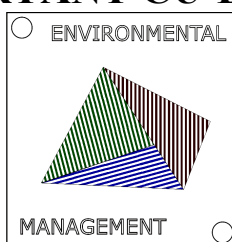


KONTAMINÁCIA BANÍCKEJ KRAJINY NA VYBRANÝCH VÝZNAMNÝCH Cu-LOŽISKÁCH EURÓPY

✉ Peter ANDRÁŠ Jr.¹ - ✉ Pavol MIDULA² - ✉ Jana DADOVÁ³ - ✉ Nikola BENKOVÁ⁴ - ✉ Giuseppe BUCCHERI⁵ - ✉ João X. MATOS⁶

CONTAMINATION OF THE MINING COUNTRY AT SELECTED IMPORTANT CU-DEPOSITS OF EUROPA




¹ Štátna ochrana prírody SR, Tajovského, 28B, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika

✉ Email: paand@sospr.sk

² Fakulta prírodných vied, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Banská Bystrica, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika

✉ Email: pavol.midula@umb.sk

 ORCID iD: [0000-0002-5688-148X](https://orcid.org/0000-0002-5688-148X)

 Sci Profiles: [951674](https://sciprofiles.com/profile/951674)

<https://sciprofiles.com/profile/951674>

³ Štátna ochrana prírody SR, Tajovského, 28B, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika

✉ Email: jana.dadova@sospr.sk

 ORCID iD: [0000-0002-6214-024X](https://orcid.org/0000-0002-6214-024X)

⁴ Fakulta prírodných vied, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Banská Bystrica, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika


✉ Email: Nikola.benkova@umb.sk


⁵ Fakulta prírodných vied, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Banská Bystrica, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika

 ORCID iD: [0000-0003-4646-2393](https://orcid.org/0000-0003-4646-2393)

⁶ Laboratório Nacional de Energia e Geologia (Portuguese Geological Survey), Ap. 7586, 2721-866 Alfragide, Portugal

✉ Email: joao.matos@ineg.pt

 Competing interests : The author declare no competing interests.


 Publisher's Note: Slovak Society for Environment stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations. Copyright: © 2021 by the authors.



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons

Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

This license allows reusers to distribute, remix, adapt, and build upon the material in any medium or format, so long as attribution is given to the creator. The license allows for commercial use.

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

ABSTRAKT

Článok prezentuje výsledky štúdia kontaminácie haldových polí potenciálne toxickými prvkami (Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb a Pb) v oblasti opustených Cu-ložísk: Lubietová, Špania Dolina, Libiola (Ligúria), Caporciano (Tuoskánsko) a São Domingos (Iberský polostrov). Príspevok

prezentuje možné riešenia týchto environmentálnych problémov. Kontaminácia haldových polí PTP vykazuje nepravidelnú priestorovú distribúciu PTP, ktorých obsah často prekračuje limity vnútroštátnych právnych predpisov a právnych predpisov EÚ. Zatiaľ čo v Lubietovej, Španej Doline a Caporcianesu environmentálne problémy značne limitované, v Libiole a São Domingos predstavuje značné riziko. Technogénne sedimenty a technozeme, resp. troska výsypiek nie je prevzdušnená a pôdne koloidy majú (okrem Španej Doliny) negatívny povrchový náboj, preto sú vhodné na sorpciu PTP. Hlavným environmentálnym rizikom v okolí povrchovej bane São Domingos je masívna tvorba kyslých banských drenážnych vôd a vysoký obsah Zn, As a Pb. Uvoľňovanie PTP do zložiek životného prostredia môže byť obmedzené kombináciou fytostabilizácie pomocou vybraných pionierskych druhov rastlín a aplikáciou vhodných sorbentov. Environmentálne riziko v Caporciano je podstatne nižšie ako v okolí opustenej medenej bane São Domingos. V Caporciano by mohla pomôcť obmedziť šírenie PTP do krajinných zložiek stabilizácie svahov haldy, ktorá sa vyznačuje mimoriadnym stupňom erózie a inštalácia mokrad'ového systému na jej úpätí.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: medené ložiská, haldové pole, potenciálne toxické prvky, distribúcia, kontaminácia

ABSTRACT

The article presents recent data about the contamination of heap fields by potentially toxic elements (Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb and Pb) in the area of closed copper deposits: Lubietová, Špania Dolina (Slovakia), Libiola (Liguria), Caporciano (Tuscany) and São Domingos (Iberian peninsula). The paper presents possible solutions to these environmental problems. Contamination of the heap fields by potentially toxic elements shows their irregular spatial distribution. Their content often exceeds the limits of national and EU law. While environmental problems in Lubietová, Španá Dolina and Caporciano are relatively limited, the environmental risk in Libiola and São Domingos is very high. The material of the heap fields is not aerated and the soil colloids have (except for Špania Dolina) a negative surface charge, so they are suitable for PTP sorption. The main environmental risk in the vicinity of the São Domingos surface mine is the massive formation of acid mine drainage waters and the high content of Zn, As and Pb. The release of PTP into environmental components (soil, water, biota) can be limited by a combination of phytostabilization using selected pioneer plant species and the application of suitable sorbents. The environmental risk in Caporciano is significantly lower than in the vicinity of an abandoned copper mine in São Domingos. In Caporciano, could help to reduce the release of PTP to the landscape components the stabilization of the slopes of the heap, which is characterized by an exceptional degree of erosion, and the installation of a wetland system at its foot.

KEYWORDS: copper deposits, dump-fields, potentially toxic elements, distribution, contamination

Úvod

Tak ako Slovensko, aj Taliansko a Portugalsko sú v Európe známe svojou dlhodobou baníckou tradíciou. Vo všetkých troch krajinách možno identifikovať početné environmentálne problémy spôsobené ťažbou, úpravou a spracovaním rúd. Predložený článok je zameraný na porovnanie kontaminácie potenciálne toxickými prvkami (PTP) na haldových poliach vybraných piatich opustených Cu-ložísk (Lubietová, Špania Dolina, Caporciano, Libiola a São Domingos; (obr. 1), s ohľadom na ich environmentálne riziko.

Lubietová sa nachádza v centrálnej časti Západných Karpát. V minulosti patrila medzi najvýznamnejšie banské revíry ťažby medi. Vulkanicko-sedimentárna Cu-(Ag-) mineralizácia je geneticky spojená s alkalickým, intermediálnym a kyslým permským vulkanizmom. Kovy boli mobilizované granitovo-intrúziou počas alpskej orogenézy. Hlavnými rudnými minerálmi sú chalkopyrit, tetraedrit (často s obsahom Ag) a pyrit (Andráš et al., 2008; 2009). V blízkosti obce sa ťažili dve rudné polia: Podlipa a Reiner (Obr. 2a, b). Baňa bola zatvorená v roku 1915. Výsypkový materiál na strmom svahu tvorí zmes silne zvetraných úlomkov drobných s hrubozrnným piesčitým štrkom, ktorý obsahuje zvyšky rudných minerálov.



Obr. 1 Lokalizácia študovaných európskych Cu-ložísk

Krajinný reliéf Španej Doliny je výrazne ovplyvnený banskou činnosťou, ktorá tu prebiehala od doby bronzovej až do 20. storočia. Ťažobná činnosť sa uskutočňovala na ploche 4 x 1,5 km². Pyritová mineralizácia triasového veku je bohatá na chalkopyrit, tetraedrit, ankerit, sulfidy a Cu-uhličitan, ako malachit a azurit. Tieto minerály sú stále prítomné v materiáli skládky. Z veľkých haldových polí je z hľadiska environmentálneho rizika najvýznamnejšia halda Maximilián (obr. 2c), bezprostredne nad obcou Špania Dolina. Pozostáva z hrubozrnných úlomkov hornín a piesčitých štrkov (Nagyová et al., 2013). Ťažba rudy na Španej Doline skončila v roku 1888.



Obr. 2 Haldové polia: a) Ľubietová Podlipa, b) Ľubietová Reiner, c) Špania dolina Maximilián

Ložisko **Libiola**(obr. 3a) možno klasifikovať ako masívne sulfidické ložisko (VMS) viazané na vulkanickú aktivitu, kde sa sulfidická mineralizácia viaže predovšetkým na bazalty a bazaltové brekcie a občas aj naserpentinityofiolitovej série vnútorných ligúrskeho jednotiek (Ferrario et al., 1980). Ložisko bolo exploatované sústavou početných štôlní, ale aj povrchovou ťažkou v lome na vrchole pohoria. Vrstvený výsypkový materiál pokrývajúci plochu 0,5 km² je heterogénny svojou zrnitosťou a litológiou hornín (zmes ultramafických a Fe bohatých fáz; Dinelli et al., 2001). Deponovaný materiál obsahuje značné množstvo odpadu z chalkopyritu a pyritovej rudy (Marescotti et al., 2010). Koniec banskej činnosti v Libiole sa datuje do roku 1961 (Galli&Penco, 1966).

Ložisko Caporciano(obr. 3b) v blízkosti Montecatini Val di Cecina patrilo v 19. storočí medzi najvýznamnejšie Cu-ložiská Európy (Riparbelli, 1980). V roku 1963 bola baňa definitívne zatvorená. Zrudnenie je podľa De Micheleho et al. (1987) hydrotermálneho pôvodu a následne mobilizované. Ekonomickou surovinou bola ťažba troch sulfidov: chalkopyritu, bornitu a chalkocitu (De Michele et al., 1987). Na ložisku možno rozlíšiť dve bane: veľkú povrchovú baňu a podzemné štôlnie, ktorých celková dĺžka presahovala 30 km (Klemm et al., 1982). Teleso haldového poľa je tvorené sivým piesčitým materiálom a vzhľadom na strmý sklon jeho reliéfu a obmedzený rastlinný pokryv je silne ovplyvnené eróziou (Buccheri et al., 2014a).



Obr. 3 Haldové polia: a) Libiola a b) Caporciano

São Domingos(obr. 4) patrí medzi najvýznamnejšie Cu-mineralizácie metalogenetickej provincie v Iberskom pyritovom pruhu (Sáez et al., 1999; Álvarez-Valero et al., 2008). Mohutné teleso pyrit-chalkopyritovej rudy tvorí vrcholové partie vulkano-sedimentárneho komplexu, pozostávajúce z felzických, intermediárnych až bázických vulkanických hornín a čiernych bridlíc (Matos et al., 2006a, 2008). Výskyt chloritu, kremeňa a sericitu indikuje, že bolo hydrotermálne alterované. Hlavnými ťaženými rudnými minerálmi boli: pyrit, sfalerit, chalkopyrit, galenit, arzenopyrit a sulfosalit (Matos et al., 2006b; Webb, 1958). Ťažba tu začala už v rímskom období. Keďže dopyt po medi v 19. storočí rástol, ťažba bola obnovená po pridelení ťažobnej koncesie anglickej spoločnosti Mason & Barry v roku 1859 (Álvarez-Valero et al., 2008; Mateus, et al. 2011; Carvalho, 1971). Celá krajina je výrazne ovplyvnená kyslou banskou drenážnou vodou (Abreu et al., 2010). Veľká povrchová baňa bola zatvorená v roku 1966 z dôvodu vyčerpania ekonomických minerálov (Matos et al., 2006a).



Obr. 4 Opustené Cu-ložisko São Domingos

Materiál a metodika

Postup odberu vzoriek zahŕňa odber vzorky a redukcii vzorky. Pôdny materiál bol odobieraný podľa pravidelnej siete 20x20 m tak, že každá finálna reprezentatívna vzorka pozostávala z 5 originálnych vzoriek, ktoré boli spolu zmiešané a následne homogenizované. V Ľubietovej bolo odobraných 33 vzoriek zo skládok a 3 vzorky z referenčného územia a na Španej Doline 40 vzoriek. Pre výskum sme tiež zozbierali ďalších 36 a 12 vzoriek skládok, ako aj 3 a 2 vzorky z referenčných oblastí v Libiole a Caporciane. Súbor vzoriek bol doplnený o 30 vzoriek z banskej oblasti São Domingos a 5 vzoriek z jej referenčnej oblasti. Vzorky sa potom sušili pri laboratórnej teplote.

Aktívne a výmenné pH a Eh pôdy/technogénneho sedimentu sa stanovilo podľa Sobek et al., (1978) vo vodnej a 1M KCl suspenzii s použitím pH-metra EUTECH Instruments. Stanovené hodnoty pH a Eh boli vypočítané pre štandardnú vodíkovú elektródu.

Na porovnanie hodnôt Eh pri rôznych pH sa použil faktor rH_2 , definovaný Richterom a kol. (2003) ako: $rH_2 = Eh/30 + 2pH$. Dobré prevzdušené pôdy sú charakterizované faktorom rH_2 v rozsahu 28 až 34, zatiaľ čo neprevzdušené pôdy sú charakterizované faktorom $rH_2 < 20$.

Faktor D_{pH} je definovaný ako rozdiel $pH_{H_2O} - pH_{KCl}$ (McNeill, 1992). Kladné hodnoty D_{pH} faktora indikujú prítomnosť pôdnych koloidov so záporným povrchovým nábojom a naopak záporné hodnoty D_{pH} faktora odrážajú koloidy s kladným nábojom.

Vzorky pôdy/technogénneho sedimentu boli homogenizované a vysušené pri laboratórnej teplote a následne analyzované na Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb a Pb metódou ICP-MS v ACME Laboratory (Vancouver, Kanada). 2 g vzorky sa navlhčili destilovanou H_2O a následne sa digerovali suchých pár v zmesi $H_2O-HF-HClO_4-HNO_3$. K vzorkám sa pridalo 10 ml 50 % HCl a roztoky sa zahrievali na vodnom kúpeli. Dobré homogenizovaný a číry roztok sa znovu naplnil HCl na presný objem a analyzoval sa pomocou ICP-MS v laboratóriách ACME (Vancouver, Kanada).

Výsledky

Na všetkých skúmaných ložiskách výsledky preukazujú vysoké koncentrácie PTP, okrem Fe hlavne Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Sb a Pb (tab. 1). Najviac kontaminovaná pôda/technogénny sediment sa zistil v banskej oblasti São Domingos, kde sú priemerné koncentrácie Zn, As a Pb $971 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $1\,202 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $3\,234 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (tab. 1).

Kontaminácia haldových polí je v Libiole tiež značne vysoká. Priemerné obsahy PTP sú 16,67 % pre Fe, $642 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pre Cr, $89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pre Co a $460 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pre Ni (tab. 1), pričom najvyššie obsahy Sb (v priemere $364,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) boli opísané na ložisku Špania Dolina, kde najvýznamnejším zdrojom Sb je tetraedrit (tab. 1).

Haldové pole Caporciano sa v prvom rade vyznačuje najvyššími obsahmi Cu (v priemere $7\,295 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), ako aj vysokými obsahmi Mn a Cd (v priemere $831 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $3,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Tab.1).

Tab. 1 Priemerné obsahy potenciálne toxických prvkov na študovaných haldových poliach

Ložisko	Fe	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Pb
	%	mg·kg ⁻¹									
Ľubietová	2,15	18	360	29	32	³ 651	23	179	0,2	29,9	31
Špania Dolina	1,55	16	224	22	23	¹ 511	38	234	0,1	364,3	26
Libiola	16,6 7	642	639	89	460	³ 562	364	20	1,5	4,8	67
Caporciano	2,71	136	831	33	113	⁷ 295	765	2	3,4	<3,0	20
São Domingos	10,0 7	63	398	21	23	655	971	1 202	0,9	145, 1	3 234

Vysvetlivky: boltomsúvyznačenénajvyššieobsahy PTP

Obsahy PTP na haldových poliach podstatne prevyšujú obsahy PTP pozadia na referenčných plochách (porovnaj tab, 2).

Tab, 2 Priemerné obsahy potenciálne toxických prvkov na referenčných plochách

Ložisko	Fe	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Pb
	%	mg·kg ⁻¹									
Ľubietová	1,22	12	56	4	6	45	19	10	0,11	12,8	23,4
Špania Dolina	1,14	6	107	4,5	0,9	96	14	33	0,0	99,0	8,8
Libiola	9,03	278	580	79,3	401	¹ 003	115	5	0,6	1,7	21,3
Caporciano	0,30	6	99	18	42	522	176	1,2	2,8	<3	11
São Domingos	4,03	66,4	663	19,9	37,2	35,9	100	40,6	0,5	3,8	51

Pôdnu reakciu charakterizuje najmä pH a Eh. Rozsah pH a Eh a priemerné hodnoty sú uvedené v tab.3. Výsledky ukazujú, že najacidnejšie podmienky sú v São Domingos (priemerné pH_(H2O) = 4,29; pH_(KCl) = 3,95) a Ľubietovej (priemerné pH_(H2O) = 4,74, pH_(KCl) = 4,94). Na ložisku Caporciano sa zistilo, že podmienky sú najbližšie k neutrálnym hodnotám (priemerné pH_(H2O) = 6,56; pH_(KCl) = 5,99).

Priemerný redoxpotenciál Eh_(H2O) sa pohybuje od 100,64 (v Ľubietovej) po 62,85 (v Španej Doline), od 67,71 (pri Libiole) po 15,01 (v Caporciane) a až 153,32 (v São Domingos), Eh_(KCl) sa pohybuje od 58,00 (v Caporciane) po 173,90 (v São Domingos). Hodnoty Eh_(KCl), ako aj faktory Dph a rH₂ sú uvedené v tab.4.

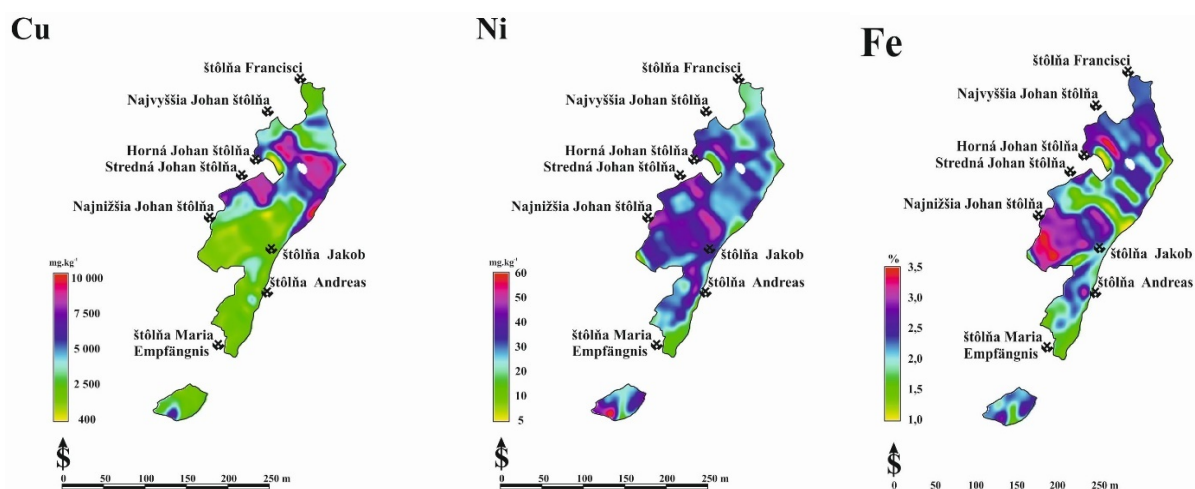
Tab, 3 Rozsah hodnôt pH a Eh a ich priemerné hodnoty na haldových poliach študovaných ložísk

Ložisko	pH _(H2O)			Eh _(H2O) (mV)			pH _(KCl)			Eh _(KCl) (mV)		
	diapazón		\bar{x}	diapazón		\bar{x}	diapazón		\bar{x}	diapazón		\bar{x}
Ľubietová	3,75	6,32	4,64	-5	156	100,6 4	3,82	5,96	4,86	-16	15 9	90,60
Š Dolina	4,32	6,91	5,29	-42	127	62,85	4,26	6,75	5,30	-36	13 0	62,63
Libiola	4,01	6,07	5,21	12	146	67,71	3,95	6,18	5,16	4	14 7	69,29
Caporciano	5,99	7,13	6,56	-12	42	15,01	4,93	7,00	5,99	-4	11 1	58,00
S, Domingos	2,74	7,10	4,29	- 10,7	243, 4	153,3 2	2,69	246,5	3,95	- 5,6	16 6	173,9 0

Tab. 4 Rozsah hodnôt Dph a rH₂ a ich priemerné hodnoty na haldových poliach študovaných ložísk

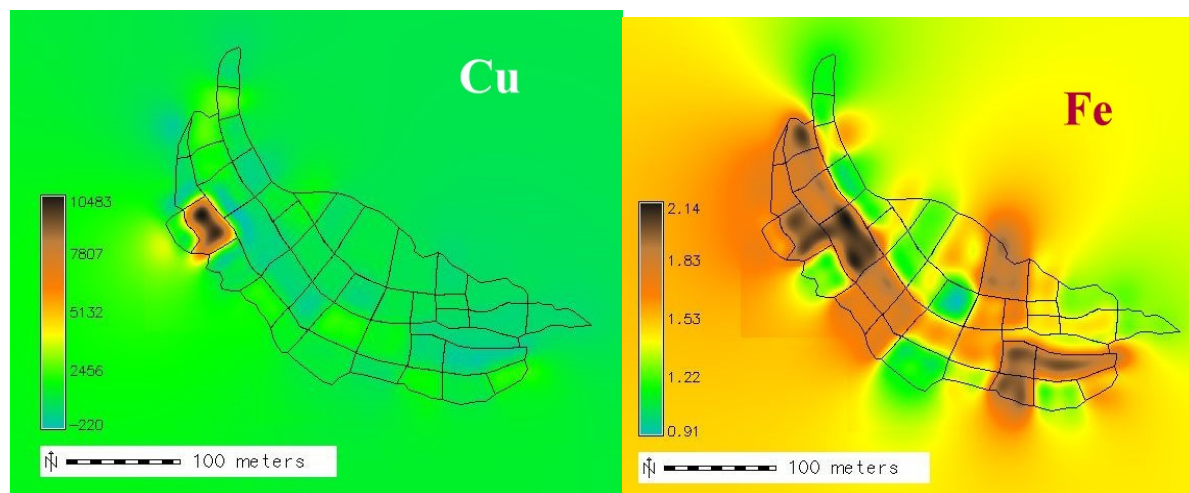
Ložisko	Dph			rH ₂		
	rozsahhodnôt		\bar{x}	rozsahhodnôt		\bar{x}
Lubietová	-9.59	0.84	0.22	13.22	13.93	13.58
Špania Dolina	-0.42	0.45	-0.01	9.75	12.83	12.33
Libiola	-0.27	0.31	0.04	12.47	12.80	12.63
Caporciano	0.01	1.19	0.58	13.44	19.29	14.21
São Domingos	0.05	0.60	0.32	11.66	14.72	13.61

Distribúcia prvkov na ložiskách je nepravidelná. Možno to demonštrovať na hlavných kontaminantoch (PTP). Na ložisku Lubietová sa najvyššie obsahy Cu, Ni a Fe zistili v blízkosti ústia bankských diel (obr. 5).



Obr. 5 Obsahy Cu a Fe v oblasti haldového poľa Podlipa

V Španej Doline sa preukázal najvyšší obsah väčšiny PTP v spodnej časti haldového poľa, tam, kde saturuje haldu PTP výtok z jazierka, ktoré dreňuje sedimenty bankského depónia. Možno to dokumentovať zobrazením distribúcie Cu a Fe (obr. 6).



Obr. 6 V Španej Doline sú najvyššie obsahy Cu a Fe v západnej časti haldy Maximilián

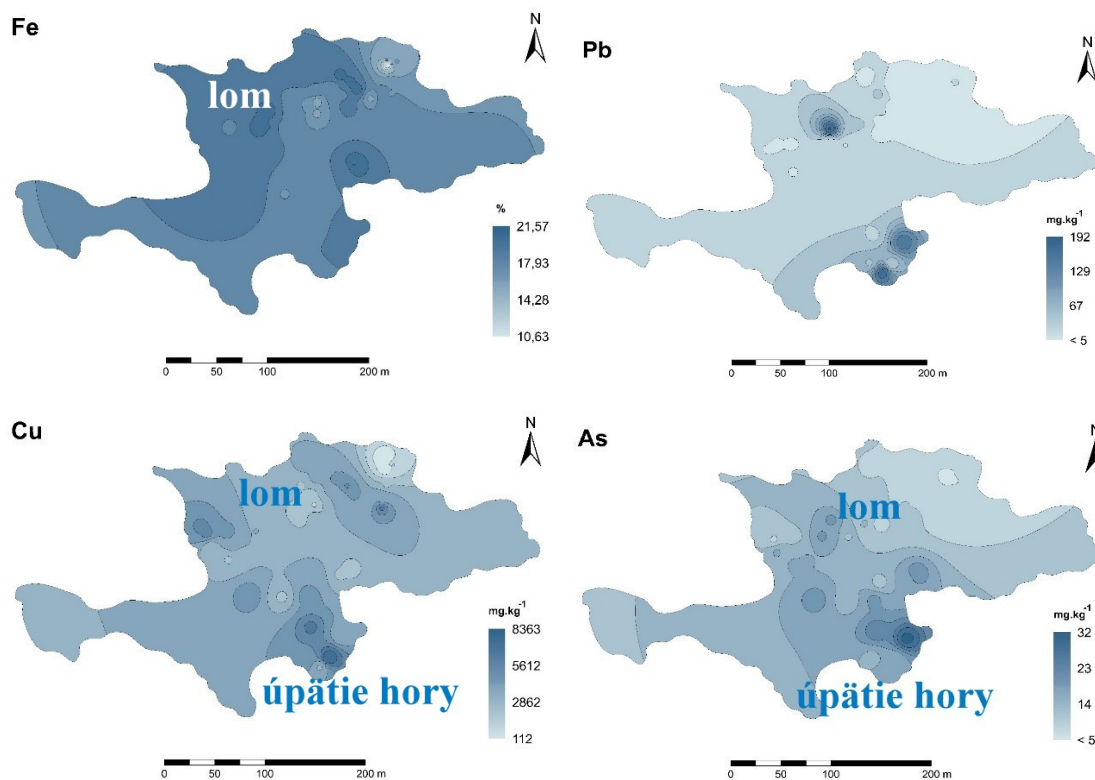
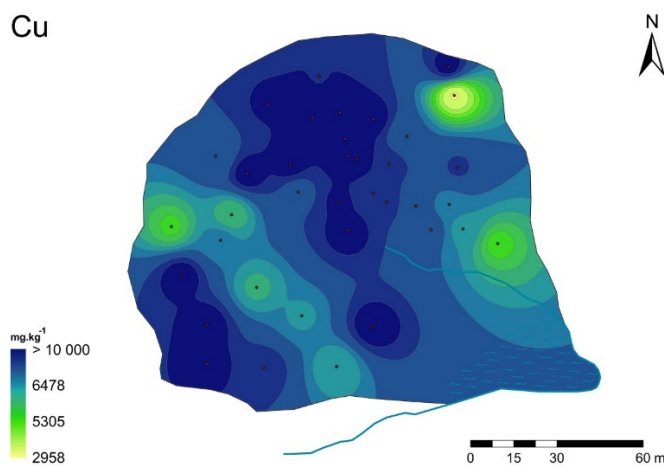


Fig. 7 Haldové pole Libiola: distribúcia Fe, Pb, Cu a As

Distribúcia hlavných kontaminantov (PTP) na ložisku Libiola je znázornená na obr. 7. Najvyššie obsahy Fe, Pb, Cu a As boli zistené na úpäti kopca a v povrchovom lome na vrchole samotnej skládky.

Na ložisku sa PTP koncentrujú hlavne v žľaboch spôsobených výraznou eróziou (obr. 3b), kam migrujú v dôsledku lúhovania haldového materiálu vadóznou vodou. Názorne to zobrazuje distribúcia Cu (obr. 8).



Obr. 8 Distribúcia Cu na haldovom poli Caporciano.

Najvyššie obsahy Cu sú uprostred v žľaboch vytvorených extrémnou eróziou

Diskusia

Základné údaje o študovaných haldových poliach publikovali viacerí autori. Napríklad údaje o obsahu PTP v materiáli bankých depónií v Lubietovej a v Španej Doline publikovali Andráš et al., (2008; 2009) a et al. (2010) a Buccheriho et al., (2014a). Najviac dostupných informácií o ložisku São Domingos publikoval Matos et al., (2006a). Podľa Mateus et al. (2011) červenkastá hlinitá troska obsahuje do 30-40 % Fe do 1,7 % Zn 0,9 % Pb a 0 až 5 % Cu. Súčasný výskum (tab.1) tieto údaje potvrdil. Mimoriadne vysoké obsahy Zn As a Pb v odvaloch v okolí povrchovej bane São Domingos sú spôsobené prítomnosťou hlavných rudných minerálov: pyritu, sfaleritu, chalkopyritu, galenitu, arzenopyritu, hematitu a rôznych sulfosolí (Matos et al., 2006b).

Piesočnato-štrkovité sedimenty v Libiole obsahujú veľké množstvo materiálu bohatého na chalkopyrit a pyrit. Zmes sekundárnych Fe-oxidov a Fe-oxyhydroxidov ovplyvňuje vysoký obsah Fe, pričom hlavným zdrojom Cr Co a Ni je pyrit (Marescotti et al., 2010). Zdrojom najvyššieho obsahu Sb opísaného na ložisku Špania Dolina je tetraedrit.

Haldové pole Caporciano sa v prvom rade vyznačuje najvyššími obsahmi Cu Mn a Cd (v priemere 7302 mg.kg⁻¹, 827 mg.kg⁻¹, resp. 3,4 mg.kg⁻¹).

Červené a hnedé sfarbenie haldového materiálu na lokalitách São Domingos a Libiolaindikujú oxické podmienky, avšak technogénne sedimenty tu nie sú dostatočne prevzdušnené a rozsah hodnôt Eh (-10 7 až 243 4; tab. 3) je typický pre anoxické pôdy (Alloway 1992). Rovnaké závery potvrdzujú aj hodnoty faktora $rH_2 < 20$ (sensu Richter et al., 2003), prezentované v tab. 3. Podľa McNeilla (1992) prevažne kladné hodnoty DpH na všetkých ložiskách okrem Špania Doliny (tab. 4) indikujú prítomnosť pôdnych koloidov so záporným nábojom, takže majú vhodnú sorpčnú schopnosť pre kationy kovov. Údaje o voľnej sorpčnej kapacite ílových minerálov na ložisku Lubietová publikoval aj Andráš et al., (2009).

Výsledky analýz ukazujú, že distribúcia obsahov PTP je nepravidelná a vo väčšine prípadov prekračuje limity národnej legislatívy ako aj limity EÚ pre pôdy podľa Smernice Rady 86/78/EEC.

Štúdiom vzoriek z Lubietovej a Španej Doliny odhalilo veľké rozdiely v obsahoch PTP a nepravidelnosti v ich distribúcii, kontrolovanú procesom zvetrávania PTP, ich migračnou schopnosťou, tvorbou sekundárnych minerálov a sorpčnou kapacitou niektorých minerálov. Haldový materiál vykazuje určitú samočistiacu schopnosť, veľká časť PTP je fixovaná v poréznom materiáli Mn- a Fe oxidov, v hydroxidoch Fe a v ílových mineráloch, ktoré stále vykazujú dôležitú voľnú sorpčnú kapacitu. Z tohto dôvodu nie je efektívne do telesa skládky zasahovať (Andraš et al., 2008; 2012; Nagyová et al., 2013). Hlavné environmentálne riziko v Lubietovej predstavuje kontaminácia podzemných vôd PTP najmä veľmi toxickými formami As³⁺ a Sb³⁺ (Franková et al., 2012). Pre elimináciu tohto rizika bola v údolí pod haldovým poľom inštalovaná Fe⁰-bariéra (Kupka et al., 2015). Systém malých priehrad v koryte horského potoka, drenujúceho údolie pod haldou bol na zamedzenie erózie spôsobenej prudkými dažďami a nevhodnými technickými zásahmi inštalovaný začiatkom 90. rokov.

Situácia je podobná aj v oblasti Španej Doliny. Ako uvádza Franková et al. (2012), hlavné riziko predstavuje kontaminácia podzemných vôd As³⁺ a Sb³⁺ z Cu-rúd. Doteraz neboli vykonané žiadne účinné opatrenia.

V Libiole sa značným množstvom Fe Cu Cr Co Ni, ako aj Zn As a Mn z materiálu haldy uvoľňujú v procese zvetrávania do kyslej banskej drenážnej vody, ktorá sa zmiešava s mierne alkalickou povrchovou vodou v horskom potoku Gromolo s pH 8 (Dinelli et al., 2001; Buccheri et al., 2014a) v údolí v blízkosti obývanej oblasti. Zmena pH a precipitácia amorfných Fe-fáz (napr. ferihydritschwertmannitu) umožňujú sorpciu PTP na ich povrchu tak, aby voda vykazovala prijateľnú kvalitu v obývanej oblasti. Je málo pravdepodobné, že by mohlo dôjsť k masívnej mobilizácii PTP (Dinelli et al., 2001). Je potrebné stabilizovať svah (pod povrchovou baňou), na ktorom sa nachádza odpadový materiál, buď technickými prostriedkami alebo vhodným vegetačným krytom, aby sa obmedzil únik PTP do zložiek krajiny.

Hlavným environmentálnym rizikom v Caporciano je silná erózia haldy, ktorá sa nachádza v terénnej depresii. Niekoľko pionierskych druhov rastlín (nanické *Pinus* spp. a *Quercus* spp.) nie je schopných stabilizovať skládkový materiál (Buccheri et al., 2014b). Ložisko sa nachádza vysoko v horách a najbližšia osídlená oblasť je pomerne ďaleko (asi 2 km), takže relatívne pohyblivá Cu ovplyvňuje iba vinohrady pod svahom skládky. V okolí nie je potok ani rieka, takže environmentálne riziko spôsobené šírením PTP je obmedzené. Malá mokraď pod skládkou je saturovaná splaškovou vodou z hotela nad skládkou. Adaptácia

tohto močiara na anaeróbne a aeróbny mokrad'ový systém by mohol podstatne eliminovať uvoľňovanie Cu do krajiny.

Najdôležitejším environmentálnym rizikom v São Domingos je masívna tvorba kyslej drenážnej vody. Najväčšia časť tejto vody je zachytená v zatopenom povrchovom lome. Zvyšok je odvádzaný do vzdialeného toku kanálmi dlhými >14 km. Jedna časť vody sa vyparí a jej zvyšok sa dostáva do potoka a riedi sa v neďalekom jazere. Značné množstvo kyslej vody malé priehrady zachytávajú. Enormne rozsiahly dobývací priestor neumožňuje jednoduché riešenia sanácie kontaminovanej krajiny. Jedným z možných postupov, ako znížiť negatívny vplyv PTP na zložky životného prostredia, je fytostabilizácia kovov v kontaminovanej oblasti pomocou autochtónnych a pionierskych druhov rastlín (Abreu et al., 2012; Andráš et al., 2018). V súčasnosti sa testuje niekoľko prímiesí, ktoré môžu imobilizovať PTP v odpadovom materiáli.

Záver

Distribúcia obsahu PTP v materiáli odvalov (pôda, technosol a troska) na jednotlivých študovaných opustených ložiskách Cu je rozdielna a v rámci každého ložiska nepravidelná. Najvyššie obsahy Zn, As a Pb boli opísané v banskej oblasti São Domingos, zatiaľ čo materiál zo skládky z Libioly je bohatý na Fe, Cr, Co, Ni a materiál zo skládky z Caporciano na Cu, Mn a Cd. Najvyšší obsah Sbsa zistil v odpadovom materiáli z ložiska Špania Dolina. Skládky pri Ľubietovej je kontaminovaná PTP menej ako skládky na zvyšných štyroch ložiskách.

Spoločnými znakmi haldového materiálu sú ich obmedzené prevzdušňovanie a anoxické podmienky. Pôdne koloidy sa vyznačujú (okrem Španej Doliny) záporným nábojom a teda disponujú vhodnou sorpčnou schopnosťou pre sorpciu kationov kovov (PTP). Väčšina obsahov PTP prekračuje limity stanovené zákonom EÚ pre pôdu.

Na ložiskách Ľubietová a Špania Dolina predstavuje hlavné riziko intoxikácia podzemných vôd rizikovými prvkami As a Sb. Ložiská Libiola a Caporciano sa nachádzajú ďaleko od obývaných oblastí. V Libioly je hlavné riziko spôsobené tvorbou kyslej drenážnej vody s vysokým obsahom Cr, Co, Ni (a Cu), táto voda sa však následne neutralizuje a PTPprecipitujú, takže rieka v najbližších obciach má takmer neutrálnu hodnotu pH a obsahuje prijateľné množstvo PTP. Pri Caporciano by bolo vhodné zastaviť eróziu haldy prekrytím skládky vegetačným krytom. Kontamináciu svahu pod depóniou PTP by bolo možné obmedziť inštaláciou systému mokradí v mokrad'ovej depresii pod skládkou.

Najviac kontaminovanou banskou oblasťou je São Domingos. Hlavné nebezpečenstvo pre životné prostredie predstavuje enormné množstvo kyslej banskej drenážnej vody a veľmi vysoké obsahy PTP v technozemi a troske, predovšetkým Zn, As a Pb. Jednou z možných sanačných techník, ktorá by mohla byť schopná obmedziť uvoľňovanie PTP do zložiek krajiny (pôda, voda, rastliny), je fytostabilizácia pomocou pionierskych druhov rastlín; ďalšou možnou sanačnou technikou je aplikácia rôznych prímiesí na imobilizáciu PTP v technogénnych sedimentoch a v troske.

Acknowledgement:

Práca bola podporená grantami VEGA 1/0291/19 a VEGA 1/0220/23.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- Abreu, M., Batista, M. J., Magalhães, M. C. F. & Matos, J. X. 2010. Acid Mine Drainage in the Portuguese Iberian Pyrite Belt. Cap. II In Mine Drainage and Related Problems Book, Editor Brock C. Robinson, Nova Science Publishers, ISBN: 978-1-60741-285-4, New York, USA, 51p.
- Abreu, M., Magalhaes, M. C., Santos, E. S. & Batista, M. J. 2012. São Domingos Mine Wastes Phytostabilization Using Spontaneous Plant Species, 9th International Symposium on Environmental Geochemistry. Aveiro, 15th-21th July 2012, 42-49
- Alloway, B. J. 1992. Heavy Metals in Soils. Environmental Pollution, Blackie Academic & Professional, ISBN 978-94-007-4469-1, 368 p.

- Álvarez-Valero, A.M., Pérez-López, R., Matos, J.X., Capitán, M.A., Nieto, J.M., Sáez, R., Delgado, J. & Caraballo M. 2008. Potencial environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology*, 55, 1797-1809.
- Andráš, P., Lichý, A., Križáni, I., Rusková, J., Ladomerský, J., Jeleň, S., Hroncová, E. & Matúšková, L. 2008. Podlipa dump-field at Ľubietová – land contaminated by heavy metals (Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 3, 2, ISSN 1842-4090, 5-18.
- 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
- Andráš P., Turisová I., Krnáč J., Dimer V., Voleková-Lalinská B., Buccheri G. & Jeleň S. 2012. Hazards of heavy metal contamination at Ľubietová Cu-deposit (Slovakia). *Procedia Environmental Sciences*, 3-21.
- Andráš, P., Matos, J. X., Turisová, I., Batista, M. J., Kanianska, R. & Kharbish, S. 2018. The interaction of heavy metals and metalloids in the soil-plant system in the São Domingos mining area (Iberian Pyrite belt, Portugal). *Environmental Science and Pollution Research*, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2205-x>, 20615-20630
- Buccheri G., Andráš P. Jr., Andráš P., Dadová J. & Kupka J. 2014a. Heavy metal contamination and its impact on plants at Caporciano Cu-mine (Montecatini Val di Cecina, Italy), *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, November 2014, 9, 4, 73-81.
- Buccheri, G., Andráš, P., Astolfi, M. L., Canepari, S., Ciucci, M. & Marino, A. 2014b. Heavy metal contamination in water at Libiola abandoned copper mine, Italy. *Romanian Journal of Mineral Deposits*, 87, 1, ISSN 1220-5648, 65-70.
- Carvalho, D. 1971. Mina de S. Domingos. *Jazigos Minerais do Sul de Portugal*, Livro-Guia n°4, 59-64.
- De Michele, V. & Ostroman, A. 1987. Mineral processing at Montecatini deposit from 1888 to 1938. Milano. Museo Civico Storia Naturale, 1-38.
- Dinelli, E., Lucchini, F., Fabbri, M. & Cortecchi, G. 2001. Metal distribution and environmental problems related to sulfide oxidation in the Libiola copper mine area (Ligurian Apennines, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 74, 1-3, 141-152.
- Ferrario A. & Garuti G. 1980. Copper deposits in the basal breccias and volcano-sedimentary sequences of the Eastern Ligurian Ophiolites (Italy). *Mineralium Deposita*, 15, ISSN 1432-1866, 291-303.
- 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.
- Galli, M. & Penco, A. M. 1966. Le miniere di rame e di manganese della Liguria orientale. *Atti dell'Accademia Ligure di Scienze e Lettere, serie V*, 53, 215-247.
- Klemm, D. D. & Wagner, J. 1982. Copper deposit in ophiolites of southern Tuscany. *Ophioliti*, 7, ISSN 0391-2612, 331-336.
- Kupka, J., Andráš, P., Dadová, J., Andráš, P. Jr. & Demeter, D. 2015. Testing of the permeable FeO-barrier at dump-field Podlipa (Ľubietová Cu-deposit, Slovakia). 19th Conference on Environment and Mineral Processing. *Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, No. 2, ISSN 1640-4920, 189-194.
- Marescotti, P., Bullet, E., Bullet, A., Servida, D., Carbone, C., Grieco, G., De, L., Bullet, C. Lucchetti, G. 2010. Mineralogical and geochemical spatial analyses of a waste-rock dump at the Libiola Fe-Cu sulphide mine (Eastern Liguria, Italy). *Environmental Earth Sciences*, 61, DOI: 10.1007/s12665-009-0335-7, 187-199.
- Mateus, A., Pinto, A., Alves, L. C., Matos, J. X., Figueiras, J. & Neng, N. 2011. Roman and modern slag at S. Domingos mine (IPB, Portugal): compositional features and implications for their long-term stability and potential re-use. *International Journal of Environment and Waste Management* Inderscience Publishers Ltd, Vol. 8, n1/2, 39 p. Matos, J. X. & Martins, L. P. 2006a. Reabilitação ambiental de áreas mineiras do sector português da Faixa Piritosa Ibérica: estado da arte e perspectivas futuras. *Boletín Geológico y Minero, Espanha*, 117, 2, 289-304.
- Matos, J. X., Soares, S. & Claudino, C. 2006b. Caracterização Geológica-geotécnica da corta da mina de S. Domingos, FPI. X Cong. Nac. Geotécnica, Soc. Port. Geotecnia, Un. Nova, V. 3, 741-752.

- Matos, J. X., Martins, L. P., Oliveira, J. T., Pereira, Z., Batista, M. J. & Quental, L., 2008. Rota da pirite no sector português da Faixa Piritosa Ibérica. desafios para um desenvolvimento sustentado do turismo geológico e mineiro. Projecto RUMYS. programa CYTED. In: Carrion P (ed). Livro Rutas Minerales en Iberoamérica. Sup. Politécnica del Litoral. Guayaquil. Equador. 136-155.
- Nagyová, I., Melichová, Z., Komadelová, T., Boháč, P. & Andráš, P. 2013. Environmental assessment of impacts by old copper mining activities – a case study at Špania Dolina Starohorské Mts., Slovakia, Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 8, 4, 101 – 108
- McNeill, J. D. 1992. Rapid, accurate mapping of soil salinity by electromagnetic ground-conductivity meters. In: Topp, G. C. et al. (eds): Advances in measurement of soil-physical properties: Bringing theory into practice. SSSA Spec. Publ. 30. SSSA. Madison WI, 209-229.
- Richter, R. & Hlůšek, J. 2003. Soil floor. Ústav zemědělských a potravinářských informací, Ministerstvo zemědělství, Praha, 36 p. (in Czech)
- Riparbelli A. 1980. Storia di Montecatini Val di Cecina e delle sue miniere. Firenze: Tipografia Giuntina, 187 p., 31 tab., OCLC 11563375.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M. & Almodóvar, G. R. 1999. The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. Mineralium Deposita 34:549–570
- Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R. & Smith, R. M. 1978. Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils, EPA 600/2-78-054, 203 p.