

Distribúcia stopových prvkov v pôdach na opustených Sb ložiskách Dúbrava a Poproč

Michal Jankulár¹, Lubomír Jurkovič¹ & Tomáš Klimko²

¹Katedra geochémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; jankular@fns.uniba.sk

²Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

AGEOS Distribution of trace elements in soils at the abandoned Sb deposits of Dúbrava and Poproč

Abstract: Occurrence of the increased concentration of potential toxic elements (As, Sb, Pb, Zn) in soils is of a great environmental concern in the vicinity of the abandoned Sb deposits (Dúbrava and Poproč). We have shown that the soils are strongly impacted by the point sources of contamination (old mine drainages, tailing impoundments, and waste-rock dumps). Oxidation of sulphide minerals in the mine tailings may induce the other geochemical processes such as acidification and subsequent mobilization of trace elements into the surrounding environment. High Sb and As concentrations were observed in the soils collected at the Dúbrava and Poproč mine sites, reaching up to 9619 mg.kg⁻¹ (Dúbrava) and 2484 mg.kg⁻¹ (Poproč), respectively, but relatively high concentrations of Pb and Zn were also detected. Abundant secondary minerals consisting mainly of Fe, Sb(Fe) and Fe(Sb) oxyhydroxides with variable and high Sb, Fe and As contents in their structure were identified in the soil samples. Furthermore, these oxyhydroxides appear to be relatively stable, and thus they might reduce the mobility of trace elements through the soils horizons.

Key words: contaminated soils, antimony, arsenic, abandoned Sb deposit, Sb(Fe) oxyhydroxides

1. ÚVOD

Ťažba a spracovanie rudných surovín a činnosti spojené s ukladaním banských odpadov a produktov po spracovaní rudy na haldy a odkaliská spôsobujú vznik bodových zdrojov kontaminácie životného prostredia s vysokými koncentraciami potenciálne toxických prvkov, ktoré majú dlhodobý vplyv na jednotlivé zložky prírodného prostredia. Medzi takéto lokality na Slovensku, ovplyvnené dlhodobou ťažbou a spracovaním rúd a súčasne s vysokými obsahmi kontaminantov, patria bývalé ložiská antimónových rúd v Dúbrave a Poproči (Chovan et al., 2009). Zo zaťažených pôd a sedimentov ako aj deponovaných antropogénnych sedimentov v týchto oblastiach môžu byť stopové prvky za určitých podmienok mobilizované a postupne vylúhované (Hiller et al., 2009). Pôdy v oblasti opustených Sb ložísk predstavujú spoločne s ďalšími bodovými zdrojmi kontaminácie (odkaliská, banské haldy, výtoky zo štôlní) vážny environmentálny problém vo vzťahu ku kontaminácii povrchových a podzemných vôd (Jašová et al., 2009, Ženišová et al., 2009) a potenciálne ku zdravotnému stavu obyvateľstva (Rapant et al., 2006, 2009). Vlastnosti prostredia ovplyvneného banskou činnosťou (hodnoty pH, chemické zloženie prírodných vôd, fyzikálno-chemické vlastnosti a minerálne zloženie sedimentov a pôd) určujú a kontrolujú procesy ovplyvňujúce mobilizáciu najmä As a Sb (Filella et al., 2009, Hiller, 2003).

Z uvedeného dôvodu je nutný podrobný výskum zameraný na zistenie celkových obsahov prvkov, ich fyzikálno-chemickú špeciáciu a stanovenie minerálneho zloženia pôd s dôrazom na sulfidické minerály a produkty ich zvetrávania. Cieľom predkladanej práce bolo zhodnotenie obsahov vybraných stopových

prvkov (As, Sb, Zn, Pb) v antropogénne ovplyvnených pôdach okolia opustených Sb-ložísk Dúbrava a Poproč a charakterizovanie sekundárnych minerálnych fáz vznikajúcich v dôsledku oxidácie sulfidických minerálov v pôdach s vysokým obsahom Sb a As.

2. VYMEDZENIE ÚZEMIA

Opustené Sb-ložisko Dúbrava sa nachádza na severnej strane Ďumbierskej časti Nízkych Tatier. Ložisko je v granitoch kryštalinika tatrika a vyznačuje sa systémom kremenných žíl s antimónovou mineralizáciou. Hlavnými minerálmi sú antimonit, pyrit, arzenopyrit, vedľajšie minerály zastupujú Pb-Sb-Bi sulfosoli, sfalerit, tetradrit, akcesorické minerály – bournonit, chalkostibit, zlato, scheelit. Hlavné nerudné minerály sú kremeň, Fe dolomit a barit (Michálek & Chovan, 1998). Ťažba prebiehala v rokoch 1918 až do roku 1993, pričom ložisko bolo v rokoch 1945-1992 hlavným producentom antimónu vo vtedajšom Československu (Chovan et al., 1995). Vysoké koncentrácie stopových prvkov v pôdach okolia ložiska, ktoré sú dôsledkom mechanického transportu a ich geochemickej migrácie z bodových zdrojov znečistenia, boli identifikované v okolí Sb-ložiska Dúbrava (Arvensis et al., 1994).

Opustené Sb-ložisko Poproč sa nachádza v JV časti Spišsko-gemerského rudohoria. Geologicky je územie budované komplexmi metamorfovaných hornín – grafitických a seritických fylitov, metapsamitov a metaryolitových tufov a granitov gemerika (Grecula ed., 1995). Hlavným rudným minerálom je antimonit, ďalšími sú pyrit, arzenopyrit, príp. sulfidy Pb-Zn-Cu,

ktoré sú významným zdrojom vysokých koncentrácií As, Sb a Zn (Chovan et al., 1994). Z vedľajších minerálov bol potvrdený výskyt Pb-Zn-Bi sulfosolí ako aj opísaný nový minerál z kremeňovo-antimonitových žíl na lokalite Poproč – fülöppit (Klimko et al., 2009).

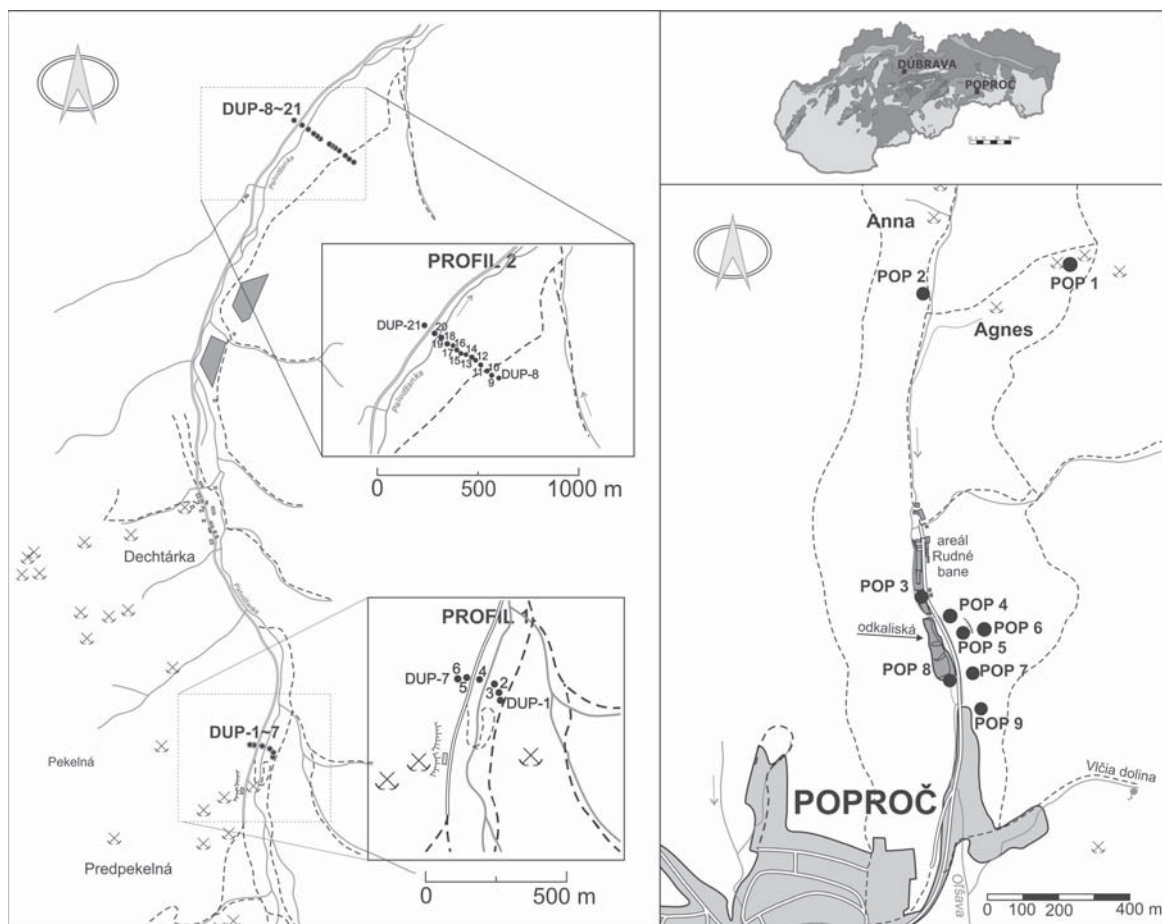
3. METÓDY

Počas terénneho prieskumu lokalít boli odoberané vzorky antropogénne ovplyvnených pôd pomocou ručného vrtáku z hĺbkovej úrovne 15-50 cm v závislosti od lokálnych podmienok. Na lokalite Dúbrava boli odbery pôdnych vzoriek realizované formou vopred vytýčených pôdnych profilov v doline toku Paludžanka (Obr. 1a), ktoré boli vedené naprieč dolinou kolmo na predpokladaný smer prúdenia kontaminovaných roztokov – *Profil 1* situovaný v lokalite Predpekelná (pod vyústením štólne Svätopluk) a *Profil 2* situovaný do priestoru pod sústavou odkalísk. Pôdne vzorky boli odoberané s hustotou 1 vzorka na 100 m profilu formou vrtanej pôdnej sondy. Na lokalite Poproč bolo odoberatých 10 vzoriek pôd účelovo odoberaných v profile pozdĺž toku Olšava (Obr. 1b) so zameraním na zhodnotenie

rozsahu kontaminácie spôsobenej dlhodobým vplyvom starej banskej činnosti na ložisku.

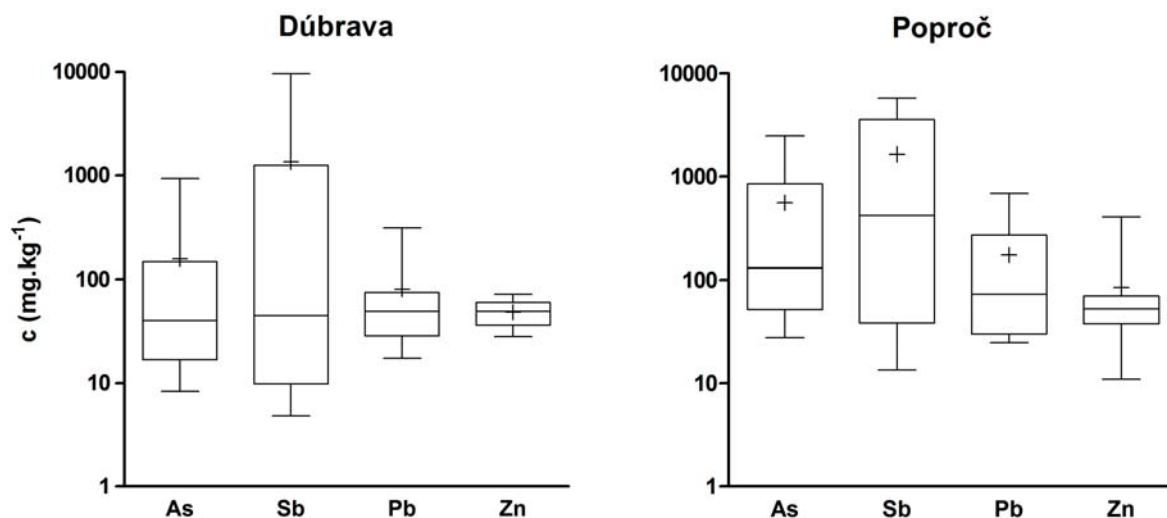
Laboratórne spracovanie vzoriek pôd bolo vykonané štandardným postupom, vzorky boli vysušené pri laboratórnej teplote, homogenizované a presitované na frakciu ≤ 1 mm. Táto frakcia bola určená na stanovenie základných fyzikálno-chemických parametrov a tiež použitá pri laboratórnych experimentoch. Základné charakteristiky pôd (pH, vodivosť) boli stanovené vo vodných výluhoch a vo výluhoch 1 mol.l⁻¹ KCl podľa záväznej metodiky pre pôdy a zeminy (Fiala et al., 1999). Celkové obsahy chemických prvkov v pôdach boli stanovené v akreditovaných laboratóriách ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver (Canada) metódami ICP-ES resp. ICP-MS.

Pre účely mineralogického výskumu pôd bola z vybraných vzoriek pôd získaná ťažká minerálna frakcia šlichovaním v liehu a následne z ťažkej frakcie šlichov boli zhotovené mikroskopické preparáty. Hlavnými analytickými mineralogickými metódami boli mikroskopia v odrazenom a prechádzajúcom polarizovanom svetle (mikroskopy Zeiss JENAPOL a Leica (laboratórium VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK), zväčšenie od 10 do 50 krát) a elektrónová mikroanalýza (EDS, BSE a WDS metódy). EDS, BSE a WDS analýzy sa robili na prístroji CAMECA SX 100



Obr. 1. a) Lokalizácia odberov vzoriek pôd v okolí opusteného Sb-ložiska Dúbrava, b) lokalizácia odberov vzoriek pôd v okolí opusteného Sb-ložiska Poproč.

Fig. 1. a) Soil samples localization in surrounding of abandoned Sb-deposit Dúbrava, b) soil samples localization in surrounding of abandoned Sb-deposit Poproč.



Obr. 2. Základné štatistické parametre sledovaných prvkov vo vzorkách pôd (minimum, maximum, medián, priemer, 25%-til, 75%-til).

Fig. 2. Statistical parameters of selected elements in soil samples (minimum, maximum, median, average, 25%-til, 75%-til).

(ŠGÚDŠ Bratislava) za nasledovných podmienok: ZAF korekcia, urýchľovacie napätie 15-20 kV, vzorkový prúd 20 nA a priemer elektrónového lúča 1-10 μm . Použité štandardy merania: Si K α -SiO₂; Al K α – ortoklas; Pb M α -PbS; S K α -CuFeS₂; Fe K α -CuFeS₂; Sb L β -Sb₂S₃; As K β -FeAsS; Co K α -Co; Ni K α -Ni; Cu K α -CuFeS₂; Zn K α -ZnS; Mn K α – rodonit; Ca K α – wollastonit; P K α – apatit.

4. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky chemických analýz pôdných vzoriek (Tab. 1, Obr. 2) ukázali vysoké koncentrácie arzénu, antimónu a zinku ako aj ďalších stopových prvkov v skúmaných vzorkách pôd na lokalitách Dúbrava a Poproč. Celkovo sa obsahy As pohybovali od 8,9 mg.kg⁻¹ (Dúbrava) do 2484 mg.kg⁻¹ (Poproč), obsahy Sb od 9 mg.kg⁻¹ až po extrémnu hodnotu 9619 mg.kg⁻¹ (Dúbrava), obsahy Zn od 11 mg.kg⁻¹ do 407 mg.kg⁻¹ (Poproč). V porovnaní s hodnotami fónových obsahov v A-horizontoch pôd Slovenska (As 5,3 – 9,9 mg.kg⁻¹, Sb 0,4 – 1,3 mg.kg⁻¹, Zn 48 – 78 mg.kg⁻¹, Čurlík & Ševčík, 1999) je zrejme vysoké zaťaženie študovaných pôd sledovanými kontaminantmi. Pôdna reakcia (pH) v študovaných lokalitách odráža prebiehajúce zvetrávacie procesy na materských horninách, čo sa prejavuje typickou kyslou pôdnou reakciou pôdných vzoriek (okrem POP-3, silno kyslá s pH_{H2O} = 3,04).

Výsledky chemických analýz pôdných vzoriek jednoznačne poukazujú na zaťažené fluvizeme v alúviu toku Paludžanka (Dúbrava). Toto zaťaženie je výsledkom kombinácie viacerých procesov – rozplavovania materiálov uložených na haldách (v priestore ťažby Sb-rúd), distribúcie kontaminantov prostredníctvom povrchových vôd vytekajúcich z bankských diel a mobilizáciou kontaminantov z materiálov deponovaných na odkaliskách. V Profile 1 (pod vyústením štólne Svätopluk) možno odlišiť pôdny typ ranker na okraji doliny s relatívne nízkymi obsahmi kontaminantov (rozsah As 25,3 – 40,1 mg.kg⁻¹, Sb

29,2 – 68 mg.kg⁻¹, Zn 32 – 38 mg.kg⁻¹) na rozdiel od aluviálnych pôd – fluvizemí, kde boli stanovené vysoké celkové koncentrácie najmä pre As a Sb (As_{max} – 187,1 mg.kg⁻¹, Sb_{max} – 1248,6 mg.kg⁻¹). Podobný trend možno pozorovať aj v Profile 2 (pod odkaliskami), kde je rozdiel hodnôt obsahov medzi rankermi a fluvizemami ešte výraznejší. Pre rankre bol stanovený rozsah pre As 8,3 – 20,4 mg.kg⁻¹, pre Sb 4,8 – 18,8 mg.kg⁻¹. Pre fluvizeme v alúviu Paludžanky v Profile 2 je zjavná litologická diskontinuita, kedy v relatívne plytkom pôdnom profile sú prítomné viaceré vrstvy substrátu. Stanovené maximálne hodnoty pre najzávažnejšie polutanty (As, Sb) v tomto profile boli výrazne vyššie ako v prípade Profilu 1 (As_{max} – 844 mg.kg⁻¹, Sb_{max} – 9619 mg.kg⁻¹). V tomto prípade možno uvažovať o vplyve uvoľňovaných polutantov z odkaliskových materiálov v kombinácii s nevhodným nakladaním so spracovanou rudou v dobe intenzívnej prevádzky podniku Rudné bane, š.p., Dúbrava. Vo vzorkách fluvizemí alúvia Paludžanky boli tiež stanovené zvýšené obsahy zlata (napr. vzorka DU-19, Au = 0,537 mg.kg⁻¹).

Vo vzorkách pôd okolia ložiska Poproč dosahujú obsahy sledovaných prvkov vysoké hodnoty podobne ako v pôdach z Dúbravy. V študovanej oblasti opusteného ložiska Poproč predstavuje vzorka POP-2 situovaná na protiláhlom svahu ku štólne Agnes referenčnú vzorku (As – 36,7 mg.kg⁻¹, Sb – 13,4 mg.kg⁻¹, Pb – 26 mg.kg⁻¹, Zn – 60 mg.kg⁻¹), avšak stanovené obsahy vysoko presahujú typické mediánové hodnoty pre pôdy SR (Čurlík & Ševčík, 1999). Odobraté pôdne vzorky v Poproči možno priradiť ku dvom pôdnym typom – pôdy odoberané v okolí bankských diel predstavujú rankre – iníciaľne pôdy so silikátovým A-horizontom zo skeletnatých zvetralín pevných a spevnených silikátových hornín, a aluviálne pôdy – fluvizeme – podobne iníciaľne pôdy (s ochrickým A-horizontom z holocénnych fluviálnych sedimentov) (VÚPOP, 2000). Pôdne vzorky charakterizuje vysoký podiel hrubozrnnej frakcie a vzhľadom na rozsiahlu bankskú aktivitu v území je zložité rozlíšiť prirodzený pôdny profil od antropogénne ovplyvneného (kombinovaného s navážkami a rozplaveným haldovým mate-

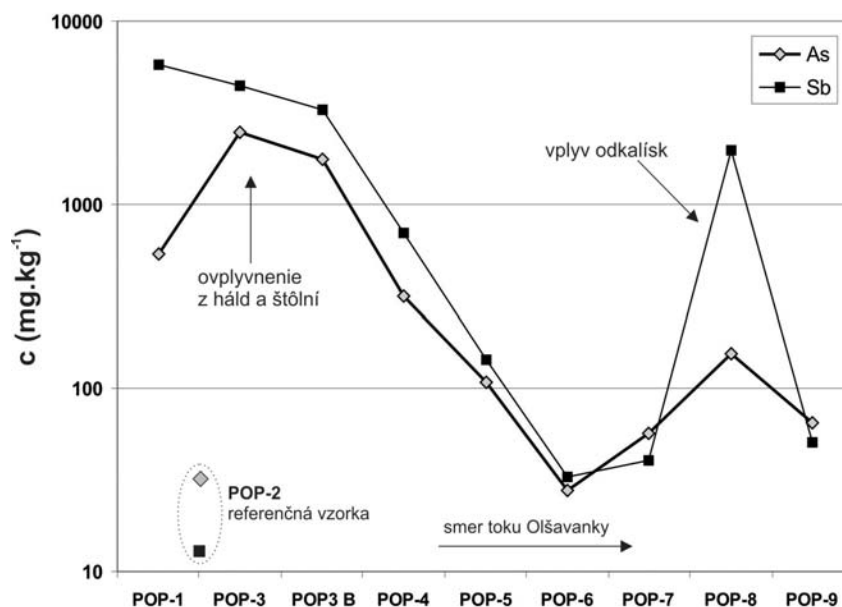
Tab. 1. Pôdna reakcia (pH) a obsahy vybraných stopových prvkov vo vzorkách pôd na lokalitách Dúbrava (DUP), Poproč (POP)
(obsahy prvkov v mg. kg⁻¹),

Tab. 1. Values of pH and concentration of selected elements in the soil samples from Dúbrava (DUP) and Poproč (POP) (concentration in mg. kg⁻¹)

	pH _{H2O}	As	Sb	Pb	Zn
DUP 2-A	4,08	25,2	29,2	66,5	32
DUP 2-B	4,85	23,9	9,0	28,8	37
DUP 3	5,88	27,5	224,0	61,9	55
DUP 4	6,30	187,1	1248,6	128,0	71
DUP 5-A	4,44	65,5	88,7	42,0	28
DUP 5-B	4,81	74,2	44,6	28,5	36
DUP 7-A	4,10	40,1	68,2	73,2	38
DUP 7-B	4,71	56,1	35,3	45,6	38
DUP 8	3,83	8,9	18,8	65,3	54
DUP 13-A	4,76	9,8	9,0	27,5	65
DUP 13-B	5,11	8,3	4,8	17,5	53
DUP 16-A	5,04	16,8	9,8	26,0	33
DUP 16-B	5,40	20,4	6,7	17,3	29
DUP 18	5,80	9,1	10,5	39,0	49
DUP 19-A	5,42	844,9	8738,8	275,4	69
DUP 19-B	5,65	930,0	9619,0	309,1	50
DUP 19-C	5,70	365,6	3781,4	153,3	72
DUP 20-A	6,51	146,2	525,3	75,0	60
DUP 20-C	6,74	116,6	1288,5	49,5	47
	pH _{H2O}	As	Sb	Pb	Zn
POP-1	4,48	539,6	5757,4	109,3	85
POP-2	4,44	36,7	13,4	26,0	60
POP-3	3,04	2484,4	4462,9	683,0	11
POP-3 B	3,04	1764,0	3291,0	472,8	41
POP-4	6,36	315,5	693,6	92,3	407
POP-5	4,04	107,5	143,0	52,8	65
POP-6	3,68	27,8	33,0	31,3	31
POP-7	4,67	57,2	40,1	24,9	45
POP-8	4,39	154,5	1989,3	203,2	40
POP-9	4,45	65,2	50,6	34,0	65

Obr. 3. Distribúcia As a Sb vo vzorkách pôd v smere toku Olšava (ložisko Poproč).

Fig. 3. Distribution of As and Sb in soil samples in stream flow direction of Olšava (deposit Poproč).



riálom). Vzorka POP-3 odobratá pod závodom na úpravu rúd vykazuje najvyššie obsahy As a Sb z hodnoteného analyzovaného materiálu z pôd Poproč, $As_{max} = 2848,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $Sb_{max} = 3079 \text{ mg.kg}^{-1}$ a vzorka POP-4 (pozdĺž toku Olšavy nižšie od závodu) maximálny obsah pre Zn = 407 mg.kg^{-1} (Tab.1). Zaťaženie pôd v študovanej lokalite Poproč v smere toku Olšavy (Obr. 3) odráža vplyv dvoch dominantných zdrojov znečistenia – staré banské diela, ktoré reprezentujú výtoky zo štôlní (najmä štôlna Agnes) a haldy banského odpadu, resp. nevhodne situované odkaliská flotačného kalu v alúviu toku Olšava. V smere toku sa so vzdialenosťou od bodových zdrojov znečistenia v území znižuje obsah všetkých sledovaných kontaminantov v pôdných vzorkách, výnimku tvorí oblasť situovaná v alúviu pod bývalým odkaliskom, kde boli stanovené vo vzorke fluvizeme POP-8 zvýšené obsahy As ($154,5 \text{ mg.kg}^{-1}$), Pb ($203,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) a vysoký obsah Sb ($1989,3 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Identifikovanie sekundárnych minerálnych fáz vo vzťahu ku vysokým obsahom sledovaných prvkov (As a Sb) v pôdach študovaných lokalít je mimoriadne dôležitým krokom k identifikácii procesov uvoľňovania kontaminantov do prostredia. Na základe výsledkov mineralogického štúdia sa zistilo, že As a Sb sa na oboch lokalitách v pôdach vyskytujú prevažne vo forme sekundárnych oxidov a oxyhydroxidov Fe prípadne Fe(Sb) a Sb(Fe). Tieto minerálne fázy sú chemickým zložením a textúrnymi znakmi veľmi podobné minerálnym fázam vznikajúcim v prostredí banských odkalísk (Ashley et al., 2003, Majzlan et al., 2007, Klimko & Lalinská, 2009). Hlavným zdrojom Sb v pôdach je minerál antimonit, ktorý je v oxidačných podmienkach veľmi nestabilný a rýchlo sa rozpúšťa (Ashley et al., 2003). Sekundárne Fe a Sb kyslíkaté minerálne fázy sa v pôdach vyskytujú vo forme samostatných kryštálov alebo vo forme oxidačných lemov, ktoré sa tvoria na kryštáloch primárnych sulfidov. Z primárnych sulfidov bol v ťažkej frakcii pôdných vzoriek z lokality Dúbrava identifikovaný iba pyrit, ktorý je vo vzorkách často zatláčaný sekundárnymi Fe(Sb) oxidmi/oxyhydroxidmi (Obr. 4a). Tieto majú charakter masívnych, celistvých, často výrazne

zonálnych kryštálov s vysokým obsahom Sb (13,00 až 20,49 hm. %), Fe (34,98 až 43,45 hm. %) a relatívne nízkym obsahom As (0,61 až 1,49 hm. %). Tieto fázy pravdepodobne nevznikajú priamou oxidáciou pyritu v podobe lemov, ale tmelia a obalujú pyritové kryštály v dôsledku precipitácie z pôdných roztokov obohatených o Sb *in situ*. Najpočetnejšiu skupinu sekundárnych produktov oxidácie sulfidov vo vzorkách ťažkej frakcie pôd lokality Dúbrava sú Fe oxidy a oxyhydroxidy so zanedbateľným obsahom Sb a As (od 0,01 do 0,42 hm. %), pričom obsah Fe sa pohybuje v rozmedzí hodnôt 45,55 až 70,98 hm. %.

Z hľadiska obsahu Sb a As sú významnejšími minerálnymi fázami Fe(Sb) (Fe>Sb) a Sb(Fe) (Sb>Fe) oxidy a oxyhydroxidy, pričom na základe kvantitatívnej analýzy ťažkej frakcie pôd z Dúbravy bolo stanovené vyššie zastúpenie Sb(Fe) oxidov a oxyhydroxidov. Identifikovaná heterogenita v chemickom zložení jednotlivých zón kryštálov sekundárnych Sb(Fe) a Fe(Sb) kyslíkatých fáz poukazuje na skutočnosť, že svetlé fázy obsahujú vyššie koncentrácie Sb a As a nižšie koncentrácie Fe. Kryštály sú často značne pórovité a prestúpené množstvom trhlin a puklín. Obsah Sb v Fe(Sb) oxidoch/oxyhydroxidoch je v rozmedzí hodnôt od 0,77 do 22,03 hm. %, obsah As je v rozsahu 0,01 až 3,73 hm. %.

Identifikované Sb(Fe) oxidy/oxyhydroxidy v pôdach Dúbravy možno na základe obsahu Fe a Ca rozdeliť do dvoch skupín. Prvú skupinu reprezentujú minerálne fázy s nižším obsahom Fe (0,02 – 4,93 hm. %) a vyšším obsahom Ca (1,19 – 9,45 hm. %), pričom obsah Ca vždy prevyšuje obsah Fe v danej minerálnej fáze. Obsah Sb v tejto skupine Sb(Fe) oxidov/oxyhydroxidov je v rozmedzí hodnôt od 29,45 do 55,90 hm. % a obsah As je od 0,01 do 4,85 hm. %. V prípade Sb(Fe) oxidov/oxyhydroxidov s vyšším obsahom Ca bolo pozorované vzájomné zastupovanie sa prvkov (Sb+As) a Fe, ale aj Ca a Fe. Druhú skupinu Sb(Fe) oxidov/oxyhydroxidov charakterizujú nižšie obsahy Ca (0,02 – 5,12 hm. %) a vyšším obsahom Fe (do 26,15 hm. %). V prípade týchto sekundárnych minerálnych fáz bolo pozorované takmer dokonalé zastupovanie sa prvkov (Sb+As) a Fe.

Vo vzorkách pôd na lokalite Poproč boli identifikované sekundárne produkty oxidácie sulfidov podobného chemického zloženia ako v pôdach lokality Dúbrava. Pyrit je najhojnejším primárnym sulfidom a zriedkavo dochádza k zatlačaniu pyritových kryštálov sekundárnymi oxyhydroxidmi Fe v podobe oxidačných lemov. Obsah Sb v týchto lemoch sa pohybuje v rozsahu 0,31 – 2,31 hm. %, obsah As 0,14 – 0,18 hm. % a obsah Fe v rozsahu 50,87 – 51,95 hm. %. Najrozšírenejším produktom oxidácie sulfidov vo vzorkách ťažkej frakcie pôd Poproč sú Sb(Fe) a Fe(Sb) oxidy a oxyhydroxidy, ktoré pravdepodobne vznikajú najmä v procese precipitácie z pôdných roztokov *in situ*, čo dokazuje zonálnosť kryštálov (Obr. 4b) a ich nátekovitý charakter. Tiež boli pozorované početné zlepcové štruktúry, kedy sekundárne Sb(Fe) minerálne fázy tmelia kremenné kryštály ako aj kryštály pyritu. Obsah Sb v Fe(Sb) kyslíkatých minerálnych fázach je v rozmedzí hodnôt od 5,47 do 23,93 hm. %, obsah As od 0,44 do 3,23 hm. % a obsah Fe 14,62 až 47,26 hm. %. V prípade Fe(Sb) oxidov/oxyhydroxidov bolo pozorované takmer dokonalé zastupovanie sa prvkov (Sb+As) a Fe. Obsah Sb v Sb(Fe) kyslíkatých minerálnych fázach je v rozmedzí hodnôt od 15,39 do 60,15 hm. %, obsah As je od 0,21 do 2,99 hm. % a obsah Fe v týchto fázach je od 0,01 do 22,29 hm. %. V prípade Sb(Fe) oxidov/oxyhydroxidov bolo taktiež pozorované zastupovanie sa prvkov (Sb+As) a Fe. Zastúpenie hlavných oxidov (Fe_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3) v zložení sekundárných minerálnych fáz, ktoré vznikajú v dôsledku oxidácie sulfidických minerálov v prostredí pôd, zobrazuje ternárny diagram (Obr. 5).

V študovaných vzorkách pôd As nevytvára samostatné kyslíkaté fázy, ale možno predpokladať prednostnú väzbu As v štruktúre Fe oxidov/oxyhydroxidov. Uvedená skutočnosť bola potvrdená na základe výsledkov sekvenčnej analýzy riečnych sedimentov na študovaných lokalitách (Šottník & Jurkovič, 2009, Lalinská et al., 2010). Sb sa naopak prejavuje nižšou afinitou k Fe oxidom/oxyhydroxidom a častejšie tvorí samostatné

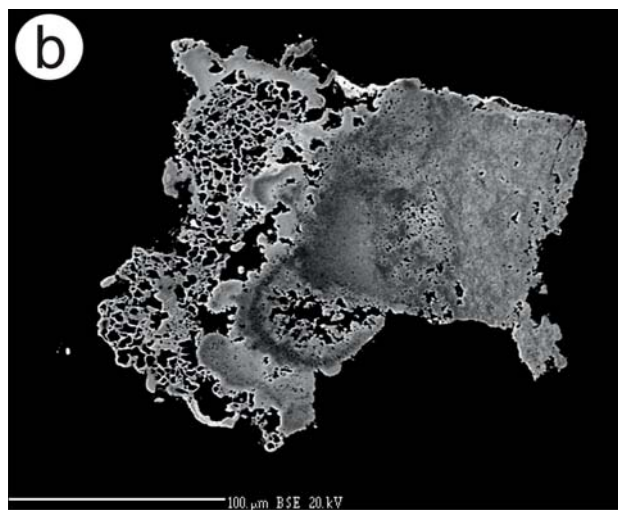
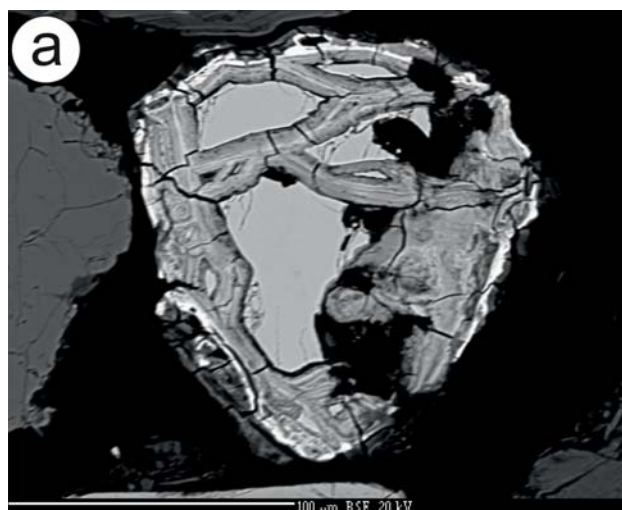
Sb(Fe) prípadne Fe(Sb) oxidy a oxyhydroxidy v dôsledku precipitácie (kryštalizácie) z pôdných roztokov *in situ*.

5. ZÁVER

Pre študované lokality (Dúbrava a Poproč) predstavujú pôdy v okolí starých banských diel a najmä fluvizeme v alúviu toku Paludžanka resp. Olšava potenciálny zdroj mobilizovateľných foriem As a Sb a ďalších prvkov (Hiller et al., 2009, Jurkovič et al., 2010), ktoré sa v procesoch zvetrávania a vymývania zrážkovou činnosťou dostávajú do prírodných vôd s potenciálom vstupovať do živých organizmov.

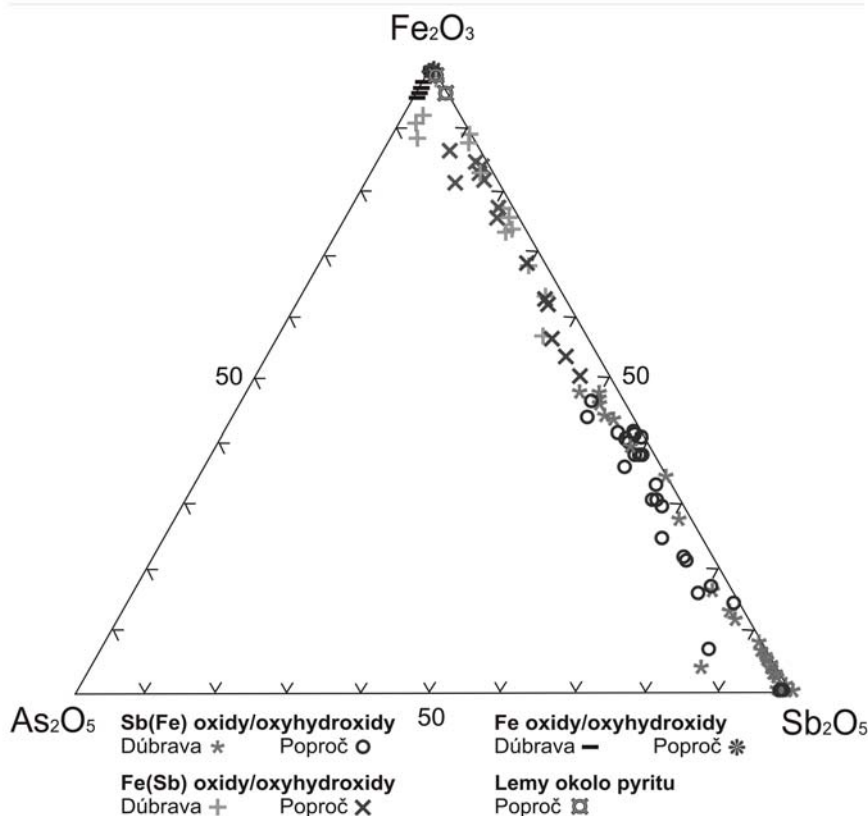
Pôdy nachádzajúce sa v bezprostrednej blízkosti starých banských diel na opustených Sb-ložiskách Dúbrava a Poproč sú významne kontaminované prvkami Sb (do 9619 mg.kg^{-1}) a As (do 2484 mg.kg^{-1}), vysoké obsahy boli stanovené aj pre Pb (max. 683 mg.kg^{-1}). As a Sb v pôdach vystupujú predovšetkým vo forme sekundárných minerálnych fáz, ktoré vznikajú v dôsledku oxidácie primárných sulfidických minerálov (pyrit, arzenopyrit a antimonit). Identifikované sekundárne minerálne fázy majú často výrazne zonálny charakter kryštálov a bola pozorovaná chemická heterogenita v zložení jednotlivých zón, podobne ako v prípade sekundárných minerálnych fáz v sedimentoch odkalísk v Dúbrave a Poproči (Klimko & Lalinská, 2009).

V študovaných vzorkách pôd boli identifikované početné sekundárne minerálne fázy s variabilným obsahom Sb, Fe ($\text{Sb} > \text{Fe}$, $\text{Fe} > \text{Sb}$) a As. V pôdach lokality Dúbrava sú dominantnou formou sekundárných produktov oxidácie sulfidov Fe oxidy a oxyhydroxidy so zanedbateľným obsahom Sb a As. Naopak na lokalite Poproč sú viac zastúpené Sb(Fe) prípadne Fe(Sb) oxidy a oxyhydroxidy s vysokým obsahom Sb. As nevytvára samostatné kyslíkaté fázy, ale možno predpokladať prednostnú väzbu As v štruktúre Fe oxidov/oxyhydroxidov.



Obr. 4. a) BSE záznam zonálneho kryštálu sekundárneho Fe(Sb) oxidu/oxyhydroxidov zatlačujúceho primárny kryštál pyritu (lokalita Dúbrava, DUP-19C); b) BSE záznam zonálneho kryštálu Fe(Sb) oxidu/oxyhydroxidov (lokalita Poproč, POP-4).

Fig. 4. a) BSE image of zonal secondary Fe(Sb) oxide/oxyhydroxide crystal that is pressing in the primary pyrite crystal (Dúbrava locality, DUP-19C); b) BSE image of zonal Fe(Sb) oxide/oxyhydroxide crystal (Poproč locality, POP-4).



Obr. 5. Ternárny diagram chemického zloženia produktov oxidácie sulfidov v pôdnych vzorkách (lokality Dúbrava a Poproč).

Fig. 5. Ternary diagram of the chemical composition of the sulfide oxidation products in soil samples (localities Dúbrava and Poproč).

Obsahy sledovaných prvkov vo vzorkách pôd predmetných lokalít najmä v prípade As a Pb prekračujú mnohonásobne hygienické limity pre poľnohospodárske pôdy (Zákon č. 220/2004 Z.z.) s výnimkou obsahov zinku, kde bola limitná koncentrácia prekročená len v jednom prípade na lokalite Poproč (POP-4). Limitné hodnoty pre obsah Sb v pôdach (ako aj v riečnych sedimentoch) zatiaľ nie sú súčasťou slovenskej legislatívy, čo najmä v prípade extrémnych hodnôt v oblastiach postihnutých bankou a úpravarenskou činnosťou predstavuje stále nedoriešený problém.

Podakovanie: Táto práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0268-06 "Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu", APVV-VVCE-0033-07 „Výskumno-vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálovú technológiu (Centrum excelentnosti APVV-SOLIPHA)“ a bola finančne podporená grantom Univerzity Komenského číslo UK/170/2008.

Literatúra

- Arvensis M., Tupý P., Kupcová Z., Fodorová V., Mudráková M., Čechovská K., Čamaj P. & Klačan J., 1994: Dúbrava – odkaliská, orientačný prieskum. Spišská Nová Ves, Geologický prieskum, 188 s.
- Ashley P.M., Craw D., Graham B.P. & Chappel D.A., 2003: Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, 77, 1, 1 – 14.

Čurlík J. & Ševčík P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. VÚPOP, Bratislava, 99 s.

Fiala K., Kobza J., Matúšková L., Brečková V., Makovníková J., Barančíková G., Búrik V., Litavec T., Houšková B., Chromaničová A., Váradiová D. & Pechová B., 1999: Závazné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém – pôda. VÚPOP, Bratislava, 142 s.

Filella M., Philippo S., Belzile N., Chen Y. & Quentel F., 2009: Natural attenuation processes applying to antimony: A study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. *Science of the Total Environment*, 407, 24, 6205 – 6216.

Grecula P., Abonyi A., Abonyiová M., Antaš J., Bartalský B., Bartalský J., Dianiška I., Drnčík E., Ďuda R., Gargulák M., Gazdačko L., Hudáček J., Kobulský J., Lorincz L., Macko J., Návesňák D., Németh Z., Novotný L., Radvanec M., Rojkovič I., Rozložník L., Rozložník O., Zlocha J., Varček C. 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského Rudohoria, zv.1. Vyd. Geokomplex Bratislava, 834 s. (ISBN 80-967018-2-7)

Hiller E., 2003: Adsorpcia arzeničnanov na pôdach: štúdium rýchlosti adsorpcie a adsorpčných izoteriem. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 51, 4, 288 – 297.

Hiller E., Jurkovič L., Lalinská B., Jankulár M., Klimko T., Hovorič R., Šottník P., Flaková R., Ženišová Z., Jašová I. & Chovan M., 2009: Komplexné štúdium znečistenia životného prostredia antimónom a arzénom v okolí opustených antimonitových ložísk na Slovensku. In: Jurkovič L., Slaninka I. & Ďurža O. (Eds.): GEOCHÉMIA 2009, Bratislava, 41 – 44.

Chovan M., Háber M., Jeleň S., Rojkovič I., András P. & Antal B., 1994: Ore textures in the Western Carpathians. Slovak Academic Press, Bratislava, 219 s.

Chovan M., Hurai V., Sachan H.K. & Kantor J., 1995: Origin of the fluids associated with granodiorite-hosted, Sb-As-Au-W mineralisation at Dúbrava (Nízke Tatry Mts, Western Carpathians). *Mineralium Deposita*, 30, 1, 48 – 54.

- Chovan M., Lalinská B., Klimko T., Šottník P., Jurkovič L. & Jankulár M., 2009: Evaluation of contaminated areas affected by Sb mining (Slovakia). In: Ekotoxikologické centrum Bratislava s.r.o.: Contaminated sites, Bratislava, 177 – 182.
- Jašová I., Ženišová Z. & Flaková R., 2009: Kontaminácia povrchových a podzemných vôd v oblasti opusteného ložiska Pernek. *Acta Geologica Slovaca*, 1, 1, 39 – 46.
- Jurkovič L., Šottník P., Flaková R., Jankulár M., Ženišová Z. & Vaculík M., 2010: Opustené Sb-ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy. *Mineralia Slovaca*, 42, 1, 109 – 120.
- Klimko T., Chovan M. & Huraiová M., 2009: Hydrotermálna mineralizácia na antimonitových žilách Spišsko-gemerského rudohoria. *Mineralia Slovaca*, 21, 2, 115 – 132.
- Klimko T. & Lalinská B., 2009: Sb kyslíkaté minerálne fázy ako produkty oxidácie sulfidov v prostredí banských odkalísk na opustenom Sb ložisku Poproč. In: Jurkovič L., Slaninka I. & Ďurža O. (Eds.): GEOCHÉMIA 2009, Bratislava, 63 – 66.
- Lalinská B., Chovan M., Kučerová G., Šottník P. & Petrák M., 2010: Procesy oxidácie sulfidov a migrácia As a Sb v odkalisku na opustenom Sb-Au ložisku Čučma. *Mineralia Slovaca*, 42, 1, 79 – 94.
- Majzlan J., Lalinská B., Chovan M., Jurkovič L., Milovská S. & Göttlicher J., 2007: The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *Geochimica at Cosmochimica Acta*, 71, 17, 4206 – 4220.
- Michálek J. & Chovan M., 1998: Štruktúrne-geologické a mineralogické zhodnotenie Sb ložiska Dúbrava. *Mineralia Slovaca*, 30, 1, 25 – 35.
- Rapant S., Dietzová Z. & Cicmanová S., 2006: Environmental and health risk assessment in abandoned mining area Zlata Idka, Slovakia. *Environmental Geology*, 51, 3, 387 – 397.
- Rapant S., Cvečková V., Dietzová Z., Khun M. & Letkovičová M., 2009: Medical geochemistry research in Spišsko-Gemerské rudohorie Mts., Slovakia. *Environmental Geochemistry and Health*, 31, 1, 11 – 25.
- Šottník P. & Jurkovič L., 2009: Contamination of stream sediment and soils from areas affected by Sb mining in Slovakia. In: van Hullebusch E. (Ed.): International Symposium on Mineralogy, Environment and Health, France, 112 – 113.
- VÚPOP, 2000: Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska. Bazálna referenčná taxonómia. Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, Bratislava, 76 s.
- Zákon č.220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z.z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- Ženišová Z., Flaková R., Jašová I. & Cicmanová S., 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *Podzemná voda*, 15, 1, 100 – 117.

Summary: Long-term mining and ore processing at the former antimony deposits of Dúbrava and Poproč are a significant source of trace elements into the environment of the Paludžanka (Dúbrava) and Olšava (Poproč) brook catchments. The soils and other contamination sources (e.g. unconfined tailing impoundments and open adits) pose a heavy contamination risk for the natural waters and possibly human health. Trace elements in the soils and sediments may be dissolved and leached under the natural conditions, and consequently transported to the lower part of the catchments (Hiller et al., 2009).

The main aim of this study was to evaluate the distribution of selected metals (As, Sb, Zn, Pb) in the soils impacted by the former mining activities at the abandoned Sb deposits of Dúbrava and Poproč, and to determine sulphide minerals and their weathering products, focusing mainly on the characterization of soil As- and Sb-bearing secondary mineral phases.

The Dúbrava Sb deposit is located at the northern slope of the Nízke Tatry Mts. and is composed of quartz vein complex with mainly sulphide mineralization in granitoid rocks of the Tatric Unit. Stibnite, arsenopyrite, Pb-Sb-Bi sulphosalts, sphalerite and tetrahedrite are the main ore minerals at the deposit (Chovan et al., 1994, Chovan et al., 1995). The abandoned Sb-deposit Poproč is located in the south-eastern part of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. Geological structure of the region is characterized by metamorphic rock complexes of the Gemeric Unit, which contain main ore minerals such as stibnite, pyrite, arsenopyrite and others.

Soil samples at the Dúbrava deposit were collected in two profiles as depicted in Fig. 1a. Soil samples in the surrounding of the Poproč deposit were collected in the Olšava brook catchment. Totally, nineteen and ten soil samples were collected at the Dúbrava and Poproč deposits, respectively (Fig. 1a, b). The total concentrations of trace elements were analyzed by ICP-ES and ICP-MS in the laboratories of ACME Analytical Laboratories, Ltd. (Canada). To obtain samples enriched in sulphides and their weathering products (i.e. heavy fractions), the collected soils were first concentrated by panning in water and further separated in a heavy liquid. Selected heavy-grain concentrates were prepared for further study in a form of standard thin and polished sections to be inspected in transmitted and reflected polarized light, respectively.

Analyses of the soil samples revealed high concentrations of As and Sb in the close vicinity of the Dúbrava and Poproč deposits (Poproč – $As_{max} = 2484 \text{ mg.kg}^{-1}$, Dúbrava – $Sb_{max} = 9619 \text{ mg.kg}^{-1}$) and also relatively elevated concentrations of Pb and Zn (Tab. 1). Our results showed the heavy contamination of fluvisols in the Paludžanka brook catchment. Gravity transport of the deposit materials, transport as suspended particles in water and mine waters discharging from the adits and impoundments are the main sources of the detected soil contamination. The total concentrations of Sb, As, Zn in soils of the Poproč deposit are higher than those in soils of the Dúbrava deposit (Tab. 1, Fig. 2). Soil samples of the Poproč deposit contain high portion of the coarse grained material due to the mining activities. The Paludžanka and Olšava brook alluvial soils and the soils adjacent to old mine drainages may be due to weathering and rain elution a significant sources of mobilizable Sb, As, Zn and other trace elements forms.

Abundant secondary minerals consisting mainly of Fe, Sb(Fe) and Fe(Sb) oxyhydroxides with variable and high Sb, Fe and As contents in their structure were identified in the soil samples. Pyrite, arsenopyrite and stibnite were identified in the Poproč soils from the primary mineral assemblage of the ore mineralization. Stibnite is the main source of Sb and rapidly decomposes in the oxidizing environment at wide range of pH. Furthermore, these oxyhydroxides appear to be relatively stable, and thus they might reduce the mobility of trace elements through the soils horizons.

Only pyrite was identified in the soils from the Dúbrava deposit, which is commonly replaced by secondary Fe(Sb) oxyhydroxides (Fig. 4a). They appear as a massive, entire, often markedly zoned crystals with the high Sb and Fe contents, ranging from 13 to 20.49 wt.% and from 34.98 to

43.45 wt.%, respectively, and the relatively low As content (from 0.61 to 1.49 wt.%). The most abundant products of sulphide oxidation in the Poproč soils are Sb(Fe) and Fe(Sb) oxyhydroxides, probably forming by precipitation from soil pore waters as evidenced by their textures such as grains with obvious zonality and coatings (Fig. 4b). The Sb, As, and Fe contents in these Fe(Sb) oxyhydroxides range between 5.47-23.93 wt.%, 0.44-3.23 wt.%, and 14.62-47.26 wt.%, respectively.

The observed severe contamination of soils at the studied mine sites is the result of several processes such as (i) mechanical redistribution of the solids from waste-rock dumps, (ii) weathering of waste-rock dump materials with the anomalous concentrations of antimony and arsenic, (iii) Sb and As mobilization from the flotation tailings disposed of the impoundments, (iv) occurrence of secondary mineral phases such as Fe, Sb(Fe) and Fe(Sb) oxyhydroxides, and (v) downward transport of dissolved contaminants by waters emanating from the old adits, impoundments and waste-rock dumps.