of the chemical, geochemical, mineralogical and radiological composition of the phosphogypsum from the HIV Veles dump show that it is a chemically, geochemically, mineralogically and radiologically uniform material. The mineral composition is simple and dominated by gypsum and there is very little presence of accessory minerals (quartz, Ba-sulphate, Sr-sulphate, fluorite, zircon, mica).

The high representation of REE, often reaching 300 ppm, points to the fact that this material is a serious raw material with a high proportion of elements from the REE group and that it is an economically interesting raw material.

Based on radiological testing, the following conclusions can be made:

- The total alpha and beta specific activities in the dump are higher compared to their values in soils from Veles and the surrounding area.

- The specific activities of ^{40}K , as well as of the radioisotopes of the ^{232}Th array were below the detection level. The presence of ^{238}U and ^{226}Ra with activities higher than the activities in soils has been identified.

- The arithmetic mean value of the specific activity of ^{226}Ra in this study is lower in relation to the values published in studies conducted in other countries.

REFERENCES

- Al-Hwaiti, M. S., Brumsack, H. J., Schnetger, B. (2015): Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in waste clay sediment discharged through the phosphate beneficiation process in Jordan, *Environ Monit Assess*, **187** (7), 401, DOI: 10.1007/s10661-015-4579-2
- Al-Masri, M. S., Amin, Y., Ibrahim, S., Al-Bich, F. (2004): Distribution of some trace metals in Syrian phosphogypsum. *Appl Geochem.*, **19**, 747–753.
- Bituh, T., Marović, G., Franić, Z., Sencar, J., Bronzović, M. (2009): Radioactive contamination in Croatia by phosphate fertilizer production. *J. Hazard. Mater.*, **162** (2–3), 1199–1203.
- Campos, M. P., Costa, L. J. P., Nisti, M. B., Mazzilli, B. P. (2017): Phosphogypsum recycling in the building materials industry: assessment of the radon exhalation rate. *Journal of Environmental Radioactivity*, **172**, 232–236.
- Da Conceição, F. T., Bonotto, D. M. (2006): Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks, Brazil, and their industrial (by)products. *Environ. Pollut.*, **139** (2), pp. 232–243.
- Değirmenci, N., Okucu, A. (2007): Usability of fly ash and phosphogypsum in manufacturing of building products, *Journal of Engineering Sciences*, **13** (2), 273–278.
- Dimitrioski, T. (2011): *Installation for production of artificial fertilizers HIV Zgropolci, Gradsko municipality*. Metru-dhem DOOEL Skopje, 25 p.
- Dimovska, S., Stafilov, T., Šajn, R., Frontasyeva, M. (2010): Distribution of some natural and man-made radionuclides in soil from the city of Veles (Republic of Macedonia) and its environs. *Radiation Protection Dosimetry*. Vol. **138**. N6. 2, pp. 144–157, DOI: 10.1093/rpd/ncp238.
- El-Taher, A., Uosif, M. A., Orabi, A. A. (2007): Natural radioactivity levels and radiation hazard indices in granite from Aswan to Wadi El-Allaqi southeastern desert, Egypt, *Radiat Prot Dosimetry*, **124** (2), 148–54 DOI: 10.1093/rpd/ncm211
- El Zrelli, R., Rabaoui, L., Daghbouj, N., Abda, H., Castet, S., Josse, C., Van Beek, P., Souhaut, M., Michel, S., Bejaoui, N., Courjault-Radé, P. (2018): Characterization of phosphate rock and phosphogypsum from Gabes phosphate fertilizer factories (SE Tunisia): high mining potential an implication for environmental protection, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **25** (15), 14690–14702. DOI: 10.1007/s11356-018-1648-4.
- Kacimi, L., Simon-Masseron, A., Ghomari, A., Derriche, Z. (2006): Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum. *Journal of Hazardous Materials*, **137** (1), 129–137.
- Khalifa, N. A., El-Arabi, A. M. (2005): Natural radioactivity in farm soil and phosphate fertilizer and its environmental implications in Qenagovernate, Upper Egypt. *Journal of Environmental Radioactivity*, **84** (1), 51–64.

- Kobal, I., Brajnik, D., Kaluža, F., Vengust, M. (1990): Radionuclides in effluent from coal mines, a coal-fired power plant, and a phosphate processing plant in Zasavje, Slovenia (Yugoslavia). *Health Physics*, **58** (1), pp. 80–85.
- Lopez-Coto, I., Mas, J. L., Vargas, A., Bolívar, J. P. (2014): Studying radon exhalation rates variability from phosphogypsum piles in the SW of Spain. *Journal of Hazardous Materials*, **280**, 464–471.
- Mesić, M., Brezinscak, L., Zgorelec, Z., Perčin, A., Šestak, I., Bilandzija, D., Trdenić, M., Lisac, H. (2016): The application of phosphogypsum in agriculture. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, **81** (1), 7–13.
- Papageorgiou, F., Godelitsas, A., Mertzimekis, T. J., Xanthos, S., Voulgaris, N., Katsantonis, G. (2016): Environmental impact of phosphogypsum stockpile in remediated schistos waste site (Piraeus, Greece) using a combination of γ -ray spectrometry with geographic information systems. *Environ. Monit. Assess.*, **188** (3), 133.
- Rajković, M. B., Tošković, D. V. (2002): Investigation of the possibilities of phosphogypsum application for building partitioning walls-elements of a prefabricated house. *Acta Periodica Technologica*, **33**, 71–92.
- Rashad, A. M. (2017): Phosphogypsum as a construction material. *Journal of Cleaner Production*, **166**, 732–743.
- Reguigui, R., Sfar Felfoul, H., Ben Ouedzou, M., Clastres, P. (2005): Radionuclide levels and temporal variation in phosphogypsum. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **264** (3) 719–722.
- Rentería-Villalobos, M., Vioque, I., Mantero, J., Manjón, G. (2010): Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain. *Journal of Hazardous Materials*, **181** (1–3), 193–203, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.116. Epub 2010 May 7
- Saadaoui, E., Ghazel, N., Romdhane, C., Massoudi, N. (2017): Phosphogypsum: potential uses and problems – A review. *International Journal of Environmental Studies*, **06**, 19.
- Stojanovska, Z., Nedelkovski, D., Ristova, M. (2010): Natural radioactivity and human exposure by raw materials and end product from cement industry used as building materials. *Radiation Measurements*, Vol. **45**, No. 8, pp 069–972.
- Trape, J. (1967): *Phanerozoic Phosphorite Depositional Systems*, Springer, pp 9–58.
- Zieliński, R. A., Al-Hwaiti, M. S. (2011): Radionuclides, trace elements, and radium residence in phosphogypsum of Jordan. *Environmental Geochemistry and Health*, **33**, 149–165.

Резиме

КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА ФОСФОРНИОТ ГИПС ОД ДЕПОНИЈАТА НА ФАБРИКАТА ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ВЕШТАЧКИ ЃУБРИВА ВО ВЕЛЕС (СЕВЕРНА МАКЕДОНИЈА) И ВЛИЈАНИЕ ВРЗ ЖИВОТНАТА СРЕДИНА

Митко Јанчев¹, Иван Боев¹, Зденка Стојановска², Блажо Боев¹

¹Факултет за природни и технички науки, Универзитет „Гоце Делчев“ во Штипи, Бул. Крсте Мисирков, 10-А, п. фах 210, 2000 Штипи, Северна Македонија

²Факултет за медицински науки, Универзитет „Гоце Делчев“ во Штипи, Бул. Крсте Мисирков, 10-А, П. фах 210, 2000 Штипи, Северна Македонија

Клучни зборови: фосфорен гипс; вештачки ѓубрива; минералопшки; алфа и бета специфична активност

Работата на фабриката за производство на вештачки ѓубрива во околината на Велес (Република Северна Македонија) резултираше со остаток од околу 3.4 милиони тони фосфорен гипс депониран на депонијата во непосредна близина на фабриката во периодот од 1980 до 2003 година. Досега не е извршена ремедијација на депонијата на фосфорен гипс. Во овој труд се прикажани резултатите добиени од репрезентативни примероци земени од депонијата со примена на методите: аналитички методи (ICP-MS, FUS-ICP-MS), минералопшки методи, рендгенска дифракција

(powder-XRD), електронска микроскопија (SEM-EDS), како и спектрометрија со γ -зраци со висока резолуција. Примероците содржат кристален гипс (Ca-сулфат), Fe-хидроксид, Ba-сулфат, Ca-флуорит, Si-оксихидроксид и циркон. Вкупната алфа специфична активност се движи од 820 Bq/kg до 1090 Bq/kg, со просечна вредност од 950 ± 104 Bq/kg, а специфичната бета активност е во интервалот од 1380 Bq/kg до 1980 Bq/kg, со просечна вредност од 1694 ± 220 Bq/kg..

EVALUATION OF RADIOACTIVITY IN THE PHOSPHOGYPSUM STOCKPILE OF “HIV” VELES, THE REPUBLIC OF NORTH MACEDONIA

Mitko Janchev^{1*}, Ivan Boev¹, Zdenka Stojanovska², Blazo Boev¹

¹ Faculty of Natural and Technical Sciences, Goce Delcev University, Stip,
Krste Misirkov10-A, P.O 201, Republic of Macedonia,

² Faculty of Medical Sciences, Goce Delčev University Stip,
Krste Misirkov No.10-A P.O. Box 201, Republic of Macedonia

Abstract: The production of phosphoric acid from natural phosphate ore generates an industrial waste product named phosphogypsum. Phosphogypsum contains considerable amounts of natural radionuclides from the ²³⁸U chain, originating from the ore but enriched during the technological process. In order to perform radiological characterization of the “HIV” (Chemical Industry Veles) phosphogypsum stockpile, five phosphogypsum samples were collected and analyzed. The mean values of gross alpha and beta specific activities ± standard deviation values were: (950±104) Bq/kg and (1694±220) Bq/kg, respectively. Further analysis showed increased gross activities of radionuclides of the ²³⁸U chain, while the radionuclides of the ²³²Th chain and ⁴⁰K were below the detection limit. The mean values of the specific activities of ²³⁸U and ²²⁶Ra were (360±55) Bq/kg and (280±84) Bq/kg, respectively. The estimated annual outdoor effective dose, at 1m received by adults was 0.25 mSv/y, which is below a dose limit of 1 mSv/y for members of general public. The results obtained in this study show that radionuclides, although present in relatively high concentrations in the phosphogypsum pile, do not imply an increased external radiation risk for members of the population. The possible use of phosphogypsum in civil construction and agriculture may not be excluded if conditions of prior good planning taking into account the radionuclides activities exist.

Keywords: Phosphogypsum, Radioactivity, ²³⁸U chain.

1. INTRODUCTION

The population of the Earth is constantly exposed to various types of ionizing radiation. By origin, the sources of ionizing radiation are divided into natural and artificial. Exposure to artificial sources is a result of their application in: medicine (diagnostics and therapy), industry, or from radionuclides present in the environment as a result of nuclear tests and the Chernobyl nuclear disaster in the previous century. Based on a number of studies, it was proven that the largest contribution to the total exposure of the population comes from nature. Cosmic and terrestrial radiation belong to the group of natural sources. The dose that a person receives during one year of outdoor cosmic radiation is generally constant for a given space (depending on altitude) and is much lower compared to the dose originating from terrestrial radioactivity [1].

The radioactive isotopes of the ²³⁸U and ²³²Th chains, as well as ⁴⁰K, present in all terrestrial

materials are the major sources of human exposure. By their origin, they are defined as naturally occurring radioactive materials: NORM. In the case where naturally occurring radioactive material is subjected to a technological process in which radioactive isotope interference occurs, it is categorized as technologically enhanced naturally occurring radioactive material: TENORM. The contents of radionuclides in soil and rock (NORM) vary depending on their origin (geology), while their contents in TENORM depend on both the geological origin and the technological process itself.

Phosphogypsum is a waste product in the fertilizer industry, generated in the process of producing phosphoric acid from the phosphate ore [2,3]. It contains natural radionuclides from the ²³⁸U and ²³²Th chains as well as ⁴⁰K originating from the phosphorous ore but with a disrupted ratio due to the technological process itself [4]. The deposited phosphogypsum, characterized by increased radionuclide concentrations of the ²³⁸U chain, causes

* Corresponding author: mitko@kozufcanka.com.mk

environmental contamination: soil, water and atmosphere [5]. For these reasons, among others, it is necessary to also make a radiation characterization of landfills, i.e. to assess the possible adverse effects on the environment and on people directly [6,3].

Accordingly, the idea appeared to make a radiation characterization of the deposited phosphogypsum from the “HIV” (Chemical Industry Veles) factory, situated in the central part of Republic

of North Macedonia. During its operation, from 1979 to 2003, 3.7×10^6 t gypsum on 70×10^3 m² (≈ 53 t/ m²) were deposited 1.5 km southwest of the factory complex near the village of Zgropolci (Figure 1). This paper presents the measured results of the TENORM radionuclides specific activities in phosphogypsum sampled from the stockpile and external risk assessment.



Figure 1. Position of the stockpile

2. MATERIAL AND METHODS

Five phosphogypsum samples were collected at a depth of 50 cm from the pile (Figure 2) and sent to “Activation laboratories” in Canada for analysis.

After the standard samples preparation, the radionuclides content was measured in them. The

measurements of: gross alpha and beta activities, ⁴⁰K as well as the radionuclides from the ²³⁸U and ²³²Th chains were done. The results were expressed as specific activities (activity per unit dry mass) in Bq/kg.



Figure 2. Phosphogypsum sampling in the field

3. RESULTS

Table 1 shows the results of the measured specific activities in the five samples as well the basic descriptive statistics in the Table 2.

The results indicate that gross alpha and beta activities were measured in all samples and that they

mainly originate from the isotopes of the ^{238}U chain. Specific ^{40}K activities and the isotopes of the ^{232}Th chain were below the detection level. Variations between the gross alpha and beta activities, as well as the activities of ^{238}U in the five samples ranged from 11% to 15% and were lower compared to the ^{226}Ra variations of 30%.

Table 1. Measured specific activities in 5 phosphogypsum samples from the “HIV” stockpile

Sample number	Gross α (Bq/kg)	Gross β (Bq/kg)	^{40}K (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{238}U (Bq/kg)	^{226}Ra (Bq/kg)
1	1090	1610	<1000	<10	300	200
2	980	1740	<1000	<10	400	300
3	980	1980	<1000	<10	400	400
4	820	1380	<1000	<10	300	200
5	880	1760	<1000	<10	400	300

Table 2. Basic descriptive statistics of the specific radioactivity in the samples

	Gross α (Bq/kg)	Gross β (Bq/kg)	^{238}U (Bq/kg)	^{226}Ra (Bq/kg)
Arithmetic mean	950	1694	360	280
Minimum	820	1380	300	200
Maximum	1090	1980	400	400
Standard deviation	104	220	55	84
Coefficient of variation	11%	13%	15%	30%

Higher values of the measured specific activities than the natural ones were substantiated by comparing them with the results published by the previous studies in the Republic of North Macedonia. The mean values of the measured gross alpha and beta specific activities in the phosphogypsum are higher

than the corresponding mean activities published for soils sampled in the vicinity of Veles [7] (Figure 3a). The activities of ^{238}U are higher than the values obtained for the soils in Veles [7] and higher than the average values for all of Macedonia [8], (Figure 3b).

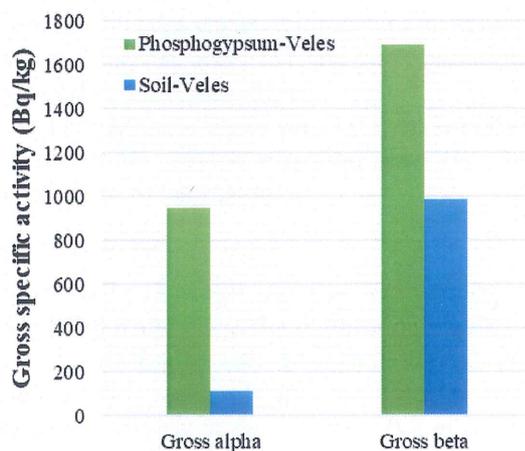


Figure 3a. Comparison between gross alpha and beta specific activities in the phosphogypsum and soil of Veles [7]

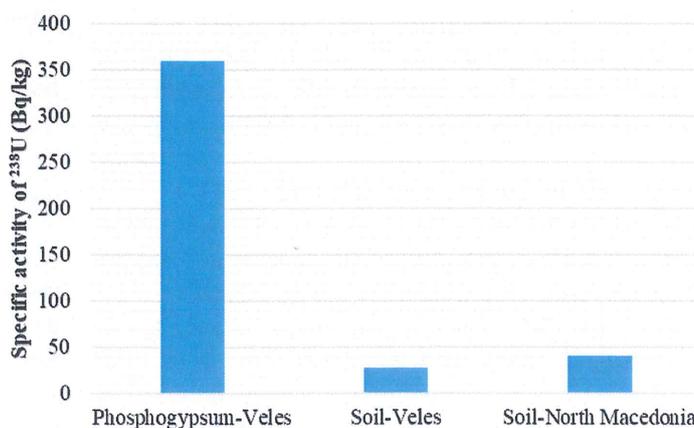


Figure 3b. Comparison between ^{238}U specific activities in the phosphogypsum and soil of Veles [7] and soil in North Macedonia

There are a number of studies in literature that examined the content of radionuclides in phosphogypsum as well as its application. Overall, as in this study, the specific activities of ^{232}Th and ^{40}K are lower than the values of ^{238}U chain radionuclides. On the other hand, the published activities of ^{226}Ra are generally higher than those of ^{238}U , which is not the case in our study. Figure 4 shows the values of specific activities of ^{226}Ra in the phosphogypsum

from some countries compared to the average value of ^{226}Ra in this study. The values of ^{226}Ra in the phosphogypsum from Egypt [9], Croatia [10], Jordan [11], Slovenia [12], Spain [13], Greece [3], Serbia [14] are higher compared to the results of this study.

In accordance with the data in literature (for example references: [15-16], further application of the phosphogypsum in construction and agriculture is not excluded.

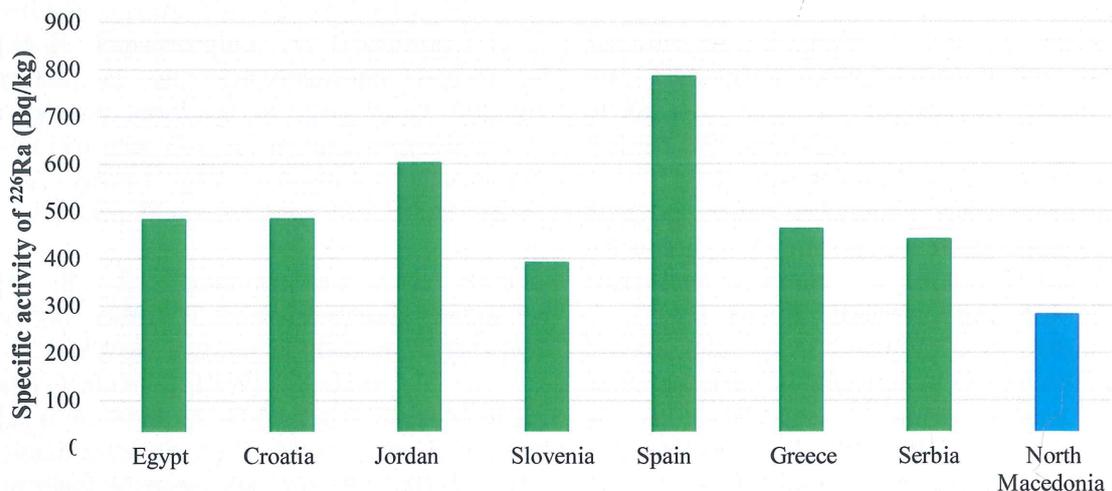


Figure 4. Comparison of the results of specific activities of ^{226}Ra in phosphogypsum from North Macedonia with results published by other countries

The estimation of the annual effective dose for individuals of the population was based on the UNSCEAR methodology [13]. The dose rate D (Gy/h) at a height of 1 m is first estimated based on the specific activities of ^{40}K , ^{232}Th , and ^{238}U , using the following equation:

$$D = 0,462(^{238}\text{U}) + 0,604(^{232}\text{Th}) + 0,0417(^{40}\text{K}), \quad (1)$$

where for ^{238}U the arithmetic mean of all samples was used, and for ^{40}K and ^{232}Th the corresponding limits of detection were considered.

The obtained value for D (Gy/h) was then used to estimate the annual effective dose D_E (Sv/y) [1], according to the equation:

$$D_E = D \cdot 0,7 \cdot 8760 \cdot 0,2 \quad (2)$$

where: 0.7 (Sv/Gy) is the conversion factor, 1 y = 8760 h and 0.2 is the outdoor occupancy factor.

Accordingly, the estimated annual effective dose to be received by individuals from the population staying at the stockpile 0.2 of time during one year is 0.25 mSv/y.

Although the estimate was based on the worst-case scenario, the estimated D_E is still lower than the dose limit of 1 mSv/y for individuals from the population.

4. CONCLUSION

In this study, based on the measurement of specific activities of the radionuclides in the samples of phosphogypsum, sampled from the HIV Veles stockpile, the following results were obtained:

- The gross alpha and beta specific activities in the stockpile are higher than their values in the soils from Veles and the surrounding area;
- The specific activities of ^{40}K and radionuclides of the ^{232}Th chain were below the detection level. The presence of ^{238}U and ^{226}Ra with activities higher than the soil activities has been identified;
- The arithmetic mean value of the specific activity of ^{226}Ra in this study is lower than the values reported in such studies conducted in other countries;
- Based on the estimated dose made under the worst-case scenario, no increased external radiation risk from the stockpile has been identified for individuals from the population.

Further research on the effects of the stockpile on the environment is recommended. On the basis of a large number of scientific studies published in relevant literature, the application of phosphogypsum in construction and in agriculture is possible.

5. REFERENCES

- [1] United Nations Scientific Committee, *Effects of Atomic Radiation Effects of ionizing radiation. Report to the General Assembly with Scientific Annexes*, Annex B, NY: UN, 2000.
- [2] A. J. Santos, P.S. Silva, B.P. Mazzilli, et al., *Radiological characterisation of disposed phosphogypsum in Brazil: evaluation of the occupational exposure and environmental impact*. Radiat Prot Dosimetry, Vol. 121-2 (2006) 179-85.
- [3] F. Papageorgiou, A. Godelitsas, T. J. Mertzimekis, et al., *Environmental impact of phosphogypsum stockpile in remediated Schistos waste site (Piraeus, Greece) using a combination of γ -ray spectrometry with geographic information systems*, Environ Monit Assess, Vol. 188-3 (2016) 133.
- [4] R. J. Guimond and J.M. Hardin, *Radioactivity released from phosphate-containing fertilizers and from gypsum*, Radiation Physics and Chemistry, Vol. 34-2 (1989) 309-315.
- [5] L. A. Attar, M. Al-Oudat, S. Kanakri, et al., *Radiological impacts of phosphogypsum*, Journal of Environmental Management, Vol. 92 (2011) 2151-2158.
- [6] S. Dimovska, T. Stafilov, R. Šajin, et al., *Distribution of some natural and man-made radionuclides in soil from the city of Veles (Republic of Macedonia) and its environs*, Radiat Prot Dosim, Vol. 138 (2010) 144-157.
- [7] Z. Stojanovska, *Terrestrial radioactivity and radon in the settlements of the Republic of Macedonia*, PhD dissertation, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, UKIM, Skopje (2010)-in macedonian language.
- [8] N. A. Khalifa and A. M. El-Arabi, *Natural radioactivity in farm soil and phosphate fertilizer and its environmental implications in Qenagovernate, Upper Egypt*, Journal of Environmental Radioactivity, Vol. 84-1 (2005) 51-64.
- [9] T. Bituh, G. Marovic, Z. Franic, et al., *Radioactive contamination in Croatia by phosphate fertilizer production*, J Hazard Mater, Vol. 162-2/3 (2009) 1199-203.
- [10] R. A. Zielinski and M. S Al-Hwaiti, *Radionuclides, trace elements, and radium residence in phosphogypsum of Jordan*, Environmental Geochemistry and Health, Vol. 33 (2011) 149-165.
- [11] I. Kopal, D. Brajnik, F. Kaluzam, et al., *Radionuclides in effluents from coal mines, a coal-fired powerplant, and a phosphate processing plant in Zasanje, Slovenia (Yugoslavia)*, Health Physics Vol. 58 (1990) 80-85.
- [12] I. Lopez-Coto, J. L. Mas, A. Vargas, et al., *Studying radon exhalation rates variability from phosphogypsum piles in the SW of Spain*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 280(2014) 464-471.
- [13] M. B. Rajković and D.V Tošković, *Investigation of the possibilities of phosphogypsum application for building partitioning Walls - elements of a prefabricated house*, Acta Periodica Technologica, Vol. 33(2002) 71-92.
- [14] M. Mesic, L. Brezinscak, Z. Zgorelec, et al., *The Application of Phosphogypsum in Agriculture. Agriculturae Conspectus Scientificus*, Vol. 81-2(2016) 7-13.
- [15] A. M. Rashad, *Phosphogypsum as a construction material*, Journal of Cleaner Production, Vol. 166 (2017) 732-743.
- [16] M. P. Campos, L. J. P. Costa, M. B. Nisti, et al., *Phosphogypsum recycling in the building materials industry: assessment of the radon exhalation rate*, Journal of Environmental Radioactivity, Vol. 172 (2017) 232-236.
- [17] E. Saadaoui, N. Ghazel. Chokri ben Romdhane, et al., *Phosphogypsum: potential uses and problems – a review*, International Journal of Environmental Studies, Vol. 74-4 (2017) 558-567.



ОЦЕНА РАДИОАКТИВНОСТИ У СТОГУ ФОСФОГИПСА “ХИВ” ВЕЛЕС, РЕПУБЛИКА СЕВЕРНА МАКЕДОНИЈА

Сажетак: Производњом фосфорне киселине из природне фосфатне руде ствара се индустријски отпадни производ назван фосфогипс. Фосфогипс садржи знатне количине природних радионуклида из ланца ^{238}U , који потичу из руде, али се обогаћују током технолошког процеса. Да би се извршила радиолошка карактеризација фосфогипса, “ХИВ”, (хемијске индустрије Велес), анализирано је пет узорака фосфогипса. Средње вредности укупне алфа и бета специфичне активности \pm вредности стандардне девијације биле су: (950 ± 104) Bq/kg и (1694 ± 220) Bq/kg, респективно. Даља анализа радионуклида показала је да повећане укупне активности потичу од радионуклида из ланца ^{238}U , док су радионуклиди ланца ^{232}Tl и ^{40}K испод границе детекције. Средње вредности специфичних активности од ^{238}U и ^{226}Ra биле су

(360 ± 55) Bq/kg и (280 ± 84) Bq/kg, респективно. Процењена годишња ефективна доза на отвореном, на 1 m, за одрасле, била је 0,25 mSv/y, што је испод ограничења дозе од 1 mSv/y за појединце. Резултати добијени овом студијом показују да радионуклиди, иако присутни у релативно високим концентрацијама у фосфогипсном стогу, не увећавају радијациони ризик од екстерног зрачења за појединце популације. Могућа употреба фосфогипса у грађевинарству и пољопривреди није искључена, само у условима претходног доброг планирања узимајући у обзир активности радионуклида.

Кључне речи: фосфогипс, радиоактивност, ланац ^{238}U .



Paper received: 13 November 2019

Paper accepted: 26 December 2019



**УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ“ - ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ**

**UNIVERSITY GOCE DELCEV - STIP
FACULTY OF NATURAL AND TECHNICAL SCIENCES**

UDC: 622:55:574:658

ISSN:1857-6966
DOI: 10.46763/NRT

Природни ресурси и технологии Natural resources and technology

**Број 1
No 1**

**Година 15
Volume XV**

**Јуни 2021
June 2021**

**УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ” – ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ**



**Природни ресурси и технологии
Natural resources and technologies**

**Јуни 2021
June 2021**

**ГОДИНА 15
БРОЈ 1**

**VOLUME XV
NO 1**

**UNIVERSITY "GOCE DELCEV" – STIP
FACULTY OF NATURAL AND TECHNICAL SCIENCES
DOI: <https://www.doi.org/10.46763/NRT21151>**

ПРИРОДНИ РЕСУРСИ И ТЕХНОЛОГИИ
NATURAL RESOURCES AND TECHNOLOGIES

За издавачот

Проф. д-р Зоран Десподов

Издавачки совет

Проф. д-р Блажо Боев
Проф. д-р Зоран Десподов
Проф. д-р Лилјана Колева - Гудева
Проф. д-р Зоран Панов
Проф. д-р Борис Крстев
Проф. д-р Мирјана Голомеова
Проф. д-р Благој Голомеов
Проф. д-р Дејан Мираковски
Проф. д-р Тодор Серафимовски
Проф. д-р Војо Мирчовски
Проф. д-р Тена Шијакова - Иванова
Проф. д-р Соња Лепиткова
Проф. д-р Гоше Петров
Проф. д-р Кимет Фетаху,
(Политехнички универзитет во Тирана, Р.Албанија)
Проф. д-р Ивајло Копрев,
(МГУ Софија, Р. Бугарија)
Проф. д-р Никола Лилиќ,
(Универзитет во Белград, Р. Србија)
Проф. д-р Јоже Кортник
Универзитет во Љубљана, Р. Словенија
Проф. д-р Даниела Марасова,
(Технички универзитет во Кошице, Р. Словачка)

Editorial board

Prof. Blazo Boev, Ph.D
Prof. Zoran Despodov, Ph.D
Prof. Liljana Koleva - Gudeva, Ph.D
Prof. Zoran Panov, Ph.D
Prof. Boris Krstev, Ph.D
Prof. Mirjana Golomeova, Ph.D
Prof. Blagoj Golomeov, Ph.D
Prof. Dejan Mirakovski, Ph.D
Prof. Todor Serafimovski, Ph.D
Prof. Vojo Mircovski, Ph.D
Prof. Tena Sijakova - Ivanova, Ph.D
Prof. Sonja Lepitkova, Ph.D
Prof. Gose Petrov, Ph.D
Prof. Kimet Fetahu, Ph.D
R. Albania
Prof. Ivajlo Koprev, Ph.D
R. Bulgaria
Prof. Nikola Lilik, Ph.D
R. Srbija
Prof. Joze Kortnik, Ph.D
R. Slovenia
Prof. Daniela Marasova, Ph.D
R. Slovacka

Редакциски одбор

Проф. д-р Зоран Десподов
Проф. д-р Зоран Панов
Проф. д-р Борис Крстев
Проф. д-р Мирјана Голомеова
Проф. д-р Благој Голомеов
Проф. д-р Дејан Мираковски
Проф. д-р Николинка Донева
Проф. д-р Марија Хаџи - Николова

Editorial staff

Prof. Zoran Despodov, Ph.D
Prof. Zoran Panov, Ph.D
Prof. Boris Krstev, Ph.D
Prof. Mirjana Golomeova, Ph.D
Prof. Blagoj Golomeov, Ph.D
Prof. Dejan Mirakovski, Ph.D
Prof. Nikolinka Doneva, Ph.D
Prof. Marija Hadzi - Nikolova, Ph.D

Главен и одговорен уредник

Проф. д-р Афродита Зенделска

Managing & Editor in chief

Prof. Afrodita Zendelska, Ph.D

Јазично уредување

Весна Ристова
(македонски јазик)

Language editor

Vesna Ristova
(macedonian language)

Техничко уредување

Кире Зафиров

Technical editor

Kire Zafirov

Редакција и администрација

Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип
Факултет за природни и технички науки
ул. „Гоце Делчев“ 89, Штип
Република Северна Македонија
URL:

Address of the editorial office

Goce Delcev University - Stip
Faculty of Natural and Technical Sciences
Goce Delcev 89, Stip
Republic of North Macedonia
<https://js.ugd.edu.mk/index.php/NRT/index>

С о д р ж и н а / C o n t e n t s

Радмила Каранакова Стефановска, Зоран Панов, Ристо Поповски, Ванчо Аџиски ФИЗИЧКИ И ХЕМИСКИ ПРОЦЕСИ ПРИ ПОДЗЕМНАТА ГАСИФИКАЦИЈА НА ЈАГЛЕН Radmila Karanakovska, Zoran Panov, Risto Popovski, Vancho Adjiski PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES UNDER THE UNDERGROUND COAL GASIFICATION	5
Зоран Панов, Ванчо Аџиски, Гоце Златков, Радмила К. Стефановска, Ристо Поповски НОВ ПРИСТАП КОН ВОВЕДУВАЊЕ НА ДИГИТАЛНА ГРАНУЛОМЕТРИСКА АНАЛИЗА НА ИЗДРОБЕН МАТЕРИЈАЛ Zoran Panov, Vancho Adjiski, Goce Zlatkov, Radmila K. Stefanovska, Risto Popovski A NEW APPROACH FOR INTRODUCTION OF DIGITAL GRANULOMETRIC ANALYSIS OF CRUSHED MATERIAL	13
Ванчо Аџиски, Зоран Панов, Гоце Златков, Ристо Поповски, Радмила Каранакова Стефановска МЕТОДОЛОГИЈА ЗА АВТОМАТИЗИРАН ПРИСТАП ПРИ УТВРДУВАЊЕ НА СТЕПЕНОТ НА ИСПУКАНОСТ (RQD) НА ЈАДРА ОД ИСТРАЖНИ ДУПНАТИНИ СО ПОМОШ НА ФОТОГРАФИИ Vancho Adjiski, Zoran Panov, Goce Zlatkov, Risto Popovski, Radmila Karanakovska Stefanovska METHODOLOGY FOR AUTOMATED APPROACH IN DETERMINING THE ROCK QUALITY DESIGNATION (RQD) INDEX FROM DRILL CORE PHOTOGRAPHS	27
Тодор Серафимовски, Ивица Ристовиќ, Блажо Боев, Горан Тасев, Иван Боев, Далибор Серафимовски, Матеј Доленец МИНЕРАЛОШКИ АНАЛИЗИ НА ПРИМЕРОЦИ ОД СТАРОТО ХИДРОЈАЛОВИШТЕ НА РУДНИКОТ БОР, РЕПУБЛИКА СРБИЈА Todor Serafimovski, Ivica Ristović, Blažo Boev, Goran Tasev, Ivan Boev, Dalibor Serafimovski, Matej Dolenec MINERALOGICAL ANALYSIS OF SAMPLES FROM THE OLD BOR MINE FLOTATION TAILING, REPUBLIC SERBIA	37
Митко Јанчев, Иван Боев КАРАКТЕРИСТИКИ НА РАДОНОТ ОД ФОСОФИГИПСНИОТ ОТПАД ВО БЛИЗИНА НА ЛОКАЛИТЕТОТ ЗГРОПОЛЦИ, ВЕЛЕС, РЕПУБЛИКА СЕВЕРНА МАКЕДОНИЈА Mitko Jancev, Ivan Boev RADON FOOTPRINT FROM THE PHOSPHOGYPSUM WASTE STACK NEAR ZGRPOLCI LOCALITY, VELES, REPUBLIC NORTH MACEDONIA	51
Митко Јанчев, Иван Боев ВЛИЈАНИЕ НА ГИПСОТ ОД ДЕПОНИЈАТА ЗГРОПОЛЦИ (ХЕМИСКА ИНДУСТРИЈА-ХИВ-ВЕЛЕС) ВРЗ СКУЛПТУРИТЕ ОД АРХЕОЛОШКИОТ ЛОКАЛИТЕТ СТОБИ, СЕВЕРНА МАКЕДОНИЈА Mitko Jancev, Ivan Boev IMPACT OF GYPSUM FROM THE ZGROPOLCI LANDFILL (CHEMICAL INDUSTRY – HIV- VELES) ON THE SCULPTURES AT THE ARCHAEOLOGICAL SITE STOBI, NORTH MACEDONIA	65

Благица Донева ВЛИЈАНИЕ НА ЕЛЕКТРОМАГНЕТНО ЗРАЧЕЊЕ ВРЗ ЗДРАВЈЕТО НА ЧОВЕКОТ Blagica Doneva INFLUENCE OF ELECTROMAGNETIC RADIATION ON HUMAN HEALTH	71
Афродита Зенделска, Мирјана Голомеова, Благој Голомеов ОДРЕДУВАЊЕ НА ВОЛУМЕН НА БАЗЕН ЗА ИЗЕДНАЧУВАЊЕ НА ПРОТОКОТ И СОСТАВ НА ОТПАДНА ВОДА Afrodita Zendelska, Mirjana Golomeova, Blagoj Golomeov DETERMINATION OF THE VOLUME OF FLOW EQUALIZATION BASIN IN WASTEWATER TREATMENT	83
Цветанка Панова, Мирјана Голомеова ОДРЕДУВАЊЕ НА ОПТИМАЛНА КОЛИЧИНА НА ЗАЛИХИ И НИВНО УПРАВУВАЊЕ Cvetanka Panova, Mirjana Golomeova DETERMINING OPTIMAL INVENTORY LEVELS AND THEIR MANAGEMENT	93
Екатерина Намичева, Петар Намичев ТРАДИЦИОНАЛНАТА КОНСТРУКЦИЈА НА МАКЕДОНСКАТА КУЌА ОД 19-ОТ ВЕК Ekaterina, Namicheva, Petar, Namicev THE TRADITIONAL CONSTRUCTION OF THE MACEDONIAN HOUSE FROM THE 19TH CENTURY	107

RADON FOOTPRINT FROM THE PHOSPHOGYPSUM WASTE STACK NEAR ZGRPOLCI LOCALITY, VELES, REPUBLIC NORTH MACEDONIA

Mitko Jancev¹, Ivan Boev¹

¹Faculty of Natural and Technical Sciences, "Goce Delcev" University in Stip, Blvd. Krste Misirkov 10-A, P.O. Box 210, 2000 Stip, North Macedonia
mitko.31315@ugd.edu.mk, ivan.boev@ugd.edu.mk

Abstract. Five locations and five samples of materials from the phosphogypsum waste stack near Zgrpolci locality, in the vicinity of the city of Veles, were checked for their radon concentrations in air and phosphogypsum radon exhalation rate. The accumulation method using AlphaGUARD DF2000 device was used for specific exhalation rate determinations as well as for radon concentrations in air. The activity concentrations of ²²²Rn at 5 different sampling locations of the anthropogenically introduced phosphogypsum waste stack near the Zgrpolci locality ranged from 21.02 up to 142.20 Bq kg⁻³. The ²²²Rn exhalation rates from these materials (from the same 5 locations) were in the range of 592.27-897.99 mBq m⁻² h⁻¹.

Key words: radon, air, phosphogypsum waste.

КАРАКТЕРИСТИКИ НА РАДОНОТ ОД ФОСОФИГИПСНИОТ ОТПАД ВО БЛИЗИНА НА ЛОКАЛИТЕТОТ ЗГРПОЛЦИ, ВЕЛЕС, РЕПУБЛИКА СЕВЕРНА МАКЕДОНИЈА Митко Јанчев¹, Иван Боев¹

¹Факултет за природни и технички науки, Универзитет „Гоце Делчев“, Штип
mitko.31315@ugd.edu.mk, ivan.boev@ugd.edu.mk

Апстракт. Пет локации и пет примероци на материјали од јаловиштето со фосфогипсен отпад во близина на месноста Згрполци, во близина на градот Велес, беа проверени за нивната концентрација на радон во воздухот и стапката на ескалација на радон од фосфогипсот. Методот на акумулација со употреба на уредот AlphaGUARD DF2000 се користеше за специфични одредби на опсегот на ескалација на радон од фосфогипсот, како и за концентрациите на радон во воздухот. Концентрациите на активност на ²²²Rn на 5 различни места на опробување на примероци во антропогено создаденото јаловиште на фосфогипс во близина на месноста Згрполци се движеа од 21,02 до 142,20 Bq kg⁻³. Стапките на ескалација на ²²²Rn од овие материјали (од истите 5 локации) беа во опсег од 592,27-897,99 mBq m⁻² h⁻¹.

Клучни зборови: радон, воздух, фосфогипсен отпад.

1. Introduction

Radioactive elements in nature are present in a wide range of concentrations in all rocks, soils and waters. The presence and distribution of radionuclides in the air is primarily a matter of local geology and chemical composition of rocks and water. Among the heavy radioactive elements, the most common are ²³⁸U and ²³²Th, which produce other radioactive isotopes, such as radium and radon. Radon (²²²Rn) and thoron (²²⁰Rn) are radioactive gases emanating from geological materials. Inhalation of these gases is closely related to an increase in the probability of lung cancer if the levels are high. Although in our environment people and institutions are still not sufficiently aware of the health problems that radon gas can cause, this does not reduce the need for its monitoring in water, air and soils. Radon has a half-life of 3.8 days, while thoron has a half-life of 55.6 seconds, which means that in this time period, on average, one half of the given amount of radon/thoron atoms will decompose. Nevertheless, despite thoron indoor concentration is generally lower than for the radon, the ²¹²Pb thoron progeny (half-life of 10.6 h) can accumulate to significant levels in breathable air, aggravating its inhalation risk (World Health Organization, 2009). Some studies (Doi et al., 1994; Milić et al., 2010; De With and De Jong, 2011; Kudo et al., 2015) have demonstrated that thoron concentrations can be comparable to radon and its progeny in some areas of elevated radiological risk. Radon and thoron are significant contributors to the average dose from natural background sources of

radiation. They represent approximately half of the estimated dose from exposure to all natural sources of ionizing radiation (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), 2008). Inhalation of these radioactive gases and their decay products can cause health risks, especially in poorly ventilated areas. Long-term exposure to high levels of radon/thoron in home and working area increases risk of developing lung cancer (World Health Organization, 1988; Brenner, 1994). Radon is the second leading cause of increase of the probability of lung cancer after tobacco smoke (World Health Organization, 2009).

Phosphogypsum, a waste by-product derived from the wet process production of phosphoric acid, represents a serious problem facing the worldwide phosphate industry. Phosphogypsum can be classified as a Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) residue of the phosphate fertilizer industry. It may therefore contribute to the presence of radon in the environment away from the phosphogypsum landfill. There is no radon concentration factor around phosphogypsum deposits. Diffusion and convection (wind) usually remove any large accumulation / concentration of radon near phosphogypsum landfills (FDHBRC and EPCHCAMD, 2011).

In some previous work, were studied Zgrpolci phosphogypsum mean values of gross alpha and beta specific activities and their standard deviation values (950 ± 104 Bq/kg and 1694 ± 220 Bq/kg, respectively (Jancev et al., 2019; Jancev et al., 2020), as well as the mean values of the specific activities of ^{238}U and ^{226}Ra were (360 ± 55) Bq/kg and (280 ± 84) Bq/kg, respectively. Also, estimated annual outdoor effective dose, at 1m received by adults was calculated at 0.25 mSv/y, which is below a dose limit of 1 mSv/y for members of general public (Jancev et al., 2020). If we take into account the fact that radon is the second leading cause of lung cancer worldwide after active smoking, as well as a common cause of gastric cancer, which somehow imposed the need to record the current state of radon in the air in the area of the landfill for phosphogypes near Zgrpolci. Such a need is indicated by the fact that radon belongs to the group of inert gases, which means that it is very difficult to chemically communicate with other elements, and above all it is a radioactive gas, which makes it a factor that has a detrimental effect on public health. In the context of the above, the main objectives of these measurements are emphasized, which refer to the provision / analysis of radon concentrations in the ambient air of the phosphogypsum landfill near Zgrpolci.

2. Materials and methods

The measurement of radon concentrations (^{222}Rn) in the air at the phosphogypsum landfill, Zgrpolci was performed at 5 locations that cover the total area ($\sim 28545 \text{ m}^2$), and they are positioned in a so-called zigzag layout (Figure 1).

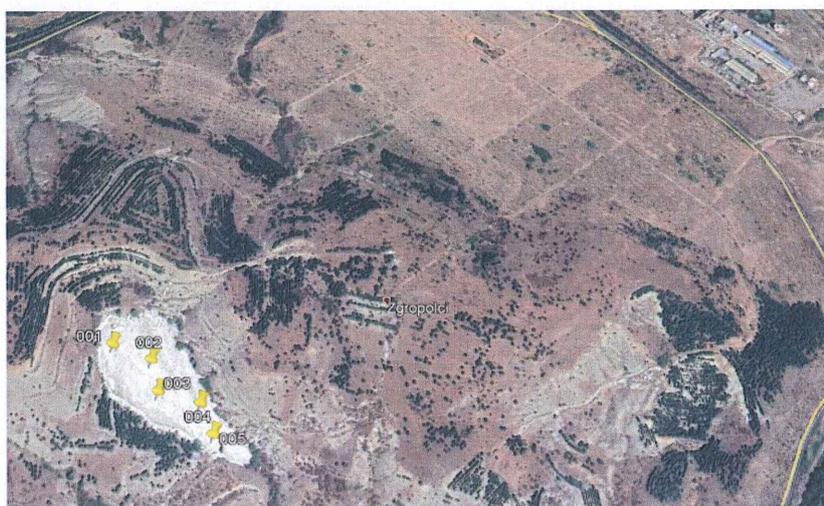


Fig. 1. Sampling locations of radon concentrations in the air and radon exhalation from the locality of phosphogypsum landfill, Zgrpolci

The analysis of radon concentrations in the air was performed at a height of 0.5 m from the ground (deposited material) using the AlphaGUARD DF2000 professional radon monitor for multi-parametric analysis with gas impermeable chamber for pulsating ionization (0, 6 l).

The radon measurement range was from min 2 to max 2 000 000 Bq / m³ ²²²Rn. Radon sensitivity is: 1 cpm at 20 Bq / m³ (0.5 pCi / l). Sensitivity for radon determination in relation to toron: radon minimum 1 cpm at 60 Bq / m³ (1.6 pCi / l); thoron (1 l / min) minimum 1 cpm at 200 Bq / m³ (5.5 pCi / l) and thoron (2 l / min) minimum 1 cpm at 140 Bq / m³ (3.8 pCi / l).

Also, five samples from the phosphogypsum waste stack, have been collected for the necessities of exhalation measurements. These samples were collected from the exact points where the radon in the air concentration measurements took place. The mass of each sample labeled as samples 1, 2, 3 and 5 was 1 kg while the sample 4 had a mass of 2 kg. Figure 1 shows the spatial location of sampled materials. The aforementioned materials were classified as materials incorporating residues from industries processing naturally-occurring radioactive material (phosphogypsum) in accordance to directives by the European Parliament (2014). Sample preparation consisted of hand crushing and drying of sampled materials for 48 h at 105°C, prior to proceeding with their exhalation measurements. Among the methods to measure exhalation rate of radon and thoron isotopes in different materials such as passive methods, that use solid-state nuclear track detector and accumulation chamber methods and active methods with radon/thoron monitors, we used the later one. The method is schematized in Fig. 2.

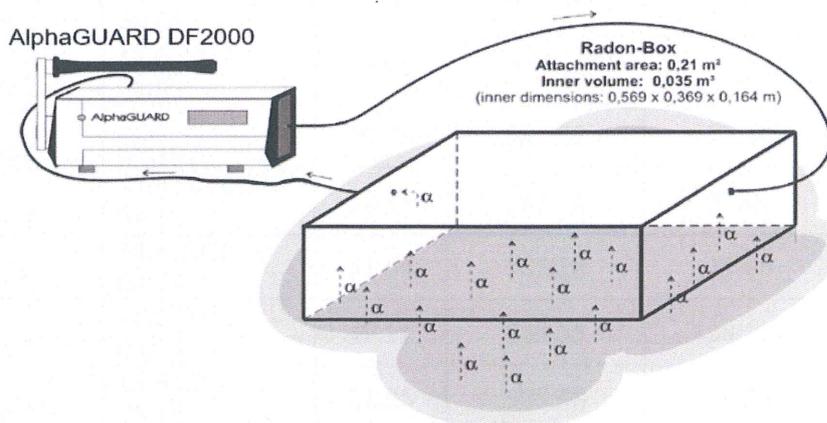


Fig. 2. AlphaGUARD operating outside the Radon-Box in flow-through mode

Accumulation method technique consisted of attaching the Radon Box to the phosphogypsum surface with its opening. The edges of the opening were sealed by duct tape to avoid exchange of the medium to be measured with the surrounding atmosphere. The AlphaGUARD monitor placed outside the Radon Box was connected in a closed loop with the container and its internal AlphaPUMP allows continuous measurement of the radon and thoron concentration within the box. Exhalation is the amount of radon/thoron as obtained from a given layer (geological material on the surface/surface exposure) mainly the outer thinner part of the crust and it is given in Bq h⁻¹, according to the Netherlands Standardization Institute (Netherlands Standardization Institute, 2001). Exhalation can be related to the mass of the samples (massic radon/thoron exhalation, and its value is expressed Bq kg⁻¹ h⁻¹) as well as to areal exhalation related to the area of exhalation expressed as Bq m⁻² h⁻¹ (Miro et al., 2014; Hassan et al., 2011; Frutos-Puerto et al., 2018).

3. Results of concentration measurements of radon in the air and radon/thoron exhalation measurements

Measurements of radon concentrations in ambient air in the area of interest, as already mentioned, were followed by detection of alpha particles in the ionization chamber during air flow /

circulation in the system. The results of the measurements of the radon concentration (in $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$) in the air during the measurements are given in Table 1.

Table 1. Measurements of the concentration of radon in the ambient air in the space of the phosphogypsum landfill in the locality Zgrpolci ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$)

	Measurement time	Rn^{222} ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$)	Air pressure Mbar (mbar)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
Loc 1	18.6.2020 07:52	21,77	985,37	25,76
Loc 1	18.6.2020 07:53	21,92	985,35	25,82
Loc 1	18.6.2020 07:58	22,36	985,26	26,10
Loc 1	18.6.2020 07:59	21,51	985,25	26,19
Loc 1	18.6.2020 08:00	143,20	985,22	26,27
Loc 1	18.6.2020 08:02	51,50	985,23	26,41
Loc 2	18.6.2020 08:08	21,94	985,56	27,09
Loc 2	18.6.2020 08:09	21,94	985,56	27,27
Loc 2	18.6.2020 08:10	50,78	985,52	27,46
Loc 2	18.6.2020 08:13	52,35	985,54	27,91
Loc 2	18.6.2020 08:14	51,69	985,58	28,05
Loc 2	18.6.2020 08:15	49,11	985,55	28,19
Loc 2	18.6.2020 08:16	21,55	985,58	28,31
Loc 2	18.6.2020 08:18	51,56	985,63	28,59
Loc 2	18.6.2020 08:20	51,65	985,68	28,93
Loc 3	18.6.2020 08:25	21,02	986,54	29,60
Loc 3	18.6.2020 08:27	21,97	986,62	29,85
Loc 3	18.6.2020 08:28	21,95	986,63	30,02
Loc 3	18.6.2020 08:32	22,35	986,69	30,50
Loc 3	18.6.2020 08:33	22,26	986,68	30,66
Loc 3	18.6.2020 08:35	52,93	986,72	30,88
Loc 3	18.6.2020 08:36	22,05	986,73	30,97
Loc 4	18.6.2020 08:40	50,54	987,03	31,23

Loc 4	18.6.2020 08:42	21,64	987,03	31,37
Loc 4	18.6.2020 08:43	21,67	987,01	31,49
Loc 4	18.6.2020 08:44	21,70	987,01	31,59
Loc 4	18.6.2020 08:45	90,71	986,98	31,68
Loc 4	18.6.2020 08:48	21,85	987,00	32,00
Loc 4	18.6.2020 08:51	52,51	986,95	32,30
Loc 4	18.6.2020 08:52	51,80	986,93	32,41
Loc 5	18.6.2020 08:57	22,34	987,71	32,53
Loc 5	18.6.2020 08:58	52,74	987,68	32,54
Loc 5	18.6.2020 09:00	21,40	987,67	32,63
Loc 5	18.6.2020 09:03	22,37	987,67	32,90
Loc 5	18.6.2020 09:06	21,73	987,64	33,21
Loc 5	18.6.2020 09:07	53,19	987,67	33,29
Loc 5	18.6.2020 09:08	22,14	987,62	33,41
Loc 5	18.6.2020 09:09	22,10	987,63	33,52
Loc 1-5 stat	Min	21,02	985,22	25,76
Loc 1-5 stat	Max	143,20	987,71	33,52
Loc 1-5 stat	Average	37,10	986,47	29,97
Loc 1-5 stat	Median	22,30	986,68	30,58

As can be seen from Table 1 above, the range of radon concentrations ranged from 21.51 to 143.20 Bq • m⁻³ (mean 47.04 Bq • m⁻³) at location 1, from 21.55 to 52.35 Bq • m⁻³ (mean value 41.40 Bq • m⁻³) at location 2, from 21.02 to 52.93 Bq • m⁻³ (mean value 26.36 Bq • m⁻³) at location 3, from 21.64 to 90.71 Bq • m⁻³ (mean value 41.55 Bq • m⁻³) at location 4, as well as from 21.40 to 53.19 Bq • m⁻³ (mean 29.75 Bq • m⁻³) at location 5. As can be seen from the measured values, the range of measured radon concentrations , except for two "hurricane values", moved within narrow limits with mutual differences of about 30 Bq • m⁻³. This statement becomes even more pronounced if we take into account the sum values for all 5 locations, where the mean value of 37.10 Bq • m⁻³ and the median of 22.30 Bq • m⁻³ point out to the relatively narrow range of measured radon concentrations (Table 1).

For greater illustrativeness of the measurements performed in the diagram given in Figure 3, the radon concentrations in the ambient air during the measurements are graphically shown, both at each location separately (Figure 3a-3d), and collectively for all locations with their mean values (Figure 3f).



Fig. 3. Diagrams for the course of the measurements of the radon concentrations in the ambient air in the phosphogyps landfill at the locality Zgrpolci (Bq · m⁻³)
 a) Location 1; b) Location 2; c) Location 3; d) Location 4; e) Location 5; f) Average presentation of the values from the measurements of radon concentrations in all 5 locations; dashed lines in green give the range of measured radon concentrations (upper and lower limit)

Based on the measurements and calculations (Table 1 and Figure 3), we can conclude that radon concentrations in the measured samples undoubtedly indicate the uniformity of the deposited phosphogypsum masses, the existence of similar conditions in the measurements, such as air pressure, ambient humidity, air, temperature (Table 1), but also uniformity of moisture of the material phosphogypsum, compaction of the material, grain size, porosity, diffusion characteristics and similar parameters that have a great influence on the concentrations of radon in the space of interest. This influence is primarily manifested in the possibility of radon spreading through the material before it

can leave it, and its velocity of discharge from the material is related to its diffusion characteristics. When equilibrium is not reached in the diffusion process, because if the radon needs too much time to reach the surface (half-life 3.8 days), it will decompose before it can reach the air. All of the above slightly affects the rate of diffusion through the material, and thus the rate of radon emission. The displayed radon concentrations in the air above the phosphogypsum deposit near Zgrpolci are at least two magnitudes higher than the usual average of $10 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$, determined as the annual average for open radon concentrations (UNSCEAR, 1993), but certainly higher than radon concentrations (average $12 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$) in the air around Belgrade, R. Serbia (Kolarž et al., 2020), the People's Republic of China (average $\sim 13\text{-}14 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$; Wu et al., 2016) and others.

Also, going one step further, based on the average, measured radon values, we calculated the exposure to radon inhalation, ie, the annual effective doses of ionizing radiation exposure that would be received (from radon) by individuals annually (Table 2), as outdoor stay and indoor stay. The annual effective dose due to radon exposure (inhalation), E_{Rn} , is:

a) in open space

$$E_{Rn}(\text{mSv}/\text{y}) = 6,7 * 10^{-6} * C_{Rn} (\text{Bq} * \text{m}^{-3}) * 2000 \left(\frac{\text{h}}{\text{y}}\right)$$

b) indoors (in closed space)

$$E_{Rn}(\text{mSv}/\text{y}) = 6,7 * 10^{-6} * C_{Rn} (\text{Bq} * \text{m}^{-3}) * 7000 \left(\frac{\text{h}}{\text{y}}\right)$$

where: $E_{Rn}(\text{mSv} \cdot \text{y}^{-1})$ – is an effective dose for radon exposure (inhalation) on an annual basis

$C_{Rn}(\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3})$ - is the measured concentration of radon in the subject area $6.7 * 10^{-6} \text{ mSv at Bq h m}^{-3}$ dose coefficient

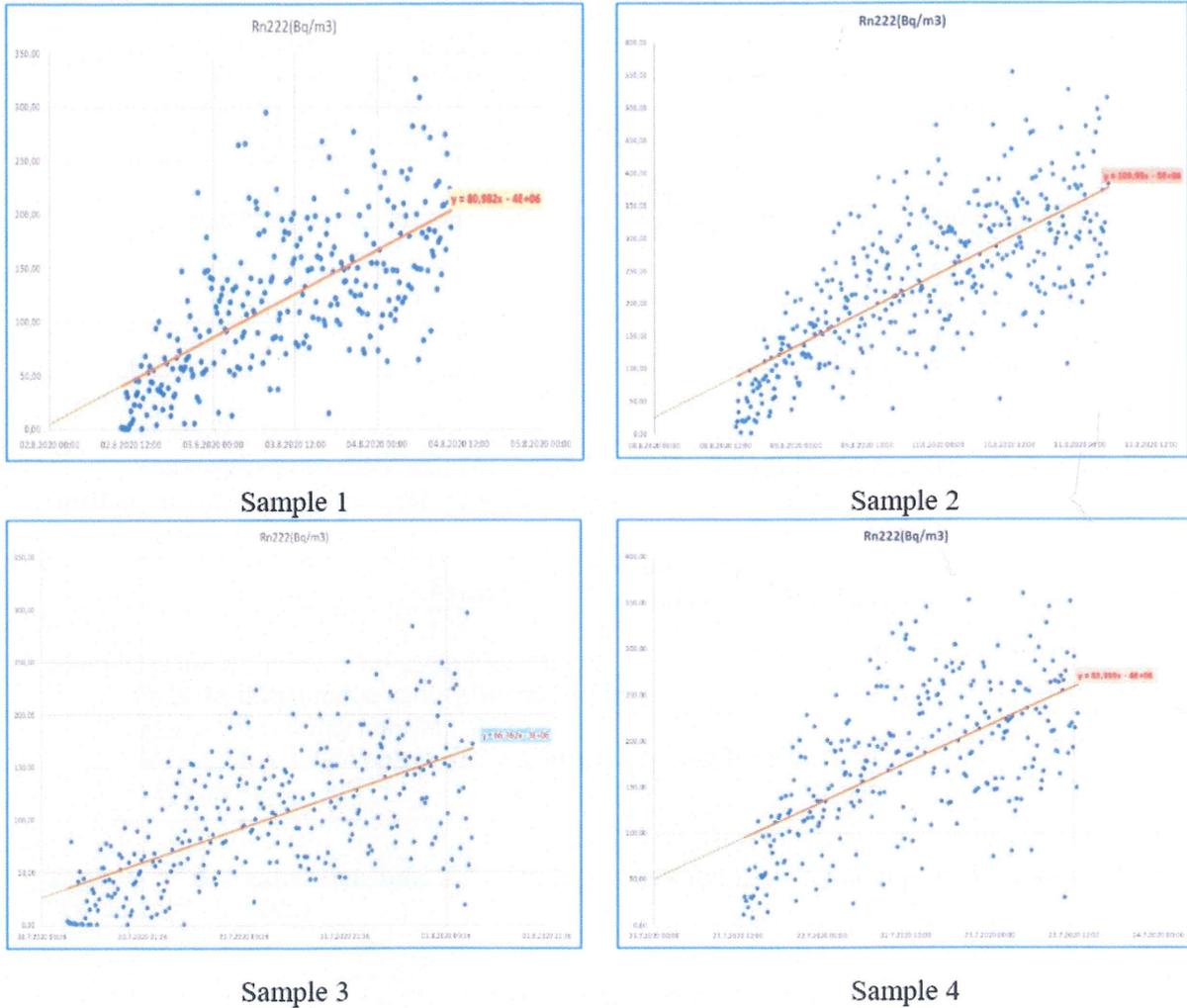
Table 2. Calculated values for the exposure during the inhalation of radon from the ambient air at the phosphogyps landfill at the locality Zgrpolci

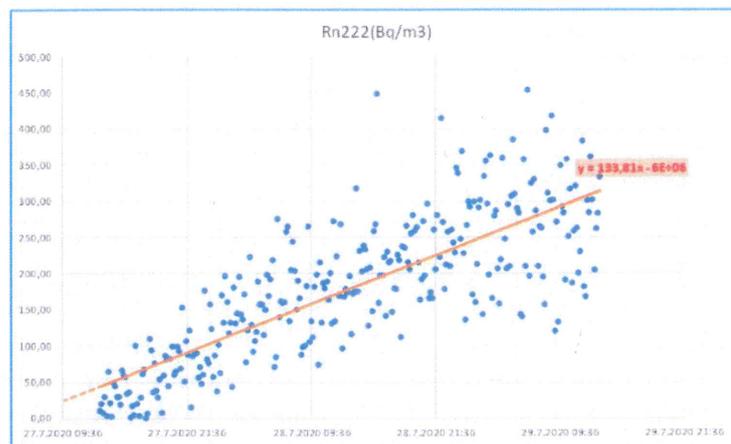
Sampling location	Location 1	Location 2	Location 3	Location 4	Location 5
Number of measurements	6	9	7	8	8
^{222}Rn (Bq m^{-3})	47,04	41,4	26,36	41,55	29,75
Annual effective dose for inhalation of ^{222}Rn (mSv y^{-1}) indoors	1,19	1,04	0,66	1,05	0,75
Annual effective dose for inhalation of ^{222}Rn (mSv y^{-1}) outdoors	0,45	0,39	0,25	0,39	0,28
Total (Σ) effective dose outdoors+indoors (mSv y^{-1})	1,63	1,44	0,91	1,44	1,03

The effective doses (E_{Rn}) indoors ranged from $0.66 \text{ mSv} \cdot \text{y}^{-1}$ to $1.19 \text{ mSv} \cdot \text{y}^{-1}$ (mean $0.94 \text{ mSv} \cdot \text{y}^{-1}$), while the calculations of values for eventual outdoor stay were in the range of $0.25 \text{ mSv} \cdot \text{y}^{-1}$ to $0.45 \text{ mSv} \cdot \text{y}^{-1}$ (mean $0.35 \text{ mSv} \cdot \text{y}^{-1}$). The cumulative, ie, the sum absolute absolute values of the cumulative effective doses (E_{Rn}), ranged from $0.91 \text{ mSv} \cdot \text{y}^{-1}$ to $1.63 \text{ mSv} \cdot \text{y}^{-1}$ (mean $1.29 \text{ mSv} \cdot \text{y}^{-1}$). The analysis of these effective doses certainly showed that the mean value for indoor spaces very close to the maximum recommended for individual doses in the general population ($1 \text{ mSv} \cdot \text{y}^{-1}$), the mean value for outdoor stay is below the maximum recommended doses, while the combined doses outside / indoor space annually exceed that value in the whole range of trials (location 1- location5). Doses from other sources of radiation sources such as ^{40}K , ^{232}Th and ^{238}U at the same site (in the amount of $0.24537 \text{ mSv} \cdot \text{y}^{-1}$; Jancev et al., 2020) should certainly be taken into account here.

However, here we want to emphasize that the estimated mean annual effective dose should not be taken too seriously, as the mean values are widely used. For example, according to UNSCEAR estimates (2000), as many as 65% of people are exposed to doses of 1 to 3 mSv, while 25% of people are exposed to doses below 1 mSv and only 10% of them are exposed to doses above 3 mSv, which would classify our site of interest in the most numerous group of people with exposure to doses from 1 to 3 mSv.

As we already mentioned above, the ^{222}Rn and ^{220}Rn exhalation rates from Zgrpolci phosphogypsum materials (from the same 5 locations) were measured, also (Figure 4).





Sample 5

Fig. 4. Exhalation measurements of radon and thoron from Zgrpolci phosphogypsum

4. Radon Exhalation Calculation

Conventionally, ^{222}Rn exhalation rate, E_{222} , [Bq h^{-1}] is calculated according to the following equation, which is equation 1 solved with respect to E (Tuccimei et al., 2009):

$$E_{Rn222} = \frac{(C - C_0 e^{-\lambda_{222}t})}{1 - e^{-\lambda_{222}t}} \cdot \lambda_{222} \cdot V$$

where C is the equilibrium concentration [Bq m^{-3}],
 C_0 is the initial radon concentration [Bq m^{-3}],
 λ_{222} is ^{222}Rn decay constant [h^{-1}],
 V is the free total volume of the analytical system [m^3] and
 t is time [h].

Thoron (^{220}Rn) exhalation rate, E_{220} [Bq h^{-1}], was calculated according to the following equation (Tuccimei et al., 2009):

$$E_{Rn220} = (\lambda_{220} \cdot V_0) \frac{(C_m)}{e^{-\lambda_{220}(\frac{V_1}{Q})}}$$

where λ_{220} is ^{220}Rn decay constant (h^{-1}),
 V_0 is the volume of the accumulation chamber (m^3),
 C_m is the measured ^{220}Rn concentration [Bq m^{-3}],
 V_1 is the volume between the outflow of the accumulation chamber and the inflow of the radon monitor, and
 Q is the flow rate in the system.

The second term of the equation corrects for the decay of ^{220}Rn during the transport in the closed system, because thoron half-life (55.61 s) is comparable with time required to complete a whole loop, causing the underestimation of thoron activity concentration.

Table 3. Measurements of the radon and thoron accumulation concentration ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$), exhalation from the phosphogypsum landfill in the locality Zrgopolci ($\text{mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{h}^{-1}$) and annual effective dose ($\text{mSv} \text{y}^{-1}$)

Sample		No. of meas.	C ($\text{Bq} \text{m}^{-3}$) range	Mean	SD	t (h)	m (kg)	$E_{\text{Rn}222/\text{Rn}220}$ ($\text{mBq} \text{kg}^{-1}\text{h}^{-1}$)	Annual effective dose ($\text{mSv} \text{y}^{-1}$)
1	^{222}Rn	288	0.14-325.37	90.331	69.847	48	1	281.539	2.34
	^{220}Rn	288	0.60-398.18	59.935	77.753	48	1	13040.3	3.18
2	^{222}Rn	378	1.34-553.82	192.09 3	112.48 9	63	1	381.948	3.99
	^{220}Rn	378	0.26-721.92	83.708	108.51 2	63	1	18032.2	5.77
3	^{222}Rn	288	0.13-296.86	69.849	61.259	48	1	255.746	2.14
	^{220}Rn	288	1.27-410.48	57.805	76.034	48	1	13421.76	3.27
4	^{222}Rn	288	7.90-360.14	153.47 7	78.816	48	2	153.153	2.59
	^{220}Rn	288	0.89-452.61	79.676	102.68 1	48	2	7408.02	3.61
5	^{222}Rn	288	0.14-453.67	135.56 5	97.977	48	1	387.760	3.27
	^{220}Rn	288	1.59-623.11	80.732	95.554	48	1	20385.35	4.97

Note: Volume of the RadonBox (exhalation box) 0.035 m^3 , area of exhalation within the box 0.21 m^2 .

Exhalation measurements of radon from the phosphogypsum samples showed range of values going from 153.153 up to 387.78 $\text{mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ and averaging 292.029 $\text{mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{h}^{-1}$, from more than of 1530 cumulative measurements. Comparison with literature data showed that measurements of radon exhalations from phosphogypsum at the tailing (waste stack) near Zrgopolci showed that the values were several times higher than in some common building materials (Frutos-Puerto et al., 2020). On average, the measured values for phosphogypsum exhalation were 22 times higher than those of concrete, 12 times higher than those of cement, 10 times higher than those of marble, 10 times higher than those of marble, 16 times higher than those of shale, 3 times higher those of granite and even 193 times higher than those of gypsum. We obtained very similar findings when comparing the results for the exhalation of radon from phosphogypsum from the tailings near Zrgopolci compared to some building materials originating in Italy (tuff, pyroclastic flow, lapilli and cement; Tuccimei et al., 2009), where our measured values were higher in the range of 3 to 18 times. Without going any further into separate comparisons we would like to emphasize that the values of radon exhalation rates reported in Table 3 correspond well with the values reported by other authors (Rawat et al., 1991; Porstendörfer, 1994; Stoulos et al., 2003; Righi and Bruzzi, 2006; Perna et al., 2018). Also, we would like that radon exhalations from sampled phosphogypsum waste stack at Zrgopolci were approximately two times higher then respective ones in coals and related fly ashes from some part around the World (Singh et al., 2016)

In regards to exhalation measurements of thoron from the phosphogypsum samples we are emphasizing that they showed range of values going from 7408.1 up to 20385.4 $\text{mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ and averaging 14457.5 $\text{mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{h}^{-1}$, from more than of 1530 cumulative measurements, also. Comparison with literature data showed that measurements of thoron exhalations from phosphogypsum at the tailing (waste stack) near Zrgopolci, opposite to radon one, were not that uniform. Namely, for some materials such as concrete, cement, marble, ceramic and gypsum (Frutos-Puerto et al., 2020), our phosphogypsum thoron exhalation average values were several times higher (2.2; 4.1; 3.9; 6.3 and 5.1 respectively). For some other building materials such are granite measured values for phosphogypsum exhalation were 2 times lower, 5 times lower than those of wood and approximately 0.5 times lower than those of slate. Comparison with some Italian produced building

materials (Tuccimei et al., 2009) showed that thoron exhalation for Zrgopolci phosphogypsum were from 2 to 7 times lower magnitudes. These findings are similar to the ranges of results given in works of other authors (Ujić et al., 2010; Jónás et al., 2016). Contrary to the results for the exhalation of radon, the exhalation of the toron from the coals and ashes (Singh et al., 2016) was 3-12 magnitudes higher than the exhalations of the toron from the phosphogypsum in waste stack of Zgrpolci.

This radon concentration model can then be used to determinate the annual effective doses of ^{222}Rn by the method recommended by the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), 2016):

$$D_{\text{Rn}222} = C_{\text{Rn}222} \cdot F_e \cdot T_a \cdot CF_{\text{Rn}222} \quad (1)$$

where $D_{\text{Rn}222}$ is the annual effective dose of ^{222}Rn (Sv y^{-1});

$C_{\text{Rn}222}$ is the activity concentration for ^{222}Rn (Bq m^{-3});

$CF_{\text{Rn}222}$ is the dose conversion factor for ^{222}Rn progeny ($\text{Sv per Bq h m}^{-3}$);

F_e is the equilibrium factor for ^{222}Rn and its progeny; and

T_a is the annual work time.

The standard parameters were estimated using the RP 122 publication of EC 2002 (European Commission, 2002). The values of $CF_{\text{Rn}222}$ were assumed to be 9×10^{-9} $\text{Sv per Bq h m}^{-3}$ and the T_a , 7 000 h y^{-1} . The value of F_e was assumed to be 0.4 as reported in (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), 2008).

Similarly, for ^{220}Rn :

$$D_{\text{Rn}220} = C_{\text{Rn}220} \cdot F_e \cdot T_a \cdot CF_{\text{Rn}220} \quad (2)$$

where $D_{\text{Rn}220}$ is the annual effective dose of ^{220}Rn (Sv y^{-1});

$C_{\text{Rn}220}$ is the activity concentration for ^{220}Rn (Bq m^{-3});

$CF_{\text{Rn}220}$ is the dose conversion factor for ^{220}Rn progeny ($\text{Sv per Bq h m}^{-3}$);

F_e is the equilibrium factor for ^{220}Rn and its progeny; and

T_a is the annual work time.

The standard parameters were given as $CF_{\text{Rn}220}$ dose conversion factor for ^{220}Rn progeny (40×10^{-9} $\text{Sv per Bq h m}^{-3}$) and T_a as the annual work time, 2 000 h y^{-1} (European Commission, 2002). F_e is the equilibrium factor for ^{220}Rn and its progeny, 0.1 (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), 2008). Calculated annual effective dose, in aforementioned manner, for ^{222}Rn ranged from 2.14 to 3.99 mSv y^{-1} , while for the ^{220}Rn values ranged from 3.18 to 5.77 mSv y^{-1} , and all of them were of several magnituded higher than allowed one of 1 mSv y^{-1} .

5. Conclusion

More than 40 measurements of radon in air concentration of the phosphogypsum waste stack near Zgrpolci showed range of 21.01 to 143.20 $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$, at all 5 locations respectively. The displayed radon concentrations in the air above the phosphogypsum deposit near Zgrpolci are at least two magnitudes higher than the usual average of 10 $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$, determined as the annual average for open radon concentrations. Calculated annual effective doses for inhalation of ^{222}Rn (mSv y^{-1}) outdoors were 0.45; 0.39; 0.25; 0.39 and 0.28, respectively for each sampling location and none of them were above the suggested values of 1 $\text{mSv} \cdot \text{y}^{-1}$. Exhalation measurements of radon from the phosphogypsum samples showed range of values going from 153.153 up to 387.78 $\text{mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{h}^{-1}$, which values were several times higher than those of concrete, cement, marble, shale, granite and gypsum. Exhalation measurements of thoron from the phosphogypsum samples ranged from 7408.1 up to 20385.4 $\text{mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{h}^{-1}$, which were several times higher than some materials such as concrete, cement, marble, ceramic and gypsum (2.2; 4.1; 3.9; 6.3 and 5.1 respectively).

References

- FDHBC and EPCHCAMD, 2011. Ambient Air Radon Monitoring Report on Mosaic Riverview Phosphogypsum Stack. Florida Department of Health Bureau of Radiation Control and Environmental Protection Commission of Hillsborough County Air Management Division, 16 p.
- UNSCEAR, 1993. Sources and effects of ionizing radiation united nations. *Report to the General Assembly, with Scientific Annexes*. New York, (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation).
- UNSCEAR, 2000. SOURCES AND EFFECTS OF IONIZING RADIATION United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Report to the General Assembly, with Scientific Annexes VOLUME I: SOURCES, 654 p.
- Kolarž, P., Stojanovska, Z., Čurguz, Z., Žunić, S. Z., 2020. Diurnal and spatial variations of radon concentration and its influence on ionization of air Contemporary Materials, XI-1 , pp. 14-19.
- Wu, Q., Pan, Z., Liu, S. and Wang, C., 2016. Outdoor radon concentration in China. NUKLEONIKA Vol 61, No. 3, pp. 373-378, doi: 10.1515/nuka-2016-0062
- Brenner, D.J., 1994. Protection against radon-222 at home and at work (ICRP publication no 65). International Journal of Radiation Biology 66(4):314 DOI 10.1080/09553009414551371.
- De With, G. and De Jong, P., 2011. CFD modelling of thoron and thoron progeny in the indoor environment. Radiation Protection Dosimetry 145(2-3):138-144 DOI 10.1093/rpd/ncr056.
- Doi, M., Fujimoto, K., Kobayashi, S. and Yonehara, H., 1994. Spatial distribution of thoron and radon concentrations in the indoor air of a traditional Japanese wooden house. Health Physics 66(1):43-49 DOI 10.1097/00004032-199401000-00006.
- European Parliament. 2014. Council Directive 2013/59/Euratom of 5 December 2013 laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionising radiation, and repealing Directives 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom. Official Journal of the European Union 57:1-73 DOI 10.3000/19770677.L_2013.124.eng.
- Frutos-Puerto, S., Pinilla-Gil, E., Andrade, E., Reis, M., Madruga, M.J. and Miró Rodríguez, C., 2018. Radon and thoron exhalation rate, emanation factor and radioactivity risks of building materials of the Iberian Peninsula. PeerJ 8:e10331, pp. 1-18 (DOI 10.7717/peerj.10331)
- Frutos-Puerto S, Pinilla-Gil E, Andrade E, Reis M, Madruga MJ, Miró Rodríguez C. 2020. Radon and thoron exhalation rate, emanation factor and radioactivity risks of building materials of the Iberian Peninsula. PeerJ 8:e10331 DOI 10.7717/peerj.10331
- Hassan NM, Hosoda M, Iwaoka K, Sorimachi A, Janik M, Kranrod C, Sahoo SK, Ishikawa T, Yonehara H, Fukushi M, Tokonami S. 2011. Simultaneous measurement of radon and thoron released from building materials used in Japan. Progress in Nuclear Science and Technology 1(0):404-407 DOI 10.15669/pnst.1.404
- Jónás, J., Sas, Z., Vaupotic, J., Kocsis, E., Somlai, J. and Kovács, T., 2016. Thoron emanation and exhalation of Slovenian soils determined by a PIC detector-equipped radon monitor. Nukleonika 61(3):379-384 DOI 10.1515/nuka-2016-0063.
- Kudo, H., Tokonami, S., Omori, Y., Ishikawa, T., Iwaoka, K., Sahoo, S.K., Akata, N., Hosoda, M., Wanabongse, P., Pornnumpa, C., Sun, Q., Li, X. and Akiba, S., 2015. Comparative dosimetry for radon and thoron in high background radiation areas in China. Radiation Protection Dosimetry 167(1-3):155-159 DOI 10.1093/rpd/ncv235.
- Milić, G., Jakupi, B., Tokonami, S., Trajković, R., Ishikawa, T., Čeliković, I., Ujić, P., Čuknić, O., Yarmoshenko, I., Kosanović, K., Adrović, F., Sahoo, S.K., Veselinović, N. and Žunić, Z.S., 2010. The concentrations and exposure doses of radon and thoron in residences of the rural areas of Kosovo and Metohija. Radiation Measurements 45(1):118-121 DOI 10.1016/j.radmeas.2009.10.052.
- Miro C, Andrade E, Reis M, Madruga MJ. 2014. Development of a couple of methods for measuring radon exhalation from building materials commonly used in the Iberian Peninsula. Radiation Protection Dosimetry 160(1-3):177-180 DOI 10.1093/rpd/ncu063.
- Netherlands Standardization Institute. 2001. Dutch standard: radioactivity measurement. Determination method of the rate of the radon exhalation of dense building materials. NEN

- 5699:2001. Available at https://infostore.saiglobal.com/en-us/Standards/NEN-5699-2001-785554_SAIG_NEN_NEN_1888053/
- Tuccimei, P., Castelluccio, M., Soligo, M. and Moroni, M., 2009. Radon exhalation rates of building materials: experimental, analytical protocol and classification criteria. In: Building Materials (Editor: Donald N. Cornejo and Jason L. Haro.), 2009 Nova Science Publishers, Inc., Chapter 7, pp. 1-15.
- Ujić, P., Ćeliković, I., Kandić, A., Vukanac, I., Durašević, M., Dragosavac, D. and Žunić, Z.S., 2010. Internal exposure from building materials exhaling ^{222}Rn and ^{220}Rn as compared to external exposure due to their natural radioactivity content. Applied Radiation and Isotopes 68(1):201–206 DOI 10.1016/j.apradiso.2009.10.003.
- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). 2008. Sources, effects and risks of ionizing radiation, report to the General Assembly. New York. (https://www.unscear.org/unscear/en/publications/2008_1.html).
- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). 2016. Sources, effects and risks of ionizing radiation, report to the General Assembly. New York. (<https://www.unscear.org/unscear/en/publications/2016.html>).
- World Health Organization. 1988. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans. (<https://publications.iarc.fr/61>).
- World Health Organization. 2009. Indoor radon a public health perspective. Geneva: WHO Press.
- Perna, A.F.N., Paschuk, S.A., Corrêa, J.N., Narloch, D.C., Barreto, R.C., Del Claro, F. and Denyak, V., 2018. Exhalation rate of radon-222 from concrete and cement mortar. Nukleonika 63(3):65–72 DOI 10.2478/nuka-2018-0008.
- Porstendörfer, J., 1994. Properties and behaviour of radon and thoron and their decay products in the air. Journal of Aerosol Science 25(2):219–263 DOI 10.1016/0021-8502(94)90077-9.
- Rawat, A., Jojo, P.J., Khan, A.J., Tyagi, R.K. and Prasad, R., 1991. Radon exhalation rate in building materials. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part 19:391–394 DOI 10.1016/1359-0189(91)90223-5.
- Righi, S. and Bruzzi, L., 2006. Natural radioactivity and radon exhalation in building materials used in Italian dwellings. Journal of Environmental Radioactivity 88(2):158–170 DOI 10.1016/j.jenvrad.2006.01.009.
- Singh, L.M., Kumar, M., Sahoo, B. K., Sapra, B.K. and Kumar, R., 2016. Study of radon, thoron exhalation and natural radioactivity in coal and flyash samples of Kota superthermal power plant, Rajasthan, India. Radiation Protection Dosimetry (2016), pp. 1–4.
- Stoulos S., Manolopoulou, M. and Papastefanou, C., 2003. Assessment of natural radiation exposure and radon exhalation from building materials in Greece. Journal of Environmental Radioactivity 69(3):225–240 DOI 10.1016/S0265-931X(03)00081-X.
- Jancev, M., Boev, I., Stojanovska, Z. and Boev, B., (2019) *Characterization of phosphogypsum from dumps of Veles phosphate fertilizer factory (North Macedonia) and environmental implications*. Geologica Macedonica, 33 (2). pp. 111-124. ISSN 0352-1206
- Jancev, M., Boev, I., Stojanovska, Z., Boev, B., (2020) *Evaluation of radioactivity in the phosphogypsum stockpile of "HIV" Veles, the Republic of North Macedonia*. Contemporary Materials, 1 (XI). pp. 27-32. ISSN 19868669



**УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ“ - ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ**

**UNIVERSITY GOCE DELCEV - STIP
FACULTY OF NATURAL AND TECHNICAL SCIENCES**

UDC: 622:55:574:658

ISSN:1857-6966
DOI: 10.46763/NRT

Природни ресурси и технологии Natural resources and technology

**Број 1
No 1**

**Година 15
Volume XV**

**Јуни 2021
June 2021**

УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ“ – ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ



Природни ресурси и технологии
Natural resources and technologies

Јуни 2021
June 2021

ГОДИНА 15
БРОЈ 1

VOLUME XV
NO 1

UNIVERSITY "GOCE DELCEV" – STIP
FACULTY OF NATURAL AND TECHNICAL SCIENCES
DOI: <https://www.doi.org/10.46763/NRT21151>

ПРИРОДНИ РЕСУРСИ И ТЕХНОЛОГИИ
NATURAL RESOURCES AND TECHNOLOGIES

За издавачот

Проф. д-р Зоран Десподов

Издавачки совет

Проф. д-р Блажо Боев
Проф. д-р Зоран Десподов
Проф. д-р Лилјана Колева - Гудева
Проф. д-р Зоран Панов
Проф. д-р Борис Крстев
Проф. д-р Мирјана Голомеова
Проф. д-р Благој Голомеов
Проф. д-р Дејан Мираковски
Проф. д-р Тодор Серафимовски
Проф. д-р Војо Мирчовски
Проф. д-р Тена Шијакова - Иванова
Проф. д-р Соња Лепиткова
Проф. д-р Гоше Петров
Проф. д-р Кимет Фетаху,
(Политехнички универзитет во Тирана, Р.Албанија)
Проф. д-р Ивајло Копрев,
(МГУ Софија, Р. Бугарија)
Проф. д-р Никола Лилиќ,
(Универзитет во Белград, Р. Србија)
Проф. д-р Јоже Кортник
Универзитет во Љубљана, Р. Словенија
Проф. д-р Даниела Марасова,
(Технички универзитет во Кошице, Р. Словачка)

Editorial board

Prof. Blazo Boev, Ph.D
Prof. Zoran Despodov, Ph.D
Prof. Liljana Koleva - Gudeva, Ph.D
Prof. Zoran Panov, Ph.D
Prof. Boris Krstev, Ph.D
Prof. Mirjana Golomeova, Ph.D
Prof. Blagoj Golomeov, Ph.D
Prof. Dejan Mirakovski, Ph.D
Prof. Todor Serafimovski, Ph.D
Prof. Vojo Mircovski, Ph.D
Prof. Tena Sijakova - Ivanova, Ph.D
Prof. Sonja Lepitkova, Ph.D
Prof. Gose Petrov, Ph.D
Prof. Kimet Fetahu, Ph.D
R. Albania
Prof. Ivajlo Koprev, Ph.D
R. Bulgaria
Prof. Nikola Lilik, Ph.D
R. Srbija
Prof. Joze Kortnik, Ph.D
R. Slovenia
Prof. Daniela Marasova, Ph.D
R. Slovacka

Редакциски одбор

Проф. д-р Зоран Десподов
Проф. д-р Зоран Панов
Проф. д-р Борис Крстев
Проф. д-р Мирјана Голомеова
Проф. д-р Благој Голомеов
Проф. д-р Дејан Мираковски
Проф. д-р Николинка Донева
Проф. д-р Марија Хаџи - Николова

Editorial staff

Prof. Zoran Despodov, Ph.D
Prof. Zoran Panov, Ph.D
Prof. Boris Krstev, Ph.D
Prof. Mirjana Golomeova, Ph.D
Prof. Blagoj Golomeov, Ph.D
Prof. Dejan Mirakovski, Ph.D
Prof. Nikolinka Doneva, Ph.D
Prof. Marija Hadzi - Nikolova, Ph.D

Главен и одговорен уредник

Проф. д-р Афродита Зенделска

Managing & Editor in chief

Prof. Afrodita Zendelska, Ph.D

Јазично уредување

Весна Ристова
(македонски јазик)

Language editor

Vesna Ristova
(macedonian language)

Техничко уредување

Кире Зафиров

Technical editor

Kire Zafirov

Редакција и администрација

Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип
Факултет за природни и технички науки
ул. „Гоце Делчев“ 89, Штип
Република Северна Македонија
URL:

Address of the editorial office

Goce Delcev University - Stip
Faculty of Natural and Technical Sciences
Goce Delcev 89, Stip
Republic of North Macedonia
<https://js.ugd.edu.mk/index.php/NRT/index>

С о д р ж и н а / C o n t e n t s

Радмила Каранакова Стефановска, Зоран Панов, Ристо Поповски, Ванчо Адјиски ФИЗИЧКИ И ХЕМИСКИ ПРОЦЕСИ ПРИ ПОДЗЕМНАТА ГАСИФИКАЦИЈА НА ЈАГЛЕН Radmila Karanakovska, Zoran Panov, Risto Popovski, Vancho Adjiski PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES UNDER THE UNDERGROUND COAL GASIFICATION	5
Зоран Панов, Ванчо Адјиски, Гоце Златков, Радмила К. Стефановска, Ристо Поповски НОВ ПРИСТАП КОН ВОВЕДУВАЊЕ НА ДИГИТАЛНА ГРАНУЛОМЕТРИСКА АНАЛИЗА НА ИЗДРОБЕН МАТЕРИЈАЛ Zoran Panov, Vancho Adjiski, Goce Zlatkov, Radmila K. Stefanovska, Risto Popovski A NEW APPROACH FOR INTRODUCTION OF DIGITAL GRANULOMETRIC ANALYSIS OF CRUSHED MATERIAL	13
Ванчо Адјиски, Зоран Панов, Гоце Златков, Ристо Поповски, Радмила Каранакова Стефановска МЕТОДОЛОГИЈА ЗА АВТОМАТИЗИРАН ПРИСТАП ПРИ УТВРДУВАЊЕ НА СТЕПЕНОТ НА ИСПУКАНОСТ (RQD) НА ЈАДРА ОД ИСТРАЖНИ ДУПНАТИНИ СО ПОМОШ НА ФОТОГРАФИИ Vancho Adjiski, Zoran Panov, Goce Zlatkov, Risto Popovski, Radmila Karanakovska Stefanovska METHODOLOGY FOR AUTOMATED APPROACH IN DETERMINING THE ROCK QUALITY DESIGNATION (RQD) INDEX FROM DRILL CORE PHOTOGRAPHS	27
Тодор Серафимовски, Ивица Ристовиќ, Блажо Боев, Горан Тасев, Иван Боев, Далибор Серафимовски, Матеј Доленец МИНЕРАЛОШКИ АНАЛИЗИ НА ПРИМЕРОЦИ ОД СТАРОТО ХИДРОЈАЛОВИШТЕ НА РУДНИКОТ БОР, РЕПУБЛИКА СРБИЈА Todor Serafimovski, Ivica Ristović, Blažo Boev, Goran Tasev, Ivan Boev, Dalibor Serafimovski, Matej Dolenc MINERALOGICAL ANALYSIS OF SAMPLES FROM THE OLD BOR MINE FLOTATION TAILING, REPUBLIC SERBIA	37
Митко Јанчев, Иван Боев КАРАКТЕРИСТИКИ НА РАДОНОТ ОД ФОСОФИГИПСНИОТ ОТПАД ВО БЛИЗИНА НА ЛОКАЛИТЕТОТ ЗГРОПОЛЦИ, ВЕЛЕС, РЕПУБЛИКА СЕВЕРНА МАКЕДОНИЈА Mitko Jancev, Ivan Boev RADON FOOTPRINT FROM THE PHOSPHOGYPSUM WASTE STACK NEAR ZGRPOLCI LOCALITY, VELES, REPUBLIC NORTH MACEDONIA	51
Митко Јанчев, Иван Боев ВЛИЈАНИЕ НА ГИПСОТ ОД ДЕПОНИЈАТА ЗГРОПОЛЦИ (ХЕМИСКА ИНДУСТРИЈА-ХИВ-ВЕЛЕС) ВРЗ СКУЛПТУРИТЕ ОД АРХЕОЛОШКИОТ ЛОКАЛИТЕТ СТОБИ, СЕВЕРНА МАКЕДОНИЈА Mitko Jancev, Ivan Boev IMPACT OF GYPSUM FROM THE ZGROPOLCI LANDFILL (CHEMICAL INDUSTRY – HIV- VELES) ON THE SCULPTURES AT THE ARCHAEOLOGICAL SITE STOBI, NORTH MACEDONIA	65

Благлица Донева ВЛИЈАНИЕ НА ЕЛЕКТРОМАГНЕТНО ЗРАЧЕЊЕ ВРЗ ЗДРАВЈЕТО НА ЧОВЕКОТ Blagica Doneva INFLUENCE OF ELECTROMAGNETIC RADIATION ON HUMAN HEALTH	71
Афродита Зенделска, Мирјана Голомеова, Благој Голомеов ОДРЕДУВАЊЕ НА ВОЛУМЕН НА БАЗЕН ЗА ИЗЕДНАЧУВАЊЕ НА ПРОТОКОТ И СОСТАВ НА ОТПАДНА ВОДА Afrodita Zendelska, Mirjana Golomeova, Blagoj Golomeov DETERMINATION OF THE VOLUME OF FLOW EQUALIZATION BASIN IN WASTEWATER TREATMENT	83
Цветанка Панова, Мирјана Голомеова ОДРЕДУВАЊЕ НА ОПТИМАЛНА КОЛИЧИНА НА ЗАЛИХИ И НИВНО УПРАВУВАЊЕ Cvetanka Panova, Mirjana Golomeova DETERMINING OPTIMAL INVENTORY LEVELS AND THEIR MANAGEMENT	93
Екатерина Намичева, Петар Намичев ТРАДИЦИОНАЛНАТА КОНСТРУКЦИЈА НА МАКЕДОНСКАТА КУКА ОД 19-ОТ ВЕК Ekaterina, Namicheva, Petar, Namicev THE TRADITIONAL CONSTRUCTION OF THE MACEDONIAN HOUSE FROM THE 19TH CENTURY	107

IMPACT OF GYPSUM FROM THE ZGROPOLCI LANDFILL (CHEMICAL INDUSTRY – HIV- VELES) ON THE SCULPTURES AT THE ARCHAEOLOGICAL SITE STOBI, NORTH MACEDONIA

Mitko Jancev¹, Ivan Boev¹

¹Faculty of Natural and Technical Sciences, "Goce Delcev" University in Stip, Blvd. Krste Misirkov 10-A,
P.O, Box 210, 2000 Stip, North Macedonia
mitko.31315@ugd.edu.mk, ivan.boev@ugd.edu.mk

Abstract. The paper presents the results of the examinations of PM-10 particles from ambient air at the archeological site Stobi, in the period of June 2020. The results obtained by applying the SEM-EDS method indicate the presence of the mineral gypsum/anhydrite in morphological forms that are very similar to the gypsum present in the landfill for waste phosphorous gypsum in the vicinity of the village Zgropolci (HIV-Veles).

Key words: gypsum, archeological, ambient air

ВЛИЈАНИЕ НА ГИПСОТ ОД ДЕПОНИЈАТА ЗГРОПОЛЦИ (ХЕМИСКА ИНДУСТРИЈА-ХИВ-ВЕЛЕС) ВРЗ СКУЛПТУРИТЕ ОД АРХЕОЛОШКИОТ ЛОКАЛИТЕТ СТОБИ, СЕВЕРНА МАКЕДОНИЈА

Митко Јанчев¹, Иван Боев¹

¹Факултет за природни и технички науки, Универзитет „Гоце Делчев“, Штип
mitko.31315@ugd.edu.mk, ivan.boev@ugd.edu.mk

Апстракт. Во трудот се прикажани резултатите од испитувањата на ПМ-10 честичките од амбиенталниот воздух на археолошкиот локалитет Стоби, во периодот на месец јуни 2020 година. Добиените резултати со примена на методата СЕМ-ЕДС укажуваат присуство на минералот гипс/анхидрит во морфолошки облици кои се многу слични со гипсот кој е присутен во депонијата за отпаден фосфорен гипс во околината на селото Згropolци (Хив Велес).

Клучни зборови: гипс, археолошки, амбиентален воздух.

1. Introduction

The sculptures made of marble and limestone have a special place in the archeological site Stobi; from this aspect their protection has special importance. The archeological site Stobi is located in the Republic of North Macedonia (Fig. 1) near Gradsko, next to the highway Skopje-Thessaloniki. The archeological site dates back to Roman times and is very rich in important cultural and historical monuments represented by sculptures, religious artifacts, mosaics, pillars, etc. (Boev et al, 2008). Many of these sculptures at the Stobi site show signs of intense surface degradation of the marble as a result of anthropogenic factors such as air humidity, temperature changes, air pollution with PM-10 particles, saline solutions, aggression of microbiological communities etc. (Bulakh, 2005; Vlasov and Frank-Kamenetskaya, 2006). Monitoring of the Stobi site involved setting up an ambient air monitoring station and collecting ambient air samples (Frank-Kamenetskaya et al., 2003, 2005; Lepeshkina et al., 2005). The results show the presence of gypsum in the samples taken from ambient air and this in turn imposes the need for the protection of marble statues in Stobi. It should be mentioned that, as a consequence of the interaction of PM-10 particles from ambient air with sculptures made of marble or limestone, a patina appears (surface erosion and forming of thick black crusts, the presence of biological films, stone detachment, microkarst, alveolar weathering and others) (Camuffo et al., 1983; Garcia-Vallès et al., 1998; Feely et al., 2000; Maravelaki-Kalaitzaki, 2005; Gross et al., 2006; Siegesmund et al., 2007; Kramar and Mirtič, 2008).

This paper presents the examinations of the PM-10 particles composition from ambient air at the locality Stobi with special reference to the presence of gypsum / anhydrite mineral forms.

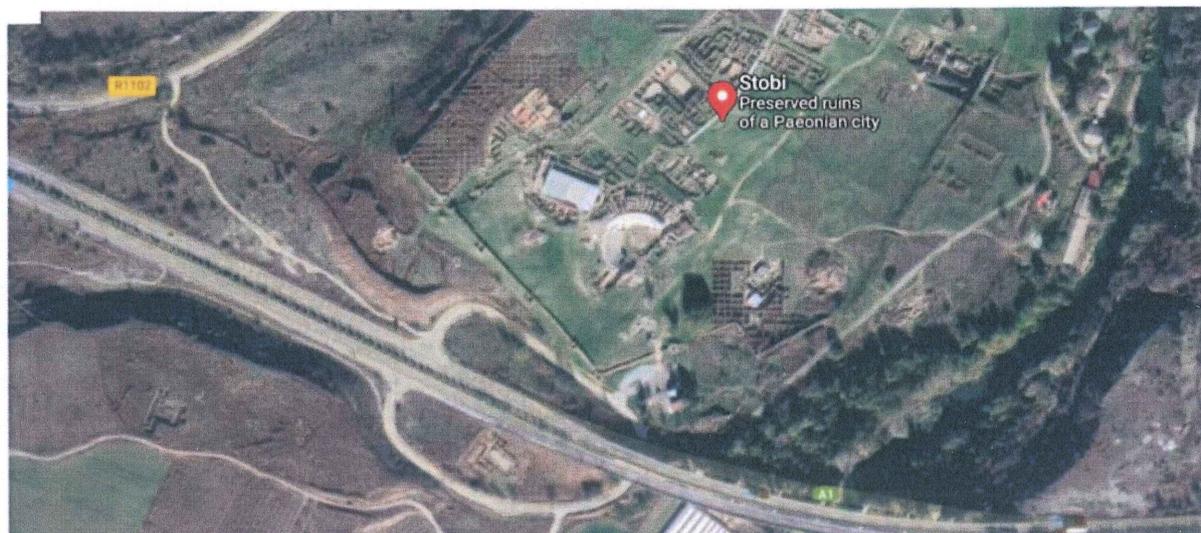


Fig. 1. Location of the archeological site Stobi (North Macedonia)

2. Methodology

Monitoring at sites is performed in full compliance with the requirements of MKS EN 12341: 2014 Ambient air - Standard method of gravimetric measurement for determination of PM-10 or PM 2.5 mass fraction from suspended solid particles, and the results are compared with the Regulation on boundary values for levels and types of pollutants in ambient air and alert thresholds, deadlines for reaching threshold values, tolerance margins for threshold value, target values and long-term goals (Official Gazette of RM No. 50/05 and No.183/2017) (Fig. 2).



Fig. 2. Ambient air station installed on the archeological site Stobi

Determination of the PM-10 particles mineral composition was made using the method of electronic microanalysis (SEM).

Scanning electron microscopy SEM analyses and electron micro-photographs were conducted using a VEGA3LMU scanning electron microscopy (SEM). The study utilized semi-quantitative analysis using internal standards. The standards used are as follows: O: SiO₂; Na: albite; Mg: MgO; Al: Al₂O₃; Si: SiO₂; P: GaP; Ca: wollastonite; Ti: Ti; Fe: Fe; Br: KBr.

The samples were covered with gold before analysis in order to provide conductivity of the sample.

3. Results and comments

The station for determining the presence of PM-10 particles in ambient air at the locality Stobi was set up in June 2020 and a number of filters were collected for their further processing using the SEM method. The presence of PM-10 particles in the ambient air at the locality Stobi in the research period ranges from 15 to 20 micrograms per cubic meter (µg/m³) (Fig. 3). Regarding the quantitative representation of PM-10 particles, it can be concluded that they are within permissible values of 50 µg/m³ and that their impact on the cultural monuments at the Stobi locality should not be expected. However, when we enter the examinations of mineral forms present on the filters that have a concentration of PM-10 particles, which is in the allowed threshold values, we get a different picture of the possible impact of PM-10 particles on the sculptures made of marble or limestone at the Stobi locality.

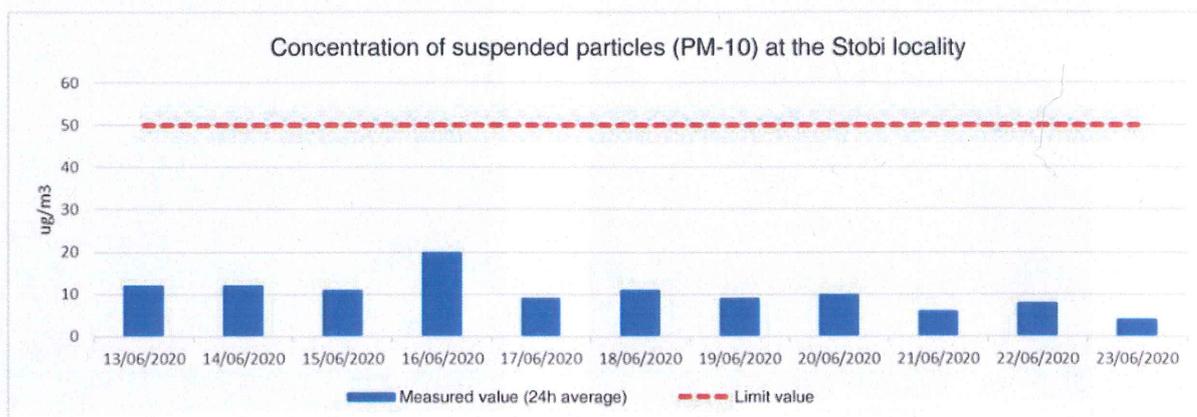


Fig. 3. Concentration of suspended particles (PM-10) at the Stobi site

Examinations of PM-10 particles using the SEM-EDS method show the presence of gypsum / anhydrite in the composition of the particles. Elemental particle analysis shows the presence of CaO in the interval of 40.21 to 41.19% and the SO₃ content in the range of 57.23 to 58.81%. (Table 1.). Morphological forms of gypsum / anhydrite (Figs. 4, 5, 6, 7, 8, 9) indicate the fact that these particles are not all the result of their formation as aerosols in the interaction of acid rains, but that there are also particles brought from a nearby phosphorus gypsum landfill located near the village of Zgropolci at a distance about 5 km from the archeological locality Stobi.

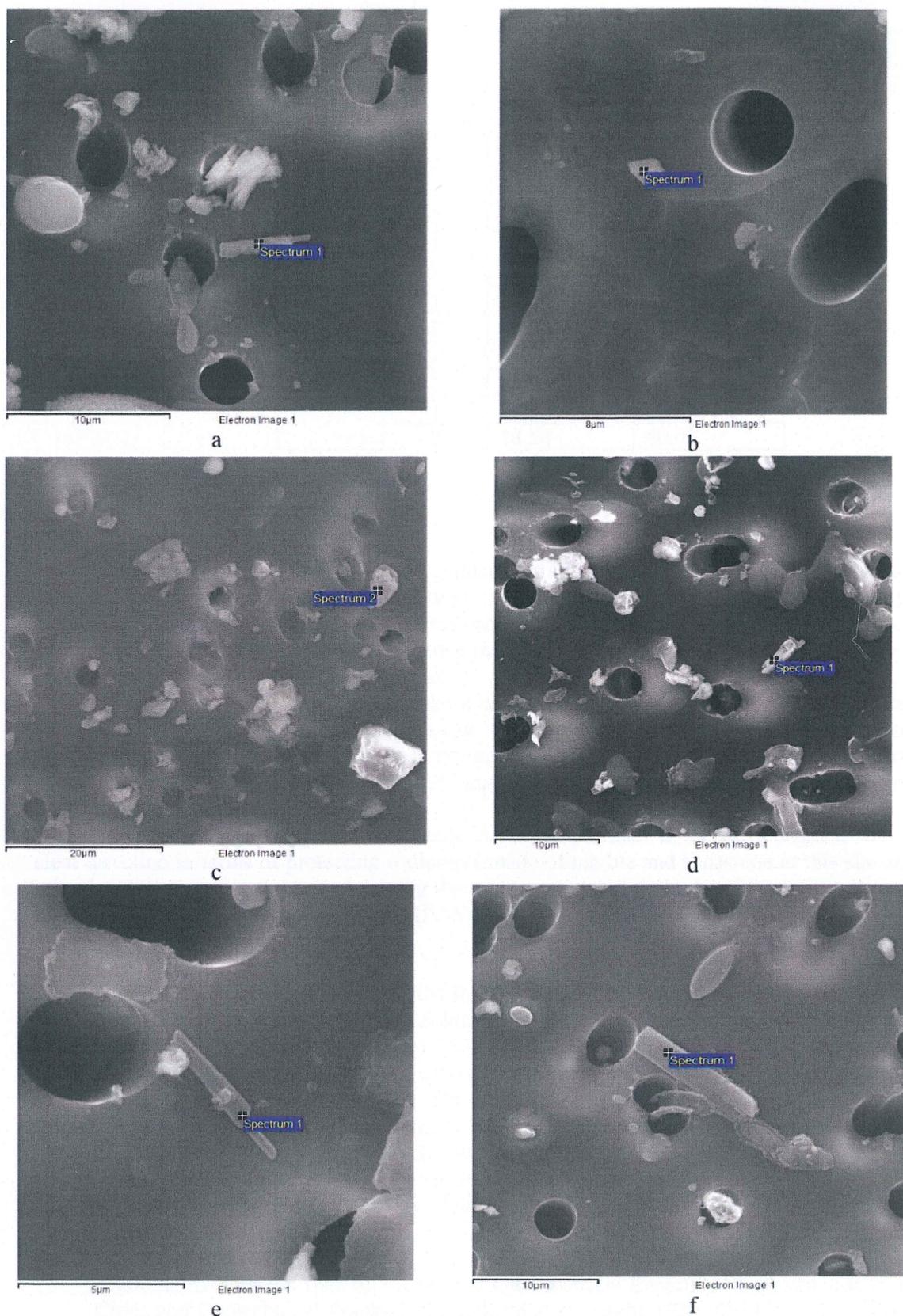


Fig.4. SEM-EDS results of gypsum/anhydrite from PM-10 of Stobi area

Table 1. Chemical composition of gypsum/anhydrite from ambient air on the Stobi locality

Elements		CaO	SO ₃
Sample			
a	1	40.21	58.81
	2	40.33	58.21
b	1	40.11	39.89
	2	59.00	59.85
c	1	39.72	60.01
	2	38.92	61.02
d	1	41.19	57.23
	2	40.05	58.91
e	1	40.77	39.56
	2	58.99	60.01
f	1	39.32	59.79
	2	38.54	60.02

4. Conclusion

Acid precipitation affects the stone, primarily in two ways: dissolution and modification. When sulfuric, and nitric acids in polluted air react with the calcite in marble and limestone, the calcite dissolves. Rough surfaces, removed material, and loss of carved details can be seen in the exposed parts of buildings and monuments. The stone material can be completely removed on the surface or only on the parts that are in greater reaction.

Gypsum is soluble in water; although it can form anywhere on stone surfaces exposed to gas, sulfur dioxide (SO₂) is usually washed away. It remains only on the protected areas that are not directly washed away by rain. Gypsum is white, but the crystals form nets that trap dirt particles and pollutants, so the crust looks black. Over time, the black crust cracks and breaks, revealing the decaying stone beneath.

The occurrence of gypsum / anhydrite in PM-10 particles at the archeological site Stobi is a clear direction in terms of protecting sculptures made of marble and limestone at this site and, on the other hand, it indicates the fact of solving the problems related to the landfill for phosphorus gypsum in the vicinity of the village Zgropolci (HIV-Veles).

References

- Blažo Boev, Tena Šijakova-Ivanova, Lidija Robeva-Čukovska, Ivan Boev (2008) Mineral researches of the examples of the archeological locality "Stobi" using the method of the X-ray diffraction, *Geologica Macedonica*, Vol. 22, pp. 27–41
- Bulakh, A.G. (ed). 2005, *Examination of a stone in monuments of architecture: bases, methods, examples*. Nauka, Saint Petersburg, 198 p. (in Russian).
- Camuffo, D., del Monte, M. & Sabbioni, C. 1983, Origin and growth mechanisms of the sulfated crusts on urban limestone. *Water, Air, and Soil Pollution*, 19: 351-359.
- Engineering. In *Proceedings of the International geotechnical conference dedicated to Tercentenary of Saint Petersburg* (Ilichev, V.A., Ulitsky, V.M., Eds.), Saint Petersburg – Moscow: ASV Publisher, vol. 1, p. 191-197.
- Frank-Kamenetskaya, O.V., Vlasov, D.Yu., Bulakh, A.G. & Marugin, V.M. 2003, Evaluation of historical monuments state on the base of Qualimetrical Expertise Reconstruction of Historical Cities and Geotechnical Frank-Kamenetskaya et al. *Studia UBB, Geologia*, 2009, 54 (2), 17 – 22 22
- Frank-Kamenetskaya, O.V., Vlasov, D.Yu., Marugin, V.M. & Lepeshkina, N.F. 2005, Methodology of rock monuments state monitoring in the urban environment. *Geology and evolutionary geography*. Saint Petersburg, p. 12-16 (in Russian).

- Feely, J., Williams, S. & Fowles, P. 2000, An initial study into the particulates emitted during the laser ablation of sulphation crusts. *Journal of Cultural Heritage*, 1: 65-70.
- Garcia-Vallès, M., Vendrell-Saz, M., Molera, J. & Blazquez, F. 1998, Interaction of rock and atmosphere: patinas on Mediterranean monuments. *Environmental Geology*, 36 (1-2): 137-149.
- Gross, C.M., Brimblecombe, P., Bonazza, A., Sabbioni, C. & Samagni, J. 2006, Sulfate and carbon compounds in black crusts from the Cathedral of Milan and Tower of London. In *Heritage, Weathering and Conservation* (Fort, M., Alvarez de Buergo, M., Gomez-Heras, M. & Vazquez-Calvo, C., Eds.), Taylor & Francis Group, London, p. 441-446.
- Kramar, S., Mirtič, B. 2008, Characterization of black crusts of Robba's fountain statues, Ljubljana (Slovenia). *RMZ – Materials and Geoenvironment*, 55 (4): 490–504.
- Lepeshkina, N.F., Frank-Kamenetskaya, O.V., Vlasov, D.Yu. & Marugin, V.M. 2005, Complex of analytics and statistics methods by monuments monitoring in urban environment. In *Proceedings of the International Conference Solar Renewable Energy News – Research and Applications*, p. 127-129, Firenze.
- Maravelaki-Kalaitzaki, P. 2005, Black crusts and patinas on Pentelic marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin. *Analytica Chimica Acta*, 32: 187-198.
- Siegesmund, S., Torok, A., Hupers, A., Muller, C. & Klemm, W. 2007, Mineralogical, geochemical and microfabric evidences of gypsum crusts: a case study from Budapest. *Environmental Geology*, 52: 385-397.
- Vlasov, D.Yu., Frank-Kametskaya, O.V. 2006, Natural rock decaying in the urban environment. *Transactions of Saint Petersburg Naturalist Society*, 96: 156-170 (in Russian).