

ČASOPIS
STUDIA OECOLOGICA
Ročník VI
Číslo 1/2012

Redakční rada:

doc. Ing. Pavel Janoš, CSc. – šéfredaktor
doc. Ing. Miroslav Farský, CSc. – výkonný redaktor
prof. RNDr. Olga Kontrišová, CSc.
doc. RNDr. Juraj Lesný, Ph.D.
Ing. Martin Neruda, Ph.D.
doc. MVDr. Pavel Novák, CSc.
prof. Ing. Miloslav Šoch, CSc.

Technický redaktor:

Mgr. Ing. Petr Novák

Recenzenti:

doc. RNDr. Peter Andráš, CSc., Univerzita Mateja Bela, Slovensko
RNDr. František Eichler, Ph.D., Liberec
Mgr. Ladislava Filipová, Ph.D., Ústí nad Labem
doc. RNDr. Jaromír Hajer, CSc., PřF UJEP, Ústí nad Labem
prom. biolog Jiří Heteša, CSc., Agronomická fakulta Mendelovy univerzity, Brno
Ing. Jana Hubáčková, Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, Praha
Ing. Radoslav Kandrik, Ph.D., TU Zvolen, Slovensko
RNDr. Ján Kliment, CSc., Botanická zahrada Univerzity Komenského v Bratislavě, Slovensko
Ing. Jan Leníček, Zdravotní ústav, Ústí nad Labem
Ing. David Milde, Ph.D., PřF UPOL, Olomouc
Mgr. Antonín Roušar, Chomutov
doc. Ing. Josef Seják, CSc., FŽP UJEP, Ústí nad Labem
RNDr. Lucia Šolcová, Ph.D., Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre, Slovensko
Ing. Stanislav Štýs, DrSc., Most

Foto obálky

doc. Ing. Jana Říhová Ambrožová, Ph.D.

Vydává: FŽP UJEP v Ústí nad Labem
Tisk: Ofsetový tisk Miroslav Jedlička

Toto číslo bylo dáno do tisku v červenci 2012
ISSN 1802-212X
MK ČR E 17061

ACIDIFIKÁCIA RUDNÉHO POĽA PODLIPA, ĽUBIETOVÁ

ACIDIFICATION OF DUMP-FIELD PODLIPA AT ĽUBIETOVÁ

Jozef KRŇÁČ¹, Adam LICHÝ², Ján DUBIEL¹, Štefan ASCHENBRENNER¹

¹Katedra životného prostredia FPV UMB, Tajovského 52, 974 01 Banská Bystrica;
e-mail: krnac@fpv.umb.sk; etolog2@azet.sk; steven.aschenbrenner@gmail.com

²Envigeo, Kynceľová 2, 974 11 Banská Bystrica; e-mail: lichy@envigeo.sk

Abstrakt:

Článok prezentuje výsledky štúdia distribúcie acidity v haldovom materiáli na lokalite Ľubietová – Podlipa, kde acidita závisí predovšetkým od geochemického správania sa (zvetrávania) niektorých minerálov (hlavne pyritu). V článku sú prezentované výsledky meraní základných fyzikálno-chemických parametrov – pH a Eh v technogénnych sedimentoch a v povrchovej a drenážnej vode haldového poľa. Taktiež uvádza výsledky stopových a mikroskopických analýz vzoriek haldového materiálu. Diskutuje sa aj výpočet potenciálneho rizika vzniku kyslých bankských vôd (AMD), neutralizačného potenciálu, tvorby celkovej acidity a viazaného neutralizačného potenciálu.

Abstract:

The article presents the results of the study of the acidity distribution of the material at the Ľubietová-Podlipa dump-field. The acidity depend predominantly on the geochemical behaviour (weathering) of particular minerals (mainly pyrite). We are presenting the results of measurements of basic physicochemical parameters - pH and Eh in technogenic sediments and in surface and drainage water. It also presents results of trace analysis and microscopic analysis of the dump material. The calculation of the acid mine drainage water (AMD) formation potential (neutralization potential, total acidity production, net neutralization potential) is also discussed.

Príučové slová: haldové pole, technogénne sedimenty, pôda, acidita, neutralizačný potenciál

Key words: dump-field, technogenous sediments, soil water, acidity, neutralisation potential

1. Úvod

Okolie Ľubietovej bolo obývané už v predhistorickom období. Podľa archeologických nálezov sa v chotári obce rozvíjala banícka činnosť už v mladšej dobe kamennej, keď sa tu ťažili meď a striebro. V 13. storočí došlo k ďalšiemu rozvoju baníctva zásluhou nemeckých kolonistov. Mestské privilégia získala Ľubietová roku 1379 od Ľudovíta Veľkého Anjou. Koncom 15. storočia kúpila väčšinu baní nemecká bankárska rodina Fuggerovcov za podpory Jána Thurzu. Thurzovsko-fuggerovská banská spoločnosť dohliadala na miestnu banskú činnosť v období rokov 1493 – 1546. V tomto období patrili miestne bane k najvýznamnejším medeným baniam Uhorska i Európy. V období protihaburských povstaní baníctvo upadlo, no opäť sa začalo rozvíjať v priebehu 18. storočia. Medená a strieborná ruda sa ťažila na troch lokalitách: Podlipa, Reiner a Svätodušná. V oblasti Kolby sa ťažili aj niklové rudy. V Jamešnej sa v 18. a 19. storočí ťažila železná ruda. Ľubietová je celosvetovo známa svojimi raritnými sekundárnymi minerálmi medi (libethenit, langit, euchtoit atď.). Posledná baňa bola zatvorená v priebehu prvej svetovej vojny. Dnes na mieste starých baní nachádzame len rozsiahle haldové polia.

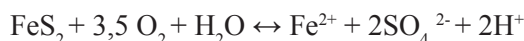
Haldové pole Podlipa v Ľubietovej reprezentuje územie zreteľne zmenené historickou exploataciou Cu-rúd hlavne od 15. až 16. storočia do konca 19. storočia. Skúmané depóniá nie sú prvkoovo stabilné a prebiehajú v nich abiotické aj biogénne procesy (Andraš et al. 2009). Zmeny pH a Eh v technogénnych sedimentoch spôsobujú uvoľnenie ťažkých kovov (predovšetkým Cu, Fe, Cd, As, Sb,

Pb, Zn, Mn, Ni, Co) z tuhej fázy, kde sa nachádzajú vo forme ťažšie rozpustných minerálov alebo v sorpčnom komplexe, do podzemnej a povrchovej vody (Lee et al., 2005; Alloway, 2005). Mobilitu ťažkých kovov v roztokoch a komplexných zlúčeninách dokazuje skutočnosť, že obsah mnohých ťažkých kovov v technogénnych sedimentoch a pôdach a v produktoch oxidácie sulfidov v oblasti odvalov je niekedy nižší ako ich obsah v pôdach pod haldovým poľom, ako aj vznik početných sekundárnych minerálov (predovšetkým Cu-minerálov): karbonátov, fosforečnanov, síranov a oxidov (Andráš et al., 2009). Tieto sekundárne minerálne fázy vznikali predovšetkým v procese precipitácie z roztokov cirkulujúcich v technogénnych sedimentoch a pôdach ale aj v dôsledku oxidácie primárnych minerálov. Ich vznik kontroluje a spomaľuje migráciu ťažkých kovov, čo je dôsledkom ich stability v povrchových podmienkach (Ashley et al., 2003).

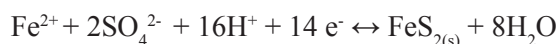
Medzi dôležité vlastnosti pôdy patrí pôdna reakcia (hodnota pH), ktorá sa používa na indikáciu acidobázických reakcií v pôdach. Rozlišujeme aktívnu a výmennú pôdnu reakciu. Aktívna pôdna reakcia je určovaná oxóniovými kationmi a hydroxidovými aniónmi voľne prítomnými v pôdnom roztoku. Stanovuje sa z H₂O pôdneho roztoku. Výmenná pôdna reakcia je okrem voľných H⁺ a OH⁻ iónov daná aj obsahom H⁺ a Al³⁺ iónov adsorbovaných pôdnym koloidným komplexom, ktoré sa uvoľnia do pôdneho roztoku pôsobením hydrolyticky neutrálnych solí (NaCl, KCl, CaCl₂). Obvykle sa stanovuje v 1M roztoku KCl (Sobek et al., 1978).

Početné chemické a biochemické reakcie prebiehajú výlučne pri istých špecifických podmienkach pôdnej reakcie. Tieto chemické a biochemické reakcie vplyvajú na rozklad minerálnych a organických látok, tvorbu ílových minerálov, ovplyvňujú rozpustnosť (mobilitu) látok a tým aj ich biodostupnosť pre živé organizmy, prístupnosť živín, adsorpciu a desorpciu kationov, biochemické reakcie, štruktúru pôdy ako aj fyzikálne vlastnosti (Gould et al., 1994). Na produkciu H⁺ iónov v pôdach vplyvajú kyslé dažde, degradácia sulfidov. Hoci sulfidy tvoria spravidla sotva niekoľko málo percent horninového alebo pôdneho substrátu, vyznačujú sa významným potenciálom tvoriť aciditu, v dôsledku čoho môže dochádzať k závažnej degradácii prírodných zložiek (Jambor a Blowes, 1994; Younger et al., 2002). Oxidácia sulfidických minerálov predstavuje komplex biogeochemických procesov (Nordstrom, 1982). Rýchlosť acidifikácie závisí od viacerých faktorov ako je účinok baktérii, vzdušného O₂, prítomnosť vody, atď. Prejav acidifikácie sú spravidla začas tlmené pufračnou a neutralizačnou schopnosťou okolitých hornín (karbonátov, ílových minerálov a organickej hmoty), avšak po prekročení pufračnej a neutralizačnej kapacity prostredia sa začne prejavovať akútna acidifikácia. Vo veľmi krátkom čase možno pozorovať vážne zmeny, hlavne prudký pokles pH, zničenie rastlínstva a eróziu pôdy (Šucha et al., 1997; Rimstidt a Vaughan, 2003). Na ložisku Ľubietová sa na acidifikácii podieľa hlavne degradácia najhojnejšie zastúpených sulfidických minerálov: predovšetkým pyritu, ale aj chalkopyritu.

Počiatkové štádiá oxidácie pyritu – tzv. „iniciačná reakcia“ sú pravdepodobne chemické a prebiehajú pomaly (Auerswald et al., 1998):

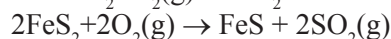


Následne môžu viesť k aktivizácii metabolizmu acidofilných baktérii ako napr. *Thiobacillus ferrooxidans*. Výskyt týchto baktérii sa na haldovom poli Ľubietová nepotvrdil (Andráš et al., 2009). V abiotických podmienkach je podľa Sato (1960, 1960a) pri pH > 3,5 limitujúcim faktorom kinetiky procesu oxidácie rovnica:



Premena Fe²⁺ na Fe³⁺ je pomalá pokiaľ pH neklesne pod 5 (Singer a Stumm; 1968, 1970). Fyzická degradácia spôsobená výsledkami oxidácie pyritu zvyčajne narastá s porozitou hornín a veľkosťou merného povrchu, v kombinácii s mikrobiologickým a chemickým pôsobením.

Viacstupňový proces oxidácie chalkopyritu uvádza (Sokić, et al., 2008).



Zdrojom acidifikujúcich reakcií môže byť aj prítomnosť CO_2 , ktorý vzniká ako produkt fotosyntézy rastlín. Protónové ióny (H^+) v nadbytku v takýchto kyslých pôdach pôsobia na rastlinstvo toxicky (Čurlík et al., 2003).

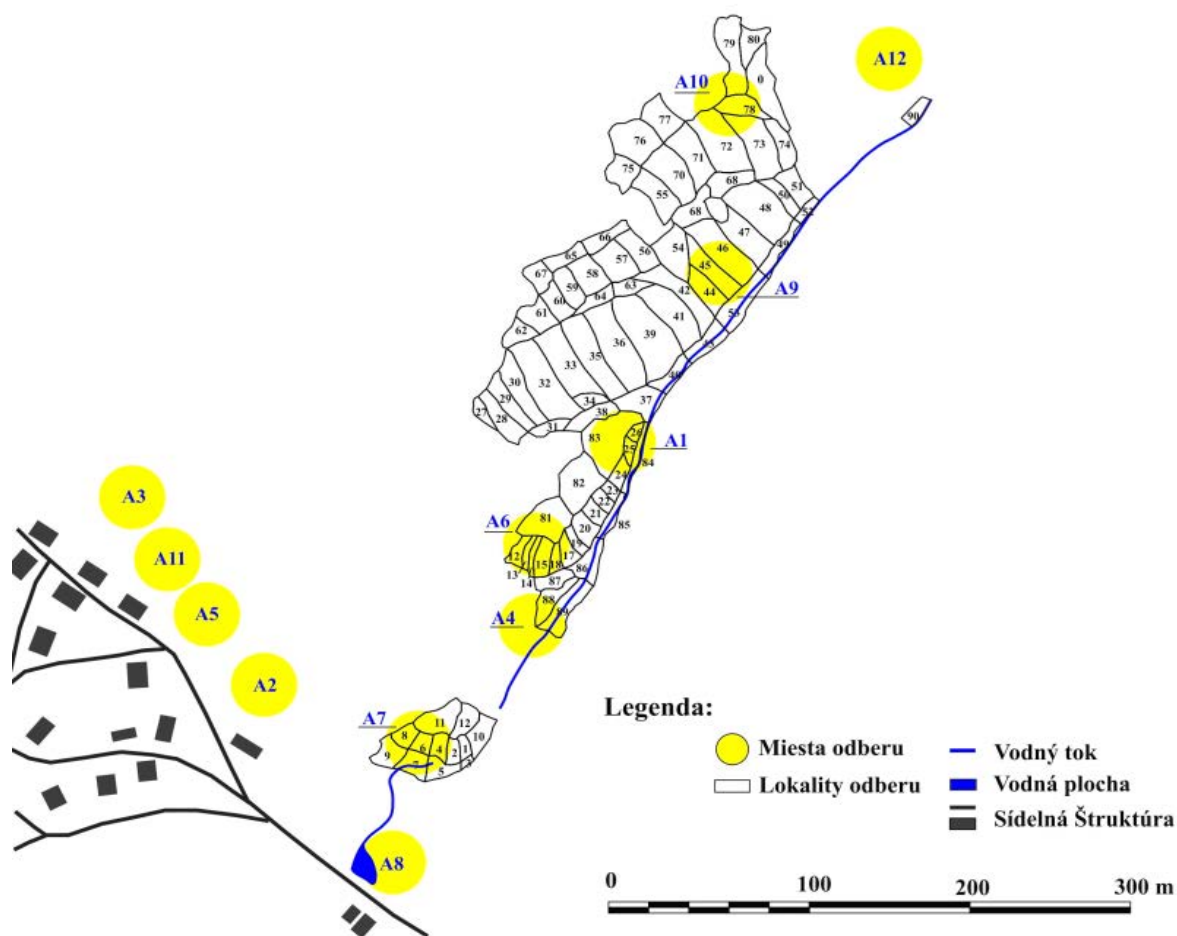
Riziko acidifikácie je vodítkom pre stanovenie stupňa rizika environmentálnej kontaminácie krajiny ťažkými kovmi (Domergue a Vedy, 1992). Nand a Verloo (1985) charakterizovali mobilnú frakciu kovov ako sumu rozpusteného podielu kovov v kvapalnej fáze a podielu, ktorý síce ostáva v pevnej fáze, avšak môže postupne prejsť do pôdneho roztoku. Rieuwerts et al. (1998) zdôrazňuje dôležitosť mobility kovov, aby bolo možné odhadnúť ich koncentrácie 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 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 a ióno-výmenné reakcie (Čurlík et al., 2003).

2. Metodika

2.1. Odber vzoriek

Z povrchu haldového poľa sa po celej ploche v pravidelnej sieti odobralo 90 vzoriek technogénnych sedimentov očíslovaných 1 – 89 a 12 vzoriek očíslovaných A-1 až A-12. Každá vzorka vznikla homogenizáciou 8 – 10 vzoriek, spomedzi ktorých každá mala hmotnosť približne 2 kg následným rozkvartovaním takto získaného materiálu. Vzorka číslo 90 reprezentuje referenčnú plochu bez zrudnenia mimo haldového poľa (obr. 1). Výsledná vzorka mala hmotnosť asi 3 kg. Ťažká frakcia zo vzoriek bola študovaná elektrónovým mikroanalýzátorom CAMECA na Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave.

Vzorky povrchovej a drenážnej vody (vzorky V-1 až V-13) boli odobraté v štyroch termínoch: po dažďoch (v júni 2006 – vzorky označené indexom „a“ a v marci 2008 – vzorky označené indexom „c“) a v suchom období (vo februári 2007 – vzorky označené indexom „b“ a v máji 2008 – vzorky označené indexom „d“). Vzorky povrchovej vody boli odobraté z horských potôčkov a močiarov v blízkosti ťažobných odvalov ako aj z potoka pretekajúceho obcou Lubietová. Miesta odberov vôd sú naznačené na obr. 2.



Obr. 1 Lokalizácia odberu vzoriek technogénnych sedimentov a pôdy z lokality Lúbietová-Podlipa

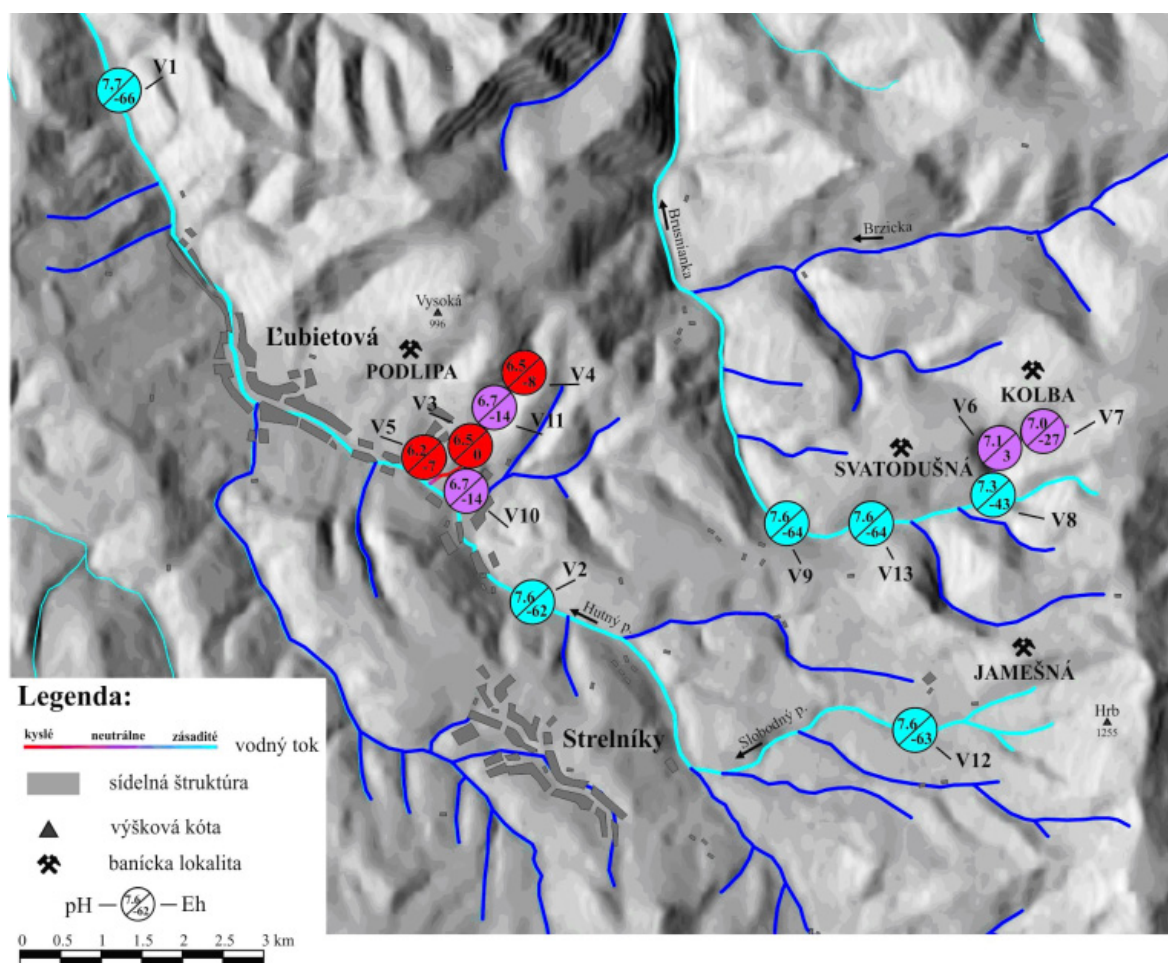
2.2. Stanovenie pH a Eh

Aktívne a vymeniteľné pH sa stanovilo aj v povrchových vodách širšieho okolia haldového poľa ako aj v drenážnych vodách perkolujúcich cez haldové sedimenty sa meralo v suspenzii 20 g vzorky a 50 ml destilovanej vody, resp. 1 M KCl podľa metodiky VanReeuwijka (1995) používanej pre zeminy a pôdy pH metrom EcoScan pH 5/6 firmy EUTECH Instruments. Monitorovacie miesta sú vyznačené na obr. 2.

Meranie oxidačno-redukčného potenciálu (Eh) bolo vykonané terénnym meracím prístrojom WTW Multi 3420 s kombinovanou redox-elektrodou SenTix ORP s referenčným systémom Ag/AgCl, ktorý obsahuje elektrolyt 3 M KCl.

Meranie pH a Eh vody (vzorky V-1 až V-13) bolo vykonané „in situ“ priamo pri odbere vzoriek vody. Meranie Eh vzorky sedimentov (vzorky 1 až 90, A1 až a12) bolo vykonané vo vodnej suspenzii, pričom pracovný postup bol nasledovný:

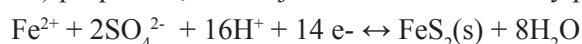
V terénnych podmienkach boli vzorky sedimentov predbežne homogenizované a boli z nich odstránené veľké častice. V laboratórnych podmienkach sme vzorky homogenizovali, prípadne lyofilizovali. Na technických váhach sme odvážili 20 g na vzduchu vysušenej a cez sito s otvormi 2 mm preosiatej vzorky. Nasypali sme ju do 200 ml banky a zaliali 50 ml destilovanej vody. Banku sme uzavreli gumovou zátkou a trepali 5 minút. Po skončení trepania sme obsah banky preliali do 200 ml kadičky a pri sústavnom miešaní suspenzie odmerali Eh.



Obr. 2 Lokalizácia monitorovacích miest vzoriek povrchovej a drenážnej vody v okolí Lúbietovej s vyznačením nameraných hodnôt pH

2.3. Výpočet Eh

Pre výpočet Eh je potrebné poznať pH sedimentov, aktivitu Fe^{2+} a SO_4^{2-} . V abiotických podmienkach je podľa Sato (1960, 1960a) pri $\text{pH} > 3,5$ limitujúcim faktorom kinetiky procesu oxidácie rovnica:



kde $\text{Eh} = 0.362 - 0.0675 \text{pH} - 0.0042 \log \text{Fe}^{2+} + 0.0084 \log \text{SO}_4^{2-}$
 (Fe^{2+} je aktivita Fe^{2+} a SO_4^{2-} aktivita SO_4^{2-}).

2.4. Stanovenie celkovej tvorby acidity

Pre stanovenie celkovej tvorby acidity (AP) a neutralizačného potenciálu (NP) bolo potrebné poznať Eh a pH sedimentov, obsah síry a uhlíka. Pri predpovedi tvorby kyslých produktov v banských odpadoch bola použitá metodika U.S. EPA: Acid Mine Drainage Prediction EPA530-R-94-036 z roku 1994, ktorú opísali Lintnerová a Majerčík (2005).

2.5. Analytické stanovenia a mikroskopická analýza

Analýzy celkovej (S_{tot}), sulfidickej (S_s) a síranovej síry (S_{SO_4}) bolo uskutočnené z navážky 1 g vzoriek v Geoekologických laboratóriách Geologickej služby, Spišská Nová Ves. Uhlík (celkový uhlík – C_{tot} , organický uhlík – C_{org} a anorganický uhlík – C_{inorg}) bol stanovený v laboratóriách Geologického ústavu SAV na IR-spektroskopii uhlíka na prístroji Ströhlein C-MAT 5500. Hodnoty obsahov CO_2 a CaCO_3 sa stanovili prepočtom z hodnôt C_{tot} , C_{org} a C_{inorg} . Analytické údaje boli spracované aj systémom GIS.

ΣFe a Fe^{2+} boli stanovené v Skúšobných laboratóriách GEL, Turčianske Teplice odmernou analýzou.

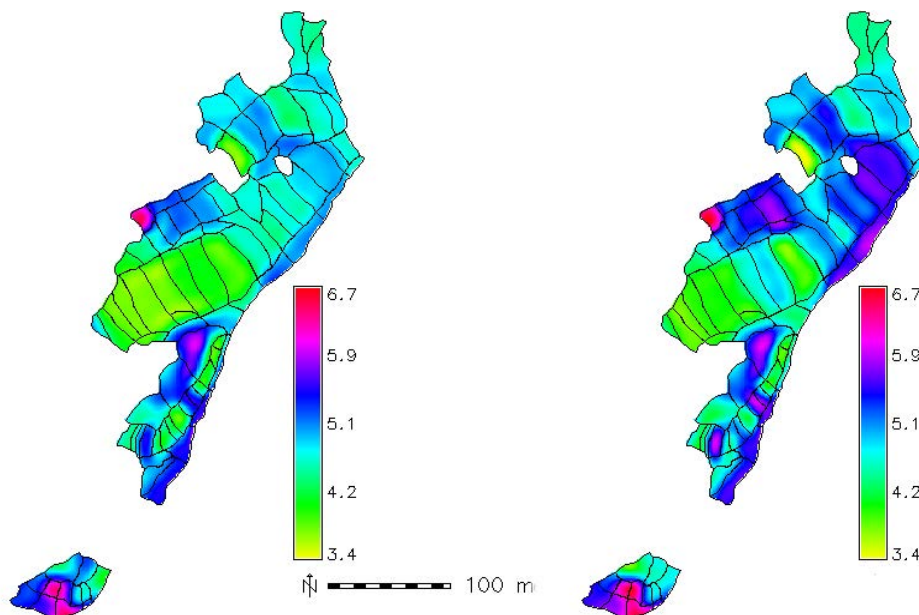
Vzorky povrchovej a drenážnej vody boli stabilizované 10 ml.l⁻¹ HNO₃ a analyzované vo Výskumnom ústave vodného hospodárstva v Bratislave.

3. Výsledky

3.1. Pôdna reakcia technogénnych sedimentov

Aktívne pH vo vzorkách z haldového poľa (a referenčnej plochy) kolíše v rozmedzí hodnôt 3,75 – 6,32 a výmenné pH od 3,58 po 6,48 (tab. 1, 2).

Hodnota aktívneho pH z referenčnej plochy je 4,93 a výmenného pH 3,47 (tab. 1, vzorka 90).



Obr. 3 Acidita technogénnych sedimentov na haldovom poli Podlipa; číselné hodnoty udávajú pH a) vo vodnom výluhu, b) vo výluhu 1M KCl

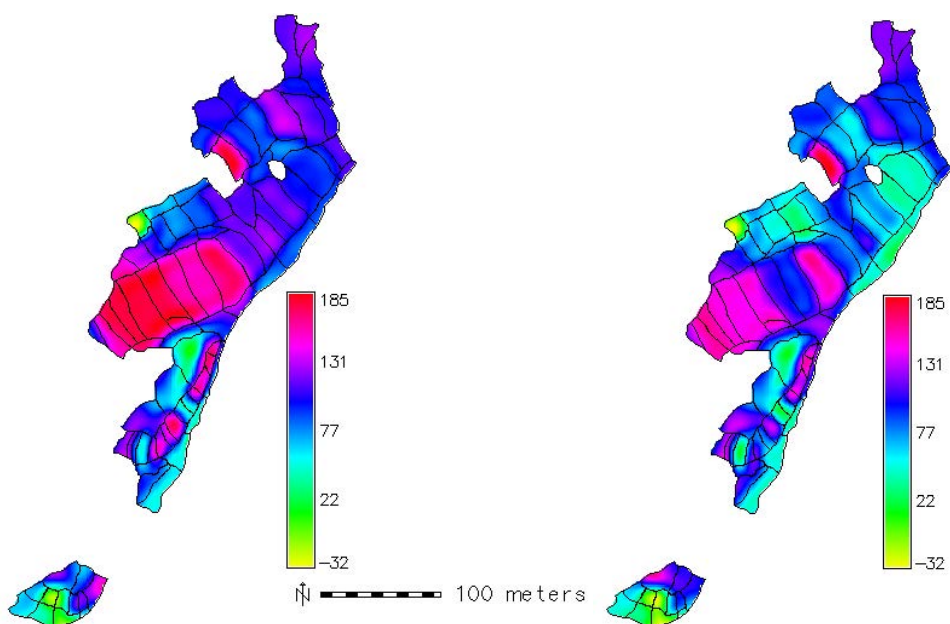
Acidita haldového poľa na základe údajov z výluhov v destilovanej vode a v roztoku 1M KCl je na základe meraní, prezentovaných v tab. 1, zobrazená na obr. 3 a, b.

Chemickú reakciu pôdy rozlišujeme: a) kyslú (acidnú) - pH 4 a menej, b) neutrálnu - pH 6,5 – 7,4 a c) alkalickú – pH 7,5 a viac (Čurlík et al., 2003). V zmysle tejto klasifikácie bola (až na nepatrné výnimky) v celej študovanej oblasti, hlavne na plošinách haldových teras (porovnaj obr. 1; nižšia acidita svahov je zrejme dôsledkom intenzívnejšieho vyplavovania materiálu zrážkovou vodou) potvrdená kyslá pôdna reakcia.

Oxidačno-redukčný potenciál (redox potenciál - Eh) je parametrom, ktorý umožňuje definovať aeróbne (oxidačné) a anaeróbne (redukčné) procesy v pôde. Z faktorov, ktoré určujú podmienky pre tieto procesy, sú najdôležitejšie pôdna vlhkosť, pôdna reakcia (pH), obsah O₂ v pôdnom vzduchu a roztoku, obsah organických látok, prítomnosť prvkov: Fe, Mn, N, S a činnosť mikroorganizmov (Čurlík et al., 2003). Čím nižšia je hodnota Eh, tým intenzívnejšie prebiehajú v pôde redukčné procesy a naopak. Hodnoty vyššie ako 600 mV indikujú v pôde oxidačné procesy, u hodnôt nižších ako 200 mV dominujú v pôde redukčné procesy.

Nameraná hodnota Eh nie je stabilná, kolíše už vo veľmi malých vzdialenostiach a mení sa v závislosti od množstva zrážok. Hodnoty Eh vo vodnom výluhu sa pohybujú v širokom rozpätí od – 5 po 156 a vo výluhu 1M KCl od -16 po 174 (tab. 1, 2).

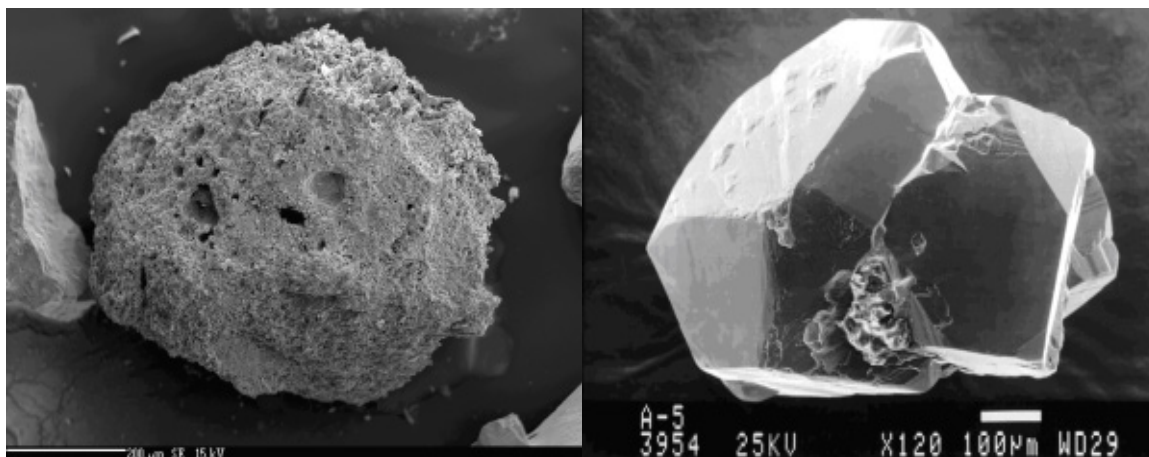
Najoxidickejšie podmienky indikujú namerané hodnoty Eh (až 156 mV vo vodnom výluhu a 174 mV vo výluhu 1M KCl) na plošinách a vo vrcholových partiách haldového poľa (tab. 1, 2; obr. 4). Najnižšie hodnoty Eh (-5 vo vodnom výluhu a -16 vo výluhu 1M KCl) boli namerané v podmáčanej spodnej zóne hald (tab. 1, 2; obr. 4).



Obr. 4 Hodnoty Eh technogénnych sedimentov a pôdy na haldovom poli Podlipa; číselné hodnoty udávajú hodnoty Eh a) vo vodnom výluhu, b) vo výluhu 1M KCl

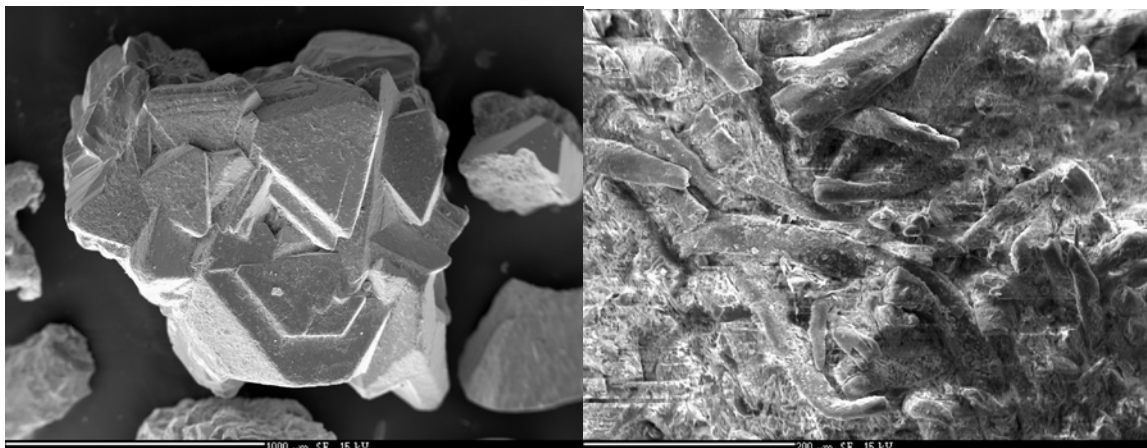
V haldovom materiáli boli identifikované rovnako silikátové minerály, oxidy, ako aj rýdze kovy (obr. 5; tab. 1), nezoxidované sulfidické minerály (obr. 6; tab. 1), arzeničnany (obr. 7; tab. 1), hydroxidy (obr. 8), sekundárne sulfidy, sekundárne uhličitanu Cu (obr. 9, tab. 1) i zvyšky organickej hmoty (obr. 10).

Kinetika zvetrávania týchto minerálov závisí od pH, teploty a predovšetkým od reakčného povrchu (Haring a Stumm, 1990). Prebieha na rozhraní pevnej fázy a roztoku. Zvetrávanie karbonátov a niektorých silikátov je schopné do systému dodávať neutralizačné činidlá, ktoré sú schopné spotrebovať uvoľnenú kyselinu z oxidácie sulfidov a tak pufovať systém až do tej miery, že výsledné pH sa blíži neutrálnym hodnotám (Lintnerová et al., 2010).



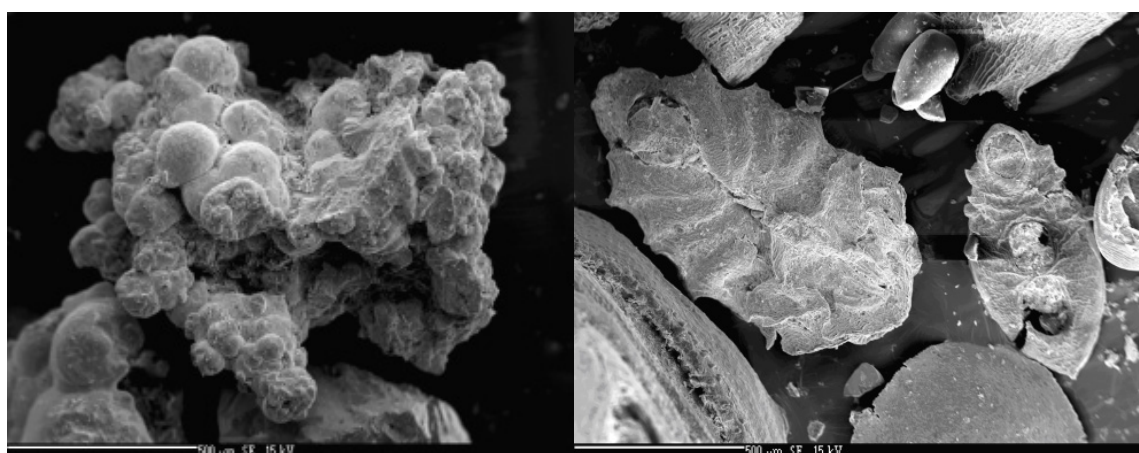
Obr. 5 Porézna rýdza meď

Obr. 6 Zrast pentagonálnych dodekaederov pyritu – FeS₂



Obr. 7 Agregát zrastených kryštálov euchroitu - $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Obr. 8 Agregát lepidokrokritu - FeOOH



Obr. 9 Konkréčia malachitu

Obr. 10 Organické zvyšky živočíšneho a rastlinného pôvodu v sedimentoch haldového materiálu

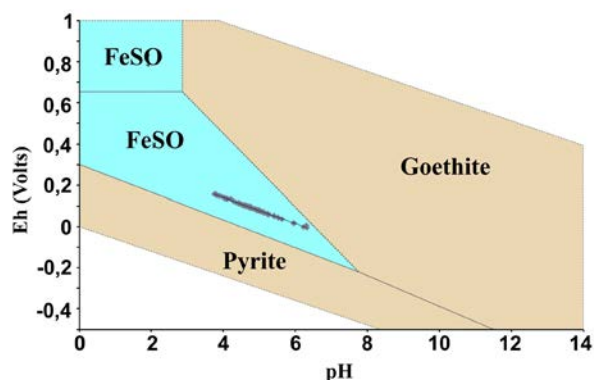
Je zaujímavé, že najnižšia hodnota pH bola nameraná v oblasti referenčnej plochy. Je to spôsobené pravdepodobne tým, že napriek neprítomnosti sulfidov tu niet žiadnych karbonátov; obsahy uhlíka sú veľmi nízke (C_{tot} 0,40 %, C_{org} 0,37 % a koncentrácia anorganického uhlíka C_{inorg} je pod medzou stanoviteľnosti; tab. 2). Najvyššie obsahy uhlíka sa zistili vo vzorke A-7 (C_{tot} 1,63 %; prepočítané na CaCO_3 až 12,71 %; tab. 2).

Tab. 1 EDS analýzy vybraných minerálov z haldového poľa Podlipa (prepočítané na patričný počet kyslíkových atómov)

Minerál	Cu	Fe	Pb	Zn	Ni	Co	As	Sb	P	S	O	Σ
	% _{hm.}											
rýdza meď	91,78	7,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45	0,00	0,00	0,07	0,00	99,69
rýdza meď	91,68	6,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	0,04	0,00	99,01
pyrit	0,02	46,19	0,08	0,06	0,01	0,02	0,20	0,14	0,00	43,29	0,00	100,00
pyrit	0,04	46,27	0,03	0,01	0,02	0,02	0,23	0,11	0,00	43,27	0,00	99,98
euchroit	38,54	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	22,98	0,00	0,01	0,00	38,43	100,00
lepidokrokrit	0,03	63,82	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	36,09	100,00
malachit	55,10	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,22	0,02	0,00	55,34

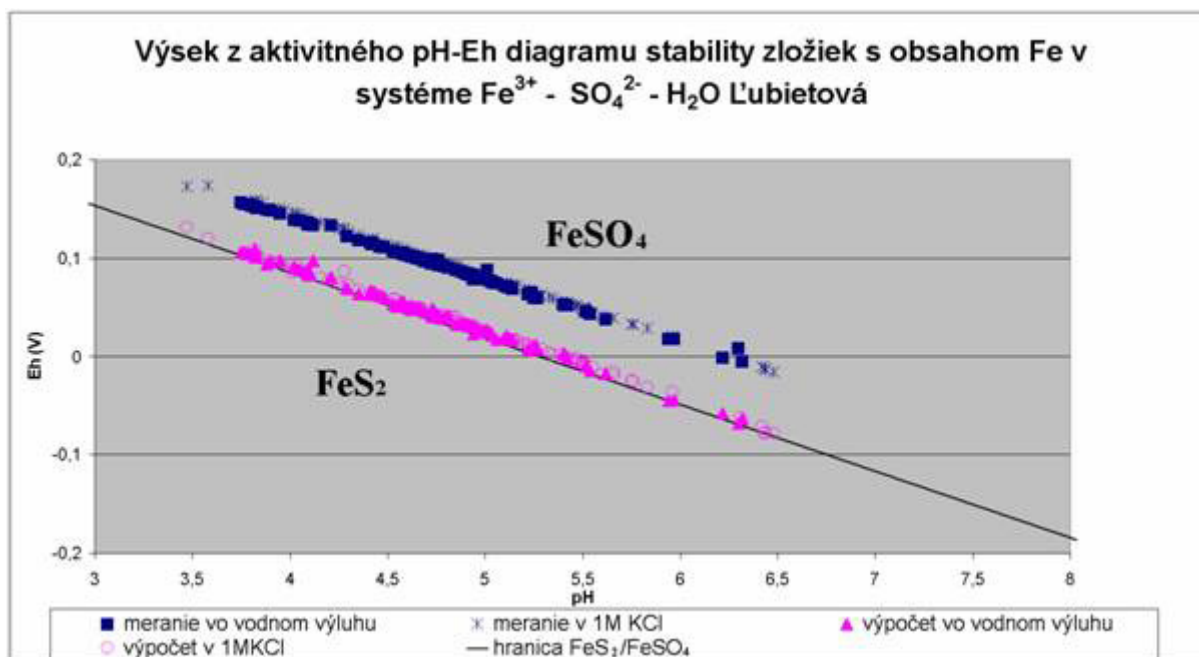
Tab. 2 Charakteristiky vzoriek A-1 až A-12 technogénnych sedimentov z haldového poľa

Vzorka	H ₂ O		1M KCl		%							
	pH	Eh _(mV)	pH	Eh _(mV)	S _{tot}	S _{SO4}	Ss	C _{tot}	C _{org.}	C _{inorg.}	CO ₂	CaCO ₃
A-1	5,14	77	4,61	109	0,25	0,10	0,15	0,74	0,20	0,54	1,97	4,48
A-2	5,89	34	5,40	63	0,02	0,01	0,01	0,86	0,38	0,48	1,75	3,99
A-3	4,87	94	4,21	131	0,10	0,03	0,07	0,62	0,34	0,28	1,02	2,32
A-4	5,46	59	5,33	66	0,33	0,13	0,01	0,34	0,26	0,08	0,29	0,66
A-5	5,77	42	5,37	64	0,05	0,01	0,05	0,78	0,35	0,43	1,57	3,57
A-6	5,17	74	5,06	83	0,42	0,15	0,27	0,40	0,27	0,13	0,47	1,08
A-7	7,93	-84	7,34	-58	0,03	0,02	0,01	1,63	0,10	1,53	5,61	12,71
A-8	5,42	36	5,22	42	0,01	0,01	0,01	0,45	0,13	0,32	1,17	2,66
A-9	5,03	83	5,01	85	0,03	0,03	0,01	0,40	0,37	tr.	tr.	tr.
A-10	5,25	71	5,14	78	0,04	0,02	0,02	0,48	0,46	tr.	tr.	tr.
A-11	6,11	22	5,95	30	0,11	0,04	0,07	4,31	4,18	0,13	0,47	1,08
A-12	4,21	133	3,47	173	0,02	0,01	0,02	4,05	4,03	tr.	tr.	tr.



Obr. 11 Aktivný diagram zložiek v systéme Fe³⁺ - SO₄²⁻ - H₂O, opisujúce stabilitu pevných fáz pre aktivity [Fe³⁺] = 1.9136e-02 a [SO₄²⁻] = 2,5259e-02 (Bethke, 2000)

Na obr. 11 a 12 je v pH-Eh diagramoch stability zložiek s obsahom Fe v systéme Fe³⁺ - SO₄²⁻ - H₂O zobrazená forma výskytu Fe v haldovom materiáli z ložiska Podlipa. Z uvedeného diagramu je vidieť silnú závislosť medzi pH a Eh. Vysoké hodnoty rovníc spoľahlivosti R² (tab. 3) poukazujú na veľmi presné stanovenia, najmä stanovenie pH a Eh vo výluhu.



Obr. 12 Aktivitný diagram zložiek v systéme $Fe^{3+} - SO_4^{2-} - H_2O$, pre aktívne pH (pH_{H_2O}) i pre vymeniteľné pH (pH_{KCl}) vzoriek z haldového materiálu z Podlipy

Tab. 3 Výpočet hodnôt spoľahlivosti R^2

	Meranie		Výpočet	
	H ₂ O	1M KCl	H ₂ O	1M KCl
hodnota R^2	0,9968	0,9992	0,9945	0,9959

Aktivní diagram zložiek v systéme $Fe^{+3} - SO_4^{-2} - H_2O$ opisuje stabilitu pevných fáz pre aktívne i vymeniteľné pH. Na základe terénnych meraní fyzikálno-chemických parametrov (pH a Eh) a na základe výpočtu Eh (podľa Sato 1960 a 1960a) sa zistilo, že hlavnou formou výskytu železa v sedimentoch a pôdach haldového poľa Podlipa je síranová forma - $FeSO_4$ (obr.12). Tento údaj je v rozpore s údajmi, že v materiáli haldových polí sa potvrdil značný výskyt sulfidickej síry (Andráš et al., 2009). Túto nezrovnalosť 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) nevstupujú 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 (obr. 12).

3. 2. Charakteristika povrchovej a banskej vody

pH povrchovej vody v okolí obce Ľubietová sa blíži obvykle neutrálnym hodnotám. Napriek tomu existujú isté rozdiely. Kým povrchové vodné toky i banská voda v oblasti haldového poľa Svätodušná vykazujú pravdepodobne v dôsledku vyššieho obsahu karbonátov v horninovom komplexe mierne alkalickú reakciu, povrchová a drenážna voda z oblasti Podlipa má mierne kyslý charakter (tab. 4, obr. 2), ktorý je dôsledkom predovšetkým zvetrávania rudných minerálov (hlavne pyritu) v haldových sedimentoch a pôdach. Túto charakteristiku potvrdili aj viacnásobné merania: údaje získané v období sucha a v období dažďov sa podstatnejšie líšia len výnimočne.

Tab. 4 Hodnoty pH a Eh vo vzorkách povrchovej a banskej vody z okolia obce Ľubietová

Vzorka	pH	Eh (mV)	Vzorka	pH	Eh (mV)
V-1a	7.7	-69	V-7a	7.0	-27
V-1c	7.7	-66	V-7b	7.1	-29
V-2a	7.6	-62	V-8a	7.7	-66
V-3a	6.7	-12	V-8b	7.3	-43
V-3b	6.2	14	V-9a	7.6	-64
V-3c	6.5	0	V-9a	7.7	-67
V-4a	6.5	-6	V-10a	6.7	-14
V-4b	7.5	-58	V-10b	6.2	14
V-4c	6.54	-8	V-11b	6.7	-14
V-5a	6.2	-11	V-11c	6.9	-21
V5b	6.1	-8	V-12a	7.6	-63
V-6a	6.4	1	V-13a	7.6	-64
V-6d	7.1	3	V-13b	7,4	-60

3.3 Riziko tvorby acidity

Na stanovenie rizika tvorby acidity sa využila sada vzoriek A-1 až A-12, ktorá reprezentuje celé haldové pole.

pH v sedimentoch a pôde z týchto vzoriek, stanovené vo výluhu destilovanou vodou na haldovom poli kolíše v rozmedzí 4,21 a 7,93 (tab. 2). Suldidickej síry je vo väčšine vzoriek viac ako síry síranovej (tab. 1, 2), čo svedčí o pomerne vysokom obsahu ešte nezoxidovaných primárnych sulfidov.

Tab. 5 Hodnoty celkovej vytvorenej acidity (AP), neutralizačného potenciálu (NP) a čistého neutralizačného potenciálu (NNP)

Vzorka	AP	NP	NNP	NP - AP
A-1	7,81	44,8	37,0	36,99
A-2	0,62	39,9	39,3	39,28
A-3	3,12	23,2	20,1	20,08
A-4	10,31	6,6	-3,7	-3,71
A-5	1,56	35,7	34,1	34,14
A-6	13,12	10,8	-2,3	-12,04
A-7	0,93	127,1	126,2	126,08
A-8	0,31	26,6	26,3	26,29
A-9	0,93	0	-0,9	-0,93
A-10	1,25	0	-1,3	-1,25
A-11	3,43	10,8	7,4	7,37
A-12	0,62	0	-0,6	0,62
Priemer	3,7	27,1	23,5	-24,75

Celková tvorba acidity (AP) odpovedá množstvu kyseliny, ktorú potenciálne môže materiál depónia vyprodukovať. Na lokalite Podlipa sa AP pohybuje v rozmedzí 0,3125–13,125 (v priemere 3,7; tab. 5). Hodnota neutralizačného potenciálu (NP), ktorý udáva, aký je obsah neutralizačných látok v depóniu, ktoré sú schopné aciditu produkovanú materiálom skládky neutralizovať, je v jednotlivých častiach depónia rozdielna (0 -127,1, \bar{x} = 27,1; tab. 4) a v negatívnej korelácii voči AP. Vyššie NP -127,1 je len vo vzorke A-7 (tab. 4), v ktorej bol stanovený najvyšší obsah C_{tot} (čo po prepočítaní odpovedá 12,71 kg.t⁻¹ CaCO₃; tab. 2).

Čistý neutralizačný potenciál (NNP) odpovedá množstvu neutralizačnej látky, ktoré je potrebné pridať na neutralizáciu acidity produkovanej depóniom (NNP = NP – AP). Hodnoty NPP na haldovom

poli Podlipa (tab. 4) ukazujú, že na neutralizáciu banskej hlušiny by bolo potrebné pridať toľko neutralizačného činidla, ktoré odpovedá v priemere 23,5 kg CaCO₃ na 1 tonu haldového materiálu. O riziku vzniku kyslej banskej vody (AMD) vypovedá najlepšie hodnota NP - AP. Pokiaľ je blízka hodnote 1, riziko tvorby AMD je vysoké. Ak je tento pomer rovný alebo väčší ako 3, riziko tvorby AMD je zanedbateľné (Sobek et al., 1978). Priemerná hodnota NP – AP na haldovom poli Podlipa je 24,75 (pokiaľ vylúčime extrémnu hodnotu 126,08 z odvalu štólne Empfängnis, zmení sa priemerná hodnota NP – AP na 14,62) (tab. 5), takže riziko tvorby AMD možno považovať za vylúčené.

4. Diskusia

Distribúcia ťažkých kovov na haldovom poli je odrazom ich geochemických vlastností: obsahu, rozpustnosti, acidity (migračného potenciálu) a sorpčných vlastností. Nedostatok karbonátov (ako hlavného prírodného neutralizačného činidla) spôsobuje, že v 5 z 12 vzoriek (A-1 až A-12), odpovedajúcich priemerným vzorkám z 12 častí haldového poľa, sú hodnoty NPP záporné (neutralizačné látky úplne chýbajú) a len dve hodnoty (zo vzoriek A-3 a A-11) sú veľmi nízke (7,4 a 20,1; tab. 4). Hodnoty NPP od -20 do 20 (kg CaCO₃.t⁻¹ haldového materiálu) možno z hľadiska potenciálnej tvorby kyslých látok v zmysle metodiky ÚS EPA (Missana et al., 2008) označiť za „rozsaň neistoty“, pretože nemožno jednoznačne určiť, či bude alebo nebude k tvorbe AMD dochádzať. pH vo výluhoch v destilovanej vode kolíše obvykle okolo 5,3. pH <5 indikuje, že vzorka obsahuje potenciálnu aciditu („net acidity“), kým hodnoty namerané v karbonátoch oscilujú spravidla medzi 8–10. Hodnoty nad 10 možno považovať za alkalické (Sobek et al., 1978).

Mobilita väčšiny ťažkých kovov v prírode je determinovaná predovšetkým ich schopnosťou sorpcie do prírodných sorbentov, medzi ktorými majú dominantné postavenie predovšetkým ílové minerály (Andráš et al., 2008). Podľa mechanizmu sorpcie možno rozlíšiť niekoľko typov: a) mechanickú sorpciu, b) fyzikálnu adsorpciu podmienenú povrchovým napätím na fázovom rozhraní, c) fyzikálno-chemickú výmennú sorpciu, ktorá sa uskutočňuje výmenou iónov, d) chemickú adsorpciu, pri ktorej dochádza k pútaniu aniónov, ktoré vytvárajú precipitáty, e) bioakumuláciu - napríklad prijímanie biogénnych prvkov koreňovým systémom rastlín a mikroorganizmami (Chmielewska a Lesný, 1995; Lischke a Frank, 1988). Pri ílových mineráloch je dominantným procesom iónová výmena medzi roztokom a tuhú fázou ale čiastočne aj fyzikálny proces adsorpcie (Kozáč, 1996).

Z hľadiska environmentálneho rizika sú na študovanej lokalite najdôležitejšími ťažkými kovmi Cu, As a Sb (Andráš et al., 2008).

Hlavným zdrojom Cu na haldovom poli sú tetraedrit, chalkopyrit a sekundárne minerály medi (libethenit, brochantit, langit, malachit, azurit a pseudomalachit). Cu uvoľnené pri zvetrávaní do roztokov kontaminuje celú miestnu hydrosieť. Cu precipituje na Fe oxidoch (hydrogoethite) a na železe (Andráš et al., 2008). V prírodných vodách sa z rozpustných foriem Cu vyskytuje hydratovaný ión Cu(II), uhličitanové komplexy [CuCO₃(aq)]⁰, [Cu(CO₃)₂]²⁻ a hydrokomplexy [CuOH], [Cu(OH)₂(aq)]⁰, [Cu(OH)]³⁻ a [Cu(OH)₄]²⁻ (Pitter, 1990).

Sorpcia Cu na povrch ílových minerálov výrazne závisí od pH. V prípade nedostatku karbonátov (ako je tomu aj na lokalite Ľubietová-Podlipa) dochádza pri procese sorpcie ku vzniku komplexných zlúčenín ≡SOCu⁺, ≡SOCuOH a ≡SOCu₂(OH)₂⁺, menej aj ≡Cu(OH)₂ a ≡SOCu₂(OH)₃ precipitátov (Lin a Puls, 2000).

Hlavným zdrojom As na lokalite Ľubietová je tetraedrit. Pri zvetrávaní sa arzénové rudné minerály ľahko oxidujú, pričom arzén prechádza z foriem s nižším mocenstvom na As(V), tvoriac zlúčeniny kyseliny arzeničnej (Lin a Puls, 2000). Táto je rozpustná vo vode, ale len zriedka môže migrovať na väčšie vzdialenosti, pretože rýchlo reaguje s kationmi ťažkých kovov a arzén sa viaže vo forme rozličných arzeničnanov. As vo vode vystupuje najčastejšie vo forme: H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ a HAsO₂⁰ (Greenwood a Ernschaw, 1990). As(III) je v oxidačnej zóne zvetrávania omnoho mobilnejší ako As(V) (Manning a Goldberg, 1997).

V hypergénnych podmienkach haldového poľa Ľubietová-Podlipa výrazne prevláda As(V) (Andráš et al., 2008). Sorpčná kapacita ílových minerálov, hydrogoethitu a Fe-oxyhydroxidov voči As je veľmi vysoká (až 76 mg As.g⁻¹ vo Fe oxyhydroxidoch pri pH 5). Sorpcia As závisí od pH, času, koncentrácie As v roztoku a teploty (Mohapatra et al., 2007). K najintenzívnejšej sorpcii dochádza

pri pH 4 (García-Sánchez et al. 2002; Lombi et al., 2000). Spomedzi ílových minerálov prítomných na haldovom poli Ľubietová-Podlipa najlepším sorbentom As(V) kaolinit (Mohapatra et al., 2007). 25–35 násobne lepšie sorpčné vlastnosti vykazujú halloyzit a chlority. Menej toxický As(V) sa voči toxickejšiemu As(III) sorbuje na ílové minerály omnoho ľahšie a kvantitatívnejšie. As(III) sa pri tomto procese oxiduje na As(V). Redukčný proces sa pri štúdiu sorpcie As nepotvrdil (Lin a Puls, 2000).

Väčšina Sb pochádza z tetraedritu. Sb(III) aj Sb(V) existujú v prírodných podmienkach v rozpustných formách: Sb(V) ako Sb(OH)_6^- a Sb(III) vo forme Sb(OH)_3 (Filella et al., 2002). Hydrogoethit a Fe-hydroxidy sú dôležitými sorbentmi Sb. Sb(III) i Sb(V) vytvárajú na povrchu hydrogoethitu a Fe-hydroxidov komplexné zlúčeniny. Sb(III) sa najlepšie sorbuje pri pH 3 – 12, kým k maximálnej sorpcii Sb(V) dochádza pri pH < 7. Na povrchu hydrogoethitu a Fe-hydroxidov môže hlavne v rozmedzí pH 3 – 5,9 v priebehu niekoľkých dní dochádzať k oxidácii Sb(III). Pri pH ~ 9 dochádza k jeho mobilizácii a uvoľňovaniu do roztoku, kým pri pH < 7 ostáva viazaný na povrchu Fe-oxidov (Leus et al., 2006).

V prírode prevažujú z rozpustných foriem olova Pb(II) a $[\text{PbCO}_3(\text{aq})]^0$, ktorý môže byť v širokom rozmedzí pH dominantnou formou výskytu. V alkalicknej oblasti sa môžu tvoriť vo väčších koncentráciách aj komplexy $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pb(OH)}_2(\text{aq})]^0$ a $[\text{PbOH}]^+$ (Pitter, 1990). Pb je v pôdach najčastejšie v pevnej fáze vo forme PbCO_3 a PbSO_4 , pričom humínové látky spôsobujú jeho imobilizáciu (Beneš a Pabianová, 1987). Pb vykazuje afinitu k tvorbe komplexov s nerozpustnými humínovými látkami, v dôsledku čoho dochádza k jeho fixácii vo vrchnej humusovej vrstve. Cu a Pb bývajú voči Zn sorbované na povrch ílových minerálov omnoho pevnejšie (Sipos et al., 2008).

Sorpcia Cd na ílové minerály sa vo všeobecnosti zvyšuje so vzrastajúcim pH (Hayashi a Liu, 2008). Rozpustné Cd sa vo vodách vyskytuje ako jednoduchý hydratovaný ión Cd(II), vo forme anorganických komplexov $[\text{CdOH}]^+$, $[\text{Cd(OH)}_2(\text{aq})]^0$, $[\text{Cd(OH)}_3]^-$, $[\text{CdCO}_3(\text{aq})]^0$, $[\text{Cd}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{CdSO}_4]^0$ a vo forme organických komplexov s rôznymi organickými ligandmi (Pitter, 1990). Percento sorbovaného Cd(II) na ílové minerály výrazne vzrastá pri pH 6,5 až 9,0, pričom na illit sa sorbuje intenzívnejšie ako na kaolinit (Reid a McDuffie, 2005).

5. Závery

Oxidáciu sulfidických minerálov na ložisku indikovanú povlakmi sekundárnych minerálov Cu (uhlíčitánov a oxidov) potvrdzujú aj zistené hodnoty pH a Eh vo výluhoch z technogénnych sedimentov. Haldový materiál stále vykazuje značné množstvo mobilizovateľných kovov a istý potenciál tvoríť kyslosť. V dôsledku toho je povrchová voda v oblasti haldového poľa Podlipa mierne kyslá, naopak, voda z neďalekého haldového poľa Svätodušná vykazuje slabo alkalický charakter.

Naopak, pomerne vysoký obsah celkovej aj sulfidickej síry v technogénnych sedimentoch svedčí o značnom obsahu ešte nezoxidovaných primárnych sulfidov. Celkový výsledok štúdia rizika tvorby acidity však nasvedčuje, že na lokalite Ľubietová – Podlipa je pomerne vysoký stupeň pravdepodobnosti, že k tvorbe AMD nebude v budúcnosti dochádzať.

PodĎakovanie: Práca vznikla za podpory grantovej agentúry APVV v rámci riešenia grantu APVV-0663-10.

Literatúra

ALLOWAY, B. J. (1995): Soil processes and the behaviour of metals. In: B. J. Alloway (ed.) *Heavy Metals in Soils*, Glasgow, Blackie, 214 s.

ASHLEY, P. M., CRAW, D., GRAHAM, B. P., CHAPPEL, D. A. (2003): Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales Australia and southern New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, 77, 1–14

- AUERSWALD, K., STANJEK, H., BIGHAM, J. M., 1998: Soils and environment—Soil Processes from Mineral to Landscape Scale, International Development Research Centre, Ottawa, Canada, ISBN 3-923381-41-7, 214 p.
- ANDRÁŠ, P., LICHÝ, A., KRIŽÁNI, I., RUSKOVÁ, J. (2009): Heavy metals and their impact on environment at the dump-field Lubietová-Podlipa (Slovakia). *Advanced Technologies In: Advanced Technologies*. Ed.: Jayanthakumaran, K. In-Tech, Olajnica, 19/2, 32000 Vukovar, Croatia, (printed in India) ISBN: 978-953-307-009-4, 163–185
- ANDRÁŠ, P., JELEŇ, S., KRIŽÁNI, I. (2007): Cementačný účinok drenážnej vody z haldového poľa Lubietová-Podlipa. *Mineralia Slovaca*, 39, 4, 303-308
- BENEŠ, S., PABIANOVÁ, J. Přirozené obsahy distribuce prvků v půdách. *VŠZ Praha*. 1987. s. 123–149
- BETHKE, C. (2000): The Geochemist's Workbench software package. University of Illinois, Urbana-Champaign, 220 p.
- ČURLÍK, J., BEDRNA, Z., HANES, J., HOLOBRADÝ, K., HRTÁNEK, B., KOTVAS, F., MASARYK, Š., PAULEN, J. (2003): Pôdna reakcia a jej úprava, Bratislava, ISBN 80-967696-1-8, 249 s.
- ČURLÍK, J. (2003): Pôdna reakcia a jej úprava. Jaroslav Suchoň Publ., Bratislava. ISBN 80-967696-1-8, 249 s.
- DOMERGUE, F. L., VEDY, J. C. (1992): Mobility of heavy metals in soil profiles. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 46(1–3): 13–23.
- FILELLA, M., BELZILE, N., CHEN, Y. W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II relevant solution chemistry. *Earth Science Reviews*, 59, 1-4. 2002. s. 265–285
- GARCÍA-SANCHEZ, A., ALVAREZ-AYUSO, E., RODRIGUEZ-MARTIN, F. Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. *Clay Minerals*, 37, 1. 2002. s. 187–194
- GOULD, W. D., BÉCHARD, G., LORTIE, L. (1994): The nature and role of microorganisms in the tailings environment. In: Jambor, J. L., and Blowes D. W., (eds.), *Environmental Geochemistry of Sulphide Mine- Wastes*, *Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook*; 185–200.
- GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemie der Elemente*. Würzburg, ISBN 3-527-26169-9. 1990. 1707 s.
- HAYASHI, Y. J. DU. S., LIU, S. Y. Sorption properties of Cd and Pb on Ariake clay. *Journal of American Society of Civil Engineers*, 29, 3. 2008. s. 255–261
- CHMIELEWSKA, H., LESNY, J. Study of sorption equilibria in the systems: water, solutions of organic ions – clinoptilolite. *Journal of Radioanal. and Nuclear Chem.- Letters* 201, 4. 1995. s. 293–301
- JAMBOR, J. L., BLOWES, D. W. (1994): Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: Jambor J. L., Blowes, D. W. (eds.): *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waters*. *Miner. Assoc. Canada*, 22, 1–438
- KISHK, F. M., HASSAN, M. N. Sorption and desorption of copper by and from clay minerals. *Plat and Soil*, 39, 3. 1973. s. 497–505.
- KOZÁČ, J. (1996): Nerastné suroviny ako sorbenty kationov ťažkých a toxických kovov a základná zložka čistiacich prostriedkov. *Mineralia Slovaca*, *Geovestník*, 28, 6, 5–7
- LEE, J., CHON, H., KIM, J. (2005). Human risk assessment of As, Cd, Cu, and Zn in the abandoned metal mine site. *Environ. Geochem. Health* 27: 185–191.

- LEUS, A. K., MÖNCH, H., JOHNSON, C. A. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: influence on Sb(III) oxidation and mobilization. *Environmental Science & Technology*, 40, 23. 2006. s. 7277–7282
- LIN, Z., PULS, R. V. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology*, 39, 7. 2000. s. 753–759
- LINTNEROVÁ, O., ŠOLTÉS, S., ŠOTNÍK, P. (2010): Environmentálne riziká tvorby kyslých banských vôd na opustenom ložisku Smolník. Univerzita Komenského v Bratislave, ISBN 978-80-223-2764-0, 157 s.
- LISCHKE, P., FRANK, V. Hydrologie, meteorologie, pedologie I., Vysoká škola chemicko-technologická v Prahe. 1988. 214 s.
- LOMBI, E., WENZEL, W. W., SLETTEN, R. S. Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: kinetics and reversibility. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 162, 4. 2000. s. 451–456
- MANNING, B. A., GOLDBERG, S. Adsorption and stability of Arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science & Technology*, 31, 7. 1997. s. 2005–2011
- MISSANA, T., GARCIA-GUTTIEREZ, M., ALONSO, U. (2008): Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, Supl. 1., 156–162
- MOHAPATRA, D., MISHRA, D., CHAUDHURY, G. R., DAS, R. P. Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24, 3. 2007. s. 0256–1115
- NAND R., VERLOO, M. (1985): Effect of various organic materials on the mobility of heavy metals in soil. *Environ. Pollution (B)* 10: 241–248.
- NORDSTROM, D. K., 1982: Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals, Kittrick, J.A., Fanning, D.S. and Hossner, L.R., eds. Acid sulfate weathering. *Soil Science Society of America*, s. 37–63.
- PITTER, P. Hydrochemie. STNL, Praha. 1990. 211 s.
- REID, J. D., MCDUFFIE, B. 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. 2005. s. 375–386
- 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.
- RIMSTIDT J. D., VAUGHAN D. J., 2003: Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica Cosmochimica Acta* 67, 873–880.
- RYBICKA, E. H., CALMANO, W., BREEGER, A. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Applied Clay Science*, 9, 5. 1995. s. 369–381
- 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., 1202–1231.
- SINGER A STUMM:
- SIPOS, P., NÉMETH, T., KIS, V. K., MOHAI, I. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere*, 73, 4. 2008. s. 461–469
- SOBEK, A. A., SCHULLER, W. A., FREEMAN, J. R., SMITH, R. M. (1978): Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils, U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Protection Technology, EPA 600/2-78-054, Cincinnati. OH. 203 s.

- SOKIĆ, M., ILIĆ I., ŽIVKOVIĆ, D., VUČKOVIĆ, N., 2008: 2 Investigation of mechanism and kinetics of chalcopyrite concentrate oxidation process. *Metalurgija* 47, 2, ISSN 0543-5846, 109–113.
- SUN, DU Q., FORSLING, Z. X., TANG, H. X. Adsorption of copper at aqueous illite surfaces. *Journal of Colloidal Interface Science*, 187, 1. 1997. s. 232–242
- 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.
- ŠUCHA, V., ŠRODOŇ, J., ZATKALÍKOVÁ, V., FRANCŮ, J. (1991): Zmiešanovrstevný minerál typu illit-smektit, separácia, identifikácia, využitie. *Mineralia Slovaca*, 23. 267–274
- ŠUCHA, V., KRAUS, I., ZLOCHA, M., STREŠKO, V., GAŠPAROVICOVÁ, M., LINTNEROVÁ, O., UHLÍK, P., 1997: Acidification in the Šobov region (Štiavnické vrchy Mts). *Mineralia Slovaca*, 29, 407–416.
- VAN REEUWIJK, L. P. (1995): Procedures for soil analysis. *International soil reference and information centre (ISRIC) a FAO OSN. Technical report, 9*. Zubkova, N. V., Pushcharovsky, 87 p.
- WAHBA, M. M., ZAGHLOUL, A. M. Adsorption Characteristics of Some Heavy Metals by Some Soil Minerals. *Journal of Applied Sciences Research*, 3, 6. 2007. s. 421–426
- YOUNGER, P. L., BANWARRT, S. A., HEDIN, R. S. (2002): Mine water. Hydrology, Pollution, Remediation. *Environmental pollution*. Kluwier Academic Publisher, 1–436