

Haldové pole Ľubietová-Podlipa ako zdroj environmentálneho rizika a možnosti využitia ílovej frakcie ako prírodného sorbentu ťažkých kovov

PETER ANDRÁŠ^{1,2}, ADAM LICHÝ¹, IVAN KRIŽÁNI² a JANA RUSKOVÁ¹

¹Katedra environmentálneho manažmentu, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40,
974 01 Banská Bystrica

²Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica

Dump-field Ľubietová-Podlipa as a source of environmental risk and possibilities of clay minerals utilization as heavy metal sorbents (Middle Slovakia)

The environmental study at the Ľubietová-Podlipa dump-field presents the results of the heavy metal distribution, depending on the geochemical behaviour of particular elements (mainly on their migration ability). The present natural sorbents are predominantly the clay minerals (illite, muscovite, kaolinite, smectite) and hydrogoethite. The clay minerals are good sorbents of V, Cr, Ti, W, Zr, Nb, Ta and Th and in the case of the hydrogoethite of Cu, Zn, Mo, Mn, Mg ($\pm$ Fe, Cd, Co, Ca). The free sorption capacity was proved in the case of Fe, As, Sb, Ag, Pb, Zn, Mn, Mo, Bi and U. The calculation of the AMD formation potential (neutralization potential, total acidity production, net neutralization potential) is discussed.

Key words: dump-field, heavy metals, technogenous sediments, neutralization potential, clay minerals, sorption

Úvod

Haldové pole Ľubietová-Podlipa (obr. 1) reprezentuje územie zreteľne zmenené historickou exploatáciou Cu rúd najmä od 15. až 16. storočia do konca 19. storočia. Skúmané depónie nie sú prvkovo stabilné a prebiehajú v nich abiotické aj biogénne procesy. Pokles pH v technogénnych sedimentoch spôsobuje uvoľňovanie ťažkých kovov (predovšetkým Cu, Fe, Cd, As, Sb, Pb, Zn, Mn, Ni a Co) z tuhej fázy, kde sa nachádzajú vo forme ťažšie rozpustných minerálov alebo v sorpčnom komplexe, do podzemnej a povrchovej vody. Odolnosť krajinných zložiek proti kontaminácii ťažkými kovmi významne podmieniajú rozličné prírodné sorbenty.

Ako sorbenty na fixáciu kovov možno použiť predovšetkým ílové minerály (a zeolity). Tieto hlinité kremičitany, zväčša kryštalické, s vrstvomitou (resp. reťazcovou) štruktúrou, sú väčšinou nositeľmi stálych negatívnych povrchových nábojov (Kozáč, 1996). Môžu sorbovať kationy Ca(II), Mg(II), K(I), Na(I), Al(III), Mn(II), kationy ťažkých kovov aj niektoré hydroxidy s pozitívnym nábojom [napr. Al(OH)²⁺]. Tieto kationy sa môžu nahradiť inými kationmi (Čurlík, 2003).

Hydrogoethit – FeOOH · H₂O – vzniká v hypergénnych podmienkach oxidáciou rudy obsahujúcej Fe a niektorých mafických horninových minerálov. Hydroxid železitý, ktorý vzniká pri hydrolýze síranu železitého, je hydrosól, ktorý

ľahko koaguluje. Vylúči sa z neho gél, ktorý sa čiastočne dehydratuje a vzniká z neho monohydrát Fe. Hydrogoethit má záporný povrchový náboj a vyznačuje sa veľkým reakčným povrchom. To ho predurčuje na to, aby sa stal vynikajúcim prírodným sorbentom ťažkých kovov.

Metodika práce

Odber vzoriek

Odber vzoriek v oblasti haldového poľa ložiska Ľubietová-Podlipa prebiehal v letných mesiacoch roku 2007. Z povrchu haldového poľa sa odobralo 8 vzoriek technogénnych sedimentov (A-1 až A-11) so zrnitosťou menej ako 1 cm, a to tak, aby reprezentovali 30 cm hlboký horizont a plochu asi 50 x 50 m. Vzorka A-12 reprezentuje referenčnú plochu bez zrudnenia mimo haldového poľa (obr. 2). Každá vzorka mala hmotnosť 30 – 35 kg. Vznikla homogenizáciou 6 – 10 menších vzoriek. Súbor sa doplnil o vzorku horniny bohatej na hydrogoethit (A-17), ktorá vznikla homogenizovaním niekoľkých vzoriek hydrogoethitu z odberových miest A-2, A-3 a A-5.

Príprava ílových minerálov

Monominerálne frakcie ílových minerálov sa získali podľa metodiky, ktorú publikovali Šucha et al. (1991). Rtg.



Obr. 1. Haldové pole Lubietová-Podlipa.

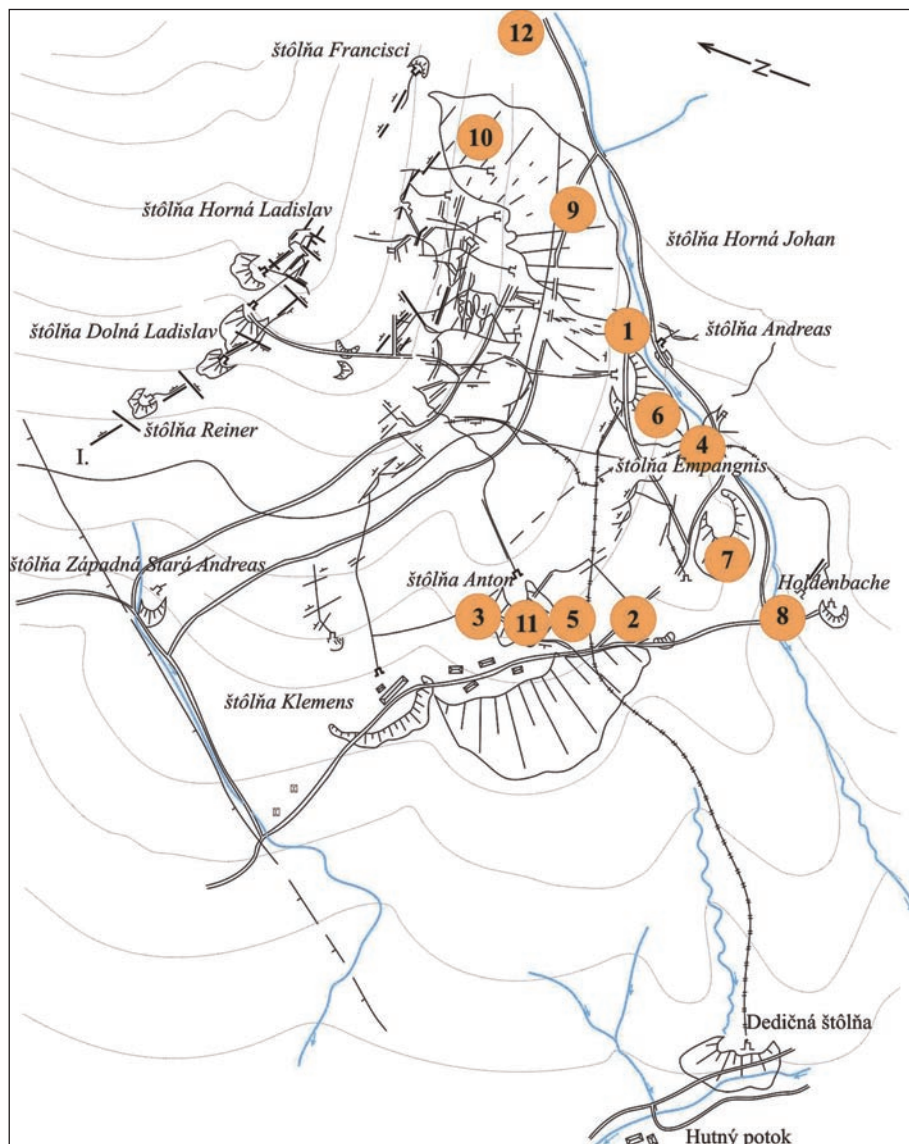
Fig. 1. Dump-field Lubietová-Podlipa.

difrakčná analýza frakcií ílových minerálov sa uskutočnila v laboratóriách Geologického ústavu SAV v Bratislave na rtg. difraktograde Philips.

Aktívne a vymeniteľné pH sedimentov sa stanovilo vo vodnom výluhu a výluhu 1M KCl podľa metodiky, ktorú opísali Lintnerová a Majerčík (2005). Do navážky 10 g vzorky sa pridalo 25 ml destilovanej vody alebo 1M KCl a po dvojhodinovom miešaní vzorky v miešačke sa pH a Eh stanovili pH-metrom.

Stanovenie obsahu ťažkých kovov

Vzorky technogénnych sedimentov (A-1 až A-12), pripravené frakcie ílových minerálov (A-1c až A-11c), ako aj vzorka horniny bohatej na hydrogoethit (vzorka A-17) sa analyzovali na ťažké kovy a celý rad ďalších prvkov. Študovala sa aj sorpčná schopnosť ílových minerálov a hydrogoethitu z danej oblasti. Zmesové frakcie ílových minerálov na prvotné štúdium sorpčných vlastností sa



Obr. 2. Lokalizácia odberu vzoriek (vzorka A-17 vznikla homogenizovaním niekoľkých vzoriek hydrogoethitu z odberových miest A-2, A-3 a A-5).

Fig. 2. Localization of samples (sample A-17 was formed by homogenization of hydrogoethite from sampling sites A-2, A-3 and A-5).

získali modifikovaným postupom. Tento postup v porovnaní s predchádzajúcim postupom je založený na oddelení ílovej frakcie po dispergácii vzorky sedimentu s destilovanou H_2O v odmernom valci (objem 2 dm^3). Vzorka sa nechala usadzovať 41 hodín a 8 minút (výpočet podľa Stokesovho zákona) a potom sa suspenzia obsahujúca ílové častice (frakcie $< 2\text{ }\mu\text{m}$) dekantovala hadičkou do kadičky. Ílové častice sa po filtrácii vysušili pri laboratórnej teplote.

Na štúdium sorpčnej kapacity ílových minerálov sa použila drenážna voda z oblasti haldového poľa Ľubietová-Podlipa, ktorá obsahuje ťažké kovy. Na 20 g vzoriek (A-1c až A-17) sa pridalo 50 cm^3 5-násobne koncentrovanej drenážnej vody. Analýzy sa uskutočnili z navážky 1 g vzoriek (A-1c* až A-17* po 14-dňovej macerácii v drenážnej vode. Vzorky určené na stanovenie Ca, Na, K, Mg, Ti, Al, P, S, Cd, Bi, Co, Ni, As, Sb, Mn, Mo, Rb, Sr, Hf, V, Ba, Li, La, Cr, W, Zr, Ce, Sn, Y, Nb, Ta, Be, Sc, U a Th sa roztavili za použitia prídavku zmesi metaborátu a tetraborátu Li a následne sa rozpustili v zriedenej kyseline dusičnej. Na stanovenie Au, Ag, Fe, Pb, Zn a Cu sa 0,5 g vzorky lúhovalo horúcou lúčavkou kráľovskou. Analýza jednotlivých prvkov sa realizovala metódou ICP – MS v laboratóriách ACME Analytical Laboratories Vancouver Ltd. Kanada.

Výsledné hodnoty stanovení jednotlivých kovov predstavujú priemernú hodnotu z dvoch kontrolných paralelných stanovení.

Uhlík (celkový uhlík – C_{tot} , organický uhlík – C_{org} , a anorganický uhlík – C_{inorg}) sa stanovil v laboratóriách

Geologického ústavu SAV na IR-spektroskopii uhlíka na prístroji Ströhlein C-MAT 5500.

Výsledky

Distribúcia ťažkých kovov v zložkách technogénnych sedimentov

Distribúcia ťažkých kovov v technogénnych sedimentoch haldového poľa je značne nerovnomerná (tab. 1 – 3). Je odrazom ich primárnej koncentrácie v jednotlivých častiach haldového poľa, ako aj geochemických zákonitostí, medzi ktorými je v prvom rade potrebné spomenúť ich migračné schopnosti. Generálne možno rozlíšiť tri skupiny ťažkých kovov: 1. skupina: Fe, Cu, As, Sb, Sn, Co, Ni, Cr, Ag, V, U a Th (obr. 3); 2. skupina: Zn, Bi a Cd (obr. 4); 3. skupina: Pb (obr. 4d).

Maximálna koncentrácia teoreticky extrahovateľných prvkov v haldovom materiáli sa pohybovala v intervale od 2,64 % (tab. 1) v prípade Fe až po $< 0,1\text{ ppm}$ v prípade Cd, Au a Ag. Za významnú je možné považovať koncentráciu Cu ($25 - >10\text{ }\%$), Mn ($34 - 1\,258\text{ ppm}$), As ($7 - 289\text{ ppm}$), Pb ($8,4 - 130\text{ ppm}$), Co ($5,1 - 96,3\text{ ppm}$), Sb ($7,1 - 61,6\text{ ppm}$) a Ni ($7,8 - 62,1\text{ ppm}$).

Celková vytvorená acidita a neutralizačný potenciál

Nepriamym indikátorom oxidácie je hydrogoethit a sadrovec. Oxidáciu sulfidických minerálov indikujú

Tab. 1

ICP-MS analýza technogénnych sedimentov, ílovej frakcie a ílovej frakcie po 14-dňovej macerácii v drenážnej vode
ICP-MS analyses of technogenous sediments, clay fraction and clay fraction after 14-days maceration in drainage water

Prvok Element	Jednotka Unit	A-1	A-1c	A-1c*	A-2	A-2c	Vzorka/Sample		A-3c	A-3c*	A-4	A-4c	A-4c*
							A-2c*	A-3					
Fe	%	1,31	1,45	2,98	1,42	1,46	2,17	1,94	2,14	2,90	2,64	2,47	3,65
Cu	ppm	2 829	1 693	2 345	199	574	472	828	624	857	4 471	3 324	3 112
Pb		28,1	63,8	229,1	130	22,4	27,9	16,0	23,1	37,4	9,6	14,9	37,8
Zn		14	18	95	21	36	62	20	25	47	23	16	27
Cd		$< 0,1$	$< 0,1$	0,2	0,1	0,2	0,1	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	0,3	$< 0,1$	$< 0,1$
Bi		2,8	4,5	14,6	0,2	1,4	1,5	8,5	7,2	12,1	23,7	39,2	90,9
Co		10,4	11,3	18,3	5,9	10,3	6,4	14,0	17,0	11,0	50,0	58,3	32,1
Ni		36,8	36,0	71,8	9,8	12,2	17,0	32,1	28,3	30,4	55,0	42,4	64,4
As		162	258	628	10	19	15	71	110	105	169	237	300
Sb		61,6	60,1	153,2	7,1	9,2	12,6	22,4	24,0	28,0	59,5	79,3	129,8
Mn		34	64	87	212	348	133	252	334	207	420	446	216
Mo		0,5	1,2	2,1	$< 0,1$	0,2	0,2	$< 0,1$	0,4	0,4	0,1	0,3	0,4
Au		$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$
Ag		0,7	0,8	1,7	$< 0,1$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,9	1,4	2,1	4,1
V		29	22	49	39	33	46	57	50	77	52	39	70
Cr		38	9	24	36	17	26	34	21	37	38	15	30
W		0,9	1,0	1,9	1,5	1,0	1,5	1,2	1,3	1,8	1,2	1,1	1,8
Zr		14,7	15,1	30,9	21,8	23,5	30,4	19,9	32,8	41,8	19,2	19,9	31,8
Sn		10,9	11,1	29,4	3,5	2,7	4,4	9,8	7,2	9,5	17,3	12,8	22,7
U		1,3	1,4	3,3	1,4	1,1	1,1	1,7	1,8	1,9	1,6	1,7	2,2
Th		5,8	6,0	9,5	7,6	5,9	2,2	9,1	9,2	5,2	8,3	7,8	5,0

Vysvetlivky k tab. 1 a 2: A-1 až A-12 – technogénne sedimenty; A-1c až A-10c – ílové frakcie; A-1* až A-10* – ílová frakcia po 14-dňovej macerácii v drenážnej vode; A-17 – hornina bohatá na hydrogoethit.

Explanation to Tabs. 1 and 2: A-1 to A-12 – technogenous sediments, A-1c to A-10c – clay fraction; A-1* to A-10* – clay fraction after 14-days maceration in drainage water; A-17 – hydrogoethite rich rock.

Tab. 2

ICP-MS analýza technogénnych sedimentov, ílovej frakcie a ílovej frakcie po 14-dňovej macerácii v drenážnej vode
ICP-MS analyses of technogenous sediments, clay fraction and clay fraction after 14-days maceration in drainage water

Prvok Element	Jednotka Unit	Vzorka/Sample											
		A-5	A-5c	A-5c*	A-6	A-6c	A-6c*	A-7	A-7c	A-7c*	A-8	A-8c	A-8c*
Fe	%	1,71	1,66	1,83	2,06	2,09	3,36	1,32	1,43	2,81	0,91	1,29	0,79
Cu	ppm	3 150	3 001	2 078	4 797	2 503	2 918	756	855	2 026	716	836	837
Pb		16,9	14,8	21,9	15,6	24,6	72,3	16,8	20,2	73,7	6,5	6,3	4,2
Zn		19	18	45	13	14	65	26	33	176	7	14	4
Cd		< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	< 0,1	0,3	< 0,1	0,2	0,7	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Bi		1,7	2,1	3,2	25,4	24,4	51,7	0,9	1,2	3,6	0,5	0,7	0,8
Co		24,4	30,4	29,6	41,8	40,9	32,0	10,2	12,0	15,5	89,9	69,7	104,5
Ni		34,0	34,1	55,4	51,6	45,1	61,7	10,4	10,1	26,0	58,0	66,5	62,5
As		60	64	105	134	224	305	16	17	33	61	52	46
Sb		17,2	16,3	30,3	49,8	56,2	92,3	11,5	7,1	17,4	17,9	20,2	18,9
Mn		570	631	512	198	254	147	372	547	931	1 190	905	1 458
Mo		0,1	0,2	0,2	< 0,1	0,3	0,4	0,2	0,3	0,6	< 0,1	0,3	0,3
Au		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ag		0,1	0,1	0,2	1,0	1,6	3,0	0,2	0,2	0,4	< 0,1	< 0,1	0,1
V		38	30	50	44	34	57	40	39	67	35	69	22
Cr		30	10	22	31	11	23	28	11	35	23	21	7
W		0,9	0,9	2,0	1,2	1,4	2,0	1,5	0,7	1,5	1,4	2,2	1,5
Zr		12,6	15,6	28,4	20,2	23,5	37,1	18,3	22,1	48,9	14,7	43,9	23,1
Sn		4,9	3,3	8,1	14,9	12,9	19,6	4,0	2,6	6,8	3,9	7,1	3,0
U		1,0	1,2	1,4	1,4	1,6	2,2	1,1	1,1	2,3	2,6	2,5	2,1
Th		5,9	5,8	4,0	6,9	6,1	4,1	4,8	5,3	11,8	6,8	5,7	6,7

Tab. 3

ICP-MS analýza technogénnych sedimentov, ílovej frakcie a ílovej frakcie po 14-dňovej macerácii v drenážnej vode
ICP-MS analyses of technogenous sediments, clay fraction and clay fraction after 14-days maceration in drainage water

Prvok Element	Jednotka Unit	Vzorka/Sample												
		A-9	A-9c	A-9c*	A-10	A-10c	A-10c*	A-11	A-11c	A-11c*	A-12	A-17	A-17c	A-17*
Fe	%	1,84	2,14	5,03	1,12	1,66	2,03	2,37	3,02	4,44	1,38	1,72	1,50	13,10
Cu	ppm	5 466	3 112	1 181	390	231	176	>10 000	8 756	7 654	25	>10 000	20 360	23 060
Pb		17,8	23,0	41,0	53,6	60,2	74,1	13,5	24,1	32,6	16,1	8,4	49,0	60,0
Zn		24	25	31	36	40	52	15	17	21	39	59	80	50
Cd		0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,4	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Bi		8,1	10,2	15,4	1,7	2,8	4,1	2,6	3,2	4,7	0,2	7,2	6,0	5,0
Co		96,3	98,2	98,2	7,1	8,3	7,9	84,5	77,5	85,1	5,1	73,4	70,0	83,0
Ni		51,9	48,6	62,7	7,8	6,3	9,7	62,1	59,8	64,1	8,5	51,7	43,0	58,0
As		130	148	234	32	47	76	206	211	243	7	289	260	280
Sb		27,7	36,5	48,3	17,5	27,8	46,9	36,3	38,7	40,2	10,4	43,2	40,0	34,0
Mn		391	444	549	486	549	711	1 258	1 322	1 452	559	1 074	960	1 010
Mo		0,2	0,3	0,5	0,3	0,3	0,4	0,7	0,8	1,7	0,3	2,2	2,0	30,0
Au		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 1	< 0,1	< 0,1	< 1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ag		0,6	0,7	1,3	0,3	0,5	0,9	0,3	0,4	0,6	0,1	0,8	1,0	1,0
V		32	27	41	22	20	53	29	25	31	31	15	16	15
Cr		11,8	8,7	9,9	12,5	7,5	9,6	9,4	7,4	7,7	18,9	7	8	8
W		1,1	1,5	2,0	0,9	1,1	1,8	1,1	1,1	1,2	1,2	0,4	0,4	0,5
Zr		19,2	24,4	28,6	18,7	19,9	23,7	14,2	14,7	15,0	36,7	7,7	9,0	9,0
Sn		12,1	10,2	15,8	4,1	3,7	4,8	9,1	9,2	9,2	1,7	8,8	4,0	9,0
U		2,1	2,3	2,7	1,1	1,2	1,3	1,5	1,6	1,7	2,2	2,3	2,0	1,0
Th		8,8	8,1	7,2	6,4	5,4	4,7	7,1	6,8	6,5	7,7	2,5	2,0	2,0

aj povlaky sekundárnych oxidov (obr. 5) a uhličitánov Cu (obr. 6). Najmenej zoxidované sú na haldovom poli jemnozrnné pelitické materiály. Priamym indikátorom oxidačných procesov je pH.

Na stanovenie celkovej tvorby acidity (AP) a neutralizačného potenciálu (NP) je potrebné poznať Eh a pH (vo výluhu H₂O a vo výluhu 1M KCl) sedimentov, obsah síry a uhlíka. Hodnoty pH vo výluhoch v destilovanej vode

kolíšu obvykle okolo 5,3. pH < 5 indikuje, že vzorka je potenciálne acidná („*net acidity*“), kým hodnoty namerané v karbonátoch oscilujú spravidla medzi 8 – 10. Hodnoty väčšie ako 10 možno považovať za alkalické (Sobek et al., 1978).

Hodnoty pH v sedimentoch, stanovené vo výluhu destilovanou vodou na haldovom poli Ľubietová-Podlipa, kolíšu v rozmedzí 4,21 – 7,93 (tab. 4). Je zaujímavé, že

Tab. 4
Charakteristiky vzoriek technogénnych sedimentov z haldového poľa
Characteristics of the samples of technogenous sediments from the dump-field

Vzorka	H ₂ O		1M KCl		%							
Sample	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	S _{tot.}	S _{SO₄}	S _s	C _{tot.}	C _{org.}	C _{inorg.}	CO ₂	CaCO ₃
A-1	5,14	77	4,61	109	0,25	0,10	0,15	0,74	0,20	0,54	1,97	4,48
A-2	5,89	34	5,40	63	0,02	0,01	0,01	0,86	0,38	0,48	1,75	3,99
A-3	4,87	94	4,21	131	0,10	0,03	0,07	0,62	0,34	0,28	1,02	2,32
A-4	5,46	59	5,33	66	0,33	0,13	0,01	0,34	0,26	0,08	0,29	0,66
A-5	5,77	42	5,37	64	0,05	0,01	0,05	0,78	0,35	0,43	1,57	3,57
A-6	5,17	74	5,06	83	0,42	0,15	0,27	0,40	0,27	0,13	0,47	1,08
A-7	7,93	-84	7,34	-58	0,03	0,02	0,01	1,63	0,10	1,53	5,61	12,71
A-8	5,42	36	5,22	42	0,01	0,01	0,01	0,45	0,13	0,32	1,17	2,66
A-9	5,03	83	5,01	85	0,03	0,03	0,01	0,40	0,37	tr.	tr.	tr.
A-10	5,25	71	5,14	78	0,04	0,02	0,02	0,48	0,46	tr.	tr.	tr.
A-11	6,11	22	5,95	30	0,11	0,04	0,07	4,31	4,18	0,13	0,47	1,08
A-12	4,21	133	3,47	173	0,02	0,01	0,02	4,05	4,03	tr.	tr.	tr.

najnižšia hodnota pH bola nameraná v oblasti referenčnej plochy. Je to spôsobené pravdepodobne tým, že napriek neprítomnosti sulfidov tu niet žiadnych karbonátov; obsah uhlíka je veľmi nízky (C_{tot.} 0,40 %, C_{org.} 0,37 % a koncentrácia anorganického uhlíka C_{inorg.} je pod medzou stanoviteľnosti; tab. 4). Najvyšší obsah uhlíka sa zistil vo vzorke A-7 (C_{tot.} 1,63 %; prepočítané na CaCO₃ až 12,71 %).

Vzorky obsahujú 0,01 – 0,42 % celkovej síry (tab. 4). Najvyššie hodnoty obsahu celkovej síry sa zistili vo vzorke A-6 v halde štôlne Empfängnis, kde má nad síranovou sírou prevahu sírniková síra (S_s 0,27 vs. S_{SO₄} 0,15 %). Sírnikovej síry je vo väčšine vzoriek viac ako síranovej síry. Svedčí to o pomerne vysokom obsahu ešte nezoxidovaných primárnych sulfidov (obr. 7). Ako uvádzajú Sobek et al. (1978) a Lintnerová a Majerčík (2005), hodnotu AP (celkovú tvorbu acidity) možno vypočítať vynásobením percentuálneho obsahu celkovej (prípadne sírnikovej) síry koeficientom 31,25, odvodeným z neutralizačnej rovnice:



Tento údaj zodpovedá množstvu kyseliny, ktorú potenciálne môže materiál depónie vyprodukovať. Na lokalite Ľubietová-Podlipa sa AP pohybuje v rozmedzí 0,312 5 – 13,125 (v priemere 3,7; tab. 5). Najvyššia hodnota AP sa zistila v halde štôlne Empfängnis a najnižšia v malej haldičke štôlne Holdenbachen na úpätí zalesneného svahu Zelenej doliny (obr. 2).

Na stanovenie rizika, ktoré spôsobuje tvorba acidity, je potrebné poznať aj neutralizačný potenciál (NP). Ten udáva, aký je obsah neutralizačných látok v depónii, ktoré sú schopné neutralizovať aciditu produkovanú materiálom skládky. Distribúcia hodnôt neutralizačného potenciálu na haldovom poli Podlipa je v jednotlivých častiach depónie pomerne rozdielna (0 – 127,1, v priemere 27,1; tab. 5) a viac-menej v negatívnej korelácii vo vzťahu k potenciálnej tvorbe acidity (AP). Napríklad najvyššej hodnote AP 13,125 (vo vzorke A-6, kde bol stanovený najvyšší obsah celkovej síry S_{tot.} 0,42 % aj sírnikovej síry S_s 0,27 %; tab. 4)

zodpovedá hodnota NP 10,8, kým najnižšej AP 0,312 5 (vzorka A-8) zodpovedá NP 26,6. Vyšší NP, 127,1, je len vo vzorke A-7 (tab. 5), kde bol stanovený najvyšší obsah C_{tot.} (po prepočítaní to zodpovedá 12,71 kg · t⁻¹ CaCO₃; tab. 4).

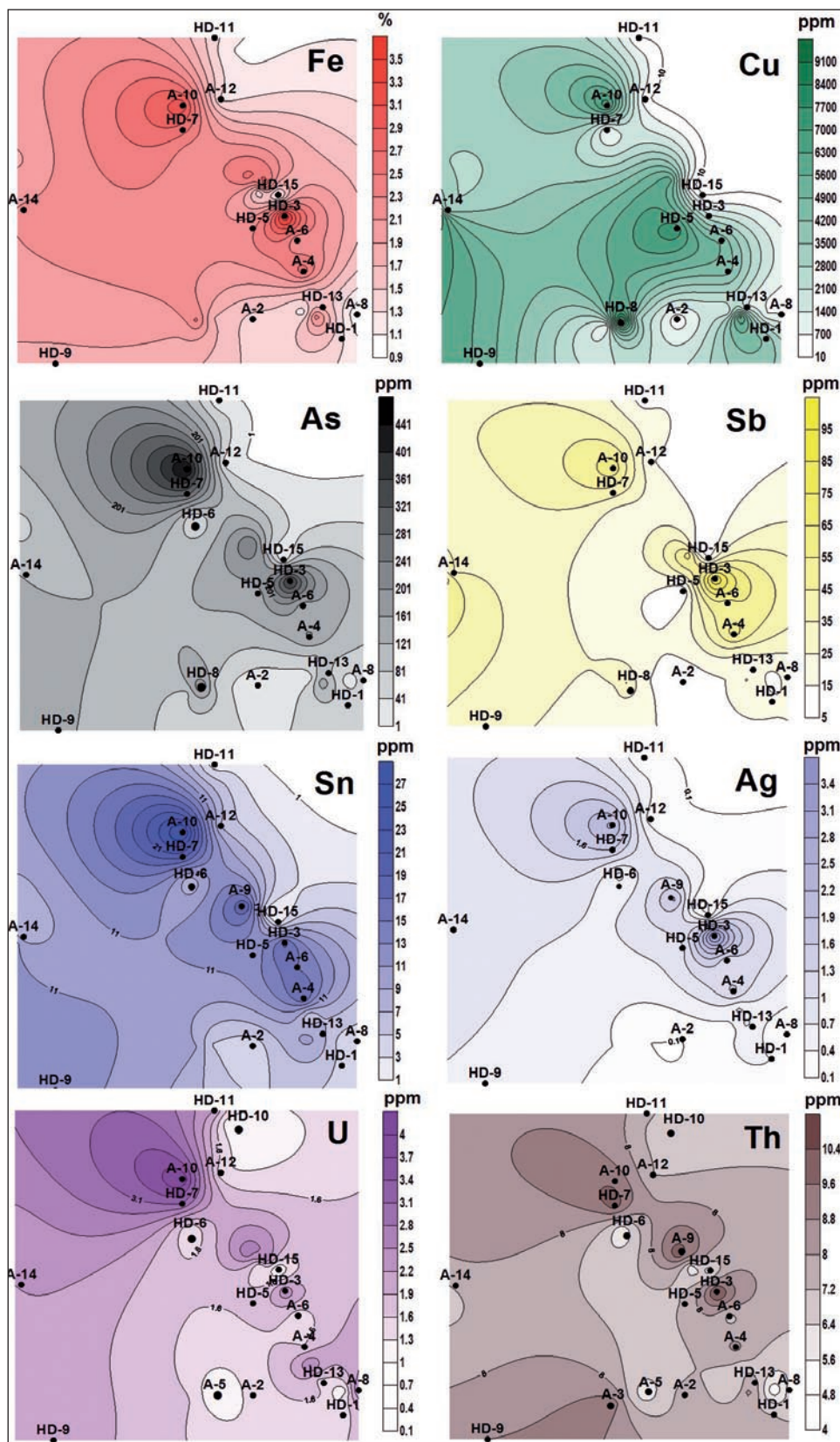
Čistý neutralizačný potenciál (NNP) zodpovedá množstvu neutralizačnej látky (zvyčajne n · kg CaCO₃ na 1 tonu materiálu), ktoré je potrebné pridať na neutralizáciu acidity produkovanej depóniou (NNP = NP – AP). Hodnoty NPP na haldovom poli Podlipa sú uvedené v tab. 5. Ukazujú, že na neutralizáciu banskej hlušiny by bolo potrebné pridať toľko neutralizačného činidla, ktoré zodpovedá v priemere 23,5 kg CaCO₃ na 1 tonu haldového materiálu. O riziku vzniku kyslej banskej vody (AMD) najlepšie vypovedá pomer NP : AP. Ak je blízky hodnote 1, riziko tvorby AMD je vysoké. Ak je tento pomer rovný alebo väčší ako 3, riziko tvorby AMD je zanedbateľné (Lintnerová a Majerčík, 2005).

Ak vychádzame z priemernej hodnoty pomeru NP : AP, ktorá je na haldovom poli Podlipa 7,4 (tab. 5), potom môžeme riziko tvorby AMD považovať za vylúčené. Túto vysokú hodnotu pomeru NP : AP však spôsobujú len údaje z haldy štôlne Empfängnis, kde je tento pomer 135,6. Keby sme zo súboru túto extrémnu hodnotu vylúčili, pomer NP : AP by sa zmenil na 1,72. To zodpovedá nízkemu riziku vzniku AMD.

Prírodné sorbenty

Procesy zvetrávania vysokoreaktívnych minerálov v prevažne kyslom horninovom prostredí mobilizujú ťažké kovy a početné ďalšie prvky. Tým kontaminujú zložky krajinného prostredia. Kvôli účinnej remediácii krajiny sa pristúpilo k štúdiu možnosti využitia prírodných sorbentov. Najdôležitejšie potenciálne prírodné sorbenty v danej oblasti predstavuje skupina ílových minerálov a hydrogoethit, ktoré vznikajú pri zvetrávaní hornín.

Výskum potvrdil, že ílové minerály reprezentuje zmes illitu a muskovitu, kaolinitu, minerály skupiny smektitu a skupiny chloritu. Vo všetkých vzorkách sú dominantné ílové minerály illit a muskovit. Druhý najrozšírenejší ílový minerál je smektit.



Obr. 3. Plošná distribúcia Fe, Cu, As, Sb, Sn, Ag, U a Th na haldovom poli Lubietová-Podlipa.

Fig. 3. Planar distribution of Fe, Cu, As, Sb, Sn, Ag, U and Th at Lubietová-Podlipa dump-field.

Ílové minerály a hydrogoethit vytvárajú na lokalite prirodzenú geochemickú bariéru. Jej podstata spočíva vo vytvorení prostredia, v ktorom nastáva precipitácia kovov do stabilných väzieb.

Sorpcia ťažkých kovov na ílové minerály a hydrogoethit

S cieľom študovať sorpciu ťažkých kovov z technogénnych sedimentov haldy na ílové minerály a hydrogoethit, ako aj existenciu voľnej sorpčnej kapacity týchto prírodných sorbentov sa analyzovala najprv vzorka technogénneho sedimentu, následne ílová frakcia z tejto vzorky a ílová frakcia po 14-dňovej macerácii ílu v drenážnej vode spod haldy Empfängnis. Drenážna voda sa pred realizáciou pokusu macerácie zahustila odparením z objemu 5 000 ml na 1 000 ml. Analýza tejto vody je uvedená v tab. 6.

Štúdium sorpcie ťažkých kovov z technogénnych sedimentov haldy na ílové minerály a hydrogoethit, ako aj existencie voľnej sorpčnej kapacity týchto prírodných sorbentov je pomerne komplikovaná úloha. V súčasnosti autori nedisponujú údajmi, ktoré by umožnili kvantitatívne vyjadriť výmennú sorpčnú kapacitu sledovaných sorbentov v zmysle STN 721076. Umožňujú však zistiť, či sorbenty z haldového poľa disponujú voľnou sorpčnou kapacitou. Pokiaľ sledujeme tieto závislosti v jednotlivých vzorkách, dostaneme pomerne komplikovaný obraz, ktorý je ťažké jednoznačne interpretovať. Väčšiu výpovednú hodnotu má komplexné zhodnotenie výsledkov postupom, pri ktorom

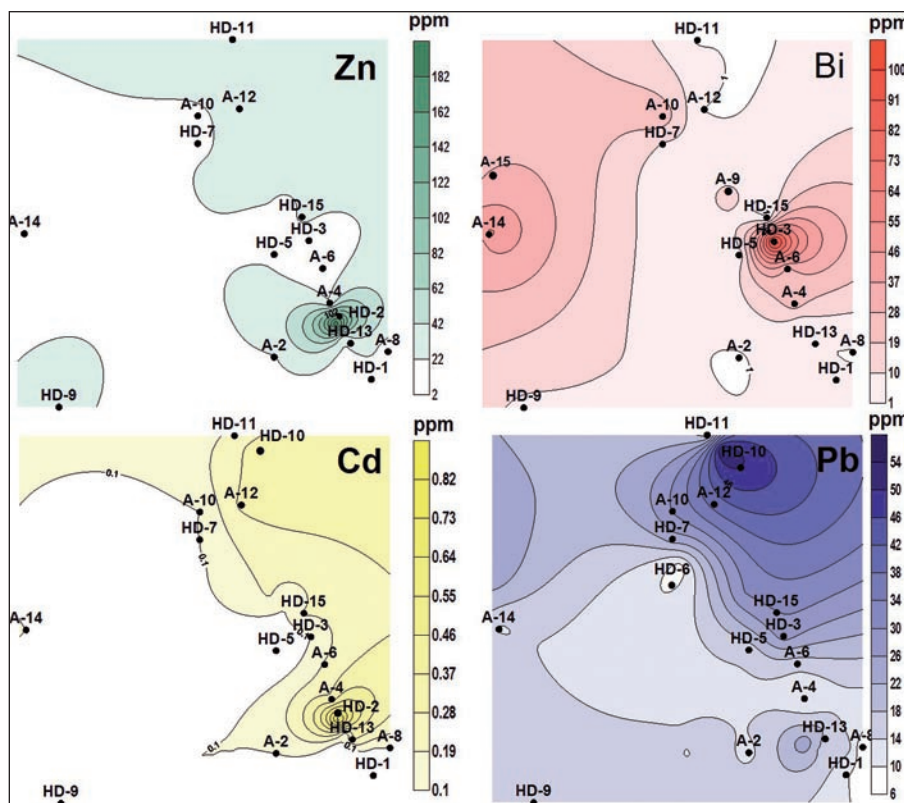
sa hodnoty koncentrácie jednotlivých prvkov vo všetkých vzorkách technogénneho sedimentu, ílovej frakcie a v ílovej frakcii po macerácii (tab. 1 – 3) sčítajú. Takto získané sumárne hodnoty umožňujú lepšie porozumieť skúmaným procesom a tendenciám.

Ílové minerály v porovnaní s hydrogoethitom sú schopné sorbovať na svoj povrch najmä V, Cr, W, Zr a Th. Na hydrogoethit sa prednostne viažu nasledujúce prvky:

Tab. 5

Hodnoty celkovej vytvorenej acidity (AP), neutralizačného potenciálu (NP) a čistého neutralizačného potenciálu (NNP)
Values of total acidity production (AP), neutralization potential (NP) and net neutralization potential (NNP)

Vzorka Sample	AP	NP	NNP	NP : AP
A-1	7,81	44,8	37,0	5,7
A-2	0,62	39,9	39,3	63,8
A-3	3,12	23,2	20,1	7,4
A-4	10,31	6,6	-3,7	0,6
A-5	1,56	35,7	34,1	22,8
A-6	13,12	10,8	-2,3	0,8
A-7	0,93	127,1	126,2	135,6
A-8	0,31	26,6	26,3	85,1
A-9	0,93	0	-0,9	0,0
A-10	1,25	0	-1,3	0,0
A-11	3,43	10,8	7,4	3,1
A-12	0,62	0	-0,6	0,0
Priemer Mean	3,7	27,1	23,5	7,4



Obr. 4. Plošná distribúcia Zn, Bi, Cd a Pb na haldovom poli Ľubietová-Podlipa.

Fig. 4. Planar distribution of Zn, Bi, Cd and Pb at Ľubietová-Podlipa dump-field.

Cu, Zn, Mo, Mn a Mg ($\pm$ Fe, Cd a Co). V prípade Sb, Bi, Sn, Pb, Ag, Ni, As a U sa nepreukázali žiadne trendy prednostnej sorpcie na ílové minerály alebo na hydrogoethitizovanú horninu (tab. 1 – 3).

V prípade ťažkých kovov – Fe, As, Sb, Ag, Pb, Zn, Mn, Mo, Bi a U – sa okrem tendencie ich sorpcie na ílovú frakciu prejavila aj voľná sorpčná kapacita ílovej frakcie. Opačný trend – nižší obsah ťažkých kovov v ílovej frakcii ako v sedimente a vyplavovanie kovov pri macerácii – sa preukázal pri Th a Cu (obr. 8). Co preukázal mierny nárast obsahu v ílovej frakcii, ale voľná sorpčná kapacita ílov sa nepreukázala. Správanie Cd, Ni, Co, V a Cr je komplikované (obr. 9).

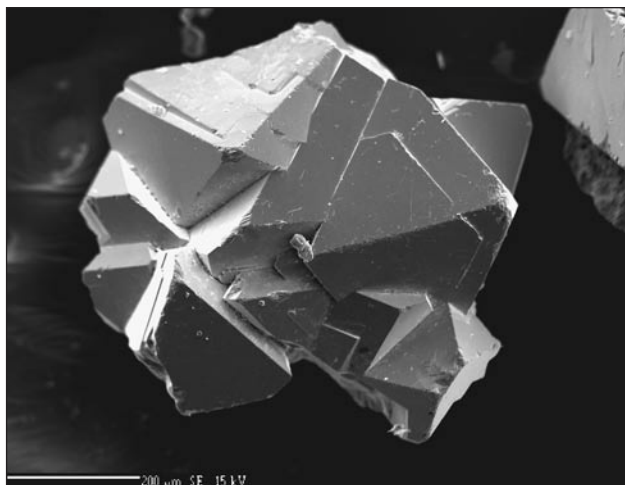
Cd, Ni a V sa prednostne viažu v sedimentoch, nižší obsah Cd, Ni a V je v ílovej frakcii. Tá však mala v procese

macerácie vo vode obsahujúcej ťažké kovy tendenciu sorbovať Cd, Ni a V na svoj povrch. Pravdepodobne je to dané tým, že väčšina kadmia, niklu a vanádu sa viaže v pevnej fáze a len ťažko prechádza do roztoku. V prírodnom procese zvetrávania sú autochtónne ílové minerály málo nasaturované vanádom. Rovnaký trend sa prejavil pri Cd, Ni, V a Co aj pri hydrogoethite. Situácia v prípade Cr je veľmi podobná. Rozdiel je v tom, že kým pri vanáde presiahli hodnoty koncentrácie kovu v macerovanom íle v pôvodnom sedimente, v prípade Cr sa potvrdila najvyššia koncentrácia v pôvodnom sedimente.

Spomedzi všetkých skúmaných ťažkých kovov sa najkomplikovanejšie prejavil kobalt.

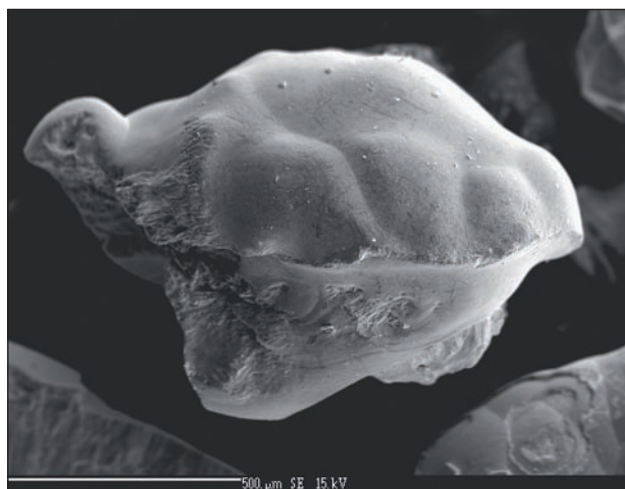
Trojuholníkový diagram (obr. 10) vyjadruje pomerne zastúpenie sledovaných prvkov. Je vypočítané zo súm ich priemerného obsahu vo vzorkách haldového materiálu (A), ílovej frakcie haldového materiálu (Ac) a ílovej frakcie po 14-dňovej macerácii v drenážnej vode z haldového poľa obsahujúcej ťažké kovy (Ac*) po prepočítaní sumárneho obsahu každého prvku na 100 %. Takmer v ťažisku diagramu leží projekčný bod kobaltu a veľmi blízko neho Mn a Th. Z toho vyplýva, že podiely týchto prvkov sú takmer zhodné v každom z porovnávaných médií (A, Ac, A*). Prevažná väčšina projekčných bodov sledovaných prvkov sa sústreďuje v poli ohraničenom spojniciami: ťažisko – A 33,3, Ac* 66,6. Pri prvkoch tejto skupiny s klesajúcimi podielmi priemerného obsahu v médiách A a Ac stúpajú podiely pripadajúce na médium Ac v smere od U po Zn a Pb. Projekčné body Cu, W a Cr ležia okolo spojnice ťažiska s A 66,6 v rozsahu ± 2 %. Podiely ich priemerného obsahu v médiách A aj Ac pritom klesajú od Cu po Cr. Pozícia projekčného bodu Bi je výnimočná tým, že pri nízkom podiele v médiu A a strednom podiele v médiu Ac jeho podiel v médiu Ac* je zhodný so Zr, Sb a Sn.

Najvyšší obsah Th sa zistil v sedimentoch a v pôde. V ílovej frakcii bola koncentrácia Th nižšia ako v sedimente a po macerácii sa vyplavoval z ílových minerálov. Tento



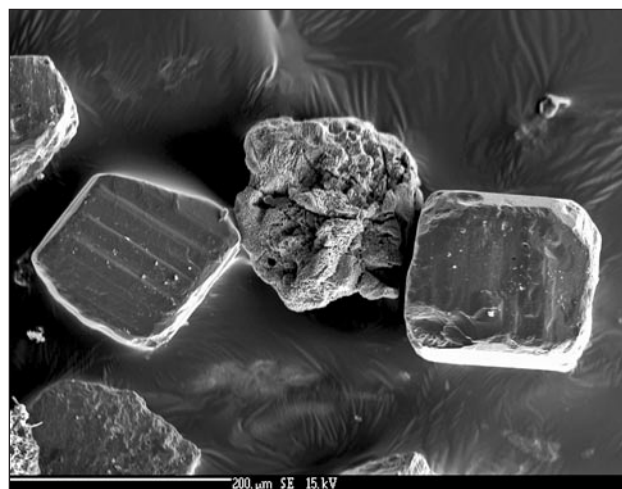
Obr. 5. Neidentifikovaný Cu-oxidický minerál zo sedimentu haldového poľa (vzorka A-6).

Fig. 5. Not identified Cu-oxide from the sediment of the dump-field (sample A-6).



Obr. 6. Malachitová konkrécia zo sedimentu haldového poľa (vzorka A-6).

Fig. 6. Malachite grain from the sediment of the dump-field (sample A-6).



Obr. 7. Idiomorfne zrná pyritu a rýdzej medi (uprostred) zo sedimentu haldového poľa (vzorka A-9).

Fig. 7. Euhedral pyrite grains and native copper (in the middle) from the sediment of the dump-field (sample A-9).

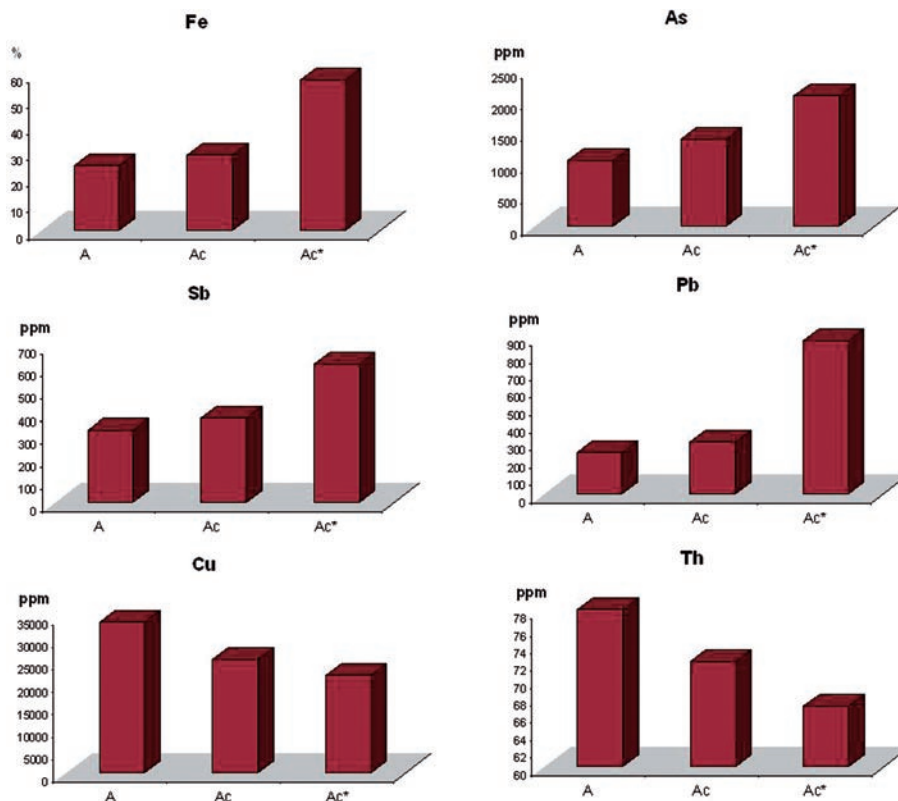
trend je pozoruhodný predovšetkým preto, lebo U sa vo všeobecnosti považuje za mobilnejší ako Th. Tento trend sa prejavil aj na ložisku Ľubietová pri štúdiu vzťahu pôda/rastlina. V pôdach bol obsah Th obvykle o rád vyšší ako obsah U, kým v rastlinných pletivách bol v dôsledku vyššej migračnej schopnosti U pomer Th/U viac-menej 1 : 1.

Diskusia

Distribúcia ťažkých kovov na haldovom poli je odrazom ich geochemických vlastností: obsahu, rozpustnosti, migračného potenciálu a sorpčných vlastností. Nedostatok karbonátov (ako hlavného prírodného neutralizačného

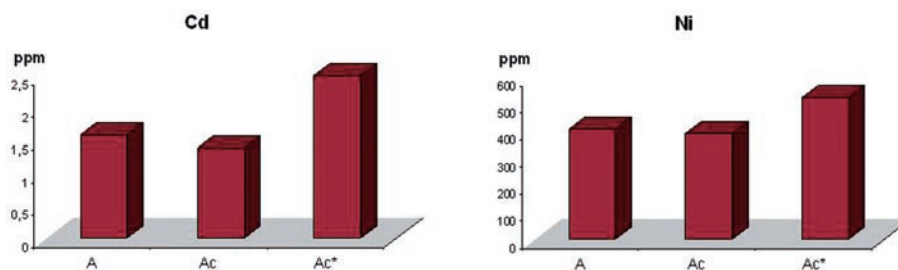
Obr. 8. Sumárny obsah Fe, As, Sb, Pb, Cu a Th: **A** – v technogénnych sedimentoch, **Ac** – v ílovej frakcii, **Ac*** – v ílovej frakcii po jej 14-dňovej macerácii vo vode obsahujúcej ťažké kovy.

Fig. 8. Total contents of Fe, As, Sb, Pb, Cu and Th: **A** – in technogenous sediments, **Ac** – in clay fraction, **Ac*** – in clay fraction after 14-days maceration in drainage water containing heavy metals.



Obr. 9. Sumárny obsah Cd a Ni: **A** – v technogénnych sedimentoch, **Ac** – v ílovej frakcii, **Ac*** – v ílovej frakcii po jej 14-dňovej macerácii vo vode obsahujúcej ťažké kovy.

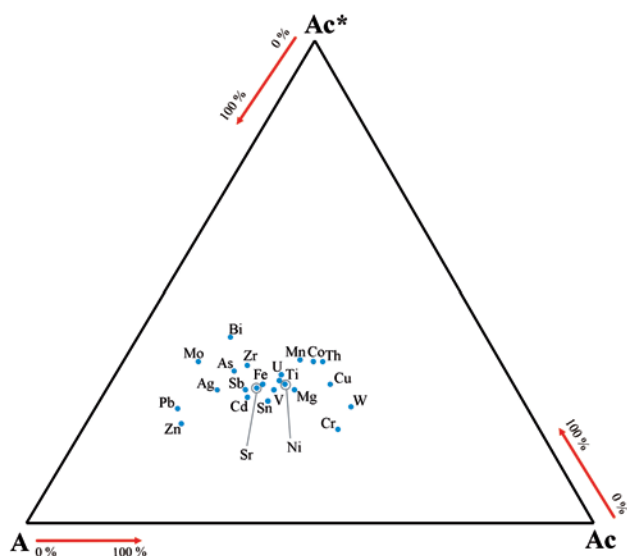
Fig. 9. Total contents of Cd and Ni: **A** – in technogenous sediments, **Ac** – in clay fraction, **Ac*** – in clay fraction after 14-days maceration in drainage water containing heavy metals.



Tab. 6
ICP-MS analýza drenážnej vody použitej na 14-dňovú maceráciu ílovej zložky
ICP-MS analysis of drainage water used for 14-days maceration of clay fraction

Vzorka Sample	Fe	Cu	Pb	Zn	Cd	Bi	Co	Ni	As	Sb	Mn	Mo	Ag	Cr	Sn
V-1	486	9 864	12,4	189	0,25	2,11	44,2	23,1	14,8	8,43	52	0,2	0,1	8,2	0,2

Poznámka: Koncentrácia Au, Ag, V, W, Zr, Sn, U a Th je pod medzou stanovitelnosti.
Notice: Au, Ag, V, W, Zr, Sn, U and Th concentrations were below the detection limit.



Obr. 10. Trojuholníkový diagram obsahu jednotlivých ťažkých kovov v technogénom sedimente (A), v ílovej frakcii (Ac) a v ílovej frakcii po 14-dňovej macerácii v drenážnej vode s vysokým obsahom ťažkých kovov (A).

Fig. 10. Triangle shaped plot of heavy metal contents in technogenous sediment (A), in fraction of clay minerals (Ac) and in clay minerals after 14-days maceration in drainage water with the high contents of heavy metals.

činidla) spôsobuje, že z 12 študovaných vzoriek zodpovedajúcich priemerným vzorkám z 12 častí haldového poľa v piatich sú hodnoty NPP záporné (neutralizačné látky úplne chýbajú) a dve hodnoty (zo vzoriek A-3 a A-11) sú veľmi nízke (7,4 a 20,1; tab. 5). Hodnoty NPP od –20 do 20 ($\text{kg CaCO}_3 \cdot \text{t}^{-1}$ haldového materiálu) z hľadiska potenciálnej tvorby kyslých látok v zmysle metodiky US EPA (in Lintnerová a Majerčík, 2005) možno označiť za „rozsah neistoty“, pretože nemožno jednoznačne určiť, či sa AMD bude tvoriť, alebo nebude. Napriek tomu celkový výsledok štúdia nasvedčuje tomu, že na lokalite Ľubietová-Podlipa je pomerne vysoký stupeň pravdepodobnosti, že tvorba AMD v budúcnosti nenastane.

Mobilitu väčšiny ťažkých kovov v prírode determinuje predovšetkým ich schopnosť sorpcie do prírodných sorbentov. Medzi nimi majú dominantné postavenie predovšetkým ílové minerály (Missana et al., 2008). Podľa mechanizmu sorpcie možno rozlíšiť niekoľko typov: a) mechanickú sorpciu, b) fyzikálnu adsorpciu podmienenú povrchovým napätím na fázovom rozhraní, c) fyzikálno-chemickú výmennú sorpciu, ktorá sa uskutocňuje výmenou iónov, d) chemickú adsorpciu, pri ktorej nastáva pútanie aniónov a tie vytvárajú precipitáty, e) bioakumuláciu – napríklad prijímanie biogénnych prvkov koreňovým systémom rastlín a mikroorganizmami (Chmielewska a Lesný, 1995; Lischke a Frank, 1988). Pri ílových mineráloch je dominantným procesom iónová výmena medzi roztokom a tuhou fázou, ale čiastočne aj fyzikálny proces adsorpcie (Kozáč, 1996).

Pri väčšine ťažkých kovov sa kaolinit osvedčil ako vynikajúci sorbent (Wahba a Zaghloul, 2007). Cu, Pb, Zn

a Cd sa viažu prednostne na smektit, no Pb aj na illit (Rybička et al., 1995). Illit a smektit v prípade Pb a Cu sa vyznačujú výbornou sorpčnou schopnosťou. Zn, Ni a Cd sa sorbujú na povrch illitu a smektitu v menšej miere. Mg, Fe a Al sa na ílové minerály sorbuje podstatne lepšie pri vyššom pH. Spôsobuje to absencia voľných iónov H^+ a zvyšovanie negatívneho náboja na povrchu ílových minerálov (Kishk a Hassan, 1973). Hodnota $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ technogénnych sedimentov na lokalite Podlipa kolíše v rozmedzí 4,21 až 7,93 ($\text{pH}_{(\text{KCl})}$ 4,00 – 7,34). Možno konštatovať, že podmienky na sorpciu Cu, Pb, Zn a Cd na ílové minerály síce nie sú najlepšie, ale ani úplne neúčinné.

Z hľadiska environmentálneho rizika sú podľa Andráša et al. (2008) na študovanej lokalite najrizikovejšie ťažké kovy – Cu, As a Sb.

Hlavným zdrojom Cu na haldovom poli sú tetraedrit, chalkopyrit a sekundárne minerály medi (libethenit, brochantit, langit, malachit, azurit a pseudomalachit). Cu uvoľnená pri zvetrávaní do roztokov kontamínuje celú miestnu hydrosféru. Andráš et al. (2007) opísali na lokalite cementačný proces, pri ktorom Cu precipituje na oxidoch Fe (hydrogoethite) a na železe. V prírodných vodách sa z rozpustných foriem Cu vyskytuje hydratovaný ión $\text{Cu}(\text{II})$, uhličitanové komplexy $[\text{CuCO}_3(\text{aq})]^0$, $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ a hydrokomplexy $[\text{CuOH}]$, $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$, $[\text{Cu}(\text{OH})]^{3-}$ a $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ (Pitter, 1990).

Sorpcia Cu na povrch ílových minerálov výrazne závisí od pH. V prípade nedostatku karbonátov (ako je to aj na lokalite Ľubietová-Podlipa) podľa Suna et al. (1997) pri procese sorpcie vznikajú komplexné zlúčeniny $\equiv\text{SOCu}^+$, $\equiv\text{SOCuOH}$ a $\equiv\text{SOCu}_2(\text{OH})_2^+$, menej aj $\equiv\text{Cu}(\text{OH})_2$ a $\equiv\text{SOCu}_2(\text{OH})_3$ precipitátov.

Hlavný zdroj As na lokalite Ľubietová je tetraedrit. Pri zvetrávaní arzenové rudné minerály ľahko oxidujú, pričom arzén prechádza z foriem s nižším mocenstvom na $\text{As}(\text{V})$, tvoriac zlúčeniny kyseliny arzeničnej (Lin a Puls, 2000). Tá je rozpustná vo vode, ale len zriedka môže migrovať na väčšiu vzdialenosť, pretože rýchlo reaguje s kationmi ťažkých kovov a arzén sa viaže vo forme rozličných arzeničnanov. As vo vode vystupuje najčastejšie vo forme H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} a HAsO_2^0 (Greenwood a Earnshaw, 1990). $\text{As}(\text{III})$ je v oxidačnej zóne zvetrávania omnoho mobilnejší ako $\text{As}(\text{V})$ (Manning a Goldberg, 1997).

V hypergénnych podmienkach haldového poľa Ľubietová-Podlipa výrazne prevláda $\text{As}(\text{V})$ (Andraš et al., 2008). Sorpčná kapacita ílových minerálov, hydrogoethitu a oxyhydroxidov Fe, vo vzťahu k As je veľmi vysoká (až $76 \text{ mg As} \cdot \text{g}^{-1}$ v oxyhydroxidoch Fe pri pH 5). Sorpcia As závisí od pH, času, koncentrácie As v roztoku a teploty (Mohapatra et al., 2007). Najintenzívnejšia sorpcia nastáva pri pH 4 (García-Sánchez et al., 2002; Lombi et al., 2000). Podľa Mohapatra et al. (2007) je spomedzi ílových minerálov prítomných na haldovom poli Ľubietová-Podlipa najlepším sorbentom $\text{As}(\text{V})$ kaolinit. 25 – 35-násobne lepšie sorpčné vlastnosti vykazujú halloyzit a chlority. Menej toxický $\text{As}(\text{V})$ sa vo vzťahu k toxickému $\text{As}(\text{III})$ sorbuje na ílové minerály omnoho ľahšie a vo väčšom množstve. $\text{As}(\text{III})$ sa pri tomto procese oxiduje na $\text{As}(\text{V})$. Redukčný proces sa pri štúdiu sorpcie As nepotvrdil (Lin a Puls, 2000).

Väčšina Sb pochádza z tetraedritu. Sb(III) aj Sb(V) existujú v prírodných podmienkach v rozpustných formách: Sb(V) ako $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ a Sb(III) vo forme $\text{Sb}(\text{OH})_3$ (Filella et al., 2002). Hydrogoethit a hydroxidy Fe sú dôležité sorbenty Sb. Sb(III) aj Sb(V) vytvárajú na povrchu hydrogoethitu a hydroxidov Fe komplexné zlúčeniny. Sb(III) sa najlepšie sorbuje pri pH 3 – 12, kým maximálna sorpcia Sb(V) nastáva pri pH < 7. Na povrchu hydrogoethitu a hydroxidov Fe môže najmä v rozmedzí pH 3 – 5,9 v priebehu niekoľkých dní nastávať oxidácia Sb(III). Pri pH ~ 9 sa mobilizuje a uvoľňuje do roztoku, pri pH < 7 zostáva viazaný na povrchu oxidov Fe (Leus et al., 2006).

Z rozpustných foriem olova v prírode prevažujú Pb(II) a $[\text{PbCO}_3(\text{aq})]^0$, ktorý môže byť v širokom rozmedzí pH dominantnou formou výskytu. V alkalicknej oblasti sa môžu tvoriť vo väčšej koncentrácii aj komplexy $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$ a $[\text{PbOH}]^+$ (Pitter, 1990). V pôde je Pb najčastejšie v pevnej fáze vo forme PbCO_3 a PbSO_4 , pričom humínové látky spôsobujú jeho imobilizáciu (Beneš a Pabianová, 1987). Pb vykazuje afinitu k tvorbe komplexov s nerozpustnými humínovými látkami. V dôsledku toho sa fixuje vo vrchnej humusovej vrstve. Cu a Pb v porovnaní so Zn bývajú sorbované na povrch ílových minerálov omnoho pevnejšie (Sipos et al., 2008).

Rozpustné Cd sa vo vode vyskytuje ako jednoduchý hydratovaný ión Cd(II), vo forme anorganických komplexov $[\text{CdOH}]^+$, $[\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$, $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{CdCO}_3(\text{aq})]^0$, $[\text{Cd}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{CdSO}_4]^0$ a vo forme organických komplexov s rôznymi organickými ligandmi (Pitter, 1990). Sorpcia Cd na ílové minerály sa vo všeobecnosti zvyšuje so vzrastajúcim pH (Hayashi a Liu, 2008). Percento sorbovaného Cd(II) na ílové minerály výrazne vzrastá pri pH 6,5 až 9,0, pričom na illit sa sorbuje intenzívnejšie ako na kaolinit (Reid a McDuffie, 2005).

Záver

Distribúcia ťažkých kovov v horninách a rudninách haldového poľa Ľubietová-Podlipa je nerovnomerná. Zodpovedá pôvodnej koncentrácii kovov v technogénnom sedimente, ako aj ich migračným a sorpčným vlastnostiam.

Oxidáciu sulfidických minerálov na ložisku indikovanú povlakmi sekundárnych minerálov Cu (uhlčitanov a oxidov) potvrdzujú aj zistené hodnoty pH vo výluhoch z technogénnych sedimentov. Pomerne vysoký obsah celkovej aj sírnikovej síry svedčí o značnom obsahu ešte nezoxidovaných primárnych sulfidov. Priemerný potenciál celkovej tvorby acidity (AP = 3,7) zodpovedá čistému neutralizačnému potenciálu (NNP) 23,5 kg CaCO_3 na 1 tonu haldového materiálu.

Rtg. difrakčná analýza potvrdila, že spomedzi prírodných sorbentov prevažujú na lokalite illit, muskovit a minerály zo skupiny smektitov, menej kaolinit a minerály zo skupiny chloritu. Hydrogoethit je pomerne zriedkavý. Značná časť ťažkých kovov a kontaminantov je zachytená v poréznych zložkách, v hydroxidoch železa (hydrogoethite) a v ílových mineráloch (predovšetkým V, Cr, Ti, W, Zr, Nb, Ta a Th). Tie v prípade Fe, As, Sb, Ag, Pb, Zn, Mn, Mo, Bi a U disponujú značnou voľnou sorpčnou kapacitou.

Haldový materiál stále vykazuje značné množstvo mobilizovateľných kovov a istý potenciál tvorí kyslosť. Pomer NP : AP napriek tomu umožňuje vysloviť predpoklad, že pre okolité krajinné zložky nepredstavuje bezprostredné riziko, pretože tvorba kyslých produktov (AMD) v oblasti haldového poľa je málo pravdepodobná.

Podakovanie. Práca vznikla za podpory grantovej agentúry VEGA v rámci riešenia grantu VEGA-1/0789/08.

Literatúra

- ANDRÁŠ, P., JELEŇ, S. & KRÍŽANI, I., 2007: Cementačný účinok drenážnej vody z haldového poľa Ľubietová-Podlipa. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 39, č. 4, s. 303 – 308.
- ANDRÁŠ, P., LICHÝ, A., RUSKOVÁ, J. & MATÚŠKOVÁ, L., 2008: Heavy metal contamination of the landscape at the Ľubietová deposit (Slovakia). In: *Proc. World Acad. Sci., Engineering and Technology*, 34, (Venice, Italy), pp. 97 – 100.
- BENEŠ, S. & PABIANOVÁ, J., 1987: Pôrodné obsahy distribúcie prvků v pôdach. *Praha, VŠZ*, s. 123 – 149.
- ČURLÍK, J., 2003: Pôdna reakcia a jej úprava. *Bratislava, Jaroslav Suchoň Publ.*, 249 s.
- FILELLA, M., BELZILE, N. & CHEN, Y. W., 2002: Antimony in the environment: A review focused on natural waters. II relevant solution chemistry. In: *Earth Sci. Rev. (Amsterdam)*, Vol. 59, No. 1 – 4, pp. 265 – 285.
- GARCÍA-SANCHEZ, A., ALVAREZ-AYUSO, E. & RODRIGUEZ-MARTIN, F., 2002: Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. In: *Clay Miner. (London)*, Vol. 37, No. 1, pp. 187 – 194.
- GREENWOOD, N. N. & EARNSHAW, A., 1990: *Chemie der Elemente. Würzburg*, 1 707 s.
- HAYASHI, Y. J. Du. S. & LIU, S. Y., 2008: Sorption properties of Cd and Pb on Ariake clay. In: *J. Amer. Soc. of Civil Eng.*, Vol. 29, No. 3, pp. 255 – 261.
- CHMIELEWSKA, H. & LESNY, J., 1995: Study of sorption equilibria in the systems: Water, solutions of organics – clinoptilolite. In: *J. of Radioanal. and Nuclear Chem.*, Vol. 201, No. 4, pp. 293 – 301.
- KISHK, F. M. & HASSAN, M. N., 1973: Sorption and desorption of copper by and from clay minerals. In: *Plat and Soil*, Vol. 39, No. 3, pp. 497 – 505.
- KOZÁČ, J., 1996: Nerastné suroviny ako sorbenty kationov ťažkých a toxických kovov a základná zložka čistiach prostriedkov. In: *Miner. Slov., Geovestník (Bratislava)*, roč. 28, č. 6, s. 5 – 7.
- LEUS, A. K., MÖNCH, H. & JOHNSON, C. A., 2006: Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization. In: *Environmental Sci. & Technology*, Vol. 40, No. 23, pp. 7 277 – 7 282.
- LIN, Z. & PULS, R. V., 2000: Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. In: *Environmental Geol. (Berlin – New York)*, Vol. 39, No. 7, pp. 753 – 759.
- LINTNEROVÁ, O. & MAJERČÍK, R., 2005: Neutralizačný potenciál sulfidického odkaliska Lintich pri Banskej Štiavnici – metodika a predbežné hodnotenie. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 37, č. 4, s. 517 – 528.
- LISCHKE, P. & FRANK, V., 1998: Hydrologie, meteorologie, pedologie I. *Praha, Vysoká škola chemicko-technologická*, 214 s.
- LOMBI, E., WENZEL, W. W. & SLETTEN, R. S., 2000: Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: Kinetics and reversibility. In: *J. Plant Nutrition Soil Sci.*, Vol. 162, No. 4, pp. 451 – 456.
- MANNING, B. A. & GOLDBERG, S., 1997: Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. In: *Environmental Sci. & Technology*, Vol. 31, No. 7, pp. 2 005 – 2 011.
- MISSANA, T., GARCIA-GUTIEREZ, M. & ALONSO, U., 2008: Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. In: *Phys. Chem. Earth*, Vol. 33, No. 1, pp. 156 – 162.

- MOHAPATRA, D., MISHRA, D., CHAUDHURY, G. R. & DAS, R. P., 2007: Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature. In: *Korean J. Chem. Engin.*, Vol. 24, No. 3, pp. 256 – 1 115.
- PITTER, P., 1990: Hydrochemie. *Praha, STNL*, 211 s.
- REID, J. D. & McDUFFIE, B., 2005: Sorption of trace cadmium on clay minerals and river sediments: Effects of pH and Cd(II) concentrations in a synthetic river water medium. In: *Water, Air & Soil Pollution*, Vol. 15, No. 3, pp. 375 – 386.
- RYBICKA, E. H., CALMANO, W. & BREEGER, A., 1995: Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals: An experimental study. In: *Appl. Clay Sci.*, Vol. 9, No. 5, pp. 369 – 381.
- SIPOS, P., NÉMETH, T., KIS, V. K. & MOHAI, I., 2008: Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. In: *Chemosphere*, Vol. 73, No. 4, pp. 461 – 469.
- SOBEK, A. A., SCHULLER, W. A., FREEMAN, J. R. & SMITH, R. M., 1978: Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils. U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Protection Technology, EPA 600/2-78-054, Cincinnati, OH, 203. p
- SUN, DU, Q., FORSLING, Z. X. & TANG, H. X., 1997: Adsorption of copper at aqueous illite surfaces. In: *J. of Colloidal Interface Sci.*, Vol. 187, No. 1, pp. 232 – 242.
- ŠUCHA, V., ŠRODOŇ, J., ZATKALÍKOVÁ, V. & FRANCÚ, J., 1991: Zmiešanovrstevnatý minerál typu illit/smektit: separácia, identifikácia, využitie. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 23, č. 3, s. 267 – 274.
- WAHBA, M. M. & ZAGHLOUL, A. M., 2007: Adsorption characteristics of some heavy metals by some soil minerals. In: *J. Appl. Sci. Res.*, Vol. 3, No. 6, pp. 421 – 426.

Rukopis doručený 11. 3. 2009

Revidovaná verzia doručená 13. 3. 2009

Rukopis akceptovaný red. radou 30. 6. 2009

Dump-field Ľubietová-Podlipa as a source of environmental risk and possibilities of clay minerals utilization as heavy metal sorbents (Middle Slovakia)

The Ľubietová deposit belonged in the 15th and 16th centuries among the most important and most extensively exploited Cu-mines of Europe. Although mining activities were stopped during the 19th century and only a few geological surveys with negligible effect have been carried out here since that time, the area is substantially affected. The main dump-field Podlipa (Fig. 1) represents about 2 km² area. The deposit is situated in Permian greywackes, arkose schists and conglomerates.

The dump-field sampling was realized in 2007 and 2008 (Fig. 2). Each sample (A-1 to A-12) was prepared from numerous local samples and represents the average sample of the single dump-field area (Fig. 2). Also samples of clay fraction and clay fraction after 14 days maceration in drainage water containing high heavy metal content (Tab. 6) were analysed (Tabs. 1–3).

The dump-field mining sediments are influenced by heavy metals from the hydrothermal Cu-mineralization. The main contaminants: Cu (up to 20 360 ppm), Fe (up to 2.58 %), As (up to 457 ppm), Sb (up to 80 ppm) and Zn (up to 80 ppm) are accompanied also by U (up to

10 ppm) and Th (up to 35 ppm; Tabs. 1–3). The present natural sorbents are predominantly the clay minerals (illite, muscovite, kaolinite, smectite) and hydrogoethite. The clay minerals are good sorbents of V, Cr, Ti, W, Zr, Nb, Ta and Th and in the case of hydrogoethite of Cu, Zn, Mo, Mn, Mg ($\pm$ Fe, Cd, Co, Ca). The free sorption capacity was proved in the case of Fe, As, Sb, Ag, Pb, Zn, Mn, Mo, Bi and U (Tabs. 1–3, Figs. 8, 9 and 10).

The paste or rinse pH of sediments measured in distilled H₂O is around 5.3 and only very few samples account acid values (< 5.0). The measuring of the pH paste in the samples using solution of 1M KCl give similar values. It means that only few samples show markedly acid reaction. The acidity production (AP) vary from 0.625 to 10.31 (in average 3.7) and the neutralization potential (NP CaCO₃) from 0.66 to 12.71 kg/t (in average ca 27.1 kg/t CaCO₃). The value of the net neutralization potential (NPP) and the NP : AP ratio show (if we remove the extreme value from sample A-7) that the potential of the acid mine drainage water formation is very limited (NPP = 1.42; NP : AP = 1.72) and the environmental risk is negligible.