

GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA MOBILITY VYBRANÝCH KOVŮ NA LOKALITÁCH REINER A PODLIPA NA Cu(Ag) LOŽISKU ĽUBIETOVÁ

Jozef KRNÁČ - Jana DADOVÁ - Miroslav RUSKO

CHEMICAL CHARACTERISTICS OF SELECTED METALS MOBILITY AT LOCALITIES REINER AND PODLIPA AT Cu (Ag) DEPOSIT ĽUBIETOVÁ

Abstract

The mechanism of heavy metal distribution in the Podlipa and Reiner spoil dump-fields of the abandoned Cu-deposit of Ľubietová is influenced by the primary content of ores and individual metals in their substrate, geochemical properties of individual elements, their migration and sorption properties and pH/Eh values.

The article presents mapping of selected heavy metals (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 suggest that there were different environmental conditions influenced primarily by different rock composition and those also different natural sorbents effecting selective migration mechanism at these two close localities.

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

Úvod

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, zahrňujúceho povodie Hutného potoka a potoka drenujúceho dolinu Peklo východne od obce sa od skončenia ťažby na konci 19. storočia už nerealizovali žiadne banícke a len zanedbateľné prospekčné aktivity (Ľavský et al., 1994). Kým horninové prostredie haldového poľa Reiner (obr. 1) je tvorené skoro výhradne drobovými a arkózovými zlepcami, na Podlipe (obr. 2) sú zlepenec (droby) lokálne prevrstvené arkózovými bridlicami v blízkosti styku s granitoidnými horninami spodného permu (Bergfest, 1951; Koděra et al., 1990).

Banská a hutnícka činnosť vytvorili v okolí Ľubietovej pozoruhodnú montánnu krajinu. Výrazne členité a zalesnené horské prostredie dotvára množstvo pozostatkov bývalých štólní, šacht, 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).



Obr. 1 Vrcholová časť haldového poľa Reiner



Obr. 2 Haldové pole Podlipa, pohľad od východu

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 značná časť je metastabilná (vodorozpustná), jednak v pripovrchových častiach rudných telies a takisto v haldách odpadových produktov po ťažbe medených a kobaltovo-niklových rúd.

Na miestach výtokov haldových drenážnych vôd na povrch precipitujú sekundárne minerály (Križáni et al., 2002; Andráš et al., 2009, 2012). Rieuwerts et al. (1998) zdôrazňuje dôležitosť mobility kovov, aby bolo možné odhadnúť ich koncentrácie v pôdnom roztoku, v povrchových, drenážnych a podzemných vodách.

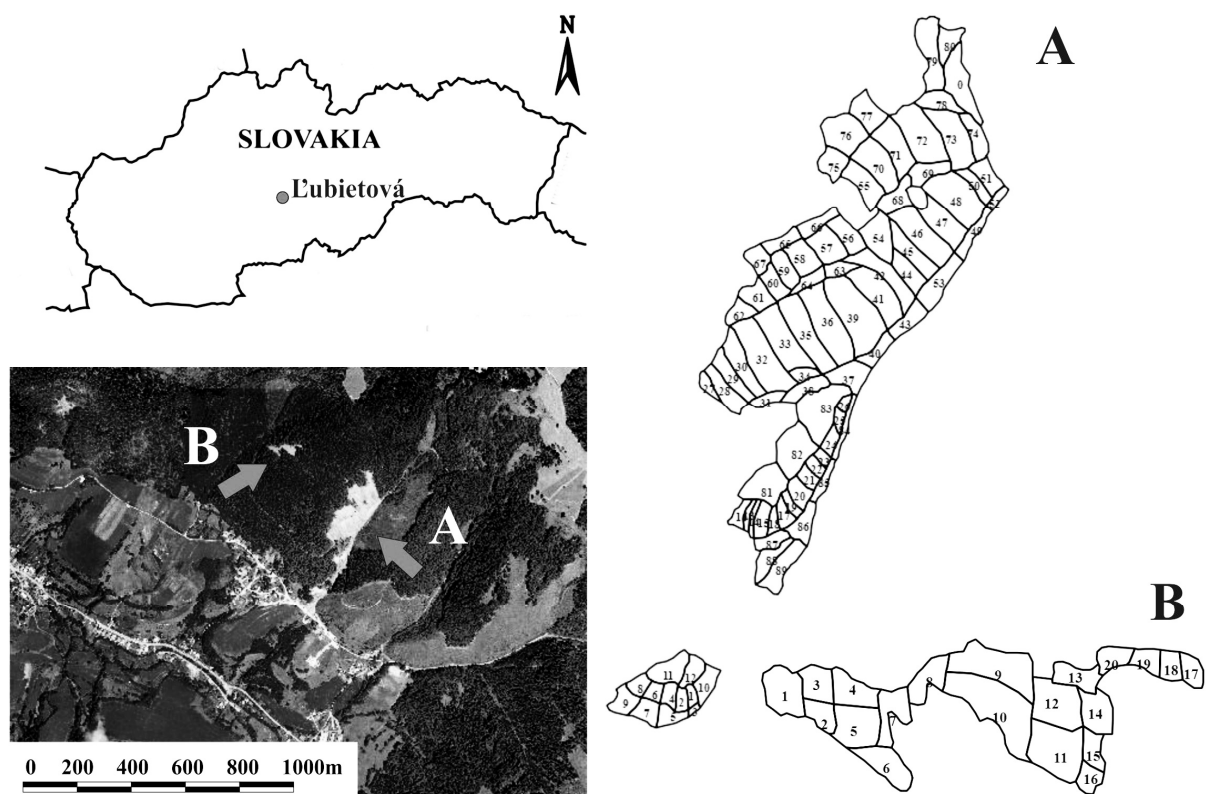
Celková koncentrácia kovu závisí od obsahu kovu v roztoku, ktorý zase závisí od sorpcie na prírodné sorbenty (napr. ílové minerály, hydrogoethit, zeolity...) a uvoľňovania tohto kovu do pôdneho roztoku (Sterckeman et al., 2000).

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, ióno-výmenné reakcie a teda aj mobilitu kovov (Čurlík et al., 2003).

Metodika práce

Vzorkovanie technogénnych sedimentov a pôdy z haldového materiálu sa uskutočnilo tak, že vzorky sa z jednotlivých hald odobrali v štvorcovej sieti 10 x 10 m, pričom každá z nich (o hmotnosti cca 1000 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 Podlipi odobralo 683 bodových vzoriek a na 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. 3). Následne sa tieto združené vzorky rozkvartovali a zhomogenizovali.



Obr. 3 Lokalizácia vzoriek technogénnych sedimentov a pôdy na haldových poliach A – Podlipa, B - Reiner

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 $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$), ako aj celý rad ďalších prvkov sa stanovili ICP/MS analýzou.

Výsledky

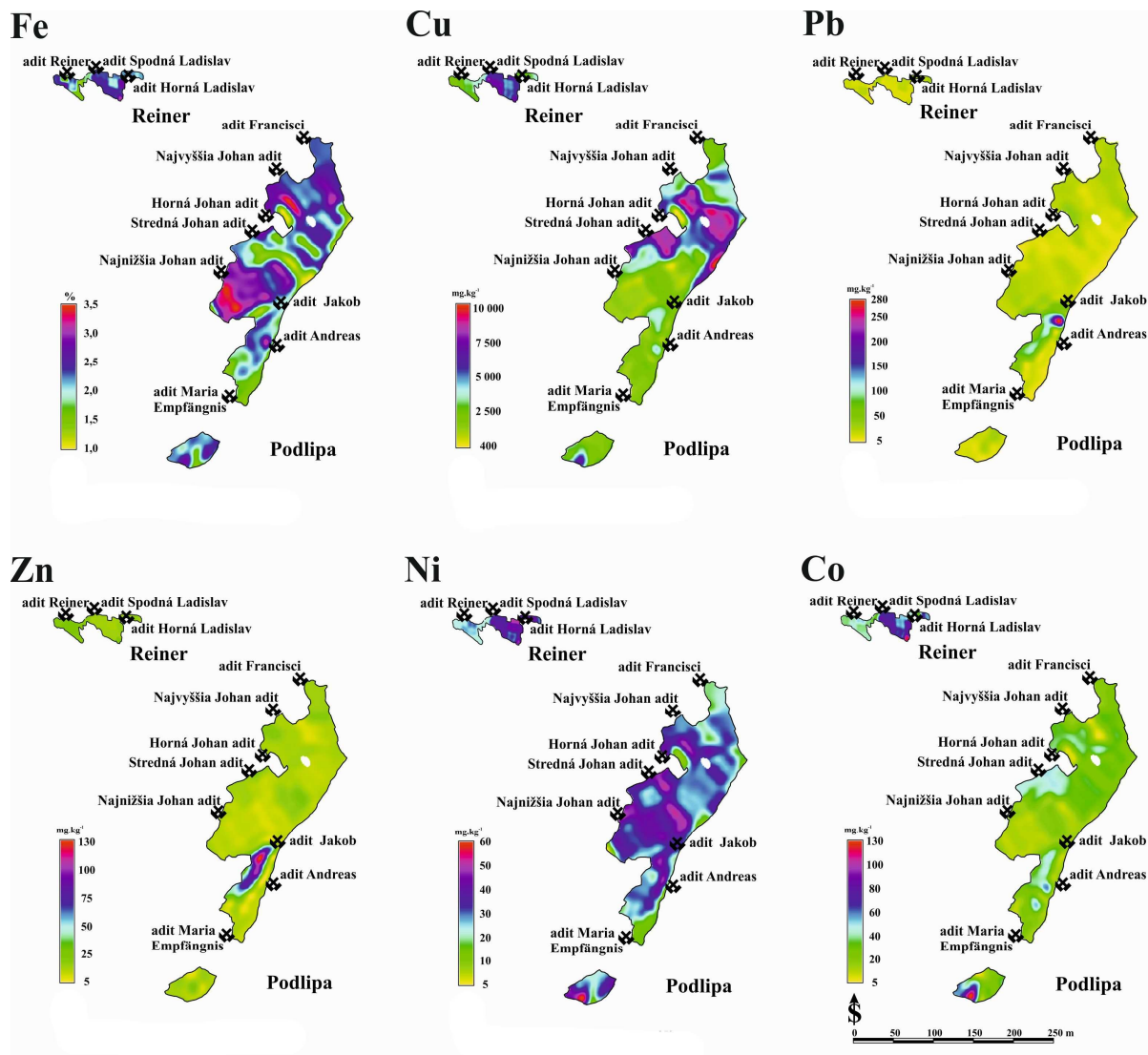
Obsahy Cu a Ni sa v technogénnych sedimentoch a v pôde na haldovom poli Podlipa pohybujú spravidla v rozmedzí Cu 425 – $>10\,000 \text{ mg.kg}^{-1}$ a Ni 10 – 58 mg.kg^{-1} (tab. 1). Najvyššie obsahy oboch kovov sa v haldovom materiáli zistili v ústiach všetkých troch štôlní Johan (Horná Johan, Stredná Johan, Najnižšia Johan; obr. 4).

Cu a Ni potom migrovali vo smere gravitácie dole svahom haldového poľa a vytvorili Cu- a Ni-kontaminované pruhy až po údolnicu Zelenej doliny.

Najnižšie obsahy Cu sa potvrdili v okolí ústia štôlní Jakob a Maria Empfängnis, kým najnižšie koncentrácie Ni v okolí štôlnie Andreas (tu sú nízke aj koncentrácie Cu; obr. 2).

Napriek tejto zdanlivej zhode v obsahoch a migračných cestách Cu a Ni v supergénnych 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 ($r = 0,724$).



Obr. 4 Priestorová distribúcia Fe, Cu, Pb, Zn, Ni a Co na haldových poliach Podlipa a Reiner

Na haldovom poli Reiner sú obsahy Cu v haldovom materiáli 1891 – 8663 mg.kg⁻¹ a Ni 25 – 53 mg.kg⁻¹, pričom najvyššie hodnoty sa zistili v okolí štôlne Spodná Ladislav a Horná Ladislav (tab. 2; obr. 1, 2).

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 sa preukázal medzi Cu a Co ($r = 0,870$) a Cu a Cd ($r = 0,812$).

Distribúciu Cu na 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 ($r = 0,784$).

Tab. 1 ICP-MS analýza sedimentov a pôdy na haldovom poli Podlipa

Vzorka	Fe	Cu	Pb	Zn	As	Sb	Ni	Co	Cd	U	Th	Ag
	%	mg.kg ⁻¹										
1	1310	14	12	261	121	38	20	<0.1	30	9,1	179	<0.1
2	2566	18	12	176	51	36	39	<0.1	30	8,6	293	<0.1
3	3071	13	16	121	33	30	29	0,1	31	9,8	273	<0.1
4	1632	32	33	68	33	20	26	0,1	69	8,5	269	<0.1
5	2561	9	15	81	18	20	22	<0.1	34	7,4	305	<0.1
6	3672	13	19	116	35	37	74	<0.1	46	11,3	558	<0.1
7	7129	16	18	181	36	58	121	<0.1	37	11,3	753	<0.1
8	3145	15	22	91	34	31	46	<0.1	31	10,1	441	<0.1
9	2690	16	19	133	50	48	64	0,1	29	10,3	458	<0.1
10	2286	21	17	181	110	44	35	<0.1	28	10,0	331	<0.1
11	1537	23	15	144	61	26	16	<0.1	34	10,4	254	<0.1
12	1423	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	1065	23	9	185	56	33	12	<0.1	38	8,4	100	<0.1
15	1771	15	24	75	47	23	30	0,2	28	8,1	392	<0.1
16	1462	44	13	124	39	22	12	<0.1	30	8,5	157	<0.1
17	2147	18	9	154	31	31	61	<0.1	42	9,6	479	<0.1
18	1744	19	9	221	40	35	23	<0.1	36	7,9	148	<0.1
19	2695	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	3909	18	20	140	44	46	64	0,2	37	11,3	317	<0.1
22	4351	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	1374	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	1659	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	1319	28	16	234	76	42	9	<0.1	18	13,2	78	<0.1
30	1010	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	2324	22	13	373	44	45	18	<0.1	44	10,6	130	<0.1
36	1935	18	10	300	47	41	22	<0.1	47	8,6	182	<0.1
37	1518	23	13	284	30	36	15	<0.1	30	6,8	95	<0.1
38	3603	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	2806	17	13	257	26	36	14	<0.1	26	6,9	106	<0.1
41	1779	15	23	97	14	30	33	0,1	14	5,0	269	<0.1
42	3452	13	25	89	12	27	36	<0.1	12	5,4	417	<0.1
43	7024	8	17	102	12	20	17	<0.1	12	5,5	190	<0.1
44	2139	18	30	53	11	30	35	<0.1	11	7,4	754	<0.1
45	5887	15	17	170	19	33	38	<0.1	19	5,7	261	<0.1

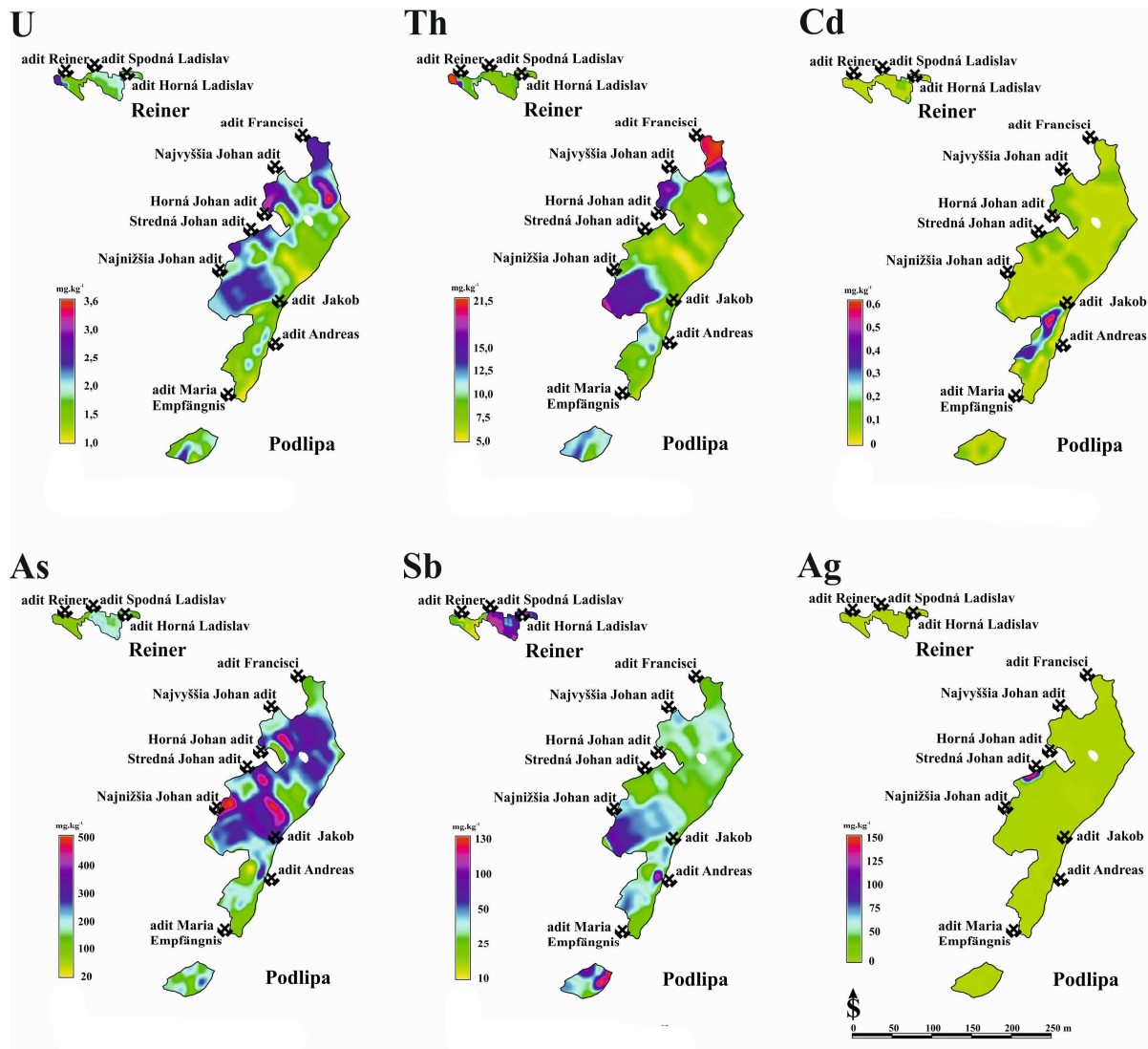
Vzorka	Fe	Cu	Pb	Zn	As	Sb	Ni	Co	Cd	U	Th	Ag
	%	mg.kg ⁻¹										
46	2,41	6277	17	14	249	27	31	25	<0.1	1,6	6,0	3
47	2,50	>10 000	11	13	314	32	39	34	<0.1	2,0	6,9	4
48	2,09	>10 000	16	15	252	27	30	31	<0.1	2,0	7,0	2

Tab. 1 (pokračovanie) ICP-MS analýza sedimentov a pôdy na haldovom poli Podlipa

49	1,45	6992	11	15	178	22	27	24	0,1	1,7	6,6	2
50	2,58	9892	21	17	288	29	34	34	<0.1	2,2	7,3	2
51	1,48	5887	37	19	143	20	20	25	<0.1	1,4	6,4	1
52	1,23	3315	13	16	104	17	17	19	<0.1	1,4	6,4	1
53	2,26	9566	10	16	242	23	37	31	<0.1	1,7	6,3	3
54	2,19	5439	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	9734	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	4853	11	16	143	12	30	47	<0.1	2,0	6,0	1
59	1,92	3943	17	20	118	11	27	39	0,1	2,4	6,7	1
60	2,02	4172	22	18	226	21	35	31	<0.1	2,5	8,9	1
61	2,96	3884	17	14	493	44	48	16	<0.1	2,2	8,5	4
62	2,91	2986	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	4438	16	13	261	27	31	16	<0.1	1,6	6,1	3
65	2,09	7644	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	8597	10	19	178	16	38	50	<0.1	3,0	6,9	11
68	2,41	5889	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	9278	15	18	269	23	36	38	<0.1	2,1	7,5	2
72	2,23	2736	21	10	338	34	23	8	<0.1	1,8	7,2	2
73	2,90	4113	30	15	300	43	33	35	<0.1	3,6	9,1	3
74	2,60	4270	22	17	231	38	32	30	<0.1	2,6	8,5	2
75	2,76	6346	25	18	261	31	43	41	0,1	3,6	12,6	2
76	2,77	4584	27	26	160	30	35	37	0,1	3,3	14,0	1
77	2,28	3580	24	17	170	44	31	19	<0.1	2,3	9,7	2
78	2,69	6216	30	25	205	36	33	36	0,1	2,6	10,5	2
79	2,29	2312	25	20	105	20	21	19	<0.1	2,9	16,8	1
80	2,26	2402	28	20	121	22	23	23	<0.1	2,9	17,5	1
81	1,76	1754	76	47	175	44	33	24	0,4	1,7	7,4	1
82	2,37	1729	77	90	41	27	31	44	0,3	1,8	9,6	1
83	2,29	3648	105	121	182	38	44	46	0,6	1,9	6,6	1
84	1,76	2523	55	17	118	26	23	14	<0.1	1,6	6,6	1
85	1,76	2258	10	15	84	18	18	16	<0.1	1,5	6,8	1
86	1,56	1949	9	13	70	16	18	15	<0.1	1,5	6,7	1
87	1,60	1477	16	15	70	18	19	20	<0.1	1,4	7,0	1
88	1,66	1163	20	18	38	17	16	25	<0.1	1,6	8,1	0
89	1,41	1645	9	13	57	14	16	15	<0.1	1,2	5,9	1

U 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 štôlni Johan (obr. 4). Jeho obsahy korelujú len s obsahmi Ni ($r = 0,635$).

V oblasti Reiner sa najvyššie obsahy Fe zistili 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 ($r = 0,550$).



Obr. 5 Priestorová distribúcia U, Th, Cd, As, Sb a Ag na haldových poliach Podlipa a Reiner

Kontaminácia haldových sedimentov a pôdy olovom na Podlippe bola najvyššia (276 mg.kg^{-1}) na plošine porastenej vegetáciou v okolí štôlne Jakob. Najvyšší stupeň korelácie sa predpokladal medzi obsahmi Pb a Th, významnejšia korelácia sa však zistila len medzi Pb a Cd ($r = 0,884$).

Najvyšší obsah Pb na lokalite Reiner sa zaznamenal vo vrchnej časti svahu haldového poľa v oblasti ústia štôlne Horná Ladislav (rozmedzie obsahov varíovalo v diapazóne $9 - 39 \text{ mg.kg}^{-1}$). Na tomto haldovom poli je korelácia Pb/Th dokonca záporná ($r = -0,193$).

Co a Ni sú typické pre banské pole Kolba. Na Podlippe sú obsahy Co pomerne nízke ($6,5 - 124,2 \text{ mg.kg}^{-1}$). Istý, nízky stupeň korelácie priestorovej distribúcie vykazuje Co len s Cu ($r = 0,437$). Aj korelácia Co/Ni je veľmi nízka ($r = 0,437$).

Koncentrácie Co ($46 - 124,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) sú na haldovom poli Reiner v priemere nepatrne vyššie ($28,24$ vs. $62,53 \text{ mg.kg}^{-1}$). 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 ($r = 0,595$).

Tab. 2 ICP-MS analýza sedimentov a pôdy na haldovom poli Reiner

Vzorka	Fe	Cu	Pb	Zn	As	Sb	Ni	Co	Cd	U	Th	Ag
	%	mg.kg ⁻¹										
1	2,35	1891	18	26	25	16	26	42	<0.1	3,0	19,9	0,8
2	2,58	2433	19	35	31	17	30	51	<0.1	2,6	13,2	0,8
3	1,40	2607	15	29	22	7	26	46	<0.1	1,7	8,4	0,6
4	2,27	3557	18	35	31	10	32	56	<0.1	1,8	8,3	0,8
5	2,05	3155	24	32	37	9	28	43	<0.1	1,9	8,4	0,8
6	1,47	2816	15	26	28	7	25	46	<0.1	1,8	8,2	0,6
7	1,34	4136	9	27	26	7	25	43	<0.1	1,8	9,0	0,7
8	1,80	4095	27	25	53	13	24	39	<0.1	1,8	8,4	0,7
9	2,31	6664	16	20	144	32	39	75	<0.1	2,2	7,6	1,0
10	2,40	8663	14	19	184	36	41	85	<0.1	2,0	6,9	1,1
11	2,40	6021	14	20	156	32	34	74	<0.1	2,0	7,0	0,8
12	1,98	5447	23	18	120	24	46	62	0,1	2,2	7,4	1,6
13	2,23	7044	23	19	139	26	53	58	0,2	2,3	7,7	1,6
14	2,76	6409	17	23	142	30	44	91	<0.1	2,3	8,5	1,0
15	2,36	6448	14	19	150	29	41	88	<0.1	2,3	8,2	0,9
16	3,01	8595	19	30	192	36	49	124	0,2	2,1	7,0	1,3
17	2,14	4079	29	20	97	27	33	63	<0.1	2,0	6,7	0,9
18	2,03	3302	25	25	105	25	43	73	<0.1	2,1	7,6	1,0
19	2,18	2891	39	23	135	36	46	40	<0.1	2,1	6,5	1,2
20	2,18	2777	29	20	122	27	41	51	<0.1	2,0	7,4	1,1

Obsahy Zn sú na obidvoch študovaných lokalitách nízke: na Podlpe kolíšu v rozmedzí 9 – 30 mg.kg⁻¹ a na Reineri od 18 do 35 mg.kg⁻¹. Vykazujú pomerne vysokú tesnosť korelácie s geochemicky príbuzným Cd ($r = 0,874$ a $0,564$). Na Podlpe je Zn v korelačnom vzťahu aj s Pb ($r = 0,884$). Obsahy Cd sú ešte nižšie (stopové) ako obsahy Zn. Na obidvoch haldových poliach varujú v úzkom rozpätí hodnôt $<0,1 - 0,2$ mg.kg⁻¹. Najvyššie obsahy Zn a Cd sa zistili na haldovej plošine medzi štôľňami Mária a Jakob na Podlpe (obr. 4, 5). Cd na Podlpe 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. Obsahy U sú nižšie ($1,2 - 3,6$ mg.kg⁻¹); najvyššie hodnoty boli namerané v ústí štôľne Horná Johan) ako obsahy Th ($5 - 17,5$ mg.kg⁻¹); najvyššie hodnoty boli stanovené v ústí štôľne Francisci a na príľahom svahu. Zvýšené obsahy sa zistili aj pod štôľňou Najnižšia Johan, v ústí zavalenej bezmennej štôľne (obr. 5). Zákonitá, ale pomerne nízka korelácia medzi Th a U je vyjadrená korelačným koeficientom $r = 0,586$. Na lokalite Reiner sa zistil najvyšší obsah Th ($19,9$ mg.kg⁻¹) a U (3 mg.kg⁻¹) v ústí štôľne Reiner (obr. 5). Koreláciu Th/U je o čosi vyššia ako na Podlpe ($r = 0,734$).

As a Sb patria medzi najrizikovejšie ťažké kovy z hľadiska toxicity. Ich obsahy sa na Podlpe pohybujú v rozmedzí $19 - 504$ mg.kg⁻¹ (As) a $9 - 132$ mg.kg⁻¹ (Sb), pričom najvyššie hodnoty sa podobne ako pri Cu a Fe zistili v okolí štôľne Spodná Ladislav a na príľahlých svahoch. Najvyššie obsahy Sb potvrdili analytické výsledky na severnom okraji haldy štôľne Maria Empfängnis a o čosi nižšie v ústí štôľne Najnižšia Johan. V okolí štôľní Andreas a Mária Empfängnis boli obsahy Sb mimoriadne nízke. Podobne nízke sú aj obsahy Sb v oblasti ústia štôľne Jakob (obr. 5). Korelácia priestorovej distribúcie As/Sb sa nezistila ($r = 0,304$). Obsahy As na haldovom poli Reiner kolíšu v rozmedzí $22 - 192$ mg.kg⁻¹ a Sb $6,8 - 36,4$ mg.kg⁻¹. Korelácia distribúcie medzi As a Sb je vysoká ($r = 0,949$) a pomerne významná je aj korelácia Sb/Cd ($r = 0,652$).

Koncentrácie Ag v technogénnych sedimentoch a v pôde (obr. 5) nie sú na študovaných lokalitách vysoké: na Podlpe $1 - 6,2$ mg.kg⁻¹ a na Reineri $0,8 - 1,6$ mg.kg⁻¹. Striebro koreluje na haldovom poli Reiner s Ni ($r = 0,900$), menej aj s As ($r = 0,664$). Na haldovom poli Podlpa sa žiadna významnejšia korelácia medzi obsahom Ag a ďalšími prvkami nezistila.

Diskusia

Vysoké koncentrácie Cu na Podlpe i na Reineri v ústiach štôľní (obr. 4) sú prirodzené. Med' bola z technogénnych sedimentov a pôdy následne lúhovaná z primárnych sulfidov (hlavne chalkopyritu a tetraedritu). Rozpusťné Cd sa vo vodách vyskytuje ako jednoduchý hydratovaný ión Cd²⁺, vo forme anorganických komplexov [CdOH]⁺, [Cd(OH)₂(aq)]⁰, [Cd(OH)₃]⁻, [CdCO₃(aq)]⁰, [Cd(CO₃)₂]²⁻, [CdSO₄]⁰ a vo forme organických komplexov s rôznymi organickými ligandmi (Smirnov, 1956; Pitter, 1990). Najvyššiu rozpustnosť má Cu v povrchových vodách s v rozmedzí 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 na lokalitách Podlpa a Reiner typické (Andráš et al., 2008). Takéto pomerne dobré migračné schopnosti Cu a Ni spôsobili, že na Podlpe migrovali spolu vo smere gravitácie dole svahom haldového poľa a vytvorili pruhy sedimentov a pôdy obohatené o Cu a Ni

až po údolnicu Zelenej doliny. Prečo však obsahy Cu na lokalite Podlipa korelujú s obsahmi Ni a na lokalite Reiner s obsahmi As, Sb, nie je jasné.

Do roztoku uvoľnená Cu má mimoriadnu schopnosť tvoriť sekundárne supergénne minerály (Polański a Smulikowski, 1978), predovšetkým hydroxid-uhlíčitany 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 Podlpe 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. 4). Jeho obsahy korelujú len s obsahmi Ni ($r = 0,635$).

V oblasti Reiner sa najvyššie obsahy Fe zistili na plošinách najvyššej časti haldového poľa (1,34% - 3,01%; obr. 4). 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 zlučených železitých na železnaté, tj. 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 na najstálejšie zlučeniny Fe na zemskom povrchu (Polański a Smulikowski, 1978). Ako zistil Dimer et al. (2012), na haldových poliach Podlipa a Reiner má Fe^{3+} voči Fe^{2+} výraznú prevahu. Napriek tomu terénne merania fyzikálno-chemických parametrov (pH a Eh), výpočet Eh a použitie aktivitného diagramu zložiek v systéme $\text{Fe}^{+3} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ (podľa Sato, 1960 a 1960a), naznačili, že hlavnou formou výskytu Fe v sedimentoch a pôdach haldových polí Podlipa a Reiner by mohla byť síranová forma - FeSO_4 (Dimer et al., 2012), čo je v rozpore s údajmi, že v materiáli haldových polí sa potvrdil značný výskyt sulfidickej síry (Andraš 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) 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 (Dimer et al., 2012).

Síran železitý (FeSO_4) je v neutrálnych a slabó 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, tj. 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 zvetrávalom substráte, vysvetľujú možnosť korelácií Fe/Ni.

Najvyššie koncentrácie Pb sa zistili na plošinách haldových polí. Olovo sa vyznačuje výraznými chalkofilnými vlastnosťami a v pôde vystupuje spravidla vo forme Pb^{2+} (menej aj Pb^{4+}). Väčšina jeho sekundárnych minerálov (síranov a uhlíčanov) je vo vode zle rozpustná (Polański a Smulikowski, 1978; Alloway, 1995) a preto Pb migrovalo dole svahmi len vo veľmi obmedzene. Blízko neutrálné hodnoty pH na študovaných lokalitách (Andraš et al., 2009) znižujú kinetiku oxidácie pyritu a preto je potenciál haldového materiálu produkovať aciditu (kyselinu sírovú), ktorá by mohla umožniť intenzívnejšiu migráciu Pb, značne obmedzenú. Vzhľadom na geochemické charakteristiky Pb a Th bolo možno očakávať vzájomnú príčinnú závislosť medzi týmito prvkami, keďže v prírode najhojnejšie zastúpený izotop Pb^{208} vzniká rádioaktívnym rozpadom Th^{232} (Rollinson, 1993). Vzájomná korelácia týchto dvoch prvkov je však na 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.

Kobaltová a niklová minerálizácia je typická pre neďaleké ložisko Kolba, kde sa popri Cu rudách vyskytuje aj Ni-Co mineralizácia. Na Podlpe a Reineri sú obsahy Co pomerne nízke a významnejšie korelujú len s Cu (Podlipa: $r = 0,437$; Reiner: $r = 0,812$), na 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 Co/Ni, kovov, ktoré v primárnych rudách vystupujú spravidla spoločne, je v zóne hypergenézy pomerne nízka (Podlipa: $r = 0,437$; Reiner: $r = 0,595$), pretože pri zvetrávaní dochádza k ich geochemickému rozdeleniu. Ni^{2+} 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 hydrokremičitanoch, rýchlejšie oxiduje na Co^{3+} , 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. 4, Co je z haldových polí na rozdiel od Ni intenzívnejšie vyplavovaný.

Zn a Cd sa akumulujú hlavne na haldovej terase medzi štôľňami Jakob a Maria Empfängnis pri ústí bezmennej štôlne v nevyraznej terénnej depresii lesnej cesty (obr. 4, 5). Tu, napriek zvýšenej acidite (podľa Dimera et al., 2012 sa terasy hald voči svahom vyznačujú zvýšenou aciditou), nedochádza pravdepodobne 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 Zn^{2+} , $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{ZnHCO}_3]^+$. Vo vodách s veľkou koncentráciou síranov sa môže vyskytovať tiež iónový asociát $[\text{ZnSO}_4(\text{aq})]^0$ (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 ZnSO_4^0 , a ZnHPO_4^0 môžu výrazne prispieť k celkovému obsahu Zn v roztoku (Alloway, 1995). Kation Cd^{2+} pri zvetrávaní tvorí komplexné ióny (napr. $[\text{CdCl}]^+$, $[\text{CdOH}]^+$) a organické cheláty. Na haldových poliach Podlipa 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 3,47 po 6,48; Andraš et al., 2009; Dimer et al., 2012), pretože Zn i 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 Podlpe koreláciu Cd/Pb a ($r = 0,884$) a na Reineri Cu/Sb ($r = 0,870$ a $0,652$).

V hypergénnych 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). Na študovaných lokalitách k oddeleniu Zn a Cd nedošlo. Zn i 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. 4, 5), 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 nízke obsahy Cd robia výpočet korelačného koeficientu značne problematickým.

Pre horniny permského veku, v ktorých je situovaná Cu-mineralizácia na ložisku Ľubietová, je typický zvýšený obsah U a Th. Najvyššie koncentrácie U a Th sa potvrdili 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 (Tölgýessy et al., 2001). Tórium zostáva vo forme Th^{4+} a je len málo mobilný. Práve v dôsledku väčšej mobility U, tento nadobúda v roztokoch značnú prevahu nad Th (Polański a Smulikowski, 1978) a je schopný migrovať do väčších vzdialeností.

Koncentrácie As sú vyššie na haldovom poli Podlipa a koncentrácie Sb na haldovom poli Reiner. Tento rozdiel indikuje odlišné kvantitatívne zastúpenie minerálov tetraedrit – tennantitovej skupiny na 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). Táto 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-oxhydroxidy, avšak v sulfidických vodách a v systémoch obsahujúcich sulfidy sa veľká časť rozpusteného 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 ťavými 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 (Kharbish, 2007). Je všeobecne dobre známe, že obsah Sb sa v nich vyznačuje negatívnou koreláciou voči As (Johnson et al., 1986; Kharbish et al., 2007). Koncentrácie As a Sb na študovaných haldových poliach vykazujú 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. 4, 5) odrážajú pozitívnu vzájomnú koreláciu týchto prvkov, čo naznačuje, že koncentrácia As a Sb nie je závislá len na type As-Sb prítomných minerálov, ale pravdepodobne aj na zložení Fe-minerálov, vyskytujúcich sa v sedimentoch študovaných haldových poli.

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 žiadnu koreláciu medzi obsahom Ag a ďalšími prvkami nepodarilo potvrdiť.

Možno predpokladať, že príčinou odlišných prejavov geochemického správania sa totožných prvkov na uvedených dvoch lokalitách je daná rozdielnym horninovým prostredím. Vo viac-menej homogénnom prostredí drobových arkózových zlepcov 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 zlepcov a arkózových bridlíc, produkujúcich kvalitatívne i kvantitatívne odlišný podiel sekundárnych minerálov (ťavých minerálov, hydrogoethitu atď.), ktoré patria podľa Andráša et al. (2009) k hlavným prírodným sorbentom, selektívne ovplyvňujúcim migračné schopnosti kovov. Tak napríklad najintenzívnejšia sorpcia As na ťavé minerály nastáva pri pH 4, pričom sa na ne oveľa ľahšie sorbuje menej toxický As^{5+} ako toxickejší 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 Podlipe a Reineri: 4,2 – 7,93 (Andráš et al., 2009) umožňuje rozličnú intenzitu sorpcie na jednotlivých polygónoch študovaných haldových poli. Na distribúciu prvkov môže výrazne vplývať aj vznik rôznych, často metastabilných, sekundárnych fáz (fosforečnanov, uhličitanov, oxidov), závislých na faktoroch pH a Eh, prípadne na iónových polomeroch prvkov.

Záver

Distribúcia jednotlivých sledovaných ťažkých kovov je na študovaných haldových poliach značne nerovnomerná. Závisí v prvom rade na mineralogickom zložení rúd, na pôvodnej koncentrácii uvedených kovov v technogénnych sedimentoch odvalov, ale aj na ich migračných schopnostiach a sorpčných vlastnostiach prítomných prírodných sorbentov.



Značne odlišné migračné vlastnosti jednotlivých kovov a z toho vyplývajúce špecifické vzájomné korelačné vzťahy na lokalite 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.

Pod'akovanie:

Práca vznikla v rámci riešenia grantov VEGA 2-0065-11 a APVV-0663-10.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] Alloway, B. J., 1995: Heavy Metals in Soils. Chapman & Hall, London., ISBN 0 751401986, 368 p.
- [2] Andráš, P., Lichý, A., Rusková, J. & Matúšková, L., 2008: Heavy metal contamination of the landscape at the Ľubietová deposit (Slovakia). *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology*, 34, ISSN 2070 - 3740, Venice, Italy, 97-100
- [3] Andráš, 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 Ľubietová deposit (Slovakia) *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 2009, 4, 2, ISSN-1842-4090, 133-147
- [4] Andráš, 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, ISSN: 1230-1485, 1529-1538.
- [5] Bergfest, A., 1951: Baníctvo v Ľubietovej na medenú rudu. Banská Štiavnica, Manuscript - Ústredný banský archív pre Slovensko, 89 p.
- [6] Čurlík, J. & Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť 5 Pôdy, MŽP SR a VÚPOP, ISBN 80-85314-67-3, 99 p.
- [7] Čurlík, J. a kol. 2003: Pôdna reakcia a jej úprava. Jaroslav Suchoň Publ., Bratislava. ISBN 80-967696-1-8, 249 p.
- [8] Dimer, V., Kmáč, J., Čmielová, L., Lacková, E. & Andráš, P., 2012: Acidification process in the area of the abandoned Ľubietová-Podlipa Cu-deposit, Slovakia. *GeoScience Engineering*, LVIII, 3, ISSN 1802-5420, 63-72
- [9] Fergusson, J. E., 1990: The heavy metals, chemistry. Environmental impact and health effect. Pergamon Press, New Zealand, 614 p.
- [10] Franková, H., Čmielová, L., Klimko, T., Lacková, E., Andráš, P., 2012: Comparative study of Cu, As and Sb toxicity between dump-fields of abandoned Cu-deposits Ľubietová and Špania Dolina (Central Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 7, 4, ISSN 1842-4090, 79-88
- [11] 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
- [12] Greenwood, N. N. & Earnshaw, A., 1990: Chemie der Elemente. Würzburg, ISBN 3-527-26169-9, 1707 p.
- [13] Ilavský, J., Vozárová, A., Vozár, J., 1994: Ľubietová - štruktúrno-vyhľadávacie vrty LU-1, Lu-2 a Lu-3. *Geologický ústav Dionýza Štúra*, Bratislava, 7 p.
- [14] Johnson, N. E., Craig, J. R. & Rimstidt, J. D., 1986: Compositional trends in tetrahedrite. *Canadian Mineralogist*, 24, ISSN 0008-4476, 385-397.
- [15] Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., 2000: Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press. Boca Raton, Florida, EEUU. ISBN 978-0-8493-1575-6, 432 p.
- [16] Kharbush, S., 2007: Mineralogical, crystal chemical and spectroscopic investigations of fahlores from Austrian localities. PhD. Thesis, University Wien, Austria, 157 p.
- [17] Kharbush, S; Götzinger, M. & Beran, A., 2007: Compositional variations of fahlore group minerals from Austrian localities. *Austrian Journal of Earth Science*, 100, ISSN 0812-0099, 44-52.
- [18] Koděra, M. a kol., 1990: Topografická mineralógia 2. Bratislava, Veda, vydavateľstvo SAV, 1990. 518 p.
- [19] Križáni, I., Jeleň, S., Háber, M., Andráš, P., 2002: Banícke zátáže v banskobystrickom regióne. *Geochémia 2002*, Bratislava, 15-17
- [20] 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, 7277-7282
- [21] Lin, Z. & Puls, R. V., 2000: Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology*, 39, 7, ISSN 0943-0105, 753-759
- [22] O'Neill, P., 1990: Arsenic. B.J. Alloway (Ed.), Heavy metals in soils, Blackie and Son, Glasgow, 5, ISBN ISBN 0 751401986, 83-99
- [23] Pitter, P., 1990: Hydrochemie. STNL, Praha, ISBN 80-03-00525-6, 568 p.
- [24] Polański, A. & Smulikowski, K., 1978: Geochémia. Slovenské pedagogické nakladateľstvo, Bratislava, 607 p.
- [25] 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, 375-386
- [26] Reimann, C. & Caritat, P. de., 1998. Chemical Elements in the Environment—Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. Springer-Verlag, Berlin, ISBN 3-540-63670-6, 398 p.



- [27] 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.
- [28] Rollinson, H., 1993: Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Group UK Ltd., ISBN 0 582 06701 4, 352 p.
- [29] Sato, M., 1960: Oxidation of sulfide ore bodies, I. Geochemical environments in terms of Eh and pH., *Economic Geology*, 55, ISSN 0361-0128, 928-961.
- [30] Sato, M., 1960a: Oxidation of sulfide ore bodies, II. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25°C., *Economic Geology*, 55, ISSN 0361-0128, 1202-1231.
- [31] 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*, ISSN 1091- 6490, 104 p.
- [32] Smimov, S. S., 1956: Oxydační pásma sulfidických ložisek. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 304 p.
- [33] 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.
- [34] Tölgyessy, J., Dillinge, P. & Harangozó, M., 2001: Jadrová chémia. 1. vyd., Banská Bystrica, FPV UMB, ISBN 8089029159, 316 p.
- [35] Wallschläger, D. & Staley, 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
- [36] Zaujec, A., 1999: Cudzorodé látky a hygiena pôd. Nitra: SPU, ISBN 80-7137-567-5, 103 p.

ADRESY AUTOROV:

RNDr. Jozef KRŇÁČ, PhD., Univerzita Mateja Bela, Fakulta prírodných vied, Katedra životného prostredia, Tajovského 40, Banská Bystrica, Slovenská republika, e-mail: krny13@gmail.com

RNDr. Jana DADOVÁ, PhD., Univerzita Mateja Bela, Fakulta prírodných vied, Katedra životného prostredia, Tajovského 40, Banská Bystrica, Slovenská republika, e-mail: jana.dadova@umb.sk

RNDr. Miroslav RUSKO, PhD., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta v Trnave, Botanická 49, Trnava, Slovenská republika, e-mail: miroslav.rusko@stuba.sk

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.