

Mineralogická a geochemická charakteristika zdrojov znečistenia na opustenom ložisku Sb-Au rúd Medzibrod

MARTIN CHOVAŇ¹, BRONISLAVA LALINSKÁ¹, PETER ŠOTTNÍK², RÓBERT HOVORIČ¹,
MARIÁN PETRÁK² a TOMÁŠ KLIMKO¹

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

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

Mineralogical and geochemical characterization of contamination sources at abandoned Sb-Au deposit Medzibrod

The abandoned Sb deposit Medzibrod is a source of local As and Sb pollution and the tailing impoundment and Murgaš adit are the main source of contamination. The upper part of tailing impoundment consists of oxidized sandy-clayey sediments, while the amount of clay is higher in the lower parts of the tailing. Tailing material is not a source of acidity, as all acid generated by sulphides oxidation is neutralized by abundant carbonates. Concentrations of potentially toxic elements such as As, Sb and Pb are high. The secondary oxides and oxyhydroxides with various amounts of Fe, Sb, As, and Pb are the most frequent in the oxidized layers of tailing impoundment. Arsenopyrite is the most common sulphide in these sediments, pyrite is also frequent, but Sb sulphides were not observed here, probably due to their lower stability in oxidizing conditions. Most common secondary minerals are Fe/Sb oxides, also abundant are oxides with dominating Sb content. Both types of oxides use to contain As. Less common are Pb/Sb oxides with chemical composition similar to bindheimite and Pb/As oxides close to the mineral paulmooreite. Fe ochre (mainly composed by ferrihydrite) precipitating in connection with the Murgaš adit contains extremely high concentrations of As (205.88 g/kg) and lower concentrations of Sb (10.3 g/kg).

Key words: tailing impoundment, arsenopyrite, pyrite, secondary As, Sb and Pb oxides and oxyhydroxides

Úvod

Významné ložisko antimónových rúd leží na južných svahoch Ďumbierskych Tatier 4 km na SSZ od obce Medzibrod v údolí potoka Močiar v nadmorskej výške 550 m (obr. 1). Ložisko Medzibrod objavili pravdepodobne nemeckí baníci z Ľubietovej v 16. storočí. Pôvodne bolo predmetom ťažby zlato viazané na pyritovo-arsenopyritovú rudu, neskôr antimonit. Najintenzívnejšia ťažba Sb rúd bola v rokoch 1941 – 1945, keď sa vyťažilo 9 000 ton Sb rudy ročne. Obsah ťažkých zložiek v rude bol takýto: Sb 5 – 10 hm. %, As 1,5 – 2 hm. %, Au 2 – 8 g/t a Ag okolo 1 g/t. Ťažba na ložisku sa skončila v roku 1950 (Koděra et al., 1990).

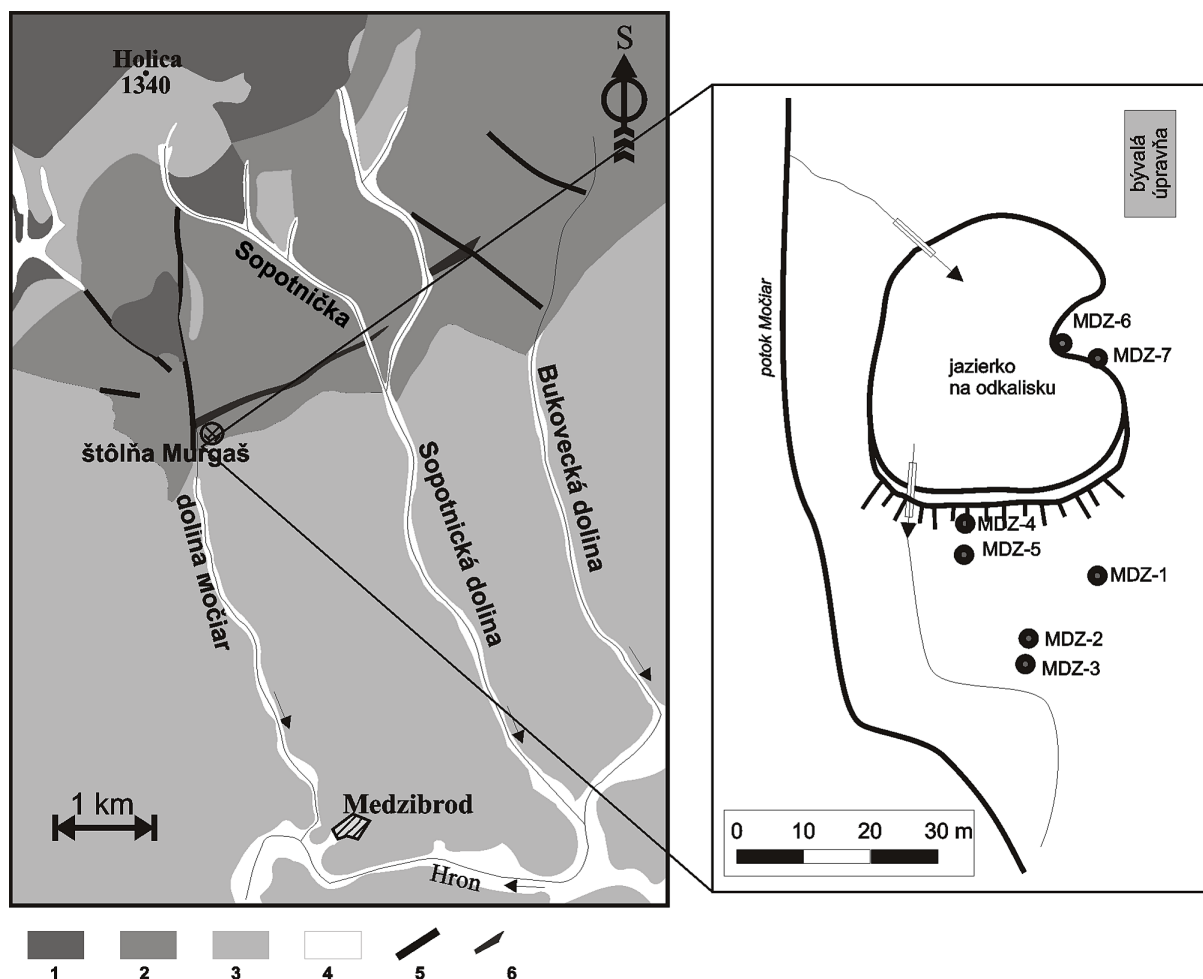
Vyťažená ruda sa mlela a flotačne upravovala, odpad po flotácii sa ukladal v blízkosti úpravne na odkalisko. V minulosti sa kládol slabý dôraz na vplyv ťažby na okolité životné prostredie, a preto ani odkalisko na Medzibrode nie je izolované od podlažia, sedimenty nie sú dostatočne stabilizované a v súčasnosti sú zdrojom kontaminácie. Vo vode spod odkaliska sa nameral obsah As 400 µg/l a Sb až 576 µg/l. Obsah ortuti dosiahol maximálnu hodnotu 10 µg/l (Blaha et al., 1993). Tieto údaje boli smerodajné pri našom

rozhodnutí stanoviť vplyv banskej činnosti na tejto lokalite na jednotlivé zložky životného prostredia a špecifikovať zdroje znečistenia. V tejto práci sme sa zamerali na opis výsledkov týkajúcich sa dvoch vyčlenených zdrojov kontaminácie, a to odkaliska a štôlne Murgaš.

Geologickoložisková a mineralogická charakteristika

Ložisko Medzibrod vystupuje v komplexe metamorfovaných hornín s prevahou biotitických a dvojsludových rúd a pararúl, retrográdne metamorfovaných na fáciu zelených bridlíc. Lokálne cez horniny prenikajú dajky aplitoidného granitu. V širšom okolí mineralizovaných štruktúr sú zvyšky vápencov obalového mezozoika. Zrudnenie sa viaže na ložné žily a šošovky, ktoré sú prevrášnené do vrás s veľkosťou od 1 do 15 cm. Rudné telesá majú kulisovité usporiadanie s celkovou smernou dĺžkou 350 m, pričom jednotlivé rudné telesá dosahujú dĺžku 100 – 150 m. Ťažili sa tri paralelné šošovky so sklonom 35 – 50° a s úklonnou dĺžkou do 100 m (Michálek et al., 1988).

Najhojnejší rudný minerál je antimonit, častý je pyrit a arsenopyrit. Dôležité Sb minerály sú aj berthierit a jamesonit, ktorých zastúpenie na ložisku je vyššie ako



Obr. 1. Schematická geologická mapa územia (upravená podľa Bieleho – ed., 1992) s náčrtom odkaliska a vyznačením miest odberov vzoriek. 1 – granitoidné horniny, 2 – biotitické ruly a pararuly, 3 – nečlenené mezozoikum, 4 – aluviálne sedimenty, 5 – zlomy, 6 – polohy s grafitickou prímiesou.

Fig. 1. Schematic geological map (modified after Biely, ed., 1992) with sketch of the tailing impoundment area and localization of collected samples. 1 – granitoids, 2 – biotite gneisses and paragneisses, 3 – unspecified Mesozoic rocks, 4 – alluvial sediments, 5 – faults, 6 – graphitized rocks.

na iných Sb ložiskách v Nízkych Tatrách. Menej významný je tetraedrit, sfalerit a zinkenit, akcesorický je výskyt galenitu, ullmanitu a ďalších minerálov. Prevládajúci nerudný minerál je kremeň. Hydrotermálna mineralizácia sa prejavila najskôr vznikom zón alterovaných hornín, kde sú najvýznamnejšími minerálmi kremeň, draselné svetlé sludy a karbonáty. Najstaršie štádium sulfidickej mineralizácie je pyritovo-arzenopyritové, so zriedkavým gudmunditom, nasleduje hlavné antimonitové štádium s častým berthieritom a zriedkavejším zinkenitom a sfaleritom. Najmladšie štádium je tetraedritové, s hojným jamesonitom a zriedkavejším bournonitom a chalkopyritom (Lalinská a Chovan, 2006).

Metodika práce

Vzorky odkaliskového materiálu sa odobrali z kopaných sond (MDZ-1 – 3) a pomocou ručného vrtáka (MDZ-4 – 7) do hĺbky 1 m zo siedmich miest v telese odkaliska (obr. 1).

Kvôli získaniu koncentráta rudných minerálov a sekundárnych produktov oxidácie sa vzorky šlichtovali a následne sušili pri izbovej teplote v laboratóriách PriF UK. Zo šlichty sa separovala feromagnetická frakcia a koncentrát ťažkých minerálov sa získal oddelením v ťažkých kvapalinách. Z ťažkej frakcie sa vyhotovili leštené výbrusy, ktoré sa následne študovali v prechádzajúcom a odrazenom polarizovanom svetle (Zeiss Jena Jenapol a Leica v laboratóriu VVCE Solipha na PriF UK). Vybrané výbrusy sa pokovovali vrstvou uhlíka a pomocou elektrónového mikroanalyzátoru CAMECA SX 100 v ŠGÚDŠ Bratislava sa študovali metódami WDS (asi 160 analýz), EDS a BSE. Pomocou WDS spektrometrov sa vyhotovili kvalitatívne rtg. mapy. Analytické podmienky: urýchľovacie napätie 20 keV, vzorkovací prúd 20 a 15 nA, priemer lúča 5 – 2 μm ; štandardy: Mg_2SiO_4 (Mg), Al_2O_3 (Al), SiO_2 (Si), CuFeS (Cu, Fe, S), GaP (P), CaSiO_3 (Ca), Mn (Mn), Co (Co), Ni (Ni), ZnS (Zn), PbS (Pb), Sb_2S_3 (Sb), FeAsS (As).

Súbor vzoriek na geochemický výskum sa odoberal od povrchu po 15 cm do hĺbky zhruba 75 cm z ručne vrtanej sondy MDZ-6. Materiál sa vysušil pri laboratórnej teplote a presitoval na frakciu menšiu ako 1 mm. Aktívne a vymeniteľné pH sa meralo v zmesi 20 g vzorky a 50 ml destilovanej vody, respektíve 1 M KCl podľa metodiky VanReeuwijka (1995), používanej pri zeminách a pôdach. Merná elektrická vodivosť sa merala vo vodnom výluhu po odfiltrovaní kvapalnej fázy. Celohorninová analýza (TC) materiálu odkaliska realizovali Acme Analytical Laboratories Ltd. Canada štandardnými metódami AAS a AES-ICP. Na stanovenie hodnoty neutralizačného potenciálu (NP) sa použila EPA metóda (Sobek et al., 1978). Miera neutralizačnej kapacity, ktorá predstavuje obsah CaCO_3 v skúmanom materiáli, sa zisťuje pridaním známeho množstva kyseliny chlorovodíkovej. Ekvivalent CaCO_3 vo vzorke sa získa určením množstva nespotrebovanej kyseliny pri titracii použitím hydroxidu sodného. Na orientačné zistenie schopnosti materiálu tvoriť aciditu (NAG) sa vzorky so sulfidmi oxidovali 15-percentným peroxidom vodíka podľa metodiky Millera et al. (1997).

Postup odberu čerstvých okrových zrazenín sa zvolil so zreteľom na publikované práce, napr. Bigham a Murad (1997) a Carlson a Schwertmann (1981).

Vzorky vôd s čerstvými okrovými sedimentmi sme odoberali do uzatváratelných vreciek z PVC, ktoré sa pred odberom vypláchli lokálnou banskou vodou. Na mieste odberu sa odmeralo aj pH vôd koexistujúcich s okrami. Odobraný materiál sa bezprostredne po príchode do laboratória upravil sitovaním (ϕ 0,36 mm). Získaný materiál sa sušil pri teplote do 25 °C a následne sa spracoval viacerými metodickými postupmi.

Obsah jednotlivých sledovaných prvkov sa stanovil v roztoku po rozpúšťaní vzoriek okrov v 10 M HCl. Koncentráciu prvkov viazaných na slabo kryštalické fázy oxidov Fe (ferrihydrit) sme určili v roztoku po rozpúšťaní v oxaláte amónnom počas 4 hodín v tme podľa metodiky McKeague a Daya (1966). Na určenie celkového obsahu Fe, Al a Mn viazaného na oxyhydroxidy Fe sme použili ditioničnanovo-citronanovo-bikarbonátovú metódu (DCB) podľa Mehra a Jacksona (1960). Roztoky sa analyzovali v geoanalytických laboratóriách Spišská Nová Ves a v laboratóriách EL, s. r. o., metódami AAS a ICP-AES.

Minerálne zloženie vzorky sa študovalo rtg. difrakčnou analýzou v laboratóriu VVCE Solipha na PriF UK na prístroji Bruker D8 Advance za použitia Cu $K\alpha$ žiarenia. Záznam syntetického ferrihydritu na porovnanie sme získali od prof. Majzlana (Univerzita Jena). IR spektrá sa nasníмали na spektrometri NICOLET 6700 (Ústav anorganickej chémie SAV v Bratislave, VVCE Solipha).

Výsledky

Odkaliskové sedimenty

Skúmané odkalisko slúžilo na uloženie odpadu po ťažbe antimónových a zlatých rúd v doline Borovského potoka asi 4,5 km nad obcou Medzibrod smerom na SSZ. Ide o údolné odkalisko s hrádzou. Nad hrádzou je



Obr. 2. Kopaná sonda MDZ-1.

Fig. 2. Dug hole MDZ-1.

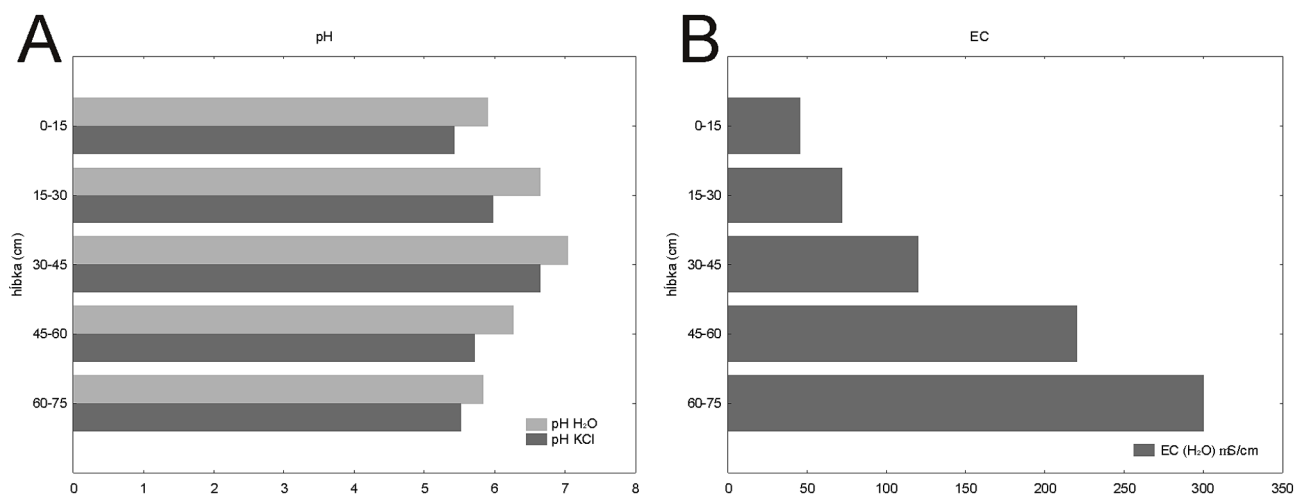
umelo vytvorené jazero, kde je uložená podstatná časť odkaliskového kalu. Pod hrádzou sú vyplavené kaly, ktorých hrúbka nepresahuje 1,5 m, a sú postupne transportované, rozplavované v smere toku potoka. Vzorky sa odoberali z oboch etáží. V spodnej etáži pod hrádzou boli situované kopané sondy MDZ-1, -2, -3 a ručne vrtané sondy MDZ-4 a -5, vo vrchnej terase (nad hrádzou) ručne vrtané sondy MDZ-6 a -7 (obr. 1). Celkove sa z týchto sond odobralo 12 vzoriek sedimentu, ktoré sa šľichovali, a zo sondy MDZ-6 sa odobralo päť vzoriek na geochemický výskum.

Hornú časť sedimentov odkaliska (približne 0 – 20 cm) spravidla tvorí oranžovo-žltý piesčito-ílovitý kal (obr. 2). So stúpajúcou hĺbkou nastáva striedanie oranžovo-žltých vrstiev s hrubšou zrnitosťou s vrstvami sivého ílovitého kalu. Hrúbka vrstiev v intervale 20 – 50 cm sa mení od 1 do 10 cm. V hĺbke od 50 do 100 cm sa nachádza sivý ílovitý kal. Táto najspodnejšia vrstva je silne zvodená. V sonde MDZ-3 a -5 sa v hĺbke 1 m zistila pôvodná hlina s úlomkami hornín ako podložie sedimentov odkaliska.

Geochemická a mineralogická charakteristika odkaliskového materiálu

Hodnoty pH, merná elektrická vodivosť (EC)

Materiál odkaliska odobraný z ručne vrtanej sondy MDZ-6 na geochemickú charakteristiku (v hĺbke 0 – 15 cm, 15 – 30 cm, 30 – 45 cm, 4 – 60 cm, 60 – 75 cm) mal



Obr. 3. Výsledky merania základných geochemických charakteristík odkaliskového materiálu z odberového miesta MDZ-6: A – hodnoty merania pôdnej reakcie – pH (destilovaná voda, roztok s KCl), B – hodnoty merania mernej elektrickej vodivosti – EC.

Fig. 3. Basic geochemical characteristics of tailing material from the hole MDZ-6: A – pH values (measured in distilled water and KCl solution), B – electric conductivity values.

Tab. 1

Výpočet neutralizačného potenciálu pre 2 vybrané vzorky zo sondy MDZ-6
Neutralization potential calculation for tailing impoundment material (MDZ-6) from 2 different samples

(0 – 15 cm)	(60 – 75 cm)
$a. c. = (a. a.) - (b. a. \times C)$ $a. c. = 40 \text{ ml} - 11,35 \text{ ml}$ $a. c. = 28,65 \text{ ml}$ $NP = (a. c.) \times 25,0 \times (N)$ $NP = (28,65 \text{ ml}) \times 25,0 \times (0,1)$	$a. c. = (a. a.) - (b. a. \times C)$ $a. c. = 40 \text{ ml} - 10,85 \text{ ml}$ $a. c. = 29,15 \text{ ml}$ $NP = (a. c.) \times 25,0 \times (N)$ $NP = (28,65 \text{ ml}) \times 25,0 \times (0,1)$
NP = 72,88 t CaCO ₃ / 1 000 t materiálu	NP = 71,63 t CaCO ₃ / 1 000 t materiálu
a. a. = pridaná kyselina; a. c. = spotrebovaná kyselina; C = konštanta pridaná zo slepého pokusu; N = molarita pridanej kyseliny a. a. = acid added, a. c. = acid consumed, C = constant from blank exp., N = molarity of added acid	

Tab. 2

Celková koncentrácia vybraných prvkov stanovených v kale
Total concentrations of selected elements in tailing material

Vzorka	As (mg/kg)	Sb (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Fe (hm. %)	S (hm. %)
MDM – kal (2007)	6 177	2 812	158	20	33	0,2	2,1	<0,5
MDZ-6 / 0 – 15 (2008)	4 989	3 321	173,2	24	16,6	0,8	2,2	<0,5
MDZ-6 / 30 – 40 (2008)	4 152	2 121	98,8	11	15,5	0,2	1,9	<0,5
MDZ-6 / 60 – 75 (2008)	5 863	3 799	170,8	11	14,8	0,5	2,3	<0,5

v jednotlivých horizontoch rozdielne farebné odtiene aj rozdielne granulometrické zloženie. Prechádzal od odtieňov žltej po okrovú, medzi ktorými boli sivé záteky. V najnižšom horizonte v hĺbke okolo 75 cm mal materiál sivú farbu. V jednotlivých hĺbkových úrovniach sa striedala piesčitá a prachová frakcia odkaliskového materiálu. V hĺbke asi 60 cm a hlbšie v telese odkaliska sa nachádzal zvodnený horizont. Prítomnosť vody v odberovom mieste spôsobovala vymývanie najjemnejšej frakcie. Namerané hodnoty pH kalov odkaliska v destilovanej vode sa menia

od 5,84 do 7,04 (obr. 3). Vymeniteľné pH má rovnaký priebeh, ale nižšie hodnoty. Hodnoty pH stúpajú smerom od povrchu do hĺbky 45 cm a hlbšie opäť klesajú až po hodnotu 5,52 (vzorka 60 – 75). Vo vrchných častiach sedimentov zníženie hodnôt pH pripisujeme rýchlej oxidácii sulfidov vplyvom vzdušného kyslíka, zníženie hodnôt pH v hlbšie položených vzorkách možno pripísať zvodneniu týchto sedimentov. Vodivosť vo vzorkách stúpala priamo-úmerne s hĺbkou, najnižšia bola v horizonte 0 – 15 cm (45 $\mu\text{S}/\text{cm}$) a najvyššia v horizonte 60 – 75 cm pod po-

Tab. 3

Chemické zloženie (hm. %) oxidačných lemov arzenopyritu (1, 2, 3) a pyritu (4, 5, 6*).
Analýza 6* prislúcha k oxidačnému lemu pyritu z obr. 4B.
Chemical composition (wt. %) of arsenopyrite (1, 2, 3) and pyrite (4, 5, 6*) oxidation rims.
Analysis 6* belongs to pyrite oxidation rim in Fig. 4B.

	1 MDZ-4/1 A	2 MDZ-4/1 A	3 MDZ-6/1	4 MDZ-4/1 A	5 MDZ-7/1 A	6* MDZ-6/1
Mg	0,34	0,37	0,37	0,16	0,15	0,15
Al	0,12	0,16	0,06	0,00	1,23	0,00
Si	0,44	0,16	0,20	1,09	1,95	0,72
S	0,03	0,08	0,11	0,76	0,02	0,39
Ca	2,43	2,41	2,32	1,21	0,64	0,72
Fe	46,76	35,31	32,82	50,94	40,49	56,56
Sb	0,73	0,73	1,14	0,96	11,94	2,62
As	13,33	19,84	20,95	5,78	2,54	3,63
Pb	0,14	0,24	0,08	0,07	0,07	0,04
O	29,34	27,93	27,32	28,17	26,52	28,92
Spolu	93,66	87,22	85,37	89,13	85,56	93,74

vrchom odkaliska (300 μ S/cm). Tento jav pravdepodobne súvisí s oxidáciou v najvrchnejšej časti odkaliska a s neskorším vymývaním, resp. splavovaním rozpustených prvkov do nižších častí.

Neutralizačný potenciál (NP)

Numerický výpočet hodnôt neutralizačného potenciálu (NP) stanovených pre jednotlivé odberné hĺbkové intervaly sondy MDZ-6 zobrazuje tab. 1. Vypočítaná hodnota neutralizačného potenciálu odkaliska na lokalite Medzibrod predstavuje v oboch testovaných vzorkách prítomnosť viac ako 70 t CaCO_3 na 1 000 t odkaliskového materiálu. Pri určovaní aktívnej tvorby kyslosti materiálu odkaliska po hodine varu sa zistili hodnoty pH (NAG pH) vyššie ako 4,5. Znamená to, že skúmaný materiál podľa zvolenej metodiky neprodukuje aktívnu aciditu, resp. všetku aciditu vyprodukovanú dekompozíciou sulfidov bezprostredne neutralizujú prítomné karbonáty.

Celkový obsah vybraných prvkov (TC)

Prvé stanovené hodnoty totálnej koncentrácie (TC) vybraných prvkov materiálu odkaliska sa získali v roku 2007 z pripovrchovej vrstvy. Tieto hodnoty slúžili ako prvotné údaje o chemickom zložení flotačného odpadu deponovaného na odkalisku, pričom sa zaznamenala vysoká koncentrácia potenciálne toxických prvkov, akými sú As a Sb (tab. 2). Hodnoty stanovené v roku 2008 zohľadňujú tri vybrané hĺbkové úrovne odkaliska. Opäť sa potvrdil vysoký obsah As a Sb a zvýšený obsah Pb v materiáli odkaliska a stúpanie koncentrácie prvkov smerom do hĺbky. Súhlasí to s výsledkami merania vodivosti vo vzorkách.

Minerály ťažkej frakcie

Štúdium výbrusov ťažkej frakcie objasnilo kvantitatívne a kvalitatívne zmeny primárnych minerálov v oxidačnej zóne. Najpočetnejšie zastúpené (asi 40 % zrn ťažkej

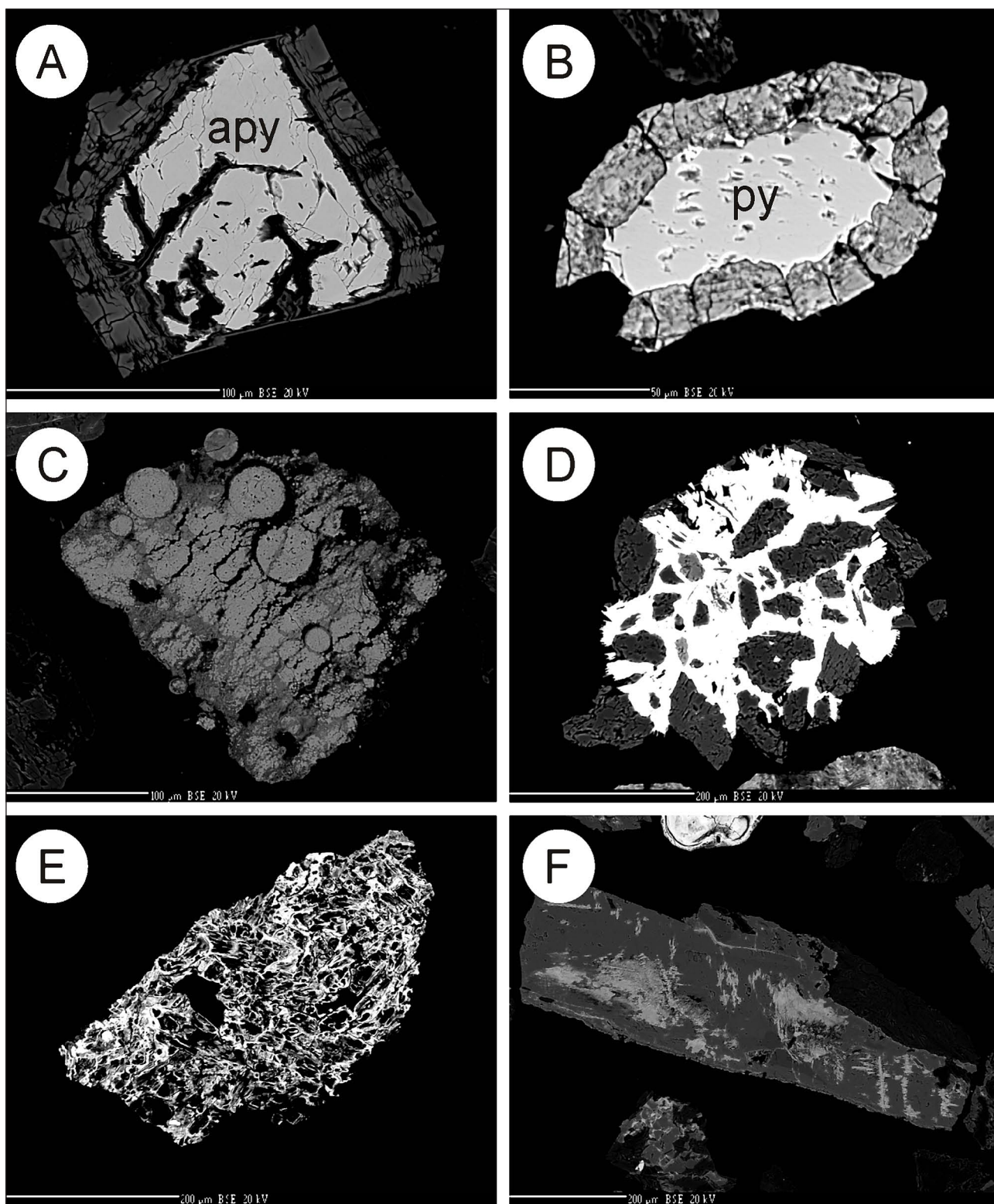
frakcie) sú sekundárne oxidy a oxyhydroxidy. Ich prítomnosť je charakteristická pre všetky vzorky. Nachádzajú sa v podobe samostatných oválnych alotriomorfných zrn s pórovitou textúrou, ktoré sú často zonálne a ich zloženie je heterogénne. Niekedy vytvárajú lemy okolo primárnych sulfidov alebo agregáty, v ktorých sa zrastajú s nerudnými aj rudnými minerálmi.

Približne 20 % zrn ťažkej frakcie tvoria rudné minerály, ktoré sú často zatlačené oxidmi a hydroxidmi. Arzenopyrit prevláda nad pyritom v pomere zhruba 1,5/1,0. Tvorí zrná s veľkosťou do 0,5 mm, obvykle hypidiomorfne alebo idiomorfne obmedzené. Okraje kryštálov sú často premenené a vznikajú tak lemy novotvorených oxidov. Menej častý je výskyt jemnozrnných agregátov arzenopyritu stmelených zmesou oxidických fáz, alebo sa jemnozrnné agregáty prerastajú s nerudnými minerálmi. Pyrit je hypidiomorfny až alotriomorfny, vystupuje vo forme jemnozrnných agregátov spolu s oxidickými fázami a nerudnými minerálmi, ako aj vo forme samostatných kryštálov s oxidačnými lemmi. Výskyt rudných minerálov obsahujúcich Sb v odkaliskovom sedimente sa zatiaľ nezistil. Nerudné minerály sú zastúpené predovšetkým karbonátmi, menej kremeňom a sludami. Často tvoria zrásky s rozptýlenými rudnými minerálmi a sekundárnymi fázami. Karbonáty sú často po puklinách zatlačené sekundárnymi minerálmi.

Chemické zloženie oxidačných produktov

Oxidačné lemy arzenopyritu sú časté a zistili sa takmer na všetkých zrnách arzenopyritu (obr. 4A). Okrem obsahu Fe (32,82 – 46,76 hm. %) a As (13,33 – 20,95 hm. %) (obr. 6) je pre ne charakteristický aj obsah Sb od 0,49 do 1,14 hm. % (tab. 3), pričom primárny arzenopyrit obsahoval okolo 0,65 hm. % Sb. Stabilný je aj obsah Ca (2,25 – 2,43 hm. %), Mg (0,31 – 0,38 hm. %) a Si (0,16 až 0,44 hm. %), ktorých zdroj je v nerudných mineráloch.

Oxidačné lemy na kryštáloch pyritu sú prítomné v každej vzorke (obr. 4B). Pre chemické zloženie je charakteristický obsah Fe (40,49 – 60,84 hm. %)



Obr. 4. A – Oxidačný lem arzenopyritu (Apy), B – oxidačný lem pyritu (Py), C – framboidálne oxidy Fe s tmavosivým tmelom, D – Biely oxid Sb uzatvárajúci sivý kremeň a tmavosivé karbonáty, E – oxid Pb s charakteristickou vláknitou textúrou, F – svetlosivý oxid Fe v puklinách tmavosivého karbonátu.

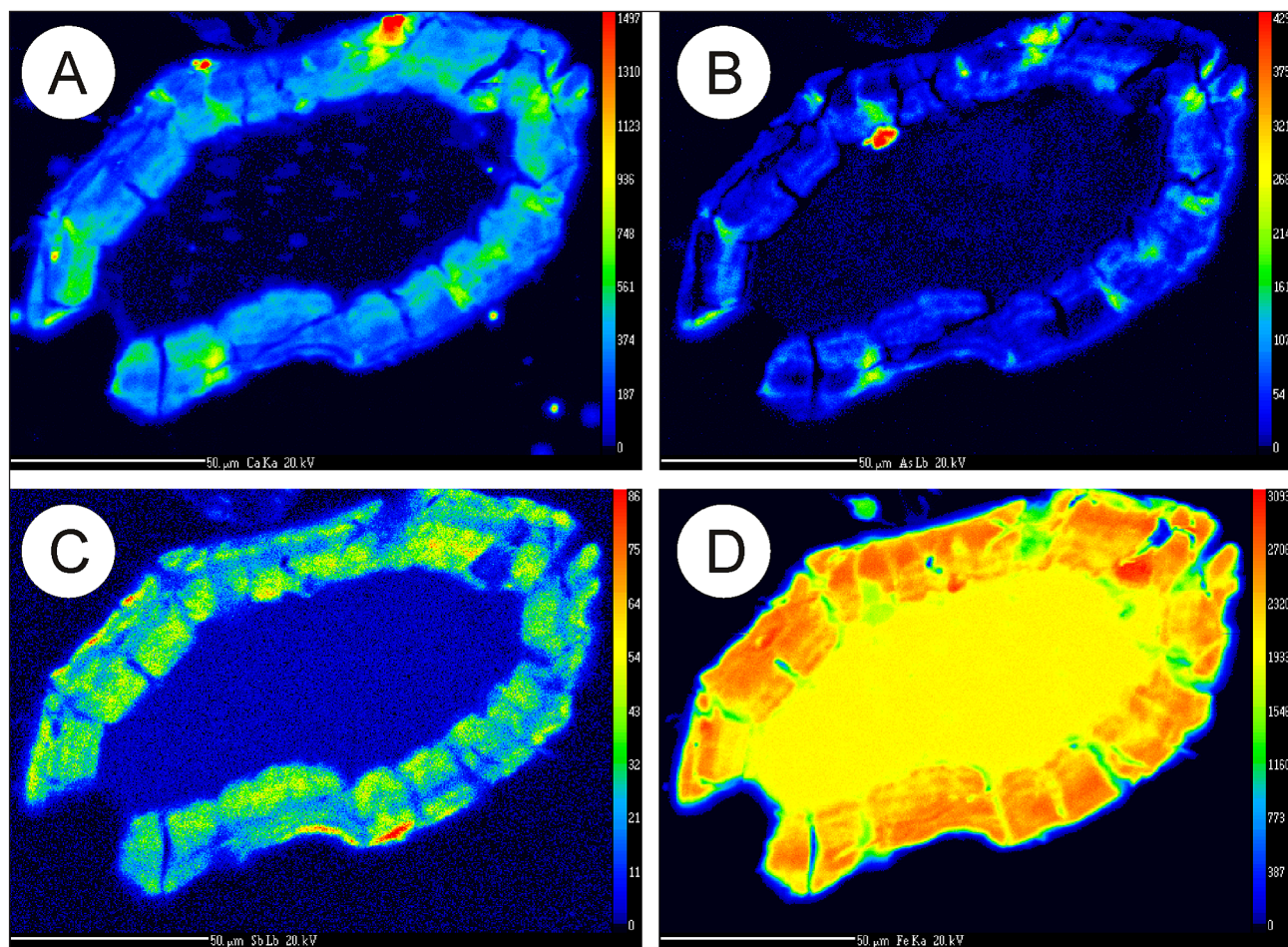
Fig 4. A – Oxidation rim on arsenopyrite (Apy), B – oxidation rim on pyrite (Py), C – framboidal Fe oxides with darkgrey cement, D – white Sb oxide enclosing grey quartz and darkgrey carbonates, E – Pb oxide with typical fibrous texture, F – lightgrey Fe oxide in cracks of darkgrey carbonate grain.

a takmer vždy je prítomná prímies As (0 – 5,78 hm. %) a Sb (0 – 11,94 hm. %) (obr. 6). Na rozdiel od oxidačných lemov arzenopyritu sa zistil nižší obsah Ca (0,21 – 1,21 hm. %), Si (0,56 – 2,33 hm. %) a Mg (0,10 – 0,31 hm. %). Zriedkavý bol zvýšený obsah S, až do 5,53 hm. %, zrejme ako pozostatok pôvodného sulfidu (tab. 3). Pri kvalitatívnom rtg. mapovaní prvkov v lemoch pyritu sa zistila sorpčná afinita Ca a As (obr. 5A, B). Antimón je pravidelnejšie rozptýlený v jednotlivých prírastkových zónach (obr. 5C). Obsah Fe v oxidačnom leme v porovnaní s primárnym pyritom stúpa (obr. 5D).

Oxidy a oxyhydroxidy Fe, Sb sú najhojnejšie a potvrdila sa výrazná negatívna korelácia Fe/Sb ($r = -0,93$). To napovedá, že v niektorých prípadoch by mohlo ísť o fázy s usporiadanou štruktúrou, kde nastáva substitúcia Fe za Sb. Väčšina týchto fáz má vysoký obsah Fe (30,44 až 63,97 hm. %) a zvýšený obsah As (0,0 – 10,11 hm. %) a Sb (0,21 – 26,00 hm. %) (obr. 6). Obsah ostatných prvkov je veľmi nízky, iba Pb zriedkavo dosahuje hodnoty do 1,4 hm. %. Obsah Ca v oxidoch s prevahou Fe je nízky a dosahuje najviac 2,7 hm. % (obr. 7). Špecifickú morfológiu majú

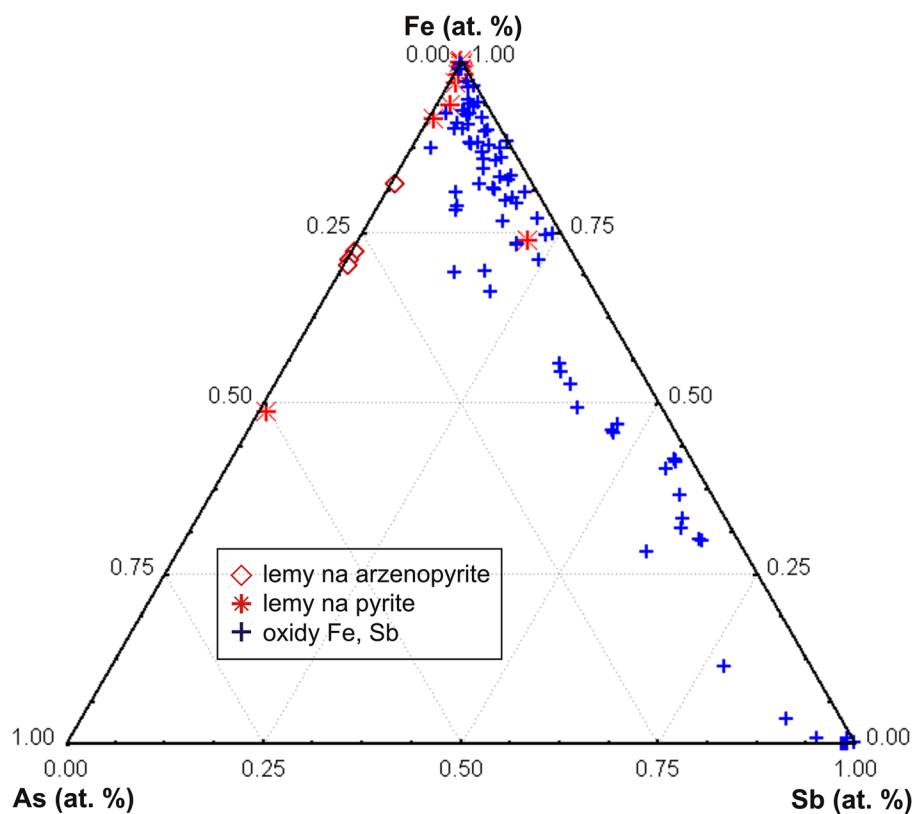
framboidálne oxidy Fe. Sú prítomné vo vrchnej, oxidačnej zóne odkaliska a tvoria zhluky s veľkosťou do 150 μm . Okrúhle framboidálne zrná majú veľkosť do 5 μm (obr. 4C). Pre chemické zloženie (tab. 4) je charakteristický vysoký obsah Fe, od 53,76 do 63,97 hm. %, a nízky obsah prímies As, Sb a Pb, do 0,6 hm. %.

Oxidy Sb – oxidačné produkty s dominantným obsahom Sb – tvoria celistvé a vláknité alotriomorfne zrná s nerudnými minerálmi a reliktnými rudnými minerálmi s veľkosťou do 150 μm (obr. 4D). V sedimente odkaliska je ich obsah menej častý. Vznikajú pravdepodobne ako produkt oxidácie antimonitu a Sb sulfosolí obsiahnutých v primárnej rude. Pre ich chemické zloženie (tab. 4, obr. 6, 7) je charakteristický premenlivý obsah základných komponentov. Obsah Sb kolíše od 28,68 do 82, 83 hm. %, podobne aj obsah Fe (0,00 – 24,05 hm. %), Pb (0,00 až 11,25 hm. %) a As (0,07 – 5,98 hm. %). Zistilo sa aj obohatenie o prvky z nerudných zložiek rudy, a to Si (0,09 až 5,11 hm. %), Al (0,00 – 3,04 hm. %) a Mg (0,01 až 0,26 hm. %). Obohatenie o Ca (do 6,89 hm. %) je charakteristické práve pre fázy s vyšším obsahom Sb (obr. 7).



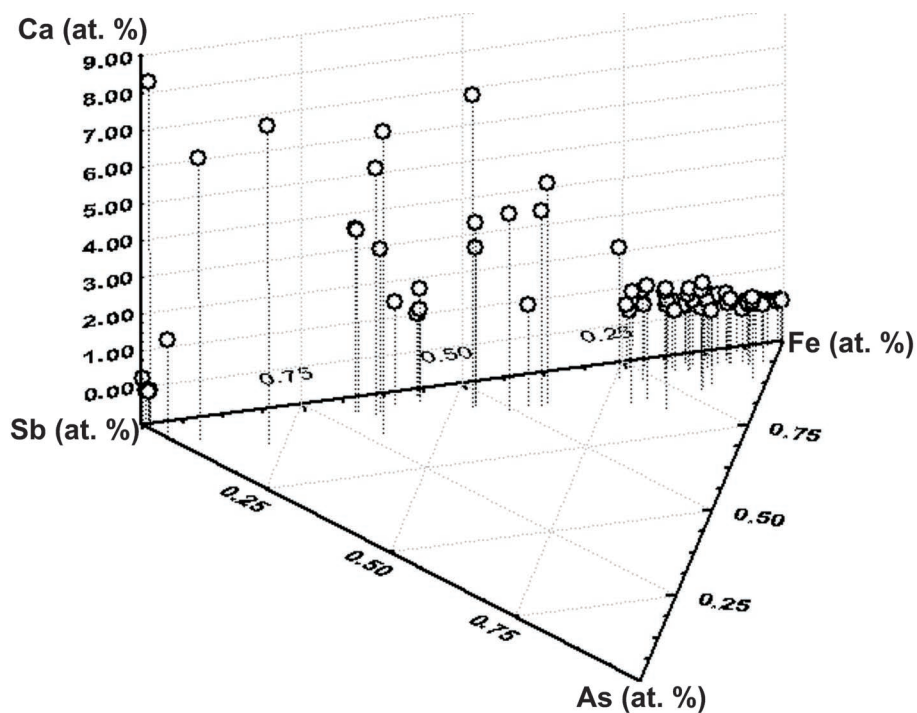
Obr. 5. Kvalitatívne rtg. mapy oxidačného lemu na pyrite: A – zobrazenie Ca K α intenzity, B – zobrazenie As L β intenzity, C – zobrazenie Sb L β intenzity, D – zobrazenie Fe K α .

Fig. 5. Qualitative X-ray maps of pyrite oxidation rim: A – Ca K α intensity map, B – As L β intensity map, C – Sb L β intensity map, D – Fe K α intensity map.



Obr. 6. Chemické zloženie sekundárnych oxidov Fe, Sb z odkaliska v Medzibrodě.

Fig. 6. Chemical composition of the secondary Fe, Sb oxides from the tailing impoundment in Medzibrod.



Obr. 7. Obsah Ca v jednotlivých sekundárných oxidoch Fe, Sb.

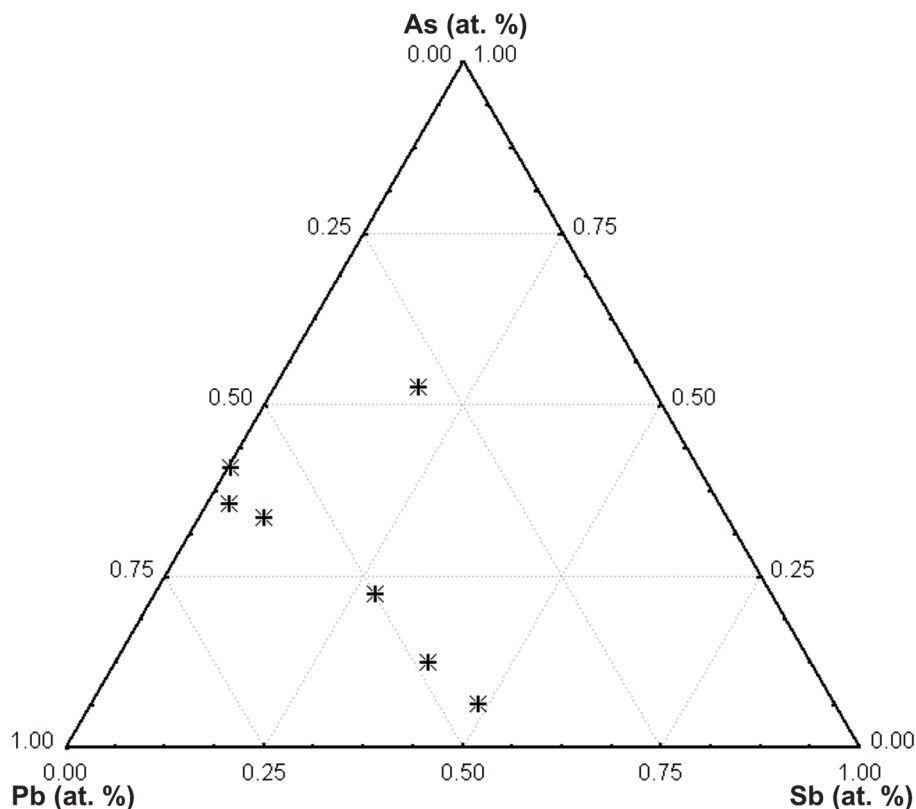
Fig. 7. Ca content in particular secondary Fe, Sb oxides.

Tab. 4
Chemické zloženie (hm. %) oxidačných produktov
Chemical composition (wt.%) of oxidation products

		Mg	Al	Si	Ca	Fe	Sb	As	Pb	O	Spolu
1	MDZ-4/1 A	0,07	0,00	1,91	0,22	59,55	0,11	0,06	0,06	28,09	90,08
2	MDZ-4/1 A	0,36	1,98	2,46	0,32	53,76	0,16	0,26	0,10	28,39	87,79
	MDZ-1/1	0,13	0,56	0,84	0,37	62,78	0,38	0,42	0,08	29,18	94,73
3	MDZ-4/1 A	0,10	0,03	0,83	0,33	48,73	6,58	2,57	0,02	24,85	84,03
	MDZ-7/2	0,25	0,00	0,65	0,65	41,81	20,04	1,02	0,02	26,56	91,01
	MDZ-1/1	0,20	1,84	3,58	1,14	38,42	9,29	6,46	0,09	31,07	92,10
	MDZ-4/1 A	0,03	0,00	0,34	0,18	0,06	78,23	0,07	0,00	16,01	94,91
4	MDZ-3/1	0,01	0,00	0,16	0,00	0,03	61,54	0,63	0,00	20,68	83,05
	MDZ-4/1 B	0,14	0,14	0,68	4,68	21,27	28,76	4,93	0,20	24,28	85,09
5	MDZ-4/1 B	0,07	0,06	0,02	0,19	0,32	0,37	16,29	65,14	14,28	96,74
	MDZ-4/1 A	0,07	0,03	0,03	0,43	0,66	1,88	14,25	68,55	13,94	99,84
	MDZ-6/1	0,05	0,14	0,34	0,40	0,58	5,35	13,32	64,28	15,08	99,53

Analýza 1 – svetlosivé framboidálne oxidy Fe (obr. 4C); 2 – tmavosivý tmel medzi framboidmi (obr. 4C); 3 – svetlosivá výplň puklín karbonátu (obr. 4F); 4 – biely oxid Sb so svetlosivými fragmentmi kremeňa a tmavosivými karbonátmi (obr. 4D); 5 – oxid Pb (obr. 4E).

Analysis 1 – lightgrey framboidal Fe oxides (Fig. 4C); 2 – darkgrey cement between framboids (Fig. 4C); 3 – lightgrey filling of carbonate cracks (Fig. 4F); 4 – white Sb oxide with lightgrey fragments of quartz and darkgrey carbonate grains (Fig. 4D); 5 – Pb oxide (Fig. 4E).



Obr. 8. Chemické zloženie Pb/As a Pb/Sb sekundárnych oxidov.

Fig. 8. Chemical composition of Pb/As and Pb/Sb secondary phases.

Oxidy s dominantným obsahom Pb sú zriedkavé. Tvoria alotriomorfne zrná s pórovito-vláknitou textúrou do veľkosti 200 μm (obr. 4E). Chemické zloženie sa mení aj v rámci jedného zrna. Je preň charakteristický obsah Pb 35,03 – 68,55 hm. %, Sb 0,37 – 22,43 hm. %, As 1,78 – 16,29 hm. % a Fe 0,32 – 5,00 hm. % (tab. 4, obr. 8). Vyskytuje sa aj obohatenie o prvky z nerudných minerálov ako Ca (0,19 – 0,43 hm. %), Si (0,02 – 0,34 hm. %) a Al (0,03 – 0,14 hm. %). Pb sa

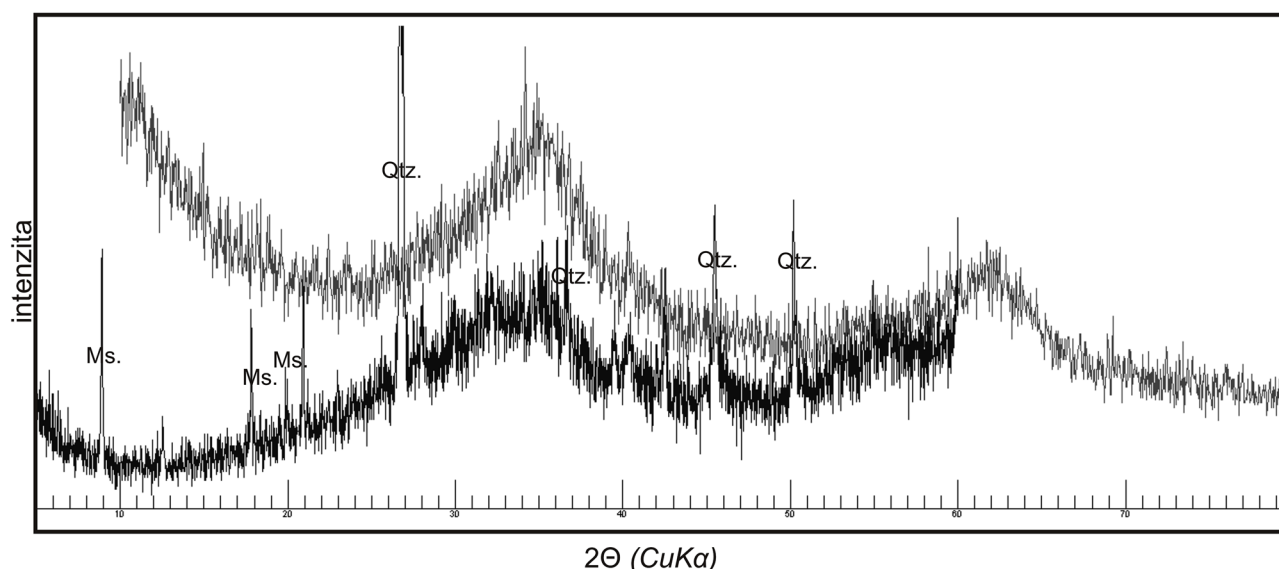
do sedimentov odkaliska dostáva pri rozklade jamesonitu, ktorý je bežným minerálom primárnej rudy na ložisku.

Častým javom sú kryštály karbonátu, ktoré po puklinách a obvode zŕn zatláča Fe-Sb oxid (obr. 4F). Chemické zloženie je uvedené v tab. 4. Je preň charakteristická veľká variabilita obsahu prvkov, vysoký je obsah Fe (0,6 až 48,73 hm. %) alebo Sb (6,58 – 78,23 hm. %) a zvýšený je obsah As (0,07 – 6,46 hm. %).

Tab. 5

Koncentrácia vybraných prvkov vypočítaná po selektívnom rozpúšťaní oxyhydroxidov Fe
Concentration of selected elements calculated after selective dissolution of Fe oxyhydroxides

mg/kg	HCl 2007	Ox. 2007	Dt. 2007	HCl 2008	H ₂ O 2008
Fe	29 8 750,00	264 750,00	276 054,00	327 941,18	5 035,05
As	202 500,00	188 500,00	*	205 882,35	12 383,18
Sb	7 750,00	8 550,00	*	10 294,12	3 294,39
Pb	90,00	16,00	*	158,82	—
Zn	178,75	140,25	*	550,00	221,96
Cu	—	17,75	*	33,82	—
Mn	5 262,50	1 052,50	5 087,40	5 308,82	280,37
Hg	0,88	0,03	*	0,88	—
Cd	—	9,50	*	11,18	—
Al	262,50	337,50	289,1	705,88	350,47
Na	487,50	97,50	*	2 794,12	24 299,07
K	19 000,00	—	*	—	5 841,12
Ca	33 500,00	400,00	*	32 058,82	31 308,41
Mg	4 950,00	990,00	*	3 529,41	11 448,60
S spolu	36 125,00	375,00	*	1 470,59	9 345,79



Obr. 9. Rtg. difrakčný záznam vzorky Fe okra odobranej v roku 2007 (čierna), porovnaná so záznamom syntetického ferrihydritu (sivá).

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the Fe ochre sample collected in 2007 (black) and a synthetic 2-line ferrihydrite (grey).

Fe okre

Vzorky Fe okrov sa odobrali v dvoch rokoch nasledujúcich za sebou (2007 a 2008) spred štólne Murgaš (obr. 1). Ich chemické zloženie odráža chemické zloženie výtoku zo štólne a je to jeden z dvoch zdrojov kontaminácie okolia opusteného ložiska Medzibrod.

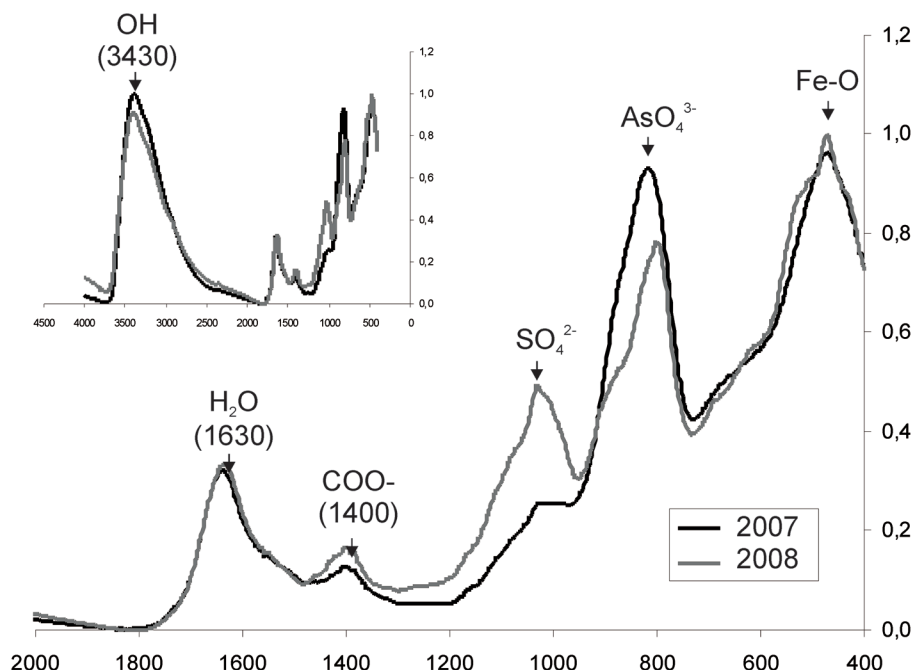
Z chemického hľadiska je najzaujímavejšia extrémna hodnota As sorbovaného na vzorky Fe okrov (tab. 5). Vo vzorke odobranej v roku 2007 sme namerali 202,5 g/kg As a podobne vysokú hodnotu sme potvrdili aj vo vzorke z roku 2008 (205,88 g/kg As). Na základe porovnaním koncentrácie As po rozpúšťaní v kyseline chlorovodíkovej a v oxaláte amónnom môžeme povedať, že As sa viaže

dominantne na slabo kryštalické oxyhydroxidy Fe. Pozorovali sme aj významnú desorpciu As pri rozpúšťaní v destilovanej vode (12,38 g/kg).

Obsah Sb vo vzorkách v porovnaní s As je rádovo nižší (do 10 294 mg/kg), vyššiu koncentráciu po rozpúšťaní v oxaláte pripisujeme chybe merania. Opäť sme potvrdili výraznú desorpciu Sb pri rozpúšťaní v destilovanej vode (3 294 mg/kg).

Z iných potenciálne toxických prvkov sme pozorovali aj zvýšenú koncentráciu Zn (do 550 mg/kg) a Pb (do 159 mg/kg).

V rtg. difrakčnom zázname sa identifikovala prítomnosť detritických prímies muskovitu, kremeňa a sideritu (obr. 9). Prítomnosť týchto minerálov vo vzorke sťažuje identifikáciu



Obr. 10. IČ spektrá vzoriek Fe okrov odobraných v rokoch 2007 a 2008.

Fig. 10. IR spectra of the Fe ochre samples collected in 2007 and 2008.

oxyhydroxidu Fe, prítomnosť ferrihydritu predpokladáme na základe porovnania so syntetickým materiálom. Prítomnosť tejto fázy potvrdzuje niekoľko iných faktov, ako napr. pomer $Fe_{ox}/Fe_{dt} = 0,96$. To znamená, že vo vzorke je dominantná slabo kryštalická fáza a pri neutrálnom pH koexistujúcich vôd (7,04) je takouto fázou ferrihydrit. Jeho prítomnosť potvrdzujú aj IR spektrá vzoriek (obr. 10). Tie okrem vibračného pásu v oblasti 3430 cm^{-1} , ktorý je typický pre ferrihydrit a priradujeme ho k OH skupine, poukazujú na významný podiel organickej hmoty (vibrácie molekuly COO^- pri 1400 cm^{-1}). Vo vzorkách sa výrazne prejavuje aj vibrácia v arzeničnanovom anióne AsO_4^{3-} v oblasti vlnovej dĺžky $800 - 900\text{ cm}^{-1}$ (Myneni et al., 1998). V oboch vzorkách, výraznejšie však vo vzorke z roku 2008, sa objavuje vibračný pás prislúchajúci k skupine SO_4^{2-} . Vzhľadom na vysokú koncentráciu Ca v tejto vzorke to pripisujeme prítomnosti sadrovca.

Diskusia

Na základe geochemického a mineralogického štúdia odkaliskového kalu a Fe okrov precipitujúcich z výtoku štôlne Murgaš sme potvrdili prítomnosť týchto dvoch zdrojov kontaminácie. Tretí možný zdroj sú haldy, ktoré sme z pohľadu kontaminácie prostredia zatiaľ neštudovali. Odkalisko aj štôlna Murgaš sú zdrojom potenciálne toxických prvkov As a Sb, v menšej miere Pb a Zn. Ako sme potvrdili stanovením neutralizačného potenciálu, odkaliskový kal obsahuje dostatočný podiel karbonátov na neutralizáciu acidity tvorenej dekompozíciou sulfidov. Toto zistenie súhlasí so staršími prácami, ktoré opisujú prítomnosť karbonátového štádia mineralizácie na ložisku (Lalinská a Chovan, 2006).

Na arzenopyrite a pyrite sú vyvinuté oxidačné lemy, ktoré obsahujú prvky primárnych sulfidov. Na arzenopyrite však niekedy dochádza k ochudobneniu lemu o As, v lemoch na pyrite je obsah Fe v porovnaní s obsahom v primárnom pyrite často zvýšený. Reakciou pórových roztokov s oxidačnými lemmi na sulfidoch sa obohacujú lemy na arzenopyrite najmä o Ca, menej o Sb. V lemoch na pyrite je zvýšený obsah najmä Sb a As a menej Ca. Sb a As sa dostávajú do pórových roztokov pri dekompozícii sulfidov a Ca z karbonátov. Sorpciu týchto prvkov na oxidačné lemy opisujú aj Majzlan et al. (2007) z ložiska Pezinok.

Koncentrácia As a Sb v kale odkaliska sa pohybuje v tisíckach mg/kg, pričom obsah As je približne 2x vyšší. Súhlasí to s publikovanými údajmi o hojnom zastúpení arzenopyritu v primárnej mineralizácii (Lalinská a Chovan, 2006). Aj keď je v prostredí vysoká koncentrácia As, tento prvok nevytvára samostatné minerálne fázy, ale najčastejšie nastáva sorpcia na oxidy a oxyhydroxidy Fe, menej často tvorí minerálne fázy spolu s Pb. Pozorovali sme aj oxidy Sb/Fe/As. Sb býva viazaný aj na oxidy Fe, no často tvorí samostatné oxidy Sb, Sb/Fe oxidy a niekedy aj Pb/Sb oxidy. V prípade oxidov Sb predpokladáme primárny vznik na hydrotermálnych žilách alebo priamou oxidáciou antimonitu v prostredí odkaliska. V druhom prípade predpokladáme prítomnosť minerálov stibikonitu, sennarmonitu a valentinitu, ktoré sú produktmi oxidácie antimonitu (Ashley et al., 2003), a viacerí autori ich identifikovali v súvislosti so zvetrávaním na opustených Sb ložiskách (Chovan et al., 1981; Andráš et al., 1985; Filella et al., 2009; Filella et al., 2002; Dill et al., 2008 a ďalší). Časť zmiešaných Sb/Fe oxidov pravdepodobne

prislúcha k minerálu tripuhyitu. Jeho kryštalizáciu predpokladáme priamo v telese odkaliska z pórových roztokov obohatených o prvky z rozpustených sulfidov. Rovnaký minerál vo veľmi podobných podmienkach sa potvrdil na odkalisku v Pezinku (Majzlan et al., 2008). V prípade Pb/Sb oxidov ide pravdepodobne o minerál bindheimit. Tento minerál môže vznikať oxidáciou Pb/Sb sulfidov, napr. jamesonitu (Bahfenne a Frost, 2009), ktorý je na ložisku Medzibrod bežný. Sekundárne minerálne fázy s Pb a As z opusteného antimonitového ložiska vo Francúzsku študovali Casiot et al. (2007). Publikovali WDS analýzy s obsahom 66,9 – 71,0 hm. % Pb a 13,5 – 13,6 hm. % As a predbežne identifikovali túto fázu ako minerál paulmooreit ($\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_5$). Tieto analýzy sú veľmi podobné analýzam Pb/As oxidov z ložiska Medzibrod.

Framboidálne oxidy Fe s nízkym obsahom prímiesi mohli vzniknúť oxidáciou framboidálneho pyritu, pričom viacero autorov potvrdilo jeho slabšiu odolnosť proti oxidácii v porovnaní s euhedrálным pyritom (Weber et al., 2004; Boon et al., 1999).

Precipitácia ferrihydritu v podmienkach neutrálneho pH je v súlade s viacerými publikáciami (Bigham et al., 1992; Cornell a Schwertmann, 2003). Neskôr v procese starnutia prebieha transformácia na stabilnejší goethit.

Extrémne vysoký obsah As (do 205,9 g/kg), ktorý sa viaže na ferrihydrit, je v porovnaní s údajmi z domácej i zahraničnej literatúry zriedkavý. V jednom prípade bol publikovaný obsah až 180 000 mg/kg As v železitých arzeničnanoch z Pb-Zn ložiska vo Francúzsku, pričom išlo o precipitáciu z kyslých roztokov (pH 2,2 – 4) a za účasti rýchlo rastúcich mikrobiálnych štruktúr (Leblanc et al., 1996). Vysoký obsah As, do 62 000 mg/kg, je opísaný aj v súvislosti s precipitáciou ferrihydritu na miestach miešania hydrotermálnych fluíd s morskou vodou v Tutum Bay v Papue-Novej Guinei (Pichler a Veizer, 1999). Zo slovenských lokalít bol najvyšší obsah As opísaný vo väzbe na ferrihydrit v Pezinku (Majzlan et al., 2007). Autori na základe rtg. absorpčnej spektroskopie opísali aj spôsob väzby AsO_4^{3-} tetraédra na Fe oktaédre v štruktúre ferrihydritu. Zistili, že As tetraédre sa spájajú s Fe oktaédrami vrcholmi vo forme binukleárneho bidentátového alebo mononukleárneho bidentátového komplexu.

Zvýšená koncentrácia As spôsobuje posun difrakčných maxím k vyšším hodnotám. Tento fakt však nevieme potvrdiť v našej vzorke, kde nám to znemožňuje prítomnosť iných minerálov v zázname. Na lokalite Pezinok opísali autori posun oproti syntetickej vzorke o 0,21 Å. Podobné rozdiely súvisiace s vysokým obsahom As vo vzorkách opísali Rancourt et al. (2001) a Carlson et al. (2002), ktorí vo vzorke identifikovali posun až o 0,5 Å. Variácie v pozícii difrakčného maxima sú dané zmenami v úplnej radiálnej distribučnej funkcii (Waychunas et al., 1996), pričom zmeny rtg. záznamu vo ferrihydritoch bohatých na As sú následkom prítomnosti hojných párov As – O a Fe – As, ktoré spôsobujú dodatočný rozptyl a posun v rtg. zázname.

Väzbu Zn na oxyhydroxidy si vysvetľujeme podobne ako Juillot et al. (2008), ktorí na základe EXAFS spektier 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 bidentátové komplexy spájajú vrcholmi.

Väzbu Sb (do 10,3 g/kg) na oxyhydroxidy Fe môžeme vysvetliť na základe publikácií Ackermanna et al. (2009) a Scheinosta et al. (2006). Obe publikácie opisujú tvorbu komplexov spájajúcich sa vrcholmi aj hranami s oxidmi Fe. Scheinost et al. (2006) bližšie špecifikujú túto adsorpciu ako väzbu oktaédrov $\text{Sb}(\text{O},\text{OH})_6$ na Fe $(\text{O},\text{OH})_6$ oktaédre, pričom poukazujú na spájanie komplexov hranami aj vrcholmi.

Rozdiel v afinite Sb oproti As k oxyhydroxidom Fe, ktorú sme potvrdili štúdiom sekundárnych minerálnych fáz v prostredí odkaliska, vidíme aj v prípade oxyhydroxidov Fe precipitujúcich pri ústí štôlne Murgaš. Ženišová et al. (2009) udávajú viac ako dvojnásobnú koncentráciu rozpusteného Sb (445 $\mu\text{g/l}$) oproti As (180 $\mu\text{g/l}$) vo vode koexistujúcej so študovanými oxyhydroxidmi Fe, zatiaľ čo koncentrácia As vo vzorke Fe okra z roku 2008 je v porovnaní s Sb približne 20-krát vyššia.

Záver

Hlavným zdrojom znečistenia na ložisku Medzibrod sú odkaliskové kaly a močiar s Fe okrami pri ústí štôlne Murgaš.

Vrchnú časť sedimentov odkaliska spravidla tvorí zoxidovaný oranžovo-žltý piesčito-ílovitý kal. S hĺbkou nastáva striedanie oranžovo-žltých vrstiev s vrstvami sivého ílovitého kalu, ktorý v spodnej časti sond prevláda. Najspodnejšia vrstva je silne zvodnená.

Namerané hodnoty pH kalov odkaliska v destilovanej vode sa menia od 5,84 do 7,04, hodnota mernej elektrickej vodivosti vo vzorkách stúpa priamoúmerne s hĺbkou.

Podľa výpočtu neutralizačného potenciálu skúmaný materiál neprodukuje aktívnu aciditu, resp. všetku aciditu vyprodukovanú dekompozíciou sulfidov bezprostredne neutralizujú prítomné karbonáty.

V materiáli odkaliska sa zaznamenal vysoký obsah potenciálne toxických prvkov – As (6 177 mg/kg), Sb (3 799 mg/kg) a Pb (173 mg/kg).

V ťažkej frakcii oxidačnej zóny majú najpočetnejšie zastúpenie (asi 40 %) sekundárne oxidy a oxyhydroxidy Fe, Sb, As a Pb. Približne 20 % zŕn ťažkej frakcie tvorí arzenopyrit a pyrit, arzenopyrit prevláda nad pyritom v pomere 1,5/1,0. Karbonáty sú časté, sulfidy Sb sa v oxidačnej zóne nezistili.

Na arzenopyrite a pyrite sú vyvinuté oxidačné lemy, ktoré obsahujú prvky primárnych sulfidov. V lemoch na arzenopyrite dochádza k úbytku As oproti pôvodnému arzenopyritu, zvýšený je obsah Ca. V lemoch na pyrite je zvýšený obsah Fe, As a Sb.

Kryštalizáciou z pórových roztokov vznikajú v odkalisku oxidy a oxyhydroxidy, z ktorých najbežnejšie sú Fe/Sb oxidy, pomerne časté sú však aj oxidy s prevahou Sb nad Fe (Sb/Fe). Všetky tieto fázy majú zvýšený obsah As. Výnimočne sú rozšírené Pb/Sb oxidy, ktoré sú svojím chemickým

zložením blízke bindheimitu, a Pb/As oxidy, ktoré by mohli prislúchať k paulmooreitu. Existencia opísaných oxidov a oxyhydroxidov dobre zodpovedá minerálnemu zloženiu primárnych rúd. Častým javom je zatlačanie kryštálov karbonátu po puklinách a obvode zŕn Fe-Sb oxidmi.

Menšia stabilita antimonitu a iných Sb minerálov oproti arzenopyritu a pyritu sa prejavila neprítomnosťou sulfidov Sb v oxidačnej zóne odkaliska a naopak, v hojnom zastúpení oxidov s prevahou Sb nad Fe a As. As nevytvára samostatné oxidy, ale významne vstupuje do kryštálovej štruktúry oxidov Fe, Sb, zriedkavejšie do oxidov Pb.

Pri ústí štôlne Murgaš sme zaznamenali extrémne vysokú koncentráciu As (205,88 g/kg) sorbovaného na oxyhydroxidy Fe a rádovo nižšiu koncentráciu Sb (10,3 g/kg). Vzhľadom na to, že koexistujúca voda obsahuje skoro dvojnásobne viac rozpusteného Sb ako As, predpokladáme v porovnaní s As nižšiu schopnosť Sb viazať sa do štruktúry ferrihydritu.

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.
- ANDRÁŠ, P. & CHOVANEC, V., 1985: Identifikácia niektorých hypergénnych minerálov na ložisku Sb rúd v Pezinku. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, 17, 335 – 337.
- 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.
- BAHFENNE, S. & FROST, R. L., 2009: Vibrational spectroscopic study of the antimonate mineral bindheimite $Pb_2Sb_2O_6(O,OH)$. In: *Spectrochim. Acta, Part A (London – Oxford – New York)*, 74, 100 – 103.
- BIELY, A. (ed.), 1992: Geologická mapa Nízkych Tatier 1 : 50 000. Bratislava, ŠGÚDŠ.
- BOON, M., BRASSER, H. J., HANSFORD, G. S. & HEIJEN, J. J., 1999: Comparison of the oxidation kinetics of different pyrites in the presence of Thiobacillus ferrooxidans or Leptospirillum ferrooxidans. In: *Hydrometallurgy*, 53, 57 – 72.
- 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.
- BIGHAM, J. M. & MURAD, E., 1997: Mineralogy of ochre deposits formed by the oxidation of iron sulphide minerals. In: *Auerswald, K., Stanjek, H. & Bigham, J. M. (eds.): Soils and Environment – Soil Processes from Mineral to Landscape scale, Advances, GeoEcology*, 30, 193 – 225.
- BLAHA, M., OČENÁŠ, D., TURČEK, L., FABIANOVÁ, R., ADAMJÁK, M., SMREK, M. & KUPCOVÁ, Z., 1993: Záverečná správa úlohy „Haldy, skládky, odkaliská – Banská Bystrica, VP“ Spišská Nová Ves, Geologický prieskum. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ*, 67 s.
- CARLSON, L. & SCHWERTMANN, U., 1981: Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica. In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 45, 421 – 429.
- CARLSON, L., BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., KYEK, A. & WAGNER, F., 2002: Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. In: *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1 712 – 1 719.
- 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 p.
- 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.
- 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.
- CHOVAN, M., HORSKÝ, S. & JELEŇ, S., 1981: Cervantit z antimonitového ložiska Dúbrava a Zlatá baňa. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, 13, 233 – 234.
- 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.
- KODÉRA, M., ANDRUSOVÁ-VLČEKOVÁ, G., BELEŠOVÁ, O., BRIATKOVÁ, D., DÁVIDOVÁ, Š., FEJDIOVÁ, V., HURAI, V., CHOVAN, M., NELÍŠEROVÁ, E. & ŽENIŠ, P., 1990: Topografická mineralógia Slovenska II. Bratislava, Veda, 585 – 1 098.
- LALINSKÁ, B. & CHOVAN, M., 2006: Hydrotermálna mineralizácia na lokalitách Medzibrod a Sopotnická dolina. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, 41, 2.
- LEBLANC, M., ACHARD, B., OTHMAN, D. B. & LUCK, J. M., 1996: Accumulation of arsenic from acidic mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites). In: *Appl. Geochem.*, 11, 541 – 554.
- 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 Pezínok (Slovakia). In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 70, 4 206 – 4 220.
- 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.
- MCKEAGUE, J. A. & DAY, J. H., 1966: Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. In: *Canad. J. Soil Sci. (Ottawa)*, 46, 13 – 22.
- MEHRA, O. P. & JACKSON, M. L., 1960: Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: *Clays and Clay Miner., Proc. 7th. N-Atl. Conf., 1958, A. Swineford, Ed., Washington D. C., Pergamon Press*, 317 – 327.
- MICHÁLEK, J., ARVENSIS, M., HAUSEROVÁ, J., MUDRÁKOVÁ, M., LINKEŠOVÁ, M., HALÁSOVÁ, A., DVORŠTÁK, J. & MINKO, J., 1988: Nízke Tatry Mts. – Záverečná správa, surovina antimonit – Au, vyhľadávaci prieskum. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ*, 163 s.
- 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.
- MYNENI, S. C. B., TRAINA, S. J., WAYCHUNAS, G. A. & LOGAN, T. J., 1998: Experimental and theoretical vibrational spectroscopic evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions, solids, and at mineral-water interfaces. In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 62, 19 – 20, 3 285 – 3 300.
- PICHLER, T. & VEIZER, J., 1999: Precipitation of Fe(III) oxyhydroxide deposits from shallow-water hydrothermal fluids in Tutum Bay, Ambitle Island, Papua New Guinea. In: *Chem. Geol. (Amsterdam)*, 162, 1, 15 – 31.

- RANCOURT, D. G., FORTIN, D., PICHLER, T., THIBAUT, P. J., LAMARCHE, G., MORRIS, R. V. & MERCIER, P. H. J., 2001: Mineralogy of a natural As-rich hydrous ferric oxide coprecipitate formed by mixing of hydrothermal fluid and seawater: Implications regarding surface complexation and colour banding in ferrihydrite deposits. *In: Amer. Mineralogist (Washington)*, 86, 834 – 851.
- 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.
- 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*.
- VANREEUWIJK, L. P., 1995: Procedures for soil analysis. *International soil reference and information centre (ISRIC) a FAO OSN. Technical report 9*.
- WAYCHUNAS, G. A., FULLER, C. C., REA, B. A. & DAVIS, J. A., 1996: Wide angle X-ray scattering (WAXS) study of “two-line” ferrihydrite structure: Effect of arsenate sorption and counterion variation and comparison with EXAFS results. *In: Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 60, 1 765 – 1 781.
- WEBER, P. A., STEWART, W. A., SKINNER, W. M., WEISNER, C. G., THOMAS, J. E. & SMART, R. S. C., 2004: Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques. *In: App. Geochem.*, 19, 12, 1 953 – 1 974.
- ŽENIŠOVÁ, Z., FLAKOVÁ, R., JAŠOVÁ, I. & CICMANOVÁ, S., 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *In: Podzemná voda*, 15, 1, 100 – 117.

Rukopis doručený 1.2.2010

Revidovaná verzia doručená 16.2.2010

Rukopis akceptovaný red. radou 17.2.2010

Mineralogical and geochemical characterization of contamination sources at abandoned Sb-Au deposit Medzibrod

An important abandoned deposit of Sb-Au ores is located 15 km northeast of Banská Bystrica. Gold was the subject of limited historical prospecting and exploration, antimony was the main subject of mining from the 18th century. Intensive exploitation occurred between 1938 and 1947, when about 9 000 t of ores were recovered annually.

The deposit is developed in the so-called “productive belt”, striking NE-SW, which is limited by the contact between the Mesozoic cover and crystalline basement. Mineralized concordant veins and lenses are 100 – 150 meters long and are localized in tectonically strongly reworked migmatite and gneiss. Mineralization is represented predominantly by quartz, Fe-dolomite, stibnite, pyrite and arsenopyrite.

The abandoned Sb deposit Medzibrod is a source of local As and Sb pollution and the tailing impoundment and Murgaš adit are the main sources of contamination.

The upper part of tailing impoundment consists of oxidized sandy-clayey sediments, while the amount of clay is higher in the lower parts of the tailing. Tailing material is not a source of acidity, as all acid generated by sulphides oxidation is neutralized by abundant carbonates. Concentrations of potentially toxic elements are high, As content is up to 6 177 mg/kg, Sb 3 799 mg/kg and Pb 173 mg/kg.

The most frequent in the oxidized layers of tailing impoundment are the secondary oxides and oxyhydroxides with various amounts of Fe, Sb, As and Pb. Arsenopyrite is the most common sulphide in these sediments, pyrite is also frequent, but Sb sulphides were not observed here, probably due to their lower stability in oxidizing conditions.

Oxidation rims developed on pyrite grains contain enhanced amounts of As and Sb in comparison with the primary pyrite. Rims on arsenopyrite grains are characteristic by decreased content of As in comparison with the primary sulphide.

Most frequent secondary minerals are Fe/Sb oxides, also oxides are abundant where Sb content dominates. Both types of oxides use to contain As. Less common are Pb/Sb oxides, which chemical composition is similar to bindheimite and Pb/As oxides close to the mineral paulmooreite.

Fe ochre (mainly composed of ferrihydrite) precipitating in connection with Murgaš adit contains extremely high concentrations of As (205.88 g/kg) and lower concentrations of Sb (10.3 g/kg). Due to lower concentrations of Sb than As dissolved in coexisting water, we assume lower affinity of Sb to bond in the structure of ferrihydrite.