

Mineralogické a geochemické hodnotenie materiálu odkaliska Markušovce

MARIÁN PETRÁK¹, GABRIELA KUČEROVÁ², ROMAN TÓTH³, BRONISLAVA LALINSKÁ-VOLEKOVÁ², PETER ŠOTTNÍK¹, LUBOMÍR JURKOVIČ³, EDGAR HILLER³
a JAROSLAV VOZÁR⁴

¹Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

²Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

³Katedra geochemie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

⁴EL, s. r. o., Radlinského 17A, Spišská Nová Ves

*petrak@fns.uniba.sk

Mineralogical and geochemical evaluation of tailing impoundment material at Markušovce locality, Slovakia

Complex evaluation of the mine waste in tailing impoundments is necessary to be done according to requirements of EC and EP directives, defining mining waste disposal. Characterization of the waste, based on innovative geochemical and mineralogical methods, exactly defines the properties of tailings. Siderite-barite-sulphide ores mined at Rudňany deposit, were floated since 1963 and were deposited into tailing impoundment which holds 9,901.160 t of mining waste. The sediments of impoundments are composed of sand, silt and clay in variable ratios. The most common minerals present in the samples are siderite (34.6 % in average), quartz (13.3 wt.%), barite (9.4 wt.%), muscovite (5.3 wt.%), dolomite (2.1 wt.%), illite (5.3 wt.%) and kaolinite (2.6 wt.%). Content of sulphides is generally low; chalcopyrite and pyrite occur most commonly, tetrahedrite and arsenopyrite are rare. Content of sulphidic sulphur is 0.2 wt.% at average. All acidity generated by sulphides decomposition is neutralized by abundant carbonates and therefore the pH values of studied material are slightly alkaline. Contents of potentially toxic elements in sediments are relatively low (Cu 624.3 mg · kg⁻¹, Hg 118.19 mg · kg⁻¹, Sb 114.9 mg · kg⁻¹ and As 48.3 mg · kg⁻¹ at average) and are present mostly in the form of stable sulphides. The results from leaching procedures did not show significant amounts of extracted toxic elements leached from impoundment material.

Key words: tailing impoundment, complex evaluation, neutralization potential, sulphide oxidation, barite, Markušovce

Úvod

Z historického hľadiska je Slovensko známe vysokým počtom dobývaných rudných ložísk, ktoré v minulosti produkovali len relatívne malý objem ťažobných odpadov vo forme banských hald. Vďaka nástupu nových a účinnejších metód úpravy rúd (flotácia) došlo k masívnemu nárastu produkcie ťažobných odpadov a najmä flotačných kalov deponovaných na odkaliskách. Odkalisko predstavuje priestor pre trvalé alebo dočasné ukladanie prevažne hydraulicky deponovaného kalu. Slovenská republika sa zaviazala implementovať do svojej legislatívy smernicu Európskeho parlamentu a rady 2006/21/ES z 15. marca 2006 o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu, ktorou sa mení a dopĺňa smernica 2004/35/ES. V súvislosti s legislatívou a starostlivosťou o životné prostredie predstavuje komplexný audit odkalísk nosný predpoklad pri exaktnom hodnotení vplyvu odkalísk na kvalitu životného prostredia v zmysle zásad trvalo udržateľného rozvoja spoločnosti.

Posudzovanie rizík aktívnych a uzavretých odkalísk, ako aj ťažobných odpadov sústredených na banských haldách a odvaloch sa na Slovensku nerealizuje v komplexnej forme. Štúdium odkalísk predstavujú najmä špecifické prieskumy – geotechnický (napr. Masarovičová et al., 2004, 2007; Masarovičová a Slávik, 2010), geofyzikálny, alebo aplikované vedecké štúdie zamerané na identifikáciu minerálnych fáz pevných matrixov a chemického zloženia ukladaných materiálov zo spracovania rúd (Chovan et al., 2006; Majzlan et al., 2007; Klimko et al., 2011) a spalovania uhlia (Hiller et al., 2009), s prípadným prepočtom zásob odkaliska za účelom možného ďalšieho využitia odkaliskových materiálov.

Pre hodnotenie kvality deponovaných sedimentov v odkaliskách je nevyhnutné poznať nielen celkové obsahy prítomných látok v týchto ťažobných odpadoch, ale tiež definovať primárne a sekundárne vznikajúce minerálne fázy a formy viazania potenciálnych kontaminantov v pevných fázach a súčasne experimentálne stanoviť podiel rozpustnej a mobilizovateľnej frakcie potenciálne toxických

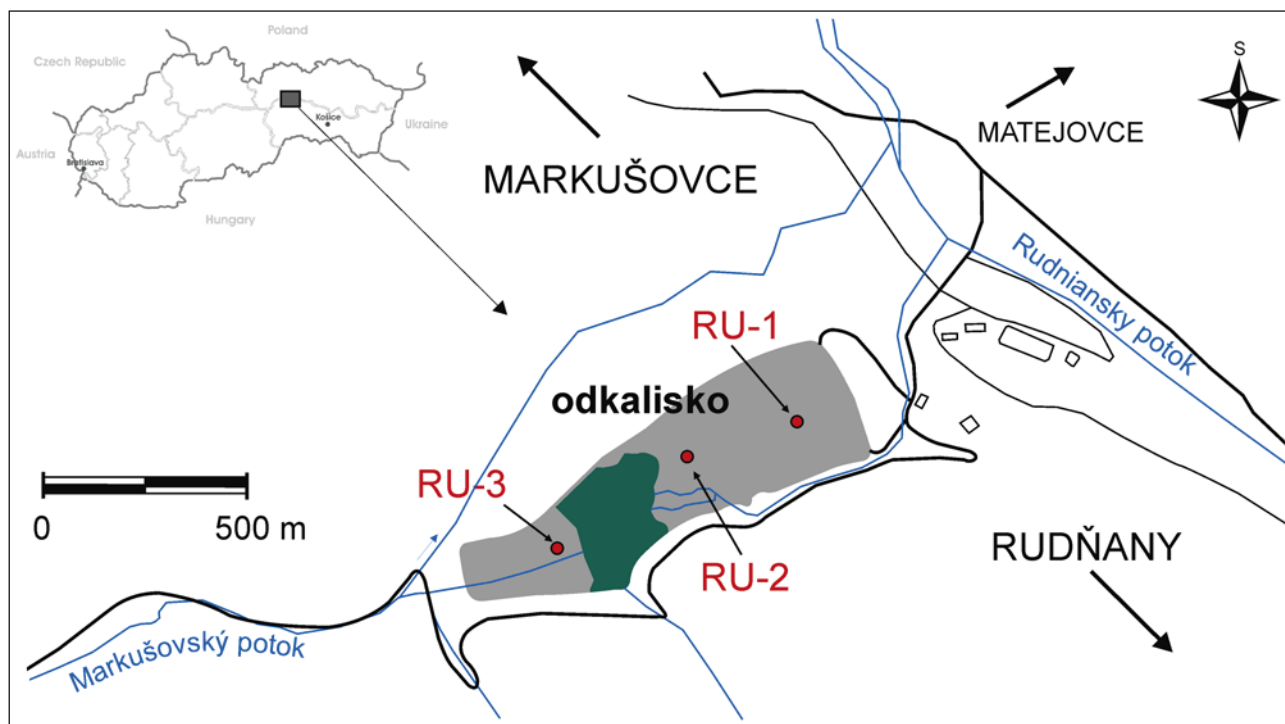
prvkov – PTP (Bird et al., 2003). Výsledky mineralogických a geochemických štúdií slúžia na pochopenie fyzikálno-chemických procesov fixácie, mobility a transportu kovov a následne umožňujú definovať potenciál uvoľňovania PTP do životného prostredia. Predkladaná štúdia reprezentuje výsledky podrobného výskumu na modelovom odkalisku Markušovce (Rudňany) získané v rámci projektu APVV-VMSP-P-0115-09 „Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín“, ktorého riešiteľom sú Ekologické laboratória EL, spol. s r. o., Spišská Nová Ves a Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave.

Ložiskovo-mineralogická charakteristika lokality Rudňany

Žily rudnianskeho rudného poľa predstavujú pravé hydrotermálne sideritovo-baritové žily s Cu, Hg sulfidmi. Hlavné dobývané rudnianske žily (Droždiak a Hrubá žila) sú nositeľmi typickej mineralizácie sideritovo-baritovo-sulfidického vývoja s charakteristickou pozdĺžnou aj priečnou zonálnosťou (Cambel et al., 1985). Vrchné časti rudných telies obsahujú baritovú mineralizáciu s premenlivým zastúpením sulfidov. Siderit je zastúpený minimálne, avšak smerom do hĺbky ho pribúda na úkor baritu a v strednej časti je už v úplnej prevahe (Hudáček et al., 1987). Sulfidy zastupuje najmä tetraedrit (schwazit), chalkopyrit, pyrit, vzácnejšie arzenopyrit a cinabarit. V spodných častiach žíl na úkor sideritu pribúda kremeň,

lokálne aj ankerit. Zo sulfidov smerom do hĺbky podstatne klesá zastúpenie tetraedritu, cinabarit už v spodných častiach žíl nie je prítomný. Úmerne s hĺbkou sa zvyšuje relatívne zastúpenie chalkopyritu a pyritu, vzácnejšie arzenopyritu a arzenidov Ni a Co. V prevahe je kremeň s fuchsitom, v podradnom zastúpení siderit s ankeritom (Grecula et al., 1995). Smerom do hĺbky možno pozorovať relatívne pribúdanie chalkopyritu v porovnaní s tetraedritom (Cambel et al., 1985). V tetraedrite postupne klesá obsah Hg a – naopak – stúpa obsah Sb, Fe a Zn. V siderite sa s hĺbkou zvyšuje obsah Mg, klesá obsah Fe (Cambel et al., 1985). Minerálnu výplň žíl tvorí kalcit, kremeň a ankerit a zo sulfidov prevláda chalkopyrit nad pyritom, tetraedritom, arzenopyritom a arzenidmi Ni a Co (Hudáček et al., 1987).

Prvé historické údaje o ťažbe v tejto lokalite pochádzajú z roku 1332, pričom väčší rozmach v ťažbe medených a strieborných rúd zaznamenalo rudnianske baníctvo koncom 18. a v prvej polovici 19. storočia. Po ťažbe medených a strieborných rúd sa začalo dobývanie železných sideritových rúd (1874), pričom popri hlavnej surovine sa zhodnocoval aj najhodnotnejší sprievodný minerál tetraedrit, z ktorého sa získavala ortuť (Cambel et al., 1985). Od roku 1960 – 1964 sa začali na ťažisku využívať nové rozdzružovacie procesy, a to magnetická separácia a flotácia, pričom sa získaval tetraedritový, baritový a sideritový koncentrát, čo reprezentuje nízky podiel uvedených minerálov v odkalisku. V roku 1992 sa ťažba sideritovej rudy skončila a dodnes sa z primárnych rúd ťaží len barit (Jančura et al., 2005).



Obr. 1. Schematická mapa odkaliska nachádzajúceho sa medzi Markušovcami a Rudňanami s lokalizáciou vrtov RU-1, RU-2 a RU-3 (tmavá farba v strede odkaliska reprezentuje vodnú plochu).

Fig. 1. Schematic map of the tailing impoundment located between Markušovce and Rudňany villages with the boreholes locations (dark colour in the middle of impoundment represents water surface).

Odkalisko Markušovce

Odkalisko Markušovce (obr. 1) sa nachádza pred vyústením doliny Markušovského potoka do doliny Rudnianskeho potoka. Celková dĺžka odkaliska je približne 1 085 m a šírka v rozmedzí 160 – 340 m. Plocha odkaliska je v súčasnosti 35 ha, hrúbka uložených materiálov je premenlivá, najväčšia je pri dolnej hrádzi 38 m, objem uloženého kalu predstavuje 9 901 160 t (Jančura et al., 2005). Odkalisko má zložitú vnútornú stavbu, danú odlišnou distribúciou zložiek a prítomných zrnitostných frakcií. Zloženie odkaliska je ovplyvnené vývojom technológií úpravy a ich účinnosti a zmenami v zložení ťažených rúd. V počiatočnej fáze v r. 1963 – 1970 nebola dostatočne zvládnutá technológia úpravy, preto boli relatívne bohaté baritové rudy expedované do úpravne závodu v Slovinkách a chudobnejšie boli spracované len magnetickou separáciou sideritu a flotáciou sulfidov. Od r. 1984 došlo k zdokonaleniu flotačného procesu a podstatnému zlepšeniu parametrov úpravy, hlavne pri BaSO_4 zložke. Centrálna časť odkaliska je reprezentovaná skôr jemnejším materiálom a nižším zastúpením baritu, okraj odkaliska hrubozrnnnejšími podielmi a relatívne vyšším zastúpením baritu. Smerom do hĺbky obsah baritu narastá (Jančura et al., 2005). Odkalisko Markušovce predstavuje aktívne odkalisko údolného charakteru, v súčasnosti klasifikované ako výhradné ložisko baritu (Jančura et al., 2005). Bilančná časť sa nachádza vo východnej časti odkaliska, v centrálnej časti sa vo forme suspenzie deponuje odpad zo spracovania baritového koncentráту. Na základe zrnitostného zloženia spadajú sedimenty odkaliska do frakcií v rozpätí od prachovitej hlíny, ílovej hlíny cez prachovitý a hlinitý piesok až po piesok: 21,34 % (0,00 – 0,02 mm), 19,26 % (0,02 – 0,071 mm), 5,39 % (0,071 – 0,090 mm), 23,42 % (0,090 – 0,160 mm), 27,92 % (0,160 – 0,500 mm), 1,81 % (0,500 – 1,000 mm), 0,86 % (+1,000 mm) (Šťastná et al., 1985; Jakabský et al., 2010).

Študované odkalisko patrí do mierne chladnej oblasti, s priemernou teplotou v mesiaci január -5 až -6 °C a v mesiaci júl 14 až 16 °C. Priemerná ročná teplota vzduchu je 4 až 6 °C a priemerné ročné úhrny zrážok sú 550 – 600 mm (Atlas krajiny Slovenskej republiky, 2002).

Materiál a metódy

V telese študovaného odkaliska boli realizované tri prieskumné vrty (RU-1, RU-2, RU-3, obr. 1), pričom ich lokalizácia bola vybraná na základe dostupných informácií o deponovaných sedimentoch a po konzultácii s pracovníkmi SABAR, s. r. o., tak, aby bolo možné odobrať sedimenty zodpovedajúce väčšine etáp ťažby.

Hlavné vzorky pre geochemický a mineralogický výskum predstavovali vybrané horizonty vrtného jadra z vrtu RU-1 s priemerom 160 mm. Vrt RU-1 bol lokalizovaný v ťaženej časti odkaliska (hĺbka 37,5 m), sedimenty odkaliska boli prevrtané až po podložnú izolačnú vrstvu ílov (obr. 2). Z každej vzorky sedimentu bola časť (cca 5 kg) vysušená a následne použitá na ďalšie laboratórne spracovanie. Druhá časť (cca 5 kg) bola uložená v chlade v pôvodnej

forme s prirodzenou vlhkosťou v PVC vreciach, z ktorých bol mechanicky vytlačený prebytočný vzduch, aby sa zabránilo oxidácii prítomných minerálov. Vzorky vysušené pri laboratórnej teplote (22 ± 2 °C) boli homogenizované a presitované na frakciu menšiu ako 1 mm. Za účelom stanovenia chemického zloženia vytekajúcich vôd z odkaliska boli akreditovaným postupom odobrané vzorky drenážnych vôd (10/2010) do štandardizovaných vzorkovníc, odbery realizovali akreditované laboratóriá EL, s. r. o., Spišská Nová Ves.

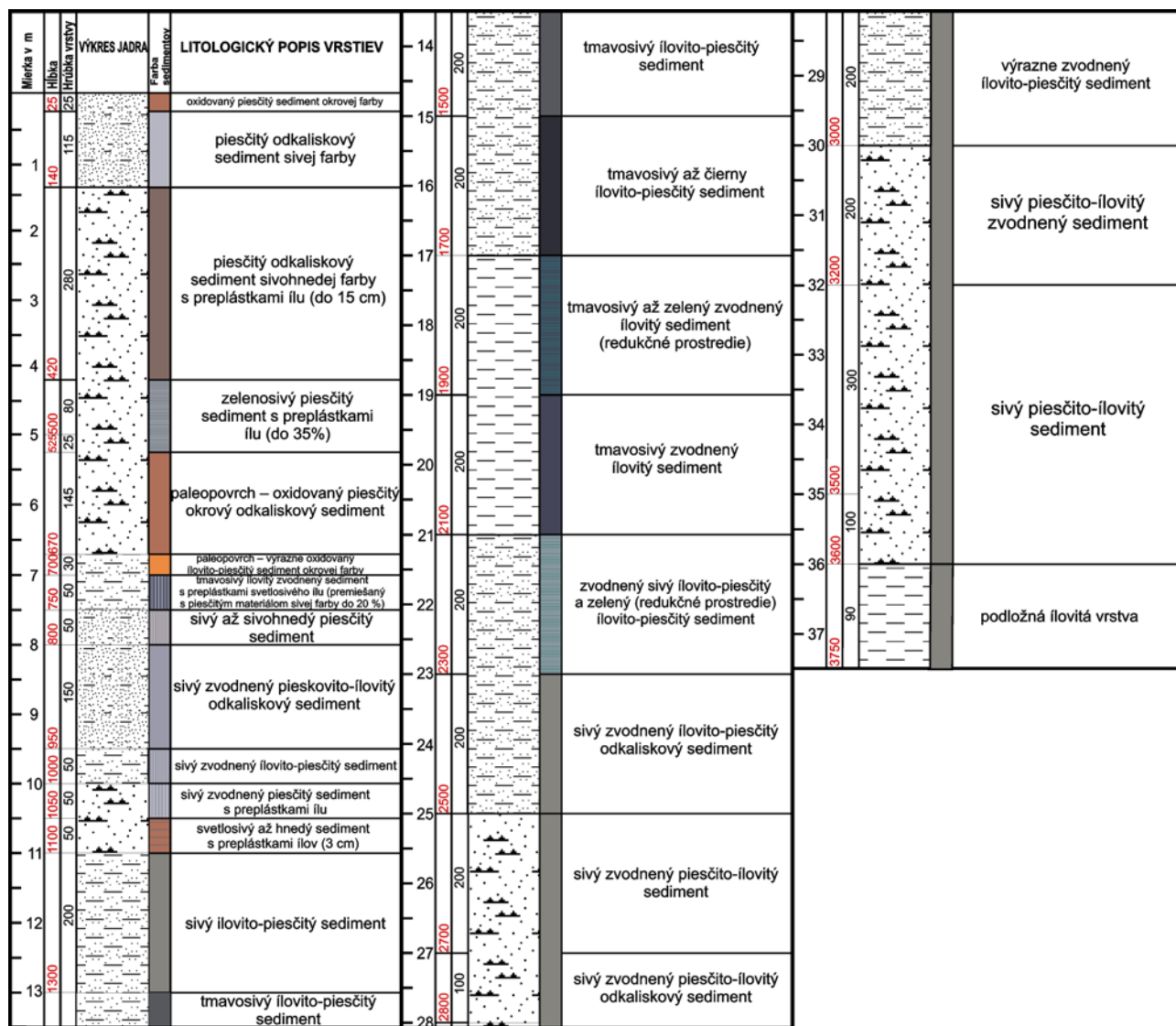
Hodnoty Eh a aktívneho a výmenného pH pevných vzoriek boli merané v zmesi 20 g vysušenej vzorky odkaliskového materiálu a 50 ml destilovanej vody, resp. 1M KCl (podľa Van Reeuwijka, 2002). Za účelom porovnania vhodnej metodiky merania pôdnej reakcie a redox potenciálu odkaliskových materiálov boli pH a oxidačno-redukčný potenciál (Eh) merané aj na pôvodných (nevysušených) vzorkách podľa rovnakej metodiky a taktiež metódou nasýtenej pôdnej pasty (podľa metodiky Richardsa, 1954). Nasýtená pôdna pasta bola získaná postupným pridávaním destilovanej vody do pôvodnej (nevysušenej) vzorky, až kým nevznikla riedka kašovitá zmes. Pomer vzorky a pridávanej destilovanej vody nie je v tejto metodike presne definovaný. Merná elektrická vodivosť (EC) bola stanovená vo výluhu s destilovanou vodou po odfiltrovaní kvapalnej fázy. Hodnoty pH, Eh a EC boli stanovované potenciometricky použitím kombinovaného pH metra WTW pH/cond 340i/SET.

Pre experimentálne zhodnotenie potenciálu vylúhovania vybraných PTP z antropogénneho sedimentu odkaliska bola použitá štandardizovaná nádobková (batch) extrakčná metóda (EN 12457, 2002). Extrakcia prebiehala pomocou laboratórneho multirotátora (30 ot./min.), ktorým bolo premiešavaných 5 g pevnej vzorky odkaliskového materiálu s 50 ml destilovanej vody po dobu 24 hodín. Následne bol vodný roztok oddelený od pevnej fázy centrifugáciou (3 000 ot./min.) a získaný vodný výluh bol prefiltrovaný (Pragopor 6, 0,4 μm). Vo výluhoch boli stanovené hodnoty pH, EC, Eh a teplota, následne boli vzorky stabilizované a analyzované. Koncentrácie vybraných stopových prvkov boli stanovené v akreditovaných laboratóriách EL, spol. s r. o., Spišská Nová Ves. Koncentrácie prvkov vo vodných výluhoch boli stanovené štandardnými analytickými metódami AES-ICP, HG-AAS, AAS-AMA.

Silikátová analýza na stanovenie základných oxidov v pevných vzorkách bola realizovaná v laboratóriách EL, spol. s r. o. (Spišská Nová Ves), celkový obsah vybraných makroprvkov (Ca, Na, Mg, Al, S, Fe) a stopových prvkov (Ba, Cu, As, Sb, Hg, Pb) vo vzorkách odkaliskových sedimentov bol stanovený v akreditovaných laboratóriách ACME Analytical Laboratories Ltd. Vancouver (Canada). Koncentrácie chemických prvkov boli stanovené štandardnými metódami AAS, AES-ICP a HG-AAS. Chemické analýzy drenážnych vôd boli realizované v akreditovaných laboratóriách EL, spol. s r. o. (Spišská Nová Ves) štandardnými analytickými metódami AES-ICP a HG-AAS, kde boli stanovené koncentrácie hlavných iónov a vybraných potenciálne toxických prvkov (Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, As, Sb, Hg, Ba).

Procesy oxidácie sulfidov spojené s uvoľňovaním ťažkých kovov a kontaminantov do drenážnych vôd odkaliska je možné identifikovať prostredníctvom tzv. statických testov, pri ktorých sa stanovuje neutralizačný potenciál materiálu odkaliska ako dôležitý ukazovateľ na zistenie vývoja možnej tvorby kyslých produktov. Tento druh statických testov bol vyvinutý na hodnotenie uhoľných baní, neskôr modifikovaný a široko využívaný na hodnotenie sulfidických odpadov (Sobek et al., 1978; Lapakko, 1993; Miller et al., 1997; Jennings et al., 2000 a i.). Podrobné metodické postupy na stanovenie hodnôt acidifikačného a neutralizačného potenciálu predstavujú materiály US EPA (1994) a štúdie zamerané na podobnú problematiku (Sherlock et al., 1995; Wong et al., 1998 a i.). V predkladanej štúdii bola využitá klasická metodika (Sobek et al., 1978) a metóda zohľadňujúca vysoký obsah sideritu vo vzorke (Skousen et al., 1997).

Acidifikačný potenciál materiálu odkaliska bol numericky vypočítaný z dvoch údajov: maximálnej tvorby kyslosti – AP_{tot} (Acid Production) a neutralizačného potenciálu – NP (Neutralization Potential). Hodnotu maximálnej tvorby kyslosti získame súčinom percentuálneho zastúpenia celkového obsahu síry a koeficientu (koeficient je odvodený z látkového množstva a stechiometrie neutralizačnej reakcie kyseliny sírovej s uhličitanom vápenatým: $AP = 31,25 \times \% S_{tot}$). Hodnota neutralizačného potenciálu informuje o množstve neutralizačných látok v študovanej vzorke materiálu a stanovuje sa napr. titračne. Čistý neutralizačný potenciál – NPP (Net Neutralization Potential) sa numericky vypočíta podľa vzťahu: $NPP = NP - AP$ ($kg \cdot t^{-1} CaCO_3$). Na doplnenie statických testov bola využitá metodika podľa Millera et al. (1997). Reakcia vzorky s 15 % peroxidom vodíka generuje kyslosť z oxidácie sulfidov, ktorá je prirodzene neutralizovaná prítomnými karbonátmi.



Obr. 2. Profil vrtu RU-1 s litologickým opisom vrstiev v odkalisku Markušovce.

Fig. 2. The section of the borehole RU-1 with lithological layers description at tailing impoundment site Markušovce.

Na účely mineralogického výskumu bolo detailne študovaných 28 hĺbkových horizontov z vrtu RU-1, ktoré reprezentujú celý profil odkaliskových sedimentov. Vzorky odkaliskových sedimentov boli homogenizované mletím s 0,25 g Al_2O_3 (vnútorný štandard) na výslednú frakciu 20 μm (McCrone Micronizing Mill). Z každého z odobraných horizontov bola vyhotovená kvantitatívna rtg. difrakčná analýza prístrojom Bruker Advance D8 za použitia $\text{CuK}\alpha$ žiarenia (VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK). Kvantitatívne zastúpenie hlavných minerálnych fáz v rtg. difrakčnom zázname bolo stanovené na základe Rietveldovho spresňovania v programe Topas.

Na mikroskopické štúdium deponovaných sedimentov boli vyhotovené leštené výbrusy z ťažkej frakcie vzoriek. Ťažká frakcia sa získala šľichovaním vzoriek vo vode (10 kg vzorky) a separáciou ľahkej a ťažkej frakcie šľichov v bromoforme. Leštené výbrusy boli študované polarizačným mikroskopom v prechádzajúcom a odrazenom svetle (mikroskop Leica, laboratórium VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK) pri zväčšení od 10 do 50-krát. Pomerné zastúpenie oxidov a jednotlivých sulfidov v ťažkej frakcii bolo určené na základe zrátavania štatisticky významného počtu zrn sledovaných minerálnych fáz vo výbrusoch.

Elektrónová mikroanalýza jednotlivých minerálnych fáz bola vykonaná na prístroji Cameca SX 100 metódou WDS pri urýchľovacom napätí 15 kV, prúde 20 nA a priemere lúča 1 – 5 μm (ŠGÚDŠ, Bratislava). Použité štandardy: Si $\text{K}\alpha$ – SiO_2 ; Al $\text{K}\alpha$ – ortoklas; Pb $\text{M}\alpha$ – PbS; S $\text{K}\alpha$ – CuFeS_2 ; Fe $\text{K}\alpha$ – CuFeS_2 ; Sb $\text{L}\beta$ – Sb_2S_3 ; As $\text{K}\beta$ – FeAsS ; Co $\text{K}\alpha$ – Co; Ni $\text{K}\alpha$ – Ni; Cu $\text{K}\alpha$ – CuFeS_2 ; Zn $\text{K}\alpha$ – ZnS; Mn $\text{K}\alpha$ – rodonit; Ca $\text{K}\alpha$ – wollastonit; P $\text{K}\alpha$ – apatit; Sn $\text{K}\alpha$ – Sn, Hg $\text{K}\alpha$ – HgS. Doba merania bola pre väčšinu prvkov, okrem As (30 s) a Pb (40 s) 20 s.

Výsledky a diskusia

Charakteristika vzoriek a chemické zloženie odkaliskových sedimentov

Vzorky vrtného jadra RU-1 predstavuje piesčito-ílovitý materiál s rôzne intenzívnymi prejavmi zvetrávania.

Oxidáciou je postihnutá povrchová vrstva odkaliskového sedimentu s mocnosťou 25 cm, tiež boli identifikované paleopovrchy v hĺbke 5,25 až 7 m, ktoré naznačujú dlhšie prerušenie v deponovaní odkaliskového kalu na toto miesto v minulosti. V hĺbkových horizontoch 17 – 19 m a 21 – 23 m mal materiál odkaliska bezprostredne po odvrtaní zelenú farbu, čo naznačuje redukčné prostredie v týchto častiach profilu odkaliska.

Výnosy z vrtného jadra, ako aj ručne kopané sondy pri prvotnej rekognoskácii odkaliska (11/2009) poukázali na rozdiely v zrnitosti materiálu, odrážajúce fázy sedimentácie flotačných kalov, ktoré sa prejavujú v rozdielnej priepustnosti materiálu, ako aj v odlišnej intenzite oxidácie prítomných minerálov. Vo všeobecnosti pre študované vzorky platí, že sekundárne oxidy sú prítomné v piesčitých horizontoch, naopak, v ílovitých horizontoch je ich prítomnosť ojedinelá.

Chemické zloženie jednotlivých vrstiev deponovaných sedimentov je uvedené v tab. 1, priemerné zloženie je nasledovné: SiO_2 (30,7 %), Fe_2O_3 (28,6 %), Al_2O_3 (5,3 %), MgO (2,8 %), CaO (1,9 %), K_2O (1,4 %), MnO (1,3 %), TiO_2 (0,4 %), Ba (6,34 %), S_{tot} (3,8 %) a S_{sulf} (0,2 %).

Stanovené celkové obsahy sledovaných prvkov v 13 hĺbkových horizontoch odkaliska dokumentujú vertikálne rozdiely v obsahoch kovov a metaloidov. Koncentrácie Ba (vo forme BaSO_4) sa zvyšujú úmerne s hĺbkou (obr. 3a). Tento trend je spôsobený vysokým obsahom BaSO_4 vo vrchných polohách ťažených žíl a zároveň aj faktom, že barit sa vtedajšími technológiami nezískaval. Podobný trend možno sledovať aj pri prvkoch Sb, Hg, Cu, As (obr. 3b). Z koncentrácií PTP (tab. 2), ktoré môžu predstavovať riziko znečistenia pre okolité zložky životného prostredia, boli zistené zvýšené hodnoty hlavne pre Cu ($624,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ priemerne), Hg ($118,19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), Mn ($13\,108,46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), Sb ($114,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) a As ($48,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), ktoré sú typické pre deponované flotačné kaly z úpravy nerastných surovín. Celkové obsahy As a Sb nedosahujú extrémne hodnoty ako v prípade odkalísk na antimonitových ložiskách, napr. Poproč: As – $4\,697 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Sb – $15\,831 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Čučma: As – $5\,863 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Sb – $11\,736 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Chovan et al., 2010).

Tab. 1
Zastúpenie oxidov (hm. %) v odkaliskovom sedimente vo vrte RU-1
Dominant oxide abundance (in wt.%) in tailing sediment of borehole RU-1

Hĺbka (m)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO hm. %	TiO_2	MnO	N_2O	K_2O	P_2O_5
0,3 – 0,7	38,21	6,12	28,75	1,04	2,29	0,53	1,33	0,38	2,25	0,09
1,4 – 2,1	33,73	6,05	28,21	1,14	2,87	0,49	1,30	0,29	1,71	0,07
2,8 – 3,5	35,3	5,66	26,15	1,52	2,91	0,50	1,21	0,27	1,51	0,08
4,2 – 4,9	40,22	7,47	19,89	4,65	3,3	0,78	0,87	0,41	1,89	0,1
5,6 – 6,3	37,53	6,03	25,53	1,39	2,74	0,50	1,14	0,25	1,62	0,07
7,0 – 8,0	29,63	6,58	30,85	1,27	2,8	0,52	1,42	0,21	1,79	0,07
10,0 – 11,0	31,56	5,12	30,64	1,05	2,94	0,45	1,41	0,19	1,42	0,05
13,0 – 15,0	28,68	5,15	29,82	1,48	2,78	0,41	1,36	0,16	1,37	0,06
17,0 – 19,0	26,55	5,1	29,73	3,84	2,89	0,40	1,36	0,18	1,43	0,05
21,0 – 23,0	26,61	3,91	28,14	2,1	2,62	0,33	1,30	0,18	1	<0,05
25,0 – 27,0	26,09	4,11	29,05	1,83	2,89	0,33	1,34	0,2	1,01	<0,05
28,0 – 30,0	23,07	3,36	32,39	1,86	3	0,26	1,45	0,18	0,83	<0,05
32,0 – 35,0	21,37	3,6	33,1	1,52	2,94	0,25	1,50	0,16	0,9	<0,05

Tab. 2

Celkové koncentrácie sledovaných potenciálne toxických prvkov ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) a Ba, $S_{\text{celk.}}$, $S_{\text{sulf.}}$ a SO_4^{2-} (hm. %) v sedimente odkaliska vo vrte RU-1 v lokalite Markušovce
 Total concentrations of selected potentially toxic elements ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) and Ba, $S_{\text{tot.}}$, $S_{\text{sulf.}}$ and SO_4^{2-} anion (in wt.%) in tailing sediment of borehole RU-1 at locality Markušovce

Hĺbka (m)	As $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Sb $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Hg $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cu $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Mn $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Ba hm. %	$S_{\text{tot.}}$ hm. %	$S_{\text{sulf.}}$ hm. %	SO_4 hm. %
0,3 – 0,7	32,36	62,71	35,1	359	6 837	4,32	2,64	0,17	1,24
1,4 – 2,1	40,92	108,08	46,22	384	10 331	4,22	2,57	0,16	1,18
2,8 – 3,5	38,03	93,35	40,79	406	9 883	4,75	2,9	0,16	1,32
4,2 – 4,9	39,33	84,95	43,43	771	8 982	2,55	1,65	0,23	0,88
5,6 – 6,3	27,73	104,76	66,59	498	10 322	4,39	2,66	0,12	1,18
7,0 – 8,0	32,53	91,63	116,47	437	11 315	4,86	2,87	0,15	1,3
10,0 – 11,0	25,23	100,25	98,06	464	n. a.	4,67	2,82	0,13	1,26
13,0 – 15,0	48,52	121,75	179,14	501	n. a.	6,16	3,71	0,17	1,66
17,0 – 19,0	126,18	101,64	174,33	413	9 877	6,61	4,47	0,36	2,15
21,0 – 23,0	68,57	117,56	149,74	577	n. a.	9,26	5,61	0,16	2,4
25,0 – 27,0	48,23	113,21	111,61	710	n. a.	9,92	5,86	0,17	2,54
28,0 – 30,0	44,9	180,21	275,55	1 196	n. a.	9,04	5,42	0,22	2,39
32,0 – 35,0	79,01	186,39	355,36	1 164	11 719	10,32	6,16	0,21	2,67

n. a. – nie je analyzované/non-analysed

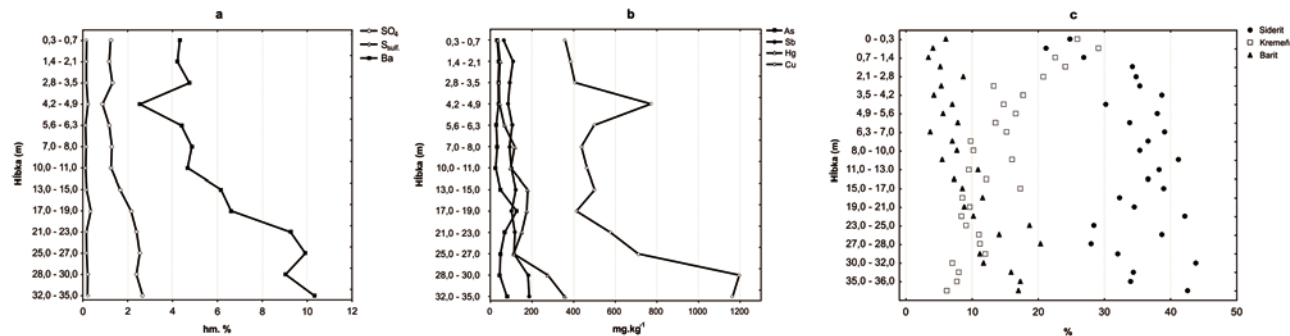
Meraním pôdnej reakcie (pH) na všetkých odobraných vzorkách bol zistený alkalický charakter odkaliskového sedimentu, pričom aktívne a výmenné pH merané na suchých vzorkách odkaliskového materiálu dosiahlo priemerné hodnoty 8,85, resp. 9,15. Meraním pH na pôvodných mokrych vzorkách boli namerané podobné hodnoty (8,99, resp. 9,26) ako pri vysušených vzorkách, priemerné hodnoty pH odkaliskového materiálu merané v nasýtenej pôdnej paste boli nižšie (~7,58).

Hodnoty Eh merané metódou nasýtenej pôdnej pasty (podľa Richardsa, 1954), klesali od vrchných horizontov (428 mV) do hĺbky cca 11 – 13 m po hodnotu 97 mV. K zmene oxidačno-redukčných podmienok dochádza v hĺbke 13 – 15 m (–79 mV). Hodnoty Eh od tejto hĺbky po najspodnejší horizont (–100 mV) klesali. Hodnoty Eh merané na vysušených vzorkách (podľa Van Reeuijka, 2002) boli kladné od vrchného horizontu (410 mV) až po najspodnejší horizont (318 mV). Z experimentálneho merania pH a Eh odkaliskového sedimentu rôznymi metódami vyplynulo, že z metodického hľadiska je tieto

hodnoty vhodnejšie merať metódou nasýtenej pôdnej pasty. Pri tejto metóde sa používajú pôvodné nevysušené vzorky, pričom nedochádza k výrazným zmenám oxidačno-redukčných vlastností materiálu ako pri sušení, sitovaní a homogenizácii. Preto táto metóda čiastočne zachováva reálne vlastnosti vzorky ako v prírodných podmienkach. Hodnoty elektrickej vodivosti (EC) materiálu smerom do hĺbky mierne klesajú (vrchné horizonty $47,5 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$), čo môže byť spôsobené vylúhovaním rozpustných solí v hlbších častiach odkaliska ($20,2 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$).

Zloženie vôd vytekajúcich z odkaliska

Priemerné stanovené koncentrácie hlavných iónov vo vodách vytekajúcich z odkaliska boli nasledujúce: Ca ($124,6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), Fe ($0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), Mg ($66 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), K ($7,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), Mn ($0,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), pričom uvedené obsahy sledovaných stopových prvkov neprekročili limitné hodnoty pre povrchové vody stanovené Nariadením vlády SR (NV SR) 269/2010. Prekročené boli len priemerné hodnoty



Obr. 3. Vertikálna distribúcia. a – SO_4^{2-} , Ba, sulfidickej síry (v hm. %); b – celkových koncentrácií As, Sb, Hg, Cu (v $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); c – vybraných minerálnych fáz v profile vrtu RU-1 (v %).

Fig. 3. Vertical distribution of a – SO_4^{2-} , Ba, sulphidic sulphur (in wt.%); b – total concentrations of As, Sb, Hg, Cu (in $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); c – selected mineral phases in section of RU-1 borehole (in %).

Tab. 3

Základné parametre a chemické zloženie vôd vytekajúcich z odkaliska Markušovce (RUV 1, 2) a povrchovej vody (RUV 3)
Basic parameters and chemical composition of drainage waters from Markušovce impoundment (RUV 1, 2) and surface water (RUV 3)

Vzorka Miesto odberu	pH	EC mS·m ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg · l ⁻¹	Fe mg · l ⁻¹	Ca mg · l ⁻¹	Cu μg · l ⁻¹	Zn μg · l ⁻¹	Pb μg · l ⁻¹	As μg · l ⁻¹	Sb μg · l ⁻¹	Hg μg · l ⁻¹	Ba μg · l ⁻¹
RUV 1												
Výtok pri úpravni	7,52	131	559	0,31	149	<5	12	<10	6	15	0,2	17
RUV 2												
Výtok z bývalej ČOV	7,9	86,1	244	0,1	114	7	5	<10	5	43	0,3	54
RUV 3												
Tok pod areálom	7,96	80,9	224	0,05	111	<5	<5	<10	7	30	0,2	40

síranov (342 mg · l⁻¹) a Ca²⁺ (124,6 mg · l⁻¹). Koncentrácia Sb dosiahla 29,3 μg · l⁻¹, avšak limitná hodnota pre tento ukazovateľ nie je v NV SR 269/2010 definovaná. Hodnota pH dosiahla priemerne 7,65 a vodivosť 97,8 mS · m⁻¹. Získané chemické analýzy vôd (tab. 3) korešpondujú s dlhodobým monitoringom vôd vytekajúcich z odkaliska (Bajtoš a Záhorová, 2009). Ak odkaliskový sediment obsahuje nízky podiel sulfidov a vysoký podiel karbonátov, vody vytekajúce z odkaliska môžu mať neutrálne pH, ale stále môžu obsahovať zvýšené obsahy ťažkých kovov a síranov. Takýto typ vôd je opisovaný ako neutrálne banské výtoky (Neutral Mine Drainage; Pettit et al., 1999).

Obsahy potenciálne toxických prvkov v okrových zrazeninách precipitujúcich z drenážnych vôd odkalísk môžu indikovať mieru ich odnosu z telesa odkaliska. Stanovené koncentrácie sledovaných stopových prvkov (As, Sb, Cu) vo vzorkách Fe okrov z lokality Markušovce dosahovali rádoovo nižšie hodnoty (As_{max.} 1 187 mg · kg⁻¹, Sb_{max.} 108 mg · kg⁻¹, Cu_{max.} 131 mg · kg⁻¹) ako v prípade Fe okrov vznikajúcich v súvislosti s odkaliskami v iných slovenských lokalitách (odkalisko Pezinok: As_{max.} 133 540 mg · kg⁻¹, Sb_{max.} 35 269 mg · kg⁻¹; Dúbrava: As_{max.} 13 256 mg · kg⁻¹, Sb_{max.} 3 963 mg · kg⁻¹, Cu_{max.} 365 mg · kg⁻¹) (Majzlan et al., 2007; Lalinská et al., 2009; Hiller et al.,

2012), čo poukazuje na chemickú stabilitu študovaného odkaliska.

Extrakcia odkaliskového sedimentu

Stanovenie ľahko mobilizovateľných vodorozpustných foriem sledovaných toxických prvkov bolo realizované použitím jednoduchých extrakčných experimentov s destilovanou vodou podľa európskej normy (EN) 12457 (2002). Hodnoty extrahovaných podielov študovaných stopových prvkov zobrazuje tab. 4. Z pevných fáz odkaliskového sedimentu boli do vodného výluhu uvoľnené iba relatívne nízke množstvá prvkov (obr. 4), menej ako 1 mg · kg⁻¹ pri As, Sb, Cu. Koncentrácie Hg vo výluhu presiahli 1 mg · kg⁻¹ len v horizonte 17,0 – 19,0 m a Fe v horizonte 4,2 – 4,9 m (tab. 4). Mierne zvýšený obsah extrahovateľnej Hg v horizonte 17,0 – 19,0 m môže súvisieť s redukčnými podmienkami pozorovanými pri odbere vzorky (nevhodnými pre precipitáciu sekundárnych fáz schopných imobilizovať tento prvok). Vo vodných výluhoch boli stanovené nízke priemerné koncentrácie As, Sb, Cu, Fe a Mn, ktoré neprekračujú odporúčané koncentrácie daných prvkov podľa NV 269/2010 Z. z. pre povrchové vody. V prípade interpretácie výsledkov získaných extrakciou

Tab. 4

Uvoľnené podiely sledovaných prvkov a síranových aniónov (SO₄²⁻) (mg · kg⁻¹) zo sedimentu odkaliska Markušovce po extrakcii s destilovanou H₂O
Leached portions of observed elements and sulphate anion (SO₄²⁻) (in mg · kg⁻¹) from tailing sediment of Markušovce
after extraction with distilled water

Hĺbka (m)	As mg · kg ⁻¹	Sb mg · kg ⁻¹	Hg mg · kg ⁻¹	Cu mg · kg ⁻¹	Mn mg · kg ⁻¹	Fe mg · kg ⁻¹	Ba mg · kg ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg · kg ⁻¹
0 – 0,3	0,005	0,051	0,0005	0,025	0,035	0,244	1,02	290
0,3 – 0,7	0,005	0,061	0,0005	0,038	0,178	0,3	0,749	454
1,4 – 2,1	0,012	0,734	0,0005	0,038	3,937	0,581	0,708	462
2,1 – 2,8	0,007	0,535	0,001	0,025	3,503	0,897	0,775	498
2,8 – 3,5	0,005	0,698	0,004	0,043	1,932	0,234	0,663	565
4,2 – 4,9	0,053	0,918	0,0005	0,068	2,254	1,392	0,571	900
5,6 – 6,3	0,206	2,213	0,001	0,081	1,626	2,958	1,106	355
7,0 – 8,0	0,012	0,29	0,0132	0,038	2,014	0,387	0,571	916
8,0 – 10,0	0,035	0,683	0,0918	0,051	1,677	0,346	0,535	1 091
11,0 – 13,0	0,005	0,066	0,0012	0,025	2,193	0,239	0,489	1 262
17,0 – 19,0	0,03	0,545	1,1811	0,168	2,187	0,453	0,3	13 443
19,0 – 21,0	0,007	0,219	0,0693	0,025	3,835	0,29	0,341	2 515
23,0 – 25,0	0,007	0,168	0,002	0,051	2,978	0,372	0,555	1 019
27,0 – 28,0	0,02	0,244	0,002	0,061	2,157	0,367	0,489	1 156
32,0 – 35,0	0,01	0,469	0,0255	0,086	1,973	0,229	1,361	292
35,0 – 36,0	0,01	0,387	0,0045	0,051	1,244	0,229	1,341	297

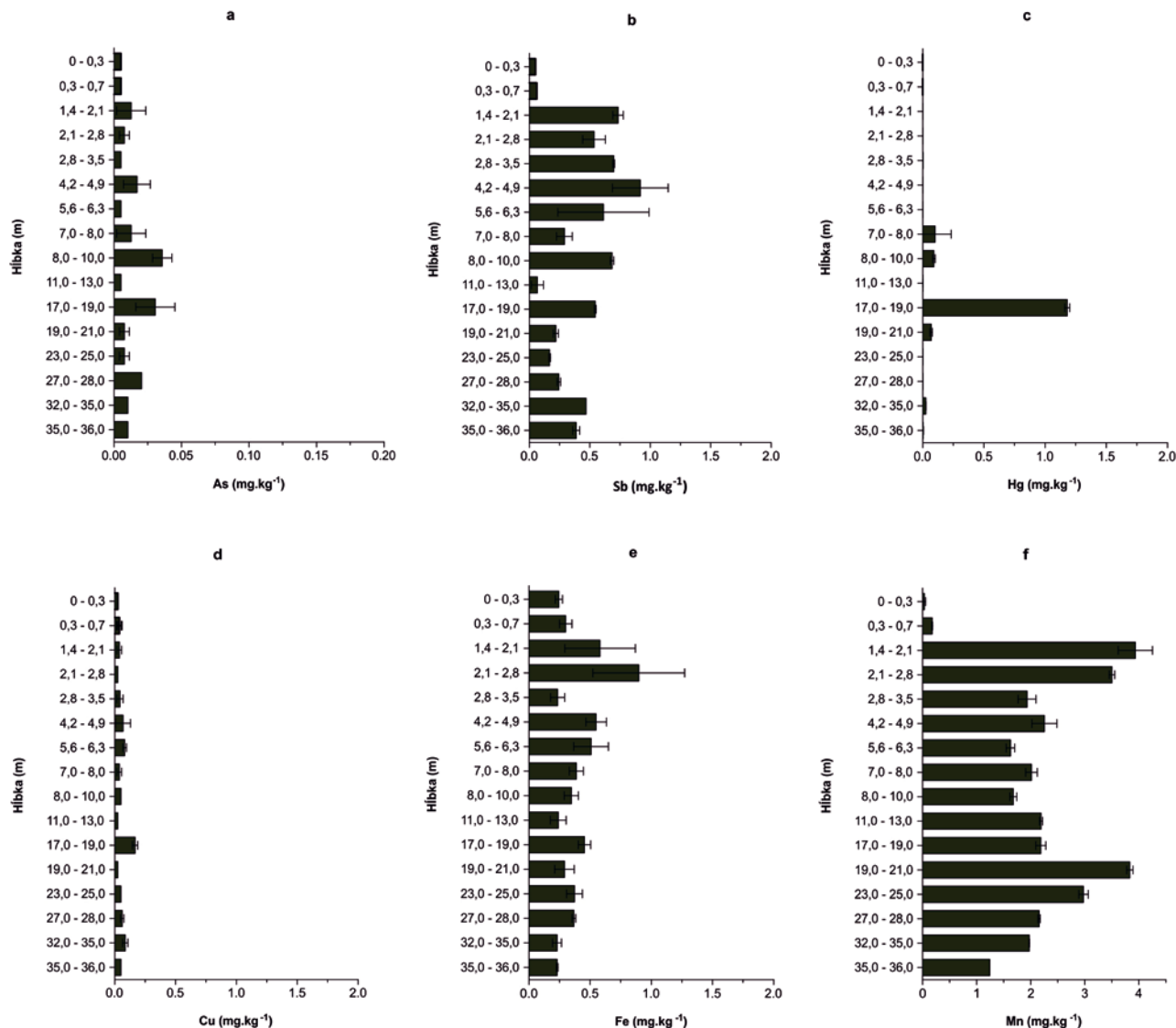
podľa EN 124 57 (2002) nie je možné študovaný odkaliskový sediment hodnotiť ako nebezpečný, keďže pri žiadnom z hodnotených prvkov (As, Sb, Hg, Cu, Ba) neboli podľa platnej európskej legislatívy (2003/33/ES) prekročené limitné hodnoty, zaraďujúce odkaliskový materiál medzi nebezpečný odpad (podľa Van Gervena et al., 2005).

Heterogenita chemického a minerálneho zloženia odkaliskového materiálu v telese odkaliska Markušovce odráža variabilitu zloženia spracovávaných rúd a rôznou účinnosť flotačnej úpravy rúd v jednotlivých etapách banskej činnosti (Jančura et al., 2005). Vo výsledkoch z extrakčných experimentov nie sú pozorované výrazné rozdiely v miere vylúhovania sledovaných prvkov z rôznych hĺbkových horizontov. Pri vzorkách z niektorých horizontov (1,4 – 2,1 m; 4,2 – 4,9 m; 8,0 – 10,0 m; 17,0 – 19,0 m) však

dochádza k vylúhovaniu sledovaných prvkov vo väčšej miere, čo súvisí s rozdielnym chemickým a minerálnym zložením odkaliskového sedimentu v danom hĺbkovom horizonte.

Neutralizačný a acidifikačný potenciál odkaliskových sedimentov

Výsledky statických testov vo vybraných vzorkách odkaliskových sedimentov (11 vzoriek) prehľadne zobrazuje tab. 5. Acidifikačný potenciál (AP) bol stanovený na základe celkovej koncentrácie síry (White et al., 1999) a taktiež z obsahu sulfidickej síry, pričom pri týchto vzorkách bol určený aj čistý neutralizačný potenciál (NNP). Vzorky sedimentov odkaliska Markušovce obsahovali od 0,38 do 0,75 %



Obr. 4. Vertikálna distribúcia extrahovaných podielov **a** – As, **b** – Sb, **c** – Hg, **d** – Cu, **e** – Fe, **f** – Mn vo vzorkách z vrtu RU-1 odkaliska Markušovce.

Fig. 4. Vertical distribution of extracted portions of **a** – As, **b** – Sb, **c** – Hg, **d** – Cu, **e** – Fe, **f** – Mn from the samples of borehole RU-1, situated at Markušovce locality.

Tab. 5

Základné charakteristiky a parametre na stanovenie acidifikačného a neutralizačného potenciálu sedimentu odkaliska
Basic characteristics and parameters for acidification and neutralization potential determination of tailing sediment

Hĺbka (m)	AP tot.	AP sulf.	NP	NNP	NP/AP tot.	NP/AP sulf.	NP	NNP	NP/AP tot.	NP/AP sulf.
Sobek et al. (1978)						Skousen et al. (1997)				
0 – 0,3	11,9	–	73,6	61,7	5,2	–	54,2	–	4,6	–
1,4 – 2,1	11,9	5	71,7	59,8	5	14,3	44,3	39,3	3,7	8,9
2,8 – 3,5	12,5	5	306,5	294	23,5	61,3	203	198	16,2	40,6
5,6 – 6,3	11,9	3,8	318,8	306,9	25,8	85	239,8	236	20,2	63,9
8,0 – 10,0	13,1	4,1	333,8	320,7	24,4	82,2	204,3	200,3	15,6	50,3
17,0 – 19,0	23,4	11,3	344,7	321,2	13,7	30,6	256,1	244,9	10,9	22,8
23,0 – 25,0	13,4	5,3	314,7	301,3	22,4	59,2	188	182,7	14	35,4
27,0 – 28,0	15,9	6,9	67,4	51,5	3,2	9,8	45,9	39	2,9	6,7
32,0 – 35,0	13,4	6,6	64	50,6	3,8	9,8	47,1	40,5	3,5	7,2

$S_{\text{tot.}}$ – celková koncentrácia síry, $S_{\text{sulf.}}$ – síra sulfidická, AP – hodnota acidifikačného potenciálu (kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$), NP – hodnota neutralizačného potenciálu (kg CaCO_3/t), NNP – hodnota čistého neutralizačného potenciálu (kg CaCO_3/t), koeficient NP/AP

$S_{\text{tot.}}$ – total concentration of sulphur, $S_{\text{sulp.}}$ – sulphidic sulphur concentration, AP – total acidity production (in kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$), NP – value of neutralization potential (in kg CaCO_3/t), NNP – net neutralization potential (in kg CaCO_3/t , ratio NP/AP)

celkovej síry, pričom obsah sulfidickej síry predstavoval 0,12 – 0,36 % z $S_{\text{tot.}}$. Zistený obsah sulfidickej síry v odkaliskovom sedimente možno označiť ako nízky. Uvedený fakt zodpovedá situácii aj v iných odkaliskách na Slovensku vzniknutých pri ťažbe sulfidických rúd, ktoré obsahujú do 10 % sulfidov a sú označované ako nízkosulfidické (Lintnerová a Majerčík, 2005).

Modifikovaná metóda stanovenia NP (Skousen et al., 1997) s korekciou na siderit (podľa Sobeka et al., 1978) bola využitá na determináciu hodnôt NP a NNP z dôvodu vysokého percentuálneho zastúpenia sideritu vo vzorkách vrtu RU-1, ktorý v priemere dosiahol až 34,55 % zo všetkých identifikovaných fáz nerudných minerálov. Výsledky stanovené na základe metodiky Sobeka et al. (1978), štandardne používanej pri hodnotení sulfidických odpadov, dosiahli hodnoty NNP ~60 kg CaCO_3/t materiálu odkaliska vo vrchných oxidovaných horizontoch odkaliska (tab. 5). V spodnejších častiach dosiahli hodnoty NNP ~300 kg CaCO_3/t materiálu. Výsledky statických testov závisia od obsahu sulfidickej síry obsiahnutej v materiáli odkaliska. Čím je hodnota sulfidickej síry vyššia, tým je acidifikačný potenciál vyšší a čistý neutralizačný potenciál nižší. Hodnoty NNP môžu byť kladné, ako aj záporné. Hodnoty NNP nižšie ako –20 (kg CaCO_3/t) dokumentujú tvorbu kyslosti (Lapakko, 1993). Ak sú hodnoty vyššie ako +20 (kg CaCO_3/t), materiál nie je schopný tvoriť kyslosť. Pre rozsah hodnôt NNP –20 až +20 (kg CaCO_3/t) je ťažké priamo určiť, do akej miery materiál bude, resp. nebude tvoriť kyslosť. Obsah CaCO_3 v predmetnom odkaliskovom sedimente je v rozmedzí od 2,1 do 8,0 % (Šťastná et al., 1985). Hodnoty sú v súlade s obsahom CaO z celkových chemických analýz flotačných kalov. Podľa výsledkov získaných metodikou redukcie na siderit (Skousen et al., 1997) sú hodnoty NNP nižšie ako v prípade použitia metódy Sobeka et al. (1978). Vo vrchných zoxidovaných horizontoch boli stanovené najnižšie hodnoty NNP ~50 kg CaCO_3/t materiálu. V nižších

horizontoch dosiahli hodnoty NNP > 200 kg CaCO_3/t materiálu. Z výsledkov doplnujúceho testu schopnosti odkaliskového kalu tvoriť aktívnu kyslosť bolo zistené, že flotačný kal aktívnu kyslosť nevytvára. Dokumentujú to stanovené hodnoty pH po reakcii v rozsahu 6,0 – 9,6. Z uvedeného vyplýva, že obsah sulfidov je nízky a vytvorená acidita je neutralizovaná prítomnými karbonátmi, a teda nedochádza k aktívnej tvorbe kyslosti. Výsledky statických experimentov na stanovenie NP, NNP a AP vo vybraných hĺbkových horizontoch odkaliska sú v tab. 5. Vo vrchných horizontoch odkaliska je obsah sulfidickej síry nižší, čo je spôsobené prebiehajúcou oxidáciou sulfidov a ich prechodom do sekundárnych minerálov, nižším obsahom sulfidov v ťaženej rude ukladanej na odkalisko a taktiež postupným zavádzaním účinnejších flotačných technológií. V tejto štúdii bol $\text{AP}_{\text{sulf.}}$ vypočítaný aj na základe sulfidickej síry z dôvodu vysokého obsahu síry v materiáli odkaliska vo forme BaSO_4 , pričom vysoký obsah BaSO_4 predstavuje síranovú síru v nerozpustnej forme. Celkový obsah síry ($S_{\text{tot.}}$) použitý na výpočet AP, ktorý je ovplyvnený vysokým obsahom síranovej síry vo forme BaSO_4 , by hodnoty acidifikačného potenciálu nadhodnotil.

Rozhodnutie komisie 2009/359/ES (doplnenie európskej smernice 2006/21/ES) považuje odpad z ťažobného priemyslu za inertný, ak: maximálny obsah sulfidickej síry v odpade je 0,1 % alebo maximálny obsah sulfidickej síry je 1 % a súčasne koeficient neutralizačného a acidifikačného potenciálu (NP/AP) väčší ako 3. Študovaný materiál odkaliska obsahuje maximálne 0,36 % $S_{\text{sulf.}}$, koeficient NP/AP dosahuje hodnoty nad 3. Pri interpretácii výsledkov je dôležité zohľadniť použitú metodiku vo vzťahu k materiálu obsiahnutému v odkalisku, pričom metodika (Sobek et al., 1978) vychádza z totálneho obsahu síry. Koeficient NP/AP vypočítaný z obsahu $S_{\text{tot.}}$ predstavoval interval hodnôt 3,2 – 25,8. Koeficient NP/AP modifikovaný na obsah $S_{\text{sulf.}}$ predstavoval interval hodnôt 9,8 – 85. Pri použití metodiky

Tab. 6
Kvantitatívne zastúpenie hlavných minerálnych fáz vo vrte RU-1 v hm. %
Quantitative abundance of main mineral phases in the borehole RU-1 in wt. %

Hĺbka vrtu (m)	siderit	barit	muskovit	kremeň	dolomit	illit	kaolinit	zvyšok
0 – 30	23,2	6,4	6,9	13,3	3,8	4,4	4,7	37,5
30 – 70	21,3	4,2	7,9	29,1	2,2	6,2	0,5	28,7
70 – 140	27,0	3,5	7,8	22,6	1,6	0,0	0,6	36,9
140 – 210	34,3	5,3	6,6	24,2	2,3	6,3	2,1	18,8
210 – 280	34,8	8,7	5,5	20,8	1,7	5,9	2,6	20,0
280 – 350	32,2	4,9	6,7	12,1	2,9	4,4	0,9	36,0
350 – 420	38,7	4,3	3,6	17,8	1,2	10,6	0,9	22,9
420 – 490	30,2	7,0	8,8	14,3	3,7	5,1	3,7	27,1
490 – 560	38,1	5,7	3,4	16,6	1,4	8,5	6,7	19,6
560 – 630	33,9	7,9	6,8	13,6	2,1	8,2	1,0	26,5
630 – 700	39,2	3,7	5,0	15,3	1,3	9,0	0,6	25,9
700 – 800	36,7	7,1	7,9	9,9	2,0	4,9	1,2	30,2
800 – 1 000	35,4	7,8	7,5	10,3	2,3	4,4	2,7	31,6
1 000 – 1 100	41,2	5,6	2,5	16,1	0,5	2,5	14,7	17,0
1 100 – 1 300	38,3	11,0	6,0	9,6	2,3	7,6	2,0	23,3
1 300 – 1 500	36,7	7,3	3,9	12,2	2,3	0,2	2,8	34,7
1 500 – 1 700	36,1	8,0	2,1	16,1	1,1	15,3	2,8	18,6
1 700 – 1 900	32,4	11,7	6,8	8,6	2,7	5,2	2,5	30,1
1 900 – 2 100	34,6	8,8	5,8	9,7	5,0	4,9	3,8	27,3
2 100 – 2 300	42,2	10,3	1,2	8,4	0,0	0,6	0,0	37,3
2 300 – 2 500	28,4	18,8	4,6	9,1	2,2	4,0	2,8	30,1
2 500 – 2 700	38,8	14,2	2,3	11,1	0,2	0,6	0,9	31,9
2 700 – 2 800	28,1	20,4	4,6	11,2	2,6	6,0	2,5	24,8
2 800 – 3 000	30,7	9,2	2,7	9,6	5,4	10,7	2,9	28,8
3 000 – 3 200	43,8	10,8	4,3	8,1	2,4	3,2	1,6	25,9
3 200 – 3 500	34,5	15,9	4,2	8,1	2,2	5,5	1,4	28,2
3 500 – 3 600	34,0	17,3	5,4	7,7	2,3	1,1	2,6	29,8
3 600 – 3 750	42,6	17,0	6,7	6,2	0,0	5,5	2,3	19,7

korekcie na obsah sideritovej zložky (Skousen et al., 1997) boli koeficienty NP/AP nižšie (tab. 5) a pohybovali sa v inter-
valoch 2,9 – 20,2 pri NP/AP_{tot.} a 6,7 – 63,9 pri NP/AP_{sulf.}. V prípade hodnoty koeficientu NP/AP_{tot.} = 2,9 je dôležitý
fakt, že stanovená ojedinelá nevyhovujúca hodnota nie je
signifikantná pre hodnotenie odkaliskových sedimentov,
pričom takýto materiál bude zneutralizovaný okolitým
materiálom s vyšším neutralizačným potenciálom.

Obsah sideritu (FeCO₃) ako kyslosť neutralizujúceho
karbonátu treba zohľadniť pri celkovej neutralizačnej
kapacite materiálu odkaliska. Prítomnosť sideritu v horni-
nách môže nadhodnotiť číselné hodnoty NP (Meek, 1981).
Hoci v prírodných podmienkach je zvetrávanie sideritu
pomalý proces, v kyslých podmienkach bude siderit
reagovať pri laboratórnom stanovovaní NP (Doolittle et al.,
1992). Za prítomnosti vysokého podielu sideritu vo vzorke
jeho reakcia s kyselinou prispieva k zdanlivému potenciálu
tvorby alkalinity (Meek, 1981). Štandardný NP test (Sobek
et al., 1978) neumožňuje oxidáciu Fe²⁺ na Fe³⁺ a následnú
precipitáciu Fe(OH)₃. V prípade použitia štandardného
NP testu bez korekcie na prítomný siderit môže dôjsť
k nekorektnej predikcii kvality drenážnych vôd z odkaliska
(Wiram, 1992). Pridaný H₂O₂ oxiduje Fe²⁺ na Fe³⁺ pred
spätnou titráciou. Z dôvodu precipitácie Fe ako Fe(OH)₃
pri titracii sú hodnoty NP presnejšie (Meek, 1981).

Minerálne zloženie odkaliskových sedimentov

Z primárnych minerálov nachádzajúcich sa v odkalis-
kovom sedimente má najhojnejšie zastúpenie siderit

(21,3 – 43,8 hm. %; priemer 34,6 hm. %) a kremeň (6,2
až 29,1 hm. %; priemer 13,3 hm. %). Muskovit je zastúpený
v menšom množstve (1,2 – 8,8 hm. %; priemer 5,3 hm. %),
priemerný obsah dolomitu vo vzorkách je 2,1 hm. %
s maximálnou hodnotou 5,4 hm. % v horizonte 28 – 30 m
(tab. 6). Obsah baritu smerom do hĺbky stúpa (obr. 3c),

Tab. 7
Pomerné zastúpenie sulfidov a oxidov v šlichu vo vrte RU-1 v %
Relative quantitative abundance of sulphides and oxides
in heavy-mineral concentrate in the borehole RU-1 in %

Hĺbka (m)	Kvantitatívne zastúpenie rudných minerálov a oxidov vo vrte RU-1				
	pyrit	chalkopyrit	tetraedrit	oxidy (Fe, Ti)	neznáme
0,0 – 0,7	26	10	3	61	0
2,1 – 2,8	48	36	4	12	0
3,5 – 4,2	38	40	5	17	0
4,9 – 5,6	42	28	5	26	0
6,3 – 7,0	40	37	2	21	0
8,0 – 10,0	39	38	8	15	0
11,0 – 13,0	44	33	8	14	0
15,0 – 17,0	39	34	9	18	0
17,0 – 19,0	21	53	1	24	0
19,0 – 21,0	13	61	19	6	0
23,0 – 25,0	41	44	11	3	0
27,0 – 28,0	28	31	3	31	7
30,0 – 32,0	29	43	3	19	6
35,0 – 36,0	42	42	2	12	3
Priemer	35	38	6	20	1

Tab. 8

Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy Fe oxyhydroxidov z vrtu RU-1 v hm. %
Representative electron microprobe analyses of Fe oxyhydroxides from borehole RU-1 in wt. %

	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sb	As	O	Total
RU-1 0,0 – 0,7														
min.	0,02	0,00	0,08	0,01	0,10	55,14	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	26,29	86,73
max.	0,30	0,78	1,56	0,51	2,23	61,51	0,08	0,02	2,31	0,03	0,77	0,31	27,57	89,61
priemer	0,26	0,11	0,86	0,25	0,74	57,95	0,06	0,08	0,76	0,02	0,38	0,25	27,27	88,99
medián	0,13	0,01	0,83	0,18	0,20	57,02	0,06	0,00	0,36	0,01	0,20	0,13	27,31	88,21
RU-1 2,1 – 2,8														
min.	0,02	0,05	0,02	0,07	0,01	50,48	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	22,23	73,95
max.	0,25	0,06	1,34	0,33	0,24	58,53	0,08	0,00	0,02	0,46	0,04	0,03	27,10	87,61
priemer	0,13	0,06	0,68	0,20	0,12	54,50	0,06	0,00	0,01	0,23	0,02	0,02	24,66	80,78
medián	0,13	0,06	0,68	0,20	0,12	54,50	0,06	0,00	0,01	0,23	0,02	0,02	24,66	80,78
RU-1 17,0 – 19,0 kr														
min.	0,17	0,00	0,01	0,39	0,15	42,35	0,04	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	21,26	69,05
max.	1,61	0,00	0,87	0,89	2,73	64,77	0,10	1,01	0,01	0,01	0,06	0,00	29,15	95,86
priemer	0,89	0,00	0,44	0,64	1,44	53,56	0,07	0,51	0,01	0,01	0,03	0,00	25,20	82,46
medián	0,89	0,00	0,44	0,64	1,44	53,56	0,07	0,51	0,01	0,01	0,03	0,00	25,20	82,46
RU-1 19,0 – 21,0														
min.	0,00	0,00	0,47	0,01	0,06	51,95	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	25,85	83,77
max.	1,51	0,12	2,32	0,61	3,29	65,22	0,09	0,03	2,31	0,07	1,27	0,97	83,77	97,10
priemer	0,45	0,09	0,76	0,35	0,92	55,79	0,06	0,15	0,42	0,08	0,20	0,12	29,82	84,81
medián	0,21	0,03	0,68	0,29	0,22	54,82	0,06	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	26,07	85,25

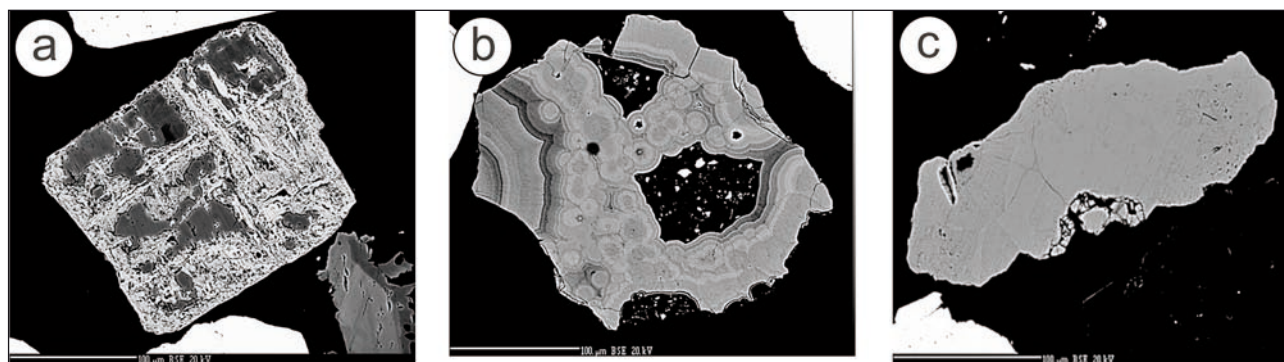
naopak, v prípade kremeňa bol pozorovaný opačný trend (obr. 3c). Najmenej baritu sa nachádza vo vrchných častiach odkaliska (~3,5 hm. %), v spodnej časti odkaliska jeho obsah dosahuje až 20,4 hm. %. Z ílových minerálov (tab. 6) sú v najhojnejšom množstve prítomné illit (do 15,3 hm. %, priemer 5 hm. %) a kaolinit (do 14,7 hm. %, priemer 2,5 hm. %). Amorfné minerálne fázy, resp. fázy, ktoré nebolo možné identifikovať v rtg. difrakčnom zázname, tvoria 17 – 37,5 hm. % odkaliskového sedimentu vo vrte RU-1.

Chalkopyrit a pyrit patria medzi najčastejšie sa vyskytujúce primárne rudné minerály v ťažkej frakcii odkaliskového sedimentu. Tetraedrit sa vo väčšine vzoriek prerastá s chalkopyritom (v priemere do 6 hm. %), samostatné zrná tetraedritu boli pozorované ojedinele.

Arzenopyrit sa vyskytuje veľmi zriedkavo. Pomerné percentuálne zastúpenie sulfidov a oxidov v ťažkej frakcii je uvedené v tab. 7. Mikroskopickým pozorovaním bola zistená tiež prítomnosť cinabaritu, rýdzej medi a sekundárneho covellitu vo forme modrých povlakov na chalkopyrite vo vzorke z hĺbky 17 – 19 m.

Vo všeobecnosti sú sedimenty v profile vrtu RU-1 málo oxidované, výnimku tvorí len povrchový horizont do hĺbky cca 0,25 m a paleopovrch začínajúci v hĺbke 5,25 m, ktorému zodpovedajú vzorky 5,25 – 6,7 m a 6,7 – 7,0 m.

Na základe detailného mikroskopického štúdia je možné konštatovať, že sulfidy nie sú vo väčšine študovaných vzoriek postihnuté oxidáciou, zriedkavo boli pozorované oxidačné lemy na zrnách chalkopyritu, lemy na tetraedrite



Obr. 5. Snímky Fe oxyhydroxidov v späťne rozptýlených elektrónoch (BSE). **a** – Fe oxid s Cu, Si, Mg, Mn, As a Sb vyplňajúci pukliny v karbonáte; **b** – Fe oxid s nízkymi koncentraciami Si, Sb, Cu a As, ktorý vznikol kryštalizáciou z pórových roztokov v odkalisku; **c** – Fe oxid s nízkymi obsahmi Si a As – pseudomorfóza po pyrite.

Fig. 5. BSE images of Fe oxyhydroxides. **a** – Fe oxide with the content of Cu, Si, Mg, Mn, As and Sb in association with carbonate; **b** – Fe oxide with low concentrations of Si, Sb, Cu and As – has crystallized directly from pore solutions; **c** – Fe oxide with low contents of Si and As – originated by total oxidation of pyrite.

a pyrite pozorované neboli. Oxidačné lemy na chalkopyrite boli veľmi tenké, neucelené a nemerateľné pomocou WDS analýzy.

Fe oxidy pozorované vo výbrusoch je možné rozdeliť na dve skupiny, Fe oxidy tvorené hematitom, pochádzajúce z primárnej mineralizácie, a sekundárne Fe oxyhydroxidy, ktoré zatláčajú po puklinách kryštály sideritu (obr. 5a) alebo samostatne kryštalizujú z pórových roztokov v prostredí odkaliska (obr. 5b). Ojedinele boli pozorované Fe oxidy tvoriace pseudomorfozy po pyrite (obr. 5c).

Sekundárne Fe oxyhydroxidy obsahujú malé množstvo prvkov inkorporovaných z pórových roztokov (tab. 8). Prvky ako Si, Al, Mg sa dostávajú do pórových roztokov v dôsledku rozpúšťania silikátových minerálov, kovy a polokovy (Cu, Sb a As) v dôsledku oxidácie primárnych sulfidických minerálov.

Na základe porovnania chemického zloženia sekundárnych Fe oxyhydroxidov z vrtu RU-1 s obdobnými sekundárnymi oxidmi z odkalísk po spracovaní Sb-rúd na Slovensku (Majzlan et al., 2011; Klimko et al., 2011) je možné konštatovať, že prechod potenciálne toxických prvkov do pórových roztokov je nízky a tieto prvky sú stabilne viazané v štruktúre primárnych sulfidov.

Zriedkavo bola vo vzorkách mikroskopickým pozorovaním zistená prítomnosť sekundárneho covellitu v podobe modrých povlakov na chalkopyrite. Alpers a Brimhall (1989), Jang a Wadsworth (1994) predpokladajú, že covellit je produktom prvého štádia oxidácie chalkopyritu. Covellit sa bežne vyskytuje ako sekundárny minerál v banských odpadoch po spracovaní Cu rudy (Holmström et al., 1999; Johnson et al., 2000). Dold a Fontboté (2001) zistili, že oxidačné lemy na chalkopyrite môžu byť tvorené okrem covellitu i chalkocitom-digenitom. Sekundárne minerály, ako malachit a azurit, v našich vzorkách pozorované neboli.

Záver

Antropogénne sedimenty na odkalisku Markušovce sú tvorené v hlavnej miere sideritom (priemerne 34,5 hm. %), kremeňom (13,3 hm. %), muskovitom (5,3 hm. %) a dolomitom (2,1 hm. %). Ílové minerály sú reprezentované v hlavnej miere illitom (5,4 hm. %) a kaolinitom (2,6 hm. %). Obsah baritu sa mení s hĺbkou, smerom do hĺbky jeho obsah stúpa z 3,5 na 20,4 hm. %. Obsah sulfidickej síry je v materiáli odkaliska nízky, priemerne 0,2 hm. %. Identifikované sulfidy sú reprezentované hlavne chalkopyritom, pyritom, menej tetraeditom, zriedkavo arzenopyritom. Mikroskopickým štúdiom odkaliskového materiálu bolo zistené, že vzorky sulfidov sú ovplyvnené oxidáciou len v malej miere. Chemické zloženie sekundárnych minerálov aj okrových precipitátov z drenáže odkaliska indikuje nízku mieru prechodu prvkov zo sulfidov do pórových roztokov odkaliska.

Tieto výsledky potvrdzujú aj relatívne nízke podiely vybraných potenciálne toxických prvkov uvoľnených do vodných výluhov prepočítaných na pevnú fázu ($As_{\max}$ 0,206 mg · kg⁻¹, $Sb_{\max}$ 2,213 mg · kg⁻¹, $Cu_{\max}$ 0,168 mg · kg⁻¹, $Ba_{\max}$ 1,361 mg · kg⁻¹). Podiely extrahovanej $Hg_{\max}$ dosiahli najvyššiu hodnotu 1,181 mg · kg⁻¹ v hĺbke 17 až

19 m, pričom priemerný extrahovaný podiel Hg predstavoval 0,087 mg · kg⁻¹. Vo vodách vytekajúcich z odkaliska dosiahli koncentrácie sledovaných prvkov priemerné hodnoty ($Cu < 5 \mu g \cdot l^{-1}$, $Zn 7 \mu g \cdot l^{-1}$, $Pb < 10 \mu g \cdot l^{-1}$, $As 6 \mu g \cdot l^{-1}$, $Sb 29,33 \mu g \cdot l^{-1}$, $Hg 0,23 \mu g \cdot l^{-1}$, $Ba 37 \mu g \cdot l^{-1}$), ktoré s výnimkou Hg neprekračujú limitné koncentrácie daných prvkov ustanovených v nariadení vlády SR (NV 269/2010 Z. z.).

Vzorky odkaliskových sedimentov z reprezentatívneho vrtu RU-1 boli podrobené statickým testom štandardne používaným pri hodnotení sulfidických odpadov, pričom dosiahli hodnoty čistého neutralizačného potenciálu 60 až 300 kg CaCO₃/t materiálu. Podľa výsledkov získaných metódou redukcie na sideritovú zložku dosiahli hodnoty čistého neutralizačného potenciálu 50 až 200 kg CaCO₃/t materiálu. Materiál netvorí aktívnu kyslosť, preto aj hodnoty pH sedimentov odkaliska sú v rozmedzí 6,0 – 9,0.

Študovaný materiál odkaliska obsahuje maximálne 0,36 % sulfidickej síry. Koeficient NP/AP pri použití metódy optimalizovanej na obsah sideritovej zložky, vypočítaný z obsahu celkovej a sulfidickej síry, má hodnoty ($S_{\text{tot.}} = 10$, $S_{\text{sulf.}} = 29$), ktoré vyhovujú požiadavkám rozhodnutia komisie 2009/359/ES o inertných odpadoch. Na základe získaných poznatkov môžeme zhodnotiť, že skúmaný odkaliskový sediment je v daných podmienkach chemicky a mineralogicky stabilný a podľa vyhlášky MŽP SR 284/2001 Z. z. „Katalóg odpadov“ spadá do kategórie B – odpad, ktorý nie je nebezpečný.

Podakovanie. Táto práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-03/VMSP-P-0115-09 „Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín“, APVV-VVCE-0033-07 „Výskumno-vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálovú technológiu“ a projektu VEGA 1/0219/10. Zároveň ďakujeme spoločnosti SABAR, s. r. o., Markušovce za umožnenie vstupu do priestoru odkaliska a za technickú pomoc pri odbere vzoriek a Ing. Mariánovi Jančurovi, CSc., za konzultácie a poskytnutie cenných informácií o odkalisku.

References

- ALPERS, C. N. & BRIMHALL, G. H., 1989: Paleohydrologic evolution and geochemical dynamics of cumulative supergene metal enrichment at La Escondida, Atacama, Desert, northern Chile. *Econ. Geol.*, 84, 229 – 255.
- Atlas krajiny Slovenskej republiky. Bratislava, 2002: Ministerstvo životného prostredia SR; Slovenská agentúra životného prostredia, Banská Bystrica, 344 s. ISBN 80-88833-27-2.
- BAJTOŠ, P. & ZÁHOROVÁ, L., 2009: Monitoring vplyvov na životné prostredie v rizikových oblastiach ťažby magnezitu, mastenca a rudných ložísk. Čiastková správa za rok 2008. *Spišská Nová Ves, ŠGÚDŠ*, 68 s.
- BIRD, G., BREWER, P. A., MACKLIN, M. G., BALTEANU, D., DRIGA, B., SERBAN, M. & ZAHARIA, S., 2003: The solid state partitioning of contaminant metals and As in river channel sediments of the mining affected Tisa drainage basin, northwestern Romania and eastern Hungary. *Applied Geochemistry*, 18, 1 583 – 1 595.
- CAMBEL, B., JARKOVSKÝ, J., FAITH, L., FORGÁČ, J., HOVORKA, D., HRNČÁROVÁ, M., HURNÝ, J., IVAN, P., KAROLI, A., KRÁL, J., LITAVEC, J., MATULA, I., MIHALOV, J., POPREŇÁK, J., RÉNYI, K., ROJKOVIČ, I.,

- ROZLOŽNÍK, L., SASVÁRI, T., SAVČENKOVÁ, L., SPIŠIAK, J., ŠMEJKAL, V., TURAN, J., TURANOVÁ, L., VARČEK, C., ŽABKA, M. & ŽUKOV, F., 1985: Rudnianske rudné pole – geochemicko-metalogenetická charakteristika. *Bratislava, Veda*, 365 s.
- DOLD, B. & FONTBOTÉ, L., 2001: Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *J. Geochemical Exploration*, 74, 1 – 3, 3 – 55.
- DOOLITTLE, J. J., FRISBEE, N. M. & HOSSNER, L. R., 1992: Evaluation of acid-base accounting techniques used in surface-mine reclamation. In: *Proc. Meeting of the American Society of Surface Mining and Reclamation*, 14 – 18. 6. 1992, Duluth, MN, 68 – 76.
- EN 12457, 2002: Characterization of Waste – Leaching – Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges. Part 2. One Stage Batch Test as a Liquid to Solid Ratio of 10 for Materials with Particle Size Below 4 mm (Without or with size reduction). Czech Standard Institute, Prague.
- GRECULA, P., ABONYI, A., ABONYIOVÁ, M., ANTAŠ, J., BARTALSKÝ, B., BARTALSKÝ, J., DIANIŠKA, I., DRNÍK, E., ĎUŠA, R., GARGULÁK, M., GAZDAČKO, L., HUDÁČEK, J., KOBULSKÝ, J., LÖRINCZ, L., MACKO, J., NÁVESNÁK, D., NÉMETH, Z., NOVOTNÝ, L., RADVANEČ, M., ROJKOVIČ, I., ROZLOŽNÍK, L., ROZLOŽNÍK, O., ZLOCHA, J. & VARČEK, C., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. *Zv. 1. Bratislava, Miner. Slov., Monogr.*, 829 s.
- HILLER, E., JURKOVIČ, L., KORDÍK, J., SLANINKA, I., JANKULÁR, M., MAJZLAN, J., GÖTTLICHER, J. & STEININGER, R., 2009: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments: Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *Applied Geochemistry*, 24, 11, 2 175 – 2 185.
- HILLER, E., LALINSKÁ, B., CHOVAN, M., JURKOVIČ, L., KLIMKO, T., JANKULÁR, M., HOVORIČ, R., ŠOTTNÍK, P., FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z. & ONDREJUKOVÁ, I., 2012: Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry*, 27, 3, 598 – 614.
- HOLMSTRÖM, H., LJUNGBERG, J., EKSTRÖM, M. & ÖHLANDER, B., 1999: Secondary copper enrichment in tailings at the Laver mine, northern Sweden. *Environmental Geol.*, 38, 4, 327 – 342.
- HUDÁČEK, J., HRUŠOVSKÝ, S. & FABIAN, M., 1987: Nové rudné štruktúry v severnej časti rudnianskeho rudného poľa. *Geol. Průzk.*, 29, 161 – 165.
- CHOVAN, M., ANDRÁŠ, P., ČERNÁNSKÝ, S., DLAPA, P., FLAKOVÁ, R., HUDÁČEK, M., KRČMÁŘ, D., KUŠNIEROVÁ, M., LALINSKÁ, B., LUX, A., MAJZLAN, J., MILOVSKÁ, S., MORAVANSKÝ, D., ŠEVČ, J., ŠIMONOVICHOVÁ, A., ŠLESÁROVÁ, A., ŠOTTNÍK, P., UHLÍK, P., URÍK, M. & ŽENIŠOVÁ, Z., 2006: Stanovenie rizika kontaminácie okolia Sb, Au, S ložíška Pezinok a návrh na remediáciu: toxicita As a Sb, acidifikácia. Záverečná správa úlohy aplikovaného výskumu MŠ SR, reg. č. AV/901/2002 (VTP25). *Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta*, 225 s.
- CHOVAN, M., LALINSKÁ, B., ŠOTTNÍK, P., JURKOVIČ, L., ŽENIŠOVÁ, Z., FLAKOVÁ, R., KRČMÁŘ, D., LINTNEROVÁ, O., HILLER, E., KLIMKO, T., JANKULÁR, M., HOVORIČ, R., JAŠOVÁ, I., LUX, A., VACULÍK, M., HUDÁČEK, M., MICHŇOVÁ, J., PETRÁK, M., ANDRÁŠ, P., MILOVSKÁ, S. & MAJZLAN, J., 2010: Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložíšk Slovenska s návrhmi na remediáciu. Záverečná správa o riešení projektu APVV-0268-06. *Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta*, 358 s.
- JAKABSKÝ, Š., KAROLI, A., HREDZÁK, S., LOVÁS, M. & ZNAMENÁČKOVÁ, I., 2010: Possibilities of processing and utilization of tailings from the setting pit nearby the Rudňany village (Eastern Slovakia). *Miner. Slov. (Bratislava)*, 42, 3, 305 – 308.
- JANČURA, M., MIDLÍK, J. & JAKUBEK, L., 2005: Záverečná správa geologicko-prieskumnej úlohy „Markušovce – odkalisko, prieskum látkového zloženia“ a výpočet zásob výhradného ložíška „Markušovce – odkalisko – barit“. *Rudohorská investičná spoločnosť, s. r. o., Spišská Nová Ves*, 50 s.
- JANG, H. J. & WADSWORTH, M. E., 1994: Kinetics of hydrothermal enrichment of chalcopyrite. In: *Alpers, C. N. & Blowes, D. W. (eds.): Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. ACS Symposium Series, Washington, D. C.*, 550, 45 – 58.
- JENNINGS, S. R., DOLLHOPF, D. J. & INSKEEP, W. P., 2000: Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochemistry*, 15, 235 – 243.
- JOHNSON, R. H., BLOWES, D. W., ROBERTSON, W. D. & JAMBOR, J. L., 2000: The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *J. Contaminant Hydrology*, 41, 49 – 80.
- KLIMKO, T., LALINSKÁ, B., MAJZLAN, J., CHOVAN, M., KUČEROVÁ, G. & PAUL, Ch., 2011: Chemical composition of weathering products in neutral and acidic mine tailings from stibnite exploitation in Slovakia. *J. Geosciences*, 56, 3, 327 – 340.
- LALINSKÁ, B., PILIAROVÁ, L., HOMOLOVÁ, K. & MILOVSKÁ, S., 2009: Mineralogy and chemistry of iron ochres precipitated from mine drainages at various abandoned Sb deposits (Slovakia). In: *International Symposium on Mineralogy, Environment and Health. Champs sur Marne, Université Paris-Est Marne-La-Vallée*, 2009, 97 – 98.
- LAPAKKO, K., 1993: Mine waste drainage quality prediction: A literature review. Draft Paper. *Minesota Department of Natural Resources, Division of Minerals, St. Paul, MN*.
- LINTNEROVÁ, O. & MAJERČÍK, R., 2005: Neutralizačný potenciál sulfidického odkaliska Lintich pri Banskej Štiavnici – metodika a predbežné hodnotenie. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 37, 4, 517 – 528.
- MAJZLAN, J., LALINSKÁ, B., CHOVAN, M., JURKOVIČ, L., MILOVSKÁ, S., GÖTTLICHER, J., 2007: The formation, structure and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *Geochim. cosmochim. Acta*, 71, 4 206 – 4 220.
- MAJZLAN, J., LALINSKÁ, B., CHOVAN, M., BLÄß, U., BRECHT, B., GÖTTLICHER, J., STEININGER, R., HUG, K., ZIEGLER, S. & GESCHER, J., 2011: A mineralogical, geochemical, and microbiological assessment of the antimony- and arsenic-rich neutral mine drainage tailings near Pezinok, Slovakia. *Amer. Mineralogist*, 96, 1, 1 – 13.
- MASAROVIČOVÁ, M., SLÁVIK, I. & JESENÁK, J., 2004: Komplexný monitoring odkalísk SR (časť 2). STU, Stavebná fakulta, Bratislava, 04-233/02-04, 10/2004, 43 s.
- MASAROVIČOVÁ, M., SLÁVIK, I. & KOVALKOVÁ, J., 2007: Geotechnický audit odkaliska SMZ, a. s., Jelšava. STU, Stavebná fakulta, Bratislava, ZoD-04-123/06, 06/2007, 41 s.
- MASAROVIČOVÁ, M. & SLÁVIK, I., 2010: Geotechnické zhodnotenie odkaliska Rudňany. STU, Stavebná fakulta, Bratislava, PF-46, 11/2010, 29 s.
- MEEK, F. A., 1981: Development of a Procedure to Accurately Account for the presence of siderite during Mining Overburden Analysis. *Proc. 2nd Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*, 27 April, West Virginia University, Morgantown.
- MILLER, S., ROBERTSON, A. & DONAHUE, T., 1997: Advances in Acid Drainage Prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test. In: *Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC*, 533 – 549.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 269/2010 Z. z. z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.
- PETTIT, C. M., SCHARER, J. M., CHAMBERS, D. B., HALBERT, B. E., KIRKALDY, J. L. & BOLDOC, L., 1999: Neutral mine drainage. In: *Mining and the Environment. Conference Proceedings of Sudbury 1999*, 2, 829 – 838.
- RICHARDS, L. A., 1954: Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. *USDA Agricultural Handbook*, No. 60, US Department of Agriculture, Washington DC, 160 p.
- SHERLOCK, E. J., LAWRENCE, R. W. & POULIN, R., 1995: On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environmental Geology*, 25, 43 – 54.
- SOBEK, A. A., SCHULLER, W. A., FREEMAN, J. R. & SMITH, R. M., 1978: Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils, Report EPA-600/2-78-054. U. S. National Technical Information Service Report, 203 p.

- ŠŤASTNÁ, E., ŠŤASTNÝ, V. & PETRIVÁLSKÝ, P., 1985: Rudňany – odkalisko, prieskum pre stabilitné výpočty, jednoetapový podrobný IGP. *Manuskript. Bratislava, archív Geofond, 17 s.*
- US EPA, 1994: Acid mine drainage prediction, Technical document 12/1994, EPA 530-R-94-036. NTIS PB94-201829.
- VAN GERVEN, T., GEYSEN, D., STOFFELS, L., JASPERS, M., WAUTERS, G. & VANDECASTEELE, C., 2005: Management of incineration residues in Flanders (Belgium) and in neighbouring countries. A comparison. *Waste Management, 25*, 75 – 87.
- VAN REEUWIJK, L. P., 2002: Procedures for soil analysis, international soil reference and information centre. Technical paper, No. 9, 19. International Soil Reference and Information Centre.
- Vyhláška Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 284/2001 Z. z. z 11. júna 2001, ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov.
- WHITE, I. W. W., LAPAKKO, K. A. & COX, R. L., 1999: Static-test methods most commonly used to predict acid mine drainage: Practical guidelines for use and interpretation. In: *Plumlee, G. S. & Logsdon, M. (eds.): Society of Economic Geologists. Rev. Econ. Geol., 7A*, 325 – 338.
- WIRAM, V. P., 1992: Siderite Masking: A factor to consider in overburden acid-base balancing. In: *Proc. 13th Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, 8–9 April, West Virginia University, Morgantown.*
- WONG, J. W. C., IP, C. M. & WONG, M. H., 1998: Acid forming capacity of lead zinc tailing and its implication for the mine rehabilitation. *Environmental Geochemistry and Health, 20*, 149 – 155.
- 2003/33/ES: Rozhodnutie rady z 19. decembra 2002, ktorým sa stanovujú kritériá a postupy pre prijímanie odpadu na skládky odpadu podľa článku 16 a prílohy II smernice 1999/31/ES.
- 2009/359/ES: Rozhodnutie komisie z 30. apríla 2009, ktorým sa dopĺňa definícia inertného odpadu v rámci vykonávania článku 22 ods. 1 písm. f) smernice Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu [oznámené pod číslom K(2009) 3012].

Rukopis doručený 5. 9. 2011

Revidovaná verzia doručená 12. 1. 2012

Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

Mineralogical and geochemical evaluation of tailing impoundment material at Markušovce locality, Slovakia

Tailing impoundment is an area used for permanent or temporary deposition of mainly hydraulically consigned mud/sediment (waste).

Investigated tailing impoundment nearby Rudňany located in the Markušovská dolina valley contains treatment products (sands and silty sands) with different vertical composition and rate of weathering. Studied impoundment is classified as the barite deposit.

The aim of this study was to define chemical and mineralogical properties of tailing material, to determine the potential leachability of toxic elements and related acid/neutralization processes.

The studied solid samples of tailing impoundment were collected from the borehole RU-1 (total length of 37.5 m).

Tailing sediments deposited in the impoundment Markušovce are composed mostly of siderite (34.6 wt.% in average), quartz (13.3 wt.%), barite (9.4 wt.%), muscovite (5.3 wt.%) and dolomite (2.1 wt.%). Clay minerals are mostly represented by illite (5.3 wt.%) and kaolinite (2.6 wt.%). The content of barite increases with depth of impoundment, from 3.5 wt.% in its upper parts to 20.4 wt.% in the lower parts. Content of sulphide sulphur is relatively low (0.2 wt.% in average). Sulphides are represented mostly by chalcopyrite and pyrite, tetrahedrite occurs less frequently, arsenopyrite is rare. As observed by microscopic study of impoundment material, samples of sulphides are just slightly oxidized, especially in the top (0.25 m) layer and in the paleosurfaces (5.25 to 7.0 m). Chemical composition of secondary minerals crystallizing in the environment of tailing impoundment indicates low contents of potentially

toxic elements in the pore waters. These results are in good agreement with content of potentially toxic elements (As, Sb, Cu, Ba) in aqueous leachates and impoundment drainage waters. The values of chosen elements, except Hg, do not exceed the recommended concentrations of these elements set up in general requirements on the quality and qualitative aims of surface waters and limit values of contamination indicators of surface waters set up by Government Regulation No. 269/2010.

Samples from the borehole RU-1 have undergone the static tests, which are used for the evaluation of sulphide wastes and the values of net neutralization potential were 60 to 300 kg CaCO₃/t of material. The net neutralization potential obtained using method for reduction of siderite content was 50 to 200 kg CaCO₃/t of material. Studied tailing sediment does not create active acidity, as documented by pH values (6.0–6.9) observed after reactions.

Tailing sediment contains maximally 0.36 % of sulphide sulphur. The NP/AP ratio calculated from total sulphur content conform to the provisions neutralization and acidification potential ratio of 3 : 1, which is defined by Commission decision No. 2009/359/EC completing the definition of inert waste in implementation of Directive 2006/21/EC of the European Parliament and the Council concerning the management of waste from extractive industries.

Based on obtained results we can evaluate, that investigated tailing impoundment material is in given conditions stable from chemical and mineralogical points of view.