

Distribúcia vybraných ťažkých kovov na haldových poliach Cu ložiska Ľubietová

PETER ANDRÁŠ¹, JOZEF KRNÁČ¹, SHERIF KHARBISH^{1, 2} a VOJTECH DIRNER³

¹Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica;
peter.andras@umb.sk; krny13@gmail.com

²Geology Department, Faculty of Science, Suez University, Suez, El Salam City, 43518, Egypt;
sherifkharbish@hotmail.com

³Vysoká škola báňská – Technická univerzita, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba,
Česká republika; vojtech.dirner@vsb.cz

Characteristic of heavy metals distribution at dump-fields of Cu-deposit Ľubietová

Heavy metal distribution mechanism at dump-fields Podlipa and Reiner at abandoned Cu-deposit Ľubietová (Western Carpathians, Central Slovakia) is influenced by primary content of ore and metals in their substrate, by geochemical features of individual elements, by migration ability, sorption properties, as well as by pH/Eh values.

The article presents mapping of Fe, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, U, Th, Cd, As, Sb, Ag distribution at the studied dump-fields and study of the reasons and results of their individual migration process. The specific behaviour of individual metals at different localities is selective. These properties are reflected also by correlation relations. While at Podlipa were described correlations only among several few metal couples (Cu/Co, Fe/Ni, Ni/As, Zn/Cd, Zn/Pb, Pb/Cd, U/Th), at Reiner dump-field is the situation substantially different; there were proved several times more metal pairs, showing high level of correlation. This result enable to suggest that there were different environmental conditions, influenced primarily by a different rock composition and different natural sorbents effecting selective migration mechanism at these two close localities.

Key words: dump-field, heavy metal distribution, mobility, sorption

Úvod

Územie Ľubietovej sa rozkladá v centrálnej časti Západných Karpát. Podľa geomorfologického členenia Slovenska južná časť územia leží v oblasti Slovenského stredohoria v celku Poľana (oddiel Vysoká Poľana), západná časť v oblasti Slovenského stredohoria vo Zvolenskej kotline (v severozápadných okrajoch Bystrickej vrchoviny a Povrazníckej brázdy) a severovýchodná časť v oblasti Slovenského rudohoria vo Veporských vrchoch (Mazúr a Lukniš, 1980).

Obec Ľubietová a jej okolie patrili v minulosti medzi významné medenorudné banské regióny. Rudná medená mineralizácia v okolí obce Ľubietová je vyvinutá na troch ložiskách: Podlipa na východnom okraji obce, Svätodušná a Kolba v závere doliny Peklo, asi 5 km východne od obce, kde sa okrem medi a železa výraznejšie uplatňuje aj kobalt, striebro a nikel. Na území okolo obce Ľubietová zahrňujúcim povodie Hutného potoka a potoka drénujúceho dolinu Peklo východne od obce sa od skončenia ťažby na konci 19. storočia už nerealizovali žiadne banícke aktivity, ale len zanedbateľné prospekčné práce (Ilavský et al., 1994). Kým horninové prostredie haldového poľa Reiner je tvorené skoro výhradne drobovými

a arkózovými zlepenkami, na Podlipě sú zlepenice (droby) lokálne prevrstvené arkózovými bridlicami v blízkosti styku s granitoidnými horninami spodného permu. Horniny sú intenzívne dynamicky metamorfované (Bergfest, 1951; Koděra et al., 1990).

Stáročia banskej a hutníckej činnosti vytvorili z okolia Ľubietovej nevšednú montánnu krajinu. Členité, svahové a zalesnené horské prostredie dotvára množstvo pozostatkov bývalých štôlní, šácht, stúp a hút, banských ciest, vodných jarkov a menších odvalov i veľkých hald. Banská činnosť značne zmenila pôvodný výzor časti obce a jej okolia (Križani et al., 2002).

Ťažké kovy vynášané do povrchových recipientov podzemnými vodami, banskými vodami a priesakovými vodami z hald majú rôznu mobilitu a na ich značnú kontamináciu poukazuje hojný výskyt sekundárnych minerálov, ktorých prevažná časť je metastabilná (vodorozpustná) jednak v pripovrchových častiach rudných telies, jednak v haldách odpadových produktov po ťažbe medených a kobaltovo-niklových rúd. Na miestach výtokov haldových drenážnych vôd na povrch precipitujú sekundárne minerály (Križani et al., 2002; Andráš et al., 2009, 2012). Rieuwerts et al. (1998) zdôrazňuje dôležitosť mobility kovov, aby bolo možné odhadnúť ich koncentráciu

v pôdnom roztoku, v povrchových, drenážnych a podzemných vodách. Celková koncentrácia kovu závisí od obsahu kovu v roztoku, ktorý zase závisí od sorpcie na prírodné sorbenty (napr. ílové minerály, hydrogoethit, zeolity...) a od uvoľňovania tohto kovu do pôdneho roztoku (Sterckeman et al., 2000). Niektoré koloidné zložky v pôdnom roztoku môžu mať v závislosti od pH kladné alebo záporné náboje, čo významným spôsobom ovplyvňuje kinetiku sorpčných procesov v pôdach, iónovymenné reakcie, a teda aj mobilitu kovov (Čurlík et al., 2003).

Metodika práce

Odber technogénnych sedimentov a pôdy z haldového materiálu sa uskutočnil v októbri 2010, pričom vzorky sa z jednotlivých hald odobrali v štvorcovej sieti 10 x 10 m tak, aby každá vzorka (s hmotnosťou cca 1 000 g) reprezentovala v bode odberu profil do hĺbky 30 cm. Odoberala sa len tá časť sedimentov, ktorej zrnitosť nepresahovala 1,5 cm, pretože táto jemnozrnná časť sedimentov predstavuje ich najreaktívnejšiu časť (väčšie úlomky hornín a balvany majú malý reakčný povrch a z hľadiska uvoľňovania ťažkých kovov do krajinných zložiek nepredstavujú výraznejšie riziko). Celkovo sa na Podlpe odobralo 683 bodových vzoriek a v lokalite Reiner 259 bodových vzoriek. Bodové vzorky sa spojili tak, aby reprezentovali jeden zo segmentov haldového poľa (v lokalite Podlipa 1 – 90 a Reiner 1 – 20;

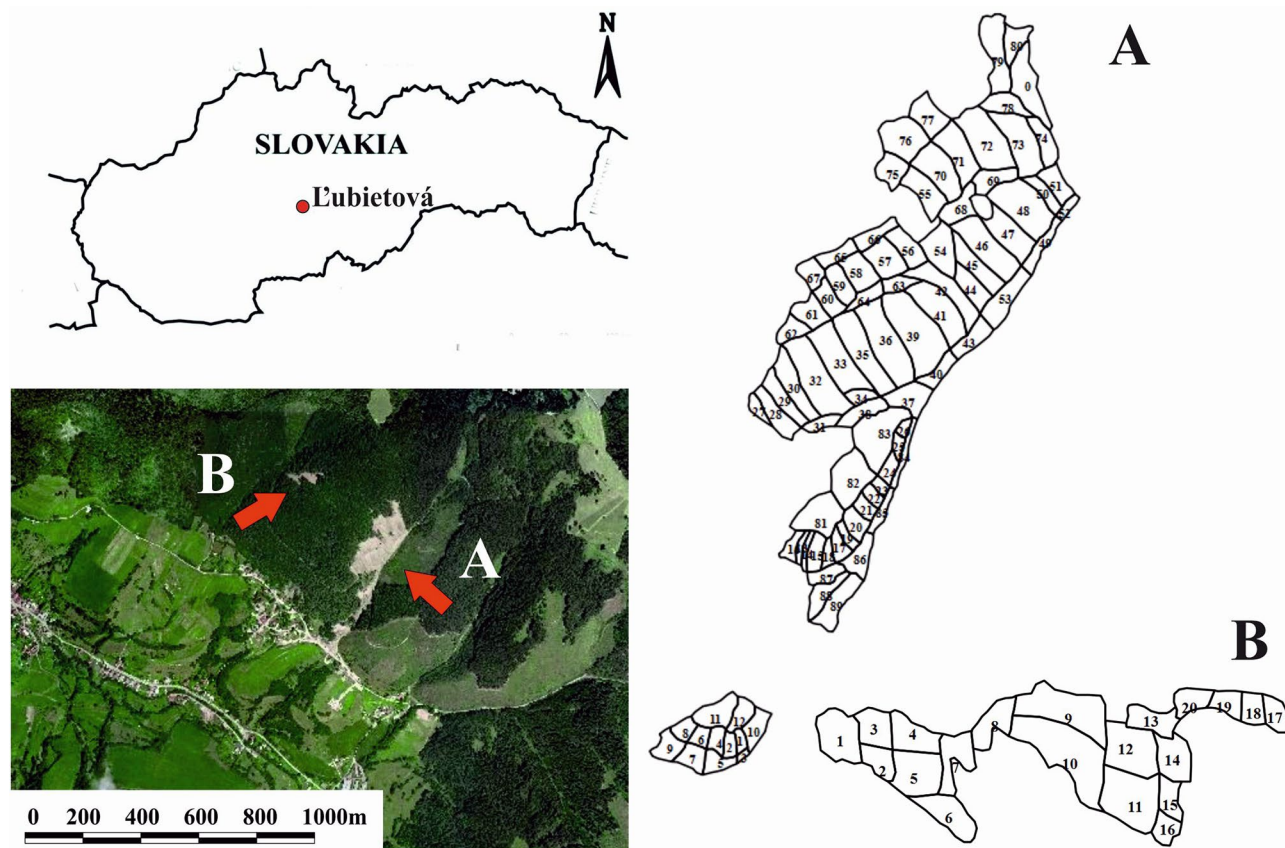
obr. 1). Tieto združené vzorky sa následne rozkvartovali a zhomogenizovali.

Vzorkový materiál technogénnych sedimentov a pôd (20 vzoriek z lokality Reiner a 89 vzoriek z lokality Podlipa) sa vysušil a odoslal na analytické spracovanie do laboratórií ACME Analytical Laboratories Vancouver, Kanada. 0,2 g vzorky sa roztavila za použitia prídavku zmesi metaborátu a tetraborátu Li a následne rozpustila v zriedenej kyseline dusičnej. As a Sb (medza stanoviteľnosti $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), ako aj celý rad ďalších prvkov sa stanovili ICP/MS analýzou.

Korelačné koeficienty boli vypočítané podľa metodiky opísanej Spiegelom (1992).

Výsledky

Obsah Cu a Ni sa v technogénnych sedimentoch a v pôde na haldovom poli Podlipa pohybuje spravidla v rozmedzí Cu $425 - >10\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a Ni 10 až $58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Najvyšší obsah obidvoch kovov sa v haldovom materiáli zistil v ústiach všetkých troch štôlní Johan (Horná Johan, Stredná Johan, Najnižšia Johan; tab. 1, obr. 2). Cu a Ni potom migrovali v smere gravitácie dole svahom haldového poľa a vytvorili Cu- a Ni-kontaminované pruhy až po údolnicu Zelenej doliny. Najnižší obsah Cu sa potvrdil v okolí ústia štôlní Jakob a Mária Empfängnis, kým najnižšia koncentrácia Ni v okolí štôlnie Andreas (tu je nízka aj koncentrácia Cu; obr. 2).



Obr. 1. Lokalizácia vzoriek technogénnych sedimentov a pôdy na haldových poliach. A – Podlipa; B – Reiner (zdroj: Google Earth).

Fig. 1. Localization of technogenous sediment and soil samples at dump-fields. A – Podlipa; B – Reiner (source: Google Earth).

Napriek tejto zdanlivej zhode v obsahu a migračných cestách Cu a Ni v hypergénnych podmienkach je reálny, číselne vyjadrený stupeň vzájomnej korelácie uvedených prvkov značne nízky (koeficient korelácie $r = 0,176$). Vyšší stupeň korelácie vykazuje Ni výlučne s As ($r = 0,724$).

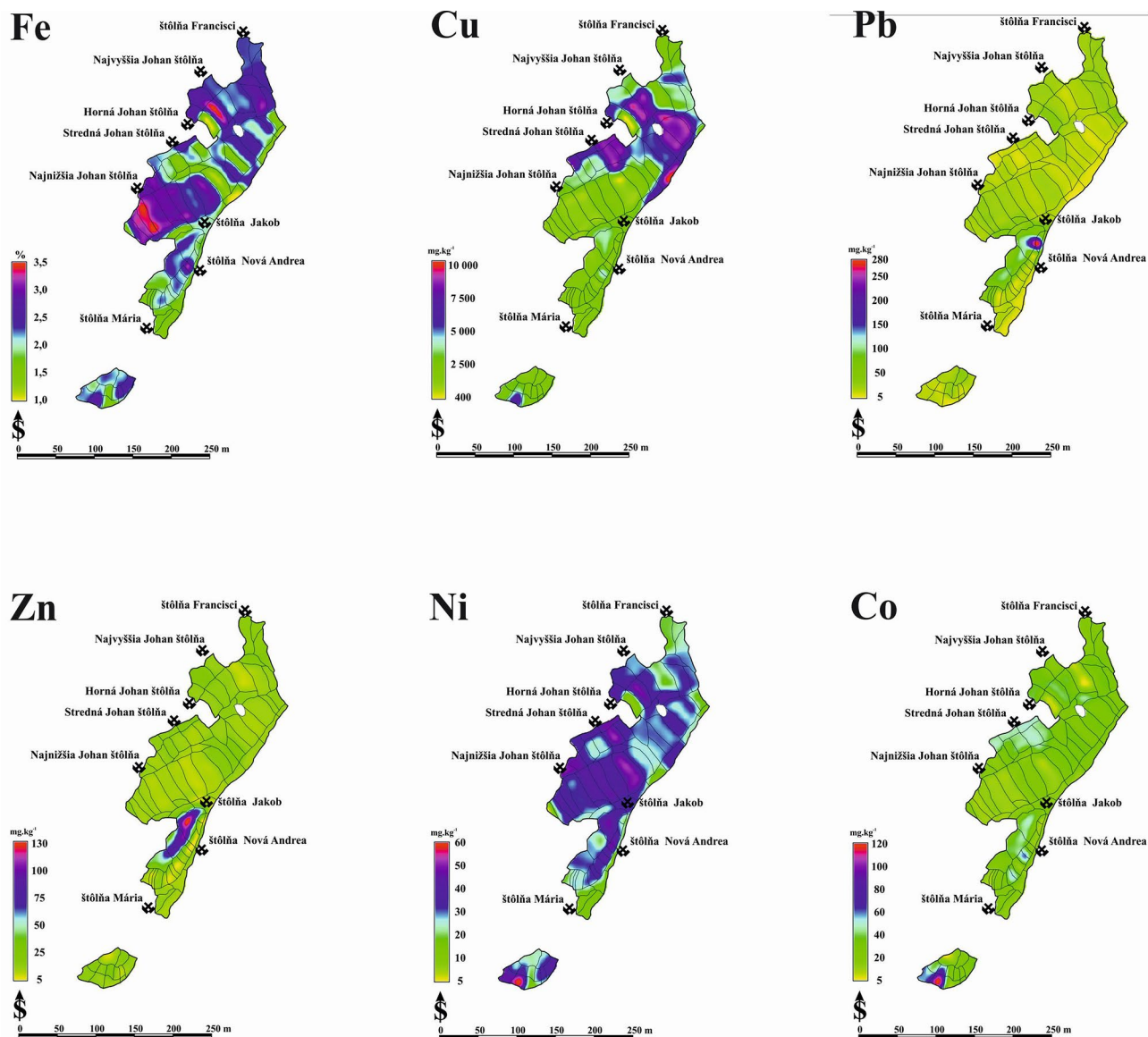
Na haldovom poli Reiner je obsah Cu v haldovom materiáli 1 891 – 8 663 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a Ni 25 – 53 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, pričom najvyššie hodnoty sa zistili v okolí štôlny Spodná Ladislav a Horná Ladislav (tab. 2, obr. 3). Na rozdiel od lokality Podlipa, kde sa nezistila korelácia medzi Cu a ostatnými ťažkými kovmi, na haldovom poli Reiner je korelačný koeficient Cu/Ni pomerne vysoký ($r = 0,613$). Ešte vyšší stupeň korelácie bol preukázaný medzi Cu a Co (0,870) a Cu a Cd ($r = 0,812$). Distribúciu Cu v lokalite Reiner kopíruje aj distribúcia As ($r = 0,8155$) a menej aj Sb ($r = 0,660$). Na rozdiel od Podlipy, kde Ni koreluje len s As,

na haldovom poli Reiner sa vyznačuje aj koreláciou s Ag ($r = 0,900$), As ($r = 0,828$) a Sb ($r = 0,784$).

Pri Fe sa rozpätie hodnôt na Podlippe pohybuje od 1,14 % po 3,48 % a podobne ako pri medi sa najvyššia intenzita kontaminácie zistila v oblasti ústia vyššie menovaných troch štôlní Johan (tab. 1, obr. 2). Jeho obsah koreluje len s obsahom Ni ($r = 0,635$).

V oblasti Reiner sa najvyšší obsah Fe zistil na plošinách najvyššej časti haldového poľa (1,34 – 3,01 %; tab. 2, obr. 3). Najvyššiu koreláciu vykazuje Fe s Sb ($r = 0,699$), Co ($r = 0,692$) a Cd ($r = 0,688$), o čosi nižšiu s As ($r = 0,622$) a Ni ($r = 0,550$).

Kontaminácia sedimentov a pôdy Pb na Podlippe bola najvyššia (276 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) na plošine porastenej vegetáciou v okolí štôlny Jakob (tab. 1, obr. 2). Najvyšší stupeň korelácie sa predpokladal medzi obsahom Pb a Th,



Obr. 2. Priestorová distribúcia Fe, Cu, Pb, Zn, Ni a Co na haldovom poli Podlipa.

Fig. 2. Fe, Cu, Pb, Zn, Ni and Co distribution at dump-field Podlipa.

Tab. 1
ICP-MS analýza sedimentov a pôdy na haldovom poli Podlipa
ICP-MS analyses of sediments and soil from Podlipa dump-field

Vzorka	Fe %	Cu	Pb	Zn	As	Sb mg · kg ⁻¹	Ni	Co	Cd	U	Th	Ag
1	1 310	14	12	261	121	38	20	<0,1	30	9,1	179	<0,1
2	2 566	18	12	176	51	36	39	<0,1	30	8,6	293	<0,1
3	3 071	13	16	121	33	30	29	0,1	31	9,8	273	<0,1
4	1 632	32	33	68	33	20	26	0,1	69	8,5	269	<0,1
5	2 561	9	15	81	18	20	22	<0,1	34	7,4	305	<0,1
6	3 672	13	19	116	35	37	74	<0,1	46	11,3	558	<0,1
7	7 129	16	18	181	36	58	121	<0,1	37	11,3	753	<0,1
8	3 145	15	22	91	34	31	46	<0,1	31	10,1	441	<0,1
9	2 690	16	19	133	50	48	64	0,1	29	10,3	458	<0,1
10	2 286	21	17	181	110	44	35	<0,1	28	10,0	331	<0,1
11	1 537	23	15	144	61	26	16	<0,1	34	10,4	254	<0,1
12	1 423	34	22	113	42	32	23	<0,1	38	9,3	255	<0,1
13	643	62	10	183	58	27	8	<0,1	32	8,0	36	<0,1
14	1 065	23	9	185	56	33	12	<0,1	38	8,4	100	<0,1
15	1 771	15	24	75	47	23	30	0,2	28	8,1	392	<0,1
16	1 462	44	13	124	39	22	12	<0,1	30	8,5	157	<0,1
17	2 147	18	9	154	31	31	61	<0,1	42	9,6	479	<0,1
18	1 744	19	9	221	40	35	23	<0,1	36	7,9	148	<0,1
19	2 695	15	13	172	47	40	42	<0,1	25	8,2	261	<0,1
20	738	17	10	146	31	34	12	<0,1	26	8,7	109	<0,1
21	3 909	18	20	140	44	46	64	0,2	37	11,3	317	<0,1
22	4 351	21	14	180	49	38	48	<0,1	25	8,8	361	<0,1
23	515	26	10	340	132	53	12	<0,1	27	10,1	51	<0,1
24	1 374	20	9	247	36	44	14	<0,1	27	6,7	74	<0,1
25	932	277	16	127	46	30	9	<0,1	34	9,0	64	<0,1
26	1 659	46	14	171	49	25	8	<0,1	42	9,5	71	<0,1
27	929	22	19	19	9	10	17	0,2	20	15,9	712	<0,1
28	977	21	14	205	76	34	9	<0,1	16	13,3	133	<0,1
29	1 319	28	16	234	76	42	9	<0,1	18	13,2	78	<0,1
30	1 010	31	15	251	67	37	13	<0,1	16	13,1	131	<0,1
31	622	52	18	136	38	28	9	<0,1	38	14,3	160	<0,1
32	897	26	12	269	59	34	10	<0,1	59	12,5	82	<0,1
33	852	25	14	265	52	44	10	<0,1	52	12,8	77	<0,1
34	947	36	17	218	43	36	10	<0,1	43	13,2	89	<0,1
35	2 324	22	13	373	44	45	18	<0,1	44	10,6	130	<0,1
36	1 935	18	10	300	47	41	22	<0,1	47	8,6	182	<0,1
37	1 518	23	13	284	30	36	15	<0,1	30	6,8	95	<0,1
38	3 603	31	26	171	21	28	17	0,1	21	6,3	290	<0,1
39	817	24	13	438	38	50	13	<0,1	38	6,9	77	<0,1
40	2 806	17	13	257	26	36	14	<0,1	26	6,9	106	<0,1
41	1 779	15	23	97	14	30	33	0,1	14	5,0	269	<0,1
42	3 452	13	25	89	12	27	36	<0,1	12	5,4	417	<0,1
43	7 024	8	17	102	12	20	17	<0,1	12	5,5	190	<0,1
44	2 139	18	30	53	11	30	35	<0,1	11	7,4	754	<0,1
45	5 887	15	17	170	19	33	38	<0,1	19	5,7	261	<0,1

významnejšia korelácia sa však zistila len medzi Pb a Cd ($r = 0,884$).

Najvyšší obsah Pb v lokalite Reiner sa zaznamenal vo vrchnej časti svahu haldového poľa v oblasti ústia štôlne Horná Ladislav (tab. 2, obr. 3; rozmedzie obsahov 9 – 39 mg · kg⁻¹). Na tomto haldovom poli je korelácia Pb/Th dokonca záporná ($r = -0,193$).

Co a Ni sú typické pre banské pole Kolba. Na Podlipe je obsah Co pomerne nízky (6,5 – 124,2 mg · kg⁻¹). Istý nízky stupeň korelácie priestorovej distribúcie vykazuje Co len s Cu ($r = 0,437$). Aj korelácia Co/Ni je veľmi nízka ($r = 0,437$).

Koncentrácia Co (46 – 124,2 mg · kg⁻¹) je na haldovom poli Reiner v priemere nepatrne vyššia (28,24 vs.

62,53 mg · kg⁻¹). Na rozdiel od haldového poľa Podlipa tu Co vykazuje vysokú koreláciu s Cu ($r = 0,812$), As ($r = 0,771$) a Fe ($r = 0,692$). Korelácia Co/Ni je prekvapivo pomerne nízka ($r = 0,595$).

Obsah Zn je v oboch študovaných lokalitách nízky: na Podlipe kolíše v rozmedzí 9 – 30 mg · kg⁻¹ a na Reineri (tab. 2, obr. 3) od 18 do 35 mg · kg⁻¹. Vykazuje pomerne vysokú tesnosť korelácie s geochemicky príbuzným Cd ($r = 0,874$ a 0,564; obr. 4). Na Podlipe je Zn v korelačnom vzťahu aj s Pb ($r = 0,884$). Obsah Cd je ešte nižší (stopové) ako obsah Zn. Na oboch haldových poliach varíruje v úzkom rozpätí hodnôt <0,1 – 0,2 mg · kg⁻¹. Najvyšší obsah Zn a Cd sa zistil na haldovej plošine medzi štôľňami Mária a Jakob na Podlipe (tab. 1, obr. 2, 4). Cd na Podlipe

Tab. 1 (pokračovanie) ICP-MS analýza sedimentov a pôdy na haldovom poli Podlipa
 Tab. 1 (continuation) ICP-MS analyses of sediments and sol from Podlipa dump-field

Vzorka	Fe %	Cu	Pb	Zn	As	Sb mg · kg ⁻¹	Ni	Co	Cd	U	Th	Ag
46	2,41	6 277	17	14	249	27	31	25	<0,1	1,6	6,0	3
47	2,50	>10 000	11	13	314	32	39	34	<0,1	2,0	6,9	4
48	2,09	>10 000	16	15	252	27	30	31	<0,1	2,0	7,0	2
49	1,45	6 992	11	15	178	22	27	24	0,1	1,7	6,6	2
50	2,58	9 892	21	17	288	29	34	34	<0,1	2,2	7,3	2
51	1,48	5 887	37	19	143	20	20	25	<0,1	1,4	6,4	1
52	1,23	3 315	13	16	104	17	17	19	<0,1	1,4	6,4	1
53	2,26	9 566	10	16	242	23	37	31	<0,1	1,7	6,3	3
54	2,19	5 439	27	17	255	26	32	33	<0,1	2,4	8,2	2
55	1,19	426	40	17	64	18	13	7	0,1	1,4	6,7	0
56	1,62	9 734	17	15	239	20	38	47	<0,1	2,4	6,5	2
57	2,08	>10 000	17	13	446	36	51	54	0,1	2,7	5,5	2
58	1,41	4 853	11	16	143	12	30	47	<0,1	2,0	6,0	1
59	1,92	3 943	17	20	118	11	27	39	0,1	2,4	6,7	1
60	2,02	4 172	22	18	226	21	35	31	<0,1	2,5	8,9	1
61	2,96	3 884	17	14	493	44	48	16	<0,1	2,2	8,5	4
62	2,91	2 986	21	17	504	43	51	18	<0,1	2,1	7,3	3
63	1,38	>10 000	16	12	325	27	42	46	<0,1	2,4	5,7	1
64	1,38	4 438	16	13	261	27	31	16	<0,1	1,6	6,1	3
65	2,09	7 644	13	20	220	20	43	51	0,1	2,6	6,9	150
66	2,77	>10 000	20	25	304	25	49	55	0,1	2,8	7,1	13
67	2,22	8 597	10	19	178	16	38	50	<0,1	3,0	6,9	11
68	2,41	5 889	23	20	250	25	34	29	<0,1	2,1	6,9	2
69	2,46	>10 000	19	20	340	35	44	46	<0,1	2,4	7,0	2
70	3,23	>10 000	24	19	446	36	48	42	<0,1	2,8	8,1	3
71	2,21	9 278	15	18	269	23	36	38	<0,1	2,1	7,5	2
72	2,23	2 736	21	10	338	34	23	8	<0,1	1,8	7,2	2
73	2,90	4 113	30	15	300	43	33	35	<0,1	3,6	9,1	3
74	2,60	4 270	22	17	231	38	32	30	<0,1	2,6	8,5	2
75	2,76	6 346	25	18	261	31	43	41	0,1	3,6	12,6	2
76	2,77	4 584	27	26	160	30	35	37	0,1	3,3	14,0	1
77	2,28	3 580	24	17	170	44	31	19	<0,1	2,3	9,7	2
78	2,69	6 216	30	25	205	36	33	36	0,1	2,6	10,5	2
79	2,29	2 312	25	20	105	20	21	19	<0,1	2,9	16,8	1
80	2,26	2 402	28	20	121	22	23	23	<0,1	2,9	17,5	1
81	1,76	1 754	76	47	175	44	33	24	0,4	1,7	7,4	1
82	2,37	1 729	77	90	41	27	31	44	0,3	1,8	9,6	1
84	1,76	2 523	55	17	118	26	23	14	<0,1	1,6	6,6	1
85	1,76	2 258	10	15	84	18	18	16	<0,1	1,5	6,8	1
86	1,56	1 949	9	13	70	16	18	15	<0,1	1,5	6,7	1
87	1,60	1 477	16	15	70	18	19	20	<0,1	1,4	7,0	1
88	1,66	1 163	20	18	38	17	16	25	<0,1	1,6	8,1	0
89	1,41	1 645	9	13	57	14	16	15	<0,1	1,2	5,9	1

je v korelačnom vzťahu s Pb ($r = 0,884$) a na Reineri s Cu a Sb ($r = 0,870$ a $0,652$).

Pre horniny permského veku, v ktorých je situovaná Cu mineralizácia, je typický zvýšený obsah U a Th. Obsah U je nižší ($1,2 - 3,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; najvyššie hodnoty boli namerané v ústí štôlne Horná Johan, tab. 1) ako obsah Th (5 až $17,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; najvyššie hodnoty boli stanovené v ústí štôlne Francisci a na príľahlom svahu; obr. 4). Zvýšený obsah sa zistil aj pod štôľňou Najnižšia Johan, v ústí zavalenej bezmennej štôlne (tab. 1, obr. 4). Zákonitá, ale pomerne nízka korelácia medzi Th a U je vyjadrená korelačným koeficientom $r = 0,586$.

V lokalite Reiner bol zistený najvyšší obsah Th ($19,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) a U ($3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) v ústí štôlne Reiner (obr. 5). Korelácia Th/U je o čosi vyššia ako na Podlippe ($r = 0,734$).

Medzi najrizikovejšie ťažké kovy z hľadiska toxicity patria As a Sb. Ich obsah sa na Podlippe pohybuje

v rozmedzí $19 - 504 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (As) a $9 - 132 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Sb), pričom najvyššie hodnoty sa podobne ako pri Cu a Fe zistili v okolí štôlne Spodná Ladislav a na príľahlých svahoch. Najvyšší obsah Sb potvrdili analytické výsledky na severnom okraji haldy štôlne Mária Empfängnis a o čosi nižšie v ústí štôlne Najnižšia Johan. V okolí štôlní Andreas a Mária Empfängnis bol obsah Sb mimoriadne nízky. Podobne nízky je aj obsah Sb v oblasti ústia štôlne Jakob (obr. 3). Korelácia priestorovej distribúcie As/Sb sa nezistila ($r = 0,304$).

Obsah As na haldovom poli Reiner kolíše v rozmedzí $22 - 192 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a Sb $6,8 - 36,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Korelácia distribúcie medzi As a Sb je vysoká ($r = 0,949$) a pomerne významná je aj korelácia Sb/Cd ($r = 0,652$).

Koncentrácia Ag v technogénnych sedimentoch a v pôde nie je v študovaných lokalitách vysoká: na Podlippe $1 - 6,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a na Reineri $0,8 - 1,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tab. 1,

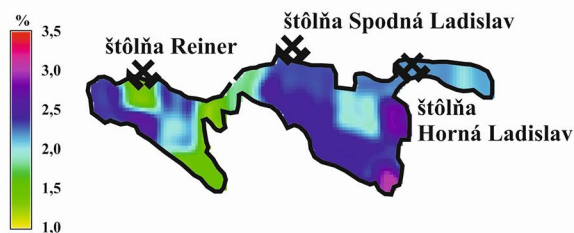
obr. 4, 5). Striebro koreluje na haldovom poli Reiner s Ni ($r = 0,900$), menej aj s As ($r = 0,664$). Na haldovom poli Podlipa sa žiadnu koreláciu medzi obsahom Ag a ďalšími prvkami nepodarilo potvrdiť.

Diskusia

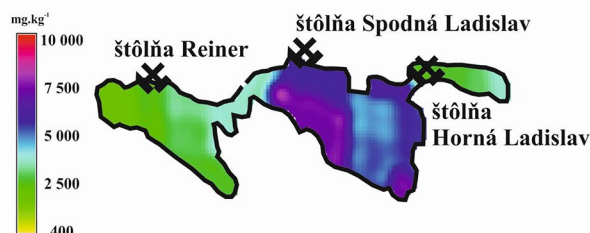
Najvyššia koncentrácia Cu na Podlpe aj na Reineri v ústiach štôlní Johan a Spodná Ladislav (obr. 2) je prirodzená. Meď bola z technogénnych sedimentov a pôdy následne lúhovaná z primárnych sulfidov (hlavne chalkopyritu a tetraedritu). Rozpustné Cd sa vo vodách

vyskytuje ako jednoduchý hydratovaný ión Cd^{2+} , vo forme anorganických komplexov $[\text{CdOH}]^+$, $[\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$, $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{CdCO}_3(\text{aq})]^0$, $[\text{Cd}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{CdSO}_4]^0$ a vo forme organických komplexov s rôznymi organickými ligandmi (Smirnov, 1956; Pitter, 1990). Najvyššiu rozpustnosť má Cu v povrchových vodách s rozmedzím pH 6,5 až 8,5 (Polański a Smulikowski, 1978) a Ni pri pH 6,5 – 7,5 (Zaujec, 1999). Uvedené rozmedzie pH je pre technogénne sedimenty a pôdu v lokalitách Podlipa a Reiner typické (Andráš et al., 2008). Takéto pomerne dobré migračné schopnosti Cu a Ni spôsobili, že na Podlpe migrovali spolu v smere gravitácie dole svahom haldového poľa a vytvorili pruhy sedimentov a pôdy obohatené o Cu

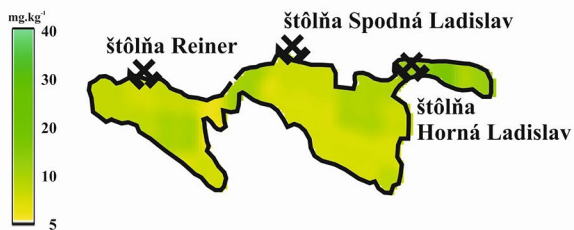
Fe



Cu



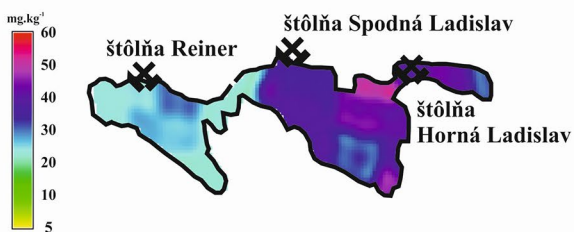
Pb



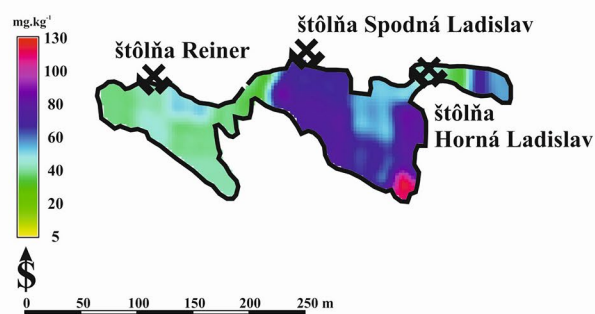
Zn



Ni



Co



Obr. 3. Priestorová distribúcia Fe, Cu, Pb, Zn, Ni a Co na haldovom poli Reiner.

Fig. 3. Fe, Cu, Pb, Zn, Ni and Co distribution at dump-field Reiner.

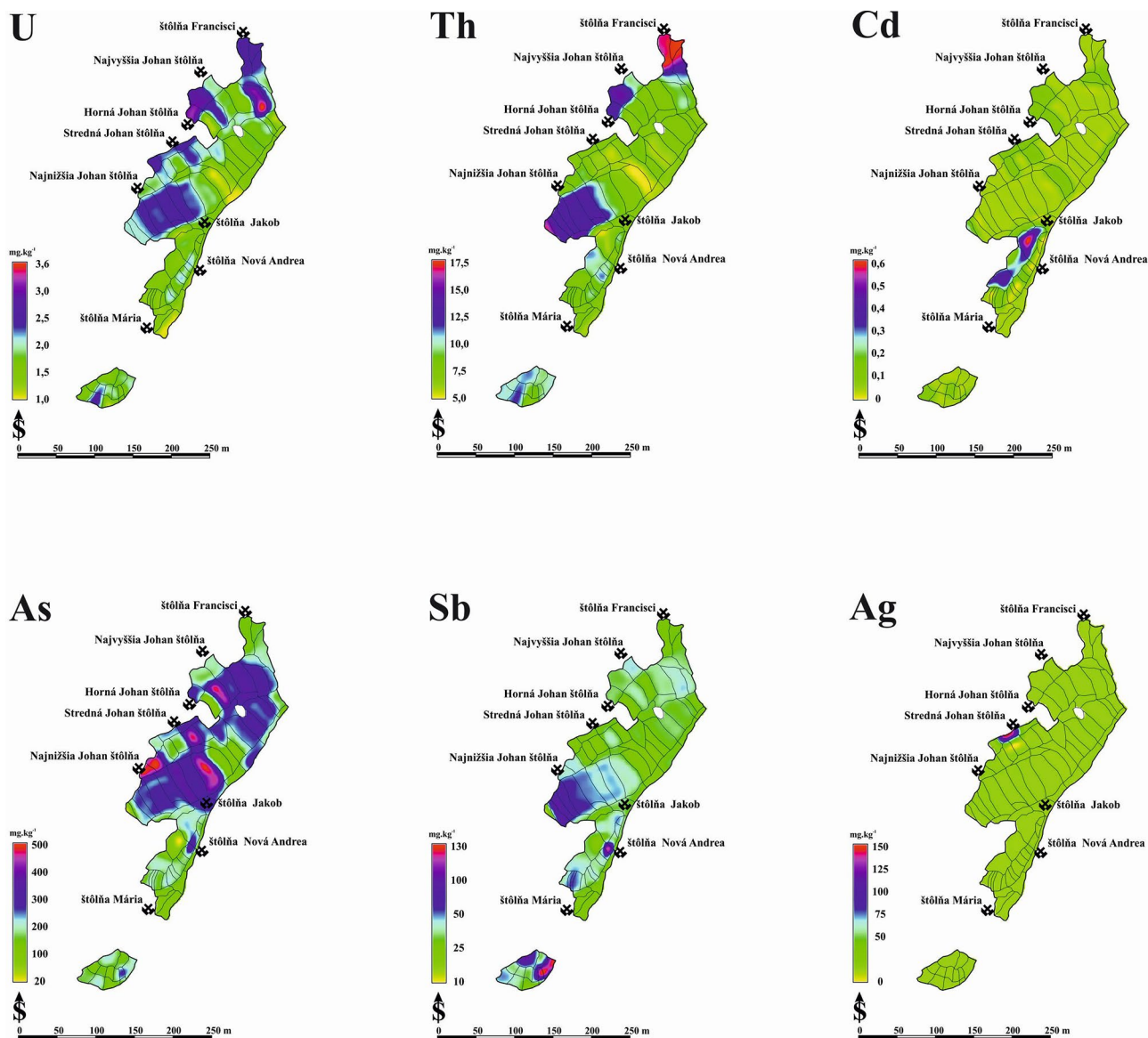
a Ni až po údolnicu Zelenej doliny. Prečo však obsah Cu v lokalite Podlipa koreluje s obsahom Ni a v lokalite Reiner s obsahom As, Sb, nie je jasné.

Do roztoku uvoľnená Cu má mimoriadnu schopnosť tvoriť sekundárne supergénne minerály (Polański a Smulikowski, 1978), predovšetkým hydroxiduhličitaný – pseudomalachit, malachit $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ a azurit $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Spomedzi ďalších sekundárnych minerálov, ktoré na ložisku vznikajú, treba uviesť aspoň brochantit $\text{Cu}_4(\text{OH})_6[\text{SO}_4]$, olivenit $\text{Cu}_2(\text{OH})[\text{AsO}_4]$, libethenit $\text{Cu}_2(\text{OH})[\text{PO}_4]$ alebo chryzokol $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Pri Fe sa rozpätie hodnôt na Podlipi pohybuje od 1,14 % po 3,48 % a podobne ako pri Cu sa najvyššia intenzita kontaminácie zistila v oblasti ústia vyššie menovaných troch štôlní Johan (obr. 2). Jeho obsah koreluje len s obsahom Ni ($r = 0,635$).

V oblasti Reiner sa najvyšší obsah Fe zistil na plošinách najvyššej časti haldového poľa (1,34 – 3,01 %; obr. 2). Najvyššiu koreláciu vykazuje Fe s Sb ($r = 0,699$), Co ($r = 0,692$) a Cd ($r = 0,688$), o čosi nižšiu s As ($r = 0,622$) a Ni ($r = 0,550$).

Chemická pohyblivosť Fe v procesoch zvetrávania závisí najmä od rýchlosti oxidácie Fe a od možnosti znovu sa redukovať zo zlúčenín železitých na železnaté, t. j. od premeny iónov Fe^{2+} na ióny Fe^{3+} a naopak, ako aj od hydrolyzy železitých solí. V procese zvetrávania sa Fe mení na hydroxidy (goethit $\text{FeO} \cdot \text{OH}$, limonit $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ako najstálejšie zlúčeniny Fe na zemskom povrchu (Polański a Smulikowski, 1978). Ako zistili Dirner et al. (2012), na haldových poliach Podlipa a Reiner má Fe^{3+} oproti Fe^{2+} výraznú prevahu. Napriek tomu terénne merania fyzikálno-chemických parametrov (pH a Eh), výpočet Eh a použitie



Obr. 4. Priestorová distribúcia U, Th, Cd, As, Sb a Ag na haldovom poli Podlipa.

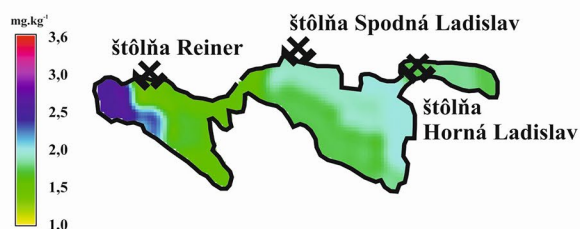
Fig. 4. U, Th, Cd, As, Sb and Ag distribution at dump-field Podlipa.

aktivitného diagramu zložiek v systéme $\text{Fe}^{+3}\text{--SO}_4^{-2}\text{--H}_2\text{O}$ (podľa Sato, 1960, 1960a) naznačili, že hlavnou formou výskytu Fe v sedimentoch a pôdach haldových polí Podlipa a Reiner by mohla byť síranová forma – FeSO_4 (Dirner et al., 2012), čo je v rozpore s údajmi, že v materiáli haldových polí sa potvrdil značný výskyt sulfidickej síry (Andráš et al., 2009). Túto disproporciu možno vysvetliť tým, že Fe sa v sulfidickej forme vyskytuje len v nezvetraných horninových úlomkoch, ktoré počas merania pH a Eh vzhľadom na časový faktor (60 minút) nevstúpili počas analytických procedúr do reakcie. Možnosť výskytu Fe aj v sulfidickej forme indikujú aj vypočítané hodnoty R^2 , ktoré sú na rozdiel od hodnôt získaných na základe terénnych meraní pH a Eh na hranici polí stability FeSO_4 a FeS_2 (Dirner et al., 2012).

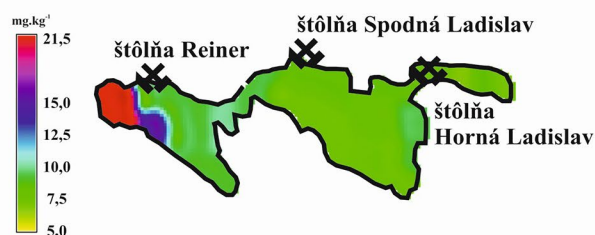
Síran železitý FeSO_4 je v neutrálnych a slabo acidných roztokoch, ktoré sú typické pre študované haldové polia Podlipa a Reiner, nestály a hydrolyzuje za vzniku kyseliny sírovej a alkalických síranov, ktoré nakoniec prechádzajú na hydroxid železitý – goethit, resp. hydrogoethit, t. j. limonit. V takýchto podmienkach (pH 6,5 – 7,5) je Ni síce mobilnejší ako Fe (Zaujec, 1999), vysoká sorpčná schopnosť limonitu $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a schopnosť Ni^{2+} precipitovať vo forme koloidných hydrokremičitanov bezprostredne na zvetrávanom substráte vysvetľujú možnosť korelácií Fe/Ni.

Najvyššia koncentrácia Pb bola zistená na plošinách haldových polí. Olovo sa vyznačuje výraznými chalkofilnými vlastnosťami a v pôde vystupuje spravidla vo forme Pb^{2+}

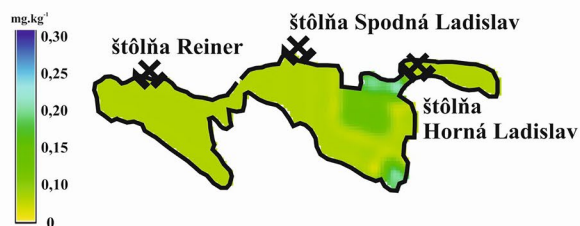
U



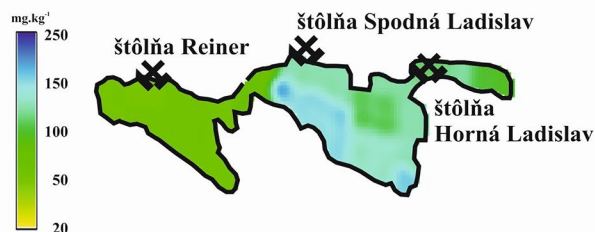
Th



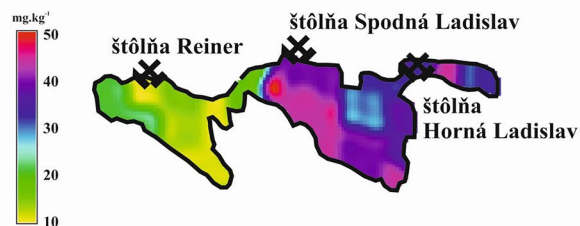
Cd



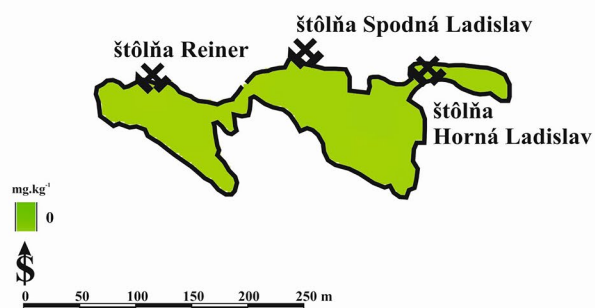
As



Sb



Ag



Obr. 5. Priestorová distribúcia U, Th, Cd, As, Sb a Ag na haldovom poli Reiner.

Fig. 5. U, Th, Cd, As, Sb and Ag distribution at dump-field Reiner.

Tab. 2
ICP-MS analýza sedimentov a pôdy na haldovom poli Reiner
ICP-MS analyses of sediments and soil from Reiner dump-field

Vzorka	Fe %	Cu	Pb	Zn	As	Sb mg · kg ⁻¹	Ni	Co	Cd	U	Th	Ag
1	2,35	1 891	18	26	25	16	26	42	<0,1	3,0	19,9	0,8
2	2,58	2 433	19	35	31	17	30	51	<0,1	2,6	13,2	0,8
3	1,40	2 607	15	29	22	7	26	46	<0,1	1,7	8,4	0,6
4	2,27	3 557	18	35	31	10	32	56	<0,1	1,8	8,3	0,8
5	2,05	3 155	24	32	37	9	28	43	<0,1	1,9	8,4	0,8
6	1,47	2 816	15	26	28	7	25	46	<0,1	1,8	8,2	0,6
7	1,34	4 136	9	27	26	7	25	43	<0,1	1,8	9,0	0,7
8	1,80	4 095	27	25	53	13	24	39	<0,1	1,8	8,4	0,7
9	2,31	6 664	16	20	144	32	39	75	<0,1	2,2	7,6	1,0
10	2,40	8 663	14	19	184	36	41	85	<0,1	2,0	6,9	1,1
11	2,40	6 021	14	20	156	32	34	74	<0,1	2,0	7,0	0,8
12	1,98	5 447	23	18	120	24	46	62	0,1	2,2	7,4	1,6
13	2,23	7 044	23	19	139	26	53	58	0,2	2,3	7,7	1,6
14	2,76	6 409	17	23	142	30	44	91	<0,1	2,3	8,5	1,0
15	2,36	6 448	14	19	150	29	41	88	<0,1	2,3	8,2	0,9
16	3,01	8 595	19	30	192	36	49	124	0,2	2,1	7,0	1,3
17	2,14	4 079	29	20	97	27	33	63	<0,1	2,0	6,7	0,9
18	2,03	3 302	25	25	105	25	43	73	<0,1	2,1	7,6	1,0
19	2,18	2 891	39	23	135	36	46	40	<0,1	2,1	6,5	1,2
20	2,18	2 777	29	20	122	27	41	51	<0,1	2,0	7,4	1,1

(menej aj Pb⁴⁺). Väčšina jeho sekundárnych minerálov (síranov a uhličitánov) je vo vode zle rozpustná (Polański a Smulikowski, 1978; Alloway, 1995), a preto Pb migrovalo dole svahmi len veľmi obmedzene. Interval v blízkosti neutrálnej hodnoty pH v študovaných lokalitách (András et al., 2009) znižuje kinetiku oxidácie pyritu, a preto je potenciál haldového materiálu produkovať aciditu (kyselinu sírovú), ktorá by mohla umožniť intenzívnejšiu migráciu Pb, značne obmedzený. Vzhľadom na geochemickú charakteristiku Pb a Th bolo možné očakávať vzájomnú príčinnú závislosť medzi týmito prvkami, keďže v prírode najhojnejšie zastúpený izotop Pb²⁰⁸ vzniká rádioaktívnym rozpadom Th²³² (Rollinson, 1993). Vzájomná korelácia týchto dvoch prvkov je však v obidvoch študovaných lokalitách mimoriadne nízka: na Podlpe ju vyjadruje hodnota korelačného koeficientu $r = 0,084$ a na Reineri dokonca záporná hodnota koeficientu $r = -0,193$. Nezistila sa ani korelácia Pb/U.

Co- a Ni-mineralizácia je typická pre neďaleké ložisko Kolba, kde sa popri Cu rudách vyskytuje aj Ni-Co mineralizácia. Na Podlpe a Reineri je obsah Co pomerne nízky a významnejšie koreluje len s Cu (Podlpa: $r = 0,437$; Reiner: $r = 0,812$), v lokalite Reiner aj s As ($r = 0,771$) a Fe ($r = 0,692$). Co je v alkalickom prostredí imobilný, v acidných podmienkach sa oxidy, hydroxidy a karbonáty Co ľahko rozpúšťajú (Čurlík a Šefčík, 1999). Korelácia Co/As Co/Fe je daná príbuznými chemickými vlastnosťami Co/Fe.

Korelácia dvoch kovov Co/Ni, ktoré v primárnych rudách vystupujú spravidla spoločne, je v zóne hypergenézy pomerne nízka (Podlpa: $r = 0,437$; Reiner: $r = 0,595$), pretože pri zvetrávaní dochádza k ich geochemickému rozdeleniu. Ni²⁺ prechádza na koloidné hydrokremičitany a precipituje bezprostredne na zvetrávaných horninách

alebo rudách. Kobalt iba v malej miere sprevádza v tomto procese Ni pri jeho akumulovaní v sekundárnych hydrokremičitánoch, rýchlejšie oxiduje na Co³⁺, pričom je vylúhovaný a imobilizuje sa vo forme gélovej zmesi oxidov kobaltu a hydroxidov Mn ďalej od zdrojovej oblasti (Polański a Smulikowski, 1978; Reimann a Caritat, 1998). Ako vidieť na obr. 2, Co je z haldových polí na rozdiel od Ni vyplavovaný intenzívnejšie.

Zn a Cd sa akumulujú hlavne na haldovej terase medzi štôlnami Jakob a Mária Empfängnis pri ústí bezmennej štôlne v nevýraznej terénnej depresii lesnej cesty (obr. 2, 3). Napriek zvýšenej acidite (podľa Dirnera et al., 2012, sa terasy hald oproti svahom vyznačujú zvýšenou aciditou) tu pravdepodobne nedochádza v dôsledku izolácie lokality ílovým podloží k výraznejšej migrácii (vyplavovaniu) Zn a Cd.

V procese zvetrávania sulfidických rúd prechádzajú Zn a Cd ľahko do roztoku. Z rozpustných foriem Zn treba spomenúť predovšetkým Zn²⁺, [Zn(OH)₂(aq)]⁰, [Zn(OH)₃]⁻, [Zn(OH)₄]²⁻, [Zn(CO₃)₂]²⁻, [ZnHCO₃]⁺. Vo vodách s veľkou koncentráciou síranov sa môže vyskytovať tiež iónový asociát [ZnSO₄(aq)]⁰ (Pitter, 1990). Často sa vyskytuje v asociácii s hydroxidmi Fe a Al a ílovými minerálmi (Kabata-Pendias a Pendias, 2000). V prítomnosti organickej hmoty sa formujú rozpustné komplexy a cheláty Zn a zvyšujú jeho mobilitu. Komplexy ZnSO₄⁰ a ZnHPO₄⁰ môžu výrazne prispieť k celkovému obsahu Zn v roztoku (Alloway, 1995). Kation Cd²⁺ pri zvetrávaní tvorí komplexné ióny (napr. [CdCl]⁺, [CdOH]⁺) a organické cheláty. Na haldových poliach Podlpa a Reiner neboli vždy podmienky na mobilizáciu Zn a Cd napriek neprítomnosti karbonátov, ktoré môžu iniciovať precipitáciu Cd (Kabata-Pendias a Pendias, 2000), ideálne (pH od 3,47 do 6,48; Andráš et al., 2009; Dirner et al., 2012), pretože Zn a Cd

sú najmobilnejšie v kyslých pôdach s rozpätím hodnôt pH 4,5 – 5,5 (Polanski a Smulikowski, 1978; Kabata-Pendias a Pendias, 2000). Zaiste práve tieto podmienky umožnili na Podlipe koreláciu Cd/Pb ($r = 0,884$) a na Reineri Cu/Sb ($r = 0,870$ a $0,652$).

V supergénnych podmienkach sa Cd môže počas migrácie od Zn oddeliť, pretože Cd-sulfid sa oxiduje pomalšie ako Zn-síran (preto sa Cd niekedy zo sfaleritu uvoľňuje v podobe žltých náletov a povlakov greenockitu – CdS). V študovaných lokalitách k oddeleniu Zn a Cd nedošlo. Zn aj Cd boli pravdepodobne v dôsledku svojej vysokej mobility zo sedimentov (a pôdy) uvoľnené a naakumulované v terénnej depresii na haldovej plošine medzi štôľňami Mária Empfängnis a Jakob (obr. 2, 3), odkiaľ už nemohli byť ďalej odplavené, a preto vykazujú stále značný stupeň vzájomnej korelácie Cd (Podlipa: $r = 0,874$; Reiner: $r = 0,564$). Zároveň je však potrebné vziať do úvahy, že mimoriadne nízky obsah Cd robí výpočet korelačného koeficientu značne problematickým.

Pre horniny permského veku, v ktorých je situovaná Cu mineralizácia na ložisku Lubietová, je typický zvýšený obsah U a Th. Najvyššia koncentrácia U a Th sa potvrdila v sedimentoch pri ústí štôľní. Vzhľadom na geochemickú príbuznosť U a Th je ich vzájomná korelácia pomerne nízka (Podlipa: $r = 0,586$; Reiner: $r = 0,734$). Je to spôsobené rozdielnou mobilitou U a Th v supergénnych podmienkach. Pri zvetrávaní je síce U^{4+} relatívne imobilný, vo vodách, ktoré sa vyznačujú vysokým oxidačno-redukčným potenciálom, sa však oxiduje na U^{6+} a prechádza do roztoku (Tölgyessy et al., 2001). Tórium zostáva vo forme Th^{4+} a je len málo mobilné. Práve v dôsledku väčšej mobility urán nadobúda v roztokoch značnú prevahu nad Th (Polański a Smulikowski, 1978) a je schopný migrovať do väčších vzdialeností.

Koncentrácia As je vyššia na haldovom poli Podlipa a koncentrácia Sb na haldovom poli Reiner. Tento rozdiel indikuje odlišné kvantitatívne zastúpenie minerálov tetraedritovo-tennantitovej skupiny v jednotlivých lokalitách a z toho vyplývajúcu rozdielnu priestorovú distribúciu As a Sb.

Pri zvetrávaní sa arzénové rudné minerály ľahko oxidujú, pričom As prechádza z formy As^{3+} na As^{5+} , tvoriac zlúčeniny kyseliny arzeničnej (Lin a Puls, 2000). Tá je rozpustná vo vode, ale len zriedka môže migrovať na väčšie vzdialenosti, pretože rýchle reaguje s kationmi ťažkých kovov a As sa viaže vo forme rozličných arzeničnanov (Gibson, 2003; Selhub et al., 2007). As nevytvára v sedimentoch a pôde samostatné kationy, ale vystupuje vo forme $[H_2AsO_4]^-$ a čiastočne aj v mobilnejšej forme $[H_3AsO_3]^0$, čo potvrdzujú aj výsledky, ktoré prezentovala Franková et al. (2012). $[H_3AsO_3]^0$ forma je dominantná pri nízkych hodnotách pH a Eh (O'Neill, 1990).

As vo vode vystupuje najčastejšie vo forme $[HAsO_4]^{2-}$, zriedkavejšie aj ako $[H_2AsO_4]^-$ a $[HAsO_2]^0$ (Greenwood a Earnshaw, 1990), alebo komplexných iónov (Fergusson, 1990). V redukčných podmienkach je mobilita As daná väzbou arzeničnanov a arzenitanov na povrch minerálov, hlavne na Fe-oxyhydroxidy, avšak v sulfidických vodách a v systémoch obsahujúcich sulfidy sa veľká časť

rozpušteného As vyskytuje vo forme As-S zlúčenín, ktoré potom zohrávajú významnú úlohu pri rozpúšťaní As-sulfidických minerálov v alkalickom prostredí (Wallschläger a Stadey, 2004).

Sb sa vyskytuje vo vode ako Sb^{5+} a menej ako Sb^{3+} , prípadne vo forme komplexov s organickými kyselinami. Jeho mobilitu kontroluje tvorba chelátových komplexov (Kabata-Pendias a Pendias, 2000). Sb môže byť sorbovaný ílovými minerálmi, aktívnymi formami oxidov a hydroxidov Fe a Al a organickou hmotou. Korelácia distribúcie As/Sb je na Reineri vysoká ($r = 0,949$) a pomerne významná je aj korelácia As/Fe ($r = 0,622$) a Sb/Cd ($r = 0,652$). Na Podlipe sa potvrdila len korelácia As/Fe ($r = 0,560$).

Sb a As sú dôležitými prvkami určujúcimi zloženie minerálov tetraedrit-tennantitovej série, pričom aj malé rozdiely v pomere Sb/(Sb + As) ovplyvňujú ich charakter (Kharbush, 2007). Je všeobecne dobre známe, že obsah Sb sa v nich vyznačuje negatívnou koreláciou oproti As (Johnson et al., 1986; Kharbush et al., 2007). Koncentrácia As a Sb na študovaných haldových poliach vykazuje jednak pozitívnu, ale aj žiadnu vzájomnú koreláciu, čo môže byť na jednej strane dôsledkom výskytu odlišných As a Sb minerálov (napr. tetraedritu, tennantitu, ako aj početných sekundárnych minerálov), kým na druhej strane grafy pomeru As a Sb vs. Fe (obr. 2, 3) odrážajú pozitívnu vzájomnú koreláciu týchto prvkov, čo naznačuje, že koncentrácia As a Sb nie je závislá len od typu As-Sb prítomných minerálov, ale pravdepodobne aj od zloženia Fe-minerálov vyskytujúcich sa v sedimentoch študovaných haldových polí.

V hypergénnych podmienkach sa Ag oxiduje a mení na rozpustný síran, ktorý podobne ako Ni a Cu reaguje s primárnymi sulfidmi. V prítomnosti $FeSO_4$ precipituje vo forme rýdzeho Ag (Polański a Smulikowski, 1978). Ag koreluje na haldovom poli Reiner s Ni ($r = 0,900$), menej aj s As ($r = 0,664$). Na haldovom poli Podlipa sa nepodarilo potvrdiť žiadnu koreláciu medzi obsahom Ag a ďalšími prvkami.

Možno predpokladať, že odlišnosť prejavov geochemického správania sa totožných prvkov v uvedených dvoch lokalitách je daná rozdielnym horninovým prostredím. Vo viac-menej homogénnom prostredí drobových arkózových zlepenčov na haldovom poli Reiner migrujú kovy uvoľnené pri zvetrávaní inak ako v pestrejšom horninovom prostredí na Podlipe. Situácia na Podlipe je komplikovaná výskytom dvoch základných typov hornín: drobových zlepenčov a arkózových bridlíc, produkujúcich kvalitatívne i kvantitatívne odlišný podiel sekundárnych minerálov (ílových minerálov, hydrogoethitu atď.), ktoré podľa Andráša et al. (2009) patria k hlavným prírodným sorbentom selektívne ovplyvňujúcim migračné schopnosti kovov. Tak napríklad najintenzívnejšia sorpcia As na ílové minerály nastáva pri pH 4, pričom sa na ne oveľa ľahšie sorbuje menej toxický As^{5+} ako toxickjší As^{3+} (Lin a Puls, 2000). Sb^{3+} sa najlepšie sorbuje pri pH 3 – 12, kým maximálna sorpcia Sb^{5+} nastáva pri pH < 7 (Leus et al., 2006). Percento sorbovaného Cd^{2+} výrazne vzrastá pri pH 6,5 – 9, pričom na illit sa sorbuje intenzívnejšie ako na kaolinit (Reid

a McDuffie, 2005). Pomerne široké rozpätie hodnôt pH na Podlpe a Reineri, 4,2 – 7,93 (Andraš et al., 2009), umožňuje rozličnú intenzitu sorpcie na jednotlivých polygónoch študovaných haldových polí. Na distribúciu prvkov môže výrazne vplývať aj vznik rôznych, často metastabilných sekundárnych fáz (fosforečnanov, uhličitanov, oxidov), závislých od faktorov pH a Eh, prípadne od iónových polomerov prvkov.

Záver

Distribúcia jednotlivých kovov na študovaných haldových poliach je nerovnomerná. Závisí od mineralogického zloženia rúd, od pôvodnej koncentrácie uvedených kovov v technogénnych sedimentoch a v pôde odvalov, ako aj od ich migračných schopností a sorpčných vlastností.

Odlišné migračné vlastnosti jednotlivých kovov a z toho vyplývajúce špecifické vzájomné korelačné vzťahy v lokalitách Podlipa a Reiner možno vysvetliť rozdielnym horninovým prostredím a v dôsledku toho rozlične intenzívnou sorpciou na prírodné sorbenty (ílové minerály, limonit a pod.), ktoré vznikajú zvetrávaním primárnych hornín. Distribúcia a korelácia kovov môže byť ovplyvnená aj vstupovaním do rôznych metastabilných fáz a sekundárnych minerálov, ktoré je kontrolované oxidačným stupňom a iónovým polomerom prvkov.

Podakovanie. Práca vznikla v rámci riešenia grantu APVV-0663-10.

References

- ALLOWAY, B. J., 1995: Heavy Metals in Soils. *Chapman & Hall, London*, 368 p.
- ANDRAŠ, P., LICHÝ, A., RUSKOVÁ, J. & MATÚŠKOVÁ, L., 2008: Heavy metal contamination of the landscape at the Lubietová deposit (Slovakia). *Proceedings of the World Academy of Science, Engineering and Technology, Venice, Italy*, 34, 97 – 100.
- ANDRAŠ, P., LICHÝ, A., KRIŽÁNI, I. & RUSKOVÁ, J., 2009: The heavy metal sorption on clay minerals and risk of the AMD formation at the Reiner and Podlipa dump-fields at Lubietová deposit (Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 4, 2, 133 – 147.
- ANDRAŠ, P., NAGYOVÁ, I., SAMEŠOVÁ, D. & MELICHOVÁ, Z., 2012: Study of environmental risks at an old spoil dump field. *Polish Journal of Environmental Studies*, 21, 6, 1 529 – 1 538.
- BERGFEST, A., 1951: Baníctvo v Lubietovej na medenú rudu. Banská Štiavnica. *Manuskript. Ústredný banský archív pre Slovensko*, 89 s.
- ČURLÍK, J. & ŠEFČÍK, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť 5 Pôdy. *MŽP SR a VÚPOP*, 99 s.
- ČURLÍK, J. et al., 2003: Pôdna reakcia a jej úprava. Jaroslav Suchoň Publ., Bratislava, 249 s.
- DIRNER, V., KRŇÁČ, J., ČMIELOVÁ, L., LACKOVÁ, E. & ANDRAŠ, P., 2012: Acidification process in the area of the abandoned Lubietová-Podlipa Cu-deposit, Slovakia. *GeoScience Engineering, LVIII*, 3, 63 – 72.
- FERGUSON, J. E., 1990: The heavy metals, chemistry. Environmental impact and health effect. *Pergamon Press, New Zealand*, 614 p.
- FRANKOVÁ, H., ČMIELOVÁ, L., KLIMKO, T., LACKOVÁ, E. & ANDRAŠ, P., 2012: Comparative study of Cu, As and Sb toxicity between dump-fields of abandoned Cu-deposits Lubietová and Špania Dolina (Central Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 7, 4, 79 – 88.
- GIBON, S., 2003: Micronutrient intakes, micronutrient status and lipid profiles among young people consuming different amounts of breakfast cereals: Further analysis of data from the National Diet and Nutrition Survey of Young People aged 4 to 18 years Cambridge University Press, 6, 815 – 820.
- GREENWOOD, N. N. & EARNSHAW, A., 1990: *Chemie der Elemente*. Würzburg, 1 707 p.
- ILAVSKÝ, J., VOZÁROVÁ, A. & VOZÁR, J., 1994: Lubietová – štruktúrne-vyhľadávacie vrty LU-1, Lu-2 a Lu-3. *Geol. Ústav D. Štúra, Bratislava*, 7 s.
- JOHNSON, N. E., CRAIG, J. R. & RIMSTDT, J. D., 1986: Compositional trends in tetrahedrite. *Canad. Mineralogist*, 24, 385 – 397.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H., 2000: Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press. Boca Raton, Florida, EEUU, 432 p.
- KHARBISH, S., 2007: Mineralogical, crystal chemical and spectroscopic investigations of fahlores from Austrian localities. PhD. Thesis, University Wien, Austria, 157 p.
- KHARBISH, S., GÖTZINGER, M. & BERAN, A., 2007: Compositional variations of fahlore group minerals from Austrian localities. *Austrian Journal of Earth Science*, 100, 44 – 52.
- KODÉRA, M. et al., 1990: Topografická mineralógia 2. *Veda, Vyd. Slov. Akad. Vied, Bratislava*, 518 s.
- KRIŽÁNI, I., JELEŇ, S., HÁBER, M. & ANDRAŠ, P., 2002: Banické záťaž v bansko-bystrickom regióne. *Geochémia 2002, Bratislava*, 15 – 17.
- LEUS, A. K., MÖNCH, H. & JOHNSON, C. A., 2006: Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization. *Environmental Science & Technology*, 40, 23, 7 277 – 7 282.
- LIN, Z. & PULS, R. V., 2000: Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology*, 39, 7 753 – 759.
- MAZÚR, E. & LUKNIŠ, M., 1980: Regionálne geomorfologické členenie SSR in Atlas SSR. *GU SAV, Bratislava*.
- O'NEILL, P., 1990: Arsenic. In: Alloway, B. J. (ed.): *Heavy metals in soils*. Blackie and Son, Glasgow, 5, 83 – 99.
- PITTER, P., 1990: Hydrochemie. *STNL, Praha*, 568 s.
- POLÁNSKI, A. & SMULIKOWSKI, K., 1978: *Geochémia. Slovenské pedagogické nakladateľstvo, Bratislava*, 607 s.
- REID, J. D. & McDUFFIE, B., 2005: Sorption of trace cadmium on clay minerals and river sediments: Effects of pH and Cd(II) concentrations in a synthetic river water medium. *Water, Air & Soil Pollution*, 15, 3, 375 – 386.
- REIMANN, C. & CARITAT, P., 1998: Chemical Elements in the Environment – Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. *Springer Verlag, Berlin*, 398 p.
- RIEUWERTS, J. S., THORNTON, I., FARAGO, M. E. & ASHMORE, M. R., 1998: Factors influencing metal bioavailability in soils: Preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chem. Spec. Bioavail.*, 10, 2, 61 – 75.
- ROLLINSON, H., 1993: Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation. Longman Group UK Ltd., 352 p.
- SATO, M., 1960: Oxidation of sulfide ore bodies, I. Geochemical environments in terms of Eh and pH. *Economic Geology*, 55, 928 – 961.
- SATO, M., 1960a: Oxidation of sulfide ore bodies, II. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25 °C. *Economic Geology*, 55, 1 202 – 1 231.
- SELHUB, J., MORRIS, M. S. & JACQUES, P. F., 2007: Vitamin B12 deficiency, higher serum folate is associated with increased total homocysteine and methylmalonic acid concentrations. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104 p.
- SMIRNOV, S. S., 1956: Oxydační pásma sulfidických ložisek. *Nakladatelství Československé akademie věd, Praha*, 304 s.
- SPIEGEL, M. R., 1992: Correlation Theory. In: *Theory and Problems of Probability and Statistics*, 2nd. New York, McGraw-Hill, 294 – 323.

- STERCKEMAN, T., DOUAY, F., PROIX, N. & FOURRIER, H., 2000: Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in North of France. *Environ. Pollution*, 107, 377 – 389.
- TÖLGYESSY, J., DILLINGE, P. & HARANGOZÓ, M., 2001: Jadrová chémia. 1. vyd. *Banská Bystrica, FPV UMB*, 316 s.
- WALLSCHLÄGER, D. & STADEY, C. J., 2004: Arsenic geochemistry in reducing environments – influence of arsenic-sulphide interaction on mobility. Fate of arsenic, antimony and similar elements in the environment. Goldschmidt 2004, Copenhagen. A513.
- ZAUJEČ, A., 1999: Cudzorodé látky a hygiena pôd. *Nitra, SPU*, 103 s.

Rukopis doručený 30. 5. 2013

Revidovaná verzia doručená 20. 11. 2013

Rukopis akceptovaný red. radou 11. 2. 2014

Characteristic of heavy metals distribution at dump-fields of Cu-deposit Ľubietová

The area of Ľubietová is situated in the central part of the Western Carpathians. The southern part of the area is located, according to the geomorphological classification of Slovakia, in the region of the Slovak Central Mountains, in the Poľana unit (Vysoká Poľana part), the western part in the region of the Slovak Central Mountains in the Zvolen Basin (in the north-western margins of the Bystrica Highlands and the Povrazník Furrow). The north-eastern part is located in the region of the Slovak Ore Mountains in the Veporské vrchy hills (Mazúr and Lukniš, 1980).

In the past, the municipality of Ľubietová, together with its surroundings, represented one of the significant copper ore mining regions. Copper mineralization in the surroundings of the municipality of Ľubietová is developed in three deposits: Podlipa on the eastern edge of the municipality, Svätodušná and Kolba at the end of the Peklo valley, about 5 km east of the municipality, where cobalt, silver and nickel play, besides copper and iron, an important role. In the area around the municipality of Ľubietová, covering the basin of the Hutný stream and the basin of a stream draining the Peklo valley east of the municipality, any mining activities have not been performed and only slight prospecting activities have been carried out since the cessation of mining at the end of the 19th century (Ilavský et al., 1994).

While the surrounding rock of Reiner dump-field is formed by arcoses and rauchwackes, at Podlipa these rocks are accompanied also by arcose schists (nearby of contact with Permian granitoides). All rocks are intensively influenced by dynamic metamorphism (Bergfest, 1951; Koděra et al., 1990).

Mining and metallurgical activities, lasting for centuries, formed an extraordinary mining landscape around Ľubietová. A lot of remains of former adits, shafts, ore mills and smelting plants, mine roads, water channels and small as well as large spoil dumps put the finishing touches to the variegated, sloping and forested mountain environment. The mining activity changed considerably the original appearance of a part of the municipality and its surroundings (Križáni et al., 2002).

Ore mineralization is situated in a terrigenous crystalline complex of Permian age which consists of greywackes, arcose schists and conglomerates. Probably volcano-

-sedimentary Cu-(Ag-) mineralization, genetically connected with the basic, intermediate and acid Permian volcanism, was mobilized by granite intrusion during the Alpine orogeny. Vein mineralization is characterized by a rather simple paragenesis represented by quartz, siderite ($\pm$ calcite and ankerite), chalcopyrite, Ag-bearing tetrahedrite, arsenopyrite, pyrite, barite and rare galena. In the well-developed cementation zone, the main Cu-minerals were cuprite and native copper. The deposit is also famous for the formation of a wide range of rare secondary minerals, such as libethenite, langite, annabergite, aurichalcite, azurite, brochantite, cyanotrichite, erithrine, evansite, euchroite, pharmacosiderite, hemimorphite, chrysocolla, cuprite, limonite, malachite, olivenite, tirolite, pseudomalachite, etc.

Selected heavy metal distribution at studied dump-fields Podlipa and Reiner is controlled by primary content of metals in the dump-substrate, by geochemical behaviour of elements, by their migration ability, sorption properties, and also by pH/Eh values.

The mapping of Fe, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, U, Th, Cd, As, Sb, Ag distribution at the studied dump-fields and study of the reasons and results of their individual migration process is presented in the article. The differences in the geochemical behaviour of the metals at the studied localities are probably caused by different rock surrounding. The homogenous greywacke-rock surrounding at the Reiner dump-field enables more simple interpretation of the migration and distribution features than those at Podlipa dump-field. The geochemical behaviour at Podlipa reflect the more complex rock composition (greywackes and arcose schists) at this ore-field. The migration of metals is probably controlled mainly by the ability of different rocks "produce" clay minerals and some other secondary minerals (e.g. hydrogoethite) during the weathering process as they become natural sorbents of metals. Mentioned reasons cause not only great differences in distribution but also differences in correlation among metal pairs. The complex conditions at Podlipa interfere with usual awaited correlations. Also formation of various metastable phases controlled by pH/Eh and size of ionic radius of elements influence the final distribution.