

Modelovanie perkolácie sedimentov hald a odkalísk banskoštiavnického rudného revíru

IVAN KRIŽÁNI¹ a PETER ANDRÁŠ^{1, 2}

¹Geologický ústav SAV, Severná 5, 974 01 Banská Bystrica

²Katedra environmentálneho manažmentu Univerzity Mateja Bela,
Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica

Percolation modeling of dump sediments and tailings at Banská Štiavnica ore-field (Western Carpathians, Slovakia)

The article correlates the results of orientation investigation of bioavailability of selected elements in surrounding of Banská Štiavnica using the method of five-step sequential analyses of technogenous, creek and bottom land sediments. Also the laboratory modeling of hydroquartzite and sand samples (from the tailings dump dam) percolation and statical maceration of heavy minerals by acid metalosulphate water. Results are documented in tables, plots and diagrams.

The sequential analyses showed that from the selected elements: Mn, Cu, Zn, Pb and Cd in bioavailable forms represent a high portion and the bioavailable As, Sb and Hg bondings represent the low portion. Chemical changes in the technogenous sediments at the participation of the microorganisms change also the mineral composition of the mining dump sediments, mainly tailing pounds. Biological-oxidation processes product both anorganic and organic acids, which decopose also quartz and alumosilicate minerals. At the expense of quartz primary alumosilicates there are formed clay minerals. This process causes changes of the physical properties of the sediments, as well as the stability of the dam system.

Key words: tailings dumps, sediment, sulphidic minerals, leaching, *Acidithiobacillus*

Úvod

Perkolácia mechanicky dezintegrovaných hornín deponovaných na povrchu v hlušinových haldách a odkaliskách zrážkovou vodou dynamizuje geochemické procesy priam explozívne. Ich dynamiku a intenzitu limituje objem, minerálne zloženie a zrnitosť materiálu depónií. V banskoštiavnických depóniách po určitom čase prevládnu oxidačné a biooxidačné reakcie (za účasti autochtónnych mikroorganizmov – húb, plesní, kvasiniek, rias a baktérií) nad redukčnými. Zrážková voda presakujúca depóniami sa v nich metamorfuje na kyslú metalosulfátovú. Ak takáto voda migruje k povrchovému recipientu priesakom cez priepustné horizonty pôdy na nepriepustnom podloží, postupne ich acidifikuje a nasycuje toxickými kovmi (Križáni et al., 1994). V takto zasiahnutej pôde sa životné podmienky pre niektoré pôdne mikroorganizmy a rastliny zhoršujú. V niektorých prípadoch vznikajú až dezertifikované holiny, z ktorých veterná a vodná erózia rýchlo odstraňuje umŕtvenú pôdu, až v reliéfe príslušného mikropovodia vznikajú hlboko zarezané erózne ryhy. Ide pritom iba o geochemické procesy vyvolané len mechanickou dezintegráciou a premiestnením hornín pričinením človeka. Človek však aktívne vstupuje do geochemického kolobehu látok aj pri zušľachťovaní vyťažených rúd (Križáni a Andráš, 2006), využíva hustotné rozdiely ťžitkových a hlušinových minerálov na ich rozdelenie gravitačnými postupmi alebo

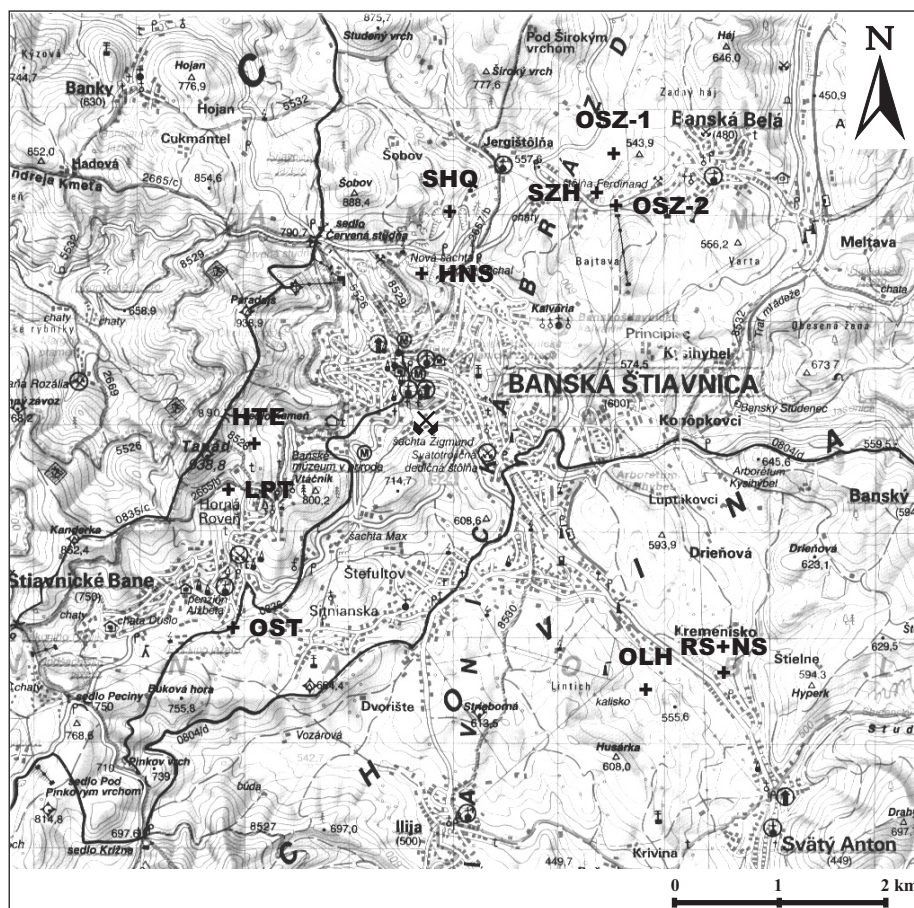
chemicky ovplyvňuje zmäčateľnosť povrchu minerálov na uláhčenie ich separácie flotačnými postupmi. Pôvodné minerálne zloženie odpadových produktov sa mení aj pri zhutňovaní získaných koncentrátov (pridávaním tavných a tepelnej energie). Ich uskladňovaním vznikajú depóniá zaplnené kusovými horninami s prímесou rudnín až jemne rozomletými hlušinovými minerálmi s prímесou zámerne potlačených a stratených rudných minerálov, ako aj kovových artefaktov a flotačných reagencií. Ovzdušie je znečisťované jednak prachom vyvíjaným z odkalísk, jednak aerosólmi z hút. Aerosóly priamo pôsobia na dýchacie orgány flóry aj fauny a tuhý spad kontaminuje pôdu toxickými kovmi. Načrtnuté, ale i ďalšie vplyvy antropicky modifikovaných geochemických procesov teda zasahujú všetky zložky krajiny (Križáni a Jeleň, 2002).

Objekty štúdia a metodika práce

Skúmali sa vzorky rôznovekých hald hlušiny, halda hutníckej trosky, sedimenty odkalísk aj aktívne a nívne sedimenty potoka Štiavnica (obr. 1).

Haldy

Halda Novej šachty vypĺňa údolie medzi kótou Šobov a Glanzenberg (650–710 m n. m.) so sklonom na V až JV a rozlohou vyše 10 ha je prakticky najväčšia. Rozsiahla ťažba



Obr. 1. Situačná mapa skúmaných objektov a odberových miest vzoriek v okolí Banskej Štiavnice.

Fig. 1. Schematic map showing investigated objects and localization of samples in the surrounding of Banská Štiavnica.



Obr. 2. Príklad zmeny obrazu baníckej krajiny v dôsledku intenzifikácie ťažby v 20. stor. **a** – priestor medzi areálom štolne Michal (v popredí) a šachty Gábor (v pozadí). Stav z konca 19. stor. Foto Ivan Ladziarsky, archív Slovenského banského múzea v Banskej Štiavnici, **b** – priestor medzi štólňou Michal a Novou šachtou (stav v auguste 1996).

Fig. 2. Example of the mining country changes in consequence of intensive exploitation during 20th century. **a** – area between the Michal adit in the front and Gábor adit in the background (at the end of 19th century; photograph by Ivan Ladziarsky, archive of the Slovak Mine Museum, Banská Štiavnica), **b** – area between Michal adit and Nová shaft (status in August 1996).

polymetalických rúd a intenzívny banský prieskum v rokoch 1974–1992 spôsobili, že halda pokryla celý areál staršej šachty Gábor a zasypané bolo aj Horné michalštölnianske jazierko (obr. 2a, b). Materiálové zloženie je zo všetkých hald najpestrejšie a rozdielne na jednotlivých etážach. Vyskytuje sa v nej aj hydrokvarcit (Oružinský, 1989).

Lom Šobov a jeho halda sa rozprestierajú na S až V od Novej šachty, 1,5 km na SV od historického jadra Banskej Štiavnice (obr. 3a, b). Vrcholová časť lomu pretína lokálnu rozvodnicu povodia Hrona a Ipla. Lom i halda sú poddolované dobývkami na žile Bieber a Špitale. Hydrokvarcit ťažený v šobovskom lome sa využíva na výrobu kyslých žiaruvzdorných stavív (dinasu) a vodoúpravárenských filtračných zmesí. Šobovská halda sa začala sypať roku 1956 a vrší sa aj v súčasnosti. Obsahuje odkrývkovú zeminu, nekondičný hydrokvarcit a pyritom impregnované horniny zo zálomových uhlov lomu, ktoré obsahujú 2–20 hmot. % sulfidov s dominantným zastúpením pyritu. Podloží haldy je silno ílovité elúvium na propylitizovanom pyroxenickom andezite a na sedimentárnej výplni intravulkanickej panvičky (formácia červenostudnianska). Do zvetraninového plášťa svahu pod haldou vybiehajú soliflukčne vyvlečené odžilký hydrokvarcitu (Oružinský, 1989).

Halda šachty Terézia sa nachádza približne 500 m od jazera Klinger na východnom svahu kóty 938,8 Tanád pri južnom okraji povrchových dobývok východu žily Terézia. Ústie šachty je priamo v žilnej výplni. Halda je zalesnená, situovaná na SV od ústia šachty. Na jej vrcholovej plošine sú hojne zastúpené úlomky žilnej výplne aj so zrudnením.

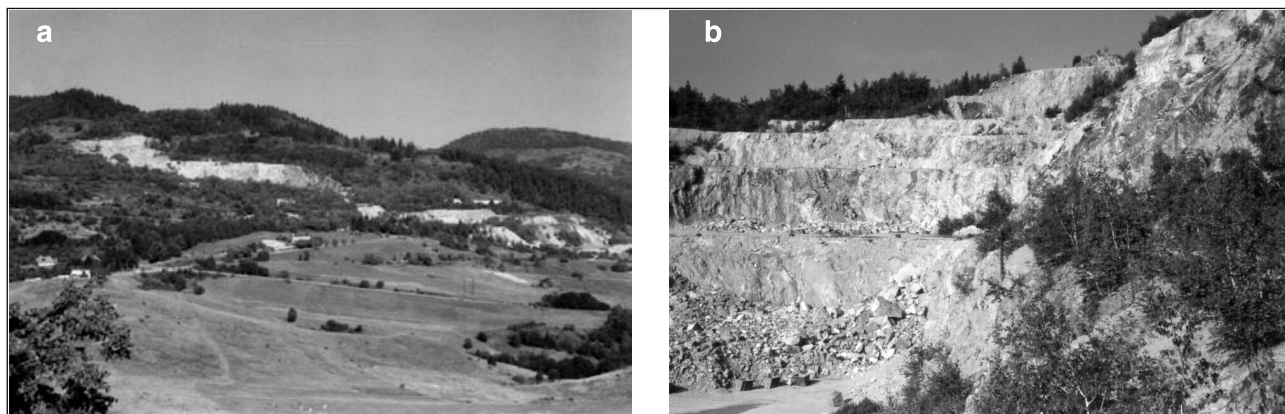
Odkaliská

Odkaliská patria v revíre medzi najmladšie depónia jemnozrnných technogénnych sedimentov. Tvorili sa asi na rozhraní 18. a 19. stor., keď sa úprava ťažených rúd a zhutňovanie koncentrátov postupne centralizovalo. Prvé depónia tohto typu vznikli zaplnením starších hydrotechnických diel (tajchov). Reprezentantom tejto skupiny je odkalisko Suchý tajch, situované medzi západným okrajom Štefultova a južným okrajom Štiavnických

Baní. Zapíňa priestor jedného z najstarších tajchov, zvaného Dolný Windšachtský. Stupové úpravné vo Windšachte a Piargu produkovali odpadový rmut po gravitačnej úprave drahokovovo-polymetalickej rudy, ktorý do odkaliska vtekal po vode zmiešaný s komunálnymi splaškami, využívajúc korytá pramenných vetiev Štiavnice, a preto sedimenty obsahujú významný podiel organického materiálu. Pláň odkaliska je pokrytá približne 1 m hrubou „rekultivačnou“ vrstvou hlušinového materiálu z blízkej haldy. Severným okrajom vedie miestna komunikácia, západný a južný vymedzuje koryto vrcholovej časti Štiavnice, ktoré prepadá pod hrádzu odkaliska pôvodným priepadom na južnom okraji hrádze tajchu. Prostredie sedimentov odkaliska pod navážkou je zvodnené, a preto anoxické. Zrejme preto je asociácia ťažkých minerálov obohatená o autigénne amorfné až framboidálne sulfidy Fe, ba i o agregátne zrná tvorené idiomorfnými doštičkami anglesitu tmelenými kryštalickým zlatom vysokej rýdzosti (Križani a Andráš, 2006).

V rokoch 1964–1974 sa na deponovanie flotačného odpadu do úpravné pri šachte František využíval havarovaný tajch v lokalite Lintich, situovaný na styku banskoštiavnického a svätoantonského chotára vpravo od cesty z Banskej Štiavnice do Svätého Antona. Priestor tajchu aj širšie okolie zdevastovali imisie z blízkej centrálnej huty (obr. 4). Odkalisko obsahuje 580 tisíc m³ jemnozrnného odpadového produktu flotačnej úpravy a využilo sa na experimentálne zalesnenie viacerými druhmi drevín (Valovič, 1981). Z hrádze a prihrádzovej zóny sa od roku 1987 ťaží piesok na stavebné účely. Na stenách ťažobných jám, ba aj na povrchu pláne sa v období sucha tvoria výkvetý vodnatých sírnych solí s prímiesou sadrovca (Križani a Jeleň, 2002; Križani a Andráš, 2006). Ťažobné jamy sa zavážajú stavebným a komunálnym odpadom (obr. 5). V rokoch 1995–1997 sa päta vzdušnej strany hrádze priťažila navážkou hutníckej trosky premiestenej z výkopu pre čistiareň odpadovej vody na potoku Štiavnica, situovanej na V od areálu centrálnej huty.

Od roku 1975 do roku 1994 sa flotačné zušľachtovanie polymetalických rúd premiestnilo do úpravné pri Novej šachte. Jej odkalisko je na styku banskoštiavnického



Obr. 3. a – Pohľad na šobovský lom a jeho haldu, b – pohľad do šobovského lomu (stav 2. februára 2001).

Fig. 3. a – View on the Šobov quarry and its dump, b – view on the Šobov quarry (2. February 2001).



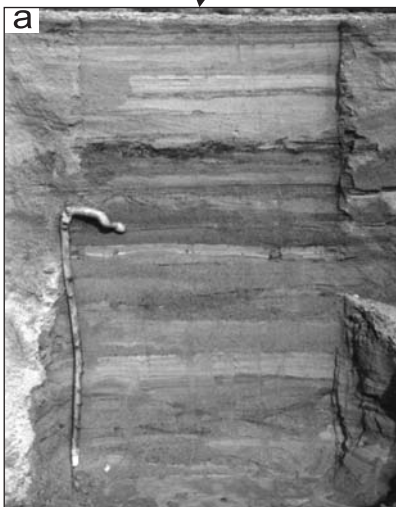
Obr. 4. Odkalisko Lintich s haldou hutníckej trosky (stav v júli 1995).

Fig. 4. Tailings dump Lintich and the dump of the slag from the smelter (July 1995).



Obr. 5. Odkalisko Lintich. Čelná stena ťažobnej jamy s výkvetmi sírnych solí.

Fig. 5. Tailings dump Lintich. The front-wall of the exploitable pit with efflorescence of the disulphate salts.



Obr. 6. Odkalisko Sedem žien (stav z júla 2003). **a** – zvrstvenie sedimentov vrcholovej časti náplavového kužela havarijného vtoku rmutu, **b** – čelo sondy vo svahu 7. etáže hrádze, **c** – výkveti sírnatých solí na čelnej strane sondy (b) po siedmich bezzrážkových dňoch od jej vyhlbenia.

Fig. 6. The Sedem žien tailings dump (July 2003). **a** – layering of the sediments in the upper part of the emergency haze-inflow laid down cone, **b** – forehead of the sound in the 7th stage of the dam, **c** – efflorescence of the disulphate salts on the frontal side of the sound (b) after 7 days without rain.

a banskobelianskeho chotára v lokalite Sedem žien (obr. 6). Iba toto odkalisko bolo vedome budované podľa projektu firmy Banský projekt Košice. Obsahuje približne 3 milióny m³ sedimentu. Jeho „sanácia“ prebiehala v rokoch 1995–1997 a v rámci nej bola pláň odkaliska pokrytá vrstvou hlušiny hrubou 2–3 m, pochádzajúcej prevažne z vrchných etáží haldy Novej šachty, a čiastočne aj odpadom zo šobovského lomu. Na túto náväzku sa rozprestrela vrstva pôdy z hrádze retenčnej nádrže a jej dnových sedimentov hrubá 5–10 cm.

Metodika

Stanovenie celkového obsahu ťažkých kovov a toxických prvkov v technogénnych sedimentoch nemá pre posúdenie vplyvu na biotické krajinné zložky dostatočnú výpovednú hodnotu, pretože nezohľadňuje ich biopristupnosť. Tá sa dá zistiť analýzou sekvenčných extraktov. Robí sa to trojkrokovou až šesťkrokovou sekvenčnou extrakciou. U nás sa vyvinula a zaviedla päťkroková sekvenčná extrakcia (Mackových et al., 2000). Biopristupnosť vybraných prvkov sa orientačne zisťovala metódou päťstupňovej sekvenčnej extrakcie z týchto osobitne odobratých a upravených vzoriek:

HNS – zosyp úlomkov rudniny zo spodnej etáže haldy Novej šachty

HTE – zosyp úlomkov rudniny z haldy šachty Terézia

OLT – zosyp odštiepkov hutníckej trosky z haldy pod hrádzou odkaliska Lintich (troska tam bola premiestnená v rokoch 1995 až 1996 z výkopu pre stavbu čistiarene odpadovej vody na aluviálnej nive potoka Štiavnica na V od areálu centrálnej huty)

OSZ-1 – záseková vzorka z čela kopanej sondy v západnom okraji koruny hrádze odkaliska Sedem žien

OSZ-2 – záseková vzorka z čela kopanej sondy nad prifažovacou závažkou úpätia hrádze odkaliska Sedem žien

OLL – záseková vzorka z čela sondy vykopanej v zóne styku fácie pláže s faciou lagúny odkaliska Lintich

OLH – záseková vzorka zo steny ťažobnej jamy v hrádzi odkaliska Lintich

OST – záseková vzorka z čela kopanej sondy v západnom okraji odkaliska Suchý tajch

RS – aktívny sediment z koryta potoka Štiavnica pred severným okrajom obce Svätý Anton

NS – nivný sediment zo sondy v nárazovom brehu potoka Štiavnica pred severným okrajom obce Svätý Anton

Hmotnosť odobratých vzoriek kolísala v rozpätí 1–2 kg. Vzorky sa najprv vysušili pri laboratórnej teplote a po rozpučení sa preosiali sitom 0,125 mm. Podsitná zrnitostná trieda sa upravila na zrnitosť pod 0,09 mm bezoterosou homogenizáciou v achátovej miske. Najprv sa v každej vzorke stanovil celkový obsah Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MnO, CO₂, SO₃, S_{tot.}, Cu, Zn, Pb, Cd, Bi, Ag, Sb, As a Hg. Podľa výsledkov analýzy sa určili vzorky na päťstupňovú sekvenčnú analýzu na zistenia biopristupnosti Mn, Cu, Pb, Cd, Bi, Ag, Sb, As a Hg. Na stanovenie extrahovateľných podielov prvkov sa použil návažok 1 g vzorky. Pri sekvenčnej extrakcii sa postupovalo takto:

– Vodorozpuštná frakcia (1) sa extrahovala v 50 ml destilovanej vody v hermeticky uzatvorenej polyetylénovej nádobe 16 hodín. Odstredený roztok sa analyzoval a tuhý zvyšok sa použil na extrakciu v ďalšom kroku.

– Ionovymeniteľná a karbonátová frakcia (2) sa extrahovala 40 ml roztoku 0,11 mol. kyseliny octovej.

– Zvyšok postúpil do fázy extrakcie redukovateľnej frakcie (3) 40 ml roztoku 0,1 mol. hydroxylamínu hydrochloridu.

– Nasledovala extrakcia organicko-sulfidickej frakcie (4) zo zvyšku predchádzajúcich krokov. Po odparení vody sa k tuhej fáze pomaly pridávalo 10 ml H₂O₂, pokračovalo sa ohrievaním na teplotu 85 °C 60 min. V tomto kroku sa objem suspenzie zredukoval približne na 3 ml, potom sa pridalo ďalších 10 ml H₂O₂ a ohrev pokračoval takmer do úplného odparenia roztoku; po kvantitatívnom premiestnení vzorky do centrifugačnej nádoby s 50 ml roztoku 1 mol. octanu amónneho pokračovala extrakcia 16 hodín. Odstredený roztok sa analyzoval a tuhý zvyšok kvantitatívne previedol do platinovej misky. Voda sa nechala odpariť a po odparení dosucha sa miska so známou hmotnosťou spolu s odpadkom znovu odvážila.

– Zvyšková frakcia (5) sa získala úplným rozkladom tuhého zostatku po extrakcii frakcie 1–4. Najprv sa pridalo 10 ml koncentrovanej kyseliny fluorovodíkovej a 1 ml koncentrovanej kyseliny chloristej. Po premiešaní nasledovalo odparovanie na pieskovom kúpeli do vzniku bieleho dymu. Potom sa pridalo ďalších 10 ml koncentrovanej kyseliny fluorovodíkovej a odparenie dosucha. Odparok sa skropil 1 ml koncentrovanej kyseliny chloristej, pridalo sa 5 ml nasýteného roztoku kyseliny boritej. Nasledovalo odparenie dosucha, aby sa odparili zvyšky chloridov. Potom sa do odparku pridalo 5 ml kyseliny dusičnej, roztok sa 20 minút digeroval, po ochladení sa preliat do 50 ml polyetylénovej fľaše a použil sa na stanovenie zvyškového obsahu prvkov okrem Hg.

– Hg sa stanovila metódou TMA zo zvyšku tuhej vzorky po extrakcii frakcie 1–3.

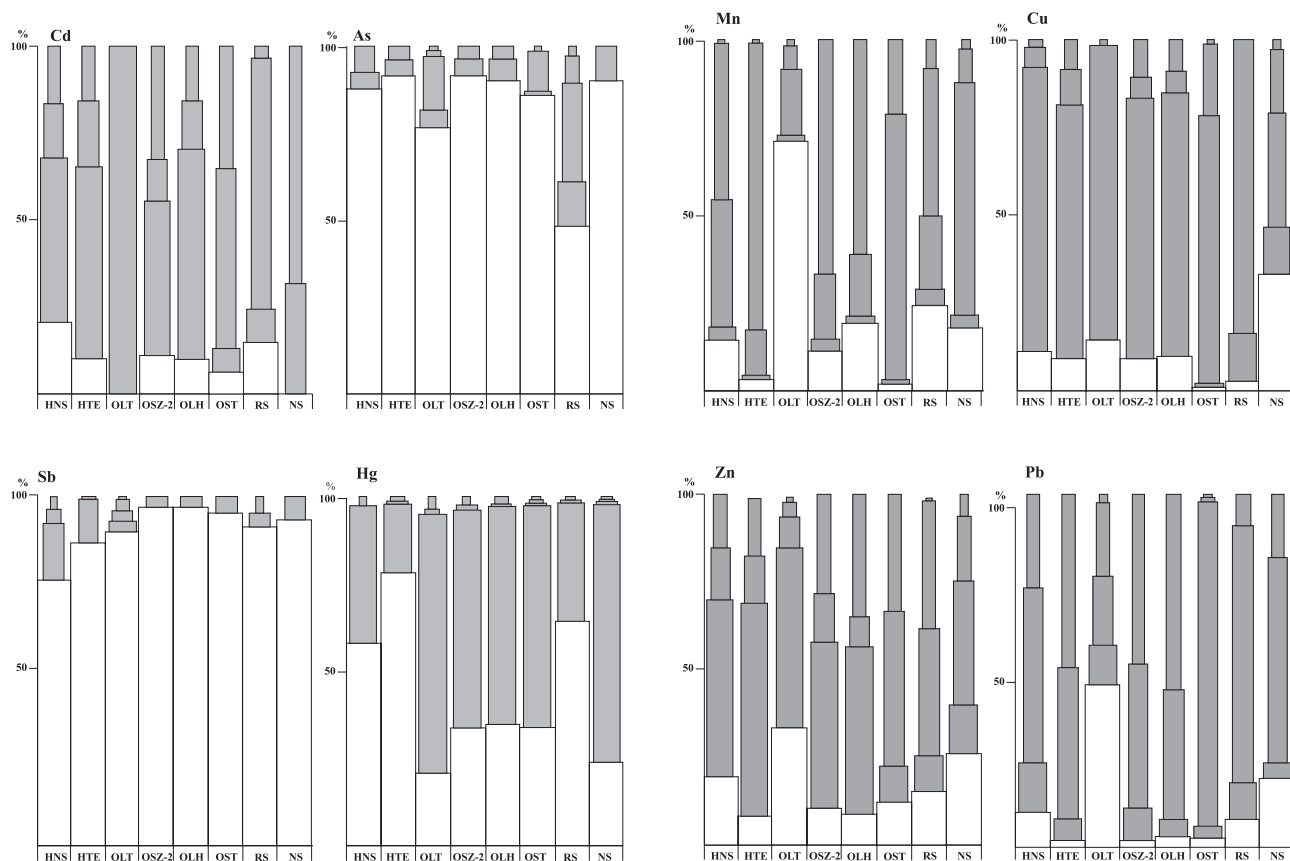
Pri postupnej extrakcii frakcie 1–4 sa zmes tuhej fázy a extrakčného činidla udržiavala v suspenzii na laboratórnej trepačke 16 hodín. Roztoky jednotlivých frakcií sa od nerozpustnej tuhej fázy oddeľovali centrifugovaním pri 4000 otáčkach 20 minút, uchovávali sa v polyetylénových nádobách pri teplote 4 °C a použili sa na kvantitatívne stanovenie extrahovateľných podielov jednotlivých sledovaných prvkov ICP a AAS analýzou. Výsledky sa prepočítavali na suchý stav. Správnosť stanovenia sa overila referenčným materiálom CRM-601.

Obsah prvkov vyextrahovaný činidlom 1–4 je biopristupný. Použité činidlá imitujú prírodné procesy uvoľňovania prvkov z primárnych väzieb do roztokov a ich rekombináciu do sekundárnych minerálov.

Túto skupinu vzoriek odobrala a výsledky sekvenčnej analýzy zhodnotila Soňa Cicmanová a Karol Marsina zo Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra. Vzorky sa spracovali a analyzovali v geoanalytických laboratóriách regionálneho centra Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Spišskej Novej Vsi.

Tab. 1
Obsah hlavných oxidov a vybraných prvkov vo vzorkách na sekvenčnú analýzu
Content of the main oxides and selected elements in samples used for sequential analyses

Jednotka Unit	Zložky Components	Vzorky/Samples									
		HNS	HTE	OLT	OSZ-1	OSZ-2	OLL	OLH	OST	RS	NS
hmot.	Al ₂ O ₃	7,58	2,71	3,85	7,30	7,65	7,16	6,61	12,39	12,35	11,07
%	Fe ₂ O ₃	16,68	2,82	49,26	5,90	5,26	4,57	5,91	5,56	6,13	8,17
wt. %	FeO	2,46	1,30	40,56	1,02	2,02	1,98	1,95	0,29	3,29	1,96
	S _{sulf.}	12,00	1,74	2,61	2,34	1,77	1,10	2,04	0,10	1,00	0,03
	SO ₃	0,24	0,11	0,17	0,28	0,03	0,07	0,19	0,15	0,22	0,33
	CO ₂	1,51	1,85	< 0,01	1,18	2,51	2,98	2,87	0,74	3,00	< 0,01
	Mn	0,20	1,43	0,69	0,79	0,64	0,99	1,17	1,63	0,16	0,291
mg.kg ⁻¹	Cu	20 220	1140	2422	326	1151	388	1742	178	339	450
	Zn	23 398	22 750	71 125	3338	6138	3563	7138	1548	4100	855
	Pb	23 190	15 080	27 600	1341	2220	1280	1875	842	1403	3135
	Cd	120,9	140,8	1,0	19,8	37,5	19,1	41,8	8,8	25,6	2,6
	Ag	51,8	47,5	26,5	4,3	4,8	3,0	8,0	98,0	9,8	18,0
	As	62,5	7,4	31,5	33,2	19,8	17,9	28,2	78,8	34,7	54,5
	Sb	13,8	33,3	425,0	18,2	12,0	11,4	12,7	20,0	10,9	17,8
	Bi	66,6	0,9	0,6	1,1	0,3	0,2	0,4	0,4	2,0	3,3
	Hg	0,41	0,22	0,14	0,12	0,10	0,07	0,12	0,71	2,76	1,22



Obr. 7. Kumulačné histogramy podielu vybraných prvkov vo frakciách 1–5 sekvenčného výluhu vzoriek HNS – NS.

Fig. 7. Cumulative histograms of the ratio of selected elements in fractions 1–5 of sequence leachings from samples HNS – NS.

Modelovanie perkolácie sedimentov háld a odkalísk

Modelový experiment sa zamerával na imitáciu prírodného vylúhovania ťažkých kovov porovnávacím spôsobom a vykonal sa na nasledujúcich vzorkách:

SHQ – priemerná vzorka šobovského hydrokvarcitu pripravená zosypom rovnako objemných kvartov múčky

z vrstov na clonový odstrel v spodnej etáži šobovského lomu (obr. 3)

SZH – vzorka vytvorená zosypom zásekov z čela troch kopaných sond (v hĺbkovom intervale 0,2–2 m) v priečnom profile západnej časti vzdušnej strany hrádze

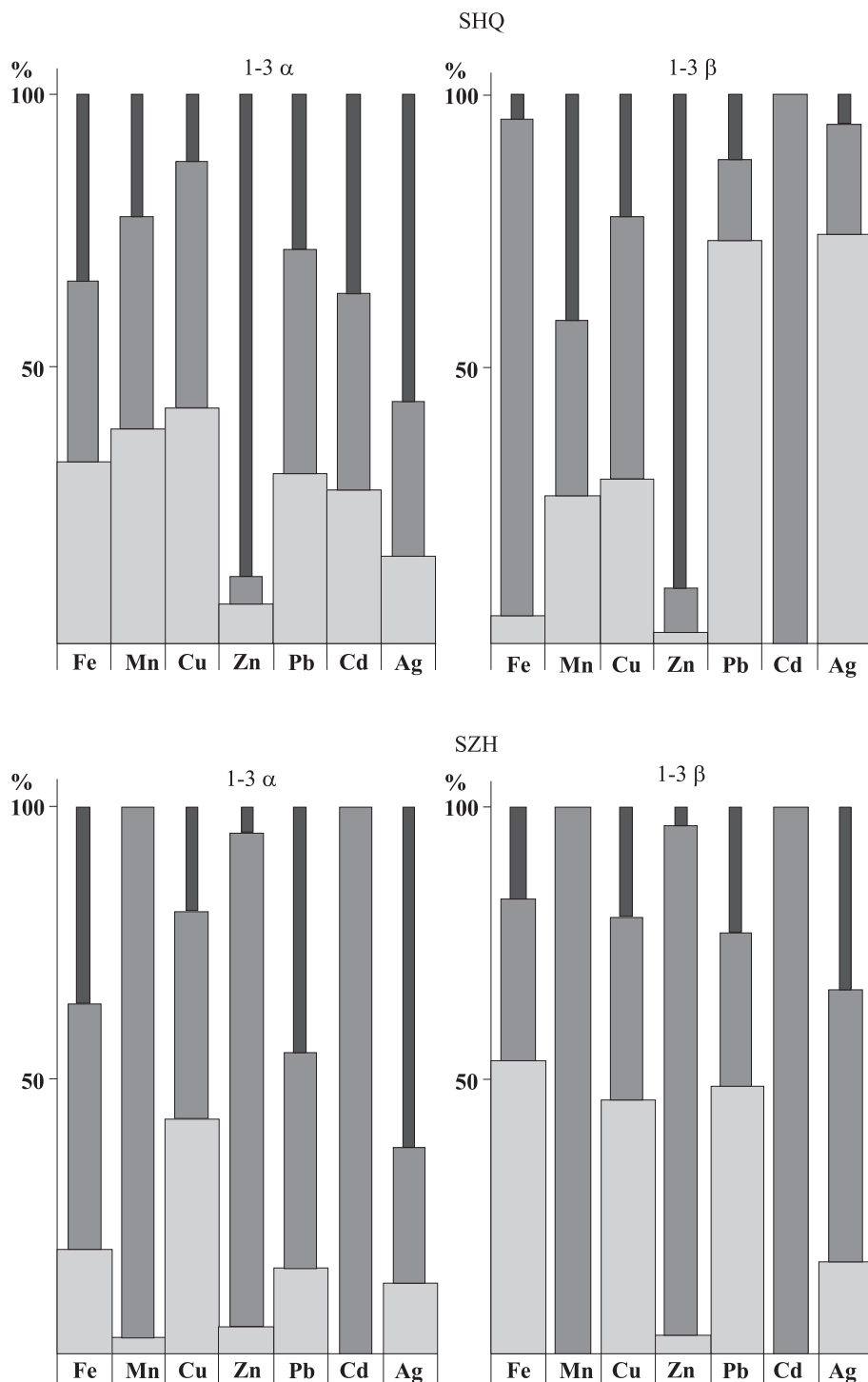
Vzdialenosť medzi sondami je 50 m.

Tab. 2
Obsah vybraných prvkov v sekvenčných extraktoch (frakciách)
Content of the elements in sequence extracts (fractions)

Frakcia	Prvok Element	HNS	HTE	OLT	Vzorka/Sample		OST	RS	NS
					OSZ-2	OLH			
1	Mn	20	101	49	6	18	43	108	56
	Cu	5	1	12	< 1	< 1	< 1	< 1	5
	Zn	16	28	1398	2	4	4	16	45
	Pb	33	56	240	4	3	3	4	13
	Cd	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
	As	< 0,1	< 0,1	0,3	< 0,1	< 0,1	0,4	0,9	0,1
	Sb	0,5	< 0,1	1,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,6	< 0,01
	Hg	0,008	0,002	0,003	0,002	< 0,001	0,004	0,002	0,005
2	Mn	868	13 789	403	4192	6826	3557	601	245
	Cu	227	75	< 1	98	136	28	2	79
	Zn	2484	3479	3189	1544	2204	443	1316	160
	Pb	4470	7135	4586	943	900	2	99	439
	Cd	14,4	19,5	< 0,5	10,9	13,9	3,1	0,7	1,5
	As	0,1	0,1	0,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3,6	< 0,1
	Sb	0,6	0,2	14,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	Hg	0,001	0,002	0,002	< 0,001	0,003	0,004	0,006	0,006
3	Mn	675	1833	1029	1192	2054	13190	309	1610
	Cu	761	101	1	63	81	80	1030	134
	Zn	2518	2860	6610	784	595	589	1225	300
	Pb	8630	6328	4240	816	616	735	959	1564
	Cd	13,7	17,5	< 0,5	4,0	3,0	4,6	17,3	0,7
	As	4,5	0,6	6,6	1,4	2	9,6	12	6,2
	Sb	0,9	0,9	11,4	0,3	0,3	0,8	0,5	1,1
	Hg	< 0,001	0,001	< 0,001	0,001	0,001	0,005	0,003	0,005
4	Mn	72	230	126	171	299	265	59	92
	Cu	11 260	740	1941	753	1134	28	171	58
	Zn	8660	12 590	39 470	2678	3088	157	401	121
	Pb	2476	1047	2535	190	77	24	136	94
	Cd	41,9	76,2	1,2	14,8	16,0	0,6	2,3	< 0,5
	As	2,4	0,8	2,0	2,0	3,5	0,9	5,0	0,3
	Sb	< 0,1	< 0,1	11,4	< 0,1	< 0,1	0,1	0,1	< 0,1
	Hg	0,163	0,042	0,104	0,063	0,074	0,454	1,030	0,904
Σ 1 4	Mn	1636	15 953	1607	5561	9197	17 055	1077	2003
	Cu	12 253	917	1954	914	1351	136	1203	276
	Zn	13 678	18 957	50 667	5008	5891	1193	2958	626
	Pb	15 609	14 569	11 601	1953	1596	764	1198	2110
	Cd	70,0	113,2	1,2	29,7	32,9	8,3	26,6	2,2
	As	7,0	1,4	9,7	3,4	5,5	10,9	20,5	6,6
	Sb	2,0	1,1	39,0	0,3	0,3	0,8	1,2	1,1
	Hg	0,172	0,047	0,109	0,066	0,078	0,467	1,041	0,920
5	Mn	261	428	3872	765	2149	294	356	439
	Cu	1617	97	346	98	162	38	41	141
	Zn	3264	1818	25 730	598	612	171	550	234
	Pb	1730	246	10 000	42	57	25	112	566
	Cd	17,8	12,6	< 0,5	3,9	3,8	0,6	3,6	< 0,5
	As	48,3	16,6	33,0	37,7	56,3	71,6	20,6	66,0
	Sb	12,6	29,7	348,0	10,2	10,5	17,3	11,8	16,1
	Hg	0,238	0,173	0,031	0,034	0,042	0,243	1,72	0,3

Laboratórna príprava vzoriek spočívala v ich vysušení, rozpučení, odsitovaní frakcie pod 1 mm a rozdelení podsitných tried na desať častí po 25 g. Použili sa tri extrakčné kvapalné médiá: 1. destilovaná H_2O , 2. roztok 10 ml konc. H_2SO_4 + 10 ml konc. HNO_3 + 43,5 g $NaHCO_3$ v 250 ml destilovanej H_2O (pH 4,5), 3. reálna zrážková voda (pH 4,5).

Návažok 25 g sedimentu sa v prvej fáze lúhovania (α) premýval prerušovane postupným dávkovaním 250 ml už uvedených extrakčných činidiel 7 dní. Nasledovala 7-dňová prestávka na presušenie, kapilárne vztlínanie zvyškových roztokov a na kryštalizáciu solí. Potom sa v rovnakom režime (β) pokračovalo v perkolácii novou dávkou extrakčného



Obr. 8. Kumulačné histogramy podielu vybraných prvkov v perkoláčnych extraktoch destilovanou vodou (1), imitovanou zrážkovou vodou (2) a reálnou zrážkovou vodou (3) z priemerných vzoriek šobovského hydrokvartzitu (SHQ) a sedimentu vzdušného svahu hrádze odkaliska (SZH).

Fig. 8. Cumulative histograms of the ratio of selected elements in percolation extracts using distilled water (1), imitated rain water (2) and real rain water (3) from average samples of hydroquartzite from Šobov (SHQ) and from sediment from airy slope of the tailings dam (SZH).

činidla. Perkolácia sa vykonala v sérii I–III a výluh sa zachytával do nádob z PVC. Tuhé zvyšky z každej série sa združili a analyzovali metódou AAS na kovy, a to Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd a Ag ako združená vzorka (v laboratóriách Geologického ústavu SAV v Banskej Bystrici).

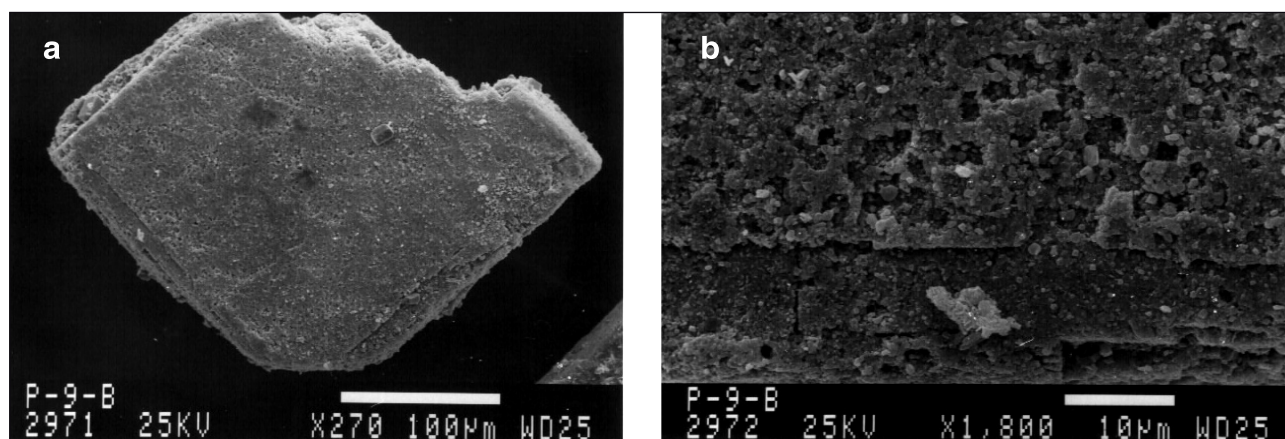
Statický experiment vplyvu šobovskej kyslej drenážnej vody na sulfidické minerály

Cieľom experimentu bolo overiť vplyv šobovskej kyslej drenážnej vody (ďalej AMD) inokulovanej *Acidithiobaktériami* (tab. 8) na vybrané sulfidické minerály získané zo sedimentov hrádze odkaliska Sedem žien (obr. 6a). Vzorka ťažkej frakcie sa macerovala 18 mesiacov v statickom režime: 1. v zriedenej HNO_3 (1 : 3) a 2. v šobovskej AMD. Výsledky experimentu sa študovali skenovacím mikroskopom a analyzátorom EDAX a potom sa porovnali.

Výsledky a diskusia

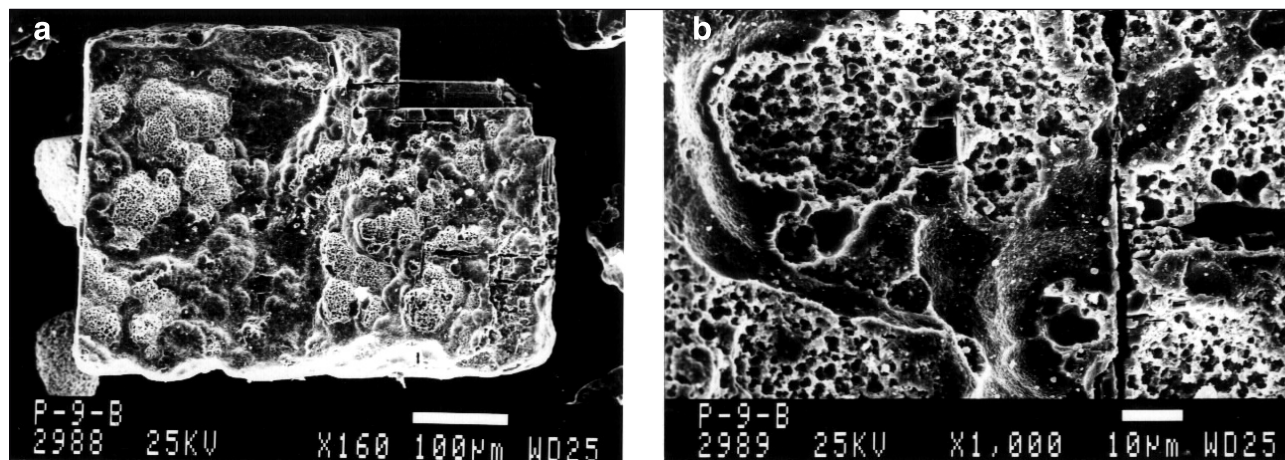
Bioprístupnosť vybraných prvkov

Obsah oxidov a vybraných prvkov vo vzorkách uvádza tab. 1. Rudnina obidvoch hlušínových háld sa odlišuje najmä obsahom Fe_2O_3 sulfidickej S, Mn, Cu, As, Sb a Bi. Rozdiely zrejme odrážajú jednak pôvod rudniny z rozličnej hĺbkovej úrovne rudných telies, jednak rozdielny vek (vekový rozdiel v rozmedzí storočia). Hutnícka troska má sklovitý vzhľad, pôvodne bola uložená na aluviálnej nive potoka Štiavnica a tam sa ukladala do začiatku 20. stor. Jej dominantnou zložkou je Fe vo forme Fe_2O_3 , ktoré je takmer v rovnováhe s FeO. Spomedzi všetkých analyzovaných vzoriek má trochu najvyšší obsah Zn a najnižší Cd. Na puklinách jej úlomkov sú makroskopicky pozorovateľné výkvetky sekundárnych solí. Sedimenty odkalísk majú v skupine



Obr. 9. a – Povrch galenitu naleptaný pri biodegradácii kyslou metalosulfátovou vodou inokulovanou *Acidithiobaktériami*, b – detail naleptaného povrchu.

Fig. 9. a – Biodegradation of the galena surface by metalosulphate water containing *Acidithiobacteria*, b – detail of the etched surface.



Obr. 10. a – Povrch galenitu naleptaný zriedenou kyselinou dusičnou, b – detail naleptaného povrchu.

Fig. 10. a – Galena surface etched by dissolved nitrate acid, b – detail of the etched surface.

Tab. 3
Obsah hlavných oxidov (% hmot.) vo vzorke SHQ a SZH
Content of main oxides (wt. %) in samples SHQ and SZH

Vzorka Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Zložky/Components			CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
					FeO	MnO	MgO				
SHQ	92,32	0,44	0,97	3,26	0,26	0,02	0,04	0,11	0,05	0,08	0,12
SZH	71,68	0,31	7,72	2,36	2,20	1,03	1,14	2,28	2,22	3,79	0,10

Tab. 5
Obsah vybraných prvkov v perkolačných extraktoch
Contents of selected elements in percolating extracts

Vzorka Sample	Séria Set	Médium Medium	Fe mg.l ⁻¹	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Ag
SHQ	I α	1	675,0		1,1		0,0	0,0	0,0
		2	500,0		1,0		0,0	0,0	0,0
		3	700,0		1,1		0,0	0,0	0,0
	I β	1	3,3	0,1	0,1	0,1	21,5	0,0	0,0
		2	72,0	0,1	0,2	3,7	0,6	0,0	0,0
		3	2,4	0,1	0,1	25,2	0,2	0,0	0,0
	II α	1	665,0	2,6	1,3	1,3	0,1	0,1	0,0
		2	765,0	2,5	1,5	0,7	0,5	0,1	0,0
		3	750,0	1,3	2,6	22,5	0,3	0,1	0,1
	II β	1	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
		2	12,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
		3	0,0	0,0	0,0	30,0	0,0	0,0	0,0
	III α	1	575,0	0,9	0,0	0,5	0,5	0,0	0,2
		2	577,0	1,1	0,0	0,6	0,3	0,0	0,3
		3	583,0	0,9	0,0	1,0	0,3	0,0	0,6
	III β	1	0,4	0,0	0,2	0,9	4,0	0,0	0,0
		2	5,7	0,2	0,1	1,1	4,5	0,1	0,1
		3	0,4	1,7	0,1	1,7	3,8	0,0	0,0
	I α	1	0,0		0,2		0,0	0,0	0,0
		2	2,5		0,1		0,1	0,2	0,0
		3	1,9		0,0		0,1	0,0	0,0
	I β	1	1,6	0,0	0,0	0,0	4,5	0,0	0,0
		2	0,0	70,0	0,5	21,0	0,1	0,3	0,0
		3	1,3	0,5	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
	II α	1	0,2	1,4	0,1	0,5	0,1	0,0	0,0
		2	0,4	46,0	0,1	10,3	0,3	0,1	0,0
	II β	3	0,5	0,1	0,1	0,4	0,3	0,0	0,0
		1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5	0,0	0,0
		2	0,0	110,0	0,0	11,0	0,6	0,2	0,0
		3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
	III α	1	1,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
		2	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,0	0,1
		3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2
	III β	1	0,5	0,4	0,2	1,0	3,8	0,0	0,0
		2	0,4	1,6	0,1	2,9	4,2	0,0	0,0
		3	0,1	0,3	0,1	1,2	4,0	0,0	0,0

makrozložiek veľmi blízky obsah. V skupine sledovaných prvkov je najviac Zn a Cd vo vzorke OLH a najvyšší obsah Ag a As má vzorka OST. Kvarterne sedimenty potoka Štiavnica sa výrazne odlišujú obsahom Zn a Pb.

Stanovený obsah vybraných prvkov v sekvenčných extraktoch médiami uvedenými v metodike je v tab. 2. Podiely bioprístupnosti prvkov vo frakciách sú percentuálne prepočítané a zobrazené vo forme kumulatívnych histogramov (obr. 7). Frakcia 1 až 4 sú bioprístupné. Podiely bioprístupných prvkov a nerozpustného zvyšku sú rozlíšené odlišným šrafovaním, frakcie rozdielnou šírkou stĺpcov. Frakcia 5 (najširší stĺpec) predstavuje nerozpustný zvyšok prevedený do roztoku úplným rozkladom minerálnymi kyselinami zahorúca. V rozpätí 76–97 % na ňu pripadá As aj Sb takmer vo všetkých vzorkách, iba vo vzorke RS je obsah As vo zvyškovej frakcii blízky 50 %.

Podiely vodorozpustnej frakcie (1) sú pri sledovaných prvkoch najmenšie vo všetkých analyzovaných vzorkách. Najviac vodorozpustného podielu má Zn v nivnom sedimente Štiavnice (vzorka NS). Nad 3 % vodorozpustného podielu Sb je vo vzorke HNS a RS. Ionovymeniteľná frakcia (2) má najvyššie podiely Mn a Cd (od 68 do 83 %) vo vzorkách NS, HTE a OSZ2. Bioprístupné podiely As a Sb (1–4) sú menšie ako 25 % vo všetkých analyzovaných vzorkách, len pri As je jeho sumárny bioprístupný podiel 51 %. K As a Sb sa bioprístupnosťou (30 %) priraduje aj vzorka hutníckej trosky OLT.

Extrémne vysoké podiely (75–90 %), viazané na redukovateľnú frakciu (3), sa zistili pri Mn vo vzorke OST, Cu vo vzorkách OST a RS, Pb vo vzorkách OST a RS a Cd vo vzorke RS. Na organicko-sulfidickú frakciu (4) sa zrejme viaže najviac Hg (40–75 %) vo všetkých vzorkách s výnimkou HTE. Cd vo rozpätí 45–60 % pripadá na vzorku HNS, HTE, OSZ2, a OLH. Vo vzorke OLT sa 100 % Cd viaže v sulfidickej frakcii. Rovnaké rozpätie zastúpenia má aj Zn vo vzorke HNS až OLH (obr. 7) a Cu v tých istých vzorkách.

Tab. 4

Obsah vybraných ťažkých kovov vo vzorke SHQ a SZH
Content of the selected heavy metals in samples SHQ and SZH

Vzorka Sample	Cu	Zn	Prvok/Element Pb ppm	Ag	Cd
SHQ	25	52	64	8,27	0,10
SZH	478	3632	1138	5,50	18,40

Hodnotenie laboratórnych experimentov

Podiel ílovitoprachovej zrnitosti triedy vo vzorke SHQ kolísal okolo 7 a vo vzorke SZH okolo 5 objemových percent. V ľahkej frakcii obidvoch vzoriek bol hlavným minerálom kremeň, menej často sa vyskytovali živce a uhličitany. V medziproduktoch bol zastúpený pyrit, sfalerit, uhličitany Mg a Mn, barit a kremeň. Ťažkú frakciu tvorila zmes sulfidov ťažkých kovov, oxidov Fe a Ti a zirkón. Rozdiel medzi priemerným obsahom hlavných oxidov (tab. 3) a vybraných ťažkých kovov (tab. 4) v porovnávaných vzorkách ukazuje na vyššie zastúpenie v sedimentoch odkaliska ako v hydrokvarcite. Obsah ťažkých kovov vo výluhoch obidvoch porovnávaných substrátov tromi kvapalnými médiami (1 – destilovaná voda, 2 – roztok 10 ml konc. H_2SO_4 + 10 ml konc. HNO_3 + 43,5 g $NaHCO_3$ v 250 ml destilovanej vody (pH 4,5), 3 – reálna zrážková voda – pH 4,5) uvádza tab. 5 a 6. Na zobrazenie podielu extrahovaných prvkov jednotlivými médiami sa stanovilo percentuálne zastúpenie. Podiely sa zobrazili formou kumulatívnych histogramov, ktorých šírka stĺpca vyjadruje zdola nahor podiely pripadajúce na médium 1–3 (obr. 8).

Distribúcia podielov pripadajúcich na extrakty destilovanou vodou a imitovanou zrážkovou vodou zo šobovského hydrokvarcitu má viac-menej symetrické usporiadanie okolo Zn (obr. 8). Od Fe po Cu vykazujú

Tab. 6
Priemerný obsah vybraných prvkov v perkolačných extraktoch
Average content of selected elements in percolation extracts

Vzorka Sample	Séria Set	Médium Medium	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Ag
mg.l ⁻¹									
SHQ	I-III α	1	638,00	1,77	0,79	0,89	0,21	0,021	0,061
		2	614,00	1,78	0,82	0,64	0,27	0,027	0,103
		3	677,00	0,98	0,22	11,75	0,19	0,037	0,210
	I-III β	1	2,43	0,09	0,08	0,38	8,50	0,000	0,730
		2	46,93	0,11	0,13	1,69	1,70	0,031	0,197
		3	2,10	0,14	0,06	18,07	1,33	0,000	0,053
SZH	I-III α	1	0,41	0,68	0,09	0,29	0,05	0,000	0,015
		2	0,98	23,56	0,08	5,25	0,12	0,104	0,030
		3	0,80	0,04	0,04	0,26	0,14	0,000	0,073
	I-III β	1	2,23	0,23	0,07	0,36	2,90	0,000	0,017
		2	1,23	60,53	0,05	11,63	1,64	0,164	0,050
		3	0,70	0,12	0,03	0,44	1,37	0,000	0,033

rovnomerne stúpajúci a od Pb k Ag klesajúci trend. V opačnom smere k Zn stúpajú podiely sledovaných prvkov extrahované reálnou zrážkovou vodou. To platí o lúhovaní označenom α , kým v lúhovaní označenom β je už opísaný trend silno narušený. Najviac Fe prešlo do roztoku 2 v tejto fáze lúhovania, kým Pb a Ag vo fáze β energicky extrahovala destilovaná a Cd 100 %-ne imitovaná zrážková voda. Zn aj vo fáze β na 90 % extrahovala destilovaná voda. Podiely pripadajúce na použité tri médiá pri perkolácii vzorky SZH nevykazujú symetriu v distribúcii: vo fáze α aj β je 90 % Zn extrahovaných imitovanou zrážkovou vodou (2) a Cd až 100 %-ne médiom 2. V obidvoch fázach Mn a Zn sú extrahované médiom 2 na približne 90–97 %, Cd až na 100 %. Reálna zrážková voda vo fáze α extrahovala 62 % Ag a vo fáze β iba 33 % Ag, 40–50 % Cu vo fáze α a Cu a Pb vo fáze β extrahovala destilovaná voda.

Efekty interakcie medzi vitriolovou vodou inokulovanou *Acidithiobacteriami* zo Šobova a vybranými sulfidmi z ťažkej frakcie hrádze odkaliska Sedem žien zdokumentoval Križani a Andráš (2006). Na zrnách pyritu vidieť naleptané hrany a elektrokorózne javy na styku inklúzií markazitu s nosným minerálom. V ryhách sú hojné sekundárne minerály, a to mikrozrnitý jarosit a sadrovec. Silne je naleptaný povrch sfaleritu. Charakter leptov na štiepnej ploche galenitu po macerácii vitriolovou vodou (obr. 9) v porovnaní s maceráciou zriedenou kyselinou dusičnou (obr. 10) je výrazne rozdielny.

Ťažké minerály vypreparované zvetrávaním materiálu hald zo 14. až 16. stor. v študijnej ploche Lúky pod Tanádom ukazujú na zrejmu spoluúčasť mikroorganizmov pri ich

uvoľňovaní z minerálov hostiteľov, ako aj na chemické uvoľnenie a naleptanie povrchu (Križani a Andráš, 2006).

Diskusia

Sekvenčná analýza potvrdila široké rozpätie biopristupných foriem sledovaných prvkov vo všetkých porovnávaných vzorkách. Minimálna biopristupnosť sa preukázala pri As a Sb. Až prekvapujúco vysoká je biopristupnosť Hg najmä v organicko-sulfidickej frakcii. Toto zistenie by mohlo poukazovať aj na jej podiel vo forme metylortuti (popri rumelke a cinabarite), a to najmä vo vzorke OST, RS a NS, ktoré obsahujú najviac organického detritu.

Veľmi pozoruhodné je, že z hydrokvarcitu obsahujúceho menej ťažkých kovov ako sedimenty odkaliska prešlo do roztokov v priemere o 1 až 3 rády viac sledovaných kovov ako z bohatších sedimentov odkaliska. Podobné rozdiely dokumentuje aj tab. 7 v združených vzorkách tuhých zvyškov po extrakcii. Vysvetliť to možno azda tak, že sulfidogénna metamorfóza zrážkovej vody intenzifikovaná aktivitou *Acidithiobacterií* (tab. 8) atakuje hydrokvarcit tisícky rokov, kým bakteriálna infekcia sedimentov odkaliska návozom haldoviny obsahujúcej *Acidithiobacterie* trvá sotva 10 rokov a už aj za tento krátky čas kleslo abrázne pH sedimentov vzdušnej strany hrádze z hodnoty 12–12,5 lokálne na hodnoty menšie ako 3 (Líšková et al., 1998). Sedimenty odkaliska boli počas naplavovania bakteriálne sterilné a v súčasnosti sa vo vodnom výluhu izolovali baktérie druhu *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Kušnierová et al., 1997).

Tab. 7
Obsah vybraných prvkov v zosypoch tuhých zvyškov po I.–III. sérii perkolácie médiom 1–3
Content of selected elements in connected solid rests after I–III sets of percolation by media 1–3

Vzorka Sample	Séria Set	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Ag
SHQ	I	2247,0	1,6	0,2	5,7	9,6	0,013	0,75
	II	1700,0	1,6	0,1	5,1	11,3	0,016	0,45
	III	1340,0	1,4	0,1	6,6	14,5	0,038	0,53
SZH	I	11 060,0	1420,0	59,2	653,7	193,4	4,140	1,40
	II	11 250,0	1430,0	61,3	652,0	170,4	4,180	3,70
	III	11 630,0	14 400,0	65,8	651,0	193,7	4,130	1,40

Tab. 8
Prehľad výskytu *Acidithiobacterií* z lokality Šobov, halda Novej šachty a odkaliska Sedem žien
Synopsis of the *Acidithiobacteria* occurrence at the Šobov locality, at Nová shaft dump and at setting pit Sedem žien

Lokalita Locality	Médium Medium	Počet vzoriek Number of samples	pH	ATF	Baktérie/Bacteria ATT	LF
Šobov – lom a halda Šobov – quarry and dump	drenážna voda drainage water	6	2,0–2,4	+	+	+
Nová šachta – halda Nová shaft – dump	drenážna voda drainage water	3	5,6–6,8	+	+	+
Sedem žien – odkalisko Sedem žien – setting pit	výluh z piesku lixivium from sand	1	5,7	+	–	–

Vysvetlivky/Explanations:

ATF – *Acidithiobacillus ferrooxidans*, ATT – *Acidithiobacillus thiooxidans*, LF – *Leptospirillum ferrooxidans*, + prítomné/present, – neprítomné/not present

Záver

Sekvenčná analýza vybraných prvkov potvrdila vysoký podiel Mn, Cu, Zn, Pb a Cd v bioprístupných formách a nízky bioprístupných väzieb pri As, Sb a Hg.

Experimentálna modelová perkolácia priemernej vzorky drviny šobovského hydrokvarcitu destilovanou vodou chemicky modifikovanou destilovanou vodou na pH 4,5 (zhodné so zrážkovou vodou) a reálnou zrážkovou vodou preukázala vysokú extrahovateľnosť Fe destilovanou aj zrážkovou vodou v prvej fáze lúhovania (α) a až extrémnu extrahovateľnosť Fe v imitovanej zrážkovej vode (až 91,2 % vo fáze β). Mn vo fáze α je extrahovateľný rovnako destilovanou aj imitovanou zrážkovou vodou a vo fáze β sa ho extrahovalo najviac reálnou zrážkovou vodou. Cu má vo fáze α takmer zhodné podiely vo výťažku destilovanou vodou aj imitovanou zrážkovou vodou, ale na rozdiel od Mn vo fáze β je najvyšší podiel výťažnosti imitovanou zrážkovou vodou. Zn má najvyšší podiel výťažnosti reálnou zrážkovou vodou (v oboch fázach), Pb vo fáze α má najvyšší extrahovateľný podiel imitovanou zrážkovou vodou a vo fáze β destilovanou vodou. Podiely Cd vo fáze α sú približne vyrovnané vo všetkých troch médiách (28–36 %) a vo fáze β pripadá na imitovanú zrážkovú vodu až 100 %-ný podiel. Ag má vo fáze α najvyšší podiel v reálnej zrážkovej vode, ale vo fáze β v destilovanej vode.

Experimentálna modelová perkolácia piesku zo vzdušnej strany hrádze odkaliska Sedem žien má inú distribúciu podielov pripadajúcu na jednotlivé médiá ako vzorka SHQ. Najvyššie podiely vo fáze α pripadajú na výluh imitovanou zrážkovou vodou pri Fe, Mn, Zn a Cd, destilovanou vodou pri Cu a reálnou dažďovou vodou pri Ag. Vo fáze β sú najvyššie podiely vo výluhu destilovanou vodou pri Fe a Cu, imitovanou zrážkovou vodou pri Mn, Zn, Cd a Ag a reálnou zrážkovou vodou sú extrahovateľné podiely na úrovni pod 25 % pri všetkých sledovaných prvkoch okrem Ag, ktorého podiel je 33 %.

Experiment statickej macerácie ťažkých minerálov šobovskou kyslou metalosulfátovou vodou potvrdil jednak rozdielny charakter degradácie povrchu vybraných minerálov (pyritu, markazitu, sfaleritu a galenitu), ako aj tvorbu sekundárnych minerálov na ich povrchu (najmä sadrovca a jarositu). Lepty na povrchu galenitu majú rozdielny charakter v závislosti od lúhovacieho média. Povrch galenitu po biodegradácii kyslou metalosulfátovou vodou inokulovanou *Acidithiobaktériami* dokumentuje

obr. 9 a charakter jeho naleptania zriedenou kyselinou dusičnou na obr. 10.

Týmto chemickými zmenami sa mení minerálne zloženie sedimentov banských depónií, hlavne odkalísk. Biooxidačné procesy produkujú anorganické aj organické kyseliny rozkladajúce aj silikátové minerály. Na úkor kremeňa a primárnych alumosilikátov tak vznikajú ílové minerály a tým sa v čase menia aj fyzikálne vlastnosti sedimentov a teda aj stabilita hrádzového systému.

Podakovanie. Za finančnú podporu ďakujeme Agentúre na podporu výskumu a vývoja. Práce sa vykonali v rámci projektu APVV-51-015605 a APVV-20-019905.

Literatúra

- KRIŽANI, I., JELEŇ, S., ANDRÁŠ, P. & KUŠNIEROVÁ, M., 1994: Spontaneous biooxidation processes in dumps and their impacts on the landscape. In: *Mineral resources, environment and health. Dep. of Environmental Engineering VŠB, Technical University of Ostrava*, 1283–1288.
- KRIŽANI, I. & JELEŇ, S., 2002: Sekundárne minerály banskoštiavnických hald a odkalísk. In: *Geochémia 2002. Katedra geochemie PF UK, Bratislava*, 124–127.
- KRIŽANI, I. & ANDRÁŠ, P., 2006: Ťažké kovy z depónií odpadu po ťažbe a úprave polymetalických rúd v prostredí neovulkanitov Štiavnických vrchov – 1. procesy a produkty zvetrávania. *Mineralia Slov.*, 38, 4, 283–302.
- KUŠNIEROVÁ, M., VAŠKOVÁ, H. & ŠTYRIAKOVÁ, I., 1997: Poznanky o možnostiach aplikácie minerálnych biotechnológií pri spracovaní sulfidických rúd Slovenska. *Acta Montanistica Slov.*, 2, 3, 273–278.
- KUŠNIEROVÁ, M., ŠTYRIAKOVÁ, I., VAŠKOVÁ, H. & BÁLINTOVÁ, M., 1998: The utilization of environmental weathering processes in sulphide processing technologies. In: *4th conference on environment and mineral processing – part 2. VŠB TU, Ostrava*, 485–489.
- LÍŠKOVÁ, M., LINTNEROVÁ, O. & PAUDITŠ, P., 1999: Acidifikácia prostredia na odkalisku Sedem žien pri Banskej Štiavnici. *Mineralia Slov.*, 31, 2, 131–142.
- MACKOVÝCH, D., NOVÁKOVÁ, N., ŠOLTÝSOVÁ, H. & LUČIVJANSKÝ, P., 2000: Determination of some toxic elements specific forms in soils and sediments after sequential extraction. *4th European Furnace Symposium and 15th Slovak Spectroscopic Conference, Podbanské*, 125.
- ORUŽINSKÝ, V., 1989: Sekundárne kvacity stredoslovenských neovulkanitov. *Mineralia Slov.*, 21, 6, 525–533.
- VALOVIČ, R., 1981: Návrh lesníckej rekultivácie banských hald a odkalísk Rudných baní, Banská Štiavnica. KDP, Zvolen, 32–41.

Rukopis doručený 9. 7. 2007
Revidovaná verzia doručená 21. 1. 2008
Rukopis akceptovaný 29. 1. 2008

Percolation modeling of dump sediments and tailings at Banská Štiavnica ore-field (Western Carpathians, Slovakia)

The most legible manifestations of exploitation activities in mining regions are formed with the rests of mining dumps, which represent dumping grounds of disintegrated rocks, fine-milled ores and chemical matters used during the dressing activities. Until now these dumping grounds were perceived only as the “memorials of the technical work” or as an anthropogeneous relief-forming elements. The surrounding of Banská

Štiavnica is a very good model area. This region was even during the ancient times (maybe even during primeval age) expressively remarked by mining activity.

Percolation of mechanically disintegrated rocks in mining dumps and tailings by the rain water accelerates geochemical processes. The dynamics and intensity of these processes is limited by volume, mineral composition

and grain size of the material. In dump material in the surrounding of Banská Štiavnica there prevail after some time the oxidation and biological oxidation reactions being indicated by the autochthonous microorganisms: mushrooms, moulds, yeast funguses, fimbrias and bacteria. Rain water percolating through the dump material is gradually metamorphosed to an acid metallosulphate water (AMD).

Samples of technogenous sediments from dumps and tailings (Fig. 1) were investigated. Dump of the Nová shaft (Fig. 2a, b) has the most variable material composition. The next studied object was the dump of the Šobov quarry (Fig. 3a, b). The representatives of the tailings are the Suchý Tajch, Lintich (Fig. 4) and Sedem žien dumps (Fig. 6).

Contents of oxides and of the selected elements in the studied samples are published in Tab. 1. The ore waste differs mainly in different Fe_2O_3 , S, Mn, Cu, As, Sb and Bi contents. The contents of selected elements in sequence extracts by various media are shown in Tab. 2. The Fig. 7 documents the bioavailability of the elements. Fractions 1–4 in the Fig. 7 are bioavailable. The rate of the bioavailable elements and of the insoluble rest is distinguished by various shade linings. The individual fractions are differentiated by various widths of the columns. Fraction 5 (the widest column) represents an insoluble rest.

The sequence analyses have demonstrated a high content of Mn, Cu, Zn, Pb and Cd in bioavailable forms and a low fractions of bioavailable As, Sb and Hg. The minimal bioavailability was determined at As and Sb. The bioavailability of Hg is strikingly very high mainly in the organic-sulphidic fractions of samples OST, RS and NS (it is caused maybe by the presence of methylated Hg).

The experimental model percolations of hydroquartzite from the Šobov dump by distilled water, chemically modified distilled water (pH 4.5 identical with the rain water) and by real rain water show high extractability of Fe by distilled water and by the rain water during the first phase of leaching (α) and extreme extractability of Fe by imitated rain water (up to 91.2 % during the β -phase). Mn is in the α -phase extractable

both by distilled water and imitated rain water and in the β -phase most of the Mn was extracted by the real rain water. Cu shows in the α -phase almost equal fractions in the distilled water and in the imitated rain water, but contrary to Mn in the β -phase its highest extractability was recognized in the case of imitated rain water. Zn has the highest quota of recovery in the extract obtained after leaching by real rain water (in both phases). The highest extractability of Pb in α -phase was proved in the case of imitated rain water and in β -phase in distilled water. Cd ratios in α -phase are almost equal in all three media (28–36 %). The most Ag was leached during the α -phase using the real rain water and in β -phase using distilled water.

The experimental model percolation of sand from the aeric side of Sedem žien tailings dam shows different distribution of fractions, falling on individual media. The highest ratios of Fe, Mn, Zn and Cd in α -phase are in lixivium by imitated rain water. The distilled water lixivium has the highest ratio in the case of Cu and the rain water lixivium gives the highest contents of Ag. In the β -phase the highest ratios are of Fe and Cu in lixivium realized by distilled water. The highest concentrations of Mn, Zn, Cd and Ag were proved in imitated rain water. The extractable quota of the studied elements by real rain water is below 25 %, only the extractable ratio of Ag is 33 %.

The experiment of the static maceration of the heavy minerals by AMD from Šobov shows the different character of the pyrite, marcasite, sphalerite and galena surface degradation as well as the formation of secondary minerals on their surface (mainly gypsum and jarosite). The leaching patterns on the galena grains after biological degradation using AMD containing *Acidithiobacteria* are presented in Fig. 9 and the nitric acid – leached surface in Fig. 10.

These chemical changes cause also changes of the mineral composition of sediments in mining waste dumps and tailings. Biological oxidation processes produce anorganic as well as organic acids, which decompose also silicate minerals.