

Procesy oxidácie sulfidov a migrácia As a Sb v odkalisku na opustenom Sb-Au ložisku Čučma

BRONISLAVA LALINSKÁ¹, MARTIN CHOVAN¹, GABRIELA KUČEROVÁ¹,
PETER ŠOTTNÍK² a MARIÁN PETRÁK²

¹Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej Fakulty, UK,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

²Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej Fakulty, UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
lalinska@fns.uniba.sk

Processes of sulphides oxidation and As, Sb migration in the environment of tailing impoundment at abandoned Sb-Au deposit Čučma

The Čučma deposit was one of the most important European producers of stibnite ore at the beginning of 20th century and mining continued here until 1955. The ore was ground and Sb sulphides were partially extracted by the flotation process. The waste after flotation with high amount of As and Sb was deposited in one tailing impoundment of the area approximately 3 km². The tailing material deposited here is sandy-clayey, in the upper part oxidized and more clayey in the lower parts. The highest concentration of Fe oxyhydroxides is in the lower part of the oxidized zone. The results of sequence analyses showed high affinity of As to Fe oxyhydroxides, while Sb behaved differently and relatively higher amount was bound on water-soluble fraction. Tailing material does not produce acidity, while all acid produced by sulphide decomposition is neutralized by abundant carbonates. The most common sulphide in the oxidation zone is pyrite, less frequent is stibnite and arsenopyrite is rare. Arsenopyrite and pyrite grains are being replaced by oxidation rims of variable composition. Fe, Sb oxides with variable content of As, Ca and Pb are the most common mineral phases observed.

Key words: tailing impoundment, sulphide oxidation, pyrite, stibnite, arsenopyrite, Fe-Sb-As oxyhydroxides

Úvod

Lokalita Čučma pri Rožňave bola v minulosti významným ložiskom antimonitovej rudy v Spišsko-gemerskom rudohorí. Začiatky ťažby siahajú do roku 1600. Najväčší rozvoj ťažby prebiehal v rokoch 1830 až 1950. V roku 1913 sa slovenské ložiská dostali v ťažbe antimónovej rudy (11 000 ton) na 3. miesto na svete za Čínu (25 000 ton) a Francúzsko (17 000 ton). Ťažba sa skončila v roku 1955 (Grecula et al., 1995).

Ruda sa spracúvala flotáciou a odpad po flotácii bol deponovaný na odkalisko s plochou asi 3 km². Odkalisko nebolo izolované od podložia, a preto procesy dekompozície sulfidov v jeho prostredí môžu mať negatívny vplyv na podzemné vody územia.

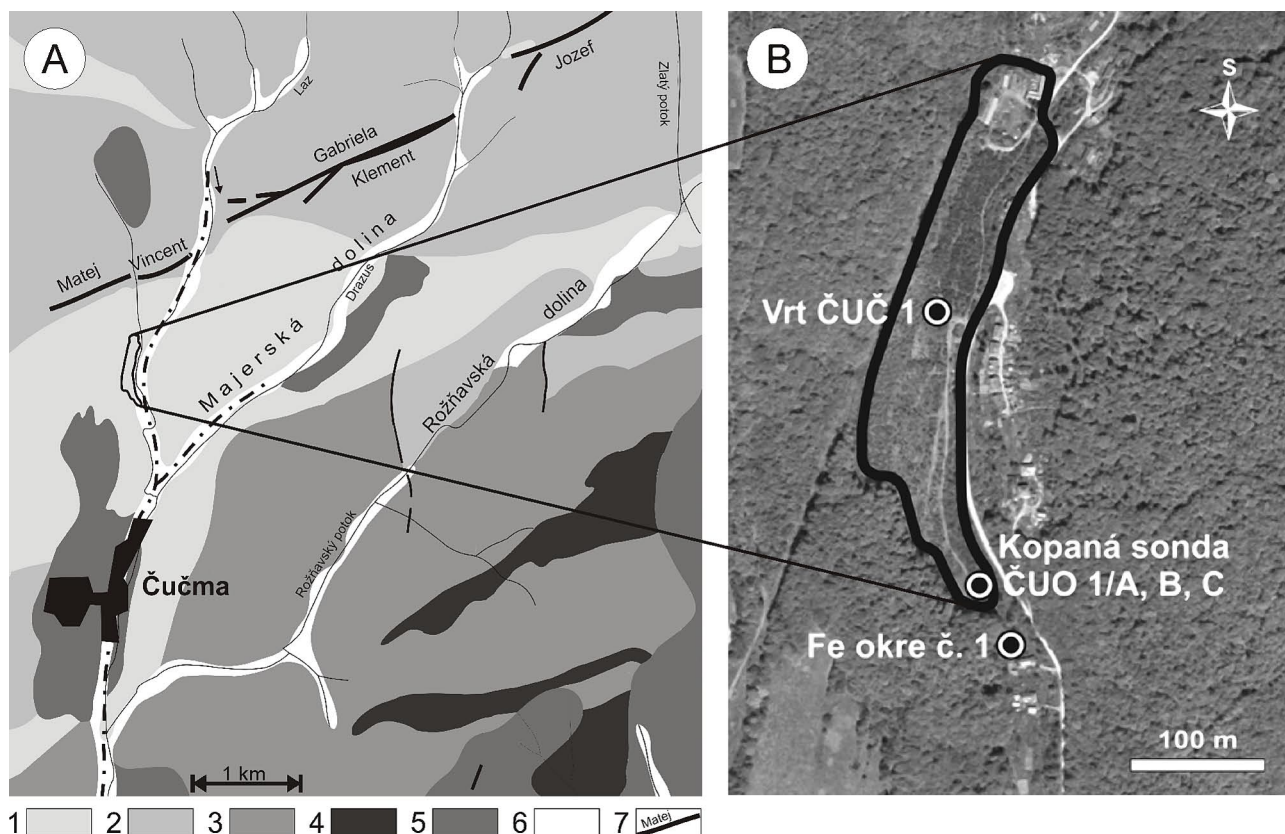
Na stabilitu minerálov v prostredí odkaliska vplyva množstvo faktorov ako napríklad hodnota pH prostredia, chemické zloženie cirkulujúcich vôd, teplota, fyzikálne vlastnosti a chemické zloženie minerálov, koncentrácia kyslíka, vplyv mikroorganizmov a čas. Transport kyslíka je často dôležitým faktorom, ktorý ovplyvňuje rýchlosť oxidačných reakcií sulfidov. Rozkladom kryštálovej štruktúry sulfidických minerálov rastie koncentrácia iónov (napr. Fe³⁺, H⁺, SO₄²⁻) v roztoku. To spôsobuje rozpúšťanie iných minerálov, napr. karbonátov, silikátov a oxidov (Moses a Herman, 1991). Intenzita zvetrávania

sulfidov závisí najmä od schopnosti oxidačných činiteľov (rozpustený O₂, Fe³⁺) reagovať so sulfidmi. Dôležitý je aj reakčný povrch sulfidov. Oxidácia sulfidov v prostredí hald a odkalísk často spôsobuje acidifikáciu zložiek prírodného prostredia a uvoľňovanie potenciálne toxických prvkov z rúd (Johnson a Thornton, 1987; Webster et al., 1994).

V prípade odkaliska v Čučme je zdrojom znečistenia najmä dekompozícia arzenopyritu a antimonitu, pričom potenciálne toxické prvky ako arzén a antimón sa uvoľňujú do pórových vôd odkaliska a odtiaľ do okolitého životného prostredia.

Vela publikácií je venovaných oxidácii pyritu (napr. McKibben a Barnes, 1986; Moses et al., 1987; Guevremont et al., 1998; Holmes a Crunwell, 2000; Rimstidt a Vaughan, 2003) a arzenopyritu (Richardson a Vaughan, 1989; Nesbitt a Muir, 1998), ako aj mobilite arzénu (Dzombak a Morel, 1990; Pokrovski et al., 2002; Stollenwerk, 2003), no oxidácii antimonitu a mobilite antimónu sa venovalo málo pozornosti. Až v súčasnosti sa táto téma stala aktuálnou.

Dominantný vplyv na mobilitu antimónu v pôdach má jeho oxidačný stav. Pri oxidačných podmienkach prevláda päťvalentná forma Sb(OH)₆⁻ v pôdnom roztoku pri hodnote pH > 2,5. Tento anión adsorbujú oxidy Fe pri nízkych hodnotách pH prostredia, ale mohol by byť mobilný aj pri neutrálnych alebo zásaditých hodnotách pH. Pri redukčných podmienkach je najstabilnejší trojvalentný



Obr. 1. A. Geologická mapa ložiska Čučma s vyznačeným odkaliskom (podľa Bajaník et al., 1984; upravené). Vysvetlivky: 1 – kremenno-sericitické a grafitické fylity (súvrstvie Bystrého potoka); 2 – metaryolitové tufity (súvrstvie Bystrého potoka, mladší silúr); 3 – metamorfované kremenové fylity a droby (drnavské súvrstvie, starší silúr); 4 – metaryolitové tufy a tufity (drnavské súvrstvie, starší silúr); 5 – deluviálne sedimenty (kvartér); 6 – fluviálne sedimenty; 7 – antimonitové žily. **B.** Lokalizácia odberu vzoriek z vrtu ČUČ-1, kopanej sondy ČUO 1/A, B, C a Fe okrov č. 1.

Fig. 1. A. Geological map of Čučma deposit with mine tailing (after Bajaník et al., 1984; adapted). 1 – quartz-sericitic and graphitic phyllites (Bystrý potok Fm.), 2 – metarhyolite tuffites (Bystrý potok Fm., Upper Silurian), 3 – metamorphic quartz phyllites and graywackes (Drnava Fm., Lower Silurian), 4 – metarhyolite tuffs and tuffites (Drnava Fm., Lower Silurian), 5 – deluvial sediments (Quaternary), 6 – fluvial sediments, 7 – stibnite veins. **B.** Sampling sites: borehole ČUČ-1, dug hole ČUO 1/A, B, C and Fe ochres No. 1.

neutrálny komplex $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$, ktorý sorbujú oxidy Fe v širokom rozsahu hodnôt pH. Preto sa očakáva, že bude skôr imobilný, dokonca aj v neutrálnych pôdach (Crecelius et al., 1975; Blay, 2000). Mobilita Sb vo vode je komplikovaná. Významná časť Sb(V) sa našla aj v anoxických vodách a Sb(III) sa našiel v oxidických vodách (Filella et al., 2002) v súlade s pomalou redukčnou a oxidačnou kinetikou (Leuz a Johnson, 2005).

V tejto práci sa zameriavame na vysvetlenie procesu dekompozície sulfidov na odkalisku v Čučme a na spôsob transportu a uloženia potenciálne toxických prvkov v okolitom prostredí.

Geologická stavba a ložiskové pomery

Antimónové ložisko Čučma je situované vo východnej časti Slovenského rudohoria a patrí do gemerickej tektonickej jednotky Západných Karpát. V južnej časti gemerika v oblasti ložiska Čučma má najväčší rozsah gelnická skupina, ktorá predstavuje vývojovú etapu od vrchného kambria po spodný devón. Je pre ňu

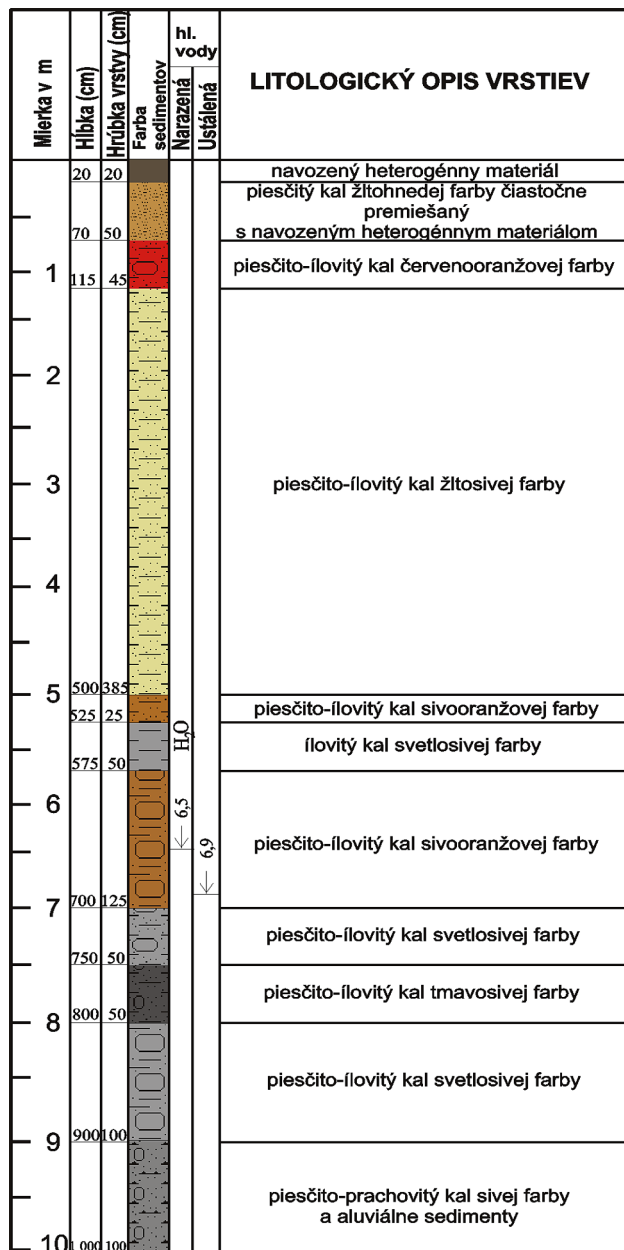
charakteristický nízko metamorfovaný staropaleozoický komplex sedimentárnych a vulkanických hornín, do ktorých intrudujú neskorovariské – permské – granitoidné telesá. Sedimentárne súbory pozostávajú z flyšových megacyklov hrubnúcich smerom nahor s terigénym, a najmä vulkanogénnym materiálom. Bázy cyklov tvoria pelagické silicity (lydity), anoxické bridlice a miestami aj karbonáty. Vulkanity, prevažne vulkanoklastiká, majú kyslý, bázický, prevažne však intermediárny charakter (Bajaník et al., 1983).

Kremeňovo-antimonitové žily vytvárajú oblúkovitú líniu v.-z. smeru dlhú približne 50 km, ktorá sa tiahne od mesta Rožňava (ložisko Betliar a Čučma) po Košice (ložisko Zlatá Idka). Najvýraznejšie a najvýznamnejšie antimonitovo-zlatonosné ložiská sa nachádzajú v čučmianskej rudonosnej štruktúre (obr. 1). Minerálna výplň antimonitových žíl je prevažne kremeňovo-sulfidická. Pozostáva najmä z kremeňa a antimonitu, častý je aj pyrit, menej arzenopyrit, zriedkavejšie sú sulfidy Pb, Zn, As a karbonáty (Beňka a Caňo, 1992). Klimko et al. (2009) publikovali predpokladaný vývoj hydrotermálnej mineralizácie (od naj-

staršieho štádia): 1. *turmalínové štádium* (kremeň, turmalín a chlorit); 2. *pyritové štádium* (kremeň, pyrit a arzenopyrit); 3. *sfaleritové štádium* (karbonát, kremeň, sfalerit, chalkopyrit, tetraedrit, bourbonit a tintinait); 4. *galenitové štádium* (boulangerit a galenit); 5. *antimonitové štádium* (kremeň, dolomit, antimonit, berthierit, senarmontit, jamesonit, chalkostibit a zinkenit).

Materiál a metódy

Vzorky odkaliskového materiálu sa odobrali z vrtného jadra vrtu ČUČ-1 (obr. 2). Vzorky vysušené pri laboratórnej teplote a presitované na frakciu menšiu



Obr. 2. Profil vrtu ČUČ-1.

Fig. 2. The section of the borehole ČUČ-1.

ako 1 mm sa použili na stanovenie hodnôt pH, elektrickej vodivosti, celkového obsahu sledovaných prvkov a na účely sekvenčnej extrakčnej analýzy. Aktívne a vymeniteľné pH sa meralo v suspenzii 20 g vzorky a 50 ml destilovanej vody, resp. 1 M KCl podľa metodiky VanReeuwijka (1995) používanej pre zeminy a pôdy. Merná elektrická vodivosť sa merala vo vodnom výluhu po odfiltrovaní kvapalnej fázy cez filter s priemerom oka 0,45 µm (zn. Millipore).

Vzorky odkaliskového materiálu sa podrobili viac-krokovkej sekvenčnej extrakcii podľa programu SMT (Rauret et al., 1999), modifikovanej pridaním prvého extrakčného kroku s destilovanou H₂O (podľa Mackových et al., 2003). Realizovali sa tri kroky viacstupňovej extrakčnej analýzy na stanovenie podielu prvkov v mobilnej forme. Táto metóda umožňuje rozdeliť sledované prvky v prírodnom prostredí do nasledujúcich frakcií:

1. **frakcia rozpustná vo vode** – charakterizuje podiel stopových prvkov rozpustných vo vodnej fáze vo forme prevažne anorganických solí;

2. **ionovýmenná a karbonátová frakcia** – charakterizuje podiel stopových prvkov adsorbovaných na anorganických soliach a viazaných v karbonátoch, ktoré sa uvoľňujú do vodného prostredia pri zmene neutrálnych podmienok na mierne kyslé;

3. **redukovateľná frakcia** – charakterizuje podiel prvkov viazaných na oxidy Fe a Mn, ktoré sú termodynamicky nestabilné a uvoľňujú stopové prvky do vodného prostredia pri zmene jeho redoxného potenciálu.

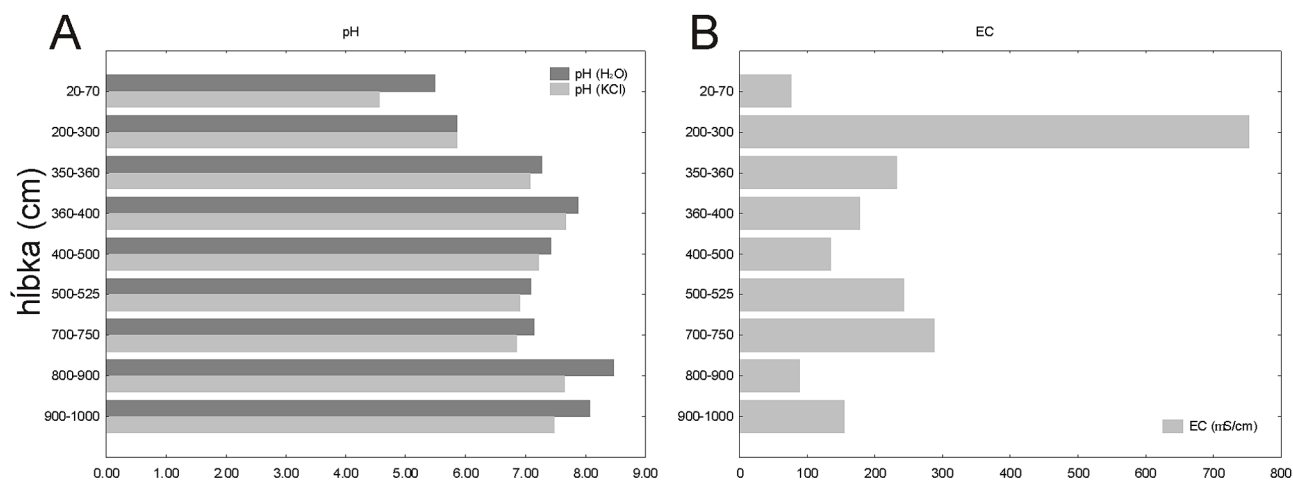
Na stanovenie extrahovateľného podielu As a Sb sa použil 1 g vzorky. Vzorka sa po pridaní jednotlivých extrakčných činidiel 16 hodín pretrepávala v suspenzii na laboratórnom multirotátore (30 výkyvov/min.). Po skončení extrakcie sa roztok odstredil (3 000 rpm/20 min.), extrakčný výluh sa filtroval a fixoval pridaním HNO₃ a uchoval sa v polyetylénových tubách pri teplote 4 °C.

Analýzy výluhov sa stanovili štandardnými metódami AAS a AES-ICP v akreditovaných laboratóriách EL, s. r. o., Spišská Nová Ves. Na sekvenčnú analýzu sa použili tri zmiešané vzorky odkaliskových materiálov reprezentujúce najrýchlejšiu a najsilnejšie zoxidovanú zónu (ČUČ-20), strednú polohu čiastočne zoxidovaných odkaliskových sedimentov (ČUČ-400) a spodnú polohu sivého nezoxidovaného materiálu odkaliska (ČUČ-800).

Celkové chemické analýzy materiálu odkaliska a Fe okra precipitujúceho z vôd vytekajúcich z odkaliska sa stanovili v Acme Analytical Laboratories Ltd., Vancouver (Canada), metódami ICP-ES a ICP-MS.

Neutralizačný potenciál sa stanovil na základe EPA metodiky podľa Sobeka et al. (1978). Táto metodika umožňuje stanoviť podiel látok neutralizujúcich aciditu v materiáli odkaliska. Na orientačné zistenie schopnosti odkaliskového materiálu tvoriť aciditu sa vzorky oxidovali 15-percentným peroxidom vodíka podľa metodiky Millera et al. (1997).

Na mineralogické štúdium sme použili vzorky vrtného jadra a vzorky z kopanej sondy. Vzorky vrtného jadra na mineralogické štúdium sa odoberali na základe vizuálnej zmeny charakteru odkaliskového materiálu v profile vrtu



Obr. 3. A – Hodnoty merania pôdnej reakcie – pH (destilovaná voda, roztok s chloridom draselným). **B** – Hodnoty merania mernej elektrickej vodivosti – EC (µS/cm).

Fig. 3. A – Measured values of soil reaction – pH (deionized water solution, 1 M KCl solution). **B** – Measured values of conductivity – EC (µS/cm).

ČUČ-1 v týchto hĺbkových intervaloch: 20 – 70 cm, 70 až 105 cm, 150 – 500 cm, 500 – 525 cm, 525 – 570 cm a 700 až 800 cm (obr. 2). Kopaná sonda ČUO 1 sa odobrала zo svahu odkaliska a vzorky boli odobrané z týchto úsekov: 50 – 90 cm (vzorka ČUO 1/A), 90 – 140 cm (vzorka ČUO 1/B) a 140 – 170 cm (vzorka ČUO 1/C). Vzorky tvoril žltohnedý piesčitý odkaliskový kal. Vzorka Čučma G predstavuje pod binokulárnou lupou separované oxidované minerálne fázy zo vzorky ČUO 1/C.

Vzorky odkaliskových materiálov sa následne spracovali šľichovaním vo vode a z ťažkej frakcie šľichov sa vyhotovili práškové preparáty – leštené výbrusy (laboratórium PriF UK, P. Sečkář). Leštené výbrusy sa študovali v polarizačnom mikroskope v prechádzajúcom aj odrazenom svetle na polarizačnom mikroskope Zeiss JENAPOL a Leica (laboratórium VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK) pri zväčšení od 10- do 50-krát. Kvantitatívne vyhodnotenie vybraných zŕn (pyritov, antimonitov a oxidov) (tab. 2, tab. 3) sa urobilo pomocou polarizačného mikroskopu v odrazenom svetle.

Metóda EDS – energiovo-disperzná analýza – sa použila na orientačné určenie sulfidov a ich oxidačných produktov na pracovisku ŠGÚDŠ (Bratislava) na prístroji CAMECA SX 100. Metóda WDS – vlnovo-disperzná analýza – sa použila na získanie presných analýz oxidačných lemov na sulfidoch a na analýzy oxidov Sb, Fe. Vzorky sa analyzovali na prístroji CAMECA SX 100 (ŠGÚDŠ Bratislava). Použité štandardy: (lúč 20 nA; akceleračné napätie 15 kV): Si Kα – SiO₂; Al Kα – ortoklas; Pb Mα – PbS; S Kα – CuFeS₂; Fe Kα – CuFeS₂; Sb Lβ – Sb₂S₃; As Kβ – FeAsS; Co Kα – Co; Ni Kα – Ni; Cu Kα – CuFeS₂; Zn Kα – ZnS; Mn Kα – rodonit; Ca Kα – wollastonit; P Kα – apatit. Čas merania jednotlivých prvkov bol 20 s, okrem As (30 s) a Pb (40 s). Pomocou metódy SEM sa jednotlivé merané minerály s lemmami a oxidy fotograficky dokumentovali na pracovisku ŠGÚDŠ na prístroji CAMECA SX 100.

Minerálne zloženie vzorky Fe okra (ČO 1) sa stanovilo na základe rtg. difrakčnej analýzy s podporou IR spektroskopie. Rtg. difrakčný záznam sa vyhotovil prístrojom Bruker Advance D8 za použitia CuKα žiarenia (PriF UK, VVCE SOLIPHA). IR spektrá sa nasnímali spektrometrom Nikolet 6700 (Ústav anorganickej chémie SAV, VVCE SOLIPHA).

Výsledky

Odkaliskový materiál

Vrt bol situovaný v strednej časti odkaliska a jeho hĺbka je 10 m (obr. 2). Vrchnú vrstvu odkaliska (0 – 20 cm) tvorí navážka skál a hliny. V nasledujúcich 50 cm prevláda odkaliskový kal, ktorý je premiešaný s materiálom navážky. Zhruba od hĺbky 100 cm do 700 cm je piesčito-ílovitý kal, viac alebo menej oxidovaný, má žltoranžovú farbu a prevláda piesčitý materiál. Od siedmich metrov až do konca vrtu v desiatich metroch má sediment sivú farbu, je tu viac ílovitej zložky. Ustálená hladina podzemnej vody je zhruba v hĺbke 700 cm.

Hodnoty pH merané vo vodnom roztoku a v roztoku 1 M KCl preukazovali podobný priebeh v jednotlivých vzorkách materiálu odkaliska. Hodnoty pH v roztoku s destilovanou vodou sa pohybovali v rozmedzí 5,48 – 8,48 (obr. 3A). Najnižšiu hodnotu pH = 5,48 vykazovala vzorka z hĺbky 20 – 70 cm, ktorá reprezentuje vrchnú oxidačnú zónu. Najvyššie (alkalické) pH reprezentuje vzorka z intervalu 800 – 900 cm. Hodnoty pri meraní vymeniteľného pH (1 M KCl) dosahovali podobné, no nižšie hodnoty.

Najvyššia hodnota mernej elektrickej vodivosti 753 µS/cm bola nameraná vo vzorke z 200 – 300 cm a najnižšia, 76 µS/cm, vo vzorke z 20 – 70 cm (obr. 3B). Súvisí to s dekompozíciou sulfidov v hornej oxidačnej zóne, migráciou prvkov a ich následnou akumuláciou v hlbších častiach odkaliska.

Tab. 1
Koncentrácia vybraných prvkov v jednotlivých frakciách sekvenčnej analýzy
Concentration of selected elements in particular fractions of the sequence analysis

Označenie	Fe mg/kg	As mg/kg	Sb mg/kg	Al mg/kg	Mn mg/kg	Zn mg/kg	S ako SO ₄ mg/kg	Pb mg/kg
ČUČ-20, frakcia 1	86,00	0,30	1,05	62,50	12,40	0,45	200,00	<0,5
ČUČ-20, frakcia 2	12,35	<0,05	0,10	113,50	269,15	8,80	25,00	2,00
ČUČ-20, frakcia 3	4 973,68	1,60	1,00	1 617,60	670,56	7,72	<20	23,60
ČUČ-400, frakcia 1	327,10	43,75	620,00	73,00	9,00	9,75	225,00	<0,5
ČUČ-400, frakcia 2	1 886,50	13,25	51,20	140,50	151,75	116,55	25,00	<0,5
ČUČ-400, frakcia 3	13 246,72	160,40	418,00	563,20	455,96	52,88	<20	2,80
ČUČ-800, frakcia 1	349,45	1,65	20,65	296,00	19,75	2,10	185,00	<0,5
ČUČ-800, frakcia 2	1 243,25	0,20	2,55	850,00	800,00	29,80	55,00	<0,5
ČUČ-800, frakcia 3	6 613,32	8,44	10,40	3 000,80	252,72	22,40	<20	7,60

Obsah vybraných chemických prvkov v odkaliskovom materiáli

V rámci hodnotenia celkových chemických analýz odkaliskového materiálu sme sa zamerali najmä na obsah potenciálne toxických prvkov – As, Sb, Pb, ako aj prvkov ovplyvňujúcich ich mobilitu – Fe a Ca (obr. 4).

Najvyšší obsah Fe bol stanovený vo vrchných častiach odkaliska, kde dosahuje 24,77 % a Fe sa tu pravdepodobne viaže v štruktúre oxidov a oxyhydroxidov Fe. V zóne 525 až 570 cm koncentrácia Fe klesá (prítomnosť sekundárnych oxidov s menším podielom Fe) a opäť stúpa v časti odkaliska nezasiahnutej oxidáciou. Tam narastá podiel síry a Fe sa viaže najmä na sulfidy a karbonáty.

Obsah As, Sb, Pb a Ca zhodne dosahuje maximum v hĺbke 525 – 570 cm, kde tieto prvky vstupujú do štruktúry rôznych sekundárnych oxidov. V najvyššej koncentrácii spomedzi týchto prvkov sa vyskytuje Sb (87,2 – 11 736 mg · kg⁻¹). Za ním nasleduje Ca (1 700 – 4 900 mg · kg⁻¹), koncentrácia As sa pohybuje v rozsahu od 15 do 1 021 mg · kg⁻¹ a maximálna koncentrácia Pb je rádo nižšia (do 121,8 mg · kg⁻¹).

Sekvenčná analýza

Koncentrácia vybraných prvkov v jednotlivých frakciách viackrokovej sekvenčnej analýzy je uvedená v tab. 1. Z uvedených analýz vyplýva, že vo vrchnej časti oxidačnej zóny odkaliska (ČUČ-20) sa vylúhovali sledované potenciálne toxické prvky As a Sb a v tejto časti odkaliska

sa na oxyhydroxidy Fe viaže len Pb. V tejto vzorke je charakteristická zvýšená koncentrácia síranov.

Podiel extrahovateľného Fe sa vo vzorkách viaže najmä v štruktúre oxyhydroxidov Fe a v menšej miere karbonátov. Najväčšia akumulácia oxyhydroxidov Fe je v hlbšej časti oxidačnej zóny (ČUČ-400).

Koncentrácia extrahovateľného As vo výluhoch dobre koreluje s distribúciou Fe. Najvyššia je vo vzorke z hĺbky 400 cm, kde zrejme vplyvom vhodných oxidačno-redukčných podmienok vznikajú sekundárne minerálne fázy. V hlavnej miere sa tu As viaže na oxyhydroxidy Fe. Menej sa nachádza v prvej frakcii, kde jeho výskyt pripisujeme prítomnosti nestabilných minerálnych fáz s nízkou kryštalinitou, prípadne rozpustenej nesorbovanej formy arzénu (obr. 5).

Odlisnú distribúciu pozorujeme v prípade Sb. Vyšší extrahovateľný podiel Sb sa viaže na frakciu rozpustnú vo vode a relatívne menší podiel Sb sa viaže na oxyhydroxidy Fe. V tomto prípade môže ísť aj o prítomnosť síranov Sb vo vzorkách, čo dokumentuje zvýšený obsah síranov vo frakcii rozpustnej vo vode.

Väzbu As a Sb na 2. frakciu (ionovymenná a karbonátová) pripisujeme prítomnosti sekundárnych minerálnych fáz kryštalizujúcich v puklinách karbonátov.

Z hodnotenia extrahovaného podielu prvkov z jednotlivých sledovaných horizontov vyplýva, že zo vzorky reprezentujúcej strednú časť profilu odkaliska sa uvoľňuje niekoľkonásobne väčšie množstvo sledovaných prvkov vo všetkých frakciách, hoci percentuálny podiel obsahu v jednotlivých frakciách zostáva približne zachovaný.

Tab. 2
Kvantitatívne zastúpenie pyritu, antimonitu a oxidov Fe, Sb
vo vrte ČUČ-1 v %
Quantitative abundance of pyrite, stibnite and Fe, Sb oxides
in borehole ČUČ-1 in %

Hĺbka vrtu v cm	Obsah v %		
	Pyrit	Antimonit	Oxidy (Fe, Sb)
300 – 500	33,3	0,8	65,9
500 – 525	9,6	0	90,4
525 – 570	3,2	0,2	96,6
700 – 800	89,9	0,4	9,6

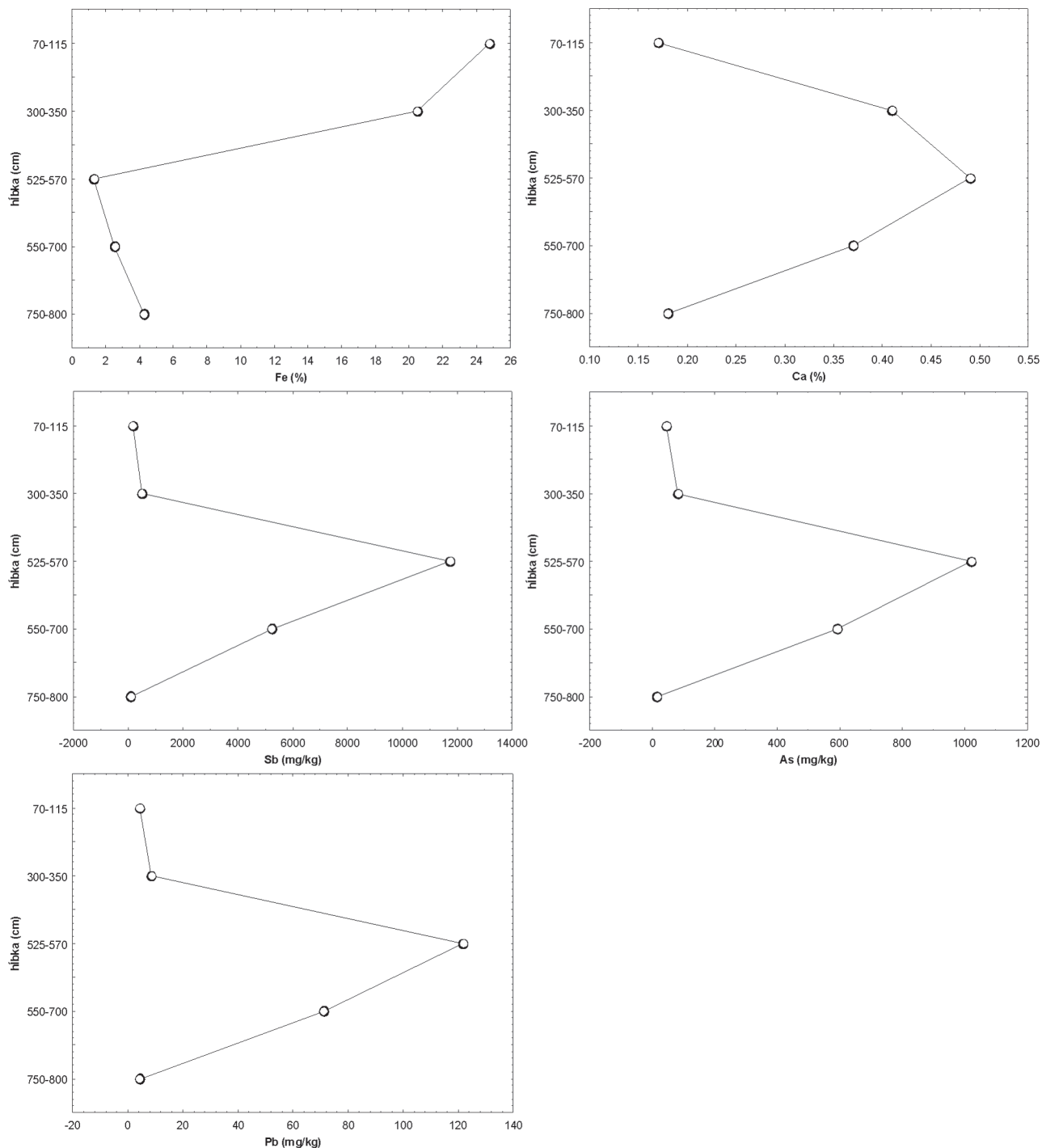
Tab. 3
Kvantitatívne zastúpenie pyritu, antimonitu a oxidov Fe, Sb
v kopanej sonde ČUO 1 v %
Quantitative abundance of pyrite, stibnite and Fe, Sb oxides
in dug hole ČUO 1 in %

Č. vzorky	Obsah v %		
	Pyrit	Antimonit	Oxidy (Fe, Sb)
1/A	17,7	0,6	81,6
1/B	36	0,8	63,2
1/C	60,6	0,4	39

Túto skutočnosť potvrdzuje aj totálny obsah sledovaných prvkov z analýzy odkaliskového materiálu. Vzorka zo strednej hĺbkovej zóny odkaliska (525 – 570 cm) v porovnaní s vrchnou a spodnou zónou vykazuje výrazné obohatenie o As a Sb.

Pri porovnaní celkových analýz a výsledkov sekvenčnej analýzy môžeme konštatovať, že extrahovateľné podiely

(predstavujúce sumu troch frakcií) reprezentujú v prípade Fe približne 10 %, v prípade As asi 30 % a pri Sb 16 % z celkového obsahu sledovaných prvkov v odkaliskovom kale. Podľa použitej metodiky viackrokovej extrakčnej analýzy sa zvyšný podiel prvkov viaže na oxidovateľnú frakciu (predstavujúcu väzbu na sulfidy a organický materiál) a reziduálnu frakciu, predstavujúcu najmä



Obr. 4. Zmeny koncentrácie vybraných prvkov v odkaliskovom materiáli v profile vrtu ČUČ-1.

Fig. 4. Variations in concentrations of selected elements in tailing material along the profile of the borehole ČUČ-1.

väzbu na alumosilikáty. Pri antimóne a arzéne môžeme na základe mineralogického zloženia materiálu odkaliska predpokladať, že zvyšných asi 84 % antimónu a asi 70 % arzénu sa viaže v primárnych sulfidoch.

Neutralizačný potenciál (NP)

Stanovenie neutralizačného potenciálu sa realizovalo na rovnakých vzorkách odkaliskového materiálu ako sekvenčná analýza. Štúdium neutralizačného potenciálu vo vzorkách odkaliskového kalu potvrdzuje jeho dobrú neutralizačnú schopnosť. Mimo oxidačnej zóny sa vypočítal obsah viac ako 90 t CaCO_3 na 1 000 t odkaliskového kalu. Tieto výsledky súhlasia s mineralogickým štúdiom, kde sa potvrdil vysoký podiel karbonátov vo vzorkách.

Na základe testu schopnosti odkaliskového kalu vytvárať aciditu sa zistilo, že študovaný materiál aciditu nevytvára, resp. aciditu vytvorenú oxidáciou sulfidov neutralizujú prítomné karbonáty.

Mineralogické štúdium

V leštených výbrusoch boli pomocou polarizačného mikroskopu identifikované sulfidické minerály, pyrit a antimonit, a následne sa potvrdili metódou EDS. Arzenopyrit je veľmi zriedkavý a zistil sa len metódou EDS. Zistili sme hojnú prítomnosť oxidov Fe a Sb a Fe-Sb oxidov bez prímiesí a s prímiesami Pb a As. Z nerudných minerálov boli identifikované najmä karbonáty zastúpené ankeritom

a sideritom, ale aj kremeň a sludy. Zriedkavo sú zastúpené tetraedrit, barit, zirkón, rutil a magnetit.

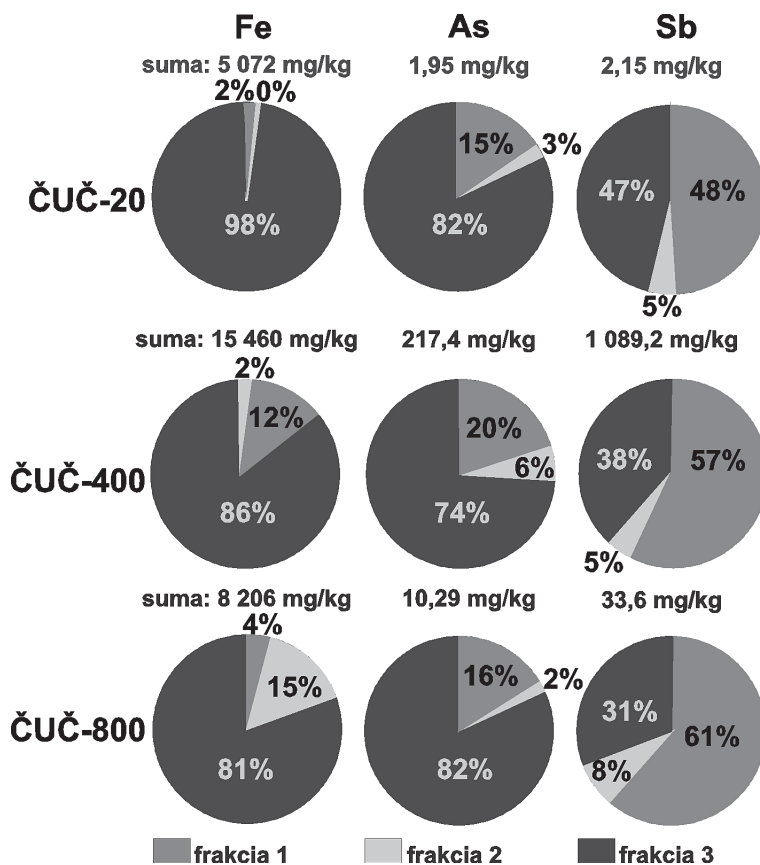
Pyrit je najčastejšie sa vyskytujúci sulfidický minerál vo všetkých vzorkách. Percentuálne zastúpenie pyritu je najvyššie v sedimentoch nepostihnutých oxidáciou v hĺbke 700 – 800 cm, kde tvorí približne 90 % zo sledovaných minerálnych fáz (tab. 2). Najnižšie zastúpenie pyritu (3 %) je v ílovitých sedimentoch v hĺbke 525 – 575 cm.

Zastúpenie pyritu v kopanej sonde je najnižšie v najhlbšie odobranej vzorke 1/A (17,7 %) a najvyššie vo vzorke 1/C, odobranej najbližšie k povrchu (61 %, tab. 3).

Na kryštáloch pyritu sa v dôsledku oxidácie vytvárajú oxidačné lemy (obr. 6A), ktoré miestami prenikajú aj po puklinách do centrálnej časti zŕn. Vo väčšine prípadov sa v oxidačných lemoch nezistil zvýšený obsah Sb ani As. Obsah Fe v oxidačnom leme sa pohybuje od 35,80 do 59,0 hm. %, obsah As od 0 do 1,09 hm. % a obsah Sb od 0 do 2,92 hm. %. Elektronové mikroanalýzy vybraných oxidačných lemov na kryštáloch pyritu sú uvedené v tab. 4. Framboidálny pyrit (obr. 6B) sa nachádza v odkalisku zriedkavo.

Antimonit sa v skúmaných vzorkách nachádza v množstve len do 1 % (tab. 1 a 2). Bol identifikovaný na základe optických vlastností v polarizačnom mikroskope a zároveň sa potvrdil metódou EDS. Nízky obsah antimonitu vo vzorkách si vysvetľujeme jeho slabou stabilitou. V súvislosti s antimonitom sme nepozorovali vznik oxidačných lemov.

Arzenopyrit je vo výbrusoch z oxidačnej zóny veľmi zriedkavý. V polarizačnom mikroskope sa nezistil (preto nie je uvedený v tab. 1 a 2), potvrdil sa metódou EDS.



Obr. 5. Percentuálny podiel extrahovaného Fe, As a Sb v jednotlivých frakciách a celkové hodnoty extrahovaných prvkov zo vzoriek odkaliskového materiálu.

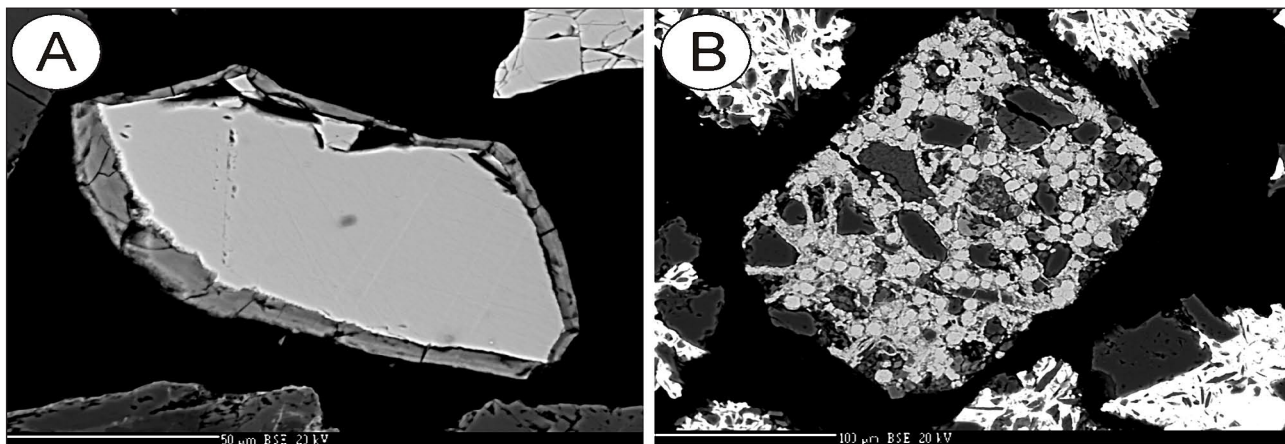
Fig. 5. Amounts (%) of extracted Fe, As and Sb in particular fractions and total extracted amount of the elements from the samples of tailing material.

Na kryštáloch arzenopyritu sa vytvárajú oxidačné lemy (obr. 7A, B). Obsah Fe v oxidačnom leme sa pohybuje v rozmedzí 48,79 – 50,23 hm. %, obsah As od 3,22 do 12,66 hm. % a obsah Sb od 0,13 do 14,83 hm. % (tab. 5). Výrazne zvýšený obsah Sb v oxidačnom leme (vzorka ČUČ 5,0 – 5,25 cm; obr. 7A) poukazuje na dobrú migráciu Sb v rámci odkaliska a schopnosť sorpcie Sb na sekundárne minerálne fázy.

Oxidy a hydroxidy Fe, Sb (As, Ca a Pb) sú najfrekvencovanejšie minerálne fázy v takmer všetkých vzorkách (tab. 2, 3; obr. 8). Najvyšší podiel týchto fáz (97 %) sme zistili v hĺbke 525 – 570 cm a najmenej oxidov (približne 10 %) sa nachádza v hĺbke 700 – 800 cm. Hojnú prítomnosť oxidov sme pozorovali už v polarizačnom mikroskope a následne sa potvrdila metódou EDS. Metódou WDS sa získali presné analýzy oxidov Fe, Sb. Majú veľmi

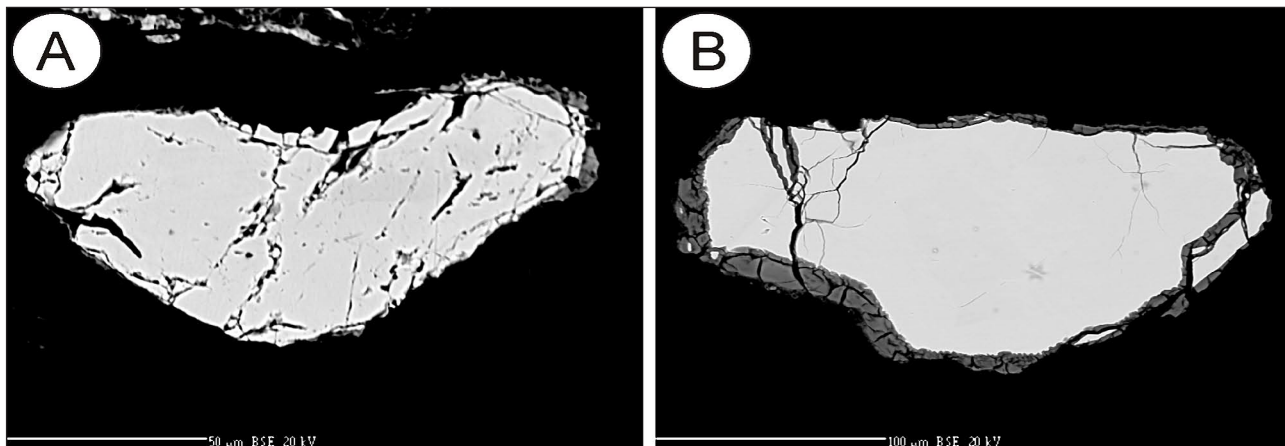
Tab. 4
Vybrané elektrónové mikroanalýzy oxidačných lemov na kryštáloch pyritu v hm. %
Selected electron microprobe analyses of oxidation rims on pyrite grains in wt. %

An. č.	Vzorka	Mg	Al	Si	S	P	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Sb	As	O	Spolu
1	Čučma G (ČUO 1/C)	1,28	0,03	0,10	0,67	0,00	0,34	1,89	55,86	0,20	0,11	0,48	0,00	0,05	0,21	0,00	27,45	88,65
2	Čučma G (ČUO 1/C)	1,52	0,00	0,06	3,05	0,00	0,28	0,63	58,01	0,55	0,02	0,40	0,00	0,00	0,15	0,03	31,37	96,09
3	ČUČ od. 20 – 115	0,28	0,19	0,64	0,52	0,01	0,11	1,15	42,01	0,08	0,04	0,07	0,01	0,04	0,09	0,20	20,83	66,27
4	ČUČ od. 20 – 115	0,21	0,00	0,11	0,10	0,00	0,05	2,74	56,05	0,07	0,02	0,02	0,02	0,07	0,05	0,00	26,13	85,65
5	ČUČ 3,0 – 5,0	0,33	0,60	4,57	0,12	0,03	0,66	0,44	35,80	0,07	0,02	0,04	0,05	0,09	2,92	1,10	23,68	70,51
6	ČUČ 3,0 – 5,0	0,10	0,02	0,77	6,66	0,00	1,08	0,25	55,98	0,07	0,01	0,02	0,00	0,06	0,41	0,00	35,65	101,1



Obr. 6. A – Oxidačný lem na kryštáli pyritu, B – framboidálny pyrit (sivý) s kremeňom (tmavosivý) a oxidy Sb (svetlé).

Fig. 6. A – Oxidation rim on pyrite grain, B – framboidal pyrite (grey) with quartz (dark grey) and Sb oxides (bright).



Obr. 7. A, B – Oxidačné lemy na kryštáloch arzenopyritu.

Fig. 7. A, B – Oxidation rims on arsenopyrite grains.

variabilné zloženie, od „čistých“ oxidov Sb a oxidov Fe až po zmiešané Fe-Sb oxidy bez prímies a Sb-Fe oxidy so zvýšeným obsahom prvkov Ca, As a Pb (obr. 9, 10).

Obsah Sb v „čistých“ oxidoch Sb (tab. 6, an. č. 1 a 2, obr. 8E) sa pohybuje od 62,28 do 83,0 hm. %. Tieto minerálne fázy neobsahujú žiadnu prímies a predpokladáme, že mohli vzniknúť ako primárne minerály na hydrotermálnych žilách alebo v prostredí odkaliska priamou oxidáciou antimonitu bez reakcie s pórovými roztokmi. Takýmito minerálnymi fázami sú senarmontit, valentinit a stibikonit.

Obsah Fe v „čistých“ oxidoch Fe (tab. 6, an. č. 3, 4 a 5, obr. 8A) je v rozmedzí 56,56 – 73,06 hm. %. Na základe textúry a habitu predpokladáme, že časť týchto oxidov vznikla priamou oxidáciou pyritu.

Obsah Fe v zmiešaných Fe-Sb oxidoch bez zvýšeného obsahu iných prvkov (tab. 6, an. č. 6 a 7) sa pohybuje od 43,93 do 52,86 hm. %, obsah Sb od 3,95 do 13,33 hm. %.

V prípade Sb-Fe oxidov so zvýšeným obsahom prvkov As, Ca a Pb (tab. 6, an. č. 8 – 14, obr. 8B, C, D a F10) je obsah Sb v rozmedzí od 13,48 do 53,10 hm. %, obsah Fe od 0,48 do 41,98 hm. %, obsah As od 0,99 do 4,91 hm. %, obsah Ca od 0,80 do 9,14 hm. % a obsah Pb od 0 do 2,82 hm. %. Tieto oxidy pravdepodobne vznikli ako sekundárne fázy kryštalizujúce z pórových roztokov v prostredí odkaliska.

V oxidoch Fe, Sb sme pozorovali významnú negatívnu koreláciu (obr. 11). Môže to znamenať, že ide o usporiadané minerálne fázy, kde sa Fe zastupuje s Sb.

Karbonáty sú vo vzorkách časté. Tvorí ich najmä siderit a Fe dolomit. Karbonáty sú z okrajov a tiež po puklinách zatlačené oxidmi Fe s prímiesou Mn a Mg (obr. 12, tab. 7).

Fe okre

Vzorka Fe okra precipitujúca z vôd vytekajúcich spod odkaliska v Čučme odráža prebiehajúce procesy dekompozície sulfidov v odkalisku. Vo vzorke okra ČO-1 je celková koncentrácia As 23 860 mg · kg⁻¹, koncentrácia Sb je nižšia, 8 926 mg · kg⁻¹ (tab. 8). Koncentrácia iných potenciálne toxických prvkov je rádovo nižšia (tab. 8).

Na základe rtg. difrakčného záznamu a IR spektra Fe okre v tejto oblasti tvorí prevažne slabo kryštalická minerálna fáza, ferrihydrit (obr. 13). Identifikovali sme aj detritickú prímies tvorenú muskovitom, kremeňom a dolomitom. Vo vzorke je prítomný aj sadrovec. Potvrďuje to vibrácia molekuly SO₄²⁻ identifikovaná v IR spektre a vysoký obsah Ca vo vzorke (obr. 13, 14; tab. 8). Vo vzorke sme identifikovali aj vibračný pás molekuly AsO₄³⁻ a prítomnosť organických látok (vibračný pás korešpondujúci s COO⁻).

Tab. 5

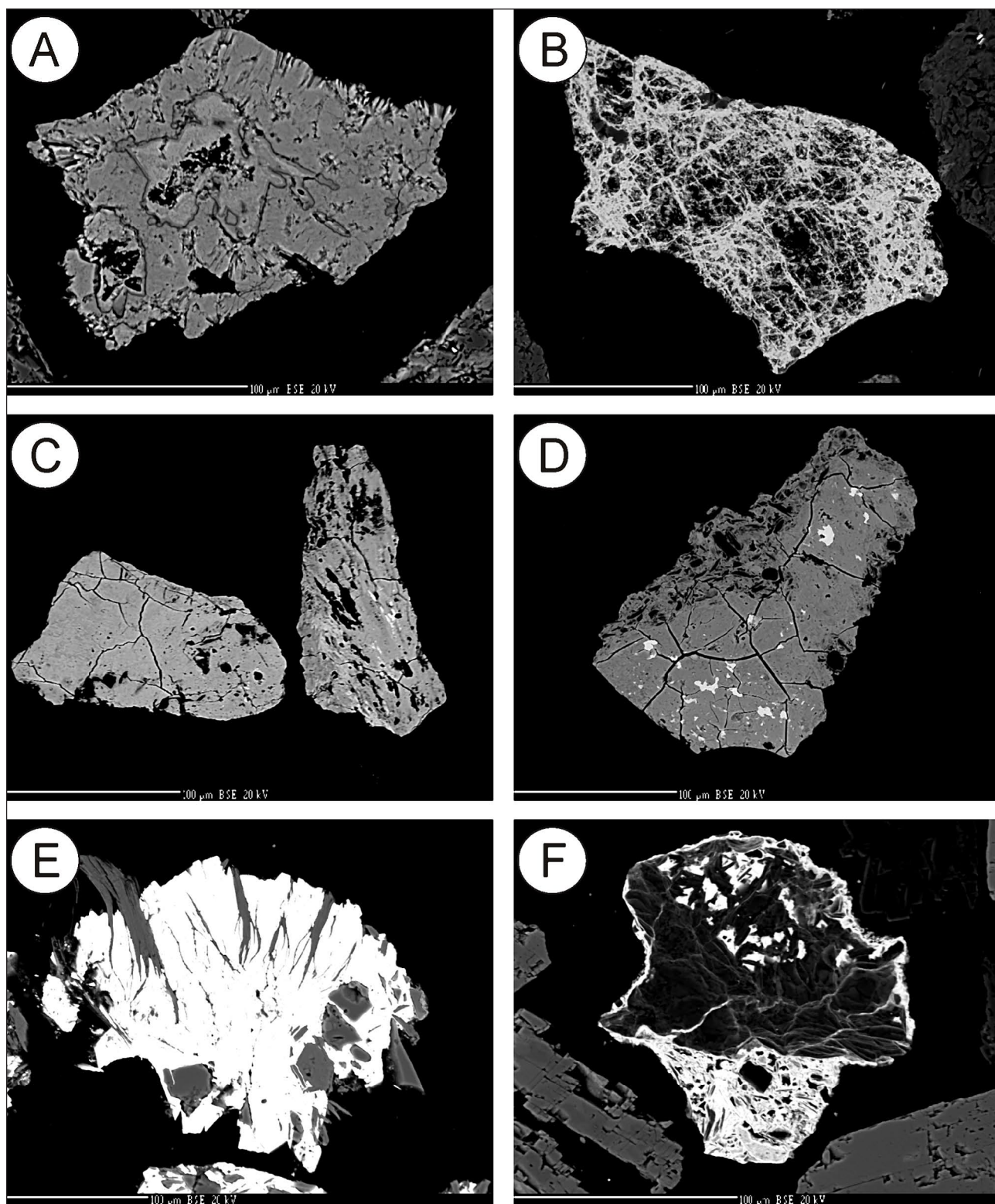
Vybrané elektrónové mikroanalýzy oxidačných lemov na kryštáloch arsenopyritu v hm. %
Selected electron microprobe analyses of oxidation rims on arsenopyrite grains in wt. %

An. č.	Vzorka	Mg	Al	Si	S	P	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Sb	As	O	Spolu
1	ČUČ 5,0 – 5,25	0,15	0,75	1,44	0,38	0,06	0,84	0,03	38,53	0,05	0,00	0,00	0,28	0,04	14,32	3,22	26,47	86,55
2	ČUČ 5,0 – 5,25	0,14	0,60	1,59	0,35	0,05	0,82	0,07	37,09	0,07	0,01	0,02	0,28	0,06	14,83	3,77	26,33	86,09
3	Čučma G (ČUO 1/C)	1,11	0,01	0,17	0,14	0,00	1,86	0,00	50,24	0,03	0,00	0,02	0,00	0,03	0,16	12,66	30,29	96,72
4	Čučma G (ČUO 1/C)	1,09	0,02	0,16	0,11	0,00	1,62	0,00	48,80	0,09	0,00	0,01	0,00	0,06	0,19	10,31	28,31	90,77
5	Čučma G (ČUO 1/C)	1,06	0,01	0,16	0,24	0,00	1,54	0,00	49,17	0,07	0,01	0,02	0,00	0,01	0,13	10,38	28,58	91,36

Tab. 6

Elektrónové mikroanalýzy vybraných oxidov Sb, Fe v hm. %
Electron microprobe analyses of chosen Sb, Fe oxides in wt. %

An. č.	Vzorka	Mg	Al	Si	S	P	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Sb	As	O	Spolu
1	ČUČ 3,0 – 5,0	0,01	0,04	0,05	0,01	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	62,28	0,45	20,83	83,78
2	ČUČ 5,25 – 5,7	0,01	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	83,00	0,45	16,71	100,34
3	ČUČ od. 20 – 115	0,05	0,14	1,32	0,01	0,01	0,02	0,40	56,56	0,09	0,01	0,51	0,00	0,06	0,15	0,11	26,50	85,94
4	ČUO 1/A	0,04	0,67	0,81	0,02	0,04	0,05	0,02	58,80	0,08	0,00	0,10	0,03	0,03	0,03	0,00	26,84	87,55
5	ČUČ 5,25 – 5,7	0,02	0,28	0,57	0,08	0,00	0,12	1,96	73,06	0,12	0,00	0,02	0,00	0,04	0,03	0,00	23,11	99,41
6	ČUČ 3,0 – 5,0	0,05	0,01	0,83	0,10	0,06	0,34	0,04	52,86	0,06	0,00	0,01	0,04	0,03	3,95	0,43	25,65	84,47
7	ČUO 1/B	0,78	0,02	0,30	0,06	0,00	0,76	0,50	43,93	0,06	0,03	0,00	0,05	0,06	13,33	0,23	23,23	83,35
8	ČUČ 3,0 – 5,0	0,12	0,07	0,35	0,78	0,26	0,80	0,01	41,98	0,04	0,00	0,00	0,22	0,15	13,48	2,16	26,07	86,50
9	ČUČ 3,0 – 5,0	0,28	0,41	0,64	0,01	0,15	2,33	0,08	17,24	0,04	0,02	0,00	0,39	2,82	31,78	3,82	22,68	82,69
10	ČUČ 3,0 – 5,0	0,18	0,15	0,96	0,04	0,10	9,14	0,07	0,84	0,00	0,00	0,01	0,19	0,02	41,65	4,47	21,68	79,49
11	ČUČ 3,0 – 5,0	0,12	0,70	1,02	0,01	0,03	6,12	0,04	2,25	0,00	0,01	0,00	0,05	0,07	44,25	4,91	22,53	82,12
12	ČUČ 5,0 – 5,25	0,08	0,59	1,12	0,03	0,10	0,99	0,09	24,37	0,02	0,02	0,01	0,10	0,20	26,66	1,23	22,42	78,02
13	ČUČ 5,0 – 5,25	0,13	0,37	0,81	0,10	0,10	8,25	0,05	1,00	0,03	0,01	0,00	0,11	1,84	39,20	3,64	20,38	76,03
14	ČUČ 5,0 – 5,25	0,04	0,07	1,37	0,02	0,00	1,35	0,04	0,48	0,02	0,02	0,03	0,15	0,00	53,10	0,99	20,48	78,17
15	ČUČ 5,0 – 5,25	0,15	0,39	2,38	0,03	0,14	7,60	0,14	0,90	0,02	0,03	0,01	0,12	0,01	39,12	1,65	20,67	73,36

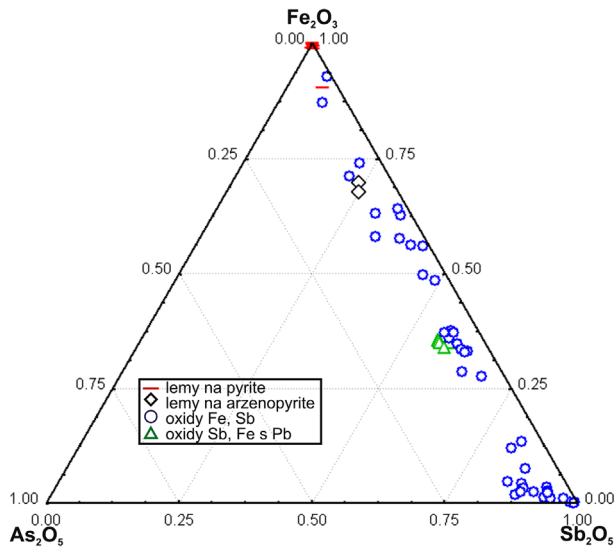


Obr. 8. **A** – „Čistý“ oxid Fe (an. č. 4), **B** – Fe-Sb oxid s As, **C** – oxidy Sb (Ca, As, Pb a Fe) (sivé) a oxid Sb (svetlý), (an. č. 10), **D** – oxid Sb (Ca a As) (sivý) s reliktnými antimonitmi (svetlé) (an. č. 15), **E** – „čistý“ oxid Sb (svetlý) s Qtz (tmavosivý), **F** – Sb-Fe oxid s As a Ca (svetlý) okolo svetlej sludy (tmavosivý).

Fig. 8. **A** – “Pure” Fe oxide (analysis No. 4), **B** – Fe-Sb oxide with As, **C** – Sb (Ca, As, Pb and Fe) oxides (grey) and Sb oxide (bright) (an. No. 10), **D** – Sb (Ca and As) oxide (grey) with stibnite relicts (bright) (an. No. 15), **E** – “pure” Sb oxide (bright) and Qtz (dark grey), **F** – Sb-Fe oxide with As and Ca (bright) around light mica (dark grey).

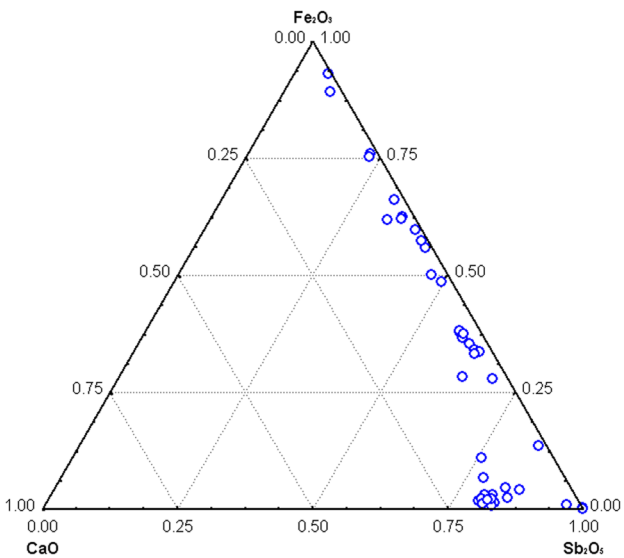
Tab. 7
Elektrónové mikroanalýzy oxidov Fe okolo karbonátov v hm. %
Electron microprobe analyses of Fe oxides around carbonates in wt. %

An. č.	Vzorka	Mg	Al	Si	S	P	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Sb	As	O	Spolu
1	ČUČ 20 – 115	1,31	0,01	0,35	0,15	0,00	0,19	2,41	50,64	0,06	0,00	0,12	0,03	0,05	0,04	0,00	24,78	80,17
2	ČUO 1/B	2,37	0,00	0,02	0,00	0,00	0,46	2,19	42,01	0,05	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	21,25	68,65



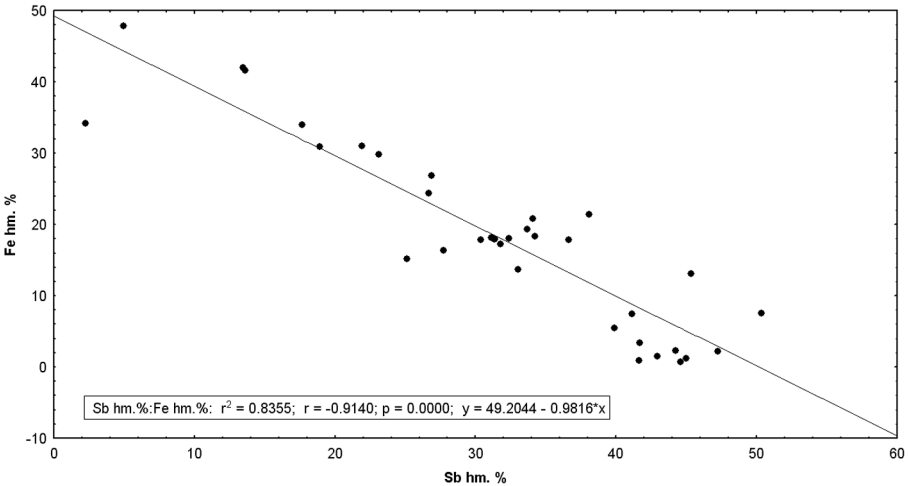
Obr. 9. Diagram chemického zloženia sekundárnych minerálnych fáz z odkaliska v Čučme (hm. %).

Fig. 9. Ternary diagram representing chemical composition of the secondary mineral phases from the mine tailing of the Čučma deposit (wt.%).



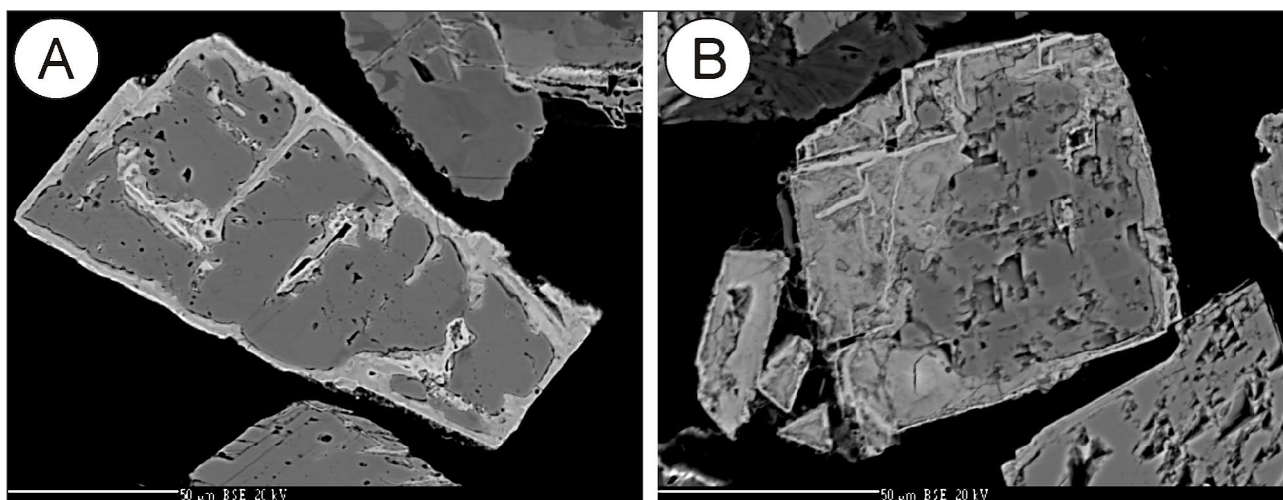
Obr. 10. Diagram chemického zloženia Sb/Fe a Fe/Sb sekundárnych minerálnych fáz z odkaliska v Čučme (hm. %).

Fig. 10. Ternary diagram representing chemical composition of Sb/Fe and Fe/Sb secondary mineral phases from the mine tailing of the Čučma deposit (wt.%).



Obr. 11. Závislosť obsahu Sb a Fe v sekundárnych oxidoch.

Fig. 11. Relation of Sb and Fe contents in secondary oxides.

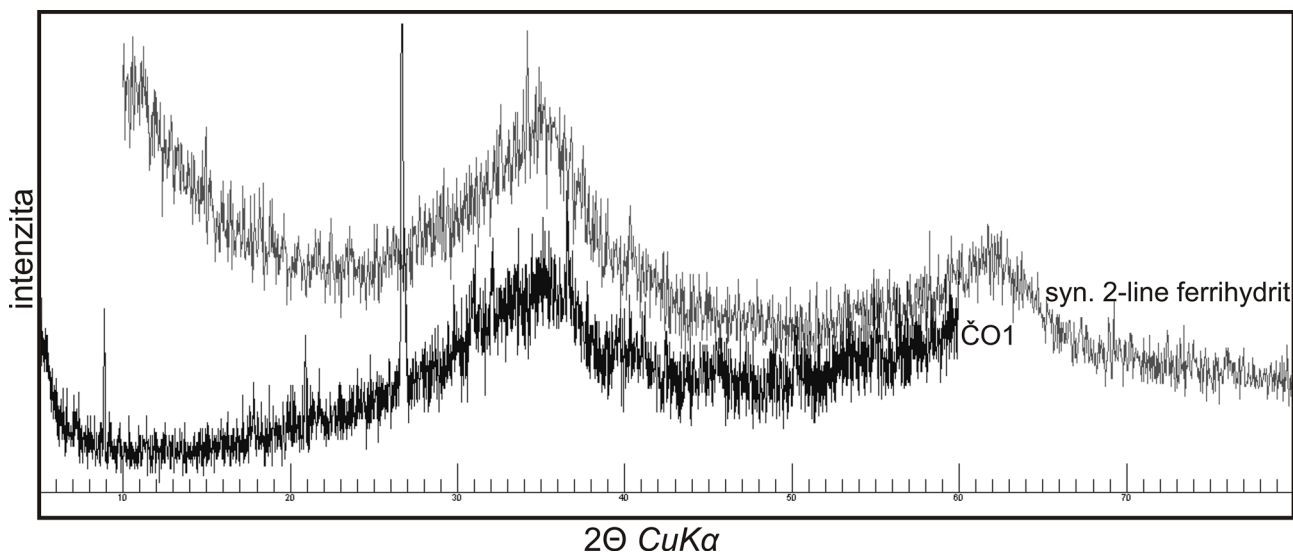


Obr. 12. **A** – oxid Fe (svetlosivý) okolo Fe dolomitu (sivý), **B** – oxid Fe (svetlosivý) okolo sideritu (sivý).

Fig. 12. **A** – Fe oxide (bright grey) around Fe-dolomite (grey), **B** – Fe oxide (bright grey) around siderite (grey).

Tab. 8
Chemické zloženie vzorky Fe okra (vzorka ČO1)
Chemical composition of the Fe ochre (sample ČO1)

mg/kg	Cu	Pb	Zn	Co	Mn	Fe	As	Sb	Ca	Mg	Al	K
ČO1	133	17,8	373	56,8	14 321	350 000	23 860	8 926	18 000	4 300	900	500



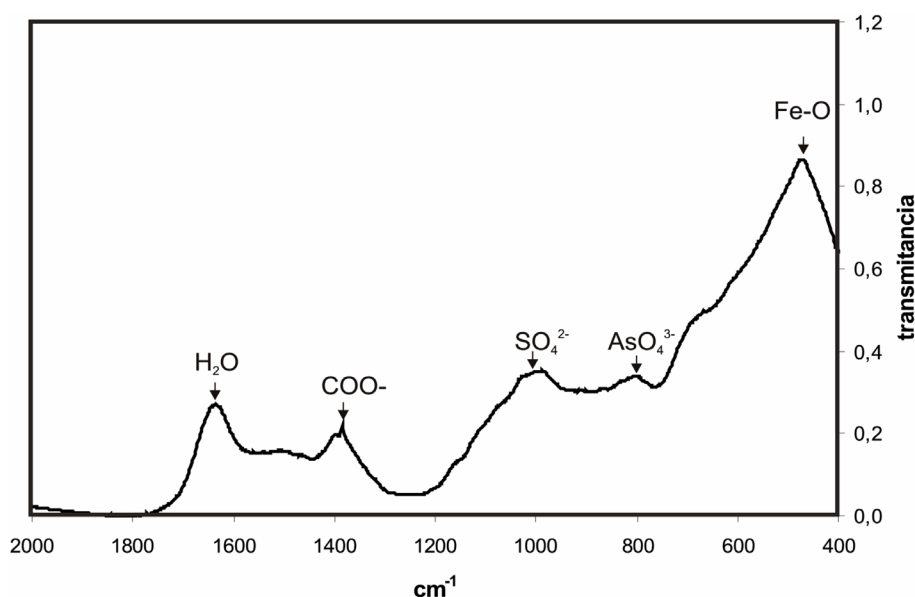
Obr. 13. Rtg. difrakčný záznam vzorky Fe okra (vzorka ČO1).

Fig. 13. X-ray diffraction pattern of the Fe ochre (sample ČO1).

Diskusia

Z výsledkov viackrokovej extrakčnej analýzy vyplýva, že dominantný podiel extrahovateľného As a Fe sa viaže na kryštálovú štruktúru oxyhydroxidov. To indikuje, že migráciu týchto prvkov kontroluje stabilita oxyhydroxidov, ktorú ovplyvňuje viacero faktorov. Jedným z dôvodov desorpcie As zo štruktúry oxyhydroxidov Fe je ich starnutie. Majzlan

et al. (2007) pozorovali proces starnutia na dvoch vzorkách ferrihydritu s rôznym obsahom As. Počas experimentu nepozorovali výrazné zmeny v rtg. difrakčných záznamoch, ale zaznamenali zníženie obsahu extrahovateľného Fe vo vzorkách. Množstvo extrahovateľného As, naopak, so starnutím vzorky bohatej na As stúpalo. Na základe EXAFS spektier na hrane Fe sa zistilo zvýšenie hodnoty koordinačného čísla vo väzbách Fe–Fe. Tento proces



Obr. 14. IR spektrum vzorky Fe okra ČO1.

Fig. 14. IR spectra of the Fe ochre sample ČO1.

autori vysvetľujú spájaním a polymerizáciou častíc oxidov Fe, pričom nastáva vytlačenie As zo štruktúry ferrihydritu. Ford (2002) taktiež uvádza, že pri transformácii As-HFO (*hydrous ferric oxides*) na hematit či goethit sa uvoľňuje As, pričom rýchlosť tohto procesu výrazne závisí od množstva As sorbovaného na HFO. Transformáciu ferrihydritu na stabilnejšie kryštalické fázy opísalo viacero autorov a viackrát sa dokázalo spomalenie tohto procesu vplyvom adsorbovaných prvkov (Cornell a Schwertmann, 2003).

Druhým procesom, ktorý môže mať za následok desorpciu kontaminantov z oxyhydroxidov Fe, je zmena oxidačno-redukčných podmienok a pH. Vplyvu pH a Eh na desorpciu As z banského odpadu bohatého na Fe sa venovali Al-Abed et al. (2007). Z ich výsledkov vyplýva, že zmena pH má významný vplyv na lúhovanie Fe aj As zo skúmaného materiálu. Vypadávanie As do roztoku bolo výrazné pri nízkych hodnotách pH, okolo 3, a maximum dosiahlo pri alkalických hodnotách, pričom kontinuálne narastal podiel rozpusteného As v rozmedzí hodnoty pH od 7 do 11.

Dosah bioredukcie na proces rozpúšťania As-ferrihydritu a následný vplyv na mobilitu arzenu skúmali Fakih et al. (2009). Experimentálne potvrdili rapídne rozpúšťanie a prechod Fe aj As do roztoku, pričom po 336 hodinách ešte stále v rámci oxidačných podmienok bolo rozpustených 57 % As a 35,6 % Fe.

Z viackrokovej extrakčnej analýzy vyplýva, že nižší podiel extrahovateľného Sb sa viaže na oxyhydroxidy Fe, no väčší podiel (49 – 61 % z celkového extrahovateľného Sb) sa viaže na frakciu rozpustnú vo vode. Táto skutočnosť naznačuje odlišné správanie As a Sb. Vysoký celkový obsah Sb vo vzorkách a jeho relatívne vysoký extrahovateľný podiel v súvislosti s jeho známymi karcinogénnymi účinkami (Groth et al., 1986) predstavuje väčšiu hrozbu pre okolitý ekosystém.

Vysoký podiel extrahovaného Sb a zároveň aj síranov vo frakcii rozpustnej vo vode naznačuje možnú väzbu antimónu na štruktúru síranov Sb. Podobná skutočnosť sa

potvrdila aj pri štúdiu riečnych sedimentov na opustených Sb ložiskách Poproč a Dúbrava (Šottník a Jurkovič, 2009). Vznik sekundárnych síranov Sb [coquandit $\text{Sb}_6\text{O}_8\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, klebelsbergit $\text{Sb}_4\text{O}_4\text{SO}_4(\text{OH})_2$, peretait $\text{CaSb}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] na opustenom Sb ložisku Goesdorf v Luxembursku opisujú Fillela et al. (2009). Nižšia afinita Sb k sorpcii na oxyhydroxidy Fe v porovnaní s As sa zaznamenala aj na opustenom Sb ložisku Pezinok (Lalinská, 2009) a Bournac v južnom Francúzsku (Casiot et al., 2007). Autori uvedených prác pozorovali aj to, že v oxidických podmienkach Sb ľahšie prechádza do roztoku ako As. Dávajú to do súvisu s vplyvom baktérií na remobilizáciu Sb, pričom v prípade As tieto baktérie urýchľujú remobilizáciu v anoxických podmienkach. Naopak, súhrn starších publikácií naznačoval slabú migračnú schopnosť antimónu v pôdach (Fillela et al., 2002).

Mineralogické štúdium materiálu hald z ložiska Čučma potvrdilo vysokú nestabilitu antimonitu, ktorá sa zistila aj v podobnom prostredí odkaliska na ložisku Dúbrava (Maruška et al., 2000). Rýchle rozpúšťanie antimonitu a následná kryštalizácia sekundárnych (hydro-) oxidov s vysokým obsahom Sb potvrdzujú aj výsledky geochemického štúdia. Rovnaké výsledky zaznamenali aj Ashley et al. (2003) a upozorňujú na možnosť spätného rozpúšťania týchto oxidov Sb. Okrem samostatných minerálnych fáz s prevahou Sb sa zistila aj prítomnosť oxidov Fe s Sb.

Oxidačné lemy na pyrite tvorí najmä oxid Fe s malým množstvom prímies (As do 1,1 hm. % a Sb do 2,92 hm. %). Naopak, na lokalite Pezinok boli opísané oxidačné lemy na pyrite s obsahom až 7,6 hm. % Sb (Majzlan et al., 2007). Výrazne zvýšený obsah Sb (14,83 %) sme pozorovali v prípade lemu na arzenopyrite, no nie je celkom jednoznačné, či išlo o vytvorenie sekundárnej fázy priamou oxidáciou arzenopyritu a následne o sorpciu Sb, alebo či nenastala kryštalizácia tejto fázy na povrchu arzenopyritu z roztokov bohatých na Sb a As.

Zaujímavý je zvýšený obsah Ca v sekundárnych minerálnych fázach. Najvyššia koncentrácia Ca sa zistila

spravidla v súvislosti s oxidmi s prevahou Sb, pričom by teoreticky mohlo ísť o minerál romeit. Obsah Ti v našich vzorkách sa nemeral ani nepozoroval metódou EDS. Nesúhlasí to s publikovanými analýzami autorov Zubkova et al. (2000), ale približuje sa to analýzám chemického zloženia romeitu opísaného autormi Dill et al. (2008). Pactunc (2004) predpokladal asociáciu Ca, As a Fe v štruktúre podobnej arzenosideritu $[\text{Ca}_3\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, no Majzlan et al. (2007) tento fakt v sekundárnych minerálnych fázach z Pezinka nepotvrdili. V blízkej budúcnosti sa budú sekundárne fázy z lokality Čučma skúmať pomocou rtg. mikrodifrakcie a predpokladá sa korektná identifikácia týchto fáz. Chemické zloženie niektorých minerálnych fáz s prevahou Sb nad Fe sú porovnateľné s analýzami z Pezinka, kde autori Majzlan et al. (2008) identifikovali minerál tripuyit. Naopak, fázy s vyšším podielom As sa javili ako amorfné, resp. slabo kryštalické. Je to v súlade s termodynamikou systému As–Fe–O–S (Pokrovsky et al., 2002). V prípade oxidačných lemov na pyrite je pravdepodobný vznik goethitu, čo by mohlo vysvetliť slabšiu afinitu k sorpcii As a Sb.

Vo vzorkách sa vyskytujú aj framboidálne pyrity, pričom podľa Wilkina a Barnesa existujú 4 na seba nadväzujúce procesy vedúce k vzniku pyritových framboidov: 1. nukleácia a rast prvotných Fe monosulfidových mikrokryštálov, 2. reakcia mikrokryštálov na greigit (Fe_3S_4), 3. agregácia rovnako veľkých mikrokryštálov greigitu, resp. framboidálny rast, 4. premena greigitu na pyrit. Butler a Rickard (2000) opisujú tiež možnosť vzniku framboidálneho pyritu bez prítomnosti kyslíka, a to oxidáciou FeS (mackinawit) pomocou H_2S vo vodnom roztoku pri 60 °C. Tvorba framboidov vyžaduje aj prítomnosť rozpusteného Fe a SO_4 a v mnohých prípadoch sú v tomto procese zahrnuté aj siraň redukujúce baktérie (Douglas a Beveridge, 1998).

Fe okrem precipitujúceho z vôd ovplyvnených dekompozíciou minerálov v rámci odkaliska sú slabo vyvinuté a pozostávajú najmä zo slabo kryštalického ferrihydritu. Je to v súlade s neutrálnym pH vôd na odbernom mieste (Bigham et al., 1992).

Nestabilitu ferrihydritu a zmeny ovplyvňujúce desorpciu As z tohto média sme už opísali, no ešte je potrebné uviesť formu väzby As na ferrihydrit. V zmysle práce Majzlana et al. (2007) ide o väzbu tetraédrov AsO_4^{3-} na oktaédre Fe a môže ísť o binukleárny bidentátový komplex a monodentátový komplex.

Zvýšený obsah Al v niektorých vzorkách si vysvetľujeme substitúciou Al – Fe v oxyhydroxidoch Fe. Tento jav opisujú viacerí autori v súvislosti s goethitom (Schwertmann a Murad, 1990; Schwertmann a Cornell, 1991).

Väzbu Zn na oxyhydroxidy si vysvetľujeme v zmysle publikácie Juillota et al. (2008), kde na základe EXAFS spektier autori opísali spôsob väzby Zn na 2-line ferrihydrit a goethit. V prípade 2-line ferrihydritu opisujú Zn ako tetraédricky koordinovaný kyslíkom, v prípade goethitu oktaédricky, a v oboch prípadoch sa tieto bidentátne komplexy spájajú vrcholmi.

Väzbu významného množstva Sb ($8\,926\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) na oxyhydroxidy Fe môžeme vysvetliť pomocou výsledkov publikovaných Ackermannom et al. (2009) a Scheinostom

et al. (2006). Obe publikácie opisujú tvorbu komplexov s Sb, ktoré sa viažu na hydroxidy Fe. Scheinost et al. (2006) bližšie špecifikujú túto adsorpciu ako väzbu oktaédrov $\text{Sb}(\text{O},\text{OH})_6$ na oktaédre $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$, pričom poukazujú na spájanie komplexov hranami aj vrcholmi.

Záver

- Flotačný kal uložený na odkalisku ložiska Čučma je piesčito-ílovitý sediment, ktorý je vo vrchnej časti (0 – 300 cm) viac piesčitý a je zoxidovaný, v nižších úrovniach pribúda ílovitá zložka s tenkými (do 100 cm) vrstvičkami zoxidovaného piesčitého materiálu, ktoré sú reliktnými bývalých povrchových vrstiev. Hrúbka sedimentov v odkalisku je do 15 – 20 m.

- Sedimenty majú neutrálnu reakciu, zväčša v rozmedzí slabo kyslej (pH = 5,5) a slabo alkalickéj (pH = 8,5), pričom hodnoty pH s hĺbkou narastajú. Hodnoty elektrickej vodivosti sú najvyššie v spodnej časti oxidačnej zóny a s hĺbkou klesajú.

- Z výsledkov viackrokovej extrakčnej analýzy vyplýva, že vo vrchnej časti oxidačnej zóny odkaliska sa vylúhovali potenciálne toxické prvky As a Sb, pričom v tejto časti odkaliska sa na oxyhydroxidy Fe viaže len Pb. Najväčšia akumulácia oxyhydroxidov Fe je v hlbšej časti oxidačnej zóny, kde koncentrácia extrahovateľného As dobre koreluje s distribúciou Fe a As sa viaže na oxyhydroxidy Fe. Odlišnú distribúciu má Sb. Vyšší extrahovateľný podiel Sb sa viaže na frakciu rozpustnú vo vode a menej Sb sa viaže na oxyhydroxidy Fe.

- Odkaliskový kal má dobrú neutralizačnú schopnosť. Je to v zhode s mineralogickým štúdiom, pri ktorom sa potvrdil vysoký podiel karbonátov vo vzorkách.

- Najbežnejší sulfid je pyrit, menej častý je antimonit, veľmi zriedkavý je arzenopyrit. Hojné sú Fe-Sb oxidy, niekedy s prímiesou As a Pb.

- Na zrnách pyritu a arzenopyritu sa vytvárajú oxidačné lemy, v ktorých (obzvlášť na arzenopyrite) okrem prvkov obsiahnutých v primárnom sulfide sa vyskytujú aj iné prvky, najmä Sb a As.

- Oxidy Sb bez prímies mohli vzniknúť ako primárne minerály na hydrotermálnych žilách alebo v prostredí odkaliska priamou oxidáciou antimonitu bez reakcie spórovými roztokmi. Zmiešané Sb-Fe oxidy pravdepodobne kryštalizovali z pórových roztokov priamo v prostredí odkaliska.

- Z vôd vytekajúcich spod odkaliska precipitujú Fe okrem, ktoré majú výrazne zvýšený obsah As a Sb. Tvorí ich najmä ferrihydrit.

Podakovanie. Táto práca vznikla s pomocou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0268-06 a č. VVCE 0033-07.

Literatúra

ACKERMANN, S., GIERÉ, R., NEWVILLE, M. & MAJZLAN, J., 2009: Antimony sinks in the weathering crust of bullets from Swiss shooting ranges. In: *Sci. total Environment (Amsterdam)*, 407, 5, 1 669 – 1 682.

- AL-ABED, Sr., JEGADEESAN, G., PURANDARE, J. & ALLEN, D., 2007: Arsenic release from iron rich mineral processing waste: Influence of pH and redox potential. In: *Chemosphere*, 66, 4, 775 – 782.
- ASHLEY, P. M., CRAW, D., GRAHAM, B. P. & CHAPPELL, D. A., 2003: Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. In: *J. geochem. Explor. (Amsterdam)*, 77, 1 – 14.
- BAJANÍK, Š., HANZEL, V., IVANIČKA, J., MELLO, J., PRISTAŠ, J., REICHWALDER, P., SNOPOK, L., VOZÁR, J. & VOZÁROVÁ, A., 1983: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria, východná časť, 1 : 50 000. Bratislava, ŠGÚDŠ.
- BAJANÍK, Š., IVANIČKA, J., MELLO, J., REICHWALDER, P., PRISTAŠ, J., SNOPOK, L., VOZÁR, J. & VOZÁROVÁ, A., 1984: Geologická mapa Slovenského rudohoria, východná časť, 1 : 50 000. Bratislava, ŠGÚDŠ.
- BEŇKA, J. & CAÑO, F., 1992: Mineralógia, paragenéza a geochemia antimonitových žíl v oblasti Betliar – Čučma – Volovec. In: *Západ. Karpaty, Sér. Mineral. Petrogr. Geochém. Metalogen. (Bratislava)*, 15, 61 – 91.
- BIGHAM, J. M., CARLSON, L. & MURAD, E., 1992: Schwertmanite, a new oxyhydroxisulphate from Pyhäsalmi, Finland, and others localities. In: *Min. Mag. (London)*, 58, 641 – 648.
- BLAY, K., 2000: Sorption wässriger Antimon-Spezies an bodenbildende Festphasen und Remobilisierung durch natürliche Komplexbildner. PhD Thesis, Technische Universität München.
- BUTLER, I. B. & RICKARD, D., 2000: Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulphide by hydrogen sulphide. In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 64, 15, 2 665 – 2 672.
- CASIOT, C., UJEVIC, M., MUNOZ, M., SEIDEL, J. L. & ELBAZ-POULICHET, F., 2007: Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). In: *Appl. Geochem.*, 22, 4, 788 – 798.
- CORNELL, R. M. & SCHWETMANN, U., 2003: The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Sec. ed. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 664.
- CRECELIUS, E. A., BOTHNER, M. H. & CARPENTER, R., 1975: Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound. In: *Environmental Sci. Technol.*, 9, 325 – 333.
- DILL, H. G., MELCHER, F. & BOTZ, R., 2008: Meso- to epithermal W-bearing Sb vein-type deposits in calcareous rocks in western Thailand; with special reference to their metallogenetic position in SE Asia. In: *Ore Geol. Rev.*, 34, 242 – 262.
- DOUGLAS, S. & BEVERIDGE, T. J., 1998: Mineral formation by bacteria in natural microbial communities. In: *FEMS Microbiol. Ecology*, 26, 79 – 88.
- DZOMBAK, D. A. & MOREL, F. M. M., 1990: Surface complexation modelling: Hydrous ferric oxide. New York, John Wiley.
- FILELLA, M., BELZILE, N. & CHEN, Y.-W., 2002: Antimony in the environment: A review focused on natural waters. I. Occurrence. In: *Earth Sci. Rev. (Amsterdam)*, 57, 125 – 176.
- 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. In: *Sci. total Environment (Amsterdam)*, 407, 6 205 – 6 216.
- FAKIH, M., DAVRANCHE, M., DIA, A., NOWACK, B., MORIN, G., PETITJEAN, P., CHATELLIER, X. & GRUAU, G., 2009: Environmental impact of As(V)-Fe oxyhydroxide reductive dissolution: An experimental insight. In: *Chem. Geol. (Amsterdam)*, 259, 3 – 4, 290 – 303.
- FORD, R. G., 2002: Rates of hydrous ferric oxide crystallization and the influence on coprecipitated arsenate. In: *Environmental Sci. Technol.*, 36, 2 459 – 2 463.
- GRECULA, P., ABONYI, A., ABONYIOVÁ, M., ANTÁŠ, J., BARTALSKÝ, B., BARTALSKÝ, J., DIANIŠKA, I., DRNŽIK, E., ĐUĐA, R., GARGULÁK, M., GAZDAČKO, L., HUDÁČEK, J., KOBULSKÝ, J., LÖRINCZ, L., MACKO, J., NÁVESNÁK, D., NÉMETH, Z., NOVOTNÝ, L., RADVANEC, M., ROJKOVIČ, I., ROZLOŽNÍK, L., ROZLOŽNÍK, O., VARČEK, C. & ZLOCHA, J., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zväzok 1. Bratislava, Geocomplex, 834 s.
- GUEVREMONT, J. M., BEBIE, J., ELSETINOW, A. R., STRONGIN, D. R. & SCHOONEN, M. A. A., 1998: Reactivity of the (1 0 0) plane of pyrite in oxidizing gaseous and aqueous environments: effects of surface imperfections. In: *Environmental Sci. Technol.*, 32, 23, 3 743 – 3 748.
- GROTH, D. H., STETTLER, L. E., BURG, J. R., BUSEY, W. M., GRANT, G. C. & WONG, L., 1986: Carcinogenic effects of antimony trioxide and antimony ore concentrate in rats. In: *J. Toxicol. Environ. Health.*, 18, 4, 607.
- HOLMES, P. R. & CRUNWELL, F. K., 2000: The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 64, 263 – 274.
- JAMBOR, J. L., DUTRIZAC, J. E., GROAT, L. A. & RAUDSEPP, M., 2002: Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate minerals. In: *Environmental Geol. (Berlin – New York)*, 43, 1 – 17.
- JAMBOR, J. L., DUTRIZAC, J. E. & RAUDSEPP, M., 2007: Measured and computed neutralization potentials from static test of diverse rock types. In: *Environmental Geol. (Berlin – New York)*, 52, 1 019 – 1 031.
- JOHNSON, C. A. & THORNTON, I., 1987: Hydrological and chemical factors controlling the concentrations of Fe, Cu, Zn and As in a river system contaminated by acid mine drainage. In: *Wat. Res. (Oxford)*, 21, 359 – 365.
- JUILLOT, F., MARÉCHAL, C., PONTHEU, M., CACALY, S., MORIN, G., BENEDETTI, M., HAZEMANN, J. L., PROUX, O. & GUYOT, F., 2008: Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 72, 19, 4 886 – 4 900.
- KLIMKO, T., CHOVAN, M. & HURAIJOVÁ, M., 2009: Hydrotermálna mineralizácia na antimonitových žilách Spišsko-gemerského rudohoria. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, 41, 115 – 132.
- LALINSKÁ, B., 2009: Mineralogické a geochemické štúdium zdrojov kontaminácie a návrh na remediáciu na území opusteného Sb ložiska Pezinok-Kolársky vrch. Dizertačná práca. Manuskript. Bratislava, archív Katedry mineralógie a petrológie, PriF UK, 195 s.
- LAWRENCE, R. W. & SCHESKE, M., 1997: A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. In: *Environmental Geol. (Berlin – New York)*, 32, 100 – 106.
- LEUZ, A.-K. & JOHNSON, C. A., 2005: Oxidation of Sb(III) to Sb(V) by O₂ and H₂O₂ in aqueous solutions. In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 69, 1 165 – 1 172.
- MACKOVÝCH, D., CHIDMANOVÁ, S. & PRAMUKA, S., 2003: Formy výskytu vybraných toxických prvkov. Čiastková záverečná správa geologickej úlohy: Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko-gemerského rudohoria. Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 65 s.
- MAJZLAN, J., ACKERMANN, S., LALINSKÁ, B., CHOVAN, M., GÖTTLICHER, J. & STEININGER, R., 2008: The fate of arsenic and antimony at polluted sites: An X-ray absorption view. 2nd Central-European Mineralogical Conference 2008. In: *Mineralogia, Spec. pap.*, 32, 31 – 32.
- 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). In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 70, 4 206 – 4 220.
- MARUŠKA, M., CHOVAN, M. & ŠEVČ, J., 2000: Mineralogical and environmental evaluation of the settling ponds at deposit Dúbrava in Nízke Tatry Mts. In: *Slovak Geol. Mag. (Bratislava)*, 6, 61 – 69.
- McKIBBEN, M. & BARNES, H., 1986: Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures. In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 50, 1 509 – 1 520.
- MILLER, S., ROBERTSON, A. & DONAHUE, T., 1997: Advances in acid drainage prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test. In: *Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC*, 533 – 549.
- MOSES, C. O., NORDSTROM, D. K., HERMAN, J. S. & MILLS, A. L., 1987: Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and ferric iron. In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 51, 1 561 – 1 571.

- MOSES, C. O. & HERMAN, J. S., 1991: Pyrite oxidation at circumneutral pH. In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 55, 471 – 482.
- NESBITT, H. W. & MUIR, I. J., 1998: Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. In: *Mineral. Petrol.*, 62, 123 – 144.
- PACTUNC, D., FOSTER, A., HEALD, S. & LAFLAMME, G., 2004: Speciation and characterization of arsenic in gold ores and cyanidation tailings using X-ray absorption spectroscopy. In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 68, 969 – 983.
- POKROVSKI, G. S., KARA, S. & ROUX, J., 2002: Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 66, 13, 2 361 – 2 378.
- RAURET, G., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F., SAHUQUILLO, A., RUBIO, R., DAVIDSON, C., URE, A. & QUEVAUVILLER, P., 1999: Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. In: *J. Environ. Monit.*, 1, 57 – 61.
- RICHARDSON, S. & VAUGHAN, D. J., 1989: Surface alteration of pentlandite and spectroscopic evidence for secondary violarite formation. In: *Min. Mag. (London)*, 53, 213 – 222.
- RIMSTDT, J. D. & VAUGHAN, D. J., 2003: Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. In: *Geochim. cosmochim. Acta Oxford*, 67, 5, 873 – 880.
- SCHEINOST, A. C., ROSSBERG, A., VANTELON, D., XIFRA, I. O., KRETZSCHMAR, R. & LEUZ, A. K., 2006: Quantitative antimony speciation in shooting range soils by EXAFS spectroscopy. In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 70, 3, 299 – 312.
- SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R. M., 1991: Iron oxides in the laboratory preparation and characterization. *Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft*.
- SCHWERTMANN, U. & MURAD, E., 1990: The influence of aluminium on iron oxides. XIV. Al substituted magnetite synthesized at ambient temperature. In: *Clay Miner.*, 38, 196 – 202.
- SOBEK, A. A., SCHULLER, W. A., FREEMAN, J. R. & SMITH, R. M., 1978: Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils, report EPA-600/2-78-054, U.S. National Technical Information Service Report PB-280 495.
- STOLLENWERK, K. G., 2003: Geochemical processes controlling transport of arsenic. In: *Welch, A. H. and Stollenwerk, K. G. (eds.): Arsenic in ground water: Geochemistry and occurrence, Boston, Kluwer Academic Publishers*, 67 – 100.
- ŠOTTNÍK, P. & JURKOVIČ, L., 2009: Contamination of stream sediment and soil from areas affected by Sb mining in Slovakia. International Symposium on Mineralogy, Environment and Health. Champs sur Marne: Université Paris-Est Marne-La-Vallée, 2009, 112 – 113.
- WEBSTER, J. G., NORDSTROM, D. K. & SMITH, K. S., 1994: Transport and natural attenuation of Cu, Zn, As and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant Creeks. In: *Alpers, C. N., Blowes, D. W. (eds.): Environmental geochemistry of sulphide oxidation. Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 550, 244 – 260.
- WILKIN, R. T. & BARNES, H. L., 1997: Formation processes of framboidal pyrite. In: *Geochim. cosmochim. Acta (Amsterdam)*, 62, 2, 323 – 339.
- VAN REEUWIJK, L. P., 1995: Procedures for soil analysis. *International soil reference and information centre (ISRIC) a FAO OSN. Technical report*, 9.
- ZUBKOVA, N. V., PUSHCHAROVSKY, D. Y., ATENCIO, D., ARAKCHEEVA, A. V. & MATIOLI, P. A., 2000: The crystal structure of lewisite, (Ca, Sb³⁺, Fe³⁺, Al, Na, Mn, □)₂(Sb⁵⁺, Ti)₂O₆(OH). *Jour. Alloys and Comp.*, 296, 75 – 79.

Rukopis doručený 1.2.2010

Revidovaná verzia doručená 17.2.2010

Rukopis akceptovaný red. radou 17.2.2010

Processes of sulphides oxidation and As, Sb migration in the environment of tailing impoundment at abandoned Sb-Au deposit Čučma

Quartz veins with stibnite and gold are located north of the town Rožňava, above Čučma village. Antimony recovery began here in the second half of the 18th century. In the 19th century, Čučma was one of the most important producers of antimony in Europe and mining continued here until 1955.

Antimony-gold mineralization arises in Lower Paleozoic metamorphic volcano-sedimentary rocks in the hanging-wall of granitoid pluton. Quartz veins with stibnite, sulphosalts, sulphides and gold created lens-shaped bodies, range from several centimeters to 9 meters thick.

The ore was crushed and Sb sulphides were partially extracted in the flotation process. The waste after flotation with the high amount of As and Sb was deposited in one tailing impoundment of the area of approximately 3 km². The tailing material deposited here is sandy-clayey, in the upper part oxidized and more clayey in the lower parts. The highest concentration of Fe oxyhydroxides is in the lower part of the oxidized zone. The results of the sequence analyses showed a high affinity of As to Fe oxyhydroxides,

while Sb behaved differently and a relatively higher amount was bound on water-soluble fraction. Tailing material does not produce acidity, because the acidity produced by the sulphide decomposition is neutralized by abundant carbonates.

The most common sulphide in the oxidation zone is a pyrite, less frequent is stibnite and arsenopyrite is rare. Arsenopyrite and pyrite grains are bearing the oxidation rims of variable composition. The Fe, Sb oxides with variable content of As, Ca and Pb are the most common mineral phases observed and have probably crystallized from the pore solutions in the environment of tailing impoundment.

The Sb oxides without admixtures are also frequent and could originate as primary minerals in hydrothermal veins or by direct oxidation of stibnite without reaction with pore solutions.

Fe ochres formed mainly by ferrihydrite are precipitating from the waters outflowing from tailing impoundment and contain relatively high amount of As and Sb.