

Geochemická charakteristika vývoja pôd na povrchu rekultivovaného odkaliska pri Smolníckej Hute

OTÍLIA LINTNEROVÁ¹, KRISTÍNA MANGOVÁ¹, LUKÁŠ LÍŠKA¹ a PETER ŠPANEK²

¹Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava;
lintnerova@fns.uniba.sk

²Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

Geochemical characteristics of the soil evolution on the top of reclaimed tailing impoundment near Smolnícka Huta village (Slovakia)

Ten years ago approximately, the dried surface of the tailing impoundment near the abandoned pyrite deposit in Smolník was recovered by 10–15 cm thick wood-waste layer, forested by pine plants. Goal of our study is to present results of geochemical activity in the mine waste, especially mobilization of potentially toxic elements and its impact on the (anthropogenic) soil formation. Samples were collected from points regularly distributed on the top of tailing impoundment in three horizon depths (10–20 cm, 40–50 cm and 70–80 cm) to document the acidification of the dry-remediation cover and underlying tailing/mud and sulphate (depth 40–50 cm) distribution. Documented pH changes, mainly decreasing pH values below 5.5, respectively below 4, occurred on the dam-side part of impoundment, where prevailed more dried and aerated conditions, favourable for pyrite oxidation than in the mountain-side ones. The acido-basic reactions or neutralizing potential of the tailing impoundment (top part) were done according to USEPA static test, verified by the Net Carbonate Values test and by the result of modal minerals account based on chemical data. The pH distribution is interesting, however no other simple correlation of pH with sulphates, organic carbon (TOC), carbonate carbon (TIC), Fe and other non-residual (mobile) part of elements can be interpreted in the whole sample set. However, some correlation occurs between Fe and Cu and both with pH (positively) mainly, negatively with sulphate ion contents in soil/mud in vertical profile in the point samples. The iron content and corresponding amount of secondary Fe oxides indicate potential, increasing of active-surface area of soils. Active surface area of minerals can probably influence on geochemical reaction and bioavailability of elements. By this way we can exactly evaluate environmental risk in larger scale. Only simplify risk assessment account are presented in this article. Two ratios – contrast (K) and concentration enrichment ratio (CER), were calculated from values of non residual content of Fe, Al, Cu, Zn, Pb and As, divided by the common local/Smolník and the Slovak average values of element to express K resp. CER in the uppermost part – the soil horizon.

Key words: pyrite, neutralization potential, iron oxide, mobile elements, organic matter

Úvod

Rekultivácia banských odkalísk, osobitne s obsahom sulfidov, je komplexná úloha, vyžadujúca si okrem primárneho zabezpečenia stability hrádze odkaliska a optimalizácie hydrologického režimu aj kontrolu tvorby a mobilizácie nebezpečných – rizikových látok, ktoré sa môžu v odkalisku nachádzať. Podstatnú úlohu v riešení uvedených a ďalších rizík zohrávajú povrchové – rekultivačné vrstvy vysušených odkalísk, osobitne z dlhodobého hľadiska.

Kľúčovou úlohou pre banské odpady so sulfidmi je vytvorenie vhodnej rekultivačnej vrstvy. Ako dokumentovali mnohé štúdie z celého sveta, oxidácia sulfidov môže viesť k tvorbe kyseliny sírovej, ktorá nemusí byť v prostredí dostatočne eliminovaná neutralizačnými reakciami minerálov v odkaliskovom materiáli, najmä pri nízkom obsahu karbonátov (Nordstrom, 1982; Jambor a Blowes, 1994; Lintnerová, 1996; Lintnerová et al., 2010; Younger et al., 2002). V nekarbonátovom prostredí, osobitne

v prevzdušnenej časti odkaliska, môže v dôsledku oxidácie sulfidov na povrchu alebo v nenasýtenej (freatickej) zóne dochádzať k okysleniu presakujúcich meteorických vôd a pórových roztokov a postupne k vymývaniu rozpustených (alkálie, alkalické zeminy) a neskôr v kyslom prostredí mobilných prvkov zo sulfidov (pyrit – Fe, S, Cu, As a. i.), ako aj silikátových minerálov (Al, Fe). Tento základný proces oxidácie sulfidov (pyritu) v konečnom dôsledku ovplyvní zloženie drenážnych vôd, ale aj vlastností povrchových vrstiev odkaliska, vrátane rekultivačných vrstiev, ktoré majú obvykle slúžiť ako prostredie pre rozvoj vegetácie. Významným aspektom je tvorba síranov a oxyhydroxidov Fe ako produktov oxidácie sulfidických minerálov, ktoré majú osobitné významné vlastnosti pre pôdy. Sulfidy zvyšujú množstvo rozpustných solí v pôde, oxyhydroxidy Fe zásadne ovplyvňujú mobilizáciu iónov v pôdach (katiónov aj aniónov), ovplyvňujú vlastnosti organickej zložky pôdy a modifikujú aj iné procesy minimálne na fyzikálno-chemických rozhraniach v pôde (Hiemsta et al., 2010;

Malamoud et al., 2009; Múdl et al., 2007; Wagai a Mayer, 2007). Preto je dôležité pri rekultivácii zabezpečiť, aby sa procesy oxidácie, lúhovania, mobilizácie a pod. rozvíjali čo najmenej a v konečnom dôsledku rekultivačné vrstvy oddelili antropogénnu pôdu od telesa banského odpadu.

Cieľom nášho projektu je osobitne skúmať tieto procesy v rekultivačnej vrstve odkaliska pri Smolníku a dokumentovať ich vplyv na mobilizáciu prvkov za predpokladu, že tvorba oxyhydroxidov Fe môže byť v dôsledku oxidácie sulfidov významne vyššia ako v bežných pôdach, čo môže ovplyvniť akumuláciu alebo stabilizáciu organickej hmoty („humusu“) ako podmienky pôdnej úrodnosti, ale aj iné vlastnosti pôdy. V tejto práci chceme preukázať, ako sa mení pôdna reakcia v povrchovej časti odkaliska a v rekultivačnej vrstve v súvislosti s potenciálnou produkciou acidity v typickom pyritovom odkalisku a aký je vplyv pH na distribúciu/re-distribúciu vybraných rizikových prvkov, osobitne s dôrazom na tvorbu Fe-oxidových minerálnych fáz. Ako dokumentujú mnohé práce o mobilizácii a fytotoxicite kovov a iných iónov, kritickým parametrom mobility je práve pôdna reakcia (Bigham et al., 1996; Dubíková et al., 2002; Lintnerová, 2002; Nordstrom a Alper, 1999). Avšak len samotná závislosť medzi množstvom prvkov a pH nie je obvykle dostačujúcou informáciou pre hodnotenie, vysvetlenie a predpovedanie procesov v antropogénnej pôde. K detailnejšej prognóze aktivity „polutantov“ z banských odpadov bude potrebné zhodnotiť celkovú geochemickú aktivitu minerálneho odpadu, čo je zámer dlhodobiejšieho projektu. Ukazuje sa, že osobitne potrebné je hodnotiť aktivitu povrchu pôdnych častíc, kde dochádza k najvýznamnejším chemickým a biochemickým reakciám (Hiemsta et al., 2010; Malamoud et al., 2009; Wagai a Mayer, 2007, a i.). Riešenie rôznych vzťahov v polyfázovom prostredí pôd si však vyžaduje získať podrobné poznatky o jednotlivých zložkách a podmienkach, čo chceme prezentovať výsledkami v tejto práci.

Environmentálna charakteristika objektu

Odkalisko flotačného kalu z uzatvoreného pyritového ložiska Smolník bolo rekultivované v rokoch 1998 – 1999 tradičnou metódou – vysušením povrchu a zalesnením. Napriek tomu, že boli robené viaceré environmentálne štúdie o nepriaznivom vplyve oxidácie pyritu na vlastnosti vôd a ostatných zložiek prostredia, v rámci rekultivácie bol povrch odkaliska pokrytý len tenkou vrstvou dreveného odpadu (pilín, drevnej štiepky). Do tejto vrstvy boli vysadené prevažne borovice (Lintnerová et al., 2010). Tento jednoduchý a pravdepodobne aj lacnejší postup sa zásadne líši od modelu rekultivácie pre odpady v našich normách, alebo odporúčaných medzinárodnými organizáciami, ktoré pre sulfidické odkaliská navrhujú viacvrstvový systém s izolačnými, drenážnymi, fixačno-vegetačnými a i. funkciami vrstiev. V súčasnosti už nevyhovuje ani európskej legislatíve o narábaní s banskými odpadmi resp. mal by byť optimalizovaný aj v súvislosti s legislatívou (Smernica EP a ER 2006/21/ES), ktorá bola implementovaná do slovenskej (Zákon NR SR 514/2008), hoci platnosť (splniteľnosť) legislatívy pre opustené banské diela môže byť sporná.

V oblasti opusteného ložiska Smolník pracujeme od roku 1995 a využívame ju ako modelové územie štúdia vplyvu kyslých banských vôd na prostredie, najmä z hľadiska dlhodobého rizika opustených banských diel (Lintnerová et al., 2006, 2010; Šucha et al., 1996). V poslednom období sme sa zamerali na štúdium vlastností a vplyvu vznikajúcich produktov oxidácie pyritu v odpadoch na prírodnej a antropogénnej pôde v okolí banských diel z rôzneho obdobia (Lintnerová et al., 2007, 2010; Tóth, 2009; Šoltés, 2007). Pre dlhodobiejšie štúdium je vhodná najmä rekultivovaná plocha povrchu odkaliska pri Smolníckej Hute, ktoré vzniklo z ťažby opusteného ložiska Smolník. Dokumentovaným rizikom tohto trvalého úložiska banského odpadu so sulfidmi je tvorba drenážnych vôd s nadlimitným obsahom SO_4^{2-} , Fe a suspendovaných látok, najmä oxyhydroxidov Fe, ale aj zvýšeným obsahom Cu a As. Ich tvorba zvyšuje pretrvávajúcu kontamináciu potoka Smolník banskými/drenážnymi vodami. Odkalisko prispieva ku kontaminácii potoka rozpustenými látkami, ale aj nerozpustenými vo forme suspenzií. Suspendované látky vznikajú pri výstupe banských vôd z odkaliska, ale aj po zmiešaní banských vôd s vodou potoka. Do potoka sa dostávajú aj rozrušením/rozplavením sedimentov, ktoré sa hromadia pod odkaliskom. Suspenzie obsahujú vysoké koncentrácie typických prvkov z pyritových odpadov (okrem Fe sú to najmä As, Cu, Zn, Mn), ale aj prvky zo silikátov, ktoré boli lúhované kyslými produktmi, najmä Al, Mg, Ca, K (Lintnerová et al., 2006, 2010). Zo zloženia drenážnych vôd je zrejmé, že v telese odkaliska dochádza k chemickým reakciám a mobilizácii prvkov. Jednou z pravdepodobných príčin toho je, že nebola vybudovaná ochranná vrstva, ktorá by bránila oxidácii pyritu na odkalisku. Cieľom rekultivácie odkaliska by malo byť, okrem iného (stabilita a zabránenie erózie materiálu/telesa, pokles prašnej kontaminácie a pod.), aj zlepšenie kvality vytekajúcich drenážnych vôd. Hoci povrch odkaliska vyzerá relatívne priaznivo, pretože veľká časť je pokrytá rozvíjajúcou sa lesnou vegetáciou, odkalisko zostáva trvalým zdrojom kontaminácie povrchových vôd a nie je jasné, či sa toto riziko mení (Lintnerová et al., 2010). Z hľadiska vedeckého poznania preto poskytuje viacero námetov na výskum. Zamerali sme sa na štúdium rekultivačnej vrstvy, kde chceme získať porovnateľné poznatky a dáta o stave vrstvy a prognózovanie jej vývoja do budúcnosti. Z výskumu by malo logicky vyplývať, či použitý spôsob rekultivácie môže zabezpečiť vývoj pôdneho systému a za akých podmienok by mohol byť považovaný za postačujúci, resp. optimalizovaný aj v súvislosti s legislatívou o banských odpadoch, ktorá omnoho jednoznačnejšie určuje postupy pri rekultivácii odkalísk so sulfidmi ako potenciálnymi zdrojmi trvalého znečistenia vodných zdrojov.

Metodika

Odber a príprava vzoriek

Na výskum povrchu odkaliska sme odobrali základný súbor vzoriek z 29 bodov v pravidelnej sieti na povrchu odkaliska (obr. 1). Vzorky boli odoberané v troch vrstvách

0 – 20, 40 – 50, 80 – 100 cm. V niektorých bodoch, ktoré vykazovali pri odbere vzoriek odlišné vonkajšie vlastnosti, indikujúce stupeň/hĺbku oxidácie, zmenu pH a pod. (najmä sfarbenie, spevnenie, nasýtenie vodou), boli okrem uvedených troch horizontov odobrané ďalšie vzorky – podľa hĺbky pozorovaného prejavu. Tieto miesta/sondy sú súčasťou siete a už pri odbere sa predpokladalo, že budú podrobnejšie skúmané. Takto sme získali ďalších cca 10 vzoriek. Z bodov 8 a 9, kde bol materiál/kal nasýtený vodou už v hĺbke 40 – 50 cm a indikoval nižšiu mieru oxidácie a vyššie potenciálne zachovanie sulfidov, sme odobrali dve veľké (s hmotnosťou približne 2 – 3 kg) vzorky na štúdium primárnych sulfidov, analýzu zrnitosti a iné testy. Blízkosť vzoriek v sieti odberov je vzhľadom na obvyklý spôsob naplavovania kalu do odkaliska počas jeho prevádzky zároveň testom „homogenity materiálu“.

Všetky vzorky boli odoberané ručným pôdnym vrtákom, hmotnosť vzorky bola približne 500 g. Vzorky boli vysušené, sitované pod 1 mm a homogenizované. Podiel priemernej vzorky určenej na chemické a mineralogické analýzy bol ďalej rozomletý (pulverizovaný) na obvyklú analytickú jemnosť v achátovom mlyne.

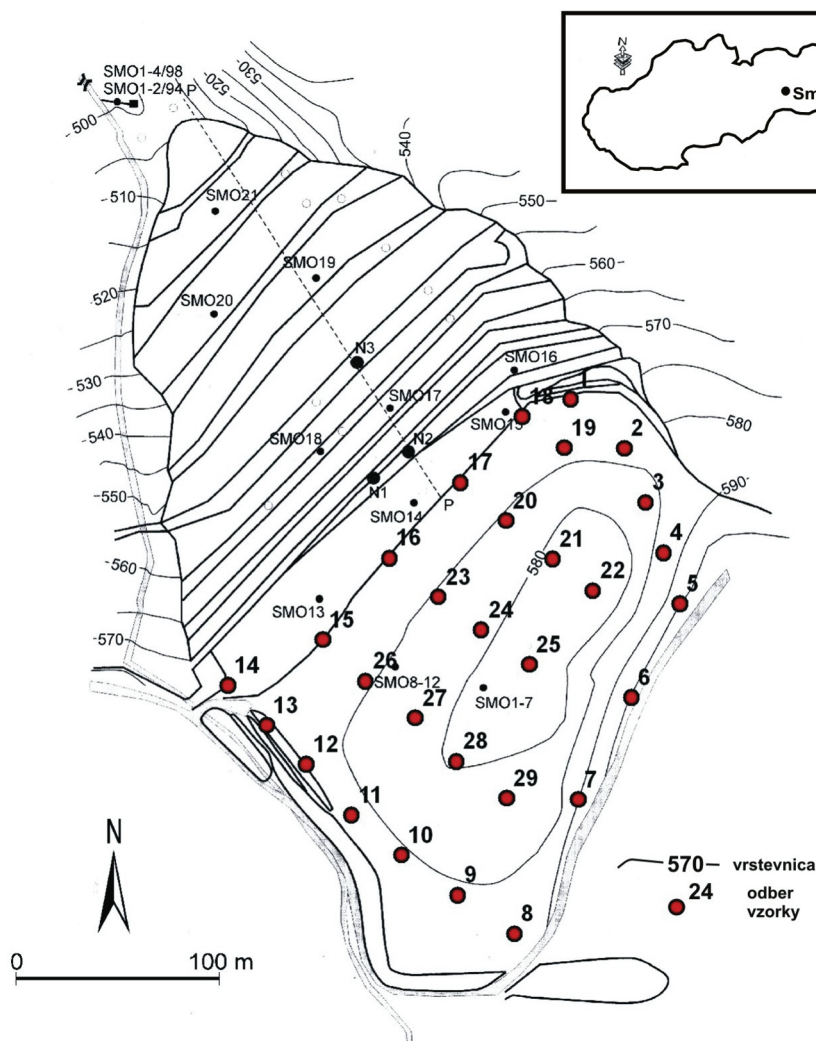
Laboratórne práce a analýzy

Celková charakteristika materiálu bola robená chemicky a mineralogicky. Analýzy boli zadané s cieľom aktualizovať alebo porovnať poznatky o materiáli na študovanom povrchu odkaliska, variability zloženia a potenciálu materiálu byť zdrojom kontaminácie.

Celková chemická analýza materiálu z troch vzoriek (z rokov 2006, 2007, 2008) bola robená v laboratóriu ACME v Kanade (detaily sú v Lintnerová et al., 2010). Práškovú röntgenovú difrakčnú metódu sme využili na spresnenie poznatkov o minerálnom zložení materiálu a prítomnosti novoutvorených sekundárnych minerálov, analýzy boli robené na PRIF UK (Solipha) a tiež v laboratóriu GIÚ SAV. Zrnitostné zloženie materiálu sme určili na vzorkách 8 a 9 pomocou automatického sitovacieho zariadenia. Vzorky boli rozdelené podľa použitých síť do tried: nad 630 μm , 630 až 90 μm , 93 – 63 μm , 63 – 40 μm a pod 40 μm . Prítomnosť minerálov bola overená štúdiom frakcií pod binokulárnou lupou, röntgenovou difrakčnou metódou práškových preparátov a štúdiom separovaných zŕn v SEM (PRIF UK, JEOL JXA 840A). Prítomnosť pyritu sme sledovali v ťažkých frakciách

Obr. 1. Orientácia odkaliska, jeho rekultivovanej plochy so sieťou vzoriek na povrchu. Body mimo siete na povrchu alebo na hrádzi sú staršie a slúžia na určité porovnávanie niektorých parametrov, najmä pH. Je ich možné identifikovať v práci Lintnerová et al. (2010).

Fig. 1. Spatial orientation of tailing impoundment and its regular sampling points network. Sampling points which are out of this network (on the surface or on the slope) play the role in comparison of some parameters (pH mainly). It is possible to identify them in publication by Lintnerová et al. (2010).



z jednotlivých zrnitostných tried. V separovaných frakciách sme zaznamenali aj prítomnosť karbonátov, najmä dolomitu a sideritu. Z týchto frakcií vzorky 8 a 9 boli v laboratóriu ČGU v Prahe urobené kontrolné izotopové analýzy O a C pre posúdenie pôvodu sideritu (Finigan MAT-2 hmotnostný spektrometer).

Vo všetkých vzorkách odoberaných v pravidelnej sieti bolo stanovené pH. Na meranie bola použitá jemnozerná získaná sitovaním, pH bolo stanovené vo vodnom (aktívne pH) a 1M KCl roztoku (výmenné pH). Zmesi sú získané zmiešaním 10 g vzorky a 25 ml roztoku (1 : 2,5).

V strednej vrstve (vzorky z hĺbky 40 – 50) sme vo všetkých bodoch stanovili celkový obsah SO_4^{2-} . Analýza bola robená klasickou gravimetrickou analýzou (GÚ PRIF UK).

Zmeny v pH a obsahu SO_4^{2-} boli vyhodnotené ako plošná distribúcia v jednotlivých vrstvách s využitím programu ArcGIS 9.1 a upravené v grafickom programe (Španek, 2010). Komplexnejšie geochemické vyhodnotenie sme urobili v siedmich sondách, kde boli získané poznatky o neutralizačnom a acidifikačnom potenciáli materiálu, obsahu organického a karbonátového (anorganického) uhlíka a distribúcií potenciálne rizikových prvkov.

Neutralizačný/acidifikačný potenciál materiálu na povrchu odkaliska sme robili ako statický test podľa metodiky US EPA: Acid Mine Drainage Prediction (Lintnerová a Majerčík, 2005; Lintnerová et al., 2010) a ďalších upravených metodík, zohľadňujúcich minerálne zloženie (Acid-Base Accounting Procedures, editovaných Mills a Eeng, 2011; Lengke et al., 2010).

Základom pre stanovenie acidifikačného potenciálu (AP) je celkový obsah S, najlepšie modifikovaný o obsah síranovej S. Obsah kyseliny sa prepočíta z celkového obsahu S a mólového pomeru S v H_2SO_4 : $\text{AP} = 31,25 \times \% \text{S}$. Celkovú S sme stanovili v 16 vzorkách zo sond z najhlbšej časti (cca 70 – 80 cm, prípadne hlbšie) s relatívne nezvetraným materiálom. Na odhad neutralizačného potenciálu (NP) sme použili tzv. Fizz test, kde sa vizuálne hodnotí tvorba a uvoľňovanie CO_2 po pridaní kyseliny do vzorky. Tento odhad slúži pre výber vzoriek na analýzu. Neutralizačný potenciál sme stanovili na základe spotreby kyseliny na neutralizáciu 1 g vzorky kalu. Spotrebu kyseliny sme určili spätnou titráciou pridanej kyseliny (50 ml 0,1M HCl) do vzorky s presným roztokom 0,1M NaOH s použitím krezolovej červene (0,1 % roztok vo vode) na indikáciu neutralizačného

bodu. V danom reakčnom prostredí sa osvedčil lepšie ako fenolftaleín (Lintnerová a Majerčík, 2005). Spotrebovanú HCl sme prepočítali na ekvivalent H_2SO_4 , resp. CaCO_3 potrebného na jej neutralizáciu. Rozdiel medzi NP a AP sa vyjadruje ako čistý neutralizačný potenciál – NNP.

Aktívnu tvorbu kyseliny môžeme simulovať oxidáciou sulfidov H_2O_2 . Vzniknutá kyselina sa taktiež môže kvantifikovať neutralizačnou odmernou analýzou. Do 2,5 g vzorky sa pridalo 250 ml 15 % H_2O_2 na oxidáciu sulfidov za mierneho zahrievania v digestore počas minimálne dvoch hodín. Výsledné pH sa stanovuje po ochladnutí zmesi. Vytvorená kyselina sa stanoví po doplnení vzorky na 250 ml deionizovanou vodou a presným roztokom NaOH. Výsledky tohto tzv. „Net Acidity Generation“ testu (NAG – US EPA), uvádzame len ako pH-NAG, porovnávame ich s počiatočnou hodnotou pH vzoriek.

Obsah organického a karbonátového C boli stanovené v laboratóriu GÚ SAV v Banskej Bystrici (C-MAT 550 spektrometer). Prvoradým cieľom bolo hodnotiť podiel organického C v rekultivačnej vrstve a jeho hĺbkovú distribúciu a overiť prítomnosť karbonátov, indikovaných mineralogicky zo sond. Analýzy sme ďalej efektívne využili na stanovenie neutralizačného potenciálu podľa metodiky Buckman (1997). Výsledkom je stanovenie „Net Carbonate Values“ (NCV) v % CO_2 . Pri výpočte sa vychádza z teoretického predpokladu, že z jedného atómu S sa vytvorí jedna molekula H_2SO_4 a tá pri neutralizácii uvoľní jednu molekulu CO_2 , ktorá zodpovedá 1 atómu uhlíka. NCV je sumou neutralizačného potenciálu ANP, ktorý počítame z celkového (T) a reziduálneho (R) C ($\text{ANP} = 3,67 \cdot (\text{C}_T - \text{C}_R)$) a kyselinu generujúceho potenciálu AGP, ktorý sa ráta z celkovej (T) a reziduálnej (R) S ($\text{AGP} = -1,37 (\text{S}_T - \text{S}_R)$). Označenie reziduálneho obsahu C a S vyplýva z metodiky stanovenia sulfidickej S a karbonátového C. Hoci šťastie metodika vychádza z rovnakých údajov ako NNP test, využitie tohto prepočtu/testu umožňuje kontrolu správnosti, konfrontáciu s minerálnym zložením (Lenke et al., 2010) a v našom prípade eliminuje chybu spôsobenú problematickou indikáciou neutralizačného bodu v odmernej analýze pri vyšších obsahoch Fe a iných kovov.

Prvková analýza bola robená ako stanovenie tzv. nereziduálneho obsahu As, Cu, Mn, Zn, Al a Fe v súbore vzoriek z pôdnych sond z 8 vybraných bodov (2, 8, 9, 10, 16, 18, 23, 29) uvedenej siete (obr. 1). Názov metódy bol odvodený od slova rezíduum, ktoré predstavuje horninové minerály – kremeň, silikáty a pyrit. To znamená,

Tab. 1
Výsledky zrnitostnej analýzy vzoriek 8/40-50 a 9/50-60
The results of grain size analyses, samples 8/40-50 and 9/50-60

Vzorka	>630 μm	630 – 90 μm	90 – 63 μm	63 – 40 μm	<40 μm	Σ_c
hmotnosť (g)						
9/40-50	8,1	38,7 g	29,7 g	16,9	4,0 g	97,4 g
9/40-50	8,8 g	36,3 g	39,5 g	9,3 g	3,3 g	97,2 g
8/ 50-60	11,9 g	54,4 g	23,5	6,2 g	1,5 g	97,5 g
8/50-60	7,4 g	55,2 g	22,4 g	10,6 g	2,8 g	98,4 g

že stanovujeme množstvo prvkov vo fázach rozpustných v zriedenej HCl, najmä v novoutvorených SO_4^{2-} a v oxyhydroxidoch Fe, vznikajúcich pri oxidácii pyritu.

Množstvo 1 g vzorky sme extrahovali z 50 ml 0,5 M HCl počas 16 hodín (cez noc) pri teplote 60 °C. Metodika je preberaná z práce Sutherland (2002). Úpravu za tepla sme zvolili pre efektívne rozpustenie Fe-oxyhydroxidov, ktoré sa dominantne tvoria z pyritu na povrchu odkaliska (Lintnerová et al., 2007, 2010, 2010a; Tóth, 2009). Nemôžeme však vylúčiť rozpúšťanie oxidov Fe, ktoré sa tvorili zvetrávaním Fe-chloritov, a čiastočné rozpúšťanie dolomitu a sideritu. Avšak z hľadiska hodnotenia rizík to nie je až tak rozhodujúce, pretože kyslé roztoky tvorené pri oxidácii môžu vylúhovať uvedené fázy. Z uvedeného však vyplýva, že metodika je menej selektívna ako iné sekvenčné postupy, ale zato jednoduchšia a vhodná na základné porovnávacie štúdium v prípade, že výsledky kombinujeme s celkovou analýzou materiálu (Bacon a Davidson, 2008; Kubová, 2000). Analýzy prvkov vo výluhoch boli robené štandardnými metodikami AAS a ICP na GÚ PRIF UK v Bratislave.

Výsledky a diskusia

Charakteristika materiálu odkaliska

Materiál odkaliska – kal (rmut) je jemne rozomletý horninový materiál, z ktorého bola oddelená úžitková

– rudná zložka. Odkalisko pri Smolníku sa vytvorilo najmä z úpravy pyritovej rudy z vulkanicko-sedimentárneho ložiska, v ktorom bola hlavnou úžitkovou zložkou meď (Bartalský et al., 1994). Flotačnou úpravou sa získaval pyritový a medený koncentrát, a preto sa na odkalisko vypúšťal kal len s nízkym – zvyškovým podielom pyritu.

Sitovaním vzoriek sa ukázalo, že najväčší podiel kalu je v dvoch triedach zrnitosti – od 63 do 90 μm a od 90 do 630 μm . Ostatné triedy, teda hrubozrnnnejší a jemnozrnnnejší materiál tvorí menej ako 20 % vzorky a zastúpenie ílovej frakcie je pod 5 % (tab. 1). Zároveň vidíme, že vo vzorkách len málo vzdialených od seba je podiel hlavných frakcií zrn rozdielne veľký. Je zrejmé, že nerovnomerné rozdelenie zrnitostných tried je dané už primárnou distribúciou častíc tuhej fázy rmutu v smere naplavovania do odkaliska, čo sa odvíja aj od použitej technológie naplavovania a vlastnej rýchlosti sedimentácie pevných častíc (Andráš et al., 2009). Získané údaje demonštrujú lokálnu variabilitu a naznačujú, že rozdiely vo vzdialenejších miestach – vzorkách môžu byť omnoho väčšie, čo môžeme potenciálne zohľadniť neskôr pri interpretácii lokálnych anomálií vlastností povrchovej rekultivovanej vrstvy. V takom prípade by však bolo potrebné poznatky o zrnitosti ešte doplniť.

Mineralogická analýza dokumentuje dominantnú prítomnosť chloritu, sludy a kremeňa vo vzorkách kalu z povrchu odkaliska, čo je v súlade s poznatkami o horninovom zložení (Bartalský et al., 1994; Vozárová a Ivanička, 1973). V niektorých vzorkách je prítomný aj

Tab. 2

Obsah celkového uhlíka (TC), celkového organického C (TOC) a anorganického (karbonátového) C (TIC) a jeho prepočet na CO_2 , resp. formálnu molekulu CaCO_3 . Tzv. nereziduálny obsah Fe vo vzorkách bol prepočítaný na formálnu goethitovú molekulu FeOOH . Total carbon content (TC), total organic carbon (TOC) and total inorganic (carbonate; TIC) and results of calculation TIC to CO_2 and modal CaCO_3 molecule. So-called "non-residual" content of Fe of samples was calculated to modal goethite (FeOOH)

Vzorka	TC	TOC	TIC	CO_2	CaCO_3	Fe	FeOOH
2/10-20	3,58	0,36	3,22	11,78	26,75	4,13	6,57
2/40-50	3,90	0,45	3,45	12,63	28,66	3,89	6,18
2/50-60	0,38	0,16	0,22	0,81	1,83	1,70	2,70
2/70-80	2,55	0,34	2,21	8,10	18,41	3,76	5,97
8/10-20	2,12	0,31	1,81	6,63	15,09	3,06	4,87
8/40-50	1,03	0,20	0,83	3,04	6,92	2,19	3,47
10/10-20	0,34	0,19	0,15	0,55	1,25	2,72	4,33
10/40	0,22	0,10	0,12	0,44	0,99	2,02	3,22
10/40-50	2,84	0,35	2,49	9,12	20,75	3,83	6,10
10/60	2,78	0,32	2,46	9,01	20,50	3,53	5,62
10/80	1,84	0,41	1,43	5,24	11,91	3,93	6,25
16/20	7,42	0,38	7,04	25,76	58,49	6,75	10,72
16/40-50	3,86	0,42	2,44	8,93	20,27	4,13	6,57
16/60-70	0,24	0,13	0,11	0,40	0,92	1,24	1,97
16/70-80	0,10	st.	0,10	0,37	0,83	1,55	2,46
16/90-95	0,12	st.	0,12	0,44	1,00	1,13	1,79
18/20	0,10	0,10	st.	st.	st.	2,86	4,55
18/40-50	1,95	0,37	1,58	5,78	13,12	4,36	6,93
18/50-60	0,29	0,15	0,14	0,51	1,17	1,57	2,50
18/70-80	1,57	0,22	1,35	4,95	11,25	3,66	5,81
23/10-20	1,38	0,30	1,08	3,95	8,97	4,04	6,42
23/40-50	st.	st.	st.	st.	st.	3,37	5,36
23/60-70	2,75	0,28	2,47	9,05	20,58	3,45	5,49
23/70-80	0,10	st.	0,10	0,37	0,83	1,77	2,82
29/20	0,50	0,32	0,18	0,66	1,50	2,15	3,42
29/40-50	1,78	0,35	1,43	5,23	11,88	3,17	5,04
29/70-80	0,98	0,27	0,71	2,60	5,92	2,91	4,63

dolomit a siderit. Tieto karbonáty ($\pm$ ankerit) môžu zohrať významnú úlohu pri formovaní pôdy v rekultivačnej vrstve, pretože vstupujú do neutralizačných reakcií, pričom modifikujú pôdnu reakciu a tvoria nové minerálne fázy. Pomerne vysoký obsah karbonátov a hodnoty izotopových pomerov $\delta^{18}\text{O}$ (od $-14,87$ do $-13,78$ ‰ V-PDB) a $\delta^{13}\text{C}$ (od $-6,07$ do $-4,98$ ‰ V-PDB) pomerne jasne indikujú ložiskový pôvod karbonátov (Hurái et al., 2010). Obsah karbonátov sme kvantifikovali formálnym prepočtom karbonátového uhlíka (TIC) na CaCO_3 , ktorý sme stanovovali v 7 sondách (tab. 2). Kalcit ako minerálnu fázu sme v materiáli neidentifikovali. Prepočet ukazuje, že karbonát sa môže nachádzať v povrchovej vrstve odkalísk v pomerne vyššom množstve, ako sme očakávali – často nad 20 % (tab. 2). Hoci študované sondy je možné čiastočne vnímať ako profil cez povrchovú časť odkaliska, reálnejšiu predstavu o minerálnych fázach je potrebné doplniť kvantitatívnou mineralogickou analýzou vzoriek z plochy.

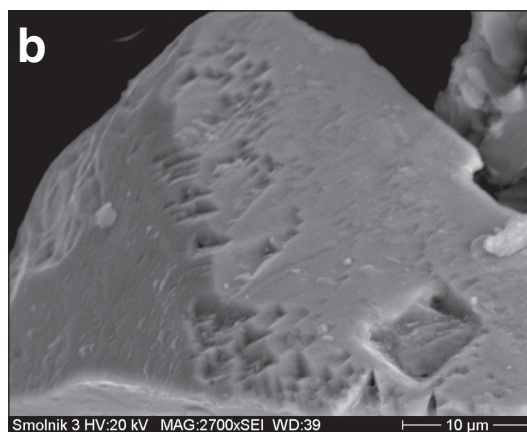
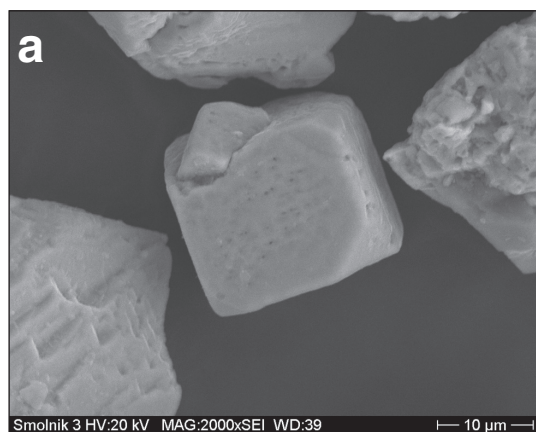
V rtg. difrakčných záznamoch horninových vzoriek je možné identifikovať aj pyrit, ale jeho obsah je na hranici jednoznačného stanovenia minerálnej fázy rtg. difrakčnou metódou (2 – 5 %). Prítomnosť pyritu sme preto chceli potvrdiť priamo, výskumom zrnitostných a/alebo „ťažkých“ minerálnych frakcií (obr. 2). Ťažká minerálna frakcia vzoriek 8/40-50 a 9/50-60 je tvorená najmä pyritom, v hrubších frakciách je prítomný aj karbonát (Líška, 2011). Najväčší podiel pyritu sa nachádza v jemnozrnných frakciách, úplne dominuje vo frakcii pod $40\ \mu\text{m}$. Povrch pyritových zŕn indikuje jeho degradáciu baktériami. Na povrchu pyritu sa pri rozpúšťaní obvykle netvoria sekundárne minerály ako pri iných sulfidoch, ale dochádza k „odhaľovaniu“ kryštálových plôch pyritu na povrchu zŕn. Plochy kryštálov sa zachovávajú, ale dochádza k zmenšovaniu zŕn, z čoho vyplýva, že rozpúšťanie je riadené najmä povrchovými reakciami. Výsledkom môže byť pozorovaná akumulácia pyritu vo frakcii pod $40\ \mu\text{m}$ (obr. 2). Z hľadiska predpovede o trvaní rozpúšťania sulfidov (pyritu) a priebehu acidifikačných procesov sa zdá byť tento poznatok významný a mohol by poukazovať na úplné rozpustenie

Tab. 3

V tabuľke je uvedený celkový obsah síranov zo vzoriek z hĺbky 40 – 50 cm (všetky body vid. plošná distribúcia SO_4^{2-}) a obsah celkovej síry, ale z hĺbky 40 – 50 cm a pH pôd. Prepočet celkovej síry na formálnu pyritovú molekulu indikuje maximálne množstvo pyritu vo vzorke, pretože nie je opravené o síranovú S. Total sulphate contents (depth level 40–50 cm – the all ones are presented as the area distribution, Fig. 3), selected according to total sulphur content (depth level 70–80 cm) of the samples, are presented in the table. Based on total S content the modal pyrite content was accounted as potentially maximum pyrite content in the sample

Vzorka cm	Sírany %	pH _{H₂O}	Vzorka cm	TS %	Pyrit* %
1/40-50	5,82	7,2			
2/40-50	1,68	8,1	2/70-80	1,09	1,73
3/40-50	3,34	7,7			
4/40-50	3,85	7,52	4/80	1,91	3,04
5/40-50	4,88	7,97	5/80	1,54	2,45
6/40-50	1,75	7,53	6/80-90	2,18	3,47
7/40-50	2,78	7,55			
8/40-50	7,33	7,47	8/70-80	0,64	1,01
9/40-50	9,46	6,93			
10/40-50	6,93	7,33	10/80	0,76	1,21
11/40-50	6,33	7,76			
12/40-50	1,00	8,1	12/70-80	1,82	2,89
13/40-50	1,06	7,22			
14/40-50	0,85	6,07	14/70-80	0,54	0,86
15/40-50	0,22	3,38	15/70-80	2,04	3,24
16/40-50	4,88	7,9	16/90-95	2,78	4,42
17/40-50	3,82	5,44			
18/40-50	1,49	6,55	18/80	2,19	3,48
19/40-50	3,38	6,22			
20/40-50	2,40	7,82	20/70-80	0,71	1,13
21/40-50	5,83	8,03			
22/40-50	1,59	8,1	22/70-80	0,81	1,29
23/40-50	8,91	2,28	23/70-80	2,11	3,35
24/40-50	5,61	8,02			
25/40-50	3,74	8,04	25/70-80	1,56	2,48
26/40-50	3,49	7,16			
27/40-50	3,38	8,18	27/70-80	0,98	1,56
28/40-50	0,41	7,76			
29/40-50	3,41	7,82	29/70-80	2,2	3,49

*prepočítané z celkovej TS (celková síra)



Obr. 2. Zrná pyritu z ťažkej frakcie vzorky 9 so stopami po rozpúšťaní – jamky s čiastočne zachovaným kryštálovým ohraničením, bez stôp po raste sekundárnych minerálov.

Fig. 2. Pyrite crystals of the ore ("heavy") grain fraction separated by bromoform from the sample No. 9. Etch pits with crystal shape without secondary minerals indicate the pyrite dissolution.

pyritu v krátkej dobe a tým pádom aj na vyčerpanie zdroja acidifikácie. Avšak mletie a úprava zrejme ovplyvnili veľkosť krehkých zŕn pyritu, čo mohlo ovplyvniť aj pozorované rozdelenie, takže malé zrná nemusia znamenať intenzívne rozpúšťanie. Okrem toho pyrit sa môže zachovávať aj v zrnách iných minerálov. Predpoklad o skorom spotrebovaní pyritu je preto vhodné overiť experimentálne a/alebo geochemickým modelovaním z viacerých miest a hĺbok.

Poznatky z mineralogického štúdia sme doplnili orientačným prepočtom obsahu celkovej S na pyrit zo 17 vzoriek z najhlbšieho študovaného horizontu (tab. 3). Výsledky sú v dobrej zhode s odhadmi pyritu zo „semikvantitatívneho“ vyhodnotenia rtg. difrakčných záznamov a vyhodnotenia ťažkých frakcií. Indikujú relatívne nízky obsah reziduálneho pyritu v hĺbke cca 80 až 90 cm pod povrchom.

Pre vzorky z povrchu odkaliska je typická prítomnosť oxidov/oxyhydroxidov Fe, ktoré sa prejavujú žltým až okrovým sfarbením materiálu. Môžu mať horninový pôvod (primárny), ale predpokladáme, že sa tvoria najmä oxidáciou pyritu a vyžrážaním z roztokov priamo v odkalisku, na minerálnych povrchoch a medzi zrnami (Lintnerová et al., 2010). Zo skúseností vieme, že mineralogická identifikácia týchto jemnozrnných až amorfných fáz je sťažená nielen v horninových/pôdnych vzorkách, ale aj v prírodných akumulovaných formách vyžrážaných z vôd (zrazeniny, a preto sa pri ich identifikácii často kombinujú mineralogické a chemické metódy; Jambor a Blowes, 1994; Lintnerová, 1996; Lintnerová et al., 1999; Šoltés, 2007). Na environmentálne účely a ciele tejto práce bol odhad ich obsahu robený z chemických analýz Fe po rozpúšťaní zriedenou HCl (nereziduálny podiel) a hodnoty boli ďalej prepočítavané na goethit (tab. 2). Výsledky naznačujú pomerne vysoký podiel novoutvorených minerálov v povrchovej vrstve (2 až 10 %, tab. 2), pričom ich rozdelenie v sondách s hĺbkou je na prvý pohľad náhodné, čo bude ešte ďalej podrobnejšie

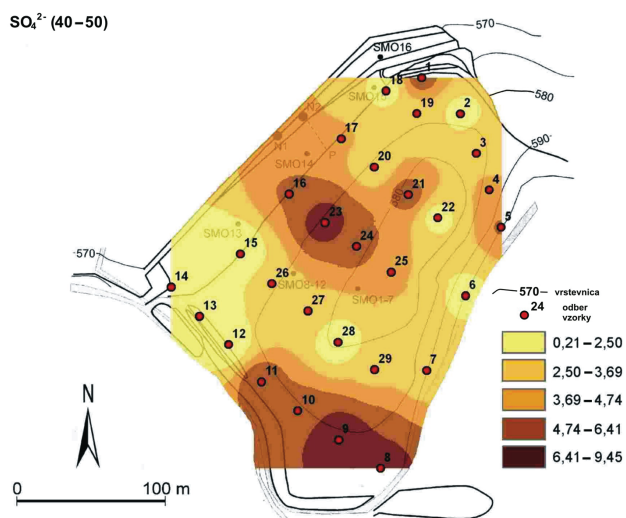
dokumentované. Orientačný prepočet a mineralogické štúdium, okrem iného aj zistenie o množstve karbonátov (tab. 2), ukazujú, že bude potrebné urobiť sekvenčnú analýzu Fe-fáz, aby sa dal presnejšie určiť obsah týchto minerálov a odlíšiť ľahko sa redukujúce fázy typu ferrihydrit od ťažšie redukujúcich sa fáz typu goethit, prípadne hematit a magnetit, líšiace sa svojimi povrchovými vlastnosťami, významnými pre vznikajúce pôdy (Poultton a Canfield, 2005; Malamound et al., 2009; Hiemsta et al., 2010, a i.).

Na povrchu odkaliska so sulfidmi (a aj v rekultivačnej vrstve/pôde) sa môžu často tvoriť SO_4^{2-} ako sekundárne minerály. Mineralogicky boli overované vo vzorkách s vysokým obsahom SO_4^{2-} (tab. 3), ktoré sme sledovali v hĺbke 40 – 50 cm. Predpokladali sme, že v tejto hĺbke môže dochádzať k akumulácii solí v dôsledku vylúhovania z povrchu, vzliňania roztokov zo spodnej časti a tiež v dôsledku vhodných podmienok pre zachovanie sekundárnych síranov (obr. 3). Napriek zvýšeným obsahom SO_4^{2-} len vo vzorkách 1 a 23 sme identifikovali sadrovec a vo vzorke 23 (40 – 50 cm) bol indikovaný jarosit, prípadne mohol byť prítomný aj iný Al síran. Pred rekultiváciou bolo možné sadrovec pozorovať, ako evaporitové výkveti na povrchu odkaliska, spolu s oxyhydroxidmi Fe. Jarosit a schwertmannit sa tvorili vyžrážaním zo silno kyslých roztokov alebo výluhov aj na povrchu minerálnych zŕn v odkalisku, ale najmä v zrazeninách pod odkaliskom v drenážnych kanáloch (Lintnerová et al., 1999, 2006, 2010; Šoltés, 2007). Na povrchu odkaliska sme sekundárne sírany v čase odberu vzoriek neidentifikovali, sú rozpustné a ich tvorba je závislá od povrchových podmienok (vlhkosť, oxidácia a i.), často sa menia na jemnozrnný goethit.

Meranie pH, plošná a hĺbková distribúcia

Vzhľadom na to, že proces oxidácie sulfátov a tvorby kyseliny sírovej je hlavným environmentálnym problémom sulfidických odkalísk, základnou metodikou pri štúdiu je vyhodnotenie pH pôd. Keďže ide o pomerne nenáročné meranie, urobili sme ho vo všetkých vzorkách a výsledky boli použité ako východiskový parameter pre ďalšie geochemické štúdium. Okrem porovnania s rôznymi staršími údajmi, ktoré môžeme (nepriamo) použiť na porovnanie postupu alebo ústup procesu oxidácie, sme vytvorili plošné zobrazenie pH v troch horizontoch a sledovali sme relatívne zmeny (obr. 4). Východiskové pH hodnoty sú dostupné v práci Líšku (2011). Zo zobrazenia aktuálneho pH v kale vidíme, že vzorky (miesta/materiál) na vzdušnom obvode alebo na strane hrádze sú relatívne kyslejšie ako priľahlé k svahu, kde je reakcia takmer neutrálna (slabo kyslá až slabo alkalická). Najväčšie výchytky v pH sú lokálne a nespojité – ako v ploche, tak aj s hĺbkou.

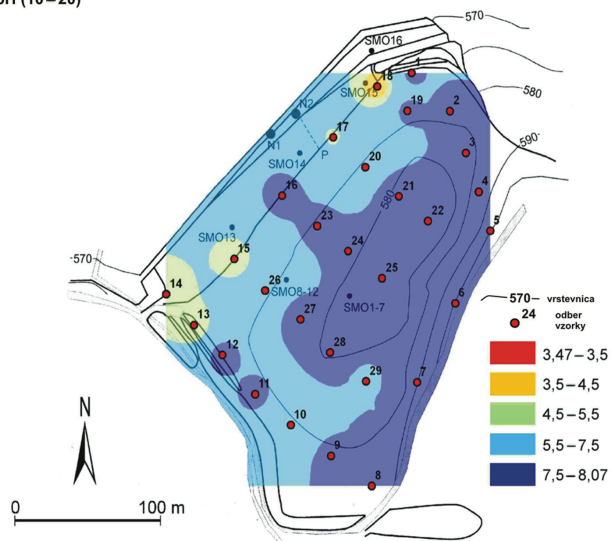
Na povrchu (10 – 20 cm) sme zaznamenali dve miesta s najnižšou pH hodnotou v okolí bodov 13, 14, 15 a v okolí bodu 18 (pH 3 – 4) na vzdušnom okraji hrádze (obr. 4). V hĺbke 40 – 50 cm najkyslejšie miesta boli v bodoch 15 a 23, ale okolie bodu 18 bolo už neutrálnejšie. V spodnom horizonte relatívne najkyslejšia pôdna reakcia je stále v okolí bodu 15, ale najmä v bode 16 (obr. 4). Príčinu lokálnych zmien môžeme hľadať v lokálne vyššom obsahu



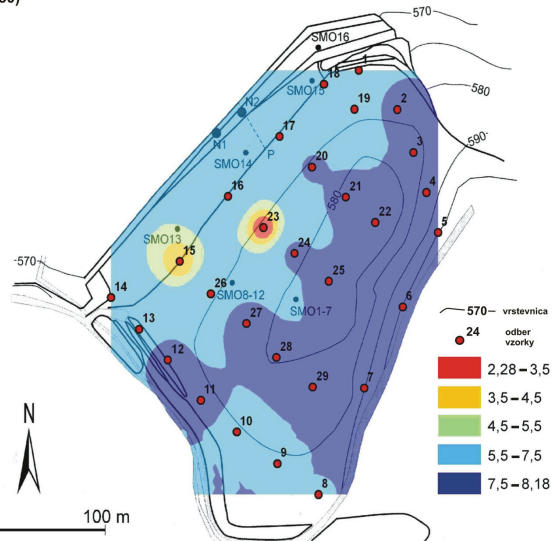
Obr. 3. Plošná distribúcia obsahov celkových síranov analyzovaných vo vzorkách z hĺbky 40 – 50 cm.

Fig. 3. Area distribution of total sulphate content analysed in the horizon of 40–50 cm.

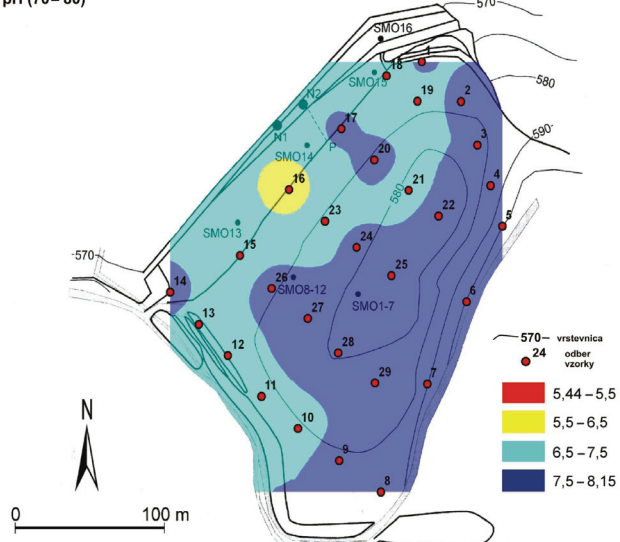
pH (10–20)



pH (40–50)



pH (70–80)



Obr. 4. Plošná distribúcia aktívneho pH ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) na povrchu odkaliska zostavená z hodnôt meraní zo vzoriek odobratých z hĺbkových úrovní 10–20 cm, 40–50 a 70–80 cm 29 vzoriek na celom povrchu odkaliska.

Fig. 4. Values of “active” pH ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) visualized as the area distribution based on the data from 10–20 cm, 40–50 cm and 70–80 cm horizons of the 29 samples from the whole surface area of tailing impoundment.

Neutralizačný potenciál kalu

pyritu, čo dokumentuje aj prepočet v tab. 3. V bodoch 15 a 16 je skutočne vyšší podiel pyritu (3 až 4,4 %) a funguje ako aktívny zdroj acidifikácie. Obdobne v bode 18 je tiež vyšší podiel prepočítaného pyritu v hĺbke 70 až 80 cm, ale v menšej hĺbke pH dramaticky kleslo a tento pokles indikuje hĺbku (lokálnu polohu) oxidačného frontu. Môžeme len špekulovať, či to bolo spôsobené skôr vyššou nepriepustnosťou alebo vyšším nasýtením vodou, pretože takéto detailné údaje nemáme. O niečo viac výsledkov o pH máme z jednotlivých sond (2, 10, 8, 16, 18, 23, 29), ktoré však vzhľadom na pozorovanú variabilitu nie je možné prepojiť do čiastkových profilov.

Pozorované zmeny pH môžeme dávať do spojitosti skôr so zrnitosťou nehomogenitou kalu, pórovitosťou/priepustnosťou a inými vlastnosťami, ktoré súvisia so zadržiavaním vody, teda aj s minerálnym zložením. Hlbšie časti sú v dôsledku váhy nadložia viacej uľahnuté/stlačené, čo tiež znižuje prenikanie vzdušného kyslíka (a aj vody) do materiálu aj bez zmien mineralógie.

Pri výskume materiálu odkalísk sa často používa stanovovanie tzv. neutralizačného potenciálu, pri ktorom sa jednoduchými metódami získa súbor nepriamych údajov o vlastnostiach materiálu a priebehu acidobázických reakcií v nich. Výhodou je, že je možné postupy kombinovať, a tak získať komplexnú informáciu o procesoch v odkalisku. Ako bolo uvedené v metodike, použili sme tzv. statické testy, resp. stanovenie neutralizačného potenciálu NP, potenciálu tvorit kyslosť – AP, z ktorých sme vyrátali čistý neutralizačný potenciál NPP ako množstvo CaCO_3 potrebné na neutralizáciu H_2SO_4 , ktorá sa vytvorila oxidáciou pyritu (tab. 4). Výpočet AP vychádza z celkového obsahu S (% S $\times$ 31,25). Zároveň sme sledovali aktívnu tvorbu kyseliny zo sulfidov s využitím H_2O_2 ako oxidačného činidla. Výsledok sme znázornili (tab. 4) ako zmenu pH v pôvodnej vzorke (aktívne pH_{KCl}) a po oxidácii pH-NAG. Negatívne hodnoty hovoria o nízkom neutralizačnom potenciáli, pozitívne o dostatočnom, hoci v uvedenej metodike hodnoty od –20 do +20 g CaCO_3 na 1 kg vzorky sa odporúča hodnotiť opatrne, ako nejednoznačné. Získané hodnoty z povrchu odkaliska z hĺbky cca 80 cm sa pohybujú v rozsahu –87 do 178 g CaCO_3 na kg materiálu. Vzťah medzi NPP a pH-NAG (obr. 5) ukazuje, že 4 vzorky zo súboru sú odlišné – majú vysoký NPP a neprodukujú kyselinu. Ako sme už uviedli, v časti vzoriek sú prítomné karbonáty (siderit, dolomit) vo vyššom obsahu (tab. 2), ktoré zodpovedajú za pozorovanú zmenu. V prípade prítomnosti sideritu sa odporúča robiť korekciu

Tab. 4

Hodnotenie neutralizačného potenciálu vzoriek z odkaliska. Acidifikačný (AP), neutralizačný (NP) a čistý neutralizačný potenciál NNP (= NP-AP), pH-NAG – pH po oxidácii peroxidom vodíka
Acid base accounting of the tailing samples: AP – acidity production, NP – neutralizing potential, NNP – net neutralizing potential NNP (= NP-AP), NAG – net acid generation pH-NAG – pH after sample oxidation by hydrogen peroxide

Vzorka	pH _{KCl}	S _{tot} %	AP	NP g·kg ⁻¹ CaCO ₃	NNP	NAG pH
2/70-80	7,85	1,09	34	151	117	6,75
4/80	7,42	1,91	60	17	-43	8,50
5/80	8,14	1,54	48	15	-33	9,18
6/80-90	7,46	2,18	68	42	-26	n.d
8/70-80	7,47	0,64	20	0	-20	7,19
10/80	6,36	0,76	24	0	-24	3,32
12/70-80	6,89	1,82	57	0	-57	2,40
14/70-80	7,46	0,54	17	0	-17	2,97
15/70-80	6,17	2,04	64	0	-64	3,50
16/90-95	4,56	2,78	87	0	-87	2,10
18/70-80	7,35	2,19	68	42	-26	6,56
20/70-80	7,74	0,71	22	200	178	8,58
22/70-80	8,13	0,81	25	146	121	7,58
23/70-80	7,15	2,11	66	0	-66	2,73
25/70-80	7,69	1,56	49	171	122	6,79
27/70-80	8,08	0,98	31	30	-1	n. d
29/70-80	7,84	2,20	69	17	-52	6,58

NNP (Mills a Eeng, 2011). Siderit je karbonát, ktorý sa rozpúšťa pomaly a uvoľňuje Fe (II), ten sa oxiduje a tvorí hydroxid ako konečný produkt. Teoreticky môže Fe (III) hydrolyzou vody uvoľniť ekvivalentné množstvo

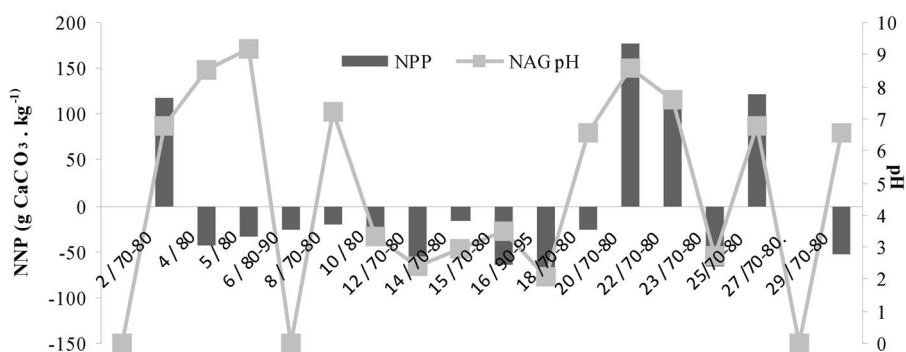
H⁺, takže sa neutralizačný efekt karbonátu eliminuje (Jambor a Blowes, 1994; Lintnerová, 2002). V reálnych podmienkach však rozhodujúcu úlohu zohráva najmä východiskové množstvo pyritu a karbonátu, vrátane sideritu, a celková kinetika oxidačného rozpúšťania. Na hodnotenie sa preto využívajú testy, ktoré empiricky overujú kinetiku rozpúšťania (kinetické testy) alebo zohľadňujú minerálne zloženie (US EPA).

Vysoký obsah sideritu nie je typický pre odpad zo študovaného pyritového ložiska a zrejme môže ísť aj o primiešaný/premiesnený materiál z okolitých sideritových ložísk (nevieme o tom, že by bol súčasťou rekultivácie). Ide o komplikáciu, ktorá sa však môže pri hodnotení ban- ských odkalísk objaviť pomerne často, resp. pravidelne.

V tab. 5 uvádzame hodnotenie neutralizačného potenciálu odkaliska z prepočtu obsahu karbonátového uhlíka (tab. 2 a 5) podľa metodiky Buckmana (1997). Výsledky sú uvedené ako % obsah CO₂, ktorý sa uvoľní pri (rovnovážnej) neutralizácii H₂SO₄ (vznikajúcej zo sulfidov). Výsledky môžeme porovnať s hodnotami v tab. 4 a tiež posúdiť ich správnosť v nadväznosti na mineralogickú analýzu vzoriek. Napr. vzorka z bodu 2 obsahuje karbonát vo vyššom množstve, čo v hĺbke cca 1 m pri nízkom podiele pyritu vychádza ako silno alkalické prostredie. Rovnaké hodnotenie indikuje NNP test, hoci po oxidácii sulfidov H₂O₂ sa pH znížilo (tab. 4, obr. 6). Táto indikácia vzniku kyslosti môže byť významná, najmä ak je karbonát prítomný vo forme sideritu. Porovnanie potvrdzuje, že kvantitatívna mineralogická analýza bude prinášať spoľahlivejšie hodnotenie, najmä pre prognózovanie vývoja vzhľadom na rekultivačnú vrstvu.

Obr. 5. Závislosť medzi NNP (g·kg⁻¹ CaCO₃) a pH-NAG, ktorá indikuje významnosť minerálneho zloženia – a zrejme aj iných faktorov – pri hodnotení acido-bázickej aktivity odkaliska.

Fig. 5. Correlation between NNP (g·kg⁻¹ CaCO₃) and pH-NAG indicated an importance of factors like mineral composition (and probably others) to the acid-base accounting of tailings.



Tab. 5

Neutralizačný potenciál stanovený ako NCV podľa metodiky Buckmana (1978) v časti vzoriek zo súboru z tab. 2
TIC – celkový anorganický uhlík sa využíva na výpočet ANP, AGP – vypočíta sa z S_{tot}. Postup je uvedený v metodike
Neutralizing potential accounting as NCV (Net Carbonate Value) – Buckman (1978) in a part of tailing samples (Tab. 2)
TIC is a base to account ANP (acid neutralizing potential) and AGP (acid generating potential)

Vzorka	TIC %	S _{tot} %	ANP % CO ₂	AGP % CO ₂	NCV % CO ₂	CaCO ₃ g·kg ⁻¹	hodnotenie
2/70-80	2,21	1,09	9,36	-0,80	8,56	194,38	silno alkalický
10/80	1,43	0,76	6,75	-0,55	6,20	140,00	stredne alkalický
16/90-95	0,12	2,78	0,44	-2,03	-1,59	-36,00	stredne kyslý
18/70-80	1,35	2,19	5,76	-1,60	4,16	94,50	stredne alkalický
23/70-80	0,10	2,11	0,37	-1,54	-1,17	-26,63	stredne kyslý
29/70-80	0,71	2,20	3,60	-1,61	1,99	45,19	slabo alkalický

Chemické prvky odkaliska a hodnotenie rizika

Východiskom pre posúdenie geochemického rizika banského odpadu môže byť celkové chemické zloženie odkaliskového kalu (tab. 6, Lintnerová et al., 2010). V minulosti boli vyčlenené prvky (Fe, Al, Cu, As, Zn, Pb, Mn, S, Se a i.), ktoré by mohli predstavovať hlavné geochemické riziko, vzhľadom na minerálne a geochemické zloženie ložiska (Jaško et al., 1996; Lintnerová, 1996; Lintnerová et al., 1999, 2006, 2010; Šoltés, 2007; Šucha et al., 1996, a i.). Celkové chemické analýzy potvrdili správnosť výberu, ale tiež skutočnosť, že reálne riziko je potrebné hodnotiť špecificky a vyhodnotiť obsah prvkov prítomných v chemicky menej stabilných minerálnych fázach (aj novoutvorených). Všeobecne hovoríme o hodnotení mobility alebo bioprístupnosti prvkov a súvisí nielen s chemickými vlastnosťami prvkov a ich zlúčenín, ale aj s prostredím, v ktorom sa nachádzajú. Keďže v pôdach alebo na rozhraní banského odpadu a antropogénnej pôdy pôsobí súčasne mnoho komponentov a faktorov, na hodnotenie miery mobilizácie rizikových prvkov sme použili metodiku stanovenia tzv. nereziduálneho obsahu prvkov (Sutherland, 2002; Lintnerová et al., 2007, 2010; Tóth, 2009; Liška, 2011). V tab. 7 a 8 uvádzame nereziduálne

Tab. 6

Celková chemická analýza vzoriek kalu. Na výpočty sme použili vzorku SM9-40-50 ďalšie detaily sú v monografii Lintnerovej et al. (2010)

Total chemical analysis of tailing samples. Analysis of the sample SM9-40-50 is used in calculation. More details in Lintnerová et al. (2010)

Analyt./vzorka	SMOD06	SMOD07	SM 9-40-50
SiO ₂ (%)	52,94	65,64	61,88
Al ₂ O ₃ (%)	16,52	11,08	10,23
Fe ₂ O ₃ (%)	11,83	11,04	14,88
MgO (%)	2,63	3,04	3,54
CaO (%)	0,36	0,46	0,25
Na ₂ O (%)	0,38	0,14	0,05
K ₂ O (%)	3,04	2,06	1,19
TiO ₂ (%)	0,69	0,56	0,52
P ₂ O ₅ (%)	0,28	0,1	0,1
MnO (%)	0,24	0,17	0,16
Cr ₂ O ₃ (%)	0,01	0,008	0,009
H ₂ O (-) %	11,3	5,5	7
TOT/C (%)	2,68	0,71	0,41
TOT/S (%)	0,09	1,00	2,74
Ba (mg·kg ⁻¹)	550	305	373
Sn (mg·kg ⁻¹)	18	10	14
V (mg·kg ⁻¹)	101	64	53
Mo (mg·kg ⁻¹)	1,8	0,4	0,9
Cu (mg·kg ⁻¹)	527,5	182	380,8
Pb (mg·kg ⁻¹)	120,6	11,6	87,4
Zn (mg·kg ⁻¹)	192	55	194
Ni (mg·kg ⁻¹)	41,8	24,5	21,9
As (mg·kg ⁻¹)	139,6	86	173,3
Cd (mg·kg ⁻¹)	0,5	<0,1	0,3
Sb (mg·kg ⁻¹)	11,2	5,7	6,5
Bi (mg·kg ⁻¹)	6,4	1,8	6,5
Ag (mg·kg ⁻¹)	1,2	0,2	1,4
Au (mg·kg ⁻¹)	13,5	17,4	23,1
Hg (mg·kg ⁻¹)	0,69	0,16	0,73
Se (mg·kg ⁻¹)	1,4	0,6	2

Tab. 7

Nereziduálne obsahy prvkov stanovené lúhovaním 0,5 HCl za tepla a ich hodnotenie: K_p** = nereziduálny obsah prvku/celkový obsah prvku – pôda Smolník**, CER* = nereziduálny obsah/celkový obsah – pôdy Slovensko*

The non-residual content of selected elements, determined in 0.5 M HCl extract of samples K_p** = non-residual content of element/total content of element in the soil from the Smolník area** (local standard), CER* = non-residual content of element/average total content of elements in the Slovak soils*

Vzorka hlbka v cm	Cu mg·kg ⁻¹	CER*	K _p **	Pb mg·kg ⁻¹	CER*	K _p **	Zn mg·kg ⁻¹	CER*	K _p **	Fe mg·kg ⁻¹	CER*	K _p **	As mg·kg ⁻¹	CER*	K _p **	pH _{KCl}
2/10-20	422,5	24,9	0,72	35,5	2,1	0,24	45,6	0,79	0,19	41 340	1,4	0,52	15,0	2,1	0,13	7,88
8/10-20	424,0	24,9	0,73	53,0	3,1	0,36	44,1	0,76	0,19	30 625	1,0	0,38	24,5	3,5	0,21	7,85
10/10-20	91,2	5,4	0,16	54,0	3,2	0,36	30,6	0,53	0,13	27 225	0,9	0,34	32,2	4,6	0,27	7,85
16/10-20	178,1	10,5	0,30	19,5	1,1	0,13	34,4	0,59	0,14	67 450	2,2	0,84	22,1	3,2	0,19	2,63
18/10-20	118,7	7,0	0,20	48,5	2,9	0,33	30,0	0,52	0,13	28 605	1,0	0,36	14,4	2,1	0,12	7,83
23/10-20	718,0	42,2	1,23	57,0	3,4	0,39	230,2	3,97	0,97	40 365	1,3	0,50	17,6	2,5	0,15	3,08
29/10-20	146,5	8,6	0,25	14,0	0,8	0,09	21,0	0,36	0,09	21 540	0,7	0,27	15,2	2,2	0,13	7,5
Slovensko*	170			170			58,0			30 000			70			
Smolník/7N**	548			148			238			80 000			118,0			

Tab. 8

Obsahy tzv. nereziduálneho podielu prvkov v materiáli odkaliska pod rekultivačnou vrstvou a hodnotenie rizika pomocou K_M = nereziduálny obsah/celkový obsah v materiáli – vzorka 9
The content of non-residual part of elements in tailing under the soil cover and the evaluation of risk on the base of the contrast ratio – K_M = non-residual content/total content in the sample 9

Vzorka hĺbka v cm	Al mg·kg ⁻¹	K_M	Cu mg·kg ⁻¹	K_M	Pb mg·kg ⁻¹	K_M	Zn mg·kg ⁻¹	K_M	Fe mg·kg ⁻¹	K_M	As mg·kg ⁻¹	K_M	pH _{KCl}
2/40-50	1 883	0,07	470	1,23	23	0,26	39,95	0,21	38 850	0,75	20,1	0,12	8,15
2/50-60	4 977	0,18	62,5	0,16	54,5	0,62	22,7	0,12	17 000	0,33	1,85	0,01	7,34
2/70-80	3 038	0,11	207,5	0,24	19,5	0,22	50,45	0,26	37 565	0,72	11,2	0,06	7,85
8/40-50	2 219	0,08	102,5	0,27	35,5	0,41	23,7	0,12	21 855	0,42	22,35	0,13	7,45
8/60-70	4 856	0,18	896,5	2,35	14	0,16	45,45	0,23	45 355	0,87	11,6	0,07	7,47
9/40-50	3 765	0,14	83,5	0,22	68	0,78	46,45	0,24	15 420	0,30	19,25	0,11	
10/30-40	6 280	0,23	36,3	0,10	49	0,56	50,9	0,26	20 230	0,39	54,7	0,32	2,28
10/40-50	2 103	0,08	150,4	0,39	12,5	0,14	33,25	0,17	38 345	0,74	15,45	0,09	7,83
10/60-70	2 330	0,09	82,2	0,22	24	0,27	32,6	0,17	35 330	0,68	6,55	0,04	7,15
10/80-90	2 201	0,08	498,5	1,31	17,5	0,20	53,4	0,28	39 330	0,76	11,55	0,07	6,05
16/40-50	1 913	0,07	152,75	0,40	22,5	0,26	34,65	0,18	41 315	0,79	22,4	0,13	7,43
16/60-70	2 749	0,10	33,95	0,09	52	0,59	32,25	0,17	12 400	0,24	7,5	0,04	7,62
16/70-80	4 215	0,16	25,6	0,07	32	0,37	49,8	0,26	15 480	0,30	21,4	0,12	6,36
16/90-95	4 302	0,16	35,5	0,09	54,5	0,62	23,2	0,12	11 260	0,22	22,45	0,13	8,2
18/40-50	2 538	0,09	369	0,97	28	0,32	45,4	0,23	43 570	0,84	26,05	0,15	7,33
18/50-60	4 023	0,15	112,15	0,29	45	0,51	52	0,27	15 695	0,30	14,25	0,08	4,56
18/70-80	2 410	0,09	123,85	0,33	28,5	0,33	40,1	0,21	36 570	0,70	8,75	0,05	3,65
23/40-50	3 318	0,12	80,25	0,21	71	0,81	57	0,29	33 715	0,65	101,75	0,59	6,6
23/60-70	1 384	0,05	176,85	0,46	34	0,39	43,35	0,22	34 540	0,66	30,2	0,17	7,41
23/70-80	5 505	0,20	45,4	0,12	20,5	0,23	48,75	0,25	17 725	0,34	9,9	0,06	7,35
29/40-50	1 237	0,05	259,5	0,68	18,5	0,21	28,6	0,15	31 680	0,61	14,25	0,08	8,12
29/70-80	3 215	0,12	209,5	0,55	38,5	0,44	47,45	0,24	29 145	0,56	43,15	0,25	7,84
SM 9/40-50	27 079	1,00	381	1,00	87,4	1,00	194	1,00	52 080	1,00	173,3	1,00	

(mobilizovateľné) obsahy prvkov a riziko alebo mieru znečistenia prvkov vyjadrujeme ako pomer nereziduálneho obsahu prvku k celkovému obsahu prvku v materiáli, alebo v pôde a označujeme ho ako kontrast (K). Pre povrchovú vrstvu (10 – 20 cm), resp. antropogénnu pôdu (P) sme pre výpočet pomeru (K_P) použili celkovú hodnotu prvku v „typickej“ pôde z nivy potoka Smolník pod baňou (Lintnerová et al., 2007, 2010). Ďalej uvádzame tzv. Concentration Enrichment Ratio (CER – tab. 7), kde nereziduálne obsahy povrchových vzoriek dávame do pomeru s priemerným obsahom prvkov v pôdach Slovenska (Čurlík a Šefčík, 1999). Hoci toto porovnanie s pôdami nie je celkom korektné, iné údaje využiteľné pre posúdenie antropogénneho znečistenia vlastne nie sú dostupné. Podľa použitej porovnávacej hodnoty použitej v pomere získame dve hodnotenia environmentálneho rizika alebo antropogénneho znečistenia. Najvyššie hodnoty CER, ktoré dokumentujú silné znečistenie, sú pre Cu (7 – 42), nižšie pre As (2 – 5), Pb (1 – 3) a Fe (1 – 2). CER hodnota celkovo vystihuje silné (antropogénne) znečistenie v pôdach v porovnaní so slovenským priemerom, resp. jasne poukazuje na geochemickú (geogénnu) anomáliu v ťažiskovej oblasti. Ak je pomer vypočítaný z lokálnych porovnávacích hodnôt (K_P), miera antropogénneho znečistenia sa hodnotí ako slabá alebo nižšia (K_P nedosahuje orientačnú hodnotu silného znečistenia nad 2 uvádzanú Sutherlandom, 2002). Použitím K_P sa zachováva hodnotenie relatívnej rizikovosti prvkov, pretože jeho hodnoty indikujú vyššiu mobilizáciu a akumuláciu Cu a Fe v porovnaní s As, Pb a Zn v rekultivačnej vrstve a aj v pôdach v okolí ťažiska. Porovnávaním pomeru zistíme, že tieto pôdy majú vyššie obsahy rizikových prvkov celkovo a aj v mobilizovateľnej forme, ako boli zistené v rekultivačnej vrstve na odkalisku (tab. 6, 7, 8 – Smolník 7N, Lintnerová et al., 2007) a ktorá leží na banskom odpade, bez vybudovania izolačných a drenážnych vrstiev.

Na hodnotenie hlbších častí sond sme počítali len pomer nereziduálneho obsahu vo vzorkách k hodnotám z celkovej analýzy vzorky 9/40-50 (v tab. 6) a pomer označujeme ako K_M (M – materiál odkaliska). Hodnoty sú znovu relatívne nízke, ale spoľahlivo dokumentujú rozdielnu aktivitu prvkov v rámci banského odpadu ($K_M \times 100 = \% \text{ podiel z celkového obsahu}$). Vyššie pomery pre Fe, Cu, Zn a Pb indikujú ich prítomnosť v nereziduálnych (mineráloch) fázach, a teda aj mobilizáciu v dôsledku oxidácie pyritu. Hodnotu vyššiu ako 1 máme len pri Cu, čo hovorí o akumulácii Cu vo zvetranej vrstve kalu. Cu sa javí ako najcitlivejší indikátor antropogénneho znečistenia. Pre Al ako makroprvok typický pre silikátové rezíduum uvedený pomer nie je až tak nízky a ukazuje, že v odpadoch so sulfidmi môže byť mobilizácia Al významná (Bigham et al., 1996; Munk et al.,

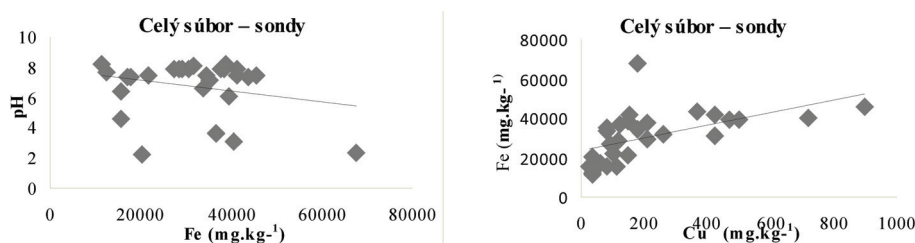
2002). V kyslom prostredí sa vylúhovaný podiel Al môže hromadiť v novoutvorených oxidoch Fe, alebo vstupovať do menej stabilných síranov. Hodnoty pomeru pre As sú tiež nižšie a mali by indikovať väzbu na minerálne rezíduum v povrchovej vrstve. Avšak vyššia hodnota pomeru As v niektorých vzorkách indikuje mobilizáciu a akumuláciu v nereziduálnej fáze alebo aj vylúhovanie a odnos As z odkaliska. Vzhľadom na všeobecne vysokú toxicitu As aj menšie prejavy potenciálnej mobility môžu byť významné (Lintnerová et al., 2010, 2010a).

Z výsledných hodnotiacich pomerov, porovnaných s pôdami v okolí opusteného ložiska, sa môže javiť, že odkalisko nie je silným zdrojom znečistenia. Hodnotili sme obsahy prvkov len povrchovej vrstvy odkaliska a v rekultivačnej vrstve ako výsledok krátkodobých procesov, keďže pôda na odkalisku sa tvorí len cca 10 rokov. Preto nie je možné robiť závery pre celé odkalisko. Tieto prvé komplexnejšie poznatky sú významné, pretože priebeh mobilizácie a akumulácie potenciálne toxických prvkov spojený s oxidáciou a rozkladom sulfidov/pyritu môže byť podstatný práve na začiatku tvorby pôd.

Závislosť mikroprvkov od pH, SO_4^{2-} , TOC a obsahu karbonátov

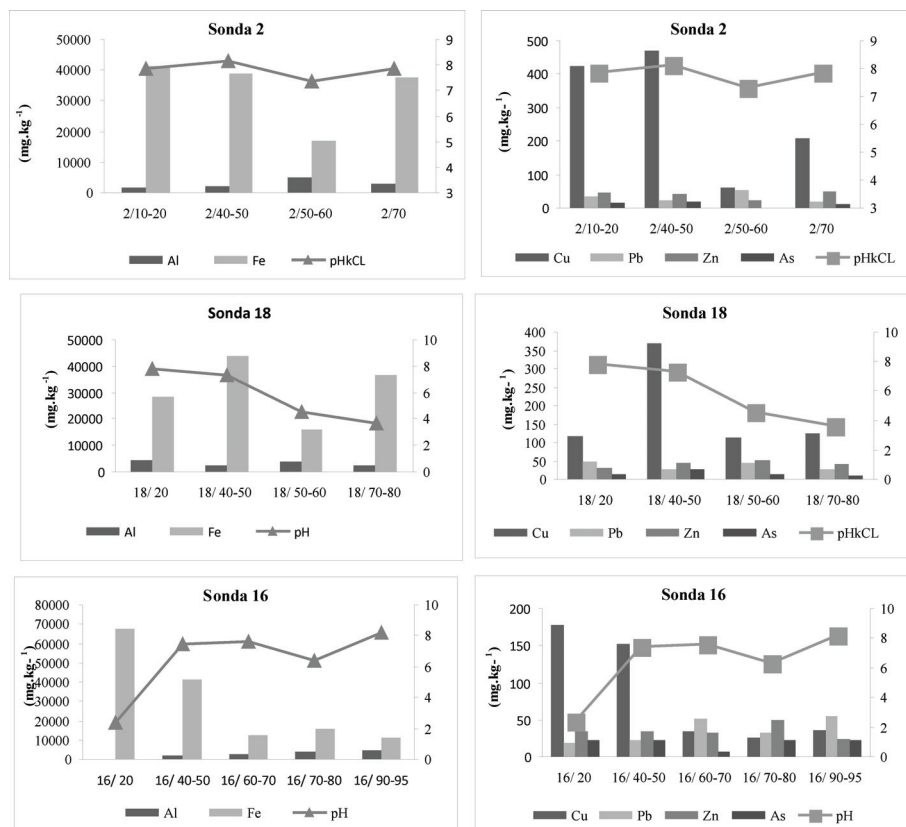
Akumuláciu/stabilizáciu prvkov v rekultivačnej vrstve okrem počiatočného obsahu prvkov významne modifikujú aj ďalšie geochemické podmienky, z ktorých posúdime závislosti medzi pH, obsahom SO_4^{2-} , organického C, prípadne minerálneho uhlíka v sondách do hĺbky cca jedného metra. Distribúciu prvkov v závislosti od uvedených parametrov a hĺbky vzoriek v sondách sa pokúsime zdokumentovať pomocou vybraných grafov, ktoré boli konštruované z údajov uvedených v tabulkách (tab. 2 až 8).

Porovnanie hĺbkovej distribúcie prvkov v jednotlivých sondách je pre interpretáciu významné, pretože v celom súbore (7 sond – 29 vzoriek) nenachádzame priamu závislosť skoro v žiadnej dvojici parametrov, teda ani vo vzťahu medzi pH a mobilnejšími/rizikovejšími (Cu, Fe, obr. 6) alebo menej rizikovými prvkami, ako vyšlo z hodnôt K a CER. Osobitné postavenie – ako hlavná zložka uvoľnená z odpadov – má Fe, ktoré svojimi geochemickými vlastnosťami ovplyvňuje správanie ostatných prvkov.



Obr. 6. Vzťah medzi nereziduálnym obsahom Fe a pH a Fe a Cu v celom súbore vzoriek.

Fig. 6. Relation between non-residual Fe content and pH, non-residual content of Fe and Cu in the whole sample set.



Obr. 7. Závislosť koncentrácie prvkov (nereziduálny podiel) od hĺbky a pH v sondách 2, 16 a 18 (tab. 7 a 8).

Fig. 7. Correlation between concentration of non-residual elements, depth and pH values in the sampling points 2, 16 and 18 (Tabs. 7 and 8).

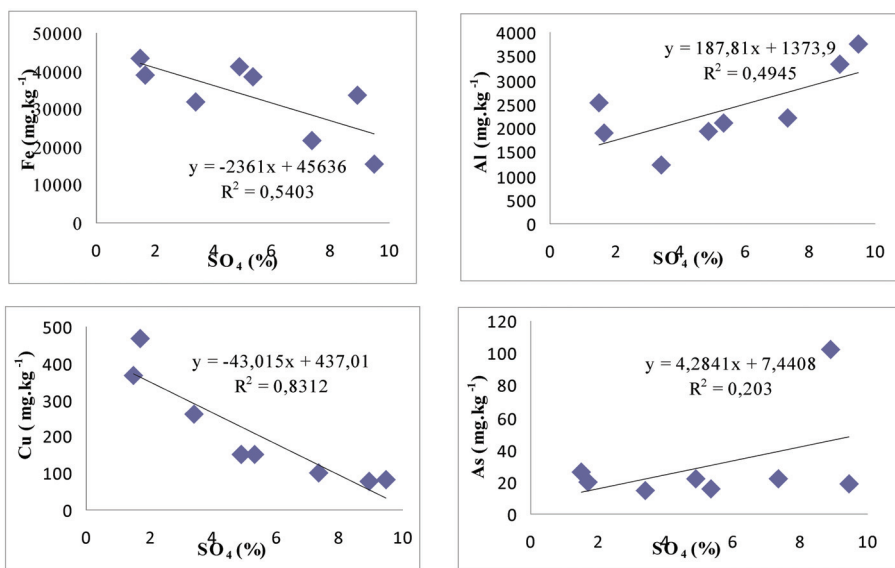
V jednotlivých sondách vidíme určitú závislosť prvkov a pH, ale nie je rovnaká ani v dvoch sondách s nízkym pH (obr. 7). Pokles pH v danej hĺbke sa od distribúcie Fe prejavuje rôzne, pretože je ovplyvnený aj redox podmienkami a tvorbou minerálnych fáz Fe, a ich relatívnou stabilitou alebo transformáciou na stabilnejšiu fázu. To sa prejaví aj v obsahu ostatných prvkov, ktoré sú prítomné v menšom množstve ako Fe a sú rôzne zahrnuté do vyvrážaných fáz Fe (Lintnerová, 1996; Lintnerová et al., 1999, 2010). Najväčšiu afinitu k Fe prejavuje Cu, ale ani tu nie je závislosť úplne jednostranná (obr. 6, 7).

Väzbu katiónov – kovov na povrchovo-aktívne fázy (najmä oxidy Fe, íly a i.) riadi pH a/alebo ďalšie faktory, ovplyvňujúce obsadenie povrchového náboja a tvorbu komplexov (Stumm a Sulzberger, 1992; Lintnerová, 2002). Okrem koncentrácie prvku je to aj forma vystupovania, čo sa opisuje povrchovým nábojom a veľkosťou iónu. Takže aj prítomnosť SO_4^{2-} (a iných aniónov) môže modifikovať mobilitu alebo stabilizáciu prvkov – kovov. Hoci obsah SO_4^{2-} zo siedmich sond poznáme len z 40 – 50 cm hĺbky (tab. 3), preukázala sa rozdielna závislosť voči prvkom. Obsah Fe a Cu viac-menej úmerne klesá s rastom SO_4^{2-} , to môže znamenať, že rastúci obsah SO_4^{2-} negatívne vplyva na akumuláciu prvkov v pevnej fáze alebo v pôdach (obr. 8). Závislosť medzi Zn a SO_4^{2-} nie je možné špecifikovať, ale obsah As, Al a Pb rastie s obsahom SO_4^{2-}

iónov a môže indikovať aj tvorbu sekundárnych síranov (Al a Pb) a prípadne aniónovú substitúciu As na povrchoch oxidov Fe. Ako bolo uvedené, v povrchovej vrstve bol identifikovaný sadrovec, jarosit, prípadne aj iné Al sulfáty. Pri vyššom pH (obr. 9) môže dochádzať k desorpcii SO_4^{2-} z povrchov oxyhydroxidov Fe (nahradzované OH^-), čo môže byť dôležité z hľadiska vylúhovania SO_4^{2-} z odkaliska.

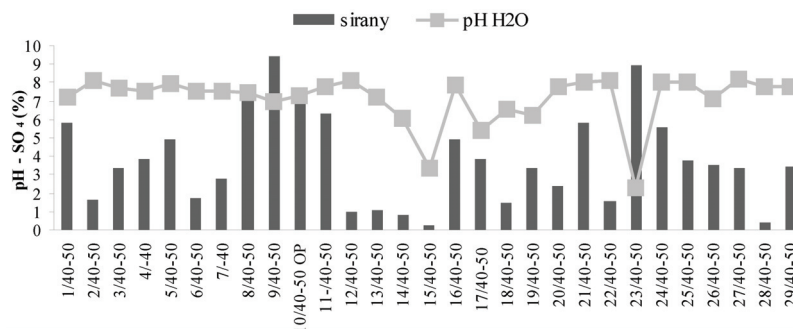
Celkové obsahy TOC (celkový organický C) sú relatívne nízke (st. až 0,4 %) a napriek tomu, že povrch odkaliska bol pokrytý drevným odpadom a na povrchu je vegetácia, logický predpoklad o hromadení/distribúcii organického C pri povrchu sa našimi analýzami nepotvrdzuje (tab. 2, obr. 10). TOC hodnota môže len veľmi orientačne dokumentovať prítomnosť organickej hmoty v pôde, lebo to nie je špecifický parameter a neurčuje kvalitu organickej hmoty. Vytvorenie antropogénnej pôdy je zložitý proces, ktorému po rekultivácii mala napomáhať vrstva organického – dreveného odpadu ako základ pre vytvorenie vhodnejších fyzikálnych a mechanických vlastností pre rast vegetácie, zadržanie vlhky a v dôsledku vlastného rozpadu podporiť tvorbu humusového horizontu. Vytváranie kvalitného humusového horizontu je však závislé od aktívneho rastu vegetácie a biochemickej aktivity mikroorganizmov.

Určitú závislosť môžeme sledovať medzi TOC a obsahom Fe (obr. 10, 11), čo by mohlo indikovať predpokladanú súvislosť medzi aktívnym povrchom oxidov Fe a zachytá-



Obr. 8. Závislosť medzi obsahom síranov a nereziduálnymi podielmi prvkov v sondách. Zdrojové údaje zo všetkých sond z hĺbky 40 – 50 cm, zdrojové údaje sú v tab. 3 a v tab. 8.

Fig. 8. Correlation between total sulphate content and non-residual element content in the sampling point, source data are from all sampling points (40–50 cm depth).



Obr. 9. Závislosť celkového obsahu síranov a pH v odkalisku v hĺbkovej úrovni 40 – 50 cm.

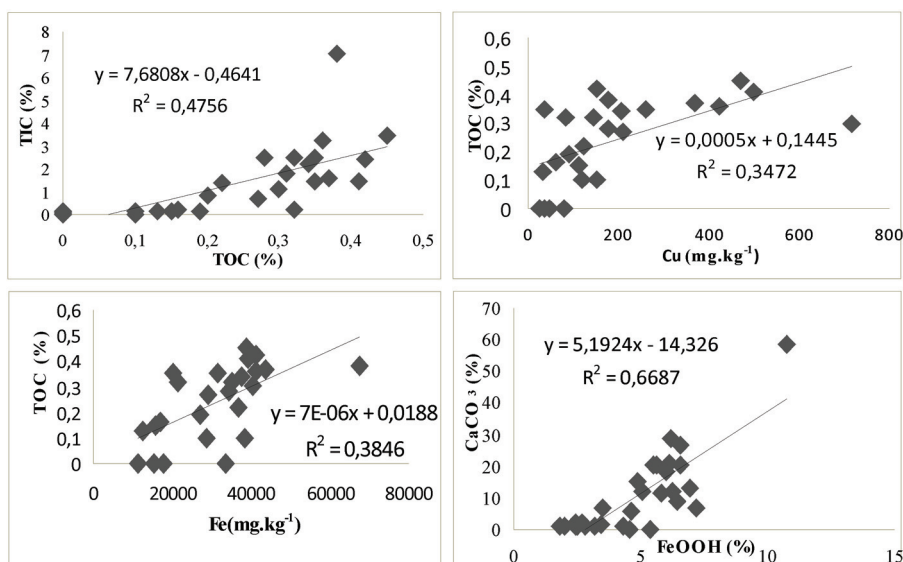
Fig. 9. Correlation between total sulphate content and pH values in horizon 40–50 cm of the tailing impoundment.

vaním organickej hmoty týmito minerálnymi fázami (Wagai a Mayer, 2007; Hiemsta et al., 2009). Je známe, že prítomnosť TOC významne ovplyvňuje vlastnosti povrchovo aktívnych minerálnych fáz v dôsledku výmenných reakcií, resp. obsadením miest pre tvorbu povrchových komplexov a okrem toho môže významne meniť aj pH a redox reakcie v pôde. Z toho vyplýva, že modifikuje aj akumuláciu potenciálne mobilizovaných alebo vylúhovaných prvkov prinášaných z banského odpadu, ako to dokumentuje aj graf závislosti TOC – Cu pre celý súbor (obr. 10) z jednotlivých sond. Prvé vyhodnotenie ukazuje, že množstvo a akumulácia organickej hmoty môžu byť ovplyvnené aj prítomnosťou karbonátov (obr. 10). Hoci sme mineralogicky identifikovali prítomnosť len menej rozpustných minerálov (dolomit, siderit), uhličitany v povrchovej vrstve musia zohrávať významnú úlohu ako pri formovaní pH pôd, tak aj pri stabilizácii minerálnych fáz (napr. FeOOH), ale aj organickej hmoty a v konečnom dôsledku transformácii kalu na úrodnú vrstvu (obr. 11). Vzťah medzi TOC a oxidmi Fe môže byť kľúčovým pre formovanie pôd

na odkalisku, je osobitne skúmaný na základe špecializovaného štúdia povrchových vlastností minerálnych fáz a bude interpretovaný s využitím rôznych geochemických modelov (Wagai a Mayer, 2007; Wagai et al., 2009).

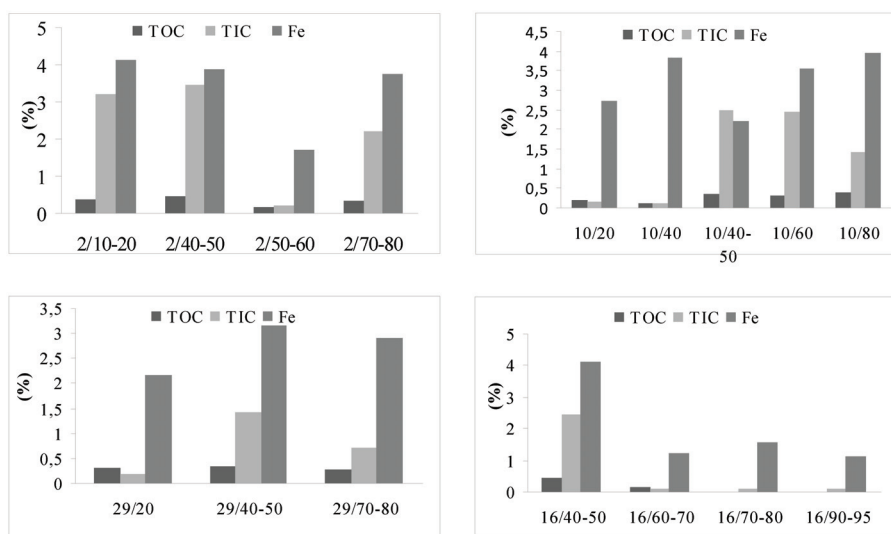
Záver

Cieľom nášho projektu je charakterizovať a hodnotiť rozvoj pôdotvorných procesov v rekultivačnej vrstve, ktorá by z dlhodobého pohľadu mala zlepšiť až eliminovať geochemické environmentálne riziká odkaliska pri Smolníckej Hute. Významnou úlohou z hľadiska formovania sa antropódy je prítomnosť produktov oxidácie pyritu, najmä Fe síranov a oxyhydroxidov Fe, a potenciálna mobilita prvkov, ktoré sa uvoľňujú z banského odpadu. Napriek tomu, že sa problematike venujeme už dlhšie obdobie a stále získavame nové cenné výsledky, nemôžeme opísať a interpretovať fungovanie geochemických systémov tak, aby sme mohli predpovedať vývoj environmentálnych



Obr. 10. Grafické zobrazenie závislosti TOC s TIC, Fe, Cu a prepočítaných (modálnych) molekúl CaCO_3 s FeOOH (tab. 2).

Fig. 10. The correlation diagrams of the TOC with TIC, Fe, Cu values and modal CaCO_3 and FeOOH molecules (Tab. 2).



Obr. 11. Distribúcia TOC, TIC a ne-reziduálneho Fe podľa hĺbky odobratých vzoriek v sondách 2, 10, 16 a 23.

Fig. 11. Distribution diagrams of TOC, TIC and non-residual Fe content according to depth of samples in sampling points 2, 10, 16 and 23.

rizík na odkalisku alebo v jeho povrchovej časti. Získané poznatky môžeme zhrnúť do nasledujúcich bodov.

1. Na základe analýzy vzoriek z povrchu odkaliska v troch hĺbkových úrovniach sme preukázali rozsah acidifikácie antropogénnej pôdy a povrchovej vrstvy. Výraznejší pokles pH v pôde/materiáli pod 5,5 (resp. pod pH 4) sme zaznamenali na vzdušnom obvode odkaliska skôr lokálne – v povrchovej a strednej úrovni. Z výsledkov, vrátane testov neutralizačného potenciálu, vyplynulo, že okysľovanie je ovplyvnené lokálne primárnym nahromadením pyritu a zmenami zrnitosti (prienik oxidantov) a obsahu karbonátov (siderit, dolomit), ktoré miestami presahujú 20 % obsah.

2. Zistenú vysokú koncentráciu síranov v strednej vrstve hodnotíme ako významné geochemické riziko, ktoré vplýva na stabilizáciu sledovaných prvkov, transformáciu minerálnych fáz, zasolovanie rekultivačnej vrstvy, mobilitu síranov meteorickou/drenážnou vodou a iné procesy.

3. Nereziduálny obsah prvkov v povrchovej vrstve odkaliska dokumentuje zvýšenú mobilitu sledovaných prvkov – Fe, Al, Cu, As, Pb a Zn. Výpočet obidvoch parametrov (kontrastu – K a koncentračného pomeru – CER umožňuje objektívnejšie odlíšiť antropogénnu kontamináciu z banskej činnosti od prirodzenej geochemickej kontaminácie v ložiskovej oblasti, čo je dôležité najmä pre plánovanie rekultivácií.

Z hľadiska úspešnosti rekultivácie pozorovaný stav nemôžeme podľa geochemických poznatkov považovať za uspokojivý a odkalisko (zatiaľ) za dlhodobu bezpečné. Proces oxidácie sulfidov a akumulácie mobilizovateľných zložiek v povrchovej vrstve stále prebieha, čo negatívne ovplyvní formovanie antropogénnej pôdy. Okrem iného to indikuje aj slabá miera akumulácie organického C, čo je však potrebné lepšie preskúmať, najmä v spojitosti s tvorbou aktívnych minerálnych fáz – oxidov Fe.

Podakovanie. Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA 1/0219/10 Vplyv „Fe“ na technologické vlastnosti nerastných surovín a grantu UK K. Mangovej (6-11-204-00) pre mladých vedeckých pracovníkov. Ďakujeme pracovníkom laboratória PRIF UK, ktorí pomohli a poradili pri analýze materiálov, menovite J. Kubovej, M. Čaplovičovej, P. Bačíkovi, P. Šottníkovi za pomoc pri zabezpečovaní niektorých prác a analýz. Ďakujeme P. Andrášovi za posúdenie práce.

References

- ANDRÁŠ, P., GAJDOŠ, A., KRIŽÁNI, I. & RUSKOVÁ, J., 2009: Monitoring a možnosti remediácie vybraných banských depónií Západných Karpát. *Banská Bystrica, Univerzita Mateja Bela*, 1 – 253.
- BACON, J. R. & DAVIDSON, C. M., 2008: Is there a future for sequential chemical extraction? *The Analyst*, 133, 25 – 46.
- BARTALSKÝ, J. (ed.), 1994: Smolník – mesto medenorudných baní. *Bratislava, Miner. Slov., Monogr.*, 368 s.
- BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U. & PFAB, G., 1996: Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 11, 845 – 849.
- BUCKMAN, C. H., 1997: Net carbonate value (NCV) for acid-base accounting. <http://www.buckman.com/ncv.html>
- ČURLÍK, J. & ŠEFCÍK, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Pôdy. *Bratislava, MŽP SR*, 1 – 100.
- DUBÍKOVÁ, M., CAMBIER, P., ŠUCHA, V. & ČAPLOVIČOVÁ, M., 2002: Experimental soil acidification. *Applied Geochemistry*, 17, 245 – 257.
- HIEMSTRA, T., ANTELO, J., RAHNEMAEI, R. & VAN RIEMSDIJK, W. H., 2010: Nanoparticles in natural system I: The effective surface area of the natural oxide fraction in field samples. *Geochim. cosmochim. Acta*, 74, 41 – 58.
- HURAI, I., CHOVAN, M., HURAI OVÁ, M., KODÉRA, P., KONEČNÝ, P. & LEXA, J., 2010: Slovak Ore Mountains: Origin of hydrothermal mineralization and environmental impact of mining. *Acta mineral. petrogr. (Szeged), Field Guide Series*, 28, 1 – 37.
- JAMBOR, J. L. & BLOWES, D. W. (ed.), 1994: Environmental geochemistry of sulfide mine-waste. *Miner. Assoc. Canada, Waterloo*, 22, 438 p.
- JAŠKO, V., CÍCMANOVÁ, S., BAJTOŠ, P., PRAMUKA, S., ŠESTÁK, P., BAŠISTA, J., GAJDOŠ, V., ROZIMANT, K., LINTNEROVÁ, O., HORNUNG, L. & GALAJDA, J., 1996: Komplexné hydrogeologické a hydrochemické posúdenie ložiska Cu-Fe rúd. *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra*, 124 s.
- KUBOVÁ, J., 2000: Utilization of selective extraction techniques for element speciation in soils and sediments. Critical evaluation of the contemporary state. *Slovak Geol. Mag. (Bratislava)*, 6, 43 – 52.
- LENGKE, F. M., DAVIS, A. & BUCKNAM, Ch., 2010: Improving management of potentially acid generating waste rock. *Mine Water Environment*, 29, 29 – 44.
- LINTNEROVÁ, O., 1996: Mineralogy of Fe-ochre deposits formed from acid mine drainage water in Smolník mine (Slovakia). *Geol. Carpath., Clays*, 5, 55 – 63.
- LINTNEROVÁ, O., ŠUCHA, V. & STREŠKO, V., 1999: Mineralogy and geochemistry of acid mine Fe precipitates from the main Slovak mining regions. *Geol. Carpath.*, 50, 395 – 404.
- LINTNEROVÁ, O., 2002: Vplyv ťažby nerastných surovín na životné prostredie. *Bratislava, Univerzita Komenského*, 1 – 160.
- LINTNEROVÁ, O. & MAJERČÍK, R., 2005: Neutralizačný potenciál sulfidického odkaliska Lintich pri Banskej Štiavnici – metodika a predbežné hodnotenie. *Bratislava, Miner. Slov.*, 37, 517 – 528.
- LINTNEROVÁ, O., ŠOLTÉS, S. & ŠOTTNÍK, P., 2006: Dissolved matter and suspended solids in the Smolník creek polluted by acid mine drainage (Slovakia). *Geol. Carpath.*, 57, 311 – 324.
- LINTNEROVÁ, O., FERIANČIKOVÁ, L. & ŠPANEK, P., 2007: Nereziduálny obsah Fe, Mn, Cu, Zn, Al a As v pôdach v okolí opusteného ložiska Smolník. *Bratislava, Miner. Slov.*, 39, 153 – 164.
- LINTNEROVÁ, O., ŠOLTÉS, S. & ŠOTTNÍK, P., 2010: Environmentálne riziká kyslých banských vôd na opustenom ložisku Smolník. *Bratislava, Monogr., Univerzita Komenského*, 157 s.
- LINTNEROVÁ, O., ŠPANEK, P. & MANGOVÁ, K., 2010a: Hodnotenie rekultivácie odkaliska pri opustenom ložisku Smolník – monitoring antropogénnych pôd. *Acta Univ. Matthiae Belii*, 12, 73 – 80.
- LÍŠKA, L., 2011: Posúdenie úspešnosti rekultivácie na odkalisku pri Smolníckej Hute. [Diplomová práca.] *Manuskript. Bratislava, PRIF UK*, 86 s.
- MALAMOU, K., MCBRATNEY, A. B., MINANSNI, B. & FIELD, D. J., 2009: Modelling how carbon affects soil structure. *Geoderma*, 149, 19 – 26.
- MILLS, C. & ENG, P. (eds.), 2011: Acid-Base Accounting (ABA) Procedures. <http://technology.informine.com/enviromine/ard/acid-base%20accounting/acidbase.htm>
- MÖDL, C., WÖRMANN, H. & AMELEUNG, W., 2007: Contrasting effects of different types of organic material on surface area and mikroaggregation of goethite. *Geoderma*, 141, 167 – 173.
- MUNK, L. A., FAURE, G., PRIDE, D. E. & BIGHAM, J. M., 2002: Sorbtion of trace metals to an aluminium precipitate in a stream receiving acid rock-drainage; Snake River, Summit County, Colorado. *Applied Geochemistry*, 17, 421 – 430.
- NORDSTROM, D. K., 1982: Aquatic pyrite oxidation and consequent formation of secondary iron minerals. In: *Kittrick, J. A., Fanning, D. S. & Hossner, L. R. (eds.): Acid sulfide weathering. Soil. Sci. Soc. Amer., Wisconsin*, 10, 37 – 56.
- NORDSTROM, D. K. & ALPERS, C. N., 1999: Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequence for environmental restoration at the Iron Mountain superfund site, California. *Proc. Natl Acad. Sci., USA*, 96, 3 455 – 3 462.
- POULTON, S. W. & CANFIELD, D. E., 2005: Development of sequential

- extraction procedure for iron: Implication for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chem. Geol.*, 214, 209 – 222.
- STUMM, W. & SULZBERGER, B., 1992: The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox process. *Geochim. cosmochim. Acta*, 56, 3 233 – 3 257.
- SUTHERLAND, R. A., 2002: Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by three-step sequential extraction procedure and dilute hydrochloric acid leach from soil and road deposit sediment. *Applied Geochemistry*, 17, 535 – 565.
- ŠOLTÉS, S., 2007: Environmentálne riziká kyslých banských vôd a banských odpadov v povodí potoka Smolník. [Dizertačná práca.] *Manuskript. Bratislava, PRIF UK*, 157 s.
- ŠPANEK, P., 2010: Moderné metódy hodnotenia ložísk nerastných surovín. PhD. práca. *Manuskript. Bratislava, PRIF UK*, 183 s.
- ŠUCHA, V., BANÁSOVÁ, V., DLAPA, P., CHOVAN, M., LINTNEROVÁ, O., MIADOKOVÁ, E., ROJKOVIČ, I., TRTÍKOVÁ, S. & ZLOCHA, M., 1996: Čiastková záverečná správa – komplexný model environmentálnych účinkov ťažby rudných nerastných surovín v typových oblastiach Slovenskej republiky. *Manuskript. Bratislava, PRIF UK*, 118 s.
- TÓTH, J., 2009: Kontaminácia pôd As a inými prvkami v okolí opusteného ložiska Smolník. [Diplomová práca.] *Manuskript. Bratislava, PRIF UK*, 67 s.
- US EPA: Technical Report Mine Drainage prediction – EPA530 – R - 94 - 036 www.epa.gov
- WAGAI, R. & MAYER, L. M., 2007: Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides. *Geochim. cosmochim. Acta*, 71, 25 – 35.
- WAGAI, R., LAWRENCE, M. & KITAYAMA, K., 2009: Extent and nature of organic coverage of soil mineral surfaces assessed by a gas sorption approach. *Geoderma*, 149, 152 – 160.
- VOZÁROVÁ, A. & IVANIČKA, J., 1993: Litogeochemia sedimentov staršieho paleozoika v južnom gemeriku. *Západ. Karpaty, Sér. Mineral. Petrogr. Geochém. Metalogen.*, 16, 119 – 148.
- YOUNGER, P. L., BANWART, S. A. & HEDIN, R. S., 2002: Mine water. Hydrology, Pollution, Remediation. *Environmental pollution. Kluwer Academic Publisher*, 436 p.
- Zákon č. 514/ 2008 Z. z. o nakladaní s odpadmi z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení neskorších zákonov.
- Smernica Európskeho parlamentu a rady z 15. marca 2006/21/ES o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu dopĺňajúca a meníaca smernicu 2004/35/ES, Úradný vestník EU (11. 4. 2006).

Rukopis doručený 27.5.2011

Revidovaná verzia doručená 14. 7.2011

Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9.2011

Geochemical characteristics of the soil evolution on the top of reclaimed tailing impoundment near Smolnícka Huta village (Slovakia)

Pyrite oxidation is a major source of environmental risk on mine tailings, especially if comes from processing of the sulphide ores. Low-sulphide waste (<10 %) was saved into the tailing impoundment despite of pyrite dominance in the Smolník ore deposit. This was caused by the pyrite ore processing/obtaining pyrite concentrate from the ore cf. Bartalský et al., 1994; Lintnerová et al., 2010. Ten years ago approximately, dried surface of the tailing impoundment near Smolnícka Huta village was recovered by 10–15 cm thick wood-waste layer, forested by pine plants. Nevertheless of this simple remediation technique, the plants have growth to trees. This is the best part of impoundment area. Only some parts of impoundment have been barren till now.

In drainage water removed from tailing, a higher content of element in dissolved and suspended form causes permanent level of mine-derived pollution of the Smolník creek catchment (Lintnerová et al., 2006). Lots of specific environmental questions can be solved in this area, moreover with the questions about the long-continuing effectively of the used reclamation technique.

Goal of our study is to present geochemical activity of the mine waste, especially mobilization of potentially toxic elements and its impact on (anthropogenic) soil evolution. Results of some intermittent study of point sample could not document a state and evolution of the top soil. Some results obtained from samples are not responsible to document a current conditions and soil formation on the top of tailing impoundment. Samples for this project were collected from points regularly covering the top of tailing impoundment in tree horizon depths (10–20 cm, 40–50 cm and 70–80 cm) to document the acidification of dry-remediation cover and underlying tailing/mud. Schemes of pH and sulphate distribution are the base for more specific analyses of samples from 8 selected points (probes) from them (Ns. 2, 8, 9, 10, 16, 18, 23, 29) and two representative samples (samples 9/50-60 and 8/40-50). Grain size analyses, mineral composition of sample and heavy vs. light mineral fraction results are combined with content of total S, total SO_4^{2-} ion and mobile form of Fe to document a pyrite dissolution, comparison of pyrite content and occurrence of new (secondary) minerals, mainly sulphates and Fe oxides. These minerals can play an important role in processes of potentially toxic element re-mobilization in tailing impoundment. The same may be applied for stabilization of toxic elements in solid phase in soil horizon and in accumulations related to organic matter.

All of these processes are also important to (trans)form acido-basic balance. Acido-basic reactions or neutralizing potentials of the tailing (top part) were carried out according to US EPA static test and verified by NCV

(Net Carbonate Values) test and also by the results of modal minerals (pyrite, calcite, goethite) accounts obtained from chemical analyses. Total chemical analyses of tailing impoundment and analyses of mobile – so-called “non-residual” part of selected, potentially risk elements (Fe, Al, As, Pb, Zn and Cu) extracted by 0.5 M HCl were used to evaluate the geochemical risk (Sutherland, 2002; Lintnerová et al., 2007).

It was found that pH values can change from site to site in vertical and also in horizontal directions. Moderately increasing acidity occurred mainly to dam-side area of the impoundment presented by more suitable conditions for air-oxygen diffusion in the tailing impoundment with the oxidation of pyrite grain, than in the mountain-side part. The results of net neutralization potential varied from –78 to +178 g CaCO_3 per 1 kg of sample and identification of less soluble carbonate (siderite, dolomite) documented complex cooperation of factors which control acido-base balance in this open system. It is important that no direct or simple correlation pH data with sulphates, organic carbon (TOC), carbonate carbon (TIC – inorganic C), Fe and other non-residual (more mobile) part of elements can be interpreted in the whole sample set. Significant correlation occurred between Fe and Cu. Both of these contents correlated negatively. Other elements (Al, Pb and As) correlated with sulphate ions positively, however content of mobile part is much lower than Fe.

Simple interpretable results occurred in the individually inspected probes where more than 3 samples were selected, analysed parameters can be interpreted with the probe depth. Two ratios – contrast (K) and concentration enrichment ratio (CER) were calculated from values of non-residual content of Fe, Al, Cu, Zn, Pb and As divided by common local/Smolník and the Slovak average values of element to express K resp. CER in the uppermost part – soil horizon. Only K ratios were calculated to express potential anthropogenic pollution of the tailing in geochemically anomalous (deposit) area. The ratios offer different view on classification of environmental risk (relative low according to K and relative high according to CER). It is important to interpret the results responsibly and correctly because of the right decision for the remediation project. Permeable wood waste cover and developed soil cannot prevent pyrite oxidation in the waste. Iron content and corresponding amount of secondary Fe oxides indicate potential increasing of active-surface area of the soils. Active surface area of minerals probably control geochemical reaction and bioavailability of element and can more exactly evaluate environmental risk. However for obtaining representative data more detail experimental study in this issue have to be done.