

Kontaminácia prírodných vôd, pôd a riečnych sedimentov na opustenom Sb ložisku Medzibrod

RENÁTA FLAKOVÁ¹, ZLATA ŽENIŠOVÁ¹, IVANA ONDREJKOVÁ¹, DAVID KRČMÁŘ¹,
MARIÁN PETRÁK² a PETER MATEJKOVIČ³

¹Katedra hydrogeológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

²Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

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

Contamination of natural waters, soils and stream sediments in abandoned Sb deposit Medzibrod

The Medzibrod deposit is located in the area of the southern slopes of the Ďumbierske Tatry Mts. The monitoring sites are situated in the Močiar valley, which is drained by the Borovský potok creek. Drainage water from the Murgaš mine adit represents a significant source of contamination, where elevated concentrations of sulphates, arsenic ($500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) and antimony ($180 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) and high mineralization were detected. The mine waste dump situated below the mine adit, together with a tailing impoundment are also the main sources of contamination in this area. The highest concentrations of arsenic and antimony were observed in the drainage water from the waste dumps. In spite of the fact, that arsenic and antimony are attenuated by dilution and adsorption on ferric iron minerals in the stream sediment, elevated concentrations of arsenic and antimony were found also in the surface water in the Borovský potok creek, 80 meters below the tailing impoundment. Elevated concentrations of aluminium and zinc were also determined in the water in this locality. Increased amounts of some monitored chemical elements were found in the stream sediments of Murgaš adit outflow with high proportion of Fe-oxyhydroxides. An extremely high levels of arsenic ($10\ 250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) and antimony were detected in soil sample in close proximity to the Murgaš mine adit. Significantly elevated contents of monitored elements in the stream sediments were found in inflow from Murgaš mine adit where a high portion of Fe oxyhydroxides is present.

Key words: Medzibrod, abandoned deposit, antimony, arsenic, pollution, water, stream sediment, soil

Úvod

Antimón a arzén patria k významným znečisťujúcim látkam životného prostredia (Smedley a Kinniburgh, 2002; Sracek et al., 2004; Hiller et al., 2009b; Filella et al., 2002). Obidva prvky majú toxické účinky a predstavujú pre ľudí vážne zdravotné riziko. Najvýznamnejším zdrojom antimónu a arzénu vo vodách Slovenska sú prirodzene vysoké ložiskové koncentrácie týchto prvkov v horninovom prostredí (Rapant et al., 1996; Cicmanová a Baláž, 2007; Ženišová et al., 2009). Ťažba rúd, ich úprava a pozostatky ťažby vo forme odkalísk a výtokov z opustených banských diel spôsobujú v niektorých lokalitách zvyšovanie koncentrácií arzénu a antimónu v pôdach, riečnych sedimentoch a vodách. Za určitých podmienok môžu byť uvedené prvky mobilizované a postupne vylúhované z kontaminovaných pôd, sedimentov a deponovaných banských odpadov. Procesy ovplyvňujúce mobilizáciu As a Sb určujú a kontrolujú najmä vlastnosti prostredia ovplyvneného banskou činnosťou (hodnoty pH, chemické zloženie prírodných vôd, fyzikálno-chemické vlastnosti a minerálne zloženie sedimentov a pôd) (Hiller, 2003; Filella et al., 2009).

Výskyt antimónu je viazaný na antimonitové zrudnenia, ktoré sú pre Slovensko typické, a jeho koncentrácie v banských, podzemných a povrchových vodách sú značne vyššie ako v okolitých štátoch. Najvyššie koncentrácie antimónu a arzénu v povrchových a podzemných vodách sú sústredené do oblastí s výskytom zrudnení, teda v Slovenskom rudohorí, Nízkych Tatrách a Malých Karpatoch. Výskyt týchto prvkov vo vodách Slovenska a ich vzťah k rudným ložiskám bol podrobne charakterizovaný v práci Ženišovej et al. (2009a).

Koncentrácie arzénu a antimónu vo vode sú legislatívne limitované. Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 296/2005 Z. z. uvádza odporúčanú hodnotu pre arzén $30 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, ale obsah antimónu v povrchovej vode nebol limitovaný. Požiadavky na kvalitu povrchovej vody sú uvedené v prílohe č. 1 Nariadenia vlády č. 269/2010 Z. z., v rámci všeobecných ukazovateľov nie je limitovaná koncentrácia arzénu a antimónu v povrchovej vode, je v ňom uvedený iba ročný priemer pre arzén ($7,5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$). V uvedenom nariadení vlády je limitná hodnota As $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ pre odpadové vody z ťažby a spracovania rúd (príloha 6, časť B) a limitná hodnota As $0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ pre priesakové vody zo skládok odpadov (príloha 6, časť B).

V Nariadení vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu, je definovaná najvyššia medzná hodnota pre Sb $0,005 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a pre As $0,01 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Antimón je limitovaný v pitnej vode od roku 1998. V prípade antimónu ako špecifického kontaminanta pre oblasť Slovenska nie je jeho koncentrácia v pôdach legislatívna. Rozhodnutie Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky č. 531/1994, ktorým sa ustanovujú najvyššie prípustné hodnoty škodlivých látok v pôde, definuje pre arzén najvyššiu prípustnú referenčnú koncentráciu $29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, najvyššiu indikačnú koncentráciu $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a najvyššiu indikačnú koncentráciu pre asanáciu $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Zákon č. 220/2004 o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy definuje najvyššiu limitnú hodnotu arzenu v piesočnato-hlinitých pôdach na $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

V rámci projektu podporovaného Agentúrou na podporu výskumu a vývoja APVV č. 0268-06 „Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu“ (ďalej projekt APVV) bola v rokoch 2007 až 2009 riešená kontaminácia všetkých zložiek životného prostredia so zameraním na antimón (Chovan et al., 2009, 2010a) aj na opustenom ložisku Medzibrod. Cieľom príspevku je vyhodnotenie miery kontaminácie vôd, pôd a riečnych sedimentov na opustenom ložisku Medzibrod.

Základná charakteristika opusteného ložiska Medzibrod

Ložisko Medzibrod sa nachádza v katastri obce Medzibrod, na južných svahoch západnej časti Nízkyh Tatier. Monitorovacie práce prebiehali v doline Močiar, ktorá je odvodňovaná Borovským potokom a nachádza sa asi 4 km severne od obce Medzibrod.

Ložisko Medzibrod bolo objavené v 16. až 17. storočí, keď bolo ťažené zlato. Výskyt antimonitovej mineralizácie je známy od roku 1926. Ložisko patrí do komplexu variského kryštalinika (Bakoš et al., 2004; Lalinská a Chovan, 2006). Horninový masív kryštalinika Nízkyh Tatier je všeobecne charakterizovaný ako málo zvodený. Ložisko Medzibrod je situované v komplexe variského kryštalinika, kde vystupujú metamorfované horniny s prevahou biotitickej a dvojsludnej ruly a pararuly postihnuté metamorfózou až do fácie zelených bridlíc. V zóne metamorfovaných hornín sú časté šošovkovité amfibolitové telesá a polohy metamorfovaných hornín so zvýšeným obsahom organickej hmoty. Granitoidy sú zastúpené variskými granodioritmi prašivského typu (Michálek et al., 1988, 1999). Pre ložisko je popri Sb a Au charakteristický vyšší obsah Fe a Pb a hojný výskyt berthieritu a jamesonitu v rude. Okrem nich sú z rudných minerálov v lokalite zastúpené aj arzenopyrit, pyrit, antimonit, zlato, zinkenit, tetraedrit, chalkopyrit, zriedkavo gersdorffit, kobaltit a bournonit (Lalinská a Chovan, 2006).

V zmysle hydrologickej rajonizácie Slovenska je územie zaraďované do hydrogeologického regiónu MG O76 „Kryštalinikum a mezozoikum juhozápadných svahov Nízkyh Tatier“ a do čiastkového rajónu HN 15 „Čiastkový rajón mezozoika – vápence a dolomity stredného a vrchného triasu a spodnokriedové slienité vápence

v oblasti Medzibrod – Pohronský Bukovec“ (Šuba et al., 1984). Podľa nového vymedzenia útvarov podzemných vôd patrí územie k útvaru SK200290FK (Puklinové a krasovo-puklinové podzemné vody J svahov Nízkyh Tatier oblasti povodia Hron), ktorý tvoria vápence a dolomity, slieňovce, pieskovce a bridlice, ortoruly a migmatity (Kuníková et al., 2005). Zvodené súvrstvia majú krasovo-puklinovú a puklinovú priepustnosť.

Horniny kryštalinika sú slabo zvodené, s prevládajúcou nízkou puklinovou priepustnosťou. Priaznivejšie podmienky pre obeh a akumuláciu podzemných vôd sú v oblastiach intenzívnejšieho porušenia horninového masívu. Obeh podzemných vôd v kryštalických bridliciach a metamorfitech je prevažne plytký, uskutočňuje sa v zóne zvetrávania a v zóne podpovrchového rozpojenia hornín. Vyskytujúce sa pramene sú početné, málo výdatné. Prevládajú puklinové a sutinovo-puklinové pramene od $0,1 - 0,2 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$. V granitoidných horninách kryštalinika sú relatívne priaznivejšie podmienky pre obeh a akumuláciu podzemných vôd. Prevláda plytký obeh podzemných vôd s nízkou puklinovou priepustnosťou. Početné pramene majú v granitoidoch nízku výdatnosť od $0,1 - 0,5 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$. Výdatnejšie pramene podzemnej vody ($1,0 - 5,1 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$) sa vyskytujú v tektonicky porušených oblastiach (Hanzel et al., 1990).

Z genetického hľadiska (Gazda, 1974) sú to typické vody so silikátogénnou mineralizáciou, ktorých minerálny obsah sa tvorí v prostredí granitoidných hornín a metapelitov, pričom geneticky sem prináležia aj podzemné vody mezozoických kremencov. Nízka až veľmi nízka hydrochemická aktivita prevažne silikátových hornín, nízke priemerné ročné teploty a veľká rýchlosť odtoku podzemných vôd sa odrážajú vo veľmi nízkej celkovej mineralizácii vôd ($80 - 100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), ktorá len mierne prevyšuje celkovú mineralizáciu infiltrujúcich zrážkových vôd. Chemické zloženie vôd je Ca-Mg-HCO₃ až Ca-Mg-HCO₃-SO₄ typu. Chemické zloženie vôd povrchových tokov v kryštaliniku (ide o významný zdroj dotácie vôd mezozoických karbonátových súvrství) je podobné ako chemické zloženie podzemných vôd (Hanzel et al., 1990).

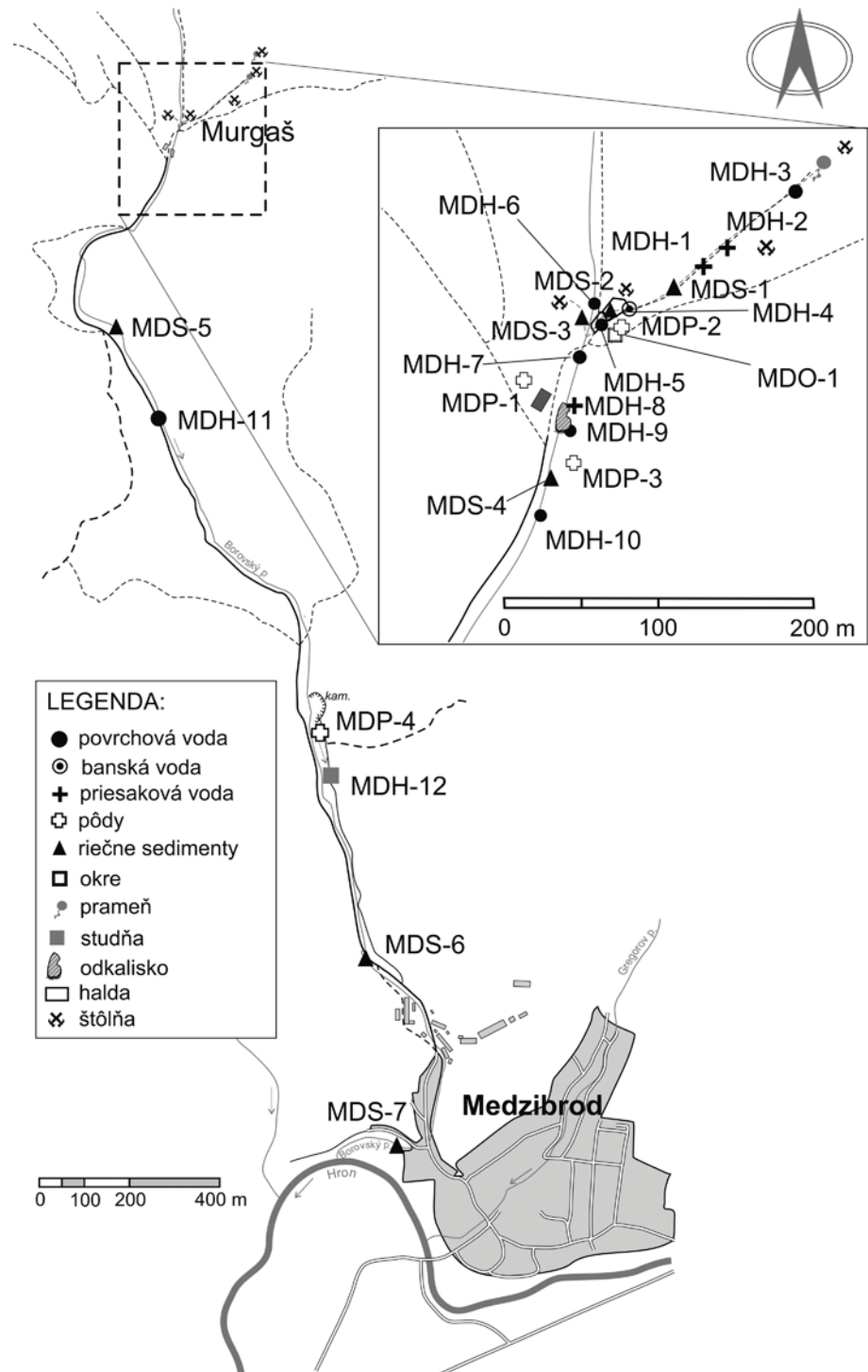
Metodika práce

V oblasti opusteného ložiska Medzibrod boli merané fyzikálno-chemické ukazovatele bankských, podzemných a povrchových vôd na 12 miestach (obr. 1), pričom z 8 miest boli odoberané aj vzorky vôd. V doline Močiar to bola bankská voda zo štôlne Murgaš, 5 profilov Borovského potoka, 2 pramene vytekajúce z hald oproti štôlne Murgaš, výtok z haldy pod štôľňou, odkalisko – rybník a vrt v kameňolome. V septembri 2007 bolo odobratých 6 vzoriek vody, v júni 2008 päť vzoriek vody a v auguste 2009 tri vzorky vody (Chovan et al., 2010a).

Na všetkých miestach bolo vykonané terénne stanovenie základných fyzikálno-chemických ukazovateľov: teplota vzduchu, teplota vody, elektrolytická vodivosť (EC) prenosným prístrojom WTW Multi 350i s elektródou TetraCon^R325 a pH elektródou SenTix^R41. Oxidačno-

-redukčný potenciál (E_H) bol meraný prenosným prístrojom WTW pH 340i s elektródou SenTix^RORP, rozpustený kyslík a kyslíkové nasýtenie vody prenosným prístrojom WTW Oxi 340i/SET s elektródou DurOx^R325-3. Pri odbere boli titračne stanovené ukazovatele ZNK_{8,3} a KNK_{4,5} za účelom zistenia koncentrácie voľného CO₂ a iónu HCO₃⁻. Namerané údaje E_H boli prepočítané na štandardnú vodíkovú elektródu (Pitter, 2009).

Chemické analýzy vôd boli realizované v Geoanalytických laboratóriách (GAL) Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra (ŠGÚDŠ) v Spišskej Novej Vsi v rozsahu: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Si, Fe, Mn, Al, As, Co, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn (v roku 2007 aj Cd, Cr, Hg), jednotlivé parametre boli stanovené štandardnými analytickými metódami. Antimón a arzén boli stanovené AAS technikou generácie hydridov (Mackových



Obr. 1. Mapa odberových miest na opustenom ložisku Medzibrod.

Fig. 1. Map of sampling sites in the abandoned deposit Medzibrod.

a Šoltýsová, 2003) na prístroji AAS-Spectr AA 220 fy Varian. Metodika odberu vzoriek vody bola konzultovaná s GAL ŠGÚDŠ v lokalite Pezinok (Flaková et al., 2006) s ohľadom na špecifiká banských vôd. Vzorky vody na stanovenie stopových prvkov boli pri odbere filtrované cez papierové filtre 1 μm a následne v laboratóriu cez membránové filtre 0,45 μm . Vzorky boli pri odbere konzervované s koncentrovanou HNO_3 (0,5 ml/100 ml).

Terénne stanovenia pH a E_H boli využité pri zostavení p_e -pH stabilitných diagramov, ktoré charakterizujú formy výskytu arzénu a antimónu vo vodách. V nich a tiež pri termodynamických výpočtoch sa hodnota E_H nahrádza hodnotou p_e , pričom pre teplotu 25 °C platí vzťah $E_H = 0,059 \cdot p_e$ (Appelo a Postma, 2005).

Počas terénneho prieskumu lokality Medzibrod boli v júli 2008 odoberané vzorky antropogénne ovplyvnených pôd pomocou ručného vrtáka z hĺbkovej úrovne 15 – 50 cm v závislosti od lokálnych podmienok. Celková hmotnosť odobranej vzorky bola cca 2 kg. Laboratórne spracovanie vzoriek pôd bolo vykonané štandardným postupom, vzorky boli vysušené pri laboratórnej teplote, homogenizované a presitované na frakciu ≤ 1 mm. Táto frakcia bola určená na stanovenie základných fyzikálno-chemických parametrov (pH, vodivosť), ktoré boli stanovené vo vodných výluhoch a vo výluhoch 1M KCl podľa záväznej metodiky pre pôdy a zeminy (Fiala et al., 1999).

V apríli 2008 boli v doline Borovského potoka systematicky odoberané vzorky siedmich riečnych sedimentov z lokality Medzibrod. Vzorky boli odoberané postupne v smere toku a boli označené MDS-01 až 07. Vzorky boli dôkladne vysušené pri laboratórnej teplote cca 22 °C, následne presitované cez laboratórne sito s veľkosťou oka 1 mm. Frakcia menšia ako 1 mm bola ďalej využitá na stanovenie hodnôt pH a elektrickej

vodivosti. Vzorky riečnych sedimentov pre celohorninová a sekvenčnú analýzu boli rozachátované. Na stanovenie hodnôt aktívneho a vymeniteľného pH a elektrickej vodivosti bola použitá metodika podľa VanReeuwijk (1995). Do 10 g vysušenej vzorky bolo pridaných 25 ml destilovanej H_2O , resp. 25 ml 1 M roztoku KCl. Meranie elektrickej vodivosti bolo vykonané so vzorkami s destilovanou vodou po prefiltrovaní cez MILLIpore filter (0,45 μm). Na určenie hodnôt pH a elektrickej vodivosti bol použitý kombinovaný pH meter pH/cond 340i/SET.

RTG difrakčná prášková analýza bola vykonaná v Laboratóriu RTG difrakcie VVCE SOLIPHA (PriF UK v Bratislave) na prístroji BRUKER D8 Advance v geometrii Theta-2Theta s Cu antikatódou ($\lambda_{\alpha 1} = 1,54060 \text{ \AA}$), Ni K β filterami a detektorom LynxEye, pri napätí 40 kV a prúde 40 mA. Krok zaznamenávania intenzít bol 0,01° 2 θ pri čase 1 s, meraný rozsah záznamu 4 – 94° 2 θ . Vzorky boli rozachátované a výsledné záznamy boli vyhodnotené pomocou tabuliek JCPDS.

Celohorninové analýzy pôd a riečnych sedimentov boli realizované v akreditovaných laboratóriách ACME Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver, Kanada) štandardnými metódami ICP-ES a ICP-MS. Chemická analýza výluhov zo sekvenčnej analýzy bola vykonaná v akreditovanom laboratóriu EL, spol. s r. o., v Spišskej Novej Vsi štandardnými metódami AAS-HG a AES-ICP.

Pre pochopenie fyzikálno-chemických procesov fixácie, mobility a transportu kovov v riečnych sedimentoch bola na piatich reprezentatívnych vzorkách použitá redukovaná trojkroková sekvenčná analýza podľa Raureta et al. (1999). Táto metóda rozdeľuje sledované prvky v prírodnom prostredí do 3 frakcií – 1. vodorozpustná frakcia, 2. ionovymeniteľná a karbonátová frakcia a 3. redukovateľná frakcia.

Tab. 1
Chemické zloženie podzemnej vody (Rapant et al., 1996)
Chemical composition of groundwater (Rapant et al., 1996)

N = 17	t_{vody} (°C)	pH	M ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	Na^+ ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	K^+ ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	Ca^{2+} ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	Mg^{2+} ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	NH_4^+ ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	Cl^- ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	SO_4^{2-} ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	NO_3^- ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	Si ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
Min.	2,2	7,1	58,1	0,5	0,3	5,2	1,7	0,025	0,9	7,9	0,3	1,34
Max.	8,7	8,3	605,4	2,7	1,4	104,2	39,6	0,080	10,5	150,9	22,7	6,36
Priemer	6,7	7,6	345,9	1,4	0,8	54,1	19,1	0,028	3,1	28,9	4,7	3,45
Medián	7,9	7,6	437,1	1,5	0,7	62,1	22,6	0,025	2,1	18,6	3,6	3,29

Tab. 2
Stopové prvky v podzemnej vode (Rapant et al., 1996)
Trace elements in groundwater (Rapant et al., 1996)

N = 17	Fe ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	Mn ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	As ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Se ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Sb ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)
Min.	<0,01	<0,005	<0,5	<0,5	<1	<1	<0,5	<1	<0,2	<0,2	<10	<0,2
Max.	0,040	0,0025	1,40	2,40	8,0	204	1,60	1,0	4,0	0,1	470	720
Priemer	0,015	0,0025	0,34	1,31	1,5	13,1	0,33	0,6	0,7	0,1	78,2	43,1
Medián	0,010	0,0025	0,25	1,60	0,5	0,5	0,25	0,5	0,5	0,1	10,0	0,4

Výsledky

Kontaminácia povrchovej a podzemnej vody na opustenom ložisku Medzibrod

V širšej oblasti ložiska Medzibrod bolo zhodnotených 17 chemických analýz podzemných vôd z Geochemického atlasu Slovenska, odobratých v rokoch 1992 až 1994 (Rapant et al., 1996). Celková mineralizácia podzemných vôd je v rozpätí od 58,1 mg · l⁻¹ do 605 mg · l⁻¹ (tab. 1). V podzemnej vode boli zistené relatívne nízke koncentrácie síranov do 50 mg · l⁻¹, iba v dvoch vzorkách vody boli vyššie koncentrácie prekračujúce medznú hodnotu pre sírany v pitnej vode (Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z. z.).

V podzemných vodách sledovanej oblasti boli zistené zvýšené koncentrácie Sb, As, Al a mierne zvýšené koncentrácie Fe, Cr, Cu a Zn. Koncentrácie As v podzemnej

vode sa pohybovali od 0,5 do 204 µg · l⁻¹ a koncentrácie Sb od 0,1 do 720 µg · l⁻¹ (tab. 2). Vysoké koncentrácie Sb a As boli zistené práve v doline Močiar v mieste pod odkaliskom. V zmysle Nariadenia vlády č. 496/2010 Z. z. bola najvyššia medzná hodnota pre antimón prekročená 1-krát, najvyššia medzná hodnota pre arzén 1-krát a medzná hodnota pre hliník 2-krát (tab. 3).

Za prirodzené koncentrácie v povrchových vodách sledovanej oblasti je možné považovať pre Sb 7 a pre As 32 µg · l⁻¹, ktoré boli zistené v profile Borovského potoka nad zaústením výtoku zo štôlne Murgaš (tab. 4).

Na opustenom ložisku Medzibrod vyteká banská voda zo štôlne Murgaš, vytvára malý močiar, v ktorom prebieha intenzívna tvorba okrov. Banská voda má vysokú mineralizáciu, vysoký obsah síranov, antimónu (500 µg · l⁻¹) a arzénu (180 µg · l⁻¹). Chemický typ banskej vody zo štôlne Murgaš je CaMgHCO₃-SO₄ (Chovan et al., 2010a). Okrem banskej vody je zdrojom kontaminácie vôd, sedimentov

Tab. 3

Hodnotenie stopových prvkov v podzemných vodách podľa Nariadenia vlády č. 496/2010 Z. z. (Rapant et al., 1996)
Evaluation of trace elements in groundwater according to Order of Government No. 496/2010 (Rapant et al., 1996)

N = 17	Fe	Mn	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Se	Pb	Hg	Al	Sb
Limit (mg · l ⁻¹)	0,2	0,05	0,05	1,00	3,00	0,01	0,003	0,01	0,01	0,001	0,20	0,005
Počet prekročení limitu	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2	1

Tab. 4

Chemické zloženie vôd na opustenom ložisku Medzibrod
Chemical composition of water in the abandoned deposit Medzibrod

Miesto odberu Číslo dok. bodu	Dátum odberu	M (mg · l ⁻¹)	pH	E _H (mV)	Sb (µg · l ⁻¹)	As (µg · l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg · l ⁻¹)	Chem. typ vody (20 c · z %)
Borovský potok, nad št. Murgaš MDH-6	18. 9. 07	141	7,50	455	7	45	17,9	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	16. 6. 08	104	7,10	496	11	32	15,2	
Dolný prameň MDH-1	16. 6. 08	379	7,83	455	1 290	255	96,0	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
Štôlna Murgaš MDH-4	18. 9. 07	450	7,04	353	445	180	108	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	10. 8. 09	433	7,14	447	500	163	115	
Lavostranný prítok Borovského potoka MDH-5	18. 9. 07	460	7,57	446	410	198	102	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
Výtok z haldy, žliab MDH-8	18. 9. 07	486	7,85	467	875	258	105	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	16. 6. 08	431	7,44	435	870	204	77,8	
	10. 8. 09	502	8,02	468	520	223	96,0	
Odkalisko – jazierko MDH-9	18. 9. 07	176	8,06	450	110	100	30,9	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
Borovský potok, pod odkaliskom MDH-10	18. 9. 07	329	8,04	460	175	135	37,9	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	19. 6. 08	199	7,87	420	128	90	24,8	
Vrt v kameňolome MDH-12	10. 8. 09	396	7,64	413	7	32	18,2	Ca-Mg-HCO ₃

a pôd halda pod štôľňou v doline Močiar a odkalisko, ktoré nadväzuje na haldu a je využívané ako rybník. Najvyššie koncentrácie As boli zistené v priesakových vodách z hald (tab. 4). V prameni oproti štôľni Murgaš (MDH-1), ktorý predstavuje priesakové vody z dolnej časti haldy, boli zistené vysoké koncentrácie Sb ($1\,290\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) a As ($255\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) (tab. 4). V priesakovej vode z haldy pod štôľňou (MDH-8) boli zistené vysoké koncentrácie Sb $875\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ a koncentrácie As $258\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (tab. 4). Haldy sú tvorené netriedeným materiálom hornín a rúd primárneho ložiska, v procese zvetrávania dochádza k vzniku sekundárnych minerálov Fe, Sb a Cu, z ktorých sa tieto prvky dostávajú aj do vody v odkalisku (Blaha et al., 1993).

Znečistená banská a priesaková voda je riedená vodou Borovského potoka, avšak v dolnej časti údolia, asi 80 m pod odkaliskom, je koncentrácia arzenu a antimónu relatívne vysoká. Z ostatných stopových prvkov bola zistená relatívne vyššia koncentrácia hliníka a zinku vo vodách (tab. 5).

V rámci monitoringu bola vzorkovaná aj voda z vrtu v kameňolome, ktorý bol pôvodne vybudovaný za účelom získania pitnej vody pre obec Medzibrod. V podzemnej vode z vrtu (vzorka bola odobratá po odčerpaní vody z vrtu) boli zistené koncentrácie As a Sb vyššie ako je najvyššia medzná hodnota podľa Nariadenia vlády SR č. 496/2010 Z. z. (tab. 4). Celkovo v banskej vode a v priesakových vodách z hald boli vždy zistené koncentrácie As a Sb nevyhovujúce Nariadeniu vlády č. 496/2010 Z. z..

Obec Medzibrod je zásobovaná pitnou vodou vodovodom, ktorý prevádzkuje Stredoslovenská vodárenská spoločnosť, a. s., v Banskej Bystrici. Obyvatelia obce nevyužívajú domové studne a z tohto pohľadu je situácia v obci lepšia ako v Čučme, Poproči a Dúbrave.

Kontaminácia riečnych sedimentov na opustenom ložisku Medzibrod

Namerané hodnoty aktívneho pH sa pohybovali od 6,81 do 8,01 (tab. 6), pri meraní vymeniteľného pH od 6,56 do 7,71. Pri meraní elektrickej vodivosti riečnych sedimentov sa hodnoty pohybovali v rozpätí od 14,4 do 62,4 $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$. Na základe týchto meraní môžeme konštatovať, že nebol pozorovaný vplyv prípadnej acidifikácie prostredia na riečne sedimenty.

Pomocou RTG analýzy jemnej frakcie riečnych sedimentov bol z horninotvorných minerálov identifikovaný kremeň, albit, muskovit a chlorit. Celohorninové analýzy riečnych sedimentov vykazujú výrazné ovplyvnenie bodovými zdrojmi znečistenia a to sú štôľňa Murgaš, odkalisko a haldy flotačného kalu nerovnomerne deponované v lese pod hrádzou odkaliska. Výrazne zvýšené obsahy niektorých sledovaných prvkov (hlavne kovov) vykazovala vzorka MDS-2 (tab. 7), ktorá reprezentuje sediment z prítoku zo štôľne Murgaš s vysokým podielom oxyhydroxidov Fe.

Na zvýšených obsahoch kovov vo vzorke MDS-4 (reprezentuje riečny sediment pod odkaliskom), v porovnaní

Tab. 5
Stopové prvky vo vode na opustenom ložisku Medzibrod
Trace elements in water in the abandoned deposit Medzibrod

Miesto odberu Číslo dok. bodu	Dátum odberu	Fe ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	Mn ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)
Borovský potok, nad štôľňou Murgaš MDH-6	18. 9. 07	0,525	0,004	90	<2	<2	<2	<5	<2
	16. 6. 08	0,106	0,006	60	<2	<2	<2	<5	3
Dolný prameň MDH-1	16. 6. 08	0,175	0,066	<20	<2	<2	5	<5	3
Štôľňa Murgaš MDH-4	18. 9. 07	0,112	0,148	70	3	<2	16	<5	11
	10. 8. 09	0,083	0,129	<20	–	–	8	–	17
Lavostranný prítok Borovského potoka MDH-5	18. 9. 07	0,098	0,051	80	<2	<2	8	<5	7
Výtok z haldy, žlab MDH-8	18. 9. 07	0,042	0,006	70	<2	2	7	<5	5
	16. 6. 08	0,208	0,010	80	<2	<2	<2	<5	10
	10. 8. 09	0,028	0,008	<20	–	–	<2	–	12
Odkalisko – jazierko MDH-9	18. 9. 07	0,069	0,010	90	<2	<2	3	<5	4
Borovský potok, pod odkaliskom MDH-10	18. 9. 07	0,031	0,007	80	<2	<2	<2	<5	15
	19. 6. 08	0,082	0,011	<20	<2	<2	<2	<5	4
Vrt v kameňolome MDH-12	10. 8. 09	0,121	0,021	<20	–	–	<2	–	5

Tab. 6
 Hodnoty pH a elektrickej vodivosti v riečnych sedimentov z lokality Medzibrod (7 vzoriek)
 Values of pH and conductivity in stream sediments samples from Medzibrod locality (7 samples)

	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	EC (mS · m ⁻¹)
Priemer	7,48	7,28	31,6
Min.	6,81	6,56	14,4
Max.	8,01	7,71	62,4
Median	7,79	7,49	27,1

so vzorkou MDS-3 nachádzajúcou sa pod štôľňou Murgaš a nad odkaliskom, je možné dokumentovať vplyv vylúhovania odkaliskového materiálu (priamo z odkaliska alebo z hľad flotačného kalu nachádzajúcich sa v lese pod odkaliskom) na kvalitu riečnych sedimentov Borovského potoka. V tejto vzorke je možné pozorovať výrazne zvýšené obsahy hlavne Fe, Mn, As, Sb, Ni a Co.

Výsledky sekvenčnej analýzy riečnych sedimentov preukázali, že As vykazuje výraznú koreláciu s Fe ($R^2 = 0,98$) a väzbu na tretiu frakciu (69 – 98 % z vylúhovaného podielu v súčte všetkých troch frakcií) reprezentujúcu, hlavne v prípade území ovplyvnených ťažbou nerastných surovín, väzbu sledovaného prvku na oxyhydroxidy Fe. Celková vylúhovateľnosť As stanovená pomocou sekvenčnej analýzy (v porovnaní s celkovými obsahmi) vykazuje rozdielne výsledky pre jednotlivé vzorky, ale je možné pozorovať trend postupného znižovania potenciálnej vylúhovateľnosti smerom od zdrojov kontaminácie. Najväčšiu potenciálnu vylúhovateľnosť preukazovala vzorka MDS2 (až 97 %), čo zodpovedá vysokému obsahu oxyhydroxidov Fe v študovanej vzorke. V ďalších dvoch vzorkách dochádza k zníženiu potenciálnej vylúhovateľnosti na hodnoty 40 až 45 % a následne až na hodnotu 13,8 % v poslednej vzorke MDS-6.

V prípade antimónu je zrejmé, že na tretiu frakciu sa viaže iba 35 – 50 % z celkového potenciálne

mobilizovateľného podielu Sb. Dôležitým zistením je, že 1,6 – 6,6 % z extrahovaného podielu Sb sa viaže na prvú vodorozpustnú frakciu, pričom pozorujeme výraznú koreláciu obsahov Sb a SO_4^{2-} ($R^2 = 0,97$), čo by mohlo znamenať, že k transportu Sb vo vode dochádza vo forme síranov. Hoci celkový podiel potenciálne vylúhovateľného Sb, v porovnaní sekvenčnej a celkovej analýzy, je nižší ako pri As (pohybuje sa od 10 do 26 %), antimón predstavuje väčšie environmentálne riziko z dôvodu jednoduchšej potenciálnej mobilizovateľnosti tohto prvku vo vodnom prostredí (Filella et al., 2002).

Kontaminácia pôd na opustenom ložisku Medzibrod

V alúviu Borovského potoka sa nachádzajú fluvizeme, ktoré sú významne kontaminované rozplavovaním nevhodne uloženého odkaliskového kalu v alúviu a na svahoch pod odkaliskom. Pôdna reakcia (pH) vzoriek pôd z Medzibrodu bola neutrálna až mierne alkalická (hodnota pH pre MDP-1 = 7,55). Na východných svahoch sú prítomné alochtónne terra rossy (červené železité pôdy). Pôdne vzorky (4 vzorky) boli odoberané účelovo v okolí banského diela (štôľňa Murgaš) a v priestore okolo bývalej flotačnej úpravne vyťaženej Sb-rudy (obr. 1). Problém neriadeneho ukladania flotačných kalov na svahoch doliny Borovského potoka v okolí odkaliska znemožňoval odber reprezentatívnych pôdnych vzoriek. Obsahy vybraných polutantov v pôdnych vzorkách sú uvedené v tab. 8.

Extrémna hodnota obsahu As ($10\,250\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) a Sb ($723\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) bola stanovená vo vzorke MDP-2, ktorá bola odoberaná v bezprostrednej blízkosti štôľne Murgaš. Na tejto vzorke je evidentný vplyv starého banského diela spojený s výtokom kontaminovanej vody a tvorbou Fe-okrov, ktoré sú charakterizované extrémnymi totálnymi obsahmi As a Sb (As = $202\text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, Sb = $10,29\text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) stanovenými v opakovaných odberoch vzoriek okrov pred štôľňou Murgaš. Výsledky selektívneho lúhovania Fe-okrov poukazujú na dominantnú väzbu As na slabokryštalické Fe-oxyhydroxidy a najmä na významnú desorpciu As a Sb

Tab. 7
 Celkové obsahy vybraných prvkov v riečnych sedimentoch
 Total content of selected trace elements in stream sediments

Miesto odberu Číslo dok. bodu	Fe (%)	Cu	Pb	Zn	Ni (mg · kg ⁻¹)	Co	Mn	As	Sb
Pred štôľňou Murgaš MDS-2	4,50	26,1	34,3	42	101	54,2	1 849	9 180	890
Nad štôľňou Murgaš (referenčná vzorka) MDS-3	0,84	15,3	26,9	68	10,5	3,80	287	30	31,8
Pod odkaliskom MDS-4	2,00	16,7	35,6	34	22,1	8,90	513	648	299
Borovský potok stredný tok MDS-5	1,95	16,8	35,4	40	22,1	8,90	472	513	268
Pri bývalom JRD MDS-6	1,31	8,80	20,1	38	13,4	5,20	273	199	93,4

Tab. 8

Totálny obsah vybraných stopových prvkov v pôdach ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Total content of selected trace elements in soils ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Miesto odberu Číslo dok. bodu	As ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Sb –	Pb	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$
Svah na ľavej strane MDP-1	12,7	2,0	26,9	7,55
Pri štôlni Murgaš MDP-2	10 250	723	63,0	–
Pri odkalisku MDP-3	592	793	54,0	–
Pri kameňolome MDP-4	43,8	21,3	28,4	6,64

z týchto materiálov (Chovan et al., 2010b). Práve desorpcia uvedených polutantov zo slabokryštalických minerálnych fáz môže významným spôsobom vplývať na rozsah kontaminácie v pôdach alúvia Borovského potoka.

Diskusia

Z geochemických štúdií je zrejmé, že arzén má značnú schopnosť kumulovať sa v pôdach a riečnych sedimentoch. Jeho sorpcia a spätné uvoľňovanie zo sedimentov do kvapalnej fázy môže byť v niektorých prípadoch určujúcim faktorom jeho koncentrácie v tejto fáze. Bolo dokázané, že arzén sa významne sorbuje na hydratovaných oxidoch železa a hliníka, pričom pri nízkom a neutrálnom pH je As(+V) zadržovaný podstatne viac než As(+III) (Smedley a Kinniburgh, 2002; Sracek et al., 2004; Pitter, 2009). Z pohľadu mobility je antimón nebezpečnejší, jeho značná časť môže byť v pôdach a sedimentoch viazaná na vodorozpustnú frakciu a koncentrácie vo vode môžu byť veľmi vysoké (Filella et al., 2002; Ashley et al., 2003; Hiller et al., 2009a). Tieto fakty boli zistené aj realizovanými sekvenčnými analýzami riečnych sedimentov.

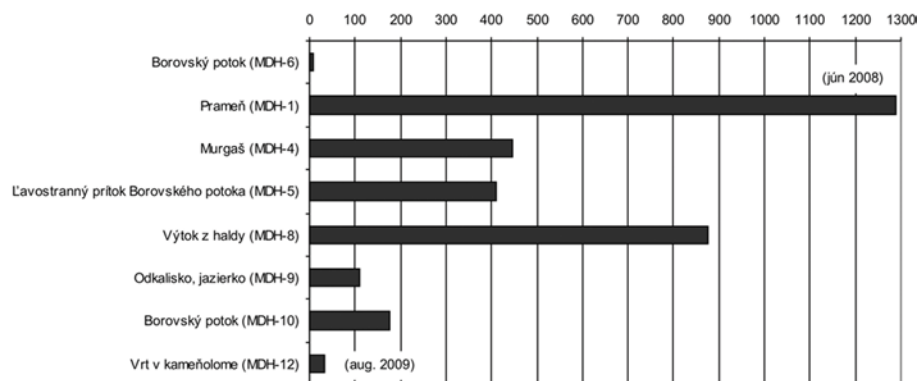
Zafaženie prírodných vôd je čiastočne eliminované nariedením vodou z Borovského potoka, avšak aj v dolnej časti údolia, asi 80 m pod odkaliskom (MDH-10), je koncentrácia arzénu a antimónu relatívne vysoká (obr. 2). Z ostatných stopových prvkov boli vo vodách stanovené vyššie koncentrácie hliníka a zinku. Podobná kontaminácia

vôd bola zistená aj na opustených ložiskách Dúbrava, Poproč, Zlatá Idka (Cicmanová a Baláž, 2007; Rapant et al., 2006), Medzibrod, Pernek-Križnica a Pezinok-Kolársky vrch (Flaková et al., 2005, 2009, 2010, 2011; Jašová et al., 2009, 2010; Ženišová et al., 2009). Najvyššia koncentrácia antimónu ($7\,130\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) bola zistená v banskej vode vytekajúcej z hornej štôlnie Jozef na opustenom ložisku Čučma, o niečo vyššia koncentrácia Sb ($9\,300\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) bola zaznamenaná na výtoku zo štôlnie Samuel na ložisku Dúbrava (Ženišová et al., 2010).

Medzi najvýznamnejšie faktory ovplyvňujúce formy výskytu antimónu a arzénu vo vodách patria hodnoty pH a E_{H} . Za sledované obdobie sa hodnoty pH pohybovali od 7,04 do 8,87, hodnoty E_{H} od 242 do 533 mV. Na základe vyhodnotenia pH a E_{H} vo vode na ložisku Medzibrod je možné predpokladať, že sa arzén vo vode vyskytuje iba vo forme As(+V) a prevláda forma HAsO_4^{2-} (obr. 3). Z E_{H} -pH diagramu pre dominantné formy Sb (obr. 4) je zrejmé, že rovnako ako pri arzéne prevláda prítomnosť päťmocného antimónu. Dominantnou formou je $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$.

Z povrchových tokov v rámci typovo podobných lokalít Slovenska je najviac kontaminovaný potok Olšava, kde v mieste pod obcou Poproč je koncentrácia Sb $440\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, a Borovský potok na lokalite Medzibrod, kde povrchová voda cca 100 m pod štôľňou Murgaš a odkaliskom obsahovala $135\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ As a $175\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ Sb (Ženišová et al., 2009). Priesaková voda z haldy pod štôľňou Murgaš na ložisku Medzibrod obsahuje $870\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ Sb.

Stanovené celkové obsahy dominantných kontaminantov As a Sb v pôdach lokality Medzibrod sú významne vyššie ako priemerné obsahy v A- a C-horizontoch pôd Slovenska (priemerný obsah As – $7,2\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, resp. $6,6\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, priemerný obsah Sb – $0,7\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, resp. $0,5\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Čurlík a Šefčík, 1999). Extrémna hodnota obsahu As $10\,250\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ bola stanovená vo vzorke antropogénne ovplyvnenej pôdy v blízkosti štôlnie Murgaš, ktorá významne prekračuje stanovené maximálne hodnoty pre As v pôdach podobných opustených Sb-ložisk (Dúbrava – $930\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Poproč – $2\,484\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Čučma – $189,9\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Obsahy As vo vzorkách pôd predmetnej lokality mnohonásobne prekračujú hygienické limity pre poľnohospodárske pôdy (Zákon 220/2004 Z. z.). V pôdach v predmetnej lokalite neboli stanovené relatívne vysoké obsahy Pb (max. $63\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, tab. 8) v porovnaní s lokalitou Poproč (do $683\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), resp. Čučma



Obr. 2. Koncentrácia antimónu ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) vo vode (august 2007, Chovan et al., 2010a).

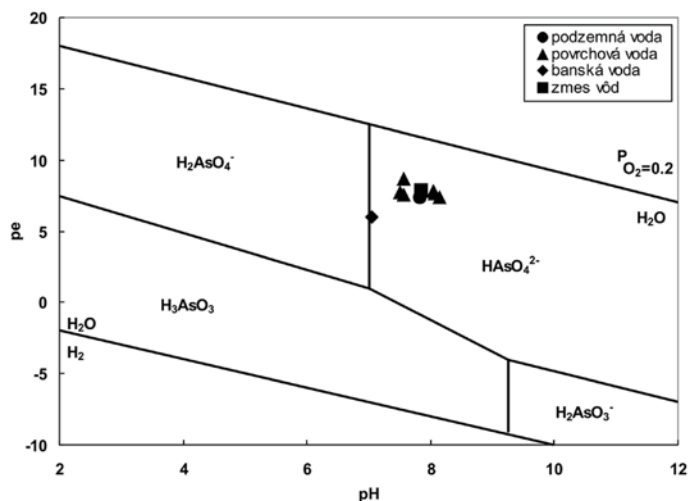
Fig. 2. Concentration of antimony in water (August 2007, Chovan et al., 2010a).

(do $154,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Najvyššie obsahy kontaminantov (As, Sb, Pb, Zn, Cu) boli identifikované v pôdach alúvií drénujúcich tokov v oblastiach opustených Sb ložísk (Jankulár et al., 2008; Chovan et al., 2010b). V pôdach lokalít Poproč a Dúbrava boli identifikované početné sekundárne minerálne fázy s variabilným obsahom Sb, Fe a As. Arzén a antimón v pôdach vystupujú predovšetkým vo forme sekundárnych minerálnych fáz, ktoré vznikajú v dôsledku oxidácie primárnych sulfidických minerálov – pyrit, arzenopyrit a antimonit (Jankulár et al., 2010; Klimko et al., 2011; Lalinská et al., 2012). Významným zdrojom znečistenia pôd v lokalite Medzibrod je dlhodobé rozplavovanie okrových precipitátov, ktoré sú charakterizované extrémnou akumuláciou potenciálne toxických prvkov. Ku precipitácii Fe okrov (Fe-oxyhydroxidov) dochádza vo všetkých lokalitách opustených Sb ložísk, pričom v niektorých z nich (Poproč, Pernek) sú jedným z najdôležitejších médií transportujúcich kontaminanty z územia opustených ložísk do okolitého životného prostredia (Lalinská et al., 2009). Najvyššia akumulácia As v Fe oxyhydroxidoch bola zaznamenaná v lokalite Medzibrod pri ústí štôlne Murgaš (až $202,5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) (Chovan et al., 2010b).

Najvyššie koncentrácie arzénu v riečnych sedimentoch boli zistené v lokalite Medzibrod v sedimente pod zavalenou štôľňou Murgaš ($9 \text{ 180 mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Pri vyhodnotení celkových obsahov arzénu a antimónu v riečnych sedimentoch je možné konštatovať, že vo väčšine vzoriek niekoľkonásobne prekročovali maximálne prípustné koncentrácie podľa Metodického pokynu č. 549/1998-2 a prevyšovali priemerné hodnoty v rámci Slovenska podľa Geochemického atlasu (Bodiš a Rapant, 1999). V lokalitách Poproč, Medzibrod a Pernek sú významným zdrojom znečistenia riečnych sedimentov opustené štôľne. Pre riečne sedimenty z oblastí ovplyvnených ťažbou Sb je typické, že koncentrácie sledovaných kovov a polokovov klesajú v smere toku povrchovej vody (Šottník et al., 2008; Chovan et al., 2010b). Výnimkou je antimón, ktorého výrazný podiel je extrahovateľný vo vodnom výluhu. Zvýšené obsahy Sb v riečnych sedimentoch tak môžeme pozorovať aj na miestach vzdialených od zdroja kontaminácie niekoľko kilometrov (rádovo do 10 km) a k akumulácii Sb dochádza obzvlášť na miestach, kde dochádza k zníženiu sily prúdu sledovaného toku.

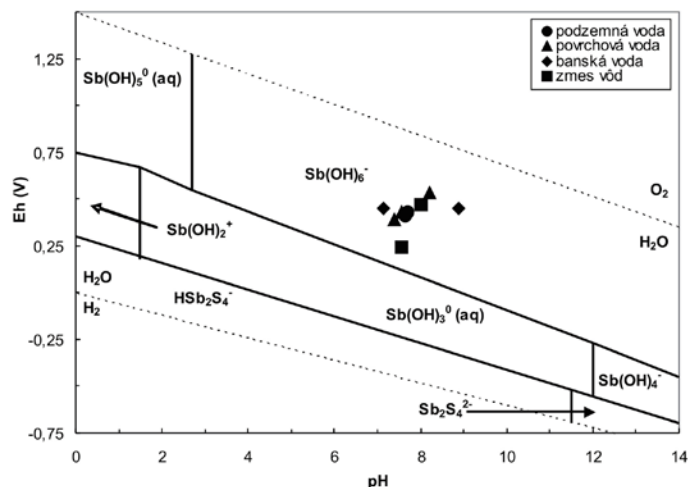
Obr. 3. Čiastkový pe - pH stabilitný diagram pre rozpustné formy arzénu, august 2009 (podľa Appelo a Postma, 2005).

Fig. 3. Partial pe - pH stability diagram of arsenic dissolved species, August 2009 (according to Appelo and Postma, 2005).



Obr. 4. Eh- pH diagram pre dominantné formy Sb vo vodnom prostredí pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a koncentrácii rozpusteného Sb $2,9 \cdot 10^{-10} \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, august 2009 (upravené podľa Krupka a Serne, 2002).

Fig. 4. Eh- pH Diagram showing dominant aqueous species of antimony at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ and a concentration of $2.9 \cdot 10^{-10} \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ total dissolved antimony, August 2009 (according to Krupka and Serne, 2002 adapted).



Záver

Významné zdroje kontaminácie vôd, pôd a riečnych sedimentov na opustenom ložisku Medzibrod predstavujú: zavalená štôlna Murgaš, halda pod štôľňou v doline Močiar a tiež odkalisko, ktoré nadväzuje na haldu a je využívané ako rybník. Banská voda zo štôľne Murgaš má vysokú mineralizáciu, vysoký obsah síranov, vysoký obsah Sb ($500 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) a As ($180 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$).

Výrazné je znečistenie pochádzajúce z hald, v prameni oproti štôľni Murgaš (MDH-1) boli zistené najvyššie koncentrácie Sb ($1\,290 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) a As ($255 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$). Taktiež v priesakovej vode z haldy pod štôľňou (MDH-8) boli zaznamenané vysoké koncentrácie Sb $870 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ a koncentrácie As $258 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Znečistenie je riedené vodou z Borovského potoka, avšak aj v dolnej časti údolia je koncentrácia arzenu a antimónu relatívne vysoká (Ženišová et al., 2009). Za prirodzené koncentrácie v povrchových vodách sledovanej oblasti je možné považovať pre Sb 7 a pre As $32 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, zistené v profile Borovského potoka nad zaústením výtoku zo štôľne Murgaš. V minulosti boli zistené pod odkaliskom vysoké obsahy Sb ($576 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$), As ($400 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) a Hg ($10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) (Blaha et al., 1993), tieto hodnoty neboli v roku 2007 potvrdené.

Výrazná kontaminácia pôd a riečnych sedimentov bola zistená pod štôľňou Murgaš. Extrémna hodnota obsahu As $10\,250 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ bola zistená vo vzorke antropogénne ovplyvnenej pôdy v blízkosti štôľne Murgaš. Obsahy arzenu v riečnych sedimentoch dosiahli extrémnu hodnotu $9\,180 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a obsahy antimónu $890 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pri ústí štôľne Murgaš bola zistená výrazná akumulácia As ($202,5 \text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) v Fe oxyhydroxidoch (Chovan et al., 2010b).

Vzhľadom na zistené skutočnosti v budúcnosti odporúčame vykonávať monitoring kvality vôd štôľne Murgaš (MDH-4) na výtoku pod haldou (MDH-8), Borovského potoka pod odkaliskom (MDH-10) v rozsahu: EC, pH, E_H , CHSK_{Mn} , SO_4^{2-} , As, Sb, Fe, Mn, Al, Zn. Výsledky by mohli byť podkladom pre hodnotenie existujúcej environmentálnej záťaže na životné prostredie, mohli by byť zaujímavé pre štátnu správu a obyvateľov obce Medzibrod. Pre lepšie pochopenie mobility sledovaných prvkov v riečnych sedimentoch a pôdach by bolo vhodné zopakovať výskum so vzorkami odobratými v rôznych klimatických obdobiach a pokúsiť sa tým definovať vplyv sezónnych klimatických zmien na transport jednotlivých prvkov. Pre celkové zlepšenie stavu jednotlivých zložiek životného prostredia v študovanej lokalite by bolo vhodné vrátiť odklonenú časť toku Borovského potoka z telesa odkaliska do pôvodného koryta a odstrániť odkaliskový materiál, ktorý je voľne uložený v lese pod odkaliskom a je nekontrolovateľne splavovaný a lúhovaný Borovským potokom a zrážkovou činnosťou.

Podakovanie. Publikácia vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja č. APVV026806, financovaného Ministerstvom školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky.

References

ASHLEY, P., CRAW, D., GRAHAM, B. P. & CHAPPELL, D. A., 2003: Environmental mobility of antimony around mesothermal

- stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *J. Geochem. Explor.*, 77, 1 – 14.
- APPELO, C. A. J. & POSTMA, D., 2005: Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd edition. A.A. Balkema Publishers, Rotterdam, 649 p.
- BAKOŠ, F., CHOVAN, M., BAČO, P., BAHNA, B., FERENC, Š., HVOŽDARA, P., JELEŇ, S., KAMHÁLOVÁ, M., KAŇA, R., KNĚSL, J., KRASNEC, L., KRÍŽINI, I., MAŤO, L., MIKUŠ, T., PAUDITŠ, P., SOMBATHY, L. & ŠALY, J., 2004: Zlato na Slovensku. *Slovenský skauting, Bratislava*, 298 s.
- BLAHA, M., OČENÁŠ, D., TURČEK, L., FABIANOVÁ, R., ADAMJÁK, M., SMREK, M. & KUPCOVÁ, Z., 1993: Záverečná správa úlohy Haldy, skládky, odkaliská – Banská Bystrica, VP. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ*, 67 s.
- BODIŠ, D. & RAPANT, S., 1999: Geochemický atlas Slovenska, Časť VI, Riečne sedimenty. *Bratislava, GS SR*, 124 s.
- CICMANOVÁ, S. & BALÁŽ, P., 2007: Historická ťažba rúd a kvalita prírodného prostredia v okolí obce Zlatá Idka. *Podzemná voda*, 12, 89 – 99.
- ČURLÍK, J. & ŠEVČÍK, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, Časť V, Pôdy. *Bratislava, VÚPOP*, 99 s.
- FIALA, K., KOBZA, J., MATUŠKOVÁ, L., BREČKOVÁ, V., MAKOVNÍKOVÁ, J., BARANČIKOVÁ, G., BŮRIK, V., LITAVEC, T., HOUŠKOVÁ, B., CHROMANIČOVÁ, A., VÁRADIOVÁ, D. & PECHOVÁ, B., 1999: Závazné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém – pôda. *Bratislava, VÚPOP*, 142 s.
- FILELLA, M., BELZILE, N. & CHEN, Y. W., 2002: Antimony in the environment: A review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth Sci. Rev.*, 57, 125 – 176.
- FILELLA, M., PHILIPPO, S., BELZILE, N., CHEN, Y. & QUENTEL, F., 2009: Natural attenuation processes applying to antimony: A study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. *Sci. Total Environment*, 407, 6 205 – 6 216.
- FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., DROZDOVÁ, Z. & MILOVSKÁ, S., 2005: Distribúcia arzenu v povrchových a podzemných vodách rudnej oblasti Kolársky vrch (Malé Karpaty). *Podzemná voda*, 11, 90 – 103.
- FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., MACKOVÝCH, D., BEINROHR, E. & STŘELEČ, M., 2006: Špecifiká stanovenia arzenu v banských vodách. In: *Hucko, P. (ed.): Zbor. prednášok z XXXVII. ročníka konferencie s medzinárodnou účasťou „Nové analytické metódy v chémii vody“.* *Hydrochémia 2006. Bratislava, Slovenská vodohospodárska spoločnosť*, 251 – 257.
- FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., JAŠOVÁ, I. & KRČMÁŘ, D., 2009: Kontaminácia vôd arzénom a antimónom v okolí opusteného ložiska Poproč. *Podzemná voda*, 15, 132 – 148.
- FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., KRČMÁŘ, D. & JAŠOVÁ, I., 2010: Antimón v banských vodách na vybraných ložiskách Slovenska. In: *Hucko, P. (ed.): Zbor. prednášok z XXXIX. konferencie s medzinárodnou účasťou „Nové analytické metódy v chémii vody“.* *Hydrochémia 2010. Bratislava, Slovenská vodohospodárska spoločnosť*, 234 – 238.
- FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., GALO, I., KRČMÁŘ, D. & JAŠOVÁ, I., 2011: Kontaminácia vôd antimónom a arzénom na opustenom ložisku Čučma. *Acta Geol. Slov.*, 3, 57 – 74.
- GAZDA, S., 1974: Chemizmus podzemných vôd Západných Karpát a jeho genetická klasifikácia. In: *Materiály z III. celoslovenskej geologickej konferencie, II. časť. Bratislava, SGÚ*, 43 – 50.
- HANZEL, V., DOVINA, V., KULLMAN, E., MALÍK, P. & VRANA, K., 1990: Vysvetlivky k hydrogeologickej mape Nízkych Tatier v mierke 1 : 50 000. Čiastková záverečná správa. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, nestr.*
- HILLER, E., 2003: Adsorpcia arzeničnanov na pôdach: štúdium rýchlosti adsorpcie a adsorpcných izoteriem. *J. Hydrol. Hydromech.*, 51, 288 – 297.
- HILLER, E., JURKOVIČ, L., LALINSKÁ, B., JANKULÁR, M., KLIMKO, T., HOVORIČ, R., ŠOTTNÍK, P., FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., JAŠOVÁ, I. & CHOVAN, M., 2009a: Komplexné štúdium znečistenia životného prostredia antimónom a arzénom v okolí opustených antimónových ložísk na Slovensku. In: *Jurkovič, L., Slaninka, I. & Ďurža, O. (eds.): Zbor. vedeckých príspevkov z konferencie GEOCHÉMIA 2009. Bratislava, ŠGÚDŠ*, 41 – 44.

- HILLER, E., JURKOVIČ, L., KORDÍK, J., SLANINKA, I., JANKULÁR, M., MAJZLAN, J., GÖTTLICHER, J. & STEININGER, R., 2009b: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments: Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *Applied Geochemistry*, 24, 2 175 – 2 185.
- CHOVAN, M., LALINSKÁ, B., KLIMKO, T., ŠOTTNÍK, P., JURKOVIČ, L. & JANKULÁR, M., 2009: Evaluation of contaminated areas affected by Sb mining (Slovakia). In: *Contaminated areas. Ekotoxikologické centrum, Ivanka pri Dunaji*, 177 – 1 782.
- 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., 2010a: Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu. Záverečná správa o riešení projektu APVV-0268-06. *Manuskript. Bratislava, archív PF UK*, 352 s.
- CHOVAN, M., LALINSKÁ, B., ŠOTTNÍK, P., HOVORIČ, R., PETRÁK, M. & KLIMKO, T., 2010b: Mineralogická a geochemická charakteristika zdrojov znečistenia na opustenom ložisku Sb-Au rúd Medzibrod. *Bratislava, Miner. Slov.*, 42, 95 – 108.
- JANKULÁR, M., KLIMKO, T., JURKOVIČ, L., LALINSKÁ, B., ŠOTTNÍK, P., LINTNEROVÁ, O. & ŠUTRIEPEKA, M., 2008: Examination of abandoned Sb deposits by mineralogical methods in Poproč (Slovakia). *Chem. Listy*, 102, 380 – 382.
- JANKULÁR, M., JURKOVIČ, L. & KLIMKO, T., 2010: Distribúcia stopových prvkov v pôdach na opustených Sb ložiskách Dúbrava a Poproč. *Acta Geol. Slov.*, 2, 59 – 67.
- JAŠOVÁ, I., ŽENIŠOVÁ, Z. & FLAKOVÁ, R., 2009: Kontaminácia povrchových a podzemných vôd v okolí opusteného ložiska Pernek. *Acta Geol. Slov.*, 1, 100 – 117.
- JAŠOVÁ, I., FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., JURKOVIČ, L., ŠOTTNÍK, P., KRČMÁŘ, D. & BODÁČZ, B., 2010: Kontaminácia vôd, pôd a riečnych sedimentov arzénom a antimónom na opustenom ložisku Pernek-Križnica. *Podzemná voda*, 16, 33 – 53.
- KLIMKO, T., LALINSKÁ, B., CHOVAN, M., KUČEROVÁ, G., PAUL, Ch. & MAJZLAN, J., 2011: Chemical composition of weathering products in neutral and acidic mine tailings from stibnite exploitation in Slovakia. *J. Geosciences*, 3. (in press).
- KRUPKA, K. M. & SERNE, R. J., 2002: Geochemical factors affecting the behavior of antimony, cobalt, europium, technetium, and uranium in vadose sediments. *Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington*, 95 p.
- KUNIKOVÁ, E., HUCKO, P., ADAMKOVÁ, J., MAKOVINSKÁ, J., BORUŠOVIČ, Š., CHRIAŠTEL, R., KULLMAN, E. & VODNÝ, J., 2005: Správa Slovenskej republiky o stave implementácie Rámčovej smernice o vode spracovaná pre Európsku komisiu v súlade s článkom 5, prílohy II a prílohy IIIa článkom 6, prílohy IV RSV. *Manuskript. Bratislava, archív VÚVH*, 207 s.
- LALINSKÁ, B. & CHOVAN, M., 2006: Hydrotermálna mineralizácia na lokalite Medzibrod a Sopotnická dolina. *Bratislava, Miner. Slov.*, 38, 261 – 272.
- 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*, 97 – 98.
- LALINSKÁ, B., MAJZLAN, J., KLIMKO, T., CHOVAN, M., KUČEROVÁ, G., MICHŇOVÁ, J., HOVORIČ, R., GÖTTLICHER, J. & STEININGER, R., 2012: Mineralogy of the Fe-As-Sb weathering products in mine wastes and soils at several Sb deposits in Slovakia. *Canad. Mineralogist (po recenzii)*.
- MACKOVÝCH, D. & ŠOLTÝSOVÁ, H., 2003: Optimalizácia metodiky stanovenia Sb a As využitím sekvenčnej extrakcie metódou AAS technikou generácie hydridov. *Chem. Listy*, 97, 613 – 614.
- MICHÁLEK, J., ARVENŠIS, M., HAUREROVÁ, J., MUDRÁKOVÁ, M., LINKEŠOVÁ, M., HALÁSOVÁ, A., DVORŠTÁK, J. & MINKO, J., 1988: Nízke Tatry – surovina antimónit – Au, vyhladávací prieskum. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ*, 163 s.
- MICHÁLEK, J., CHOVAN, M., HATÁR, J., MUDRÁKOVÁ, M., PŮCHIOVÁ, M., BLÁŠKO, B., VESHÉGHY, R., OROSLÁNY, J. & BARTEK, J., 1999: Nízke Tatry – zlato, vyhladávací prieskum. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ*, 126 s.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 296/2005 Z. z. z 21. júna 2005, ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 269/2010 Z. z. z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z. z., ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu.
- PITTER, P., 2009: Hydrogeochemie, 4. vyd. *Praha, Vysoká škola chemicko-technologická*, 579 s.
- RAPANT, S., DIETZOVÁ, Z. & CICMANOVÁ, S., 2006: Environmental and health risk assessment in abandoned mining area Zlatá Idka, Slovakia. *Environmental Geology*, 51, 387 – 397.
- RAPANT, S., VRANA, K. & BODÍŠ, D., 1996: Geochemický atlas Slovenska, Časť I, Podzemné vody. *Bratislava, GS SR*, 127 s.
- RAURET, G., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F., SAHUQUILLO, A., RUBIO, R., DAVIDSON, C., URE, A. & QUEVAUVILLER, P., 1999: Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environmental Monitoring*, 1, 57 – 61.
- Rozhodnutie ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky č. 531/1994, ktorým sa ustanovujú najvyššie prípustné hodnoty škodlivých látok v pôde.
- SMEDLEY, P. L. & KINNIBURGH, D. G., 2002: A review of source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517 – 568.
- SRACEK, O., BHATTACHARYA, P., JACKS, G., GUSTAFSSON, J. P. & BRÖMSEN von M., 2004: Behavior of arsenic and geochemical modelling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry*, 19, 169 – 180.
- ŠOTTNÍK, P., JURKOVIČ, L. & LALINSKÁ, B., 2008: Kontaminácia riečnych sedimentov a pôd na lokalitách Dúbrava a Poproč. In: *Jurkovič, L., Ďurža, O. & Slaninka, I. (eds.): GEOCHÉMIA 2008. Bratislava, ŠGÚDŠ*, 147 – 149.
- ŠUBA, J., BUJALKA, P., CIBULKA, L., FRANKOVIČ, J., HANZEL, V., KULLMAN, E., PORUBSKÝ, A., POSPÍŠIL, P., ŠKVARKA, L., ŠUBOVÁ, A., TKÁČIK, P. & ZAKOVIČ, M., 1984: Hydrogeologická rajonizácia Slovenska. *Bratislava, SHMÚ*, 310 s.
- VANREEUWIJK, L. P., 1995: Procedures for soil analysis. International soil reference and information centre (ISRIC) a FAO OSN. Technical report 9.
- Zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene Zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- ŽENIŠOVÁ, Z., FLAKOVÁ, R., JAŠOVÁ, I. & CICMANOVÁ, S., 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *Podzemná voda*, 15, 100 – 117.
- ŽENIŠOVÁ, Z., FLAKOVÁ, R., JAŠOVÁ, I. & KRČMÁŘ, D., 2010: Kontaminácia vôd antimónom a arzénom v okolí opusteného ložiska Dúbrava. *Podzemná voda*, 16, 1 – 19.

Rukopis doručený 5. 9. 2011

Revidovaná verzia doručená 14. 12. 2011

Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

Contamination of natural waters, soils and stream sediments in abandoned Sb deposit Medzibrod

The Medzibrod Sb-deposit is old mining site situated in the area of the southern slopes of the Ďumbierske Tatry Mts. Investigated area is located in the Močiar valley (Fig. 1). The consequences of old mining activity affect the environment in this locality. Weathering of open mine adits, waste dumps and tailing impoundments cause water, soil and stream sediments contamination mainly by arsenic and antimony in the Medzibrod abandoned deposit. Drainage water from Murgaš mine adit, waste dump and tailing impoundment represent the main sources of pollution. High mineralization and elevated concentrations of sulphates, arsenic ($500 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) and antimony ($180 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) were detected in the Murgaš mine adit outflow (Tab. 4). We can consider the arsenic concentration $32 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ and antimony concentration $7 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ as the background levels in the surface water in this area. These background values were observed in the Borovský potok creek above the Murgaš adit outflow. The highest dissolved arsenic and antimony concentrations were determined in the drainage water from the waste dumps, where the arsenic and antimony concentrations reached 255 and $1\,290 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (MDH-1). The chemical analyses confirmed elevated concentrations of aluminium and zinc in waters in this locality (Tab. 5).

In spite of the fact that arsenic and antimony are attenuated by dilution and adsorption on ferric iron

minerals in the stream sediment, elevated contents of arsenic and antimony were found also in the surface water in the Borovský potok creek, 80 meters below the tailing impoundment. Based on the redox conditions and pH value presented in the *pe*-pH diagrams (Fig. 3), it is conjectured that arsenic and antimony are present as As(+V) mostly in the stability field of HAsO_4^{2-} and Sb(+V) mostly as oxyanion $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ (Fig. 4). The inhabitants do not use the water from their home wells as a drinking water source. From this point of view, the population health risk is very low in comparison with other similar localities.

Soil and stream sediment samples analyses showed high amount of arsenic and antimony in the surroundings of abandoned Sb deposit Medzibrod (soils – $\text{As}_{\text{max}} 10\,250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Sb}_{\text{max}} 793 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, stream sediments – $\text{As}_{\text{max}} 9\,180 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Sb}_{\text{max}} 890 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (Tabs. 7 and 8). Soils and stream sediments with other contamination sources (tailing impoundments, drainage from the old mine, waste dumps) represent a serious contamination of natural waters. Main contaminants (arsenic and antimony) in soils and sediments are able to leach and mobilize as solutions from solid phases of soils and sediments under certain conditions and consequently create the real load for the lower part of the catchments.