

**Prírodovedecká Fakulta Univerzity Komenského
v Bratislave**

**OTÍLIA LINTNEROVÁ, STANISLAV ŠOLTÉS,
PETER ŠOTTNÍK**

**ENVIRONMENTÁLNE RIZIKÁ TVORBY
KYSLÝCH BANSKYÝCH VÔD
NA OPUSTENOM LOŽISKU SMOLNÍK**



UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE 2009

Autori : Doc. RNDr. O. Lintnerová, CSc.,
Mgr. Peter Šottník, PhD.,
Mgr. Stanislav Šoltés, PhD.

Recenzenti : Prof. Vladimír Šucha DrSc.
Doc. RNDr. Stanislav Rapamt, DrSc.
Doc.RNDr. Magdalena Bálintová, PhD.

Monografia neprešla jazykovou a redakčnou úpravou
ISBN 978-80-223-2764-0

Rozsah strán : 226 strán, 10, 87 AH, prvé vydanie na CD

Monografia je zverejnená na www stránke Katedry ložiskovej geológie, Prírodovedeckej fakulty UK v Bratislave : <http://www.fns.uniba.sk> (pracoviská, sekcia, KLG, študijné materiály)

ISBN 978-80-223-2764-0

OBSAH

ÚVOD	7
1. ENVIRONMENTÁLNE RIZIKÁ SULFIDICKÝCH LOŽÍSK	11
1.1. Zvetrávanie sulfidických minerálov	12
1.1.1. Kinetika zvetrávania pyritu a príbuzných sulfidov	14
1.1.2. Biologické a chemické metódy prevenciu oxidácie	16
1.1.3. Zvetrávanie ako proces prirodzenej spotreby kyselín	17
1.1.4. Mobilita rozpustených látok	17
1.2. Hodnotenie kontaminácie	19
1.2.1. Metódy pre určenie neutralizačného potenciálu	20
1.2.1.1. Statické testy	21
1.2.1.2. Kinetické testy	22
1.2.2. Stanovenie rýchlosti zvetrávania a problém použitia hodnôt pre prírodné systémy	23
1.2.3. Stanovenie doby trvania kontaminácie	25
1.3. Geochemia iónov kovov vo vodnom prostredí	26
1.3.1. Hydrolýza a rozpustnosť kovových iónov	27
1.3.2. Adsorpcia kovových iónov	29
2. CHARAKTERISTIKA LOŽISKA A ENVIRONMENTÁLNE RIZIKÁ OPUSTENÉHO LOŽISKA	33
2.1. Ložisko Smolník	33
2.2. Geologicko ložisková charakteristika územia	33
2.3. Mineralogické a geochemické charakteristiky ložiska	36
2.4. Rudné zásoby a vyt'ažené objemy	38
2.5. Uzatváranie bani a ekologická havária na potoku Smolník	39
2.6. Environmentálne riziká banských odpadov opusteného ložiska Smolník	42
2.6.1. Úprava surovín a odkalisko	42
2.6.2. Banské haldy a troskové haldy a antropogénne pôdy	43
3. BANSKÉ VODY A KVALITA VODY V POTOKU SMOLNÍK	46

3.1. Vlastnosti povrchových a bankských vôd v období rokov 1995 až 2000	46
3.2. Hodnotenie zmien vlastností bankských a povrchových vôd (2002 až 2004)	55
3.2.1. Monitorovacia sieť a lokalizácia bodov	56
3.2.2. Rozpustené látky v bankských vodách a ich vplyv na kvalitu vody v potok	62
4. SEKUNDÁRNE MINERÁLY	72
4. 1. Hydroxysulfáty Fe a Al vznikajúce z kyslých sulfátových vôd a ich environmentálny význam	75
4.1. 1. Fe systém	76
4.1.2. Al systém	77
4.1.3. Environmentálny význam	79
4.2. Okrové minerály na ložisku Smolník	80
4.2.1. Analýza zrazenín z bodu SM2	81
4.2.2. Modelovanie minerálnych fáz z chemickej analýzy vody z bodu SM2	89
4.2.3. Zrazeniny potoka	93
4.2.4. Odkalisko	95
4.2.5. Merný povrch	98
4.2.6. Prvky v prírodných Fe oxyhydroxidových zrazeninách	100
4.2.7 Zhrnutie	104
5. INTERAKCIA VODA PEVNÁ FÁZA	106
5.1. Suspenzie z potoka Smolník	107
5.1.2. Chemické zloženie suspenzií	112
5.1.3. Záverečné poznámky	116
5.2. Voda – dnový /riečny sediment	117
5.2.1. Metodika výskumu riečnych sedimentov	118
5.2.2. Vyhodnotenie chemických analýz	122
5.2.3. Záverečné zhrnutie	128
6. TUHÉ ODPADY Z BANSKEJ ŤAŽBY A ICH ENVIRONMENTÁLNE RIZIKÁ	130
6.2. Antropogénne pôdy na haldách	149

6.2.1. Hodnotenie kontaminovaných pôd.....	149
6.2.2. Opis pôd a lokalizácia vzoriek pôd a zemín.....	150
6.2.3. Pôdna reakcia	153
6.2.4. Celkový a nereziiduálny obsah prvkov	159
6.2.5. Hodnotenie obsahu As v pôdach a aplikácia na banské znečistenia.....	164
7. REMEDIÁCIA BANSKÝCH VÔD.....	174
7.1. Základné stratégie rekultivácie.....	174
7.2. Laboratórne overovanie procesov využívaných pri čistení vôd.....	176
7.2.1. Neutralizácia banských vôd a tvorba Fe oxyhydroxidových zrazenín.....	177
7.2.1.1 Výber vzoriek a postup	178
7.2.1.2. Výsledky analýzy zvyškových roztokov.....	179
7.2.1.3. Minerálne zloženie experimentálnych zrazenín	182
7.2.1.4. Zhrnutie	186
7.2.2. Desorpcia sulfátov zo zrazenín pri ich neutralizácii	187
7.2.2.1. Laboratórne práce a výsledky	188
7.2.2.2. Zhrnutie	191
7.3. Úprava acidifikovaných vôd pomocou pasívnych systémov	192
7.3.1. Princíp fungovania konštruovaných močiarov.....	193
7.3.2. Pasívny systém čistenia kyslých banských vôd na opustenom ložisku Smolník.....	198
7.3.2.1. Overovanie účinnosti anaeróbného systému: Laboratórne a terénne testy	199
7.3.2.2. Pilotný systém na Smolníku.....	206
LITERATÚRA	211

ÚVOD

Výskumu kyslých bankských vôd (acid mine drainage – AMD) sa venuje veľká pozornosť na celom svete, pretože predstavujú mimoriadne nebezpečný typ bankských vôd. Kyslé vody sa tvoria najmä na ložiskách s pyritom (rudné, nerudné, uhoľné) a môžu mobilizovať mimoriadne vysoké koncentrácie toxických kovov. Vysoké riziko acidifikovaných bankských vôd bolo preukázané najmä na ložiskách v Kanade, USA a Austrálii v 70-90 rokoch minulého storočia (Jambor et al. 1994, Alpers et al., 1994), ale aj inde. Napríklad v rámci inventarizácie bankských odpadov v krajinách EU (Charbonnier 2001) sa jednoznačne preukázalo, že bankské diela a odpady, ktoré produkujú kyslé bankské vody je potrebné osobitne sledovať a skúmať, pretože patria do kategórie alebo zoznamu nebezpečných industriálnych odpadov (Smernica EP a rady EU 2006).

Problematikou vplyvu banskej činnosti na životné prostredie sa na Katedre ložiskovej geológie PRIF UK zaoberáme už dlhšiu dobu v rámci vedecko-výskumnej, ale aj pedagogickej práce. Jedným z hlavných cieľov našich štúdií je objasnenie tvorby acidifikovaných bankských vôd na domácich ložiskách a ich vplyvov na jednotlivé zložky životného prostredia, na povrchovú vodu, na pôdu, ale aj zvetrávanie alebo deštrukciu minerálov a hornín. Samotný pyrit a aj iné rudné minerály, najmä v ťažených ložiskách, sa stávajú zdrojom zvýšených obsahov rôznych prvkov vo vodách, alebo pórových roztokoch v prístupnej a zároveň aj toxickej forme pre biosféru.

Túto problematiku sme začali skúmať na ložisku Šobov pri Banskej Štiavnici, ale takmer zároveň aj na ložisku Smolník, v období kedy sa bane zatvárali a postupne sa začali prejavovať negatívne dopady opustených ložísk na životné prostredie (Šucha et al., 1995, 1996, Lintnerová in Jaško et al., 1996). Od začiatku boli súčasťou výskumného programu študentské projekty – diplomové (Líšková 1998, Geldová 1999, Šefčíková 2002, Antalicová, 2006, Šottník 1999, Tóth 2009 a i.) a doktorandské práce (Dubíková 1999, Šottník 2000, Šoltés 2007). Rozvíjali sa aj rôzne interdisciplinárne kooperácie a medzinárodné aktivity a výsledky boli publikované v časopisoch a prezentované na vedeckých konferenciách (Banášová et al., 2003, Banášová, Šucha 1998, Dubíková et al., 2002, Lintnerová 1996, Lintnerová et al., 1999, 2003, 2006, 2008, Miadoková et al. 1998 a, b, Šottník, Šucha 2001, Šoltés 2003, 2007, Šucha et al., 1997, 2002

a i.). Zaradenie problematiky do pedagogického procesu viedlo k vydaniu učebnice, v ktorej boli základné princípy tvorby a rizík kyslých banských vôd sprístupnené v slovenskom jazyku (Lintnerová 2002).

Komplexnejší výskum environmentálnych vplyvov opusteného ložiska Smolník sme mohli realizovať v rámci projektu „Environmental Impact of Toxic Mining Wastes in Pre-Accession Countries“ koordinovaný Joint Research Centre Institute for Environment and Sustainability EU (Ispra Varese, Taliansko, projekt PECOMINES). Na základe neho sme získali aj podporu MŠ SR a z projektu sme vypracovali správu v slovenskom („Fyzikálno-chemická charakteristika banských odpadov na Slovensku a ich vplyv na životné prostredie“) a v anglickom jazyku, ktoré však neboli a nie sú v úplnom rozsahu odbornej verejnosti sprístupnené. Podobne aj výsledky z iných našich projektov zostali v archívoch, aj keď my sme ich využívali pri výskume a tiež v pedagogickom procese. V poslednom období sa aktuálnou stali aj legislatívne otázky, najmä v spojitosti so Smernicou EP a rady 2006/21/ES o nakladaní s odpadmi z ťažobného priemyslu (ktorá doplnila smernicu 2004/35/ES). Jej príprava sa časovo a najmä tematicky prepojilo s aktivitami ESF projektu: Zvyšovanie kvality odbornej prípravy v oblasti environmentálneho rizika odpadov ťažobného priemyslu (ESF JPD 3 2005/1-052, Šottník et al. 2006-2008), ktorý bol určený pre študentov, ale aj odbornú verejnosť. Okrem iného sa tu preukázal záujem o ochranu prostredia a banskú problematiku, ale aj skutočnosť, že mnohé nepublikované výsledky sa rýchlo strácajú z povedomia odborníkov, pretože sú dostupné len v obmedzenej miere, napriek rozvoju možností v „geo- informačnom“ prostredí.

Uvedené skutočnosti, ale aj potreby vedecko-pedagogické, nás viedli k napísaniu tejto monografie. Územie okolo opusteného ložiska Smolník nám slúžilo a aj bude v budúcnosti slúžiť ako modelové územie pre výskum, ale aj pre pedagogickú činnosť. Územie je na to vhodné, pretože na relatívne malom území je možné názorne dokumentovať dlhodobý vplyv banskej činnosti na prostredie, špeciálne na stredne veľké povodie Smolníckeho potoka, najmä tvorbu a miešanie acidifikovaných banských vôd s povrchovou vodou, jej dopad na rieku Hnilec a prípadne na vodnú nádrž Ružín. Je tu možné názorne dokumentovať spôsob šírenia sa rozpustených a suspendovaných látok, ale aj preukázať funkciu prírodných samočistiacich mechanizmov na geochemických rozhraniach, alebo funkciu biochemických procesov. Podrobný výskum antropogénnych pôd na haldách z rôzneho obdobia umožňuje vysvetliť mechanizmy mobilizácie kovov a definovať význam týchto procesov v pôdach z hľadiska environmentálneho rizika. Na základe získaných poznatkov môžeme v práci ukázať, že jednotlivé typy banských odpadov (odkalisko, haldy, trosky) je potrebné a možné osobitne

klasifikovať na základe dostupných metodík a zrozumiteľných parametrov. Avšak len za predpokladu, že pri interpretácii sa uplatnia znalosti o geologickom prostredí. V plnej miere sa potvrdilo, že pri interpretácii je potrebná znalosť a akceptácia geológie územia a vlastného ložiska, ako dlhodobého pôsobiaceho zdroja geochemicky anomálnych koncentrácií prvkov. Dobré geochemické poznatky o horninách a mineráloch ložiska a jeho okolia zvyšujú pravdepodobnosť správnej identifikácie zdrojov znečistenia.

Cieľom monografie je zhodnotiť výsledky a vybrať najdôležitejšie poznatky, aby slúžili pri ďalšom výskume tejto ale aj iných lokalít spojených s banskou činnosťou a tiež pri posudzovaní rizík a návrhoch nápravných opatrení, alebo rekultivácii jednotlivých objektov, prípadne pri využití územia pre inú činnosť. Uvedená tematika je zostavená do dvoch úvodných a piatich hlavných výsledkových kapitol, ktoré sú vytvorené z výsledkov z jednotlivých projektov z obdobia od 1995 do 2009, ale najmä z 2002 až 2009. Každá kapitola, ale aj väčšie podkapitoly, sú vypracované tak, že každá má svoje „zhrnutie poznatkov“. Ako už bolo naznačené, výskum v modelovom území nie je ukončený, naopak spísanie výsledkov do jedného celku zvýraznilo mnohé problémy a témy, ktoré sa môžu stať cieľom ďalších výskumov.

V poslednom období sa zameriavame na výskum mobilizácie As v pôdach a zeminách a na objektívne hodnotenie potenciálu ložiska a odpadov z ložiska zvyšovať koncentráciu As v prostredí. Ide najmä o prostredie povrchových vôd, kde sa As transportuje v sedimentoch, ale aj vylúhováva zo zemín a z antropogénnych pôd na haldách. Monitoring zloženia vody v potoku, ktorý odvádza vody z územia opusteného banského areálu vypracúvava SHMU v rámci monitoringu povrchových tokov. Tento monitoring je indikatívny pre zachytenie extrémnych udalostí. Avšak pre pochopenie vývoja prírodných systémov a interakcie prírodných systémov s aktivitou človekom vyvolaných procesov v opustenom areáli je len orientačný, či z hľadiska minulosti alebo budúcnosti. Súčasná legislatíva umožňuje zabezpečiť, aby územie po banskej činnosti bolo „používané“ tak, aby nedochádzalo k zvyšovaniu environmentálneho rizika, ale naopak k efektívnemu využívaniu prírodných, ale aj technických alebo spoločensko-kultúrnych potenciálov a tradícií.

Nové poznatky o zložkách prostredia nám umožňujú posúdiť, či je možné územie dostať do lepšieho environmentálneho stavu a to rýchlejšie, ako to dosiahne samotná príroda. Čím dlhšie je banské územie opustené, tým viac by sa mali znižovať nepriaznivé vplyvy, hoci práve u sulfidických ložísk typu Smolník to nemusí platiť. Niet pochýb o tom, že by sa tu mal urobiť

kompletný „environmentálny manažment“ územia opusteného ložiska, zameraný najmä na manipuláciu s existujúcimi banskými odpadmi, vrátane návrhu na ošetrovanie vytekajúcej kyslej banskej vody s ohľadom na využívanie lokality a prípadné ekonomické a sociálne dopady. Neodbornou manipuláciou s banskými odpadmi môže dochádzať k porušeniu chemickej, ale aj statickej stability a ku zhoršovaniu kvality povrchových vôd a ďalších zložiek prostredia. Naopak, akceptujúc prirodzené vlastnosti prostredia je možné využiť geologický a biologický potenciál a osobitosti územia vrátane bohatých baníckych a s tým spojených kultúrnych tradícií oblasti. Treba si uvedomiť, že územie napriek tomu, že patrí k silne poškodeným územiám Slovenska, je v mnohých prírodných a historických aspektoch unikátne.

Pod'akovanie

Chceme sa poďakovať všetkým, ktorí nám pri výskumnej ale aj pedagogickej práci pomáhali a tým prispeli k tomu, že sme mohli získať poznatky a výsledky, ktoré sú v tejto monografii uvedené. Nemôžem osobitne vymenovať všetkých spolupracovníkov, ale osobitne chcem spomenúť prof. V. Šuchu, ktorý environmentálny program na Katedre ložiskovej geológie začal a svojimi pedagogickými, vedeckými, ale aj profesionálne-organizačnými schopnosťami získal a realizoval projekty a aj pri svojom pôsobení v Bruseli celú dobu pomáhal materskému pracovisku. Osobitne chcem spomenúť tiež nášho spolupracovníka a kamaráta Vlada Jaška, ale aj Dr. Soňu Cicmanovú s ktorou sme spolupracovali najmä v úvodných fázach výskumu na ložisku Smolník. Dobrú spoluprácu sme mali aj s pracoviskom laboratórií ŠGUDŠ v Spišskej Novej Vsi, ale aj s pracoviskom GUSAV (najmä rtg. difrakčné analýzy, Dr. L. Puškelová) a pracoviskami a katedrami PRIF UK, osobitne Geologickým ústavom PRIF UK, kde sme chodili nielen pre analýzy, ale aj pre cenné rady (Dr. I. Streško, Dr. M. Polakovičová, Dr. Kubová). Nemôžem nespomenúť aj študentov a doktorandov, ktorí pracovali na projektoch (aj priamo neuvádzaných v monografii), alebo sa zúčastnili terénnych cvičení v projekte ESF a pomohli pri vzorkovaní iným spôsobom. Osobitne chcem poďakovať technickému personálu katedre, pani Hanke Pošvancovej a Gabriele Zatloukalovej, ktoré boli vždy ochotné pre nás urobiť takmer všetko. Poďakovať chcem aj mojim doktorandom P. Španekovi a K. Mangovej, ktorí pomáhal pri zostavovaní tejto monografie.

1. ENVIRONMENTÁLNE RIZIKÁ SULFIDICKÝCH LOŽÍSK

Najčastejšie ťažené suroviny - minerály a uhlie sú v podmienka svojho vzniku stabilné. Keď sú vyťažené zo zeme na povrch stávajú sa často chemicky nestabilné. Sulfidické minerály, ktoré sú súčasťou najmä rudných surovín, ale tvoria aj environmentálne rizikovú zložku uhlia a niektorých nerudných suroví, sa môžu spontánne oxidovať a rozpúšťať v kontakte s vodou a atmosférickým kyslíkom. Chemické zvetrávanie sulfidov môžeme charakterizovať ako sériu geochemických a mikrobiálne iniciovaných reakcií, ktorými sa uvoľňujú kontaminanty do hydrologického cyklu a stávajú sa mobilnými, a tak aj bioprístupnými. Výsledkom zvetrávania takých minerálov, ako je sfalerit, galenit, chalkopyrit alebo arzenopyrit je, že sa do prostredia uvoľňujú najmä ióny kovov. Acidita – kyslosť sa primárne uvoľňuje najmä zvetrávaním pyritu vzdušným kyslíkom a vodou, alebo roztokmi, ktoré obsahujú rozpustený kyslík. Následne v povrchových podmienkach nastáva vyzrážanie oxyhydroxidov Fe. Obecne sa nazývajú okre, pretože sú dobre viditeľné ako žlté až hnedé povlaky na pevnom povrchu zdrojov, z ktorých vyteká banská voda. Uvoľnené kovové ióny, kyslosť a tvorba okrov, všetky tieto produkty predstavujú environmentálne neakceptovateľné – rizikové vlastnosti banských vôd vzhľadom k ostatným vodným zdrojom (Jambor, Blowes 1994, Jambor et al. 2000, Lintnerová 2002, Younger et al. 2002, a i.).

Environmentálne návrhy na prijateľné úpravy aktívnych banských diel, opustených banských diel a banských odpadov musia byť založené na jasnej predstave o týchto procesoch, ale aj o množstve vytekajúcej banskej vody, stupňa alebo intenzity jej znečistenia a trvania procesov, ktoré kontamináciu spôsobujú. Zároveň je potrebné hovoriť aj o prírodných procesoch, ktoré môžu meniť obsah kontaminantov, alebo eliminovať kontamináciu. Okrem toho je potrebné mať poznatky aj o hydrologickom režime, transporte a cestách, ktorými voda prichádza a odchádza a dostáva sa do kontaktu s významnými povrchovými a podzemnými zdrojmi vody. Pri praktickom riešení environmentálnych problémov (v bani, odpade, pri odkalisku, v povodí a pod.) sa obvykle kladú otázky : „Existuje nejaký problém ? Ako vážny je tento problém? Ako dlho bude tento problém pretrvávajúť? Odpovede na tieto jednoduché otázky nebývajú jednoduché, pretože ťažené ale aj opustené ložiská predstavujú komplikovaný systém, kde sa jednotlivé procesy kombinujú osobitným spôsobom, podľa konkrétnych lokálnych podmienok.

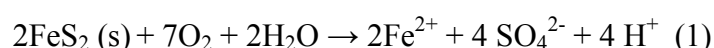
V nasledujúcich kapitolách úvodnej časti budem stručnej opisovať, ako vznikajú kyslé banské vody na základe teoretických aj empirických poznatkov, ktoré sú v súčasnosti viac menej všeobecne prijaté a používané pri environmentálnych štúdiách. V období keď sme sa začali kyslým banským vodám venovať, nebola táto problematika tak dobre známa. V učebnici Lintnerová (2002): „Vplyv ťažby nerastných surovín na životné prostredie“ boli sprostredkované informácie o procesoch tvorby kyslých banských vôd, najmä s odkazmi na prácu Nordstrom (1982a), Jambor, Blowes (1994) a Alpern, Blowes (1994). V tejto úvodnej kapitole budú uvedené niektoré aspekty z tejto problematiky k vôli celkovej zrozumiteľnosti a jednoduchej orientácii v nasledujúcich kapitolách o environmentálnych rizikách opusteného ložiska Smolník.

1.1. Zvetrávanie sulfidických minerálov

Sulfidy tvoria obvykle len malý podiel - niekoľko váhových percent z hornín a nerastných surovín. Napriek tomu majú vysokým potenciálom tvoriť toxické látky a zapríčiniť degradáciu prostredia na dlhé obdobie, často dlhšie ako niekoľko desaťročí. V oblastiach s rudnými ložiskami, kde je pyrit podstatnou zložkou rúd, dochádza k tvorbe vôd s extrémnymi vlastnosťami počas dlhšieho obdobia, ako je jedno storočie (Jambor, Blowes 1994, Younger et al. 2002)

Nasledujúce vybrané chemické rovnice znázorňujú proces rozpúšťania, zvyšovanie kyslosti prostredia, tvorby okrov a mobilizácie kovov počas oxidácii sulfidov (Nordstrom 1982a, Nordstrom et al. 2000, Nordstrom, Alpers 1999, Jambor et al. 2000, Singer, Stumm 1970). Zvetrávacie reakcie sú príkladom zložitých oxidačno-redukčných reakcií, alebo reakcií kde dochádza k transferu elektrónov medzi látkami a medziproduktmi v niekoľkých po sebe nasledujúcich, alebo rôznych alternatívnych krokoch. Pre zjednodušenie sa používajú sumárne rovnice, ktoré znázorňujú jednotlivé pozorovateľné procesy a prejavy (napríklad rozpúšťanie).

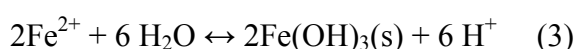
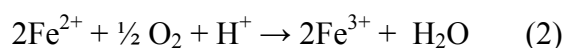
Oxidácia a rozpúšťanie pyritu kyslíkom v prítomnosti vody môžu byť zapísané rovnicou (1):



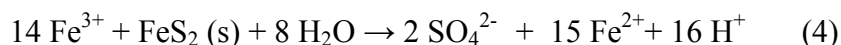
Uvedená reakcia, ktorá znázorňuje uvoľňovanie železnatých, sulfátových a vodíkových iónov (kyseliny sírovej) do vody je tiež relevantná pre zvetrávanie markazitu, ktorý má rovnaké zloženie, ale inú kryštalografickú štruktúru. Elektróny sú presúvané z minerálnej fázy najmä zo síry ku kyslíku. Premiestňované elektróny z týchto reakcií môžu byť odoberané (pripútané) aj

baktériami, ktoré ich používajú ako zdroj energie na udržovanie funkcií svojich buniek. Mikrobiálna aktivita zohráva dôležitú úlohu pre kinetiku reakcií a môže určovať, ako rýchlo budú redox reakcie – alebo celková oxidácia sulfidu prebiehať (Nordstrom 1982a, Ritchie 1994). Uvádzané stechiometrické zapísanie procesu (1) je užitočné pre zhodnotenie množstva kontaminantov, ale neposkytuje žiadnu informáciu o faktoroch, ktoré ovplyvňujú rýchlosť zvetrávania.

Ak je prítomné dostatočné množstvo kyslíka vo vode, alebo je roztok v kontakte s atmosférou, rozpustené Fe^{2+} sa bude ďalej oxidovať (2, 3):

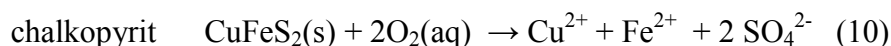
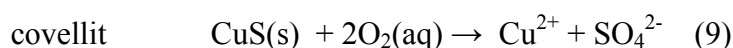
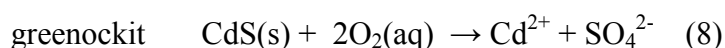
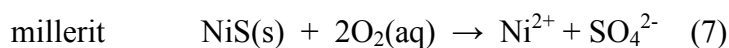
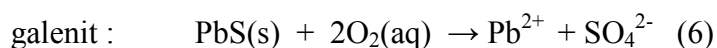
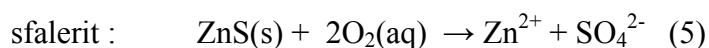


Vytvorí sa pritom viac „kyslosti“ ako sa spotrebuje, pretože Fe^{3+} bude reagovať ďalej a bude sa vyzrážať ako hydroxid - oker (3), alebo bude reagovať s pyritom za vzniku kyseliny a rozpusteného Fe^{2+} (4):



Pretože reakcie v oboch smeroch v rovnici (3) vyzrážania a rozpúšťania Fe^{3+} hydroxidu sú relatívne rýchle v porovnaní s pozorovanou rýchlosťou vytekania banskej vody v banských dielach, banská voda sa obvykle dostáva do stavu rovnovážneho rozpúšťania so sulfidmi (FeS_2). Fe^{2+} ión môže byť opakovane re-oxidovaný dostupným kyslíkom, stáva sa oxidačným činidlom, čo umožňuje ďalšie rozpúšťanie sulfidu. Ak nie je kyslík dostupný, železo ako Fe^{2+} zostane rozpustené, čo sa prejaví vysokou koncentráciou Fe vo vode.

Sulfidy iných kovov ako Fe (iné ako pyrit) nemusia nevyhnutne zvyšovať kyslosť prostredia (vody) počas oxidácii, ale budú uvoľňovať kovy do roztokov:



Z týchto reakcií vyplýva, že v dôsledku rozpúšťania minerálov/sulfidov povrchová voda prenikajúca (infiltrujúca) do banských diel môže byť obohatená o rozpustné látky.

Rozpúšťaním pyritu sa uvoľňuje kyselina, ktorá znižuje pH vody. Ak sú v prostredí prítomné iné minerály, ktoré vlastným rozpúšťaním môžu spotrebovať vznikajúce kyseliny, nedochádza k poklesu pH vody a systém voda-hornina môžeme označiť ako pufrovaný. Pretože rozpustnosť a zároveň bioprístupnosť kovových iónov je závislá na pH, hlavným ukazovateľom v predpovediach kontaminácie (banských, horninových) vôd je zloženie hornín a minerálov. Prirodzená spotreba vznikajúcich kyselín a pufrovanie pH vôd rozpúšťaním minerálov - to sú rozhodujúce procesy, alebo parametre pre (environmentálne) posúdenie správania sa iónov kovov, najmä či sa budú rozpúšťať a budú sa nachádzať vo vytekajúcej banskej vode (Younger et al. 2002).

1.1.1. Kinetika zvetrávania pyritu a príbuzných sulfidov

Zvetrávanie pyritu prebieha na rozhraní pevnej látky a roztoku, a preto rýchlosť reakcií je proporcionálna veľkosti povrchovej plochy pyritu, s ktorou je roztok v kontakte a aktívne reaguje s Fe^{3+} alebo s O_2 rozpustenými v roztoku. Napríklad reakčnú rýchlosť rovnice (1) môžeme vyjadriť ako spotrebu kyslíka $d[\text{O}_2]$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) v čase (dt) (s), ktorá je proporcionálna reakčnej ploche pyritu A_w ($\text{m}^2 \cdot \text{l}^{-1}$) a parciálnej koncentrácii reagujúcej látky umocnená na n , kde exponent- n je reakčný poriadok rovnice (11):

$$-d\text{O}_2/dt = k A_w [\text{O}_{2(\text{aq})}]^{0,5} \quad (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (11)$$

V rovnici k je rýchlostná konštanta, ktorá sa určuje experimentálne v laboratórnych podmienkach a jej hodnota sa líši od podmienok, v ktorej sa minerál tvoril. Mení sa tiež s teplotou a priamo závisí od aktivačnej energie tvorby minerálu. Zvetrávanie pyritu je vzhľadom k reakčnému povrchu reakcia prvého poriadku, pretože rýchlosť je proporcionálna $(A_w)^{1,0}$. Reakčný poriadok pri zvetrávaní je obvykle nižší ako jedna (Hering, Stumm 1990). Pre chemickú (abiotickú) oxidáciu kyslíkom je $n = 0,5$ a pre oxidáciu Fe^{3+} je $n = 0,6$. Je to evidentné aj vzhľadom k množstvu vznikajúcich H^+ (Williamson, Rimstidt 1994). Reakcia je závislá aj na pH a teplote, hoci omnoho menej ako na reakčnom povrchu minerálu. Z rovnice vyplýva, že ak sa reakčná plocha sa zvýši napríklad 10-násobne, aj rýchlosť reakcie sa zvýši 10-násobne. Avšak vlastná povrchová merná plocha minerálov (pyritu) je veľmi premenlivá a závisí na morfológii kryštálov, povrchovej textúre, pórovitosti a stupňa prerastania, alebo tvorby agregátov s inými minerálmi v určitom geologickom prostredí. Je preto veľmi ťažké predpovedať, aká plocha minerálu bude „aktívna“ a ako rýchlo bude reakcia prebiehať, aj keď je známy pomer množstva látky v roztoku k množstvu v pevnej látke. Reakčná povrchová plocha je preto takmer vždy veľmi neistý parameter.

Oxidácia pyritu Fe^{3+} (4) je obvykle rýchlejšia ako oxidácia kyslíkom vo vodnom roztoku (1). Limitujúcim krokom pre oxidáciu pyritu je preto tvorba Fe^{3+} , ktorý môže ďalej oxidovať pyrit (2). Hoci táto chemická reakcia (2) je rýchla v neutrálnom a alkalickom pH, je veľmi pomalá v kyslých podmienkach. Pri nízkom pH sa však objavujú acidofilné baktérie a tie môžu katalyticky urýchľovať reakciu a výsledok ich pôsobenia je, že zvýšia reakčnú rýchlosť až 10^6 krát (Singer, Stumm 1970). V tomto prípade zvetrávanie pyritu Fe^{3+} môže byť rýchlejšie ako pri oxidácii pyritu v neutrálnom prostredí. Môžeme povedať, že rýchlostné obmedzenie reakcie je prekonané bakteriálnou katalýzou a oxidácia je ďalej zvýhodnená dobrou rozpustnosťou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vo vznikajúcom kyslom prostredí. Výsledkom je, že roztok obsahuje vysokú koncentráciu Fe^{3+} , ktorý sa chová ako oxidant. Reakčná rýchlosť v tomto, mikrobiálne katalyzovanom systéme, potom závisí aj od ekologických faktorov, ktoré ovplyvňujú mikrobiálnu aktivitu: zloženie mikrobiálneho spoločenstva, teplota a prítomnosť živín v roztoku.

Lacey, Lawson (1970), Singer, Stumm (1970), Nordstrom (1982a), Ritchie (1994), ale aj iní opísali, že v prírodnom prostredí oproti abiotickému procesu je oxidácia pyritu výrazne (rádovo – 10 až 10^6) urýchlená činnosťou baktérií. Najvýznamnejšie a najviac preštudované sú *Thiobacillus ferrooxidans*. Podľa viacerých autorov (napr. Gould et al. 1994, Ritchie 1994, Robertson 1994 a i.) žije *Th. ferrooxidans* v rozmedzí pH 1 - 3,5 a životné optimum má pri hodnote pH okolo 2 - 3. *Th. ferrooxidans* je mezofilná baktéria (10 - 40 °C) s optimom pri 30 - 35 °C, pričom 40 °C je maximálna teplota pre rast (Tuovinen, Kelly 1972). Aktivita *Th. ferrooxidans* sa znižuje pri nižších teplotách, ale boli izolované i pri teplote 2 °C (Gould et al. 1994). Získava energiu oxidáciou sulfidov kovov, oxidáciou redukovaných foriem síry a tiež oxiduje železnatý ión na železitý. Údaje o urýchlení oxidácie pyritu vplyvom baktérií v laboratórnych podmienkach boli odlišné. Napríklad Olson (1991) uviedol, že v laboratórnych podmienkach *Th. ferrooxidans* zvyšuje rýchlosť rozpúšťania pyritu priemerne len 34 krát. Rozdiely sa dajú vysvetliť rôznym spôsobom, obvykle sa poukazuje na preferenciu prostredia baktériami, ekologické podmienky a spoluprácu rôznych baktérií a pod., čo sa ťažko v laboratóriu simuluje. Okrem uvedenej najčastejšej baktérie sa v banských vodách vyskytujú aj iné železo a síru oxidujúce baktérie, napríklad *Leptospirillum ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* a *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (McGinness, Johnson 1993).

1.1.2. Biologické a chemické metódy prevenciu oxidácie

Z predchádzajúcich úvah vyplynulo, že reakčná povrchová plocha, koncentrácia oxidantu a mikrobiálna aktivita sú kľúčové parametre na určenie rýchlosti oxidácie minerálov. Zabrzdzenie reakcie je možné chemickou a mikrobiologickou cestou. Stratégia chemickej inhibície sa zakladá na pridaní látok, ktoré blokujú reakčný povrch tvorbou zrazenín na povrchu, čím sa zabráni prístupu oxidantu a uvoľneniu produktov reakcie. Mikrobiálna stratégia je založená na pridaní látok, ktoré znížia aktivitu baktérií (baktériocidov), a tak znížia rýchlosť reakcie (Younger et al. 2002, PIRAMIDE 2003).

Chemickým inhibítorom môže byť PO_4^{3-} , ktorý tvorí ťažko rozpustné Fe(III) fosforečnanové minerálne fázy, ktoré sa zrážajú priamo na povrchu pyritových zrn. Problémom však môže byť pokles stability týchto Fe(III) fosforečnanových fáz v kyslom prostredí a tiež redukcia Fe(III) na Fe (II). Výhodnejšie by bolo vytvárať na zrnách sulfidov kremičitanové povrchy, ktoré by mohli zabráňovať oxidácii sulfidov a neskôr odolávať vplyvu kyslých banských vôd (Mitchell et al. 2000).

Použitie mikrobakteriálnej inhibície je problematické, pretože baktériocidy sú v prírodnom prostredí potenciálnymi polutantmi. Výnimku tvorí len niekoľko organických a anorganických látok, takých ako napríklad heterocyklické merkaptany, alebo soľ na posýpanie ciest. Laboratórne štúdium preukázali, že oxidácia pyritu bola úspešne zastavená v účinkom slanej a ílovej vrstvy. V slanom prostredí je znížená aj aktivita dobre známej oxidujúcej baktérie *Fe-Th. ferrooxidans* (Younger et al., 2002, Gould et al., 1994, McIntosh et al., 1999).

Pri praktickej aplikácii obidvoch stratégií sa stretávame s mnohými problémami. Inhibítor by sa mal byť použitý ako pevná látka a mal by sa pomaly uvoľňovať do prostredia. Najčastejšie problémy sú spojené práve s dodávaním efektívneho inhibítora do aktívneho systému, kde prebieha oxidácia a jeho stabilizácia v otvorenom hydrologickom systéme. Napriek tomu, že efektívne látky – chemické alebo bakteriocidné - sú dostupné a princíp zastavenia oxidácie je jasný, neboli prakticky vo väčšom rozsahu použité. Neuplatnilo sa ani využívanie solí v mnohovrstvových suchých systémov.

Najčastejšie sa používa suché a mokré prekrytie odpadov so sulfidmi. Pri suchom prekrytí sa využívajú rôzne vrstvy – kompost, organický odpad, ílová vrstva a pod. Testuje sa, ako zabrániť difúzii kyslíka do odpadov a sleduje sa dlhodobá efektívnosť takéhoto systému. Transport kyslíka cez voľné póry (bez vody) a difúzia cez veľmi malé póry, to sú dva najvýznamnejšie mechanizmy transportu vzdušného kyslíka zabezpečujúce oxidáciu pyritu.

Prísun kyslíka rozpusteného v infiltrujúcej dažďovej vode k povrchu pyritových zŕn je vo väčšine prípadov zanedbateľný (Ritchie 1994). Pri mokrom prekrytí – pri uložení banských odpadov so sulfidmi pod hladinu vody sa kontroluje najmä hydraulická tesnosť systému (Younger et al. 2002).

1.1.3. Zvetrávanie ako proces prirodzenej spotreby kyselín

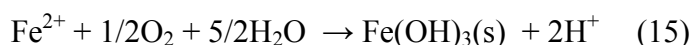
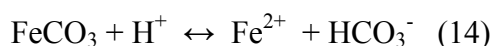
Zvetrávanie karbonátových a silikátových minerálov môže spotrebúvať uvoľnené kyseliny z oxidácie sulfidov a pufrovať pH systém na blízko neutrálnu reakciu. Rozpúšťanie kalcitu je klasickým príkladom zvetrávacieho procesu, ktorý znižuje kyslosť prostredia (12):

$$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \quad (12)$$

Kalcit sa rozpúšťa dostatočne rýchlo, aby sa dosiahla neutralizácia vytekajúcej kyslej banskej vody, ak je minerál prítomný v dostatočnom množstve. Aj rozpúšťanie silikátov spotrebúva kyseliny a uvoľňuje bázy, ale rozpúšťanie je omnoho pomalšie. Napríklad rozpúšťanie K živca môžeme znázorniť touto rovnicou (13).



Zvetrávanie Fe karbonátov – sideritu alebo železnatého dolomitu (ankeritu) zo začiatku tiež znižuje množstvo uvoľnených kyselín (14). Ale v zapätí, po oxidácii Fe a vyzrážaní okrov z roztoku, môžu byť uvoľnené ďalšie H^+ , a preto v takomto systéme nedochádza k celkovej spotrebe H^+ a neutralizácii systému (14, 15).



1.1.4. Mobilita rozpustených látok

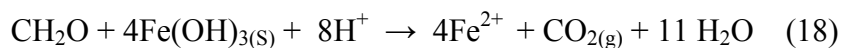
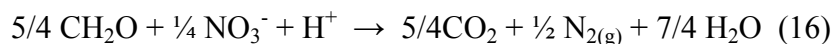
Počas rozpúšťania sulfidov sa do roztokov uvoľňujú ióny kovov, ktoré môžu zostať v roztoku, alebo sa vyzrážajú najmä ako hydroxidy. Napríklad $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, alebo $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, ktoré sa môžu priebežne vyzrážať z tečúcej vody. Pre proces mobilizácie kovov vo vode je rozhodujúcim parametrom rozpustnosť týchto fáz. Rozpustnosť je závislá na pH vody, obvykle rastie s klesajúcim pH. Potvrdzujú to aj výsledky pozorovaní z terénu. Výtoky vody s nízkym pH sú obvykle obohatené o rozpustené kovy, zatiaľ čo vody s blízko neutrálnym pH majú

nízky obsah rozpustených kovov. Môžeme povedať, že kritickým parametrom pre mobilitu kovov, a teda aj ich bioprístupnosť, je pH. Rozpúšťanie karbonátov a silikátov je dôležitým typom reakcií, ktoré formujú pH vôd.

Kovové ióny, ktoré sa uvoľňujú zvetrávaním sulfidov sa tiež vyzrážajú ako sulfáty, karbonáty a v niektorých prípadoch aj ako silikátové minerály. Medzi najčastejšie rozpustné sulfáty, ktoré immobilizujú dvoj a tojmocné Fe a nachádzajú sa v zvetrávacej zóne sulfidických ložísk patria: melanterit ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), rozenit ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) alebo szomolnokit ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), römerit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), copiapit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) alebo coquimbit ($\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Zo sulfátov iných prvkov ako Fe, napríklad alunogén ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$), bazaluminit ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), hexahydrit ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), alebo anglesit (PbSO_4) a aj sadrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Z karbonátov malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) a ceruzit (PbCO_3). Tvorba sulfátových minerálov je možná tam, kde oxidácia pyritu vytvorí dostatočné až prevládajúce množstvo sulfátových iónov. Ak nedochádza k systematickej spotrebe vznikajúcich kyselín neutralizáciou s karbonátmi (prípadne silikátmi), vysoká koncentrácia sulfátových iónov je sprevádzaná poklesom pH v prostredí. V tomto prostredí sú preto rozpustné aj hydroxidy kovov a vznikajúce silno kyslé prostredie bude ovplyvňovať aj nasýtenie roztokov vzhľadom k sulfátovým minerálom. Kyslosť produkovanú aktívnym zvetrávaním pyritu, transportovanú zo zóny zvetrávania v dôsledku advektívneho tečenia v roztokoch môžeme označiť ako juvenilnú a vzniká tam, kde banské vody vytekajú z banských diel (Younger 1997). V prostredí banských diel a odpadov, kde dochádza k oxidácii pyritu sa často tvoria sulfátové minerály kovov, napríklad jarosit alebo melanterit v dôsledku vyššej teploty a evaporizácie vôd. V pretrvávajúcich oxidačných podmienkach sa budú v pórovej vode akumulovať rozpustené látky a aj H^+ , ako „zvyšková kyslosť“. Ak sa dosiahne limitná rozpustnosť alebo nasýtenie pre ióny kovov a sulfátov začnú sa tvoriť sekundárne minerály. Tieto minerály tvoria uskladnenú – potenciálnu kontamináciu, ktorá sa mobilizuje pri zaplavení vodou, vylúhovaní zrážkami a prípadne aj vplyvom iných procesov (Jambor 1994, Younger 1997, Younger et al. 2002).

V procese zvetrávania okrem oxidačných a neutralizačných reakcií „aciditu“ a „alkalitu“ prírodnej vody (a mobilitu prvkov) ovplyvňuje aj mnoho iných procesov, najmä reakcie živých organizmov a redukčné reakcie biomasy. Tieto reakcie môžu uvoľňovať, ale aj spotrebúvať H^+ (Schnoor, Stumm 1985). V dôsledku prítomnosti organickej hmoty, oxidáciou, ktorej sa spotrebúva O_2 , sa na rozhraní voda-sediment môžu vytvárať anaeróbne podmienky (16-18). V anaeróbnom riečnom sedimente, alebo v močiarí môže prebiehať mikrobiálna redukcia sulfátov (mikroorganizmami z organickej hmoty), pričom dochádza k poklesu obsahu kyselín

(H⁺) a k tvorbe sulfidových iónov (19), ktoré môže reagovať s prítomnými kovmi (FeS, ZnS, a pod.). Tento proces je opakom oxidácie sulfidov.



Procesy umožňujúce rast a odumieranie biomasy majú veľký vplyv na chemizmus pôd. Tieto procesy sú dôležité tiež pre rekultiváciu banských území a pre využitie rôznych fyziologických funkcií rastlín a baktérií pre techniky rekultivácií. Odčerpávanie báz, ako hlavných živín, má veľký vplyv na odoberanie alkalických prvkov z pôdy a narastania okysľovania pôdy. Odumretím živej hmoty sa tieto bázy vracajú do pôdy a menia aj pH pôd. Takže biologická produkcia rastlín na povrchu pôdy reprezentuje skrytú alebo vratnú bázicitu (alkalitu) pôdy.

Všetky procesy ktoré menia pH pôd sa môžu využiť pri hodnotení územia z hľadiska rizika acidifikácie a môžu sa využiť pri plánovaní rekultivácie územia.

1.2. Hodnotenie kontaminácie

Hodnotenie rizík ložiska si vyžaduje komplexné poznatky o ložisku a geologickej stavbe územia, ktoré sú obvykle skúmané pri otvorení ložísk a spresňované počas využívania ložiska. K primárnym údajom, ktoré určujú rizikovosť ložiska patrí veľkosť ložiska, spôsob ťažby a množstvo odpadov, ktoré sú premiestnené na povrchu a vyťažené z ložiska, získané úpravou suroviny a inými činnosťami na ložisku (Charbonnier 200, Lintnerová 2002). Typu suroviny a zloženia suroviny a hornín, spolu s hydrogeologickými podmienkami na ložisku, ale aj vonkajšími podmienkami v okolí ložiska (geomorfológia, hydrológia klíma, využívanie územia a i.) sú parametre, ktoré majú zásadný význam pre vplyv ťažby surovín na prostredie. V mnohých štúdiách sa skúmajú aj opustené banské diela, ktoré sa ťažili v období, kedy akékoľvek environmentálne hodnotenie nebolo robené.

Predbežné hodnotenie kontaminácie banského územia obvykle vychádza z údajov o kvalite vody a hydrologických údajov. Kritickými údajmi je množstvo vody (l.deň⁻¹) a koncentrácia rozpustených látok (mol.l⁻¹, mg.l⁻¹), aby sa dala určiť miera odtoku kontaminantov (mol.deň⁻¹). Odtok vody z bane kombinujeme z chemickými informáciami, najmä kvalitou vody, aby sme

mohli určiť celkové množstvo rozpustených látok odtekajúce z územia ako tzv. kontaminačnú záťaž a rýchlosť procesov, ktoré generujú a zachytávajú kontaminanty. Spolu s vlastnosťami vôd je potrebné hodnotiť rizikové vlastnosti veľkých akumulácií banského odpadu, najmä odkalísk a hald, ktoré sú vystavené zvetrávaniu a sú potenciálnym zdrojom kontaminantov. Mobilizácia kontaminantov sa môže prejavovať zvýšeným obsahom prvkov v drenážnych vodách a indikovať oxidáciu sulfidov v telese odkaliska.

1.2.1. Metódy pre určenie neutralizačného potenciálu

Metodikou stanovenia acidifikačného a neutralizačného potenciálu sa využíva v rôznych krajinách a bola sumarizovaná aj v dostupných materiáloch US Environmental Protection Agency (US EPA) z roku 1994: „Technical Report Acid Mine Drainage Prediction“ a v mnohých publikáciách (Sobek et al. 1978, Lopakko 1993, Lopakko, Antonson 1994, Wong et al. 1998, Lintnerová, Majerčík 2005), osobitne boli stanovené neutralizačné potenciály aj pre jednotlivé minerály (Jennings et al. 2000).

Reprezentatívny odber vzoriek je najdôležitejší aspekt stanovenia neutralizačného potenciálu banských odpadov. Stanovenie neutralizačného potenciálu je najvýhodnejšie na odkaliskách, pretože je obvykle presne známy objem odpadu (alebo sa dá vypočítať) a odkalisko obsahuje homogénny materiál na rozdiel od banských hald alebo vlastných baní. Odkalisko sa môže vzorkovať podľa pravidelnej siete na celej ploche. Hustota bodov, alebo rozmer siete sa môže zvoliť podľa účelu, alebo prevziať z inej metodiky pre posudzovanie odpadov. Presné hodnotenie je možné urobiť, ak sa vzorky odoberajú z celej hrúbky uloženého materiálu. Optimálne je vzorky odoberať z vrtovej siete z niekoľkých hĺbkových úrovní. Pri stanovení neutralizačného potenciálu z iných materiálov je nevyhnutné vypracovať stratégiu odberu vzoriek, alebo prispôbiť sieť odberov morfológii a iným vlastnostiam uložených odpadov (haldy). Pri odbere vzoriek by sa mali akceptovať aj kvalitatívne charakteristiky materiálu, najmä minerálne a zrnité zloženie (prerastanie zrn, vplyv vody a pod.), ktoré je potrebné poznať pri interpretácii výsledkov.

Metodiku môžeme rozdeliť na jednoduché (jednorázové) a dlhodobé testy. Jednoduchý test zaznamenáva stav vzorky pri jej odbere a v metodike US EPA sa označuje táto analýza ako statický test. Je to spôsob, ktorým sa obvykle analyzuje väčšina prírodných vzoriek pôd, zemín, hornín a podobne. Cieľom dlhodobých testov je zistiť, ako by sa proces (oxidácia sulfidov

a mobilizácia prvkov) vyvíjal ďalej v určitom čase, a preto sa môže označiť ako kinetický test (US EPA). V laboratórnych podmienkach môžu byť procesy riadené a urýchľované a výhodou je, že je možné zabezpečiť stabilné podmienky počas experimentu. Tento spôsob hodnotenia si obvykle vyžaduje konštrukciu nejakého zariadenia, v ktorom proces prebieha niekoľko desiatok hodín až mesiacov a je priebežne, alebo etapovite vyhodnocovaný. Celý experimentálny postup je náročnejší a interpretácie nemusia byť jednoznačné. Napriek tomu sa odporúčajú práve pri vypracovávaní rekultivačných technológií.

1.2.1.1. Statické testy

Potenciál vzorky (materiálu odkaliska) tvoriť kyslé produkty určíme prakticky z dvoch údajov: maximálnej tvorby kyseliny - AP (Acid Production) a neutralizačného potenciálu NP (Neutralization Potential) vzorky. Z látkových množstiev a stechiometrie neutralizačnej reakcie (20) vzniknutej kyseliny sírovej s uhličitanom vápenatým (vápencom) sa odvodí koeficient na výpočet AP (21) z percentuálneho obsahu celkovej síry vo vzorke.



$$\text{AP} = 31,25 \times \% \text{S} \quad (21)$$

Prepočtom percentuálneho obsahu S na kyselinu sírovú získame predstavu o maximálnom množstve kyseliny, ktoré sa môže vytvoriť v odkalisku zo stanoveného obsahu síry. Môže sa vyjadriť aj v kg H_2SO_4 na tonu materiálu, ale pri použití uvedeného koeficientu je obsah už prepočítaný na kg CaCO_3 , ktorý je potrebný na neutralizáciu vzniknutej kyseliny z 1 tony materiálu. Hodnoty sa potom môžu prerátať na celé odkalisko, alebo na jeho povrchovú časť a pod. Obsah síry sa stanovuje ako obsah celkovej alebo len sulfidickej síry, čo sa dá zvoliť podľa vlastností materiálu odkaliska, minerálneho zloženie, alebo iných kritérií, ako je stav odkaliska, ciele analýzy alebo presnosť hodnotenia odkaliska, a i.

Na základe stanovenia neutralizačného potenciálu zistíme, koľko neutralizačných látok odkalisko obsahuje, ktorým sa bude automaticky neutralizovať vznikajúce kyseliny. Hodnoty NP sa vypočítajú na základe stanovenia množstva kyseliny, ktorá sa zneutralizuje materiálom odkaliska. Stanoví sa to jednoduchou acidobázickou priamou, alebo spätnou titráciou. To znamená pridaním presného množstva kyseliny do vzorky a spätnou titráciou nespotrebovanej

kyseliny (presným) roztokom hydroxidu, alebo priamou kyselinovou titráciou vzorky do bodu titácie pH 3,5. Znovu sa prepočíta na H_2SO_4 alebo na CaCO_3 (kg.t^{-1}).

Čistý neutralizačný potenciál NNP (Net NP) sa vypočíta:

$$\text{NPP} = \text{NP} - \text{AP} \quad (22)$$

NPP hodnota informuje o tom, koľko neutralizačných látok (CaCO_3 kg.t^{-1}) je potrebné pridať do odkaliska, aby nedochádzalo k jeho okysľovaniu. Záporné hodnoty hovoria o chýbajúcich neutralizačných látkach, pozitívne o ich prítomnosti. Podľa skúseností z rôznych odkalísk, kde bola metodika použitá, vzorky s nízkym negatívnym NPP sú potenciálne kyslé, ale ani pri pozitívnych hodnotách NPP riziko tvorby kyslých produktov nie je úplne vylúčené. Riziko sa znižuje ak sú hodnoty NPP kladné a vysoké. Na relatívne vyjadrenie rizika sa môže použiť aj pomer NP ku AP. Ak je pomer blízky hodnote 1:1, riziko tvorby je vysoké. Riziko sa znižuje ak je pomer NP : AP rovný alebo väčší ako 3:1. To prakticky znamená, že na odkalisku s NP trojnásobne vyšším ako je AP sa môže riziko tvorby kyslých látok prestať sledovať alebo zanedbať.

Uvedený princíp bol použitý v niekoľkých obmenách (označenie ABA test, upravený ABA test, British Columbia Initial test BC – detaily – US EPA), ktoré sa môžu týkať úpravy vzoriek, rozkladu/extrakcii vzorky, postupu pri stanovení S, úpravy prepočtu a podobne.

Metodika sa môže doplniť aj stanovením aktívnej schopnosti odkaliska tvoriť kyseliny (Wong et al., 1978, US EPA). Vzorky so sulfidmi sa oxidujú 15 % peroxidom vodíka. Zmes vzorky a peroxidu sa necháva reagovať cca 18 hodín (cez noc), a potom sa nadbytok peroxidu odstráni varom počas 1 hodiny. Hodnota pH zmesi po vychladnutí (kyslé/neutrálne) orientačne ukazuje, či skutočne došlo k okamžitej oxidácii sulfidov vo vzorke. Ak vznikla kyselina (pH nižšie ako 7), roztok je potrebné prefiltrovať a množstvo vzniknutej kyseliny stanoviť titračne, napríklad 0,1M NaOH. Vzniknutá kyslosť sa môže vyjadriť v $\text{kg H}_2\text{SO}_4$ na tonu materiálu, alebo množstvom CaCO_3 potrebného na neutralizáciu kyslosti.

1.2.1.2. Kinetické testy

Nevýhodou kinetických testov, ktoré majú simulovať priebeh oxidačných reakcií v prírodnom prostredí a predpovedať zloženie drenážnych vôd je používanie veľkých vzoriek a dlhé trvanie testu, narastajúca cena za analýzy a pomerne zložitá interpretácia (US EPA). Napriek tomu, ich počet narastá. Môžu byť použité rôzne varianty, kde je oxidačný proces indikovaný aktivitou baktérií, teplotou alebo aktívnym prevzdušňovaním vzorky. Najčastejšie sa robia tzv. „testy

humidity“, kde sa vzorka prístupná vzdušnému kyslíku podrobuje cyklickému vlhčeniu a sušeniu (wetting and drying), počas ktorých by malo dochádzať k oxidácii sulfidov, alebo sa premýva pretekajúcou vodou, alebo slabou kyselinou v rôznych kolónach alebo nádobách. Obdobou tohto sú extrakčné testy v uzatvorenej „soxletovej“ aparatúre, kde sa cyklus mnohonásobne opakuje. Režim intenzívnej extrakcie nahrádza čas – skraca dĺžku trvania experimentu. Dlhodobé experimenty sa môžu robiť aj vo veľkých objemoch vzoriek v laboratóriu alebo v poľných podmienkach.

Pri interpretácii kinetických testov na poľné podmienky sa obvykle musí zohľadniť najmä efekt rozdielnej zrnitosti (v laboratóriu obvykle malé častice), teplotný efekt (najmä pre regióny s nízkou celoročnou alebo sezónnou teplotou), efekt priestorovej mineralogickej nehomogenity, efekt odlišnej alebo nerovnakej prietočnosti systému a omnoho menšej miery prenikania kyslíka do materiálu v prírodných podmienkach v porovnaní s laboratórnymi. Najväčším problémom je reálna veľkosť systému (Younger et al., 2002).

1.2.2. Stanovenie rýchlosti zvetrávania a problém použitia hodnôt pre prírodné systémy

Ak je známa priemerná rýchlosť (R , mol.deň⁻¹) zvetrávania minerálu v banskom prostredí, potom môžeme predpovedať (23) množstvo rozpustených látok (F_s) zo „stechiometrie“ minerálov, alebo rovníc rozpúšťania. Dva móly sulfátu sú produkované z každého mólu rozpusteného pyritu. Množstvo rozpustených látok (F_s) je:

$$F_s = 2R_{py} \text{ (mol.deň}^{-1}\text{)} \quad (23)$$

Tento koncept je možné rozšíriť na ďalšie minerály a vytvoriť priame spojenie medzi rýchlosťou zvetrávania a množstvom rozpustených látok v študovanom prostredí (Younger et al. 2002). Aplikáciou známych údajov z laboratórných štúdií o rýchlosti zvetrávanie je možné principiálne vypočítať intenzitu kontaminácie a mieru záťaže prostredia (Sverdrup 1990, White, Brantley 1995, Nordstrom, Southam 1997). Na druhej strane, hoci laboratórne údaje môžu zohľadňovať efekt pH a prítomnosti iných látok, ako aj vplyv mikrobiálnej aktivity na rýchlosť zvetrávania, aj tak je veľmi ťažké dopad zvetrávania v predpovedi kvantifikovať. Tým sa rozumie, že je veľmi ťažké urobiť prepočty rýchlosti zvetrávania na množstvách (desiatky kg, tony) alebo objemoch (m³, km³) nachádzajúce sa v prírode. Musíme len konštatovať, že

neexistuje všeobecná metóda, pre vierohodnú extrapoláciu výsledkov laboratórnych testov na komplikovaný banský systém v skutočných fyzikálnych rozmeroch. V niektorých prípadoch je možné rádovo odhadnúť mieru prínosu kontaminantov z jedného miesta na druhé z prepočtu údajov o rýchlosti zvetrávania a zloženia vody. Tento odhad je možné urobiť, ak zohľadníme kinetiku rozpúšťania minerálov (Younger et al. 2002).

Rozpúšťanie minerálov je proporcionálne veľkosti povrchu plochy, ktorá je v kontakte s vodným roztokom (11). Rýchlosti rozpúšťania z laboratória sú obvykle určované v podmienkach hydraulického nasýtenia s rýchlosťou normalizovanou na fyzikálny povrch reagujúcich vzoriek. Pre stanovenie skutočnej rýchlosti (r) ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) je zásadným parametrom merný povrch minerálu (a) ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) a váha minerálu (m) (g). Rovnica (24) ukazuje vzťah medzi laboratórnou rýchlosťou a týmito parametrami pre pyrit – index py:

$$R_{py} = r_{py} \cdot m_{py} \cdot a_{py} \quad (\text{mol}\cdot\text{d}^{-1}) \quad (24)$$

Merný povrch individuálneho minerálu sa v terénnych podmienkach významne mení podľa minerálneho zloženia, morfológie, zrnitosti distribúcie zvetrávajúcich častíc v horninovej mase, a preto aj podľa fyzikálnej stavu geologického materiálu v banskom diele. V dôsledku priestorovej heterogenity miesta v danom prírodnom prostredí (bani), údaje obvykle vkladané do výpočtov sú veľmi nespoľahlivé. Tiež nie je uzavretá diskusia o miere reaktívnosti povrchovej plochy minerálu, ktorý je vystavený zvetrávaniu (White, Petersen 1990, Younger et al. 2002).

Alternatívny postup ku kvantifikovaniu procesov je stanovenie množstva rozpustených látok vo vode v teréne a porovnanie týchto údajov s rýchlosťou rozpúšťania v laboratórnych podmienkach. Ak použijeme príklad zvetrávania pyritu v hornine, v prepočte sa vychádza z množstva sulfátových iónov vo vode, ktorá reálne obsahuje voda vytekajúca z bane. Množstvo rozpustených látok F_s je potom priamym ukazovateľom zvetrávania pyritu ako individuálneho minerálu. Prepočet musí byť ešte korigovaný na skutočné množstvo pyritu (X_{py}) v hornine (napr. v bridlici). Zjednodušená rovnica (24) ukazuje, že veľkosť reakčnej povrchovej plochy pyritu je úmerná hmotnostnej frakcii pyritu v hornine.

$$A_r = F_s / 2X_{py} \cdot r_{py} \quad (\text{m}^2) \quad (24)$$

Výsledky ukázali, že laboratórne a terénne údaje o rýchlosti zvetrávania sa líšia cca o 1-2 rády, čo zároveň ukazuje mieru spoľahlivosti takéhoto porovnávania. Takéto vypočítané údaje sa môžu použiť ako veľmi hrubý odhad rozpustených látok vo výtoky, ak nemáme údaje o kvalite

vody. Napríklad pri plánovaní banskej činnosti pre podobné geologické a hydrogeologické podmienky. Získame údaj, ktorý môže ukázať „ako to bude zlé“ a aká kontaminácia sa až môže dosiahnuť. Odhad sa môže zlepšiť ak máme údaje o rýchlosti vytekania vody, o kvalite vody, o geometrii diel a mineralogické údaje ako dôležitých premenných, a ktoré ukazujú, ako interpretovať získaný výpočet.

Ak porovnáme rýchlosť zvetrávania ($\text{mól}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) pre kalcit a pyrit s rýchlosťou zvetrávania plagioklasu, K-živca a biotitu zistíme, že kalcit sa rozpúšťa rýchlejšie a rýchlosť jeho rozpúšťania je o 3 rády veľkosti (10^{-7}) väčšia ako sa rozpúšťa pyrit (10^{-10}), ktorý je však viac rozpustný ako živce a biotit (10^{-12}) (Stumm, Morgan 1996). Z týchto relatívnych porovnaní vyplýva, že ak sú uvedené minerály prítomné v prostredí v rovnakom množstve, zvetrávanie kalcitu uvoľní zásadu dostatočne rýchlo, aby stačila na neutralizáciu kyseliny, ktorá sa uvoľnila oxidáciou pyritu. Na druhej strane, ak je kalcitu málo, môžeme očakávať, že sa budú tvoriť kyslé výtoky. Tento jednoduchý koncept predpovede o kyslosti/alkalite môže byť rozšírený o predpoveď o zmenách v zložení výtokov vody v čase. Takéto odhady sú potrebné pre plánovanie množstva rôznych materiálov a ich spotreby v experimentálnych systémoch (kalcit vs pyrit), často znázorňovaných alebo sledovaných ako zmeny pH v čase. Keďže mobilita kovov je tiež závislá na pH, zmeny sa odrazia na raste alebo klesaní obsahu kovov vo vode, ktorá sa dostáva na povrch z bane alebo zo systému čistenia (Strömberg, Banwart 1994, Younger et al., 2002)

1.2.3. Stanovenie doby trvania kontaminácie

Kritickým parametrom pre určenie vývoja zloženia banských výtokov sú časy spotreby pyritu a kalcitu (Younger et al. 2002). Tieto hodnoty môžu byť odhadnuté zo zloženia obsahu látok vo výtokoch a z odhadu množstva minerálov v bani. Obsah sulfátov v banskej vode je prirodzený ukazovateľ oxidácie sulfidov, zatiaľ čo obsah báz a kovových iónov vo vode dokumentujú mieru rozpúšťania zdrojových minerálov. Ak akceptujeme, že sú tieto údaje počas rozpúšťania a transportu „konzervované“ vo výtoku na mieste, potom údaje o koncentrácii ($\text{mól}\cdot\text{l}^{-1}$) a prietoku (Q , $\text{l}\cdot\text{rok}^{-1}$) vody zabezpečujú informáciu o rýchlosti zvetrávania minerálov.

Napríklad pri prietoku Q ($\text{l}\cdot\text{rok}^{-1}$) a pri stálej koncentrácii $[\text{SO}_4^{2-}]$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$), prínos sulfátov vo výtoku F_s ($\text{mól}/\text{rok}$) môžeme znázorniť rovnicou (25):

$$F_s = [\text{SO}_4^{2-}]Q \quad (\text{mol.rok}^{-1}) \quad (25)$$

Rýchlosť zvetrávania pyritu je definovaná ako polovica prínosu síry z miesta, berúc do úvahy, že 1 mól pyritu tvorí 2 móly sulfátu vo výtoku: $R_{\text{py}} = \frac{1}{2}F_s$ (mol.rok^{-1}).

Ak celkové množstvo pyritu M_{py} , (mol) je známe, „čas prežitia“ pyritu môže byť odhadnutá predelením celkových počtom mólov pyritu rýchlosťou zvetrávania. Trvanie kontaminácie τ_{py} je odhad na nulové množstvo, keď predpokladáme, že rýchlosť zvetrávania je konštantná počas celej doby rozpúšťania zdrojového minerálu (26):

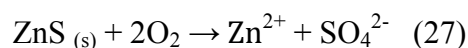
$$\tau_{\text{py}} = M_{\text{py}}/R_p \quad (26) \text{ (roky)}$$

Týmto jednoduchým spôsobom prepočítame dĺžku trvania oxidácie/zvetrávania pyritu a tvorby acidity a môže byť návodom pre rozhodovanie o rekultivačných projektoch a ošetrovanie výtokov banskej vody. Môžeme počítať aj iné modely, ktoré simulujú spotrebu kyseliny rozpúšťaním kalcitu (Younger 1997).

Ak chceme posúdiť aj efekt skrytej (uskladnenej) acidity je potrebné brať do úvahy, že je viac závislá na hydraulických podmienkach ako na rýchlosti zvetrávania. Uvoľňuje sa ak sú pórové priestory úplne vyplnené vodou. Spotrebovanie kalcitu sa prejaví silným poklesom pH v systéme. Začne stúpať aj koncentrácia kovov, ktoré sú mobilné v kyslých podmienkach. Preto je dôležité prepočítať, či bude dochádzať, a kedy by mohlo dôjsť k takýmto udalostiam, kedy sa vyčerpá „kapacita“ systému – schopnosť zachytiť znečistenie bez zásahu (Younger et al. 2002).

1.3. Geochemia iónov kovov vo vodnom prostredí

Dramatické zmeny v rozpustnosti kovov so zmenami pH vyplývajú zo skutočnosti, že kovové ióny neexistujú len v jednoduchej iónovej forme, ale tvoria veľa rôznych „špecií“ v roztoku. Napríklad zinok, ktorý sa uvoľňuje zo sfaleritu nemusí nevyhnutne zostať v jednoduchej kationovej forme :



Voľný kation bude reagovať s inými rozpustenými látkami za vzniku komplexných iónov, resp. zlúčenín. Napríklad Zn môže vytvárať jednojadrový hydroxidozinočnatý kation $[\text{ZnOH}]^+$, hydratovaný sulfátový $\text{ZnSO}_{4(aq)}$ a hydratovaný karbonátový $\text{ZnCO}_{3(aq)}$, alebo dvojadrový hexahydroxidizinočnatý anión $[\text{Zn}_2(\text{OH})_6]^{2-}$. Rôzne špecie majú rôznu veľkosť a rôznu náboj, čo ovplyvňuje transport týchto iónov cez bunkové membrány, to znamená majú

rôzny biologický efekt, najmä sú do rôznej miere prijímané (spotrebované) „biotou“ a teda sú aj rôzne toxické.

Aktivita voľných iónov je fixovaná rovnovážnou rozpustnosťou s minerálnymi fázami, takými ako sú pevné oxidy alebo hydroxidy kovu. Ak použijeme rovnicu (27) pre zapísanie rovnovážnej rozpustnosti pre hydroxid zinočnatý, tak sa tým zároveň ilustruje, že koncentrácia $[Zn^{2+}]$ je fixovaná pH a konštantou rozpustnosti K_{so} , ktorá zohľadňuje rôzne podmienky v systéme (iónova sila – I v móloch, teplota °C, rovnice 27-30). Aktivita čistej fázy, takej ako voda a pevného minerálu môže byť rovná približne 1: $[Zn(OH)_2(s)] = [H_2O] = 1$. Logaritmovaním rovnice (27) dostaneme lineárnu rovnicu, z ktorej vyplýva, že logaritmus koncentrácie Zn^{2+} je závislá na pH ($pH = -\log [H^+]$):



$$K_{so} = [Zn^{2+}] / [H^+]^2 \quad (28)$$

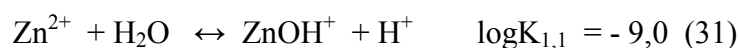
$$\log K_{so} = \log [Zn^{2+}] - 2\log [H^+] \quad (29)$$

$$\log[Zn^{2+}] = 12,5 - 2pH \quad (30)$$

Analogicky môžeme rovnovážnu koncentráciu ostatných kovových iónov počítat' ako funkciu pH (Stumm, Morgan 1996, Younger et al. 2002).

1.3.1. Hydrolýza a rozpustnosť kovových iónov.

Najdôležitejšie rozpustné špécie kovov sú hydroxidové komplexy, ktoré sa tvoria hydrolýzou kovových iónov. Tieto reakcie sa píšú ako deprotonizácia vody, ktorá je viazaná na kovy. Index $1,1$ znamená, že 1 kov je viazaný na jeden hydroxyl: vzniká jednojadrový monohydroxydový komplex.



$$K_{1,1} = [ZnOH^+] [H^+] / [Zn^{2+}] \quad (32)$$

$$[ZnOH^+] = K_{1,1} [Zn^{2+}] / [H^+] \quad (33)$$

$$\log [ZnOH^+] = -9,0 + \log [Zn^{2+}] + pH \quad (40)$$

Deprotonizácia sa prejavuje postupne, postupne sa uvoľňuje stále viac a viac protónov. Týmto spôsobom sa ión kovu chová ako slabá kyselina s viac ako 1 H^+ , kde relatívna koncentrácia rôznych, hydrolyzou tvorených, špecií je závislá na pH. Môžu sa tvoriť aj viacjadrové komplexy (Stumm, Morgan 1996, Younger et al. 2002).

V banských vodách dochádza napríklad k rovnovážnemu rozpúšťaniu sfaleritu a sfalerit sa rozpúšťa pomerne rýchlo (27). V nenasýtenej zóne sa sfalerit rozpúšťa pomaly a akumuluje sa v nasýtených roztokoch na $Zn(OH)_2$, ktorý sa potom môže vyzrážať. Pri nízkom pH sa bude $Zn(OH)_2$ rozpúšťať a je transportovaný v roztokoch (vo výtokoch) nenasýtených na $Zn(OH)_2$. Ak sa dostane do toku s vyššou alkalitou, hranica rozpustnosti je omnoho nižšia a $Zn(OH)_2$ sa bude vyzrážať aj pri nižších koncentráciách Zn.

Stupeň nasýtenia (**DS**: Degree of Saturation) pre minerály je určený porovnaním produktu iónovej aktivity (**IAP**) s konštantou rozpustnosti (K_{so}) (42), ktorá odráža podmienky v prostredí. Odvodený parameter index nasýtenia (**SI** – Saturation Index, 43) je definovaný ako $\log(DS)$. **IAP** je odvodený od iónového zloženia roztoku (41). Ak je $DS < 1$ ($SI < 0$) roztok je nenasýtený k $Zn(OH)_2$. Ak je $DS > 1$ ($SI > 0$) roztok je presýtený. V dôsledku neistoty, s ktorou **IAP**, ale aj K_{so} obvykle získame, operatívne sa predpokladá, že roztok je nasýtený ak $SI = 0 \pm 0,5$.

$$IAP = [Zn^{2+}]/[H^+]^2 \quad (41)$$

$$DS = IAP/K_{so} \quad (42)$$

$$SI = \log IAP - \log K_{so} \quad (43)$$

Ak sú **SI** výrazne negatívne, predpokladá sa, že z roztokov sa nebudú minerály tvoriť (napr. $Zn(OH)_2$). Ak je minerál prítomný je pravdepodobné, že kov sa bude z minerálu mobilizovať rozpúšťaním. Ak je vytekajúca voda reprezentatívnym ukazovateľom kvality vody v bani, nie je pravdepodobné, že by dochádzalo k tvorbe minerálov z roztokov z negatívnym **SI**. To isté sa ukáže, ak počítame **SI** napríklad pre komplex $ZnCO_3$. Takéto prepočty podporujú presvedčenie o konzervatívnom sa správaní iónu kovu, a potom môže byť **SI** uvádzaný ako vhodný indikátor zvetrávania zdrojového minerálu (ZnS). Konštanta v rovnici musí byť upravovaná podľa podmienok, najmä podľa iónovej sily a teploty roztoku. Saturačný index sa však dá veľmi ľahko nesprávne interpretovať. Hlavný problém je, ak sa stav nasýtenia počíta z banskej vody s veľmi premenlivým zložením. Zóny s veľmi rýchlym zvetrávaním („hot spot“), alebo nízkou mierou zaplavovania môžu viesť k presýteniu vody k sekundárnym

minerálom. Ak tieto zóny sú drénované, alebo zriedňované podzemnou vodou, zmiešané vody môžu byť výrazne nenasýtené k minerálom, ktoré sa aktuálne v bani tvoria.

Pre interpretáciu SI v baniach obvykle platia nasledujúce zásady. Minerály sa nebudú vyzrážať z roztokov, ktoré sú silno nenasýtené na minerál. Minerály sa môžu rozpúšťať v roztokoch, ktoré sú voči nemu nenasýtené. Lokálny stav nasýtenia vody voči minerálom v banskom diele môže byť veľmi odlišný od nasýtenia vody, ktorá vyteká z bani (Younger et al., 2002).

1.3.2. Adsorpcia kovových iónov

Kovové ióny môžu byť adsorbované na minerály a na organickú hmotu. Ak sú povrchy fixné, ako napríklad minerály v hornine, ión kovu sa nebude uvoľňovať desorbciou. Na druhej strane, minerálne koloidy, také ako sú Fe hydroxidové gély, ktoré sa vyzrážajú počas tvorby okrov, môžu zostať v roztoku ako suspenzia. Adsorbovaný kontaminant bude transportovaný so suspendovanými časticami tak, ako voda vyteká z bane. Imobilizácia sa objaví ak dôjde k sedimentácii častíc vo vhodných (klúdnych, spomalenie toku) podmienkach. Mechanická erózia dna tokov môže viesť k re-mobilizácii kontaminantov, ktoré sú adsorbované na sedimente. Analogicky, takéto procesy sa uplatňujú aj v systémoch na čistenie vody. Napríklad kovové ióny sú adsorbované na koagulované častice, ktoré sa tvoria počas čistenia vody. Usadenie koagulátov na dne znamená, že kontaminanty sa nahromadia v kale, ktoré sa môžu postupne odvodňovať (Banwart 1997, Younger et al., 2002).

Prevládajúca tvorba okrov pri banskom znečistení umožňuje uplatnenie sa adsorpčných reakcií ako kľúčových mechanizmov zachytávania kovov vynášaných na povrch. Zrazeniny hydroxidov Fe majú vysoký merný povrch a silné sorpčné schopnosti voči kovom (Dzombak, Morel 1990, Cornell, Schwertman 1996 a i.). Uvedieme tu len niektoré základné koncepcie tvorby ich povrchových komplexov a závislosti sorpcie kovov na pH.

Fe-hydroxidy ponúkajú povrch s rôznym nábojom a povrchový náboj sa mení podľa hodnoty pH. To je výsledkom chemickej väzby vody s iónom kovu na rozhraní minerál - vodný roztok. Pozitívne nabitý povrch je asociovaný s úplne „protonizovanou“ molekulovou väzbou vody na minerálny povrch $>FeOH^{2+}$. Analogicky hydrolyzačnej reakcii iónu kovu v roztoku, chemicky viazaná voda na povrchu hydroxidu kovu môže byť deprotonizovaná. Táto reakcia (44, 45) môže byť zapísaná ako disociácia slabšej (dvojsytne) kyseliny, ktorá tvorí povrchový komplex

bez náboja, alebo negatívne nabitý komplex (symbol > je rozhranie medzi vodným roztokom a minerálnou fázou). Konštanty sú prevzaté z práce Dzombak, Morel (1990).



Tieto disociačné reakcie sú charakterizované rovnicami disociačných konštánt (46, 47), ako vyjadrenie látkového množstva v termodynamickvej rovnovážnej rovnici.

$$K_1 = [>\text{FeOH}][\text{H}^+] / [>\text{FeOH}_2^+] \quad (46)$$

$$K_2 = [>\text{FeO}^-][\text{H}^+] / [>\text{FeOH}] \quad (47)$$

Pre miesta adsorpcie môže byť zapísaná korešpondujúca rovnováha, v ktorej S_T je celkový počet miest. Z kombinácie rovníc môžeme matematicky odvodiť vzťah pre koncentráciu povrchových špecií ako funkciu špecií rozpustených vo vode. Tieto rovnice sú obecné označované ako adsorpčné izotermy. Opisujú, ako koncentrácia adsorbovanej špecií závisí na aktivite rozpustenej látky v roztoku.

$$S_T = [>\text{FeOH}_2^+] + [>\text{FeOH}] + [>\text{FeO}^-] \quad (48)$$

Z reakcií (46, 47) platí pre :

$$[>\text{FeOH}_2^+] = [\text{H}^+][>\text{FeOH}] / K_1 \quad (49)$$

$$[>\text{FeO}^-] = [\text{H}^+][>\text{FeOH}] / K_2 \quad (50)$$

$$S_T = [\text{H}^+] / K_1 + 1 + K_2 / [\text{H}^+] \cdot [>\text{FeOH}] \quad (51)$$

Riešením hmotnostnej rovnováhy pre [> FeOH] získame rovnicu izotermy pre túto povrchovú špeciú ako funkciu koncentrácie protónov.

$$[>\text{FeOH}] = S_T K_1 [\text{H}^+] / [\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2 \quad (52)$$

Vložením tohto riešenia naspäť do rovnice (46 a 47) získame korešpondujúce izotermy pre [> FeOH₂⁺] a pre [> FeO⁻]. Rovnováha nábojov pre povrch je definovaná :

$$Q = [>\text{FeOH}_2^+] - [>\text{FeO}^-] \quad (53)$$

Koncentrácia každej špecií je funkcia pH a povrchový náboj tiež závisí na pH. Obecné pH čistého nulového náboja (pH_{znc}) korešponduje s polovičnou hodnotou ekvivalentného bodu

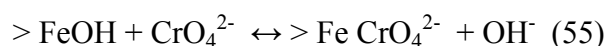
titrácie (acidity) medzi dvomi pK hodnotami povrchovej konštanty acidity. V uvádzanom prípade by to bolo (54):

$$\text{pH}_{\text{znc}} = \frac{1}{2}(7,29 + 8,93) = 8,11 \quad (54)$$

Tento termodynamický model pre acido-bázickú chémiu Fe-minerálnych povrchov môže byť rozšírený aj na mnohé iné anorganické (íly, oxidy Mn, oxidy Al, SiO₂) a niekedy aj organické látky (Stumm, Morgan 1996).

Analogicky s protónmi, na povrch minerálov sa môžu prostredníctvom povrchových komplexov viazať aj ióny iných kovov. Dobrým príkladom je tvorba komplexov chrómu ako Cr³⁺ a CrO₄²⁻ (Barwart 1997, Dzombak, Morel 1990). Tento príklad je aktuálny aj pre banské prostredie, kde sa Cr môže viazať na Fe-okrové fázy. Z prepočtov vyplynulo, že s rastúcim pH sa Cr³⁺ viaže na povrch silnejšia. Toto obecné platí pre všetky katióny kovov. Obecná platnosť sa dá vysvetliť tým, že katióny kovov súperia o adsorpčné miesta na povrchu s protónmi. Pri nízkom pH je aktivita protónov v roztoku vysoká a posúva reakcie v smere aktívnej desorpcie kovov z povrchu do roztoku. Čiže obecné, ako rastie kyslosť (klesá pH) kovy sú sorbované v menšej miere. Podobne ako to bolo uvedené pri rozpustnosti minerálov - hydroxidov a oxidov kovov, klesajúce pH je spojené so vzrastajúcou rozpustnosťou a mobilitou kovov.

Opačný trend vidíme pri absorpcii aniónu – napr. chromátu. Ako pH vzrastá, miera sorpcie klesá.



Reakcia (55) ukazuje, že chromát „súťaží“ o povrchové miesta s OH⁻ iónom. Ako pH vzrastá, vysoká aktivita hydroxylových iónov v roztoku „odsúva“ (odtláča) chromátové anióny od povrchu a prednostne sú adsorbované OH⁻. Takže pH závislosť adsorpcie katiónov aj aniónov je zapríčinená relatívnou silou adsorpcie protónov a hydroxylových iónov v porovnaní so silou kovov. Rozhodujúca zmena pri adsorpcii Cr ako katiónu a ako aniónu sa prejaví v pH rozsahu pod a nad hodnotou prvej pK pre deprotonizáciu povrchu hydroxidu kovu (pK₁ = 7,29 rovnica 44). Toto umožňuje, aby boli výpočty zjednodušené zanedbaním > FeOH a > FeO⁻ v rovnovážnej rovnici pre povrchové miesta použité pre Cr³⁺, ale aj pre chromátovú adsorpciu. Tieto princípy je možné uplatniť aj pre iné kovy, katióny aj anióny kovov. Môžu sa zohľadniť všetky možné miesta (špecie), vhodné na sorpciu, ale výpočet sa stane veľmi zložitý. Potom je potrebné využívať špeciálne modelovacie „geochemické programy-kódy“ alebo napríklad Appelo, Postma (1993). Rovnica (56) znázorňuje sorpčnú rovnováhu pre kov Me²⁺:

$$[>\text{FeOMe}^+] = K_{\text{Me}}K_1S_{\text{TMeT}} / K_{\text{Me}}K_1T_{\text{S}} + K_1[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 \quad (56).$$

Z rovnice (56) boli vypočítané log K_{Me} ako závislosť na pH - Pb²⁺: - 2,64, Zn²⁺: - 6,30, Cd²⁺: - 6,82, Cu²⁺: - 4,40, Ni²⁺: - 6,92, Co²⁺: - 7,75.

Neochota iónov Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ silnejšie sa adsorbovať v slabo kyslých podmienkach (pH 5-7) sa prejavuje ťažkosťami pri ich odstraňovaní z bankských výtokov. Ťažkosťi nekončia ani v neutrálnych a alkalických podmienkach, pretože tieto kovy tvoria stabilné a rozpustné komplexné zlúčeniny s karbonátmi (ZnCO_{3(aq)}), ktoré sa spájajú s hydroxidovými povrchmi cez kovový ión. Tvorba týchto komplexov skôr udržuje kov v roztoku, ako by podporovala jeho prechod do pevnej fázy, zabraňuje immobilizácii na minerálnom povrchu.

Napriek komplikovanosti, ktorá vyplynula z toho, že boli brané do úvahy rôzne (možné rozpustené a adrobované) špecie kovov, potvrdzuje sa úloha pH ako hlavnej premennej pri určovaní mobility a bioprístupnosti kovov v tomto type reakcií. Trend z adsorpčných reakcií kovov jasne indikuje, že rastúce pH bude viesť k odstraňovaniu kovov z výtokov do pevných fáz, zatiaľ čo klesajúce pH bude udržiavať kovy v roztoku. Okrem toho pokles pH bude spôsobovať remobilizáciu predtým adsorbovaných kovov z povrchov hydroxidov železa, ktoré boli uložené v drenážnych kanáloch a na dne tokov, do ktorých bankské vody ústia.

2. CHARAKTERISTIKA LOŽISKA A ENVIRONMENTÁLNE RIZIKÁ OPUSTENÉHO LOŽISKA

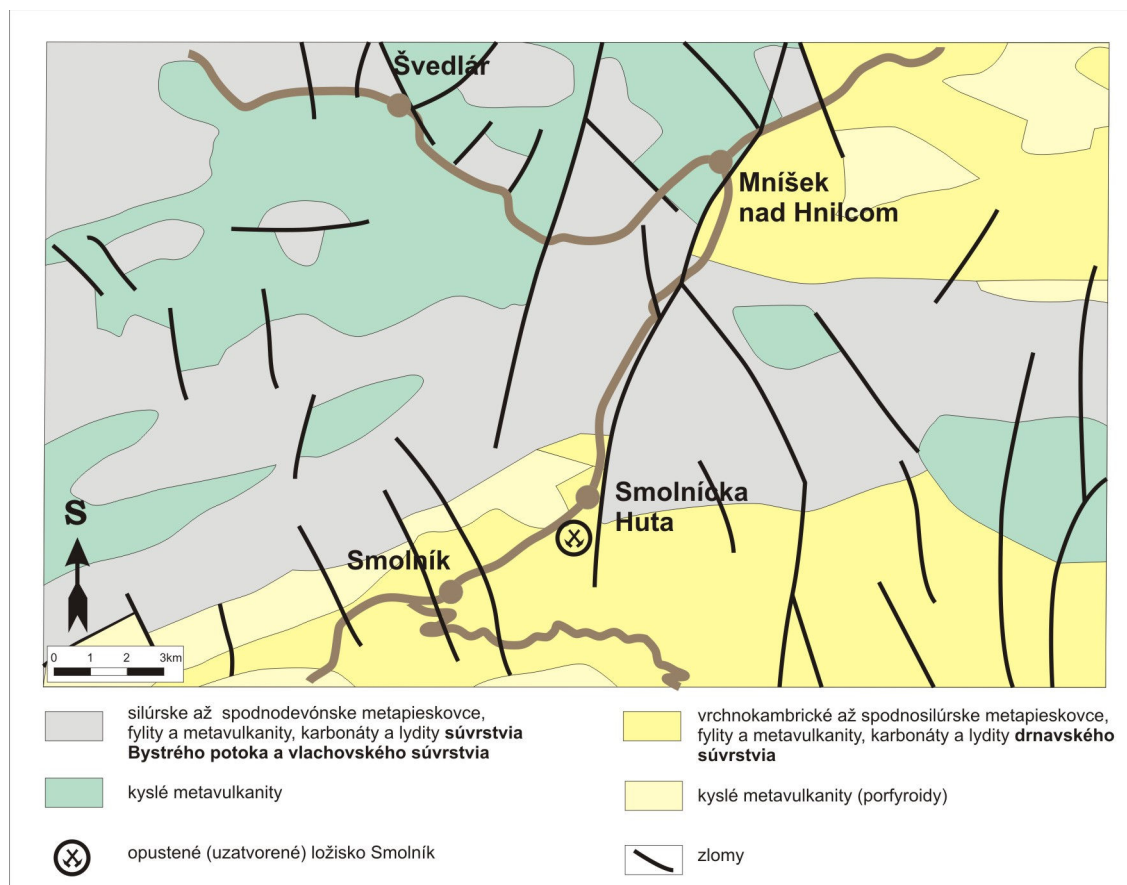
2.1. Ložisko Smolník

Ložisko Cu-Fe rúd Smolník leží v južnej časti Slovenského Rudohoria medzi Smolníckou Hutou a Smolníkom (obr.1). Ložisko bolo ťažené približne 700 rokov a bolo podrobne preskúmané a zdokumentované. Zo začiatku bola ťažba zameraná na Cu, Ag, Au a Fe rudy z bohatej oxidačnej zóny blízko povrchu. K rozvoju baníctva ale aj oblasti prispel príchod „nemeckých“ osadníkov v druhej polovici 13 storočia. Kráľ Karol Róbert roku 1327 povýšil Smolník na slobodné kráľovské mesto. Od stredoveku do polovice 19 storočia patril Smolník k významným ložiskám Cu v Európe. Smolnícke ložisko navštívili a skúmali významní geológovia, ale aj baníci a hutníci, počínajúc Agrikolom (v 17. storočí), cez D. Štúra (okolo 1869), alebo Smirnova v 1946-48. Od 60-tych rokov 19. storočia sa ťažil už iba pyrit a iba v malej miere sa získavala meď. Ťažba prebiehala až do roku 1990 a ložisko bolo vyťažené do hĺbky 360 m. Od roku 1326 do roku 1990 sa vyťažilo okolo 19 Mt rudy, z ktorej sa získalo okolo 150 kt medi. Na Smolníku sa po celú dobu získavala meď aj tzv. cementáciou z banskej vody. Pri uzatváraní ložiska sa v ložisku nachádzalo ešte približne 6 Mt pyritovej rudy (Bartalský 1993, Grecula 1995, Jančula et al. 1990). Tieto, ale aj ďalšie zaujímavé údaje o ložisku, geológii, histórii ťažby a celkovom vývoji regiónu sa nachádzajú v publikácii, ktorá vyšla v roku 1993 „Smolník – mesto Cu baní“, kedy sa história ložiska definitívne uzavrela.

2.2. Geologicko ložisková charakteristika územia

Smolnícke pyritové a chalkopyritové ložisko (obr.1) sa nachádza v gelnickej skupine južného gemerika, ktoré je súčasťou kryštalickej zóny vnútorných Západných Karpát (gelnica terán – GT, Vozárová 1993, Vozárová in Ebner et al., 2008). Gelnická skupina predstavuje hrubú spodnopaleozoickú flyšovú sekveciu, ktorá obsahuje produkty kyslého až intermediálneho vulkanizmu. Tektonicky je prekrytá nedatovaným štóskym súvrstvom, flyšoidným súvrstvom s rytmičným striedaním sa metapieškovcov a metapelitov. Mikropaleontologické a zirkónové

(klasické U/Pb a neskôr SHRIMP) datovania poskytli široký diapazón veku gelnickej skupiny - kambricko-ordovický a spodnosilúrsky pre vulkanoklastické a proterozoický vek pre detritický zirkón. Nízky tlakový metamorfizmus vo fázi zelených bridlíc a deformácie sa udiali ešte predtým ako boli sekvencie prekryté kontinentálnymi sedimentami počas vrchného (ghzelian-asselian) karbónu. Pre sedimenty je charakteristické tiež polystupňové tektonické prepracovanie počas alpínskeho cyklu (Grecula 1984, Lexa et al. 2003, Vozárová, Ivanička 1993, Vozárová in Ebner et al. 2008).



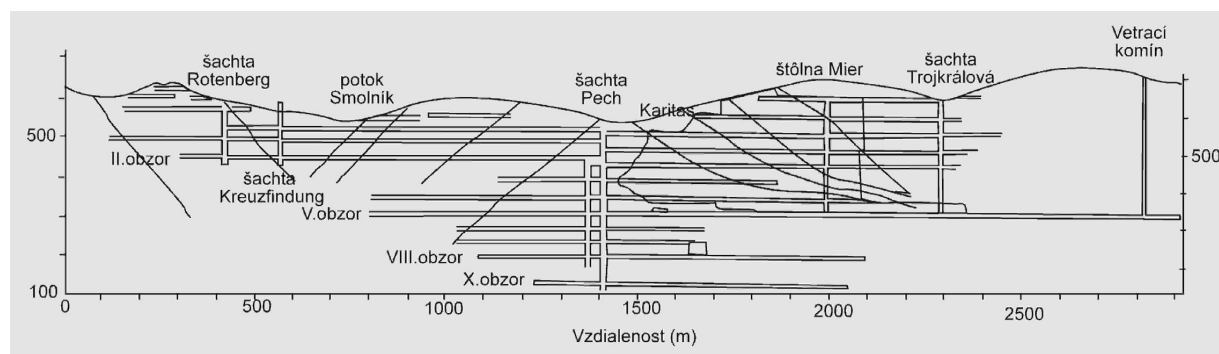
Obr. 1. Geologická mapa okolia ložiska Smolník (Lexa a kol. 2004, upravené)

Gelnickej skupiny tvorí podstatnú časť paleozoika Slovenského rudohoria. Vlachovské súvrstvie je najstarším známym litostratigrafickým horizontom a nachádza sa hlavne v západnej časti Spiško-gemerského Rudohoria. Stredný stratigrafický horizont gelnickej skupiny reprezentuje súvrstvie Bieleho potoka, ktoré vystupuje v súvislom páse Z-V smeru v šírke 2-5 km. Drnavské súvrstvie, najvyššia časť gelnickej formácie, vystupuje v širokom páse v južnej časti územia a najlepšie odokrytie a profily sú opísané v línii Drnava – Smolník – Medzev (obr. 1). Východne od Smolníckeho zlomového systému je vyvinutá v severnej časti gemerika, kde sa stýka s rakoveckou skupinou (rakovecký terán). Spodná časť súvrstvia je tvorená

pieskovcovými metalitofáciami. V oblasti Smolníka sú opísané ostré prechody hrubých a jemnozrnejších kremencov, čo poukazuje na zmeny v prínosoch materiálu. Mohutné (niekoľko sto metrov hrubé) telesá vulkanoklastík dokumentujú veľký rozsah najmä kyslého vulkanizmu počas sedimentácie. V menšej miere sú zastúpené bázičkejšie diferenciáty (meta-bazaltovými). Vrchná časť je tvorená subflyšoidnými sedimentmi drobno laminovaných fylitov. S nimi vystupujú polohy lydítov a kryštalickejších vápencov. Najvyššia časť je tvorená zelenkastými metakvarcítmi a kremennými fylitmi (Vozárová, Ivanička 1993).

Názory na genézu ložiska sa dosť menili (Grecula 1972, 1982, Grecula et al. 1995, Ilavský 1960, 1968, 1973, Ilavský et al. 1981). Nakoniec prevládol názor o primárne syngenetickom, stratiformnom exhalčno-sedimentárnom vzniku, súvisiacim so submarínnym bázičným ofiolitovým vulkanizmom typu gabra, gabrodioritu a ich tufov so spilito-keratofýrovou formáciou staršieho paleozoika (Chovan in Koděra a kol. 1990).

Zrudnenie na ložisku Smolník sa vyznačovalo stálosťou zloženia v horizontálnom smere. (obr. 2). Vo vertikálnom smere je zrudnenie premenlivé. Rozloženie sulfidických minerálov je nepravidelné, lokálne tvoria bohaté akumulácie. Vlastné stratiformné ložisko malo charakter masívnych lavicovitých a šošovkovitých telies hrubých do 40 m, nachádzajúcich sa v prostredí bázičských tufov a tufítov. Celková dĺžka zrudnenia je 11 km. Hrúbka rudonosného horizontu



Obr. 2. Rozfáranosť ložiska Smolník (Bartalský 1993)

bola až 150 – 200 m v centrálnej časti ložiska s postupným laterárnym vykliňovaním a pribúdaním epigenetickej žilnej mineralizácie. Dĺžka polôh kolíše od niekoľkých desiatok metrov až do kilometrov. Polohy sú často prerušené priečnymi poruchami. Napriek tomu bolo možné odlišiť osem až desať vrstevných telies, ktoré sa vykliňovali do strán. Celý horninový komplex s ložiskom bol metamorfovaný, ale primárna vrstevnatosť v rudných telesách je sledovateľná prostredníctvom striedajúcich sa chloritických fylitov, metapsamitov, lydítov a dolomitov.

2.3. Mineralogické a geochemické charakteristiky ložiska

Výskyt minerálov alebo geochemická zonálnosť ložiska je odvodená od reakcií horúcich (cca 300°C Radvanec, Bartalský 1988) rudonosných fluid, s morskou vodou a s okolitými sedimentmi (silikátových, karbonátových) na moskom dne. V závislosti od prenikania fluid do strán sa vytvárali centrálna a viac okrajové zóny. Vonkajšia zóna bola lokalizovaná na desiatom obvode a centrálna zóna na piatom obvode, kde sa nachádzali aj hlavné zásoby rudy (obr. 2). V centrálnej zóne sa nachádzali liate pyritové telesá a viac k okraju potom rôzne viac rozptýlené až vtrúsené ložiska viazané najmä na chloritické bridlice, ktoré vznikli z diabázových pyroklastík. Najbližšie k miestam výlevov fluid v sprosnom rudonosnom horizonte (gemerika) sú masívne rudy, ktoré sú indikované geochemickou aureolou Cu-Ag-As ±Pb± Zn. Smerom od centra sa vytvorila prechodná zóna s viac z rozptýleným zrudnením. Pre smolnicke ložisko bola charakterizovaná geochemicky ako Zn± Sn, pretože Pb mineralizácia tu nebola výraznejšie vyvinutá (Radvanec, Grecula 1985). Najďalej od výlevov fluid sa vytvoril pyrit a pyrotínové zrudnenie vo forme rozptýlených - vtrúsených rúd a geochemicky je táto externá zóna indikovaná Sn - Ba ± Rb aureolou. Rb je viazané na rutil, ktorý spolu s anatasom a ilmentiom kryštalizujú v prechodných zónach. Najexternejšie časti vplyvu fluid indikujú polohy čiernych, červených a zelených jaspilitov a hematitových kvarcitov, typických aj pre sulfidické stratiformné ložiská v gemeriku.

Vývoj mineralizácie sa stanovil na základe analýzy štruktúrno – textúrnych znakov. Centrálnu časť rudných telies tvoria masívne pyritové rudy s chalkopyritom (niekedy galenitom a sfaleritom), ktoré sa v rámci rudonosného (do hĺby) obzoru menia na pyritové s markazitom, pyritové s pyrotínom, pyritové s chalkopyritom, tetradritom, galenitom a sfaleritom a pyritové s glaukodontom. V horizontálnom smere prechádzajú masívne pyritové rudy do pyritových s chalkopyritom galenitom a sfaleritom do zóny chudobných vtrúseninových pyritových rúd na okrajoch. Primárne rudy počas metamorfózy rekryštalizovali, neskôr remobilizovali a vznikli žily, ktoré pretínajú primárnu sulfidickú mineralizáciu. Počas hypergénneho štádia vznikla bohatá oxidačná zóna (gossan). Bola nezvyčajne mohutná a siahali až do hĺbky 100 m a obsahovala mimoriadne pestrú asociáciu minerálov (Chovan in Koděra a kol. 1990). V oxidačnej zóne, ktorá bola vyťažená najskôr, bol zistený chalkozín, covellín, rýdza meď, rýdza striebro, rýdza síra, arzén, limonit, goethit, malachit, azurit, melanterit, chalkantit, halotrichit, jarosit, copiapit, coquimbit, voltait, feropaladit, romboklas, epsomit, goslarit, kuprit, erytrín, sadrovec, szomolnokit, kuprojarosit, kieserit, skorodit, zinkit, aktinolit, claudetit, hexahydrit, chryzokol, leukoxén, lepidokrokit, metavoltín a romanèchit (podľa Ilavský et al. 1981, Grecula

1995). Podľa Bartalského (1993) bolo opísaných na Smolníku celkom 55 primárnych a 34 sekundárnych minerálov.

Chemické analýzy rudy – pyritu zo Smolníka sú známe už zo 17. až 19. storočia (Bartalský 1994). Analyzované boli jednotlivé kyzové šošovky a ostatné typy rúd, alebo časti ložiska. V minulosti ťažené rudy obsahovali 8 až 47 % S, 7 až 47 % Fe, do 0,55 % As, 0,06 % Sb, 0,2 až 4 % Cu, do 0,33 % Pb, do 0,37 % Zn, do 0,03 % Bi a 8g/t Ag. Masívne pyritové šošovky (opisované 3 až 8 telies - pňov) obsahovali napríklad 42 až 51 % S, 35 až 44 % Fe až 12 % Cu, ale inde bol obsah Cu menej ako 1 %. Najbohatšie Cu rudy ojedinele až s 10 % obsahom Cu, sa nachádzali v impregnačných zónach, v hniezdach masívnych rúd, vo vrstevnatých žilách a žilníkoch (napr. Rothenberg), ktoré boli často paralelné s pyritovými šošovkami. Menej bohaté typy rúd (páskované, vtrúsené, glimy, grocyny) mali 5-20 % S.

Pri environmentálnom posudzovaní sa môžeme opierať aj o špecializované geochemické práce s početnými analýzami mikroprvkov, ktoré vznikli v druhej polovici 20. storočia (Babčan et al. 1962, Cambel, Jarkovský 1969, 1974, Babčan, Ilavský 1966, Ilavský et al. 1981 a i.). V horizontálnom smere centrálnej časti ložiska nie je žiadna výrazná premenlivosť stopových prvkov a to ani v počte rudných minerálov (Babčan et al. 1962, Babčan, Ilavský 1966). Rozdiely možno postrehnúť len na veľké kilometrové vzdialenosti, a tak možno podľa mineralogického a geochemického charakteru hovoriť o východnej, strednej a západnej časti smolnickeho rudného poľa (Ilavský et al. 1981). Podrobný výskum obsahu stopových prvkov v sulfidických mineráloch podľa hlbinných obzorov, (čo predstavuje vertikálny prierez ložiskom od najvyšších častí - Ignác štôlna, cez obzor Karitas štôlne, 1. až 5. hlbinný obzor až po vrty G35 a G44) ukázal, že z hľadiska ložiska a jeho homogenity (úprava rudy, využitie) boli ekonomicky najvýznamnejšie obsahy stopových prvkov v pyritoch (Ilavský et al. 1981). Distribúcia stopových prvkov v ďalších mineráloch - pyrotín, chalkopyrit, ferodolomit, tetradrit, sfalerit, galenit vzhľadom na ich menšie množstvo na ložisku oproti pyritu, sú menej významné.

Z geochemických hodnotení vyplynulo, že obsah Cu v pyritoch smerom do hĺbky postupne klesá z 980 g.l⁻¹ na obzore Ignác štôlne, Karitas 630 g.l⁻¹ až na 150 g.l⁻¹ vo vrte G44. Najvyšší obsah Mn v pyritoch bol v najvyššom obzore ložiska Smolník (Ignác štôlna - 330 g.l⁻¹). Na obzore Karitas štôlne je iba 140 g.l⁻¹ Mn, ale na prvom hlbinnom obzore stúpa opäť na 315 g.l⁻¹ a opäť smerom do hĺbky klesá na až na 40 g.l⁻¹ vo vrte G44. Obsahy Pb sú v najvyššom obzore 1030 g.l⁻¹, Karitas 430 g.l⁻¹, 1. hlbinný obzor 1030 g.l⁻¹ a postupne do hĺbky obsah Pb klesá.

Podobný trend majú aj obsahy Bi 475 g.l⁻¹ v najvyššom obzore, Karitas 95 g.l⁻¹, 1. hlbinný obzor 350 g.l⁻¹ a 10 g.l⁻¹ v 5. obzore. Mo bol zistený len v dvoch najvrchnejších obzoroch kde sa viazal na sulfidy, ktoré boli najrozšírenejšie vo vrchných častiach ložiska. Najvyššie obsahy Sn v pyritoch sú na obzore Karitas štôlne 98 g.l⁻¹ a smerom do hĺbky klesajú na 11 g.l⁻¹ v 5. obzore. Obsah Ag sa postupne do hĺbky znižuje obsah - Ignác 220 g.l⁻¹, Karitas 65 g.l⁻¹, 1. hlbinný obzor 230 g.l⁻¹, 5. hlbinný obzor 15 g.l⁻¹. Selén smerom do hĺbky postupne klesá (Ignác štôlna 270 g.l⁻¹- hlbšie 19 g.l⁻¹). Aj obsahy V, Sb, Zn smerom do hĺbky klesajú. Obsah As sa smerom do hĺbky zvyšuje z 0,3 % na 0,42 %. Obsahy Ti sa smerom do hĺbky zvyšujú zo 190 až na 520 g.l⁻¹. Najnižší obsah Co je v najvyššom obzore 54 g.l⁻¹ a najvyšší na prvom hlbinnom obzore 270 g.l⁻¹. Ďalej smerom do hĺbky je stabilný okolo 300 g.l⁻¹. Obsahy Ni smerom do hĺbky stúpajú.

Celkové tendencie znižovania obsahu prvkov v pyritoch smerom do hĺbky ložiska má Cu, Pb, Mn, Zn, Ni, Sn, Se, Ag, Bi, kým zvyšovanie obsahu smerom do hĺbky vykazuje As, Ni, Co, Ti, (Ilavský et al. 1981).

Záver o dominancii pyritu a prvkov v ňom obsiahnutých je dobrým nepriamym indikátorom zastúpenia prvkov pri environmentálnom hodnotení potenciálnych rizík mobilizácie prvkov, osobitne skupiny ťažkých kovov a As. Významné sa môžu ukázať aj informácie o prvkoch a ich distribúcii v celkovo menej zastúpených mineráloch ako pyrit (pyrotín, galenit, sfalerit, príp. chalkopyrit), ktoré sa však nachádzali nerovnomerne, v niektorej ťaženej časti ložiska. Tak je teoreticky možné vyčleniť prvky, ktoré sú typické pre stratiformné (primárne - Cu, As,) rudy, pre žilné (Pb, Zn) alebo epigeneticky mobilizovanej a oxidačnej zóny. Takýmto prvkom môže byť As, Se, Sn, prípadne aj Ba. Napríklad distribúcia Se v mineráloch smolníckeho ložiska ukazuje, že najvyššie obsahy Se boli v galenite (440 - 1160 g.l⁻¹) a v sfalerite (198 - 940 g.l⁻¹), menej v chalkopyrite (50 - 512 g.l⁻¹) a arzenopyrite (70 g.l⁻¹) a najmenej v pyrite (41 g.l⁻¹). Avšak praktické využitie týchto poznatkov je komplikovanejšie, ako sa to na prvý pohľad javí.

2.4. Rudné zásoby a vyťažené objemy

O rudných zásobách sa začalo písať v druhej polovici 19. storočia, keď ložisko odkúpila od štátu súkromná spoločnosť „Pyrit“ a potrebovala zdôvodniť dlhodobejšie investície do ložiska. Množstvo vyťaženej pyritovej rudy od roku 1870 do roku 1917 sa odhadovalo na 1,67 mil. ton

pyritu a zvyšné zásoby sa odhadovali ešte na 2,5 mil. ton pyritu. Farkaš v roku 1917 (Bartalský 1993) odhadoval zostávajúce zásoby na viac ako 10 mil. ton. Wick v roku 1923 (in Bartalský 1993) odhadoval, že za uplynulých 600 rokov sa (od 1326) v Smolníku vyťažilo 12 mil. ton Cu-rudy s obsahom 10 % Cu, čo spolu predstavovalo 1,4 mil. ton čistej medi. V starých podsádzkach odhadoval ešte 6000 ton medi a ďalšie zásoby na rôznych obzoroch, spolu 14 200 ton medi. Taktiež vypočítal, že zo smolníckych baní ročne odteká 57,6 ton medi a vyráta, že z cementačnej vody za 600 rokov sa získalo približne 20 000 t medi. Výpočty Wicka sa dotýkali najmä kvalitnej pyritovo-chalkopyritovej rudy z ložiska. Boli robené aj výpočty alebo odhady na menej kvalitné rudy (glimy) s obsahom Cu len 0,6-0,4 %, ale len pre niektoré časti ložiska. Posúdenie zostávajúcich zásob na základe hlbokého vrtu G-35 (805 m) urobil Ilavský, Matkulčík (1977). Prognózne zásoby sa počítali pre rudu s obsahom 8-12 % S a 0,3 % Cu pri minimálnej hrúbke zrudnenia 2 m. Bolo stanovených asi 10 mil. ton rudy od úrovne VIII obzoru (obr. 2). Osobitne boli v 60-80 rokoch 20. storočia robené výpočty zásob pre okrajové časti ložiska (napr. Rothenbegr), ktoré sa hodnotili veľmi optimisticky, pretože overovacími prieskumnými prácami sa tieto zásoby nepotvrdili. Likvidačný výpočet zásob spracovaný v roku 1990 (Jančura et al., 1990) konštatuje, že na obzore V, východne od šachty Pých je 4,2 mil. ton rudných zásob s priemerným obsahom Cu 0,68 % a 5,56 % S.

V centrálnej časti ložiska bolo odhadnuté, že sa nachádzalo 25 mil ton rudy a bolo vyťažených 18 mil ton, nevyťažených zostalo asi 6,2 mil. ton, kategorizovaných ako prognózne. Menej jasná je predstava o vyťaženej medi. Spôsob výpočtov sa menil a ani odhady z posledného obdobia, kedy sa ťažili chudobné rudy najmä cementačným spôsobom, sa vlastne neukázali reálnymi, pretože z vypočítaných zásob sa získavala sotva polovica Cu.

2.5. Uzatváranie bani a ekologická havária na potoku Smolník

Pravdepodobnosť tvorby kyslých bankských vôd na ložisku ako je Smolník je takmer 100 %. Proces oxidácie, rozpúšťania a obohacovania bankských vôd kovmi, najmä Cu bol na smolníckom ložisku známy už z historických dôb a ako už bolo uvedené, bol využívaný na získavanie medi tzv. cementáciou. Celé storočia, až do 80. rokov 20. storočia, sa prispôbovali bankské priestory, haldy a tok vôd tomu, aby vytekajúca bankská voda obsahovala čo možno najvyššie koncentrácie medi. Zvýšenú mieru vylúhovania Cu z pyritu (v podstate oxidáciu a rozpúšťanie pyritu) zabezpečoval vzdušný kyslík a voda z povrchu, zrejme aj za

spoluúčasti viacerých baktérií. Pravdepodobnosť vylúhovania medi zo sulfidov sa zvyšovala rozširovaním plochy/objemu hlušiny alebo chudobnej rudy (polievanie hald, budovanie kanálov na rozvádzanie vody do bankských priestorov, a pod.) cez ktorú voda mohla pretekať. Takto získaná cementačná voda sa privádzala do nádrží s kovovým šrotom, na ktorom sa vyzrážali vrstvy čistej (redukovanej) medi, ktorá sa ďalej hutnícky spracovávala. Dobové zdroje uvádzajú, že povrchová voda sa do čerstvých odvalov privádzala 2 až 6 dní a to striedavo. Kyselina sírová najrýchlejšie vznikala v horúcich letných dňoch. V daždivom počasí pri dusnej atmosfére prebiehalo vylúhovanie tak intenzívne, že na odvaloch bolo cítiť ostrý kyslý zápach. Na množstvo a zloženie cementačnej vody malo vplyv aj ročné obdobie, teplota ovzdušia, zrážkové pomery, poloha odvalu z hľadiska prúdenia vetra a iné faktory. Na to aby vznikla cementačná voda, bol potrebný vzduch, teplo, vlhkosť. Pri oxidačnom procese pyritových častí ložiska vznikalo toľko tepla, že na miestach mimo priebežného prirodzeného vetrania dosahovala teplota bankského ovzdušia až 50 °C. To zase umožňovalo tvorbu sulfátov vyparovaním sa cementačnej vody, ktoré bolo miestami tak prudké, že nové bankské „predky“ sa v priebehu 24 hod. pokryli ich vrstvou (išlo najmä o sírany Fe, Cu a i.). Pokusy s biochemickým lúhovaním Cu z rudy neboli veľmi úspešné a najlepšie sa osvedčila cementačná technológia s redukciou železom (Bartalanský 1993).

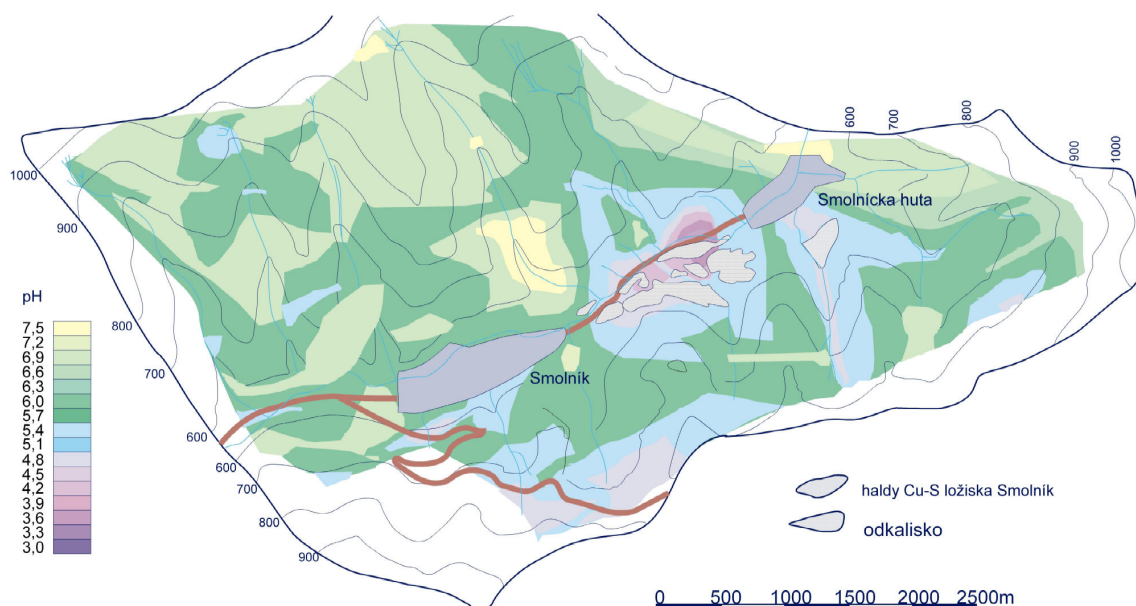
Environmentálny aspekt tohto procesu sa začal cielene sledovať až po ukončení ťažby a po likvidácii bane po roku 1995 (Jaško et al. 1996, Lintnerová 1996, Lintnerová et al. 1999). Koncom 80-tych rokov 20. storočia bolo rozhodnuté, že baňa bude zlikvidovaná. 15.12.1990 sa začalo so zatápaním bankských priestorov. Po ukončení ťažby a čerpania bankských vôd z bane nastalo zlepšenie kvality vôd v potoku Smolník a ani obsahy kovov neprekračovali limity platné pre povrchové vody. Potok sa aj biologicky oživil a bol zarybnený. Zatápanie ložiska bolo ukončené v máji 1994 a 9.6.1994 sa objavili v brehu potoku v okolí šachty Pech prvé priesaky ložiskových vôd (Jaško et al., 1996). V dôsledku permanentných priesakov silne kyslej vody do potoka sa výrazne zhoršila kvalita vody v potoku a stav sa klasifikoval ako ekologická havária na toku (Jaško et al. 1996, Šucha et al. 1996, Lintnerová 1996). V potoku došlo k úhynu rýb a celkovej devastácii ekosystémov, čo pretrváva viac menej dodnes.

Hore uvedený citát dobre ilustruje jednak prejavy oxidácie sulfidov (zápach, teplo), ale aj prečo sa po zaplavení bane začali objavovať priesaky. Baňa vlastne bola prispôbovaná k využívaniu banskej vody na získavanie Cu. Do odvalov, starých zakládok a opustených diel sa cielene privádzala čerstvá povrchová voda, ktorá sa spolu so vzdušným kyslíkom podieľala na oxidácii pyritu. Sprievodným javom tvorby a vytekania kyslých bankských vôd na povrch bola

aj tvorba okrových zrazenín. Vznikajúce oxyhydroxidy a oxyhydroxisírany železa sa akumulovali okolo miest presakovania alebo vytekania na povrch v blízkosti bane, ale aj v celej dĺžke potoka až po sútok potoka Smolník s Hnilcom.

V rámci štúdie, ktorá mala zhodnotiť vplyv opustenej bane na potok Smolné bolo urobené aj detailnejšie zhodnotenie hydrogeologických podmienok širšieho okolia ložiska (Jaško et al 1996) Na obr. 3 vidíme v geomorfologickom modeli zobrazenie pH povrchových vôd územia a vplyv presakujúcej banskej vody do koryta potoka Smolník .

Schéma tiež názorne ukazuje najväčšie akumulácie banských odpadov (haldy a odkalisko) na povrchu v areáli ložiska. Po stáročiach banskej činnosti na Smolníku je prevažná časť územia morfológicky zmenená, čím sa vytvárajú vhodné podmienky na prechod povrchových vôd do banských priestorov, kde výrazne menia svoje zloženie kontaktom s rudou. Značne sa odlišovali aj od podzemných vôd celej smolníckej oblasti, ktoré vykazujú prirodzený nižší stupeň pH: 5 - 6 a v priemere sú nízko až stredne mineralizované (od 100 do 500 mg.l⁻¹) (Rapant et al. 1996).



Obr. 3. Lokalizácia ložiska Smolník v geomorfologickom modeli a zobrazenie pH povrchových vôd (Jaško et al.1996, upravené)

Voda z opustenej bane predstavuje doposiaľ hlavný zdroj kontaminácie vody v potoku Smolník. Vplyv bane a kontamináciu viditeľne indikuje hnedé sfarbenie dna a koryta toku a zakalenie vody, a preto už na prvý pohľad tok pôsobí ako znečistený a ani privalové vody v jarých mesiacoch nedokážu nánosy odniesť. Vplyv je dobre viditeľný aj v Hnilci, pretože najmä na strane prítoku potoka v smere toku sa usadzujú hnedé sedimenty v dĺžke niekoľkých kilometrov. To len ukazuje, že do potoka sú stále prinášané čerstvé banské vody a zrazeniny sa tvoria permanentne (Šoltés 2007, Lintnerová et al. 2006, 2008).

2.6. Environmentálne riziká banských odpadov opusteného ložiska Smolník

Z objemu vyťažených rúd, ktorý sme uviedli v charakteristike ložiska môžeme len približne usudzovať, aký objem materiálu (hlušiny) sa asi nachádza na povrchu v okolí ložiska (Jančula 1994). Na mapovanie, ale aj sledovanie rizík takýchto objektov tvorených odpadmi sa čoraz častejšie používajú metodiky diaľkového prieskumu Zeme. Aj na ložisku Smolník a v jeho okolí boli urobené modelové zobrazenia rozloženia banských odpadov a ich potenciálnych rizík v rámci kooperácie MŽP SR a Environmentál Institute JRC EC, ako súčasť environmentálnych štúdií krajín vstupujúcich do EU (Vijdea et al. 2004) Výsledky boli prezentované v rámci nášho projektu ESF na workshope (www.banskeodpady.sk).

Ďalej uvedieme len opisy niektorých (akumulácií) odpadov, ktoré sme priamo skúmali, a ktoré by mali zároveň ilustrovať rôznorodosť rizík a možností ich hodnotenia.

2.6.1. Úprava surovín a odkalisko

Odkalisko sa nachádza pri Smolníckej Hute a bolo vytvorené zahradením údolia. Jeho ustupujúca stupňovitá hrádza je 80 m vysoká. V odkalisku sa nachádza približne 3 mil. ton materiálu hlavne zo smolníckej flotačnej úpravne, kde sa získaval pyritový a medený koncentrát. Chemický priemysel strácal záujem o pyritový koncentrát a medený koncentrát sa stal hlavným produktom (Hock, Kellner in Bartalský 1993). Na flotáciu boli používané rôzne technologické látky. Nakoniec sa technológia získavania najmä medeného koncentráту ustálila a ako zberač sa používal etylxantogenát draselný a polyetyllénglykol ako penič flotačného kalu. Pri nízkych obsahoch Cu sa ako depresor používal kyanid draselný. Úlohu aktivátora

chalkopyritových zŕn plnila modrá skalica a na úpravu pH sa používalo vápno. Týmto spôsobom sa podarilo získať Cu aj z veľmi chudobných rúd. V závere ťažby sa Cu získavala z rudy s obsahom 0,18 % Cu. Výroba medeného koncentrátu sa skončila v decembri 1989. Kal z flotačnej úpravne, spolu stechnologickými látkami, bol odvádzaný potrubím na odkalisko, kde dochádzalo k jeho postupnému sušeniu.

Na odkalisku sa nachádza jemný piesok až prach tvorený najmä chloritmi, svetlou sludou (sericit, muskovit) a kremeňom, ako aj zvyškovým pyritom (Ilavský, Bajaník 1981). Odkalisko po ukončení prevádzky bolo postupne zrekultivované. Najskôr boli zalesnené stuňovité svahy a nakoniec povrch. Vrchná plocha bola zakrytá vrstvou organického dreveného materiálu a zalesnená borovicami (1998-1999). Drenážne vody vytekajúce z odkaliska sú slabo kyslé až neutrálne a majú zvýšené obsahy Fe, Cu, Mn, As a tiež sulfátov. Potenciálne rizikový je najmä obsah As, ktorého obsah v pyritoch narastal v hlbších/neskôr ťažených častiach smolníckeho ložiska a spracovával sa flotáciou. Môžeme však len hádať, aký podiel As sa dostal na odkalisko v posledných rokoch ťažby. V Smolníckej Hute, v okolí bývalej úpravne sa nachádzajú menšie množstvá kalov v lokálnych depresiách, napríklad pri potoku a sú zakrývané rôznym prevažne komunálnym odpadom a odpadom z ťažby dreva, ktoré môžu byť tiež (potenciálnym) zdrojom znečistenia vôd.

Po ukončení ťažby a prevádzky odkaliska podnik „Želba“ získala výnimku na vypúšťanie vôd so zvýšeným obsahom Fe a rozpustených látok (KU ŽP Košice v1998: mg.l^{-1} Fe 7, Cu 0,1, Zn 1,6, Pb 0,4 a mg.l^{-1}), čo umožnilo vypúšťať vodu do potoka Smolník bez jej čistenia (meranie boli robené len v prvých rokoch, kedy bol vybudovaný hydrometrovací prepad na meranie prietoku vody pod odkaliskom, ale to už nie je funkčné). Voda z odkaliska vteká do potoka cca 1 km pod opustenou baňou. Veľký podiel Fe sa vyzerá v kanáloch odkaliska, čiastočne sa akumuluje v sedimentačných nádržiach pod odkaliskom. Odtiaľ boli sedimenty vyberané a ukladané v okolí, kde sa sušia. Tieto okrové zrazeniny majú vysoký obsah As, ale všeobecne v normálnych povrchových podmienkach ide o málo rozpustné zlúčeniny As.

2.6.2. Banské haldy a troskové haldy a antropogénne pôdy

Po stáročnej banskej činnosti sa nachádza v širokom okolí Smolníka veľké množstvo banských hald a iných odpadov. Podľa zloženia a veku by ich bolo možné formálne, ale aj z hľadiska fyzikálnej a chemickej stability rozdeliť na historické haldy, na haldy, ktoré vznikli pred menej

ako 100 rokmi a pred menej ako 50 rokmi. Môžu byť rozdelené aj inak, napríklad podľa objemu (historické – najmenšie). Je zrejmé, že v oboch prípadoch rôzne ovplyvňujú prostredie. Ako už bolo spomenuté, presnejšie údaje o množstve a zložení hald na povrchu nie sú k dispozícii a určitú predstavu si môžeme urobiť len z množstva vyťažených rúd, alebo z rôznych hodnotení starých hald, ako potenciálneho zdroja Cu. Napr. Fojt (1953) spracoval petrografické a mineralogické zloženie Smolníckych hald a rozdelil haldový materiál podľa horninového zloženia. Autor uvádza, že v haldách prevládajú kremeno-chloritické bridlice a jemnozrnné horniny sivozelenej farby so zreteľnou bridličnatosťou. Obsahujú kremenné žilky s malým množstvom rudných minerálov (chalkopyrit, pyrit, sfalerit a galenit) a limonitom na puklinách. Celá hornina je nepravidelne impregnovaná malým množstvom pyritu, ktorý tvorí aj idiomorfne zrná. Zriedkavejšie sú kremenné žilky s menším množstvom živca a akcesorickým drobným apatitom. Ak je bridlica postihnutá silnejšou metamorfózou, prejavuje sa to pri zvetrávaní vybielením a väčšou rozpadavosťou. V týchto horninách sú kremenné žilky hrubšie a hornina je viac zrudnená: pyrit, arzenopyrit, chalkopyrit, covellín, galenit, sfalerit. Aj tu je najviac zastúpený pyrit. Ďalej sú v haldách prítomné kvarcity šedo bielej farby, sú zreteľne bridličnaté s makroskopicky pozorovateľnými zrnami kremeňa a sericitu. Rudné komponenty prenikajúce po plochách bridličnatosti sú tvorené prevažne pyritom, lokálne koncentrovaným chalkopyritom a sporadicky sfaleritom.

Staré haldy, ktoré sa nachádzajú v okolí bývalej bane a boli klasifikované ako nebilančné z hľadiska obsahu najmä Cu, sú z hľadiska environmentálneho rizikovým faktorom najmä vzhľadom na celkový obsah sulfidov, najmä však pyritu. Mnohé z nich sú v exponovanom postavení – na svahu alebo tvoria svah s „rizikovým“ uhlom sklonu (okolo 45 a viac stupňov) a sú teda nestabilné - napríklad svah nad bývalou úpravňou nad potokom, v okolí úpravne, pri šachte Rothenberg a pod. V okolí bane sú známe aj rôzne jamy, prepadliská a zavalené, zasypané alebo zamurované opustené banské diela. Haldy alebo časť z nich boli z rôznych dôvodov mechanicky narušené a niekedy aj premiestnené (pravdepodobne zemina na úpravu terénu), čo výrazne ovplyvnilo ich eróziu a zvetrávanie, alebo fyzikálnu a chemickú nestabilitu.

Pri našom štúdiu hald sme sa zamerali na výskum sekundárnych minerálov na haldách z okolia bývalého závodu, kde boli zdokumentované v rámci dobového overovania zásob. Grafická dokumentácia z priestoru banského závodu tvorí solídny základ pre posúdenie rozsahu hald a na nich vzniknutých antropogénnych pôd a posúdenia procesov v nich, najmä mobility vybraných prvkov, osobitne Cu a As. Haldy sú aj vhodným objektom pre identifikáciu

kontaminácií z rôzneho obdobia a určenie ich relatívnych rizík v rámci študovaného územia a výskytu rôznych geochemických anomálií.

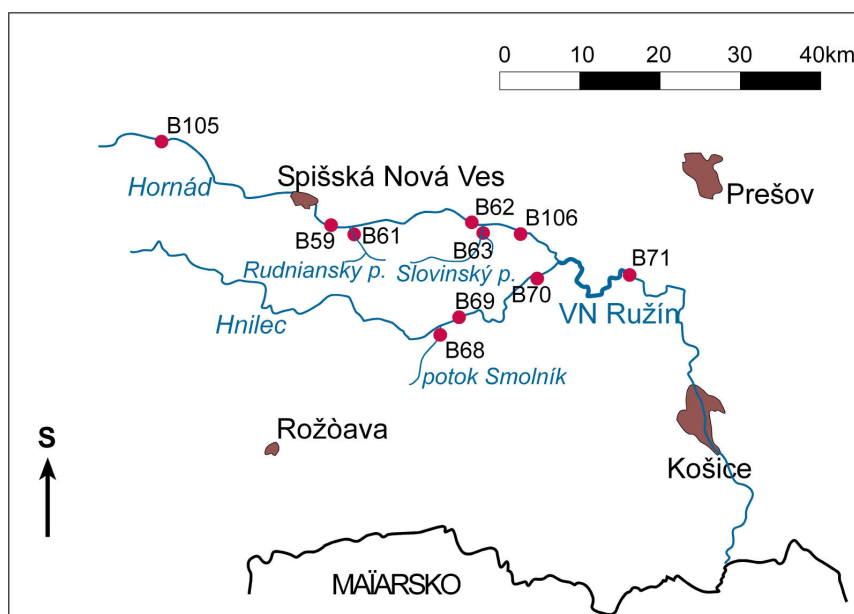
V dvore bývalého závodu neďaleko od šachty Péch sa nachádzala halda pyritového koncentrátu. Pyritový koncentrát sa prestal v chemickom priemysle využívať v roku 1976, kedy sa zastavil aj odber koncentrátu zo Smolníka. Do roku 1983 však pokračovala jeho výroba a koncentrát sa bez sušenia haldoval v nádeji, že sa nájde odberateľ. Výroba pyritového koncentrátu sa obnovila v roku 1986 a pokračovala bez väčšieho úspechu s predajom do roku 1988 (Bartalský et al. 1993). V roku 1995 bol zvyšok haldy ešte stále na dvore. Miesto, kde bola halda, bolo neskôr upravené a rekultivované. Je to vhodná modelová plocha na sledovanie a posúdenie tvorby antropogénnych pôd, najmä sledovanie vývoja (poklesu) acidifikácie a mobilizácie prvkov a iných procesov.

V širšom areáli ložiska, alebo v doline medzi Smolníkom, Smolníckou Hutou a Mníškom n. Hnilcom sa nachádzajú rôzne metalurgické trosky, čo je bežný jav aj v iných oblastiach spišsko-gemerského regiónu. Plocha študovanej troskovej haldy je približne 200 x 50 m. Môžu ale nemusia súvisieť s ložiskom, pretože troska z hút sa využívala na spevňovanie ciest – napr. trať pod bývalou železnicou je tiež vysypaná troskou. Študovaná troska sa nachádza severovýchodne od Smolníka pri Smolníckej Hute v údolí potoka Smolník (pri monitorovacích bodoch SM8) a zasahuje aj do jeho koryta (Banášová et al. 2003, Šoltés et al. 2003, Šoltés 2007). Urobili sme chemické analýzy a mineralogické analýzy, aby sme posúdili možnosť ich mobilizácie kovov pri zvetrávaní. Aj v pôdach tvoriacich sa na troske sú zvýšené obsahy kovov, čo sa to prejavuje aj v obsahu kovov v rastlinách. (Šoltés, Lintnerová 2003, Šoltés et al. 2003).

3. BANSKÉ VODY A KVALITA VODY V POTOKU SMOLNÍK

3.1. Vlastnosti povrchových a banských vôd v období rokov 1995 až 2000

Predpokladalo sa, že po ukončení ťažby a úplnom zaplavení bane sa voda nebude dostávať na povrch, ale zostane v podzemí a efektívne uzatvorí prístup vzdušného kyslíka a čerstvej vody do podzemia k nevyťaženej rude. Tento predpoklad sa nesplnil. Banská voda začala presakovať do potoka pozdĺž areálu bývalého závodu a v okolí šachty Péch a pomerne rýchlo úplne zmenila vlastnosti vody v potoku Smolník, čo spoľahlivo zachytili aj výsledky analýz vôd odoberaných v pravidelných mesačných intervaloch z dolného toku potoka Smolník a rieky Hnilca v rámci monitorovania povrchových vôd SHMÚ (obr. 4, tab.1). Tento súbor tvoria vybrané údaje z obdobia 1985 až 2000 a boli nám poskytnuté počas riešenia projektu v roku 2002 (Rojkovič et al. 2003). V schéme je pre lepšiu prehľadnosť vybraných desať bodov, ktoré SHMÚ v tejto oblasti monitoruje, a ktoré môžu zachytiť zmeny v kvalite vody spôsobené vplyvom banskej činnosti, hlavne vplyv ložísk Smolník, ale aj Rudňany a Slovinky (obr. 4)

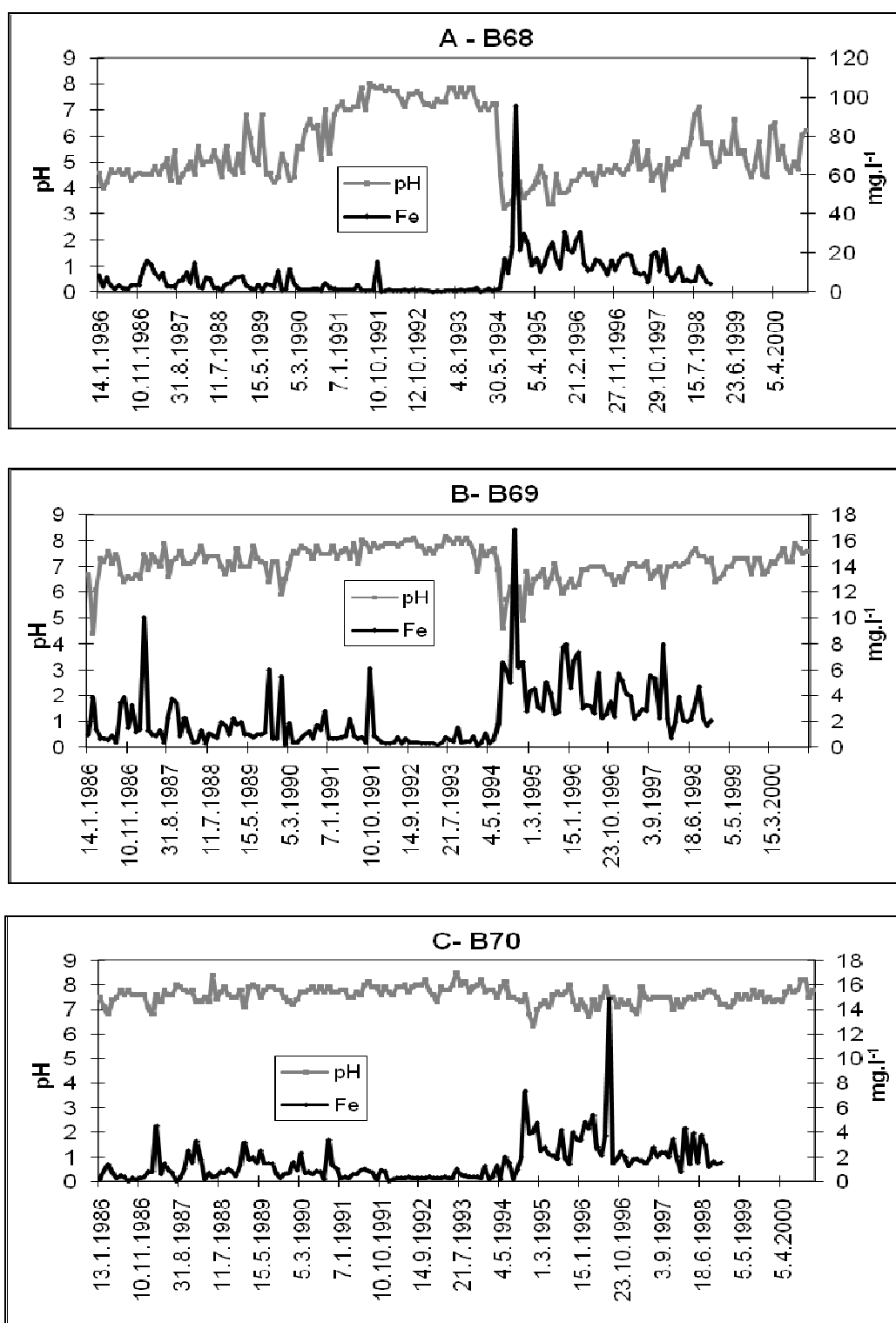


Obr. 4. Monitorovacie body SHMÚ na povrchových tokoch v okolí študovanej lokality, ktoré sme použili pri porovnávaní kvality vody. Najbližšie k opustenému ložisku Smolník je monitorovací bod B-68, ktorý sa nachádza na potoku Smolník pred sútokom s Hnilcom

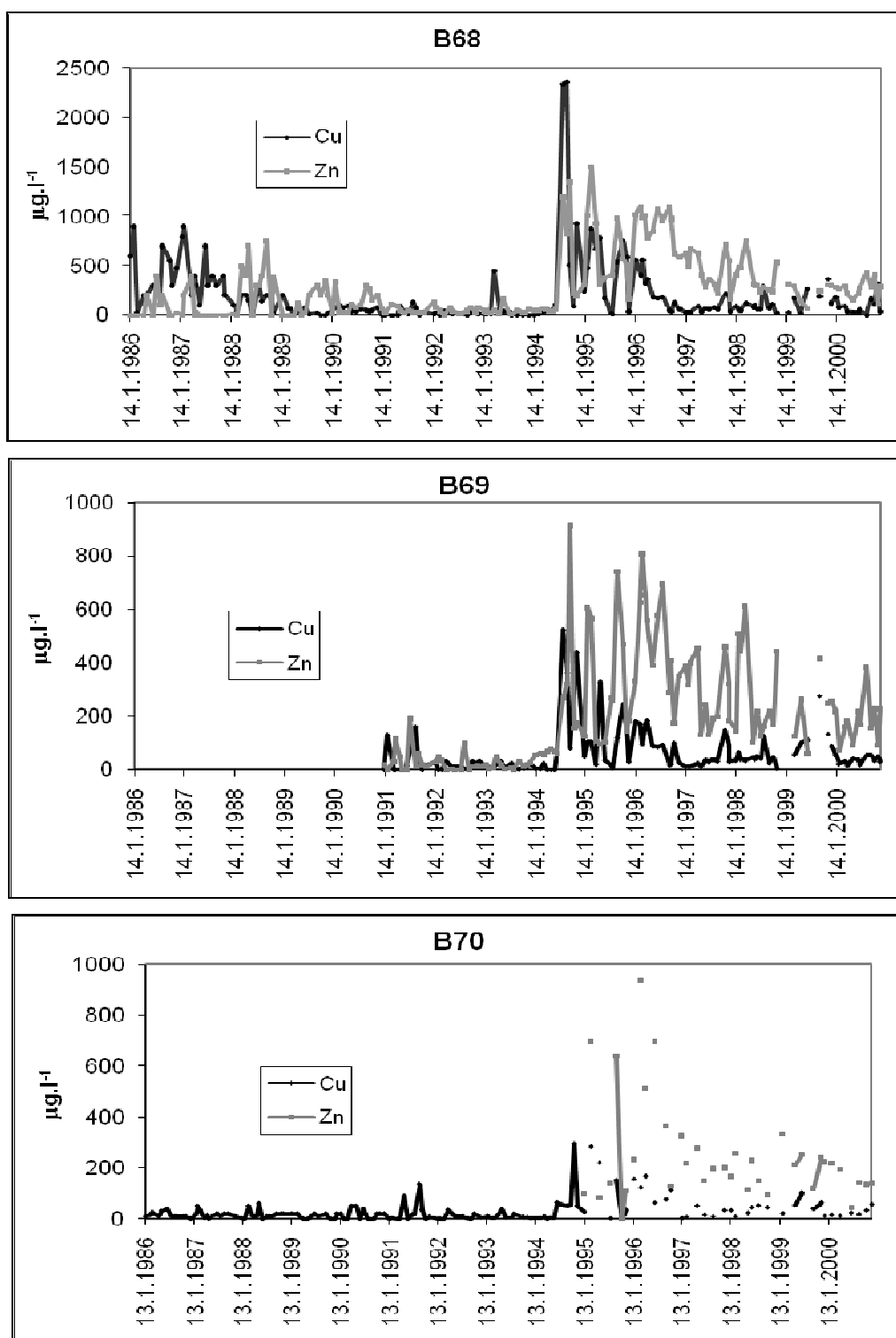
Ako vidno z tabuľky a grafov (tab. 1, obr. 5, 6) pomocou údajov z monitorovacích bodov na Smolníku a Hnilci je možno dokumentovať kvalitu vody v potoku ešte počas ťažby a po ukončení ťažby na ložisku. Bod B68 je umiestnený v potoku Smolník asi 300 m od ústia do Hnilca a baňa sa nachádza viac ako 10 km od tohto miesta. Krivka ukazuje, že v rokoch 1990-1991, kedy sa prestalo v bani ťažiť a zároveň čerpať a vypúšťať kyslé banské vody do potoka, sa postupne kvalita vody zlepšila a zvýšilo sa aj pH vody. V roku 1994 došlo k úplnému naplneniu bane vodou, ktorá začala presakovať a pretekať do potoka (Jaško et al. 1996). Z grafu vidíme, že v tomto období významne pokleslo pH vody v potoku (obr.5). V tomto mieste boli vo vode dokumentované zvýšené obsahy Fe, Zn a Cu (tab.1, obr. 5, 6). Roky 1994 až 1998 môžeme označiť ako mimoriadne nepriaznivé pre potok, ale celkovo porovnateľné s rokmi počas ťažby v bani. To iste platí pre úsek rieky pod obcou Mníšek nad Hnilcom. Bod B69 je umiestnený v Hnilci za obcou Mníšek nad Hnilcom, teda za sútokom s potokom

Tab. 1. Analýza vôd na monitorovacom bode B68 vo vybratých obdobiach z meraní SHMÚ (B68 =SM9, Šoltés 2007).

Dátum	pH	T. vody °C	Fe _{celk.} mg.l ⁻¹	Mn mg.l ⁻¹	Cl ⁻ mg.l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg.l ⁻¹	Cd μg.l ⁻¹	Pb μg.l ⁻¹	Cu μg.l ⁻¹	Zn μg.l ⁻¹	Al μg.l ⁻¹
4.3.1986	4,2	0	7,5	6,3	6,5	196	-	-	30	0	-
2.2.1987	4,5	0	14,2	9	7	161,2	-	-	900	200	-
8.7.1987	4,3	18,6	3	3,8	6	199	-	-	700	0	-
13.6.1988	5,4	15,2	2,4	3	5	130	-	-	0	0	-
5.6.1989	6,8	13	0,6	0,6	31	71,8	-	-	10	0	-
26.10.1989	4,4	10,5	10,8	8,6	8	123	-	-	0	200	-
17.9.1990	5,1	12	0,72	1,3	48,2	123	-	-	50	300	-
9.10.1990	7	9,5	4,8	0,5	31,4	67,4	-	-	40	270	-
7.1.1991	7,1	0	1,1	0,3	7	78,9	-	-	0	70	-
10.10.1991	7,8	7	15,4	2,8	6	75,5	-	-	0	30	-
2.3.1992	7,7	0	0,8	0,05	7,5	92,6	5	21	0	45	-
13.9.1993	7,8	13	1,1	0,33	14,6	40,8	2,1	5	2	53,1	-
12.1.1994	7,3	1	2,21	0,04	11,9	34,6	2,5	10,5	3	50	-
20.6.1994	4,5	14	2,4	0,2	6	50,4	3,8	4,1	111	57	-
10.8.1994	3,2	15	17,2	6,33	105,8	450,4	14,6	81,1	2340	1200	-
27.10.1994	3,8	7	95,6	3,3	5	290	5,2	21	91,8	213	-
3.5.1995	4,8	5	10,85	1,25	81,1	260	2,9	40	786,5	311	-
15.1.1996	4,3	0	20,6	2,8	84,6	280	1	4,2	563	1023	-
30.9.1996	4,7	8	8,98	0,91	36,6	88	3,9	17,2	44,1	974,2	-
14.4.1997	5	0	18,9	2,09	48,1	186,2	1,3	6,9	89,3	620	-
29.11.1997	3,9	3	21,9	3,7	98,6	350	2,8	1	42,6	161,1	-
20.5.1998	5,5	10	5,94	0,49	6,5	65,8	0,31	-	85,4	313,7	2920
23.6.1999	6,6	8	-	-	4	47,2	1,36	11,9	263,6	68,2	-
24.8.2000	4,6	15	-	-	4	86	2,79	20,2	2,9	425	1197
27.11.2000	6,2	3	-	-	5,5	121	0,32	6,8	36,6	289,6	796,7



Obr. 5. Porovnanie obsahov Fe a pH vo vode potoka Smolník a Hnilca. A - V B68, pred sútokom. B - V B69, za sútokom. C - V B70, pred nádržou Ružín, v období 1986 až 2000 podľa údajov SHMÚ (Rojkovič et al. 2003)



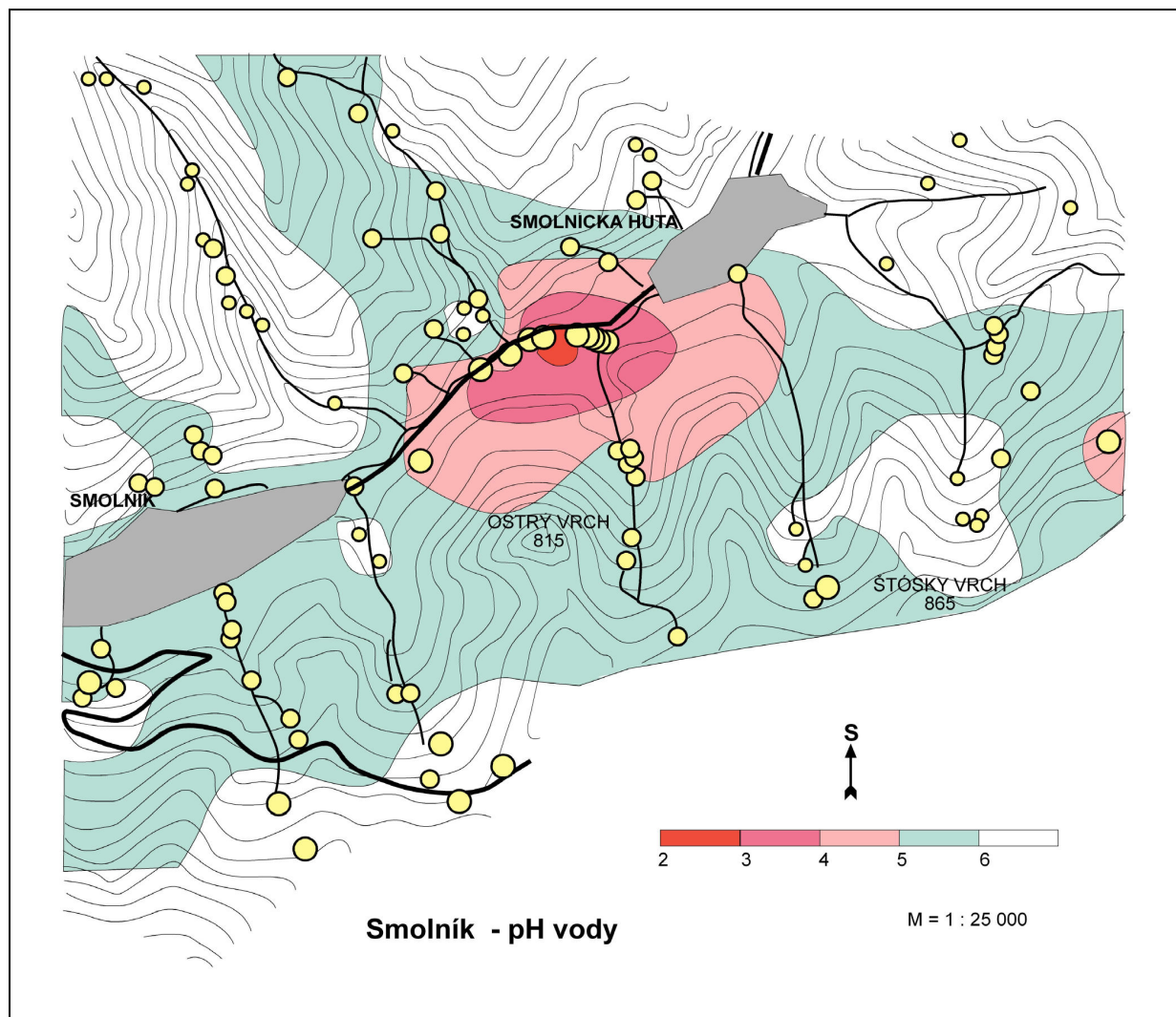
Obr. 6. Porovnanie obsahu Cu a Zn (mg.l^{-1}) vo vode potoka Smolník a Hnilca. A - V B68, pred sútokom. B - V B69, za sútokom. C - V B70, pred nádržou Ružín, v období 1986 až 2000 podľa údajov SHMU (Rojkovič et al. 2003)

Smolník a bod B70 reprezentuje prítok Hnilca do vodného diela Ružín. Aj v týchto monitorovacích bodoch možno identifikovať vplyv zaplavenej bane vo zvýšenej kyslosti (najmä bod B69) a zvýšených obsahov kovov vo vode v kritickom časovom úseku (obidva body).

Priesaky vody zo zatopenej bane mali priamy dopad na vodu v potoku (tab. 2, obr. 7). Schéma vznikla z údajov priložených v správe Jaško a kol. (1996) a ďalších meraní, ktoré sme získali v rámci projektu „Komplexný model environmentálnych účinkov ťažby rudných nerastných surovín v typových oblastiach Slovenskej republiky“ (Šucha et al. 1996). Okrem Smolníka sme sa zaoberali aj inými lokalitami (Šucha et al., 1997, Trtíková 1999, Trtíková et al. 1999, Šottník 1997) a v rámci spolupráce a hydrogeológmi bola diskutovaná problematika banských vôd (Cicmanová 2001, Cicmanová et al. 1999). Tento projekt bol finančne podporený MŽP SR len jeden rok, ale bol významný pre ďalšie smerovanie v riešení problematiky rizikových faktorov opustených banských diel.

Tab. 2. Zloženie banských vôd v šachte Pech v rokoch 1994-1996 (Jaško et al.1996, 1998, Šoltés 2007, TDS = suma katiónov a aniónov)

	Pech (1994)		šachta Pech - 1996			Pech	
	povrch	povrch	105 m	215 m	235 m	1998	
pH		3,43	3,85	3,91	3,78	3,89	2,85
TDS	mg.l	-	17 108	41 441	46 269	46 165	5 556
Al	mg.l	1250	583	1382,4	1755	1620	146,8
Fe _{cel}	mg.l	-	1583	3400	4158	4068	436,9
Fe ²⁺	mg.l	1070	-	-	-	-	-
Mn	mg.l	141	146,8	353,7	388	374	37,24
Ca ²⁺	mg.l	166,8	230,5	427,2	424,2	419,2	181,4
Mg ²⁺	mg.l	8,53	1511	4278	4920	4963	524,3
Na ⁺	mg.l	8,3	5,79	13,79	8,96	8,11	2,79
K ⁺	mg.l	1,3	1,34	4,94	2,03	2,4	1,41
Cl ⁻	mg.l	12,41	5,32	23,05	14,18	19,5	2,7
NO ₃ ⁻	mg.l	-	1,51	4,84	7,27	4,24	<2,5
SO ₄ ²⁻	mg.l	4170,34	12 189	31 395	34 383	34 523	4 122
HCO ₃ ⁻	mg.l	-	3,05	3,05	3,05	3,05	0
Zn	mg.l	100	61,65	128,3	182,4	166,8	18,69
Pb	mg.l	-	0,02		0,012		0,053
Ag	mg.l	-	0,01	0,016	0,016	0,016	0,006
As	mg.l	-	0,33	0,027	0,115	0,035	0,079
Sb	mg.l	-	0,003	0,001	0,001	-	<1
V	mg.l	-	0,027	0,038	0,036	0,037	0,015
Cd	mg.l	-	0,029	-	0,009	0,003	0,012
Cr	mg.l	-	0,011	0,026	0,016	0,069	0,009
Cu	mg.l	89,98	10,58	0,122	0,154	0,137	3,85
Sr	mg.l	-	0,32	1,03	0,69	0,68	0,19



Obr. 7. Distribúcia pH vôd v okolí ložiska Smolník a vplyv banskej vody na pH vody v potoku Smolník v období v roku 1995 (Jaško et al. 1996, Šucha et al. 1996)

V správe Jaško a kol. (1996) boli preukázané hlavné príčiny ekologickej havárie na potoku Smolník a navrhované nápravné opatrenia v areáli bývalého závodu a v jeho okolí. Na základe existujúcej literatúry, dokumentácie, poznatkov z bane ale najmä z výskumov a nových meraní bolo jednoznačne konštatované, že poškodenie (vôd a celej ekológie) potoka pochádza z priesakov zo zaplavenej bane, čiastočne z okolitých hald a odkaliska. Celé územie je pokryté banskými haldami, na ktorých bol vybudovaný závod a voda bola odvádzaná drenážami do potoka (obr.3). Okrem zrážkových vôd (presakujúce cez priepustné haldy, ale aj cez staré banské diela a pod.) a odkanalizovaných vôd z okolia vtekalo do podzemia aj pomerne veľké množstvo vody cez dno potoka Smolník v blízkosti šachty Rothenberg (obr. 2). Tento jav, ktorý spôsoboval stále problémy pri ťažbe, bol overený z terénnych pozorovaní, hydrometrovania toku a čiastočne aj z geofyzikálnych meraní v okolí šachty Pech (Bartalský 1993, Jaško et al. 1996). Veľká rozfáranosť ložiska (veľa voľných priestorov, vysoká

priepustnosť, nasýtenie hornín a pod.), náhle zmeny v podzemí po zaplavení a s tým spojené alebo súvisiace faktory (technické prvky v bane a pod.) spôsobili, že krátko po zaplavení bane dochádzalo k silnému prúdeniu v podzemí a vytlačaniu kyslých vôd z hĺbky na povrch. Dokumentuje to zloženie vody, vysoké obsahy síranov a rozpustených kovov (Fe, Cu, Zn, Mn) pochádzajúcich z rudy. Prvky zo silikátov (Mg, Al, K a i.) jednoznačne poukazovali nielen na zvetrávanie/oxidáciu pyritu a tvorbu kyslých vôd, ale aj dlhodobé pôsobenie bankských vôd s nízkym pH na horniny a výstup vôd z hĺbky bane, resp. šachty. Osobitne významné sa ukázali vysoké obsahy Al vo vodách, ktoré sa predtým v povrchových vodách ani nezvykli sledovať (tab.1, 2). Na základe porovnania s literárnymi údajmi sme predpokladali, že práve zvýšené obsahy Al v kyslých bankských vodách a následne v potoku boli príčinou úhynu rýb (Lintnerová et al. 1999).

Na základe výsledkov z uvádzanej správy Jaško a kol., (1996) boli navrhnuté niektoré technické opatrenia alebo úpravy terénu, ktoré mali obmedziť výstup kyslej banskej vody z bane, a tak znížiť priamy ekologický dopad na povodie potoka Smolník. Išlo najmä o zasypanie šachty Pech a vybudovanie podpovrchovej horizontálnej drenáže, ktorá odvádza vodu z bývalej šachty a jej okolia, zo starých hald v areáli bývalého závodu. (obr. 8).



Obr. 8. A - Priesaky kyslej vody do potoka Smolník, rok 1995 (Šucha et al. 1996). B - Vyústenie novej drenáže (SM2), stav v roku 2007

V našich prácach ju označujeme ako nová drenáž, alebo ako bod SM2. Vyúsťuje v brehu potoka pod horizontálnou štôľňou Karitas, ktorá bola čiastočne zasypaná a s ktorou nie je prepojená a ani ju neodvodňuje. Niekedy z Karitasu preteká v tomto mieste voda po povrchu. Toto je jediné miesto, kde je stále možné sledovať výtok banskej vody z podzemia pred vtečením do potoka Smolník (obr. 8). V rámci rekultivácie tam bola vybudovaná aj hydrometrovacía nádrž s prepacom s dobrým prístupom po pohodlných železných schodíkoch so zábradlím, ktoré však „zmizlo“ v krátkom období (nestihli sme ani zdokumentovať). Miesto je v dosť žalostnom stave nielen v dôsledku slabšej údržby, ale aj dôsledku korozívneho účinku vody („rozožraté“ potrubie, betón, strmý svah – sypanie hliny a kamenia a pod.).

Ako hlavné opatrenie bolo vybudované tiež betónové dno potoka pri šachte Rothenberg (obr. 9), ktoré bráni priesaku povrchovej vody do podzemia, najmä cez strop horizontálnej štôľne Karitas, ktorá vedie plytko pod povrchom (obr. 2). Nahradilo pôvodné drevom spevnené dno potoka (Jaško et al., 1996, Bartalský 1993). Bol tiež opravený a dobudovaný systém kanálov (obr. 10), ktoré odvádzajú povrchové vody z priestorov nad bývalým ťažobným poľom a od najväčších hald do potoka (obr. 10). Ďalej po odstránení pyritového koncentrátu bola rekultivovaná menšia časť dvora. Nakoniec, po likvidácii všetkých budov bývalého závodu bol viac menej upravený areál bývalej bane, ktorý sa tak dá využívať na rôzne komerčné účely. Bohužiaľ, v areáli nezostalo nič, čo by pripomínalo dlhú banícku históriu. Na druhej strane, likvidácia budov a úprava terénu bola významná, pretože sa tu začali hromadiť rôzne odpady neznámeho pôvodu z celého okolia. V areáli úpravne a cementácie je prevádzkovaná píla. V tomto areáli, blízko zvyškov betónových nádrží na cementáciu bol realizovaný aj pilotný projekt pasívneho čistenia banskej vody v období (1998 - 1999), o ktorom sa zmienime neskôr (Šottník 2000, Šottník, Šucha 2001). Terén bol čiastočne v rôznom období upravovaný, niekedy aj dosť nevhodne, pretože rozhrnutím zeminy, došlo k zúženiu koryta potoka (2006-2007). Tento spôsob úpravy môže viesť k podomieľaniu strmých svahov hald na protiľahlej strane a k iným problémom. V období 1996-1999 bola ukončená aj rekultivácia odkaliska pri Smolníckej Huti, ktoré bolo prekryté odpadom z dreva (piliny, štiepky z píl v okolí, ale najmä z pily pri Mníšku nad Hnilcom) a zalesnená najmä borovicami a menej listnatými stromami (jasan, breza).



A

B

Obr. 9: A „Betónové koryto“ v potoku pri šachte Rothenberg bráni pretekaniu vody do podzemia (stav rok 1999). B – Pohľad na koniec vybetónovaného úseku potoka (2007)



A

B

Obr. 10. Drenážne jarky z betónových blokov vybudované v rámci likvidácie bane a rekultivácie v okolí bývalého ložiska. A - V blízkosti križovatky k bytovkám nad baňou - K 1. B - Popri ceste nad bývalým závozom smerom k hlavnej ceste

Tieto zásahy zmiernili dopady, ale nemohli odstrániť príčinu tvorby kyslých banských vôd. Tvorba a výstup acidifikovanej vody s rozpustenými kovmi a inými prvkami sa na povrch a do potoka Smolník nezastavili, ale sa zmenil objem vody a rozsah priesakov pozdĺž potoka. Toto bolo dokumentované čiastočne už v druhej štúdii, ktorá bola robená krátko po ekologickej havárii (Jaško et al. 1998), kde sú uvedené výseky zo sledovania kvality vody v potoku v cca ročnom období (tab. 2), údaje z merania zo šachty Péch, pred alebo aj počas jej zasýpania, údaje o výdatnosti novej drenáže a jej kvalite a mikrobiálnej aktivite.

Vo vzorkách vôd bola tiež potvrdená prítomnosť baktérií rodu *Thiobacillus ferrooxidans*, a to aj vo vodách z väčších hĺbok (Kušnierová in Jaško a kol. 1998). Všeobecne sa predpokladá, že k bakteriálnej oxidácii pyritu dochádzalo najmä v horninách nenasýtených, alebo čiastočne

nasýtených vodou, pretože ide o aeróbne baktérie. K hĺbke alebo k podmienkam prežitia baktérií sa nedalo jednoznačnejšie vyjadriť, keďže prístup do bane po zaplavení nebol možný a krátko po odbere vody s baktériami z likvidovanej šachty Pech vyrazila voda. Explozívny charakter a preplynenie vody (CO₂ - zrejme uvoľnenie nahromadených plynov z podzemia z hornín a z dutín po závaloch, zmien teploty a i.) signalizovalo, že v podzemí dochádza asi k veľkým zmenám a pohybu vôd. Prietok vody po sprevádzkovaní novej drenáže bol až 30 l/s, neskôr sa znížil na 10 l/s (Jaško et al. 1998).

Tvorba acidifikovaných banských vôd na tomto type ložiska je dlhotrvajúci proces bez výhľadu na nejaké rýchle alebo úplné (samovoľné) zastavenie. Je potrebné počítať len s postupnou a pomalou zmenou kvality vody, ktorá vystupuje z podzemia (nová drenáž). Ako už bolo spomenuté, v rámci pilotného projektu bola overovaná účinnosť tzv. pasívneho systému čistenia banskej vody, ktorá vyteká z novej drenáže (Šottník 2000, Šottník, Šucha 2001). Zavedenie a údržba takéhoto systému by pravdepodobne mohla eliminovať jeden významný zdroj AMD, ale systém nebol dostatočne dlho a teda aj spoľahlivo overený.

3.2. Hodnotenie zmien vlastností banských a povrchových vôd (2002 až 2004)

Druhou komplexnejšou etapou hodnotenia vplyvov opusteného ložiska, najmä vytekajúcej vody z podzemia na povodie potoka Smolník, bol výskumný projekt „Fyzikálno-chemická charakteristika banských odpadov na Slovensku a ich vplyv na životné prostredie“ realizovaný v rokoch 2002-2004“ (Rojkovič et al. 2003b, obr. 11). Hlavné odbery vody a iných vzoriek sme robili od júna 2002 do júla 2003. Na tento výskum potom nadviazala aj doktorandská práca (Šoltés 2007) a projekt ESF „Zvyšovanie kvality odbornej prípravy v oblasti environmentálneho rizika odpadov ťažobného priemyslu“, v rámci ktorého sme pokračovali v štúdiu územia až do roku 2007 (www.banskeodpady.sk). Výsledky boli publikované v rokoch 2003 až 2008 v niekoľkých prácach (Lintnerová et al. 2003a, 2003b, 2006, 2008, Šottník et al. 2003, 2007, Šoltés 2007, Šoltés et. al. 2003, 2006). Úlohou uvedeného výskumného projektu bolo aj zhodnotiť stav po približne 10 ročnom období po ukončení banskej činnosti, resp. cca 8 rokov po ekologickej havárii na potoku Smolník. V rámci projektu sme sa po prvýkrát pokúsili zhodnotiť aj vplyv tvorby suspenzií na transport kontaminantov v povodí a posúdiť vplyv rekultivačných a iných nápravných opatrení, ktoré boli v oblasti realizované v období



Obr. 11. Kolektív riešiteľov projektu pre JRC v roku 2002 (zľava: A. Lintnerová-diplomantka, P. Šottník, V. Banášová, I. Rojkovič, O. Lintnerová a S. Šoltés)

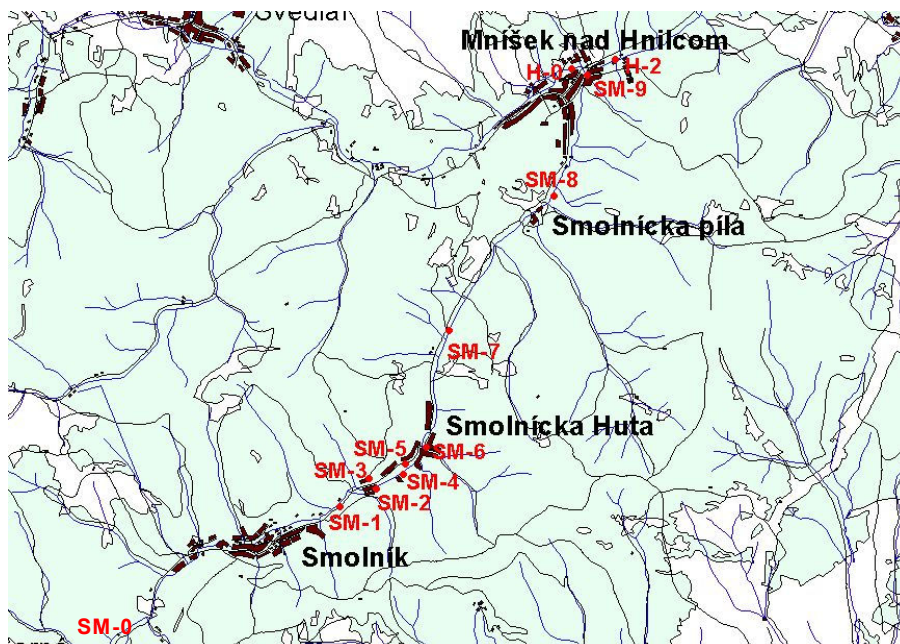
približne 1996-1999 (zasypanie bane, úprava drenáží, nová drenáž-SM2, úprav na povrchu v areáli závodu, rekultivácia dvora a pod.). Aj pri tomto projekte sme spolupracovali s V. Jaškom a pracoviskom GUDŠ v Spišskej Novej Vsi (Dr. S. Cicmanová, využívanie služieb chemických laboratórií), ktorí sa podieľali na prvej správe (Jaško et al 1996). Vyhodnotením vplyvu kontaminovaného prostredia na rastliny sa zaoberala V. Banášová, z Botanického ústavu SAV, ako členka kolektívu (Rojkovič et al. 2003a, 2003b, Banášová et al. 2003, www.banskeodpady.sk).

Miesta odberov vôd boli zvolené tak, aby sa dali porovnať aj s údajmi z rokov 1995-1998 (obr. 12). Takisto aby vypovedali o zmenách zloženia vody na rôznych úsekoch v potoku a o prínosoch znečistenia vodami z rôznych bankských odpadov vtekajúcimi do potoka.

3.2.1. Monitorovacia sieť a lokalizácia bodov

Monitorovací bod SM1 bol zvolený ako porovnávacia vzorka „nekontaminovanej“ vody potoka nad bývalým bankským závodom (obr. 12). Monitorovací bod sa nachádza nad bývalým bankským závodom, asi 200 m proti prúdu od mostíka, kde hlavná cesta prechádza cez potok

(Smolnícky potok z ľavej strany cesty na pravú.) Neskôr bol urobený jednorázový odber vzorky v bode SM0 nad obcou Smolník.



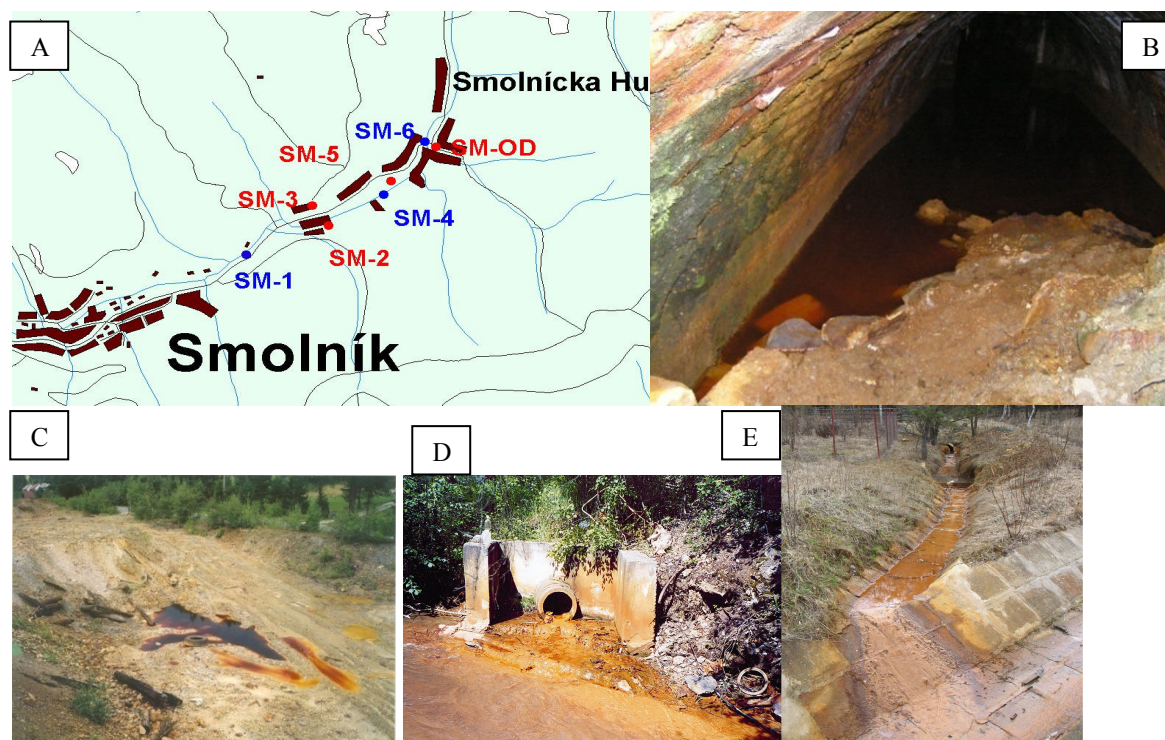
Obr.12. Lokalizácia monitorovacích bodov v povodí potoka Smolník.

V bode SM2 sa nachádza vyústenie drenáže, ktorá odvádza vodu zo zatopenej bane (nová drenáž) a po pretečení cez betónovú nádrž hydrometrovacieho miesta vteká do potoka Smolník (obr. 8, 12, 13). Ako už bolo spomenuté, drenáž sa nachádza v priestoroch bývalého banského závodu v blízkosti šachty Péch a vyúsťuje asi 5 metrov pod štôľňou Karitas (obr.13). Monitorovací bod SM Karitas sa nachádza v čiastočne zavalenej štôľni Karitas, v ktorej sa na dne vždy nachádza tmavočervená banská voda. V období s vysokými zrážkami je vody veľa a niekedy aj vyteká (cez navezenú zeminu) na povrch a steká do potoka.

V monitorovacom bode SM3 bola odobratá kyslá voda červenej farby z mlák tvoriacich sa z presakujúcej zrážkovej vody cez (odbagrovaním) narušené časti starých hald. Bod SM3 je asi 100 m od vchodu do bývalého banského závodu smerom na Smolnícku hutu na pravej strane cesty v blízkosti zadného vchodu do píly (bývala úpravňa rúd/cementácia).

Bod SM4 sa nachádza na brehu resp. v potoku Smolník vo dvore píly asi 400 m pod vyústením novej drenáže v bývalej úpravni a cementácii, priamo oproti bráne pri budove bývalej železničnej stanice. Je to zároveň miesto, kde bol situovaný pilotný projekt pasívneho systému čistenia banských vôd ako podpovrchové drenážne zariadenie (Šottník 2000). Predpokladali sme, že v tomto mieste môžeme zachytávať už dôkladne premiešanú banskú vodu s vodou

potoka. Pod vyústením SM2 do potoka je voda v prúde stále oddelená. Je to dobre viditeľné na dne potoka, kde sa tvoria rôzne zrazeniny. V bode SM4 je voda homogénna, k čomu prispieva aj to, že potok prechádza strmším a zúženým skalnatým terénom. Toto miesto (SM4) sme



Obr. 13. A - Lokalizácia bodov SM2 až SM6 v okolí opusteného ložiska. B - monitorovací bod Karitas (Kar) - banská voda červeno hnedej farby v čiastočne zasypanej štôlni Karitas. C - Banské haldy za bývalou úpravňou (píla) - bod SM3. D - Výtok vody a tvorba zrazenín v drenáži vedenej pod starými haldami - bod SM5. E - Drenáž pod odkaliskom s typickou tvorbou okrových zrazenín, ktoré by sa mali hromadiť v sedimentačnej nádrži, ale pretekajú s vodou do zberných jarkov a ďalej do potoka

označili ako zmiešavacia zóna 1 (Lintnerová et al. 2006). V tomto úseku vchádza do potoka aj odvodňovacie potrubie z opustených baní (Jaško et al. 1996), z ktorého však v období 2002 až 2003 neboli pozorované žiadne prítoky vody.

Monitorovací bod SM5 bol lokalizovaný do drenážnej betónovej rúry (cca 60 cm priemer), ktorá vyúsťuje do potoka 3-4 m od miest / bodu SM-4 po prúde potoka. Drenážne potrubie odvádza do potoka Smolník vody z hald ležiacich medzi potokom a hlavnou cestou, pravdepodobne aj z pod bývalej úpravne (dnes píla). Z kyslých vôd sa v tomto potrubí tvoria výrazné akumulácie oxyhydroxidov svetlohnedej farby. Voda v potrubí je silno kyslá, ale nikdy

tu nebolo merané množstvo vytekajúcej vody (odhadujeme priemerne menej ako 0,25 l/s, hoci sezónne to môže byť aj viac).

Vody z odkaliska boli odoberané v bode SMOD. Monitorovací bod bol lokalizovaný pod miestom, kde sa vody z niekoľkých drenáží spoja do jedného žlabu (nie v hydrometrovacom mieste, ktorý nezachytáva drenáže spod odkaliska z ľavej strany, kde je znečistenie vody vyššie). Na jednotlivých kanáloch sú menšie sedimentačné nádrže, kde sa usadzujú okrové kaly, ktoré tu boli odoberané a tiež analyzované.

Bod SM6 je situovaný v potoku Smolník niekoľko metrov pod miestom, kde do potoka vteká kanál privádzajúci vody z odkaliska (zmiešavacia zóna 2). Vodu sme odoberali na brehu na rovnakej strane ako je odkalisko.

Monitorovací bod SM7 je v potoku Smolník asi 2 km od obce Smolnícka Huta smerom na Mníšek nad Hnilcom v blízkosti bývalého hostinca („Gasthause“). V tomto úseku je údolie potoka trochu širšie, tok mierne meandruje a je pomalší. Vtekajú do neho menšie prítoky (niekedy občasné) z okolitých údolí a aj banská voda z drenáží (v obci Smolnícka Huta). Tieto však nie sú kyslé. Medzi bodmi SM7 a SM8 vteká do hlavného potoka prítok od ložiska Jedľovec (obr. 14), v ktorom však neboli zaznamenané zvýšené obsahy kovov (Rojkovič et al. 2003, Lintnerová et al. 2006).

V bode SM8 bola voda odoberaná z potoka Smolník pri halde metalurgickej trosky. Monitorovací bod je umiestnený asi 3,5 km od konca obce Smolnícka Huta smerom na Mníšek nad Hnilcom, asi 500 m za odbočkou k opustenej bani Jedľovec a pod prítokom potoka, ktorý sa tiež označuje ako Smolnícky potok (obr. 14). Monitorovací bod sa nachádza po pravej strane, v údolí pod cestou, pri súkromnej chate, ku ktorej vedie odbočka z hlavnej cesty. Celá lúka je pokrytá vrstvou trosky, ktorá je čiastočne prekrytá zeminou, zatrávnená a rastie tu aj čiastočne špecializovaná flóra (Banášová et al. 2003). Domnievali sme sa, že troska pochádza z metalurgického spracovania rudy v Smolníckej Hute na základe obsahu zvyškov dreva v troske, stavu spevnenia a zvetrania, ale aj rastlinného pokryvu. Časť starých hald bola odoberaná a pravdepodobne použitá na stavbu úzkokolajnej železnice. Trať viedla pozdĺž potoka a pod zvyškami podvalov ešte aj dnes môžeme nájsť trosku. Neskôr sme sa dozvedeli, že v okolí je rozvezené množstvo trosky z hút zo širokého okolia. Identifikovanie zdrojov rôznych nálezov trosiek by bolo náročné a musel by sa osobitne pripraviť osobitný projekt.

Tesne pred vyústením potoka Smolník do Hnilca je monitorovací bod SM9, ktorý sa zhoduje s monitorovacím bodom B68 SHMÚ (obr. 12). Monitorovací bod je umiestnený priamo v

Smolníckom potoku, v obci Mníšek nad Hnilcom, asi 200 m od sútoku s Hnilcom. Merania SHMÚ v bode B68 uvádzajú prietok potoka Smolník $300 - 2000 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ podľa sezóny. Podľa Gazdočko et al. (1998) sú pre potok Smolník typické veľké výkyvy v jeho prietokoch i celkovom odtoku. Pri našich úvahách sme obvykle, ako porovnávaciu hodnotu prietoku v potoku pri vyústení do rieky Hnilca používali hodnotu 1000 l/s .



Obr. 14. A - Priesaky banskej vody z opustenej štôlni ložiska Jedľovec, B – Čistá voda potoka z doliny ložiska Jedľovec sa mieša so zakalenou vodou potoka Smolník

Bod H0 sa nachádza asi 10 m nad sútokom potoka Smolník s Hnilcom, pred starým (nepoužívaným) železničným (smolnícka železnička) resp. cestným mostom premostujúcim Hnilec. Bod H0 reprezentuje vodu z Hnilca, ktorá ešte nie je zasiahnutá banským znečistením, ktoré prináša Smolnícky potok (obr. 12). Monitorovací bod H2 sa nachádza pod sútokom v Hnilci, v mieste kde je cez Hnilec lávka pre peších – cca 200 m po ceste na Jaklovce (oproti nákladnej stanici, obr. 12). H2 bol vzdialený od tejto lávky cca 50 m v smere toku, odber sme



Obr.15. A, B - Sútok Hnilca a potoka Smolník s dobre viditeľným rozhraním dvoch vôd – zakalenej s potoka Smolník na pravej strane

robili z lúky na strane domov, kde je dobre viditeľný vplyv potoka Smolník podľa prítomnosti okrových sedimentov. Nahradili sme ním bod H1, ktorý bol bližšie za sútokom s Hnilcom, a kde ešte nedochádza k miešaniu vody, čo je dobre viditeľné na obrázku zo železničného mosta (obr. 15). Z miesta H1 sme brali len vzorky zrazenín alebo suspenzií. Monitorovací bod H3 sa nachádza v rieke Hnilec, pred Jaklovcami – pôvodne brod cez Hnilec (bod B70, obr. 4).

Body v potoku Smolník SM1 až SM9 boli monitorované celkovo šesť krát, porovnávacie body (SM0 a body na Hnilci) na začiatku, a potom podľa potreby pri odbere jednotlivých typov vzoriek. Vo vybraných monitorovacích bodoch boli odoberané aj vzorky suspenzií, zrazenín, riečnych sedimentov a boli k nim vzťahované odbery pôd (zemín), pevných odpadov a aj rastlín.



Obr. 16. A - Breh rieky Hnilec v mieste vyústenia do nádrže Ružín s náplavmi. B - Pri nízkom stave vody je dobre vidieť náplavy sedimentov riekou Hnilec, ktoré postupne zanášajú nádrž a tiež eróziu uložených sedimentov tokom (október 2006)

Vody boli odoberané v roku 2002 (v mesiacoch jún, august, október), v roku 2003 (v mesiacoch apríl, júl) a v roku 2004 (v mesiaci júl). August 2002 sa vyznačoval extrémnymi zrážkami so „100 ročnou vodou“. V ostatných obdobiach sa pohyboval prietok potoka Smolník okolo priemeru. Pri odbere vôd boli v teréne merané hodnoty pH, Eh (pH a Eh meter Mettler-Toledo 1120), teplota a vodivosť vôd (konduktometer Mettler-Toledo MC 126). Sklenené elektródy boli pred meraním kalibrované s použitím Mettler-Toledo pH kalibračných roztokov pri pH 4,01 a 7,00 a Mettler-Toledo redox kalibračných roztokov. Odoberané vzorky vôd boli prefiltrované cez 0,45 µm filter MILLIPORE. Vzorky vody určené na analýzy boli odoberané do čistých PET fliaš a ten istý deň dopravené priamo do laboratória GUDŠ V Spišskej Novej Vsi. Časť vzoriek určená na analýzu kovov bola okyslená koncentrovanou HNO₃ na pH 2. Vzorky vody určené na analýzu Fe²⁺ boli prefiltrované cez 1µm filter do tmavých sklenených fliaš so stabilizačným roztokom. Obsah Fe²⁺ bol určený redoxnou titráciou (KMnO₄). Neokyslená časť vzoriek bola použitá na určenie hlavných zložiek, aniónov (SO₄²⁻, Cl⁻, F⁻, HCO₃⁻) štandardnými kolorimetrickými, volumetrickými a gravimetrickými metódami. Kovy boli analyzované metódami AAS a ICP-AES štandardizovanými postupmi. Takto bolo analyzovaných bolo 44 vzoriek.

3.2.2. Rozpustené látky v banských vodách a ich vplyv na kvalitu vody v potoku

Z chemických analýz vôd z potoka v jednotlivých bodoch z hlavných zdrojov znečistenia boli vypočítané priemerné hodnoty. Pretože ide len o 6 resp. menej analýz v tabuľkách uvádzame aj rozsah hodnôt ako minimálnu a maximálnu hodnotu (min – max) pre jednotlivé monitorovacie body.

Na základe zloženia vôd v novej drenáži (bod SM2) v rokoch 2002-2004 môžeme urobiť dva hlavné závery (tab. 3). Po prvé napriek tomu, že opustená baňa je stále významný zdroj kontaminácie potoka Smolník, došlo k relatívnej stabilizácii zloženia vody vytekajúcej na povrch, a to pomerne rýchlo po zaplavení bane (tab. 3, 4: obdobie 1998 – 2003, obr. 17). Z porovnania výsledkov vyplýva, že po roku 1999 sa kvalita vody (pH a obsah rozpustených látok) vytekajúca z novej drenáže významne nemení, resp. obsah rozpustených látok sa nezvyšuje a nerastie ani PH (posledné pozorovania z roka 2007, resp. 2009). V rokoch 1995 až 1998 bola kvalita vody vytekajúca z bane omnoho horšia, pretože obsahovala vyšší obsah

Tab. 3. Chemické zloženie vôd v hlavných sledovaných zdrojoch kontaminácie potoku Smolník počas monitorovacieho obdobia 2002-2004.

parameter	vzorka jednotka	SM-2	SM-OD	SM-3	SM-5	SM-Kar.
		6 (min - max)	6 (min - max)	1	1	2
Al ³⁺	mg.l ⁻¹	82,74 (70,2-92,5)	0,19 (0,05-0,31)	474	58,6	159,5
Fe (tot.)	mg.l ⁻¹	542 (434-659)	4,61 (1,55-8,41)	3229	321	1091
Fe ²⁺	mg.l ⁻¹	357 (239-551)	1,80 (0,66-3,05)	421	166	222
Mn ²⁺	mg.l ⁻¹	35,5 (32,6-38,5)	3,35 (1,16-5,72)	25,3	10,1	170,5
Ca ²⁺	mg.l ⁻¹	190 (125-249)	44,3 (18,8-71,1)	304	160	2538,5
Mg ²⁺	mg.l ⁻¹	328 (246-385)	36,8 (14,8-59,5)	442	101	1003,5
K ⁺	mg.l ⁻¹	2,87 (2,54-3,57)	7,25 (4,53-10,5)	0,14	12,3	4,31
Na ⁺	mg.l ⁻¹	5,32 (4,63-6,58)	3,62 (2,35-4,88)	1,75	9,25	9,91
Ba ²⁺	mg.l ⁻¹	0,01 (<0,1-0,1)	0,04 (0,04-0,04)	<0,01	0,01	
Cl ⁻	mg.l ⁻¹	25,8 (3,18-84,3)	3,62 (2,48-4,44)	41,8	18	32,35
F ⁻	mg.l ⁻¹	2,2 (<0,1-2,2)	0,2 (<0,2-0,2)	<1	<1	
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	3642 (3125-4085)	254 (106-405)	14 800	2 220	9057
HCO ₃ ²⁻	mg.l ⁻¹	<0,3	24 (12,2-34)	<0,03	<0,3	<0,3
Hg	µg.l ⁻¹	0,1 (0,1-0,1)	0,3 (0,1-0,5)	0,4	0,1	
Zn	µg.l ⁻¹	9599 (6850-12040)	45 (31-55)	43 000	7 070	24405
Pb	µg.l ⁻¹	81,2 (68-99)	<4	156	18	42,5
Ag	µg.l ⁻¹	4 (<1-4)	<1	<1	<1	
As	µg.l ⁻¹	108,4 (29-380)	46 (14-90)	16 800	140	13
Sb	µg.l ⁻¹	<1	<1	20	2	
Se	µg.l ⁻¹	<5	<1	80	<2	
Co	µg.l ⁻¹	697 (483-914)	15 (7-26)	1 810	353	1524
Ni	µg.l ⁻¹	208 (147-247)	24 (20-29)	625	179	771
Cr	µg.l ⁻¹	6,5 (5-8)	<2	95	13	10
V	µg.l ⁻¹	1,1 (<1-4)	<4	27	<4	
Cu	µg.l ⁻¹	1881 (1470-2120)	9 (6-15)	108 000	7 130	13665
Cd	µg.l ⁻¹	9,2 (7,4-11,1)	<3 (<0,3-700)	101,3	14,5	21,35
TDS	mg.l ⁻¹	5127 (4290-5990)	467 (228-752)	23 740	3 040	12401
pH		3,82 (3,27-4,12)	6,76 (6,35-7,38)	2,2	2,95	2,915
vodivosť	µScm ⁻¹	3717 (3250-4560)	333 (285-380)	10 600	2 810	
Eh	mV	256 (248-264)	33 (16-51)			

rozpustených látok a bola kyslejšia. Obdobie od prvých priesakov až po zasypanie šachty môžeme označiť ako „first flush“, čo vyjadruje počiatočný výstup (vypláchnutie) veľmi kyslej a veľmi mineralizovanej vody z hĺbky bane na povrch (Lintnerová et al. 2006). Potom nastalo obdobie zmien súvisiacich s likvidáciou šachty, jej zasypaním a otvorením novej drenáže a postupnej stabilizácie zloženia vody na úroveň dokumentovaných v tabuľkách (tab. 3). Po druhé, voda vytekajúca z bane má pomerne stále vlastnosti - je to acidifikovaná voda s pH 4 a obsahom rozpustených látok približne 5g /l. Aj teplota a iné fyzikálne a senzorické vlastnosti

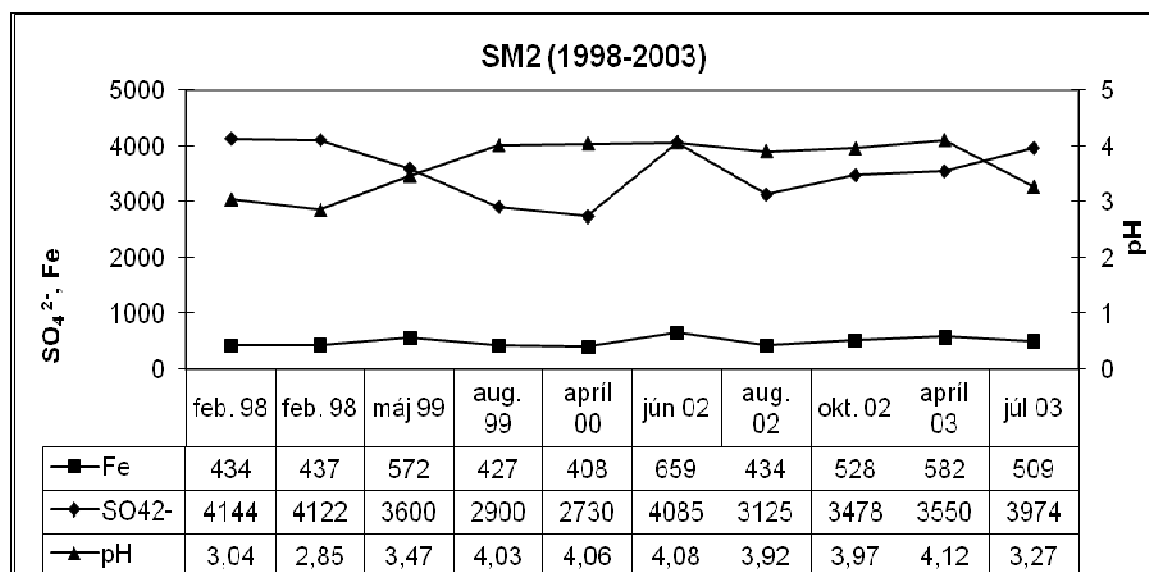
vody boli v sledovanom období pomerne stále. Z drenážnej rúry vytekala priehľadná voda, bez zápachu, zákalu a je stále pomerne teplá, s rozsahom teplôt 13-14 °C.

Tab. 4. Chemické analýzy vôd z bodu SM2 z rokov 1998-2000 (Jaško et al. 1998; Cicmanová 2001, Lintnerová 2002) a ich porovnanie s priemernými hodnotami počas monitorovania v rokoch 2002-2004

	Jednotka	Dátum					
		02.98	02.98	05.99	08.99	04.00	02.04
pH lab.		3,04	2,85	3,47	4,03	4,06	3,91
TDS	mg.l ⁻¹	5582	5556	4893	3884	3716	5127
Al ³⁺	mg.l ⁻¹	151,1	146,8	112	87	102	82,1
Fe tot	mg.l ⁻¹	434,1	436,9	572	427	408	539,8
Fe ²⁺	mg.l ⁻¹	426,2	416,5				344,3
Mn ²⁺	mg.l ⁻¹	37,09	37,24	44,10	31,30	27,60	35,68
Ca ²⁺	mg.l ⁻¹	182	181	183	191	179	188
Mg ²⁺	mg.l ⁻¹	528	524	374	242	260	317
K ⁺	mg.l ⁻¹	1,45	1,41	1,76	1,46	1,97	4,63
Na ⁺	mg.l ⁻¹	2,78	2,79	3,46	3,53	3,74	5,28
Li ⁺	mg.l ⁻¹	0,37	0,37		0,38	0,39	
Cl ⁻	mg.l ⁻¹	2,7	2,7	2,7	<2,0	3,6	22,8
SO ₄ ²⁻	mg/l	4144	4122	3600	2900	2730	3557
HCO ₃ ²⁻	mg.l ⁻¹	< 0,3	< 0,3			< 0,3	< 0,3
S sulf.	mg.l ⁻¹	<0,5	<0,5				
Zn	mg.l ⁻¹	19,75	18,69	15,09	11,30	8,95	9,29
Pb	µg.l ⁻¹	51	53		221	80	78,5
Ag	µg.l ⁻¹	5	6				
As	µg.l ⁻¹	99	79	65	10	13	96
Sb	µg.l ⁻¹	<1	<1			1	< 1
Se	µg/l	<5	<5				7,5
Ni	µg.l ⁻¹			160	133	159	193
Cr	µg.l ⁻¹	9	9			<2	3,2
V	µg.l ⁻¹	16	15	14	10	14	7
Cu	µg.l ⁻¹	3,92	3,85	2,78	2,63	4,53	1,81
Cd	µg.l ⁻¹	13	12		8	13	11
Sr	µg.l ⁻¹	190	190				

Objem vody, ktorý vyteká z bane nebol dlhodobo sledovaný alebo kvantifikovaný. Prietok vody sa pri odbere vzoriek pohyboval okolo hodnoty 10 l.s⁻¹, pričom sa zásadnejšie sezónne nemenil a ani nebol výrazne ovplyvnený momentálnymi klimatickými podmienkami. Odhadli sme, že do potoka vteká približne 830 m³ za deň, čo z hľadiska dotácie vody do potoka s priemerným prietokom okolo 500-1000 l.s⁻¹ nie je veľa. Napriek tomu banská voda po zmiešaní s vodou potoka dokáže významne zmeniť pH a obsah rozpustených látok. Pri miešaní

banskej a povrchovej vody dochádza k tvorbe pevnej fázy, čo je v okolí vyústenia novej drenáže - SM2 do potoka dobre viditeľné (obr. 8).



Obr. 17. Zmeny kvality banskej vody v bode SM2 v období 1998-2003, znázornené ako celkový obsah Fe, sulfátov a pH

Z analýz vôd z potoka v označených monitorovacích bodoch Smolník vidno jednoznačný nárast znečistenia za prítokom z novej drenáže (tab. 5). Z hľadiska celkového zhodnotenia vlastností vôd môžeme použiť limity, ktoré uvádza norma pre povrchové vody. Môžeme konštatovať, že v potoku sú stále prekročené limity pre pH, obsah Fe a sulfátov, ktoré sa môžu sezónne, napríklad po suchých obdobiach, alebo po privalových dažďoch meniť, skôr zhoršovať. Voda v potoku je silno zakalená a nesie značné množstvo suspenzie, čo je možné pozorovať po celom toku, výrazné je aj na sútoku s riekou Hnilec. Obzvlášť v obdobiach s nižším stavom vody (obr.15). K tomuto hodnoteniu je treba dodať, že zdrojom znečistenia sú geogénne a banské zdroje, ktoré nebude možné úplne eliminovať.

Vody odoberané z bodu SM4 môžeme považovať za dobre zmiešané (zóna miešania banskej a potočnej vody 1), ak nepredpokladáme iný vplyv/zdroj vody ako bod SM2. Voda v bode SM4 sa vyznačovala slabokyslou reakciou, zakalením a vysokým obsahom suspendovaných látok a celkovo vyšším obsahom rozpustených látok ako v bode SM1 (resp. SM0, tab. 5, 6). V porovnaní s SM1 (SM0) v bode SM4 pozorujeme výrazné zníženie pH (zo 7,05 na 5,59) a zvýšenie obsahu Al (8-krát), Fe (30-krát), SO₄²⁻ (5-krát), Mn (25-krát), Zn (34-krát) a Cu (19-krát).

Tab. 5. Zloženie vôd v potoku Smolník počas monitorovacieho obdobia 2002-2004. TDS = celkový obsah rozpustených látok, suma katiónov a aniónov

parameter	jed. počet	SM-1		SM-4 6 (min – max)		SM-6 5 (min – max)		SM-8 6 (min – max)		SM-9 6 (min – max)	
		6	(min – max)	6	max)	5	(min – max)	6	(min – max)	6	(min – max)
Al ³⁺	mg.l ⁻¹	0,09	(0,07-0,12)	1,28	(0,07-3,71)	0,83	(0,05-3,73)	0,72	(<0,3-3,73)	0,52	(0,05-2,13)
Fe (tot.)	mg.l ⁻¹	0,38	(0,13-0,95)	11,08	(2,13-23,7)	9,2	(1,35-24,1)	4,5	(1,46-24,1)	3,71	(0,684-11,0)
Fe (II+)	mg.l ⁻¹	0,66	(0,37-0,95)	8,44	(1,79-16,0)	7,04	(1,05-17,1)	2,9	(0,34-17,1)	2,74	(<0,1-5,61)
Mn ²⁺	mg.l ⁻¹	0,03	(0,013-0,049)	0,78	(0,24-1,67)	0,99	(0,236-2,03)	0,59	(0,197-2,03)	0,57	(0,18-1,19)
Ca ²⁺	mg.l ⁻¹	10,8	(8,51-12,3)	16,04	(10,4-22,7)	18,4	(12,4-25,6)	16,3	(12,9-25,6)	16,5	(13,2-21,5)
Mg ²⁺	mg.l ⁻¹	3,27	(3,05-3,58)	11,1	(5,05-19,4)	13,2	(5,24-23,2)	9,5	(5,18-23,2)	9,2	(5,0-15,2)
K ⁺	mg.l ⁻¹	2,93	(1,27-6,47)	2,08	(1,25-3,05)	2,16	(1,66-2,68)	1,80	(1,31-2,68)	1,78	(1,23-2,43)
Na ⁺	mg.l ⁻¹	2,97	(2,63-3,29)	3,17	(2,63-4,33)	3,33	(2,93-3,99)	3,38	(3,04-3,99)	3,29	(2,99-3,98)
Ba ²⁺	mg.l ⁻¹	0,01	(0,01-0,02)	0,02	(0,02-0,02)	0,02	(0,01-0,02)	0,010	(0,001-0,02)	1,23	(0,01-3,12)
Cl ⁻	mg.l ⁻¹	2,87	(2,63-3,33)	3,21	(2,63-4,29)	3,05	(2,67-3,90)	3,08	(2,86-3,90)	3,16	(2,91-3,49)
F ⁻	mg.l ⁻¹	0,1	(<0,1-0,1)	0,11	(<0,1-0,11)	0,1	(<0,1-0,11)	0,10	(<0,1-0,11)	0,11	(<0,1-0,11)
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	18,42	(16,6-21,1)	166,0		109	(40,5-194)	80	(42,3-194)	77,7	(40,4-132,0)
HCO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	40,9	(21,4-82,4)	11,6	(3,1-24,4)	15,9	(3,1-30,5)	14,4	(3,1-30,5)	14,2	(3,1-23,2)
Hg	µg.l ⁻¹	0,1	(0,1-0,1)	0,1	(0,1-0,1)	0,1	(0,1-0,1)	0,1	(0,1-0,1)	0,1	(0,1-0,1)
Zn	µg.l ⁻¹	7,6	(5,0-13,0)	257	(67-480)	210	(48-490)	158	(45-490)	147	(35-346)
Pb	µg.l ⁻¹	<4		5	(<4,0-5,0)	4	(<4,0-4,0)	<4		<4	
Ag	µg.l ⁻¹	<1		<1		<1		<1		<1	
As	µg.l ⁻¹	2,5	(<1,0-4,0)	2,7	(<1,0-4,0)	8,3	(<1,0-12,0)	1,7	(<1,0-12,0)	3	(<1,0-3,0)
Sb	µg.l ⁻¹	1	(<1,0-1,0)	2	(<1,0-2,0)	1	(<1,0-1,0)	2	(2,0-2,0)	2	(2,0-2,0)
Se	µg.l ⁻¹	<1		<1		<1		<1		<1	
Co	µg.l ⁻¹	<2		17,2	(5,0-29,0)	15	(4,0-30,0)	11	(3,0-30,0)	11	(3,0-22,0)
Ni	µg.l ⁻¹	3	(<2,0-3,0)	10	(<2,0-14,0)	9,4	(4,0-16,0)	6,4	(4,0-16,0)	5,4	(3,0-10,0)
Cr	µg.l ⁻¹	<2		<2		<2		<2		<2	
V	µg.l ⁻¹	<4		<4		<4		<4		<4	
Cu	µg.l ⁻¹	6,8	(4,0-11,0)	127	(11-408)	42	(8-142)	33	(6-142)	32	(5-109)
Cd	µ.l ⁻¹	<0,3		0,57	(<0,3-0,7)	0,7	(<0,3-0,7)	0,6	(<0,3-0,7)	0,5	(<0,3-0,6)
TDS	mg.l ⁻¹	80,8	(44-108)	188	(118-324)	218	(126-368)	166	(130-368)	164	(130-242)
pH		7,01	(6,0-7,63)	6,27	(3,53-6,27)	5,68	(3,63-6,61)	5,89	(4,70-6,61)	5,93	(4,87-6,43)
vodivost'	µS.cm ⁻¹	104	(98,8-110,4)	202	(153,6-257)	225	(156-272)	188	(141-272)	197	(154-259)
Eh	mV	127	(127-127)	138	(129-147)	69	(48-91)	77	(61-91)	77	(61-93)

Tieto hodnoty sú priemerom meraní v danom období (2002-2004), ale jednotlivé hodnoty značne kolíšu v závislosti najmä od prietoku. Tvorba zrazenín v potoku nie je tak veľká ako v rokoch 1995-1998 (Linnerová 1996, Lintnerová et al.1999, 2006, Šoltés 2007), pretože do potoka ústi menej kyslá voda s nižším obsahom Fe a iných rozpustených prvkov pravdepodobne aj v menšom objeme. Zrazeniny sú ale prenášané tokom (od SM2), čo sa

prejavuje zákalom a opalescenciou vody, ako aj hnedým sfarbením dna a brehov potoka. Objemy uložených zrazenín sa menia, a preto je pravdepodobné, že do potoka musia nepravidelne (sezónne) presakovať vody z rôznych hald/odpadov a opustených banských diel v okolí. Ich potenciálny vplyv môže rámcovo dokumentovať analýza vody z bodu SM3

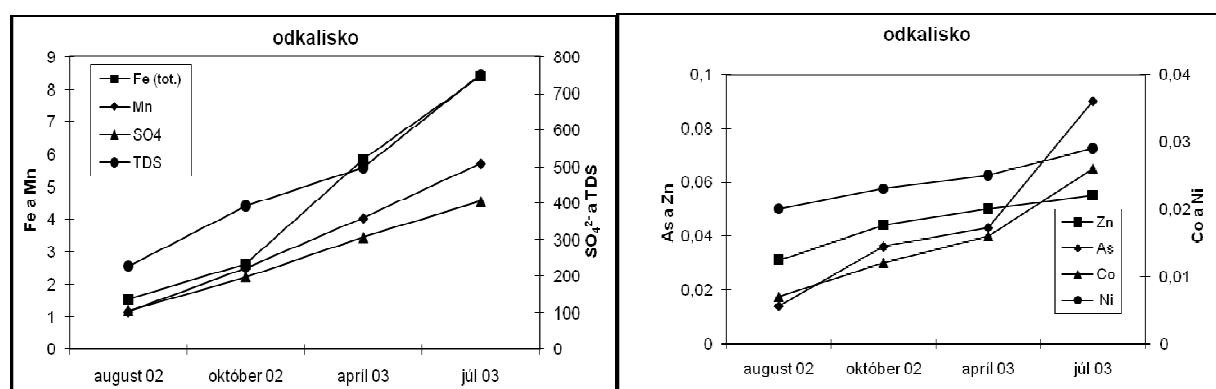
Tab. 6. Analýzy vôd z potoka Smolník (Sm0 – pred obcou Smolník a SM7 – priemer z troch, výsledky analýzy sú veľmi podobné) a z rieky Hnilec (H0 – nad sútokom a H2 pod sútokom s potokom Smolník) TDS = celkový obsah rozpustených látok, vypočítaná suma kationov a aniónov.

Monitor. body		SM0	SM7	H 0	H 2
počet meraní		1	3	1	2
Al ³⁺	mg.l ⁻¹	0,09	0,91	0,04	0,36
Fe ²⁺	mg.l ⁻¹	<0,1	5,4	<0,1	0,69
Fe ³⁺	mg.l ⁻¹	0,49	1,97	0,105	1,76
Fe (celk.)	mg.l ⁻¹	0,49	7,36	0,105	2,45
Ca ²⁺	mg.l ⁻¹	9,43	17,33	21,2	21,8
Mg ²⁺	mg.l ⁻¹	3,44	10,67	5,34	8,06
K ⁺	mg.l ⁻¹	16	6,41	2,93	1,63
Na ⁺	mg.l ⁻¹	2,19	3,43	3,05	3,51
Cl ⁻	mg.l ⁻¹	2,77	3,26	2,74	3,59
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	16,8	88,77	22,5	49,85
HCO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	30,5	13,23	58	42,95
Mn	mg.l ⁻¹	0,06	0,72	0,032	0,3
Zn	µg.l ⁻¹	<3	171,7	6	68,5
Pb	µg.l ⁻¹	<4	3	<4	<4
As	µg.l ⁻¹	2	1,5	1	1,75
Co	µg.l ⁻¹	<2	13	<2	4,5
Ni	µg.l ⁻¹	<2	6	<2	2
Cr	µg.l ⁻¹	<2	<2	<2	<2
Cu	µg.l ⁻¹	4	36	10	18,5
Cd	µg.l ⁻¹	<0,3	0,53	<0,3	<0,3
Sb	µg.l ⁻¹	<1	0,75	6	-
Se	µg.l ⁻¹	-	<20	-	-
V	µg.l ⁻¹	<4	<4	-	-
TDS	µg.l ⁻¹	-	158	136	158
pH		7,03	6,12	-	7,38
Vodivosť	µS.cm ⁻¹	96	262	170	-
Eh	mV	74	79,5	88	-

a SM5 (tab. 3). Bod SM3 sa nachádza v depresii pri halde cca 40-50 m od potoka, v ktorej sa hromadila tmavo červenohnedá voda potom, ako bola časť haldy/zeminy niekam odvezená (presunutá). Zrážkovou vodou oplachovaný povrch haldy bol zdrojom extrémne acidifikovanej vody, pretože sa objavila vždy po dažďoch (v Smolníku prší veľa a často – priemerné zrážky sú

až 800 mm/rok). V týchto haldách sa môže nachádzať aj veľa rozpustných minerálov (minerálnych fáz), ktoré sa vyplavujú pri zvýšených zrážkach alebo po suchom období (skrytá-uskladnená acidita). Bod SM5 je ďalším príkladom vylúhovania hald povrchovou vodou. Objem vytekajúcej vody je obvykle malý (menej ako $0,1 \text{ l.s}^{-1}$), ale v ústi rúry sa stále tvoria/nachádzajú akumulácie oxyhydroxidov Fe.

Ďalším zdrojom, ktorý výrazne ovplyvňuje kvalitu vody v potoku sú vody z odkaliska (tab. 3). Vo vode ktorá vyteká z odkaliska je možné zaznamenať celkovo nižšie hodnoty Eh (hodnoty Eh neboli nikdy zmerané vo vrtoch alebo v pórovej vode), ktoré indikujú, že v telese odkaliska vládnu redukčné podmienky. Z odkaliska je pravdepodobne aj preto uvoľňované veľké množstvo Fe, pomerne veľa As, ale aj iných prvkov, ktoré sú mobilizovateľné v redukčných podmienkach alebo/aj v slabokyslom až slaboalkalickom prostredí. Pri hodnotení analýz vôd odkaliska získaných počas projektu (jún 2002 – júl 2003) sme mohli konštatovať, že drenážne vody z odkaliska vykazovali nárast obsahu kovov Fe, Mn, Zn, As a Co a sulfátov (obr. 18).



Obr. 18. Vlastnosti vôd vytekajúcich z odkaliska pri Smolníckej Huti v období august 2002 až júl 2003. TDS – suma katiónov a aniónov rozpustených vo vode

Tab. 7. Porovnanie niektorých vlastností vôd z drenáže odkaliska Smolník v rokoch 1996 až 2002 (p. pravá strana, ľ. - ľavá strana, stred –po spojení p. a ľ. strany *filtrované $0,45\mu\text{m}$ filtrom

mg.l ⁻¹	Smolník 1997 a 1998		1999	2001	2002			
	pravá strana	ľavá strana	p. strana	p. strana	p. strana	ľ. strana	stred	hrádza
počet	23	8	4	1*	1*	2*	2*	2*
Fe	5,01 ± 0,94	32,04 ± 4,79	5,008	0,053	0,204	48,35	2,09	0,492
SO ₄ ²⁻				1180	860	801	119	1730
Zn	0,13 ± 0,03	0,19 ± 0,06	0,12	0,281	0,151	0,224	0,174	1,54
Cu	0,06 ± 0,03	0,05 ± 0,04	0,0604	0,03	0,024	0,09	0,015	9,49
Pb	0,001 ± 0,001	0,005 ± 0,007	0		<0,2	<0,004	<0,004	<0,2
Mn				13,3	10,8	12,6	1,83	12,16
As					0,0019	0,356	0,25	0,001
pH	6,56 ± 0,09	6,44 ± 0,12	6,56	6,16	6,43	6,34	6,48	3,7

Obsahy jednotlivých kovov vzrástli za sledované obdobie niekoľkonásobne (As 6,4-krát, Fe 5,4-krát, Mn 4,9-krát, SO_4^{2-} 3,8-krát, Co 3,7-krát). Toto zistenie môžeme konfrontovať s výsledkami analýz zrazenín, ktoré sa tvoria v drenáži. Napríklad vzorky Fe okrových zrazenín z roku 2003 majú až 4553 mg.kg^{-1} As, čo je však omnoho viac, ako v predchádzajúcich rokoch.

Druhá najvýznamnejšia zóna miešania je v pod prítokom vody z odkaliska do potoka, označujeme ju bodom SM6 (tab. 5). Vo vode potoka pH mierne stúpalo v porovnaní s SM4 (5,59 - 5,73), ale mierne sa zvýšil obsah SO_4^{2-} a obsah As. Obsah Cu však klesal. Vývoj ukazuje, že As je prinášaný z odkaliska, hoci prevažná časť sa vyzráža do okrov (dno sedimentačných nádrží, suspendované častice a pod.). Významný je rozdiel v zložení vody z pravej a z ľavej strany odkaliska, čo sme sledovali v niektorých základných parametroch (tab. 7). Okrem kontaminovanej vody z okolia odkaliska, do potoka vteká aj čistá - povrchová voda z okolia a môže spôsobovať riedenie kontaminácie ale aj prispievať k uvoľňovaniu sulfátov z vyzrážanej fázy. Znovu, objem vody z odkaliska nebol presnejšie určovaný. Niekedy je možné zachytiť priesaky až slabé výtoky kyslej vody z hrádze odkaliska. Na vyšších stupňoch hrádze sú priesaky sprevádzané tvorbou hnedých sedimentov a/alebo sfarbením povrchu pôd a pod. Väčšie akumulácie zrazenín a ich zloženie všeobecne indikujú, z ktorej drenáže ide viac kontaminovaná voda. Po vyzrážaní minerálnych fáz, obsah rozpustených látok klesá. Tento priaznivý jav však zhoršuje stav betónových kanálov/žlabov, z ktorých sú zrazeniny odplavované niekedy priamo do potoka.

Pri ďalších vzorkách (SM7, SM8, SM9) možno pozorovať trend postupného zvyšovania pH a znižovania obsahu kontaminantov (tab. 5, 6). To je spôsobené postupným riedením vody a vyzrážaním oxyhydroxidov Fe a ich sedimentáciou na dne potoka a v sedimentoch. V roku 2002 sme odobrali vzorky z potoka pod opustenou baňou Jedľovec, ktorý vteká do Smolníckeho potoka nad bodom SM8. Analýza vody v potoku nepreukázala žiadny prínos sledovaných prvkov z uvedeného ložiska (Lintnerová et al. 2006).

Výrazné korelácie možno pozorovať medzi hodnotami pH a obsahmi kovov (Fe, Mn, Cu, Zn) a sulfátov vo vodách Smolníckeho potoka, ale aj AMD a drenážnych vôd. Mobilizácia kovov vo vode je závislá na pH podmienkach. Prvky Mn a Zn zostávajú v roztoku aj pri vyššom pH a preto preukazujú určitú vzájomnú koreláciu, alebo preukazujú afinitu k sulfátom.

Poslednou zmiešavacou zónou je i sútok potoka Smolník s Hnilcom, kde sa vplyvy rozpustených prvkov z potoka Smolník dajú čiastočne identifikovať na raste obsahu Mn a Zn, ak ich porovnáme s bodom SM0. Významnejšie sa prejavuje najmä prínos Fe a tiež Cu, ako

prvkov indikujúcich bankské znečistenie. Naopak zmeny v obsahoch As by bolo potrebné sledovať osobitne, pretože indikujú mieru mobilizácie z pevnej fázy, alebo prínosu z bankských zdrojov (nielen zo Smolníka).

Zhrnutie

Pravdepodobnosť tvorby kyslých bankských vôd na type sulfidického ložiska, ktorý predstavuje Smolník hraničí s istotou. Z výsledkov analýz vôd vyplynulo, že opustená baňa je stále významný zdroj kontaminácie potoka Smolník, aj keď došlo k relatívnej stabilizácii zloženia vody vytekajúcej na povrch. Voda vytekajúca z bane má pomerne stále vlastnosti - je to acidifikovaná voda s pH 4 a obsahom rozpustených látok približne 5g /l. Aj teplota a iné fyzikálne a senzorické vlastnosti vody boli v sledovanom období pomerne stále. Z drenážnej rúry vyteká priehľadná voda, bez zápachu, zákalu a je stále pomerne teplá, s rozsahom teplôt 13-14 °C.

Keď vychádzame z poznatkov o ložisku a kvalite vôd v minulosti, musíme počítať s tým, že torba acidifikovaných bankských vôd je dlhotrvajúci proces bez výhľadu na rýchle, alebo úplné samovoľné zastavenie. Je možné skôr očakávať počítať s postupnou a pomalou zmenou kvality vody, ktorá vystupuje z podzemia (nová drenáž). Bez čistenia hlavných zdrojov bankská voda, spolu s prítokmi z odkaliska a iných zdrojov (stálych alebo občasných, sezónnych) bude negatívne ovplyvňovať kvalitu vody v potoku dlhodobo.

Bankská voda je zdrojom najmä Fe, mobilného Al, Cu a sulfátov. Najväčším zdrojom As je odkalisko. Výsledky dokumentujú vplyv meniaceho sa pH, spôsobeného postupným riedením vody, na obsah rozpustených kovov vo vode. Analýzy ukázali, že vo vode sú v lokálnych zdrojoch vyššie obsahy mikroprvkov, ktoré síce neprekračujú limitné hodnoty, ale z dlhodobého hľadiska môžu byť rizikové. Napriek relatívne nízkej mobilite As, je potrebné sledovať jeho vlastnosti a vplyv lokálnych podmienok na jeho potenciálnu mobilizovateľnosť.

Pri hodnotení kvality vôd je najväčší problém v kvantifikovaní údajov na základe poznatkov o množstách vody, ktoré sa dostávajú z podzemia. Minimálne u dvoch hlavných objektov – zdrojov vody – nová drenáž zo zaplavenej bane a vody z odkaliska – tento údaj je možné objektívne získať pravidelne počas dostatočne dlhej doby, aby bol odhad množstva vody správny. Toto základné hydrologické hodnotenie množstva vody, ako aj zloženia (aspoň základných zložiek – Fe, Cu, As, sulfáty, Mn) by jednoznačne poslúžilo pre vytvorenie prijateľnej predpovede kontaminácie toku. Taktiež by bolo zásadným údajom pre plánovanie

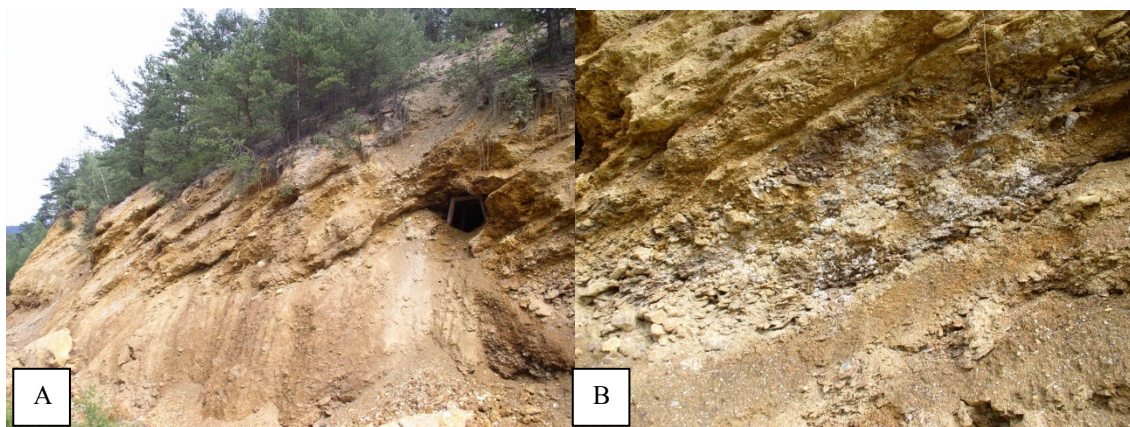
čistenia banskej vody. Osobitne významné je zhodnotiť, čo dochádza k rastu alebo poklesu obsahu Fe vynášaného banskou vodou z odkaliska, ako dominantnej zložky, ktorá riadi správanie sa ostatných stopových prvkov.

4. SEKUNDÁRNE MINERÁLY

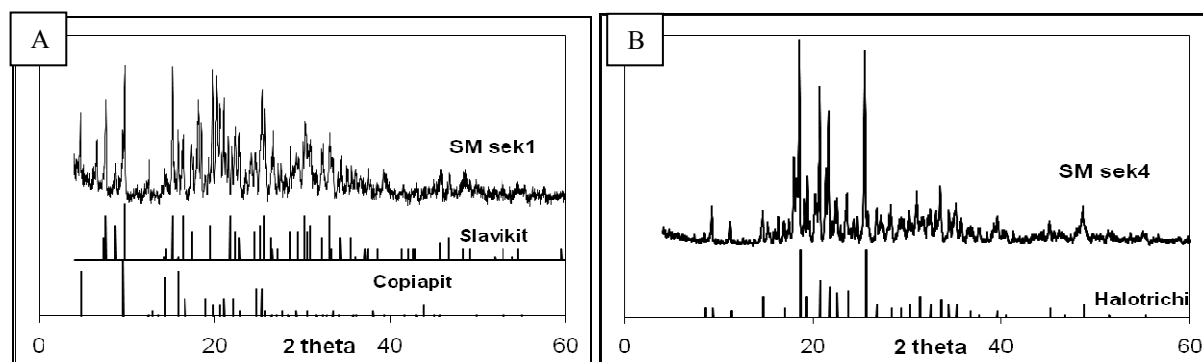
Keďže pyrit a chalkopyrit sú najfrekvencovanejšími minerálmi sulfidických ložísk nie je prekvapujúce, že oxidy a sulfáty železa sú najhonosnejšími sekundárnymi minerálmi v tomto prostredí (Alpers et al. 1994, 2000). Medzi najčastejšie minerály zvetrávacích alebo oxidačných zón sulfidických ložísk patria oxidy a hydroxidy Fe - goethit, (α -FeO(OH)), akaganéit (β -FeO(OH,Cl)), lepidokrokit (γ -FeO(OH)), feroxyhyt (δ (α -FeO(OH))-FeO(OH)) a ferihydrit ($\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ale aj hematit (α -Fe₂O₃). Zo sulfátových vôd/roztokov, ktoré sa tvoria oxidácie sulfidov často vznikajú minerály skupín jarositu ($\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) a schwertmannit $\text{Fe}^{3+}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, ale aj dobre rozpustné sulfáty dvoj a trojmocného železa, (napríklad römerit $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, copiapit $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, alebo melanerit $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ktoré sa však môžu ďalej meniť (oxidovať, dehydrovať - rozenit $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, szomolnokit $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, alebo a coquimbit $\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a iné (Bigham, Nordstrom 2000). Často sú dopĺňané aj sulfátmi iných prvkov, osobitne významné sú sulfáty a hydroxusulfáty Al alunogén ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, jurbanit ($\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bazaluminit ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$) a i.) Mnohé z týchto minerálov boli opísané aj v mohutnej oxidačnej zóne ložiska Smolník, ktorá siahala až do hĺbky 100 m a bola v minulosti intenzívne ťažená (Chovan in Koděra et al., 1990, Bartalský 1993). Výrazné akumulácie a rôznorodé morfológické útvary sekundárnych minerálov boli známe a opisované aj z podzemia baní. V Smolníku boli opísané nové sekundárne minerály romboklas ($\text{H}_3\text{O} \text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), szomolnokit (Krennen 1891, publikované až 1926, Chovan in Koděra a kol. 1990) a slavíkit $\text{NaMg}_2\text{Fe}^{3+}_5(\text{SO}_4)_7(\text{OH})_6 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (Černý 1953, 1956).

Pri štúdiu environmentálnych rizík opusteného ložiska sme tiež pozorovali tvorbu sekundárnych minerálov v starých haldách a identifikovali ich (obr.19), pretože názorne dokumentujú procesy oxidácie pyritu a pretrvávajúcu tvorbu sulfátových kyslých vôd. Z hald vyteká mineralizovaná voda, z ktorej sa tvoria soľné výkveti, bielej a žltej farby (obr.19B). Minerálne zloženie sekundárnych minerálov bolo identifikované rgt. difrakčnej analýzou a pomocou riadkovacieho elektrónového mikroskopu (SEM). V žltých výkvetoch sa nachádzal hlavne copiapit a tiež aluminocopiapit, spolu so slavíkitom (obr.20A). Copiapit tvorí najmä tabuľkovité kryštály, často tvoria zväzky alebo vyrastajú z globulárnych tvarov (obr. 21). Minerály skupiny copiapitu boli opisované v oxidačných zónach ložiska a aj v bani, kde sa

tvorili v rôznych puklinách a dutinách (Chovan in Koděra a kol. 1990). Sú to časté minerály oxidických sulfidických ložísk a banských odpadov (Jambor et al. 2000, Šucha et al. 1997). V bielych vzorkách sa nachádza prevažne halotrichit ($\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22(\text{H}_2\text{O})$) (obr. 20B). Halotrichit tvorí ihličkovité kryštály dlhé približne 100 μm spájajúce sa do ihlanových agregátov (obr.21).



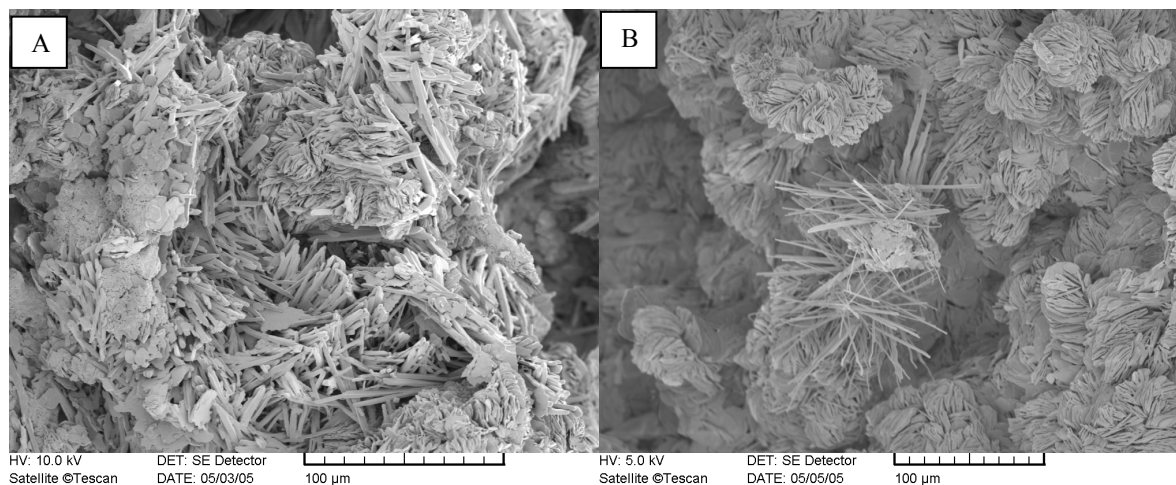
Obr. 19. A- Haldy v okolí opusteného ložiska Smolník s prejavmi svahovej erózie, zosunov až rútenia (zachovaná časť štólne z prieskumu hald). B - Presakovaním sulfátových vôd a tvorbou sekundárnych sulfátov v materiály haldy, detail z A.



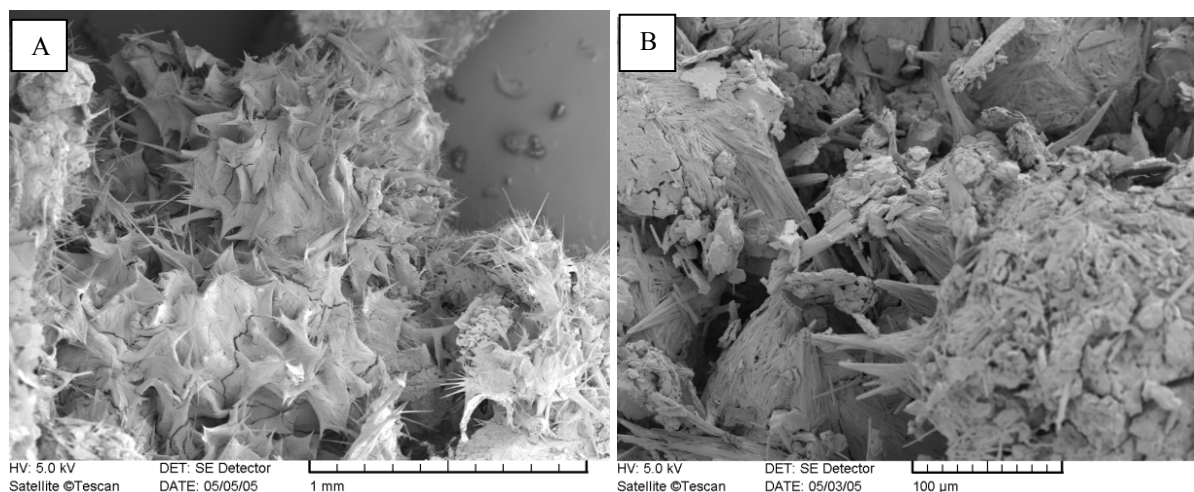
Obr. 20. Rtg difrakčné záznamy vzoriek sekundárnych minerálov z hald opusteného ložiska Smolník a porovnávacie záznamy minerálov, ktoré boli identifikované. A- V bielej vzorke SM sek-1, bol identifikovaný copiapit- alumocopiapit a slavikit. B - Žltá vzorka SM sek4 bola tvorená halotrichitom (Šoltés 2007, Šoltés et al., 2006)

Pri výskume Smolníka sme sa venovali najmä identifikácii a chemickému zloženiu okrových zrazenín, ktoré sa tvorili miešaním banskej vody s vodou v potoku Smolník. Významnou témou sa stala aj ich stabilita v povrchových podmienkach a na rozhraní voda sediment.

Problematika acidifikovaných banských vôd začala pútať veľkú pozornosť, čo prispelo aj k rozvoju metodík vhodných na výskum týchto „takmer amorfných“, minerálnych fáz, ktoré dnes už



Obr. 21. SEM fotografie vzorky SMsek1. A, B – Typické globulárne agregáty s lístkovými kryštálmi a ihlicovité agregáty tvorené copiapitom a slavíkitom (Šoltés et al. 2006, Šoltés 2007).



Obr. 22. SEM fotografie vzorky SMsek4 (biela). A,B – Rôzne agregáty mikrokryštalického halotrichitu (Šoltés 2007, Šoltés et al. 2006)

nazveme skôr nano-minerálmi. Základ metodík identifikácie slabo vykryštalizovaných okrových fáz sme preberali z práce Jambor, Blowes (1994), Schwertmann, Cornel (1991), Alpern et al. (1994). Pri štúdiu oxidov a hydroxidov Fe je možné tiež preberať poznatky z rôznych iných oborov - z elektrotechniky, metalurgie a pod. (Cornell, Schwertnam 1996, Alpern et al., 2000, Vaughan, Wogelius 2000). Pri štúdiu týchto fáz je takmer nevyhnutné kombinovať klasické mineralogické metódy (mikroskopia, rtg-difrakčná analýza) s inými

elektrónoptickými, chemickými, spektrochemickými a inými metódami (Fenter et al., 2002). Z banských prostredí sú opisované rôzne extrémne podmienky a osobitné asociácie minerálov, ktoré sú v normálnych povrchových podmienkach nestabilné, alebo tvoria prechodné fázy, ale napriek „krátkemu životu“ niektorých minerálnych fáz, môžu byť environmentálne významné (Vaughan, Wogelius 2000).

4. 1. Hydroxysulfáty Fe a Al vznikajúce z kyslých sulfátových vôd a ich environmentálny význam

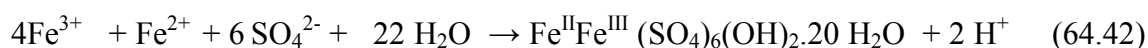
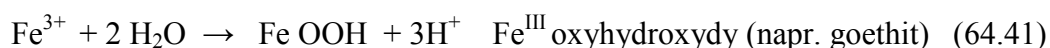
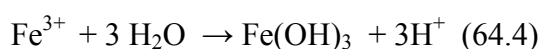
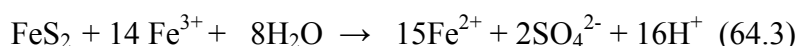
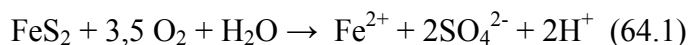
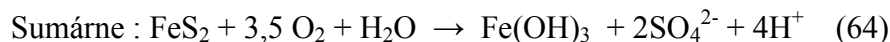
Zrazeniny Fe, Al a niekedy aj Mn sú dobrým indikátorom kontaminácie povrchových vôd banskými vodami. Zrazeniny sú tvorené najmä Fe zlúčeninami, ktoré sú žlté až hnedé a sú označované ako okre (ale aj ako „yellow boy“). Banské vody bohaté na Al tvoria naopak mliečnobiele zrazeniny, ktoré môžu byť viac časté v banskom prostredí ako sa uvádza, pretože sú maskované zrazeninami Fe. Z environmentálneho pohľadu je tvorba zrazenín veľmi závažná, pretože zrazeniny sa ľahko dostávajú do suspenzií, negatívne ovplyvňujú ekológiu riečnych alebo močiarnych systémov, životnosť vápencových drenáží ale najmä konštruovaných nádrží, ale hlavne zohrávajú dôležitú úlohu pri viazaní a transporte toxických prvkov (Bigham, Nordstrom 2000).

Oxidácia pyritu je hlavnou východiskovou reakciou pre produkciu kyslých banských vôd, hoci sa môžu tvoriť aj z iných minerálnych fáz. Sulfidy so železom patria k najčastejším sulfidom v prírodnom prostredí (pyrit, pyrotín, chalkopyrit, arzenopyrit, greigit a mackinawit), a preto prispievajú k tvorbe Fe a Al zvetrávacích produktov, vrátane hydroxysulfátov.

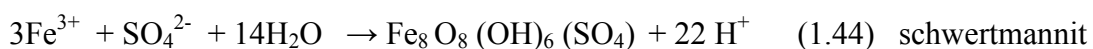
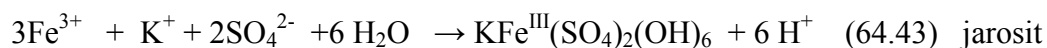
Známa sumárna reakcia oxidácie pyritu môže len veľmi zhruba priblížiť priebeh oxidácie a tvorbu sekundárnych minerálov, pretože ide o zložitý biogeochemický proces zahrňujúci hydratáciu, hydrolýzu a oxidáciu, rovnako aj mikrobiálnu katalýzu. Rýchlosť oxidácie závisí na teplote, pH, Eh, relatívnej humidite a reakčnej ploche pyritu (Nordstrom, Alpers 1999, McKibben, Barnes 1986, Olson 1991). Veľký reakčný povrch, ako aj stav vykryštalizovania, rozdiely v tvaroch kryštálov a štruktúrne defekty zvyšujú reaktivitu pyritu (Bigham, Nordstrom 2000).

4.1. 1. Fe systém

Schému oxidácie pyritu (64) je možné rozpisat' do viacerých krokov, výsledkom ktorých sú rôzne produkty - sekundárne minerály (Rosse, Cravotta 1998)



Fe^{II}Fe^{III} hydroxysulfáty (napr. copiapit)



Pre oxidáciu je rozhodujúca rovnica (64.2). Je veľmi dobre známe, že pri pH nižšom ako 4 je abiotická reakcia oxidácie pyritom kyslíkom veľmi pomalá ($2 \times 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) a nezávislá na pH (Singer, Stumm 1970). Významné množstvo Fe³⁺ sa postupne získa až v kyslom prostredí s pH menej ako 4, čo sprostredkujú acidofilné baktérie. Tieto baktérie si vyžadujú O₂, CO₂ a redukovanú formu Fe, niektoré tiež S, ale aj N a P pre svoj metabolizmus. Produkujú enzýmy, ktoré katalyzujú oxidačnú reakciu Fe a získanú energiu použijú na premenu anorganického C na organický (Gould et al. 1994). Je možné že diverzita baktérií tiež ovplyvňuje rýchlosť oxidácie pyritu. V „Iron Montains“ bola opísaná archaická baktéria *Ferroplasma acidarmanus*, ktorá žije pri teplote 40 °C a veľmi nízkom pH (0,7, Edwards et al., 2000). Takže v oxidačno-redukčnom cykle Fe sa môže uplatniť v plnom rozsahu ak sa dosiahne ďalší krok (64.3.) a ak je v systéme stále dostatok Fe³⁺. Tento sa ustáli („steady state“), len ak sa pyrit spotrebuje alebo sa Fe-oxidačný cyklus preruší (Singer, Stumm 1970, Kleineman et al. 1981, Bigham, Nordstrom 2000).

Prírodný systém je otvorený a do prostredia je Fe uvoľňované buď v oxidovanej alebo redukovanej forme v závislosti od lokálnych pH a Eh podmienok. Konečným umiestnením pre

Fe je nerozpustná forma oxidu alebo oxohydroxidu železa (III). Napísané, ale aj iné rovnice samozrejme nemôžu úplne vystihnúť opakovaný presun elektrónov medzi Fe (III) a Fe (II) a tvorbu medziproduktov, ktoré sa môžu tvoriť v prostredí (Alpern et al., 1994). Napríklad jednoduchý sulfát Fe (II) sa môže priamo vyzrážať z vody v hocijakom klimatickom pásme, ale najmä v suchom prostredí, osobitne vodou čiastočne nasýtených a nenasýtených rozhraniach, kde dochádza k evaporizácii a akumulácii rozpustných zlúčenín. Ak rastie koncentrácia rozpustených látok vo vode, je väčšia pravdepodobnosť, že na mieste vytekania vody sa budú tvoriť soli (výkvet). Melantherit, rozenit a szomolnokit sú pravdepodobne najčastejšími Fe(II) sulfátovými minerálmi v takýchto výkvetoch. Pri postupnej oxidácii rozpustných sulfátov Fe (II) môže dochádzať k ich premene na hydroxosulfáty, napríklad copiapit. Copiapit sa môže vyzrážať aj priamo z kyslej sulfátovej vody, aj keď to nie je časté. Naopak, rýchle rozpúšťanie solí v humídnych periódach je časté a dochádza pri tom aj k uvoľňovaniu (skrytej) acidity. Ak je Fe úplne oxidované, veľmi rýchlo dosiahne nasýtenie vo vzťahu k niektorým z oxidov, oxohydroxidov alebo hydroxysulfátov, ktoré sa nachádzajú v okrových zrazeninách prítomných takmer všade v tokoch a v jazerách ovplyvňovaných banskými vodami. Hydrolýza týchto minerálov vedie k ďalšiemu rastu acidity, a preto je často príčinou poklesu pH, aj keď dochádza k riedeniu banskej vody s normálnou povrchovou vodou. Najčastejšie opisované minerály sú goethit (α -FeOOH) lepidokrokit (γ -FeOOH) a ferihydrit ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a podmienky tvorby každého z nich je možné geochemicky ohraničiť (Bigham 1994, Cornell, Schwertmann 1996, Jambor, Dutrizac 1998, Bigham, Norstrom 2000, tab. 8). Aj jarosit je

Tab. 8. Podmienky tvorby Fe minerálov z acidifikovaných banských vôd (Bigham 1994).

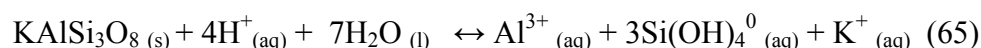
Minerál	Goethit	Lepidokrokit	Ferihydrit	Schwertmannit	Jarosit
Vzorec	α -FeOOH	γ -FeOOH	$\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$	$\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$
Kryštalové usporiad.	stredné	stredné	slabé	slabé	dobré
Tvar kryštálov	krátke ihličky	lištovitý	sférický	„hviezdicovitý“	pseudokubický
Farba	žltohnedá	oranžová	červenohnedá	žltá	slamenožltá
Rtg-difrakčné reflexy (Å)	4,18; 2,45; 2,69	6,26; 3,29; 2,47; 1,937	2,54; 2,24; 1,97; 1,73; 1,47	4,86; 3,39; 2,55; 2,28; 1,66; 1,51	5,09; 3,11; 3,08
Optimálna [SO_4^{2-}]	max 1000 mg.l ⁻¹	-	-	1000-3000 mg.l ⁻¹	min 3000 mg.l ⁻¹
Optimálne pH	6,5 - 7,5	-	5 - 8	2,5 - 6	1,5 - 3,3

častým minerálom zvetrávacích zón a jeho špecifické nasýtenie a vznik sa pozoruje v silno acidifikovaných a silno sulfátových vodách (tab. 8). Jeho tvorba je však niekedy kineticky

limitovaná, takže sa v takýchto prostrediach nevyskytuje, napriek tomu, že roztoky dosahujú nasýtenie voči jarositu (Dutrizac, Jambor 2000).

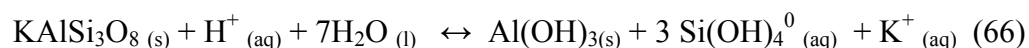
4.1.2. Al systém

Alumosilikáty sú primárnym zdrojom Al rozpusteného v kyslých vodách, pozorovaných aj banskom prostredí. Al sa z nich uvoľňuje v prítomnosti H^+ katiónov :

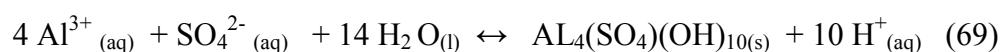
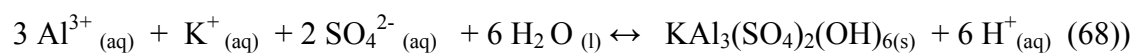


Takéto reakcie sa odohrávajú v banských odpadoch, ale aj v pôdach a sedimentoch. Uvoľňovanie Al a Si z primárnych alumosilikátov nie je pravdepodobne priamo mikrobiálne ovplyvňované: avšak štúdium vylúhovania rúd ukázalo, že proces sa jasne urýchľuje, ak v systéme zároveň dochádza k mikrobiálnemu katalyzovanému rozpúšťaniu pyritu (Bhatti et al., 1994)

Pretože kyselina kremičitá je veľmi slabou kyselinou, môže byť z prostredia odstraňovaná jednoduchým vylúhovaním. Na druhej strane, uvoľnený podiel hliníka sa obvykle v prostredí zachováva ako tuhá fáza za vzniku gibbsitu (66) alebo kaolinitu (67).



V dôsledku uvedených dvoch reakcií koncentrácia rozpusteného Al v prírodných systémoch (vodách) je obvykle nízka (10^{-5} - 10^{-8} M) tak dlho, pokiaľ má prostredie blízko neutrálnu pH-reakciu a koncentrácia komplexotvorných látok, takých ako organické kyseliny je veľmi nízka. V mnohých kyslých systémoch, takých ako silno zvetrané pôdy, aktivita rozpustných Al - špecií je riadená rozpustnosťou gibbsitu a kaolinitu. Avšak v acidifikovaných sulfátových vodách je geochemia Al silno modifikovaná práve sulfátmi, takže gibbsit a kaolinit nie sú najstabilnejšími fázami. Namiesto nich sa môžu vytvárať rôzne minerály - rozpustné sulfáty a nerozpustné hydroxosulfáty. Štúdie presakujúcich vôd potvrdili prítomnosť halotrichitu $[Fe^{II}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O]$, pikeringitu $[MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O]$, alumocopiapitu $[Al_{2/3}Fe^{III}(SO_4)(OH)_2 \cdot 20H_2O]$ a alunogénu $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O]$, ako častých produktov oxidácie pyritu (Zodrow, McCandlish 1978, Dubíková et al., 2002). Keď sú kyslé vody s obsahom Al zmiešavané s vodou s vyšším pH, alebo sú pufrované na vyššie pH karbonátovými minerálmi, analogicky ako pre $Fe^{(III)}$, tvoria sa nerozpustné hydroxysulfáty Al (alunit 68, basaluminit 69):



Alunit bol pozorovaný v kyslých a hypersalinných jazerách a je bežný najmä vo vulkanických regiónoch, kde dochádzalo k hydrotermálnej alterácii vulkanitov. V bielych zrazeninách, ktoré sa tvoria z bankských vôd pri nízkych (normálnych povrchových) teplotách, sa ako hlavná zložka neobjavuje (Alpers et al. 1994), ale pri vysokých mineralizáciach vôd sa niekedy nachádza v zónach ich miešania (Bigham, Nordstrom 2000). Väčšina Al minerálnych fáz je veľmi slabo vykryštalizovaná, a preto detaily ich štruktúry nie sú dostatočne známe. Obvykle sa zistí, že zrazenina má chemické zloženie basaluminitu. Avšak len ak je pH vody blízko hodnote 5 alebo vyššie, dochádza k tvorbe Al-zrazeniny z bankských vôd, pretože pK_1 pre Al hydrolyzu je 5,0 (Nordstrom, May 1996). V roztokoch s pH omnoho nižším ako 5 hliník zostáva rozpustný vo vode ako konzervatívna zložka, zatiaľ čo nad pH 5 je silno nerozpustný a udržiava zdanlivú rozpustnosť korešpondujúcu s rozpustnosťou amorfného alebo mikrokryštalického gibbsitu v prírodných povrchových vodách (Nordstrom, Ball 1986, Nordstrom, Alpern 1999). Napriek tomu tvorí zrazeniny, ktoré odpovedajú amorfnému basaluminitu (Bigham, Nordstrom 2000).

4.1.3. Environmentálny význam

Kyslé sulfátové vody sú komplexným biochemickým prostredím, kde prebiehajú početné reakcie, ktoré vedú k zvetrávaniu, tvorbe a transformácii minerálov. Tvoria sa z nich aj dôležité sekundárne minerály – zrazeniny, vrátane hydroxosulfátov Fe (schwertmannit) a Al (hydrobasaluminit). Environmentálny význam týchto zlúčenín je najmä v tom, že: 1. tvoria sa spontánne v pH podmienkach, ktoré sú pre tieto vody typické, 2. majú veľmi malý stupeň usporiadania štruktúry, ktorý sa premieta do veľkého merného povrchu a chemickej reaktivity s rozpustenými kontaminantmi, 3. sú nestabilné (metastabilné) s ohľadom na viacej časté oxohydroxydy Fe a Al. Pretože sú slabo vykryštalizované, ich vlastnosti a výskyt sú často nejasné. Keď sa pomiešajú s ostatnými minerálmi, ktoré sa bežne vyskytujú v miestach výstupu kyslých vôd, veľmi ťažko sa hydroxysulfáty identifikujú. Vzhľadom na pH, ako hlavnej premennej pri ich tvorbe sa schwertmannit primárne tvorí v pH rozsahu 2,5 až 4,5, zatiaľ čo pre Al hydroxysulfát je typický rozsah 4,5 - 5,5. V dôsledku toho, Al zrazeniny sa tvoria ako

koloidy a oddeľujú sa od Fe zrazenín a len v malej miere, ak vôbec nahradzujú Fe v hydroxysulfátoch.

Minerály v skupine jarositu sa tvoria pri pH nižšom, (menej ako 2,5) a ferihydrit (možno aj mikrokryštalický gibbsit) je častou zložkou okrových zrazenín, ktoré sa tvoria pri pH 6-8. Obidva, schwertmannit a ferihydrit sú metastabilné vzhľadom na goethit. Minerály také ako hydrobasalunit a alunit sú metastabilné vzhľadom k alunitu a gibbsitu.

Bolo urobených veľa prác, ktoré sa zaoberali chemizmom a mineralogickými vlastnosťami schwertmannitu a Al hydrobasalunitu (Bigham, Nordstrom 2000). Vznik obidvoch sa spotrebováva v systéme. Podstatné množstvo sulfátov, ale aj štruktúrna úloha sulfátov nebola presnejšie definovaná. Stále nie je dostatok poznatkov o ich povrchových charakteristikách (akú povrchovú aktivitu majú pri meniacich sa environmentálnych podmienkach). Relevantné termodynamické údaje boli získané len čiastočne a stále nie je známe, či je možná tvorba pevných roztokov s inými kovmi, alebo oxyaniónmi (Bigham, Nordstrom 2000).

4.2. Okrové minerály na ložisku Smolník

Najväčšie akumulácie Fe minerálnych fáz sa nachádzajú najmä v blízkosti bane (pri bývalej šachte Péch, neskôr nová drenáž SM2), v miestach priesakov vôd z hald a pod odkaliskom, v drenážach odkaliska. Fe-okrové zrazeniny tu vytvárajú typické žltohnedé až červenohnedé povlaky, ale aj hrubšie niekoľko milimetrové až centimetrové vrstvy. Na brehoch sa tmelia zrná sedimentov a rastlinných zvyškov. Čerstvé zrazeniny sa postupne menia na tvrdé kôry, často obsahujú vrstvičky svetlejšej a tmavšej hnedej farby. Je zrejmé, že veľká časť okrových zrazenín je odnášaná vo forme suspenzií tokom, kde sa rôzne usadzuje, ale môže byť dopĺňovaná ďalšími fázami vznikajúcimi riedením vody, prípadne prínosom z iných zdrojov. Preto pre štúdium zrazenín a podmienok tvorby je najdôležitejší bod SM2 (obr. 12, 13, 14). Akumulácie zrazenín pod odkaliskom sú tiež veľmi zaujímavé aj vo vzťahu k zloženiu vôd, z ktorých sa tvoria. Okrové zrazeniny boli študované od roku 1995 a to najmä z uvedených dvoch zdrojov. V rokoch 2002 až 2004 boli študované aj z ostatných miest odberov vôd (SM2-SM9). Pomocou programu PHREEQC (Parkhurst, Apello 1999) boli vypočítané rovnovážne konštanty pre minerálne fázy vo vodách potoka Smolník, banských vodách a po zmiešaní banských vôd s potokom (Šoltés 2007, Lintnerová et al. 2008). Boli urobené aj kalkulácie výskytu špeciácií jednotlivých prvkov vo vodách. Pri inverznom modelovaní boli vypočítané

pravdepodobné minerály, z ktorých sa vytvára zloženie – mineralizácia banských vôd. Použité boli súbory analýz vôd. Tieto sú opísané v kapitole o vodách, podrobnejšia dokumentáciou databáz a kalibrácií je uvedená práci Šoltés (2007).

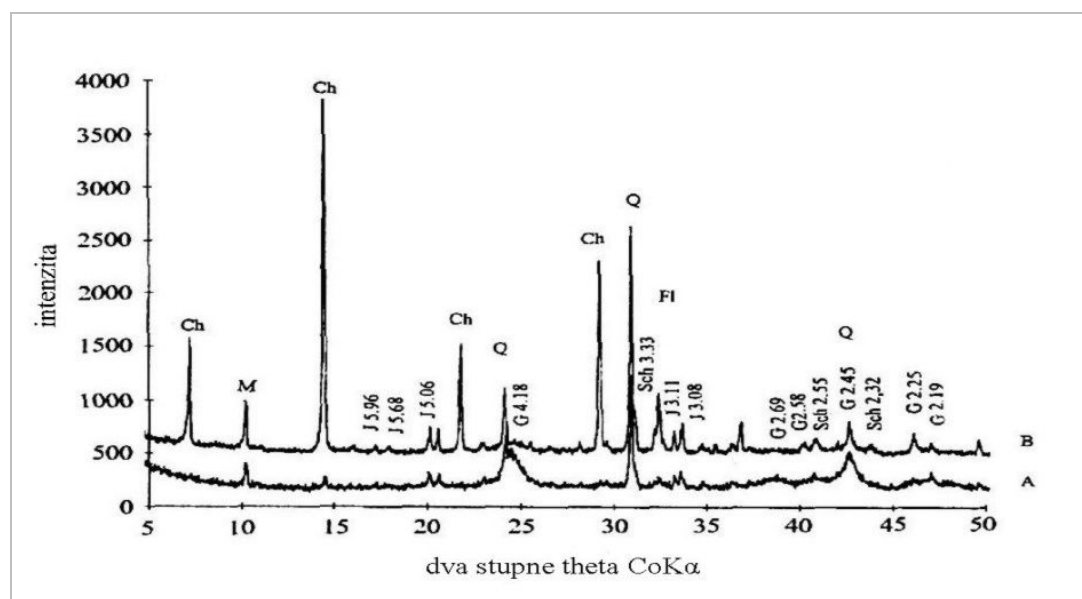
4.2.1. Analýza zrazenín z bodu SM2

Prvý opis zrazenín z miest priesakov banskej vody do potoka po ekologickej havárii sú uvedené v správe Jaško a kol. 1996 a publikované v práci Lintnerová (1996). Mineralogická analýza na základe údajov z rtg-difrakčnej analýzy IČ spektroskopie a DTA analýz metódou bola doplnená štúdiom v transmisnom elektónovom mikroskope (TEM) a v riadkovacom elektrónovom mikroskope (SEM). Obidva TEM a SEM zariadenia boli vybavené bodovým analyzátorom (EDS), ktoré umožnili robiť (semikvantitatívnu) analýzu hlavných zložiek. Časť vzoriek zrazenín bola pred analýzou čistená dialýzou v destilovanej vode, čím sa zo zrazenín oddelili rozpustné soli- ióny. Proces dialýzy sme sledovali meraním vodivosti (4-10 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}$). Vzorky boli sušené pri laboratórnej teplote. Merný povrch bol stanovený metódou sýtenia vzoriek etylénglykol monoetyléterom (EGME) (Carter et al.1965, Bigham et al. 1990, Bigham et al. 1996). Jedna molekula EGME pokryje 0,52 nm^2 alebo 0,286 $\cdot 10^{-3}\text{g}$ EGME pokryje plochu 1 m^2 . Na stanovenie sa navážilo 0,25g vzorky a dva štandardy, ktoré sa sýtia EGME vo vákuu a obsah sorbovaného EGME sa určil opakovaným vážením.



Obr. 23. A – Vyústenie novej drenáže, bod SM2, vybudovanej po zasypaní bane. B – Priesaky banskej vody do potoka s tvorbou okrových zrazenín v blízkosti bodu SM2

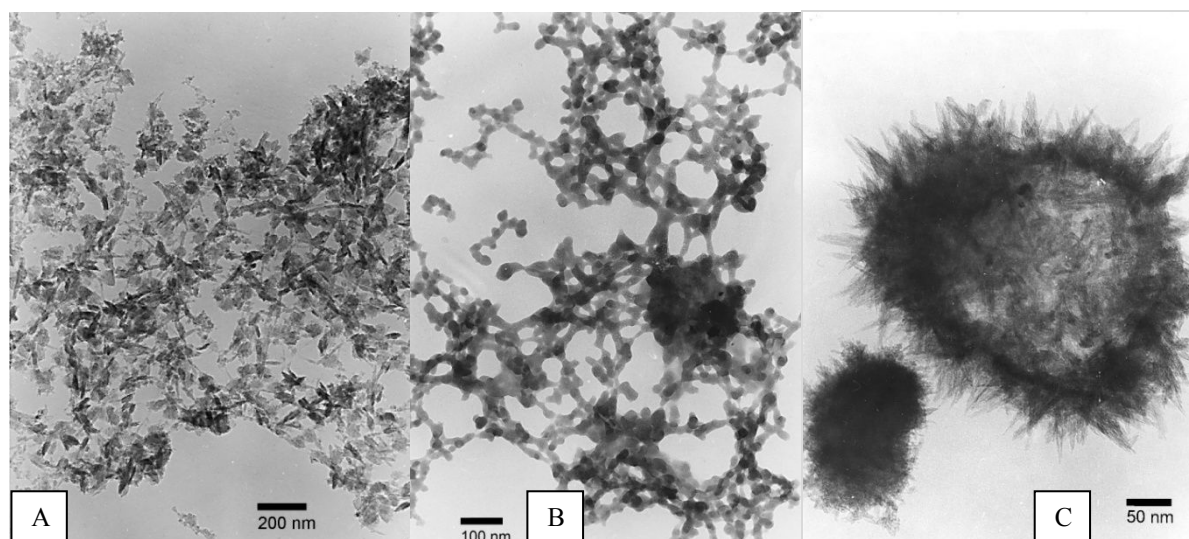
Tvorba zrazenín bola najvýraznejšia v období 1995-1998, pretože do potoku vtekali a/alebo presakovali vody s obsahom rozpustených látok viac ako 10 g.l^{-1} (tab. 9). Horniny na brehoch a kamene v potoku boli pokryté čerstvými zrazeninami (obr. 23). V zrazeninách, ktoré sa tvorili na brehu potoka Smolník (pri šachte Péch), boli identifikované minerály jarosit, schwertmannit a goethit (obr. 24).



Obr. 24. Rtg. difrakčný záznam vzorky okrových minerálov z roku 1995. A - Vzorka zrazeniny z priesakov z okolia šachty Péch, J- jarosit a Sch-schwertmannit. B - Vzorka vrstvičky zrazeniny na kameňoch v potoku, G- goethit, J- jarosit. Ch-chlorit, M- slúda, Fl- živec, Q-kremeň (Lintnerová 1996)

V dôsledku vysokej acidity a obsahu sulfátov v bankských vodách dochádzalo k tvorbe jarositu (obr.24), ale v zrazeninách tvoril len relatívne menej zastúpenú mineralnú fázu. Skôr sa tvoril na povrchoch alebo v okolí pyritových zŕn v zvetrávaných horninách. Ak jarosit kryštalizuje z kyslej banskej vody, je dobre viditeľný v rtg. zázname aj pri malom obsahu, najmä v porovnaní s ostatnými často rtg. amorfnými fázami (Lintnerová 1996, Lintnerová et al. 1999). V transmisnom elektrónovom mikroskope prevládajú oxyhydroxidové Fe fázy (obr. 25).

Bigham, Nordstrom (2000) uvádzajú, že schwertmannit bol zrejme prvýkrát opísaný ako nový železitý sinter bohatý na sulfáty z Au bane zo Zlatých Hor v Čechách Glockerom v roku 1853 (glockerit). S týmto novým názvom bol opísaný vo Fínsku (Pyhäsalmi) Bighamom et al. (1994) a celá jeho história je spojená s problémom ako ho presne štruktúrne definovať (Murad et al. 1994). Vytvára väčšinou ihličkovité kryštáliky, ktoré sa zhlukujú do agregátov (50 - 500 nm) s vysokým merným povrchom ($175 \text{ až } 225 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Bigham et al. 1996). V TEM sú obvykle



Obr. 25. Minerály okrových zrazenín zo Smolníka s rôznou mierou vykryštalizovania. A: krátke stĺpčekovité kryštály goethitu a platničkovité zrná jarositu(?). B - Takmer amorfné agregáty schwertmannitu. C - Typické agregáty ihličkovitých kryštálov pôvodne schwertmannitu (čiastočne rekryštalizované už na goethit)

viditeľné globulárne agregáty („pin-cushion“) s typickými plochými ihličkami (obr. 25, tab. 8). Globulárne formy sú dosť typické pre vyžrážanie z roztokov, a preto odlišenie schwertmannitu (napr. od ferihydrítu) sme zakladali na bodovej prvkovej analýze (EDS) a prítomnosti a zastúpení síry v typických pomeroch, ktoré boli uvádzané v publikáciách (napr. Murad et al. 1994). Obsah sulfátov v schwertmannite varíruje medzi 10-15 hm. %, čo odpovedá mólovému pomeru Fe/S v rozsahu 4,6 - 8. Pre porovnanie jarosit obsahuje 38,4 % SO_4^{2-} a má mólový pomer Fe/S 1,5. Schwertmannit je vysoko rozpustný v šťave lane amónnom (pH 3) aj v ditioničitane sodnom (Na-citrate - bicarbonate – dithionite: CBD). Na porovnanie jarosit a goethit sú viacej kryštalické a nie sú rozpustné v kyslom šťave lane amónnom. Schwertmannit sa dá zo zmesi s goethitom selektívne rozpustiť 15 minútovou extrakciou v šťavelane amónnom (pH 3) (Bigham et al. 1990, Murad et al. 1994). Jönsson et al. (2005) pozorovali pri uvoľňovaní SO_4^{2-} zo zrazenín pri vyššom pH zvýšenie merného povrchu v dôsledku transformácie schwertmannitu na goethit. Prítomnosť sulfátov, OH^- a vody sme verifikovali IČ-spektroskopickou analýzou vzoriek. V tabuľke je prehľad vzoriek, identifikovaných minerálov a získaných údajov (tab. 9) z obdobia 1995 - 2001.

Na miestach nedokonalého miešania kyslej banskej vody s vodami potoka (najmä v okolí bodu SM2) boli pozorované biele povlaky až vrstvičky zrazenín, ktorých tvorba sa dala dokumentovať aj zmenami pH vody od priesakov na brehu do prúdnice toku (Šucha et al., 1996). Okrem toho boli preukázané aj rôzne obsahy Al v Fe-okrových zrazeninách. Avšak

Tab. 9. Prírodné zrazeniny odobraté v rokoch 1995 až 2001, pôvodné minerálne zloženie prevzaté z prác Lintnerová (1996), Lintnerová et al. (1999) a nepublikované údaje. V tabuľke nie sú uvedené horninové minerály (slúda, chlorit kremeň) obvykle v aspoň malom množstve prítomné, SA- merný povrch. (?) - pravdepodobne prítomný minerál .

Vzorka	Minerálne zloženie okrových zrazenín	pH	SO ₄ ²⁻ (%)	C _{org} (%)	SA m ² .g ⁻¹
Sm2/95	schwertmannit, jarosit, goethit	2,6	7,7	0,62	421
SM1/96	schwertmannit, jarosit, goethit	2,9			
SM3/96	schwertmannit,	2,9	15,4	0,79	149
KAR/1998	schwertmannit	2,5	17,4	0,55	334
SMP4/1999	schwertmannit, goethit	2,6	14,2	0,41	189
SMP3/1999	schwertmannit, goethit, jarosit?	2,6	15,8		260
SM2/2001	schwertmannit, goethit	3,5	13,7	0,32	274
SMPOT/2001	schwertmannit, goethit ?, jarosit ?	3,5	13,7	1,87	436

mineralogická identifikácia fáz potenciálnych Al-hydroxysulfátových zrazenín nebola veľmi presvedčivá, najmä pre vysoký obsah Fe fáz a veľmi slabú kryštalizáciu a stabilitu svetlých fáz. TEM štúdiom a bodovou analýzou (EDS) sa skôr potvrdila prítomnosť kaolinitu a halloyzitu, ako produktu postupného rozpúšťania alumosilikátov v acidifikovanom prostredí (Lintnerová 1996). Basalunitové fázy boli identifikované neskôr, pri práci na pilotnom programe čistenia vôd v pasívnom systéme a jeho overovaní (Šottník 2000, Šottník, Šucha 2001). Procesov a tvorba sekundárnych minerálnych fáz pri kyslom zvetrávaní boli skúmané v práci Dubíkovej (1999), hoci hlavná pozornosť bola venovaná lokalite Šobov (Banská Štiavnica, Dubíková et al., 2002).

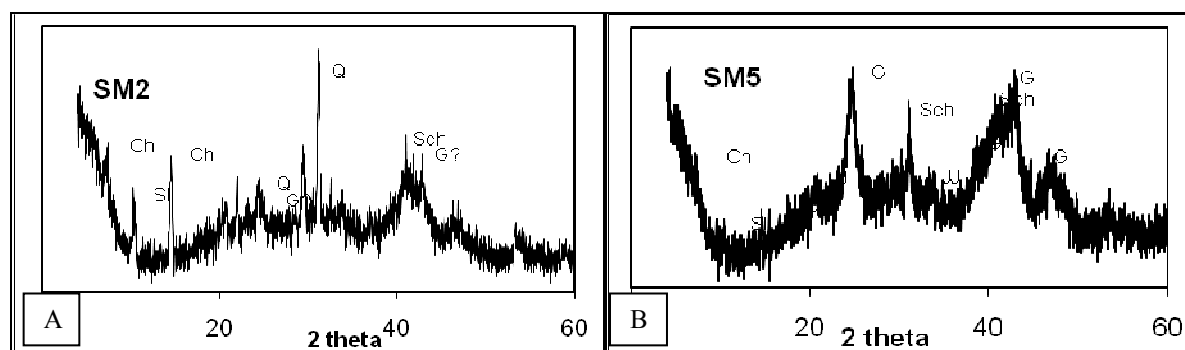
Oproti starším prácam (tab.9) vo vzorkách z rokov 2002-2004 nebola jednoznačne potvrdená prítomnosť jarositu v okrových zrazeninách pri bode SM2 (tab. 10, obr. 26,). Jarosit obsahovala skôr vzorka zrazenín, vyzrážaná z vody zo starých háld (SM5, obr. 26). Okrem goethitu a schwertmanitu sme v niektorých vzorkách, napríklad v okolí odkaliska dokumentovali prítomnosť ferrihydritu.

Ferihydrit (Fe₅OH₈.4H₂O) sa nachádza v pôdach a sedimentoch ako slabo vykryštalizovaná minerálna fáza, ktorá tvorí agregáty a sférické útvary s priemerom 50 až 600 nm a má vysoký merný povrch 200 až 600 m².g⁻¹ (tab. 8). V prírodných podmienkach sa ferihydrit po vyzrážaní rýchlo mení na goethit ak je prítomný SO₄²⁻ (Bigham et al. 1994). Na rozdiel od schwertmannitu, ferihydrit nie je hlavným produktom Fe oxidácie a hydrolýzy v kyslom prostredí (pH 2 - 4) typickom pre väčšinu kyslých banských vôd (Bigham et al. 1996). V tomto prostredí postupne prechádza na goethit a hematit. Jemnozrnný goethit kryštalizuje z roztoku, ale hematit .

Tab.10. Minerálne zloženie, merný povrch prírodných zrazenín a obsah organického uhlíka v zrazeninách analyzovaných v 2002 až 2004 (Lintnerová et al. 2006, Šoltés 2007), (?) - pravdepodobná prítomnosť minerálu

	Zrazeniny	pH	Minerálne zloženie		SA (m ² . g ⁻¹)	TOC (%)
	2002-2004		okrové minerály	iné minerály		
SM2	SM2/2002	4,1	goethit, schwertmannit	kremeň, illit, chlorit	212	0,78
	SM2/2002	3,9	schwertmannit, jarosit ?	chlorit, illit, kremeň,	185	0,27
	SM2/2004	4,1	schwertmannit, ferihydrit			1,2
	SM2/2004					
	priesak/breh	suchá	goethit,	illit, chlorit, kremeň		
	SM2/2004					
	priesak/breh	suchá	goethit			
	SM2UK biele	4,1	alunogén?	kremeň,		
	SM2UK červ	4,1	schwertmannit, ferihydrit	illit, chlorit, kremeň		
	SM5/2002	3,0	schwertmannit, jarosit	goethit?	258	1,07
SM5/2003	3,5	schwertmannit, goethit	kremeň	359	0,83	
Odkalisko	SM6/2002	6,6	ferihydrit	kremeň, chlorit		
	SM6/2002	6,6	ferihydrit, lepidkrokít ?		555	
	OD2002	6,6	goethit, ferihydrit	chlorit, illit	(706 dial)	
	ODľavá 2003	6,7	goethit			
	ODpravá 2003	6,7	goethit			
Potok	SM7 UK	6,4	ferihydrit, goethit	chlorit, illit, kremeň		
	SM8 UK/2003	5,7	ferihydrit, goethit	chlorit, illit, kremeň		

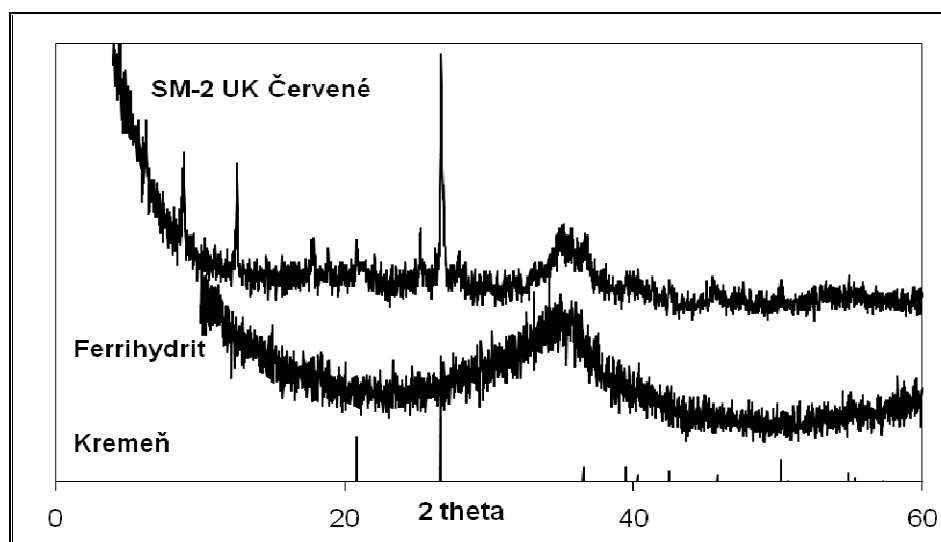
kryštalizuje z agregátov ferihydritu vnútorným preskupením a dehydratáciou v pevnom skupenstve (Schwertmann, Cornell 1991). Obsah Al vo ferihydrite zabraňuje tvorbe goethitu aj hematitu (Torrent et al. 1982). Je ľahko rozpustný v kyslom šľavelane amónnom (Murad et al. 1994). Pre ferihydrit je typický vysoký pomer (>0,50) Fe rozpusteného v šľavelane amónnom a Fe rozpusteného v DCB. S organickou hmotou však tvorí kyslé humínové Fe komplexy, ktoré sú stabilné v kyslom šľavelane amónnom (Rhoton et al. 2002).



Obr. 26. A. Rtg difrakčný záznam vzorky SM2/2002. B – Rtg difrakčný záznam vzorky SM5/2002. G- goethit, sch – schwertmannit, J – jarosit, Ch- chlorit, Sl- slúda, Q- kremeň (Lintnerová et al., 2006)

Pri výskume zrazenín sme sa tiež zaujímali o stabilitu minerálov. Tejto problematike sa nedá vyhnúť, pretože sa prakticky rieši hneď pri odbere vzoriek. Optimálne by bolo spracovať vzorku čo najskôr po odbere bez zásadnejšieho zasahovania do jej vlastností, čo však nie je vždy možné. Už len vysušenie vzoriek spôsobuje dehydratáciu, ale aj iné zmeny, najmä oxidáciu Fe^{2+} a ovplyvňuje rozpustnosť fáz. Tieto problémy sa dajú riešiť rôznym spôsobom preparácie a kombináciou metód výskumu (Jambor et al. 1994, Coenell, Schwertman 1996). Je tiež možné využívať geochemické modelovanie a indikovať tvorbu minerálov z vodných roztokov v stabilných podmienkach, alebo sledovať postupné zmeny v zložení minerálov. Uvedieme tu príklad čistenia vzoriek dialýzou vo vode. Využili dialyzačnú fóliu, cez ktorú prechádzajú voľné ióny zo vzorky (nesušenej) zrazeniny do okolitej destilovanej (redestilovanej) vody.

Na obrázku (obr. 27) vidíme difraktogram Fe okrovej zrazeniny s prímiesou kremeňa a chloritu (SM2UK červ/2003 tab. 10), ktorá sa tvorila v mieste miešania banskej vody s povrchovou vodou v potoku (obr. 23). Vlastnosti vody v mieste vzniku a pH rozsah indikuje tvorbu hydroxysulfátov, ale prítomnosť jarositu sa nepodarilo potvrdiť. Vzorku sme podrobili dialýze, ktorá mala odstrániť rozpustené látky v odobratej vzorke zrazeniny.

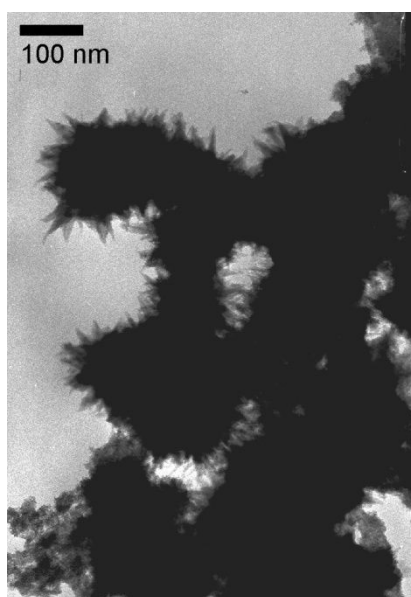


Obr. 27. Porovnanie rtg difrakčný záznamov vzorky SM2 UK červenej (po čistení dialýzou) odobraté v roku 2004, z miesta na obr. 29 a typickými difraktogramami identifikovaných minerálov

Záznam ukazuje slabo vykryštalizovanú fázu typu schvertamnnitu, ako to indikuje porovnanie so záznamom tzv. dvojpásového ferrihydritu, v ktorom dominuje „d“ 0,254 nm a prípadne druhý pás „d“ 0,151nm (sa nachádza medzi 60° a 70° 2theta nie je v zázname, Cornell,

Schwertmann 1996, Bigham, Nordstrom 2000). Keďže vzorka obsahuje prímes horninových minerálov, všetky typické d-hodnoty (najmä 0,518, 0,333 nm) pre schwertmannit nie je možné s určitosťou prezentovať. Záznam sa výraznejšie po dialýze nezmenil, hoci čiastočnú desorpciu iónov, aj síranov, nemôžeme vylúčiť.

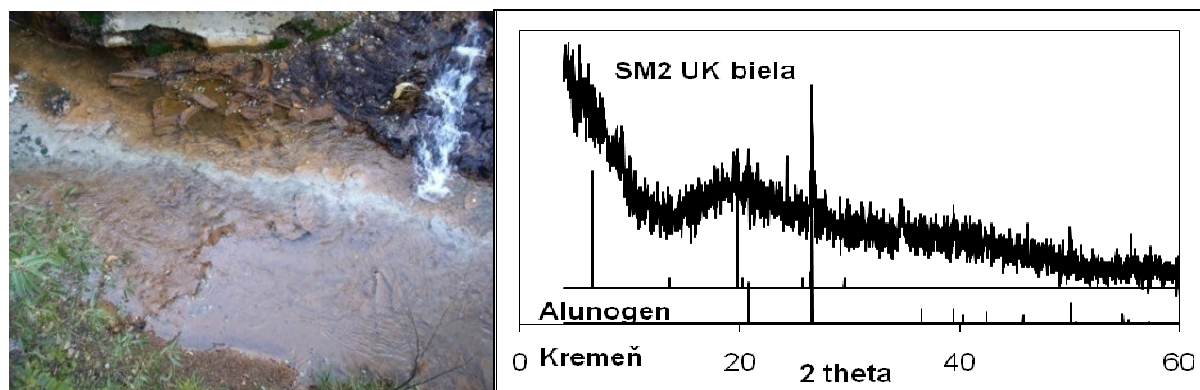
Na obr. 28 z transmisného elektrónového mikroskopu je podľa tvaru kryštálov a ich agregátov a obsahu prvkov, najmä síry identifikovaný schwertmannit. V spodnej časti snímky vidieť goethit, ktorý pravdepodobne postupne nahrádza menej stabilný schwertmannit, a tak indikuje prechod na stabilnú minerálnu fázu. Ale aj časť materiálu ihličkovitých zrn neobsahuje síru (sulfáty) a chemicky odpovedá skôr ferihydritu, čo by tiež poukazovalo na postupnú transformáciu na goethit. V mieste vtekania banskej vody do potoka pri monitorovacom bode SM2 sa vytvárajú už spomínané svetlejšie („biele“) zrazeniny, ktoré tvorili v rokoch 2002-2004 pás na dne potoka v šírke asi 50-60 cm a v dĺžke niekoľko metrov (obr. 23, 29). Jeho veľkosť sa však menila aj v spojitosti s meniacim sa prítokom v rôznom období, čo dokumentujú fotografie. Rtg difrakčný záznam nepreukázal jednoznačne prítomnosť alunogénu, ale ani ju úplne nevylúčil (obr.30). Vzorka po krátkom čase po vysušení zmenila farbu na okrovú, z čoho vyplýva, že obsahovala aj Fe^{2+} (ako sulfáty) a najmä počas/po vysušení dochádzalo k jeho



Obr. 28. Vzorka SM2/2004 okrová, dialyzovaná. Vidíme dva druhy „kryštálov“. Základ alebo prevažujúcu fázu tvoria guľové agregáty s vystupujúcimi ihličkami, čo je typické pre schwertmannit a analýzou bol potvrdený aj obsah S v ihličkách. Druhý typ kryštálov (dolu vľavo) je skôr typický pre goethit, ktorý postupne nahrádza schwertmannit (Šoltés 2007).

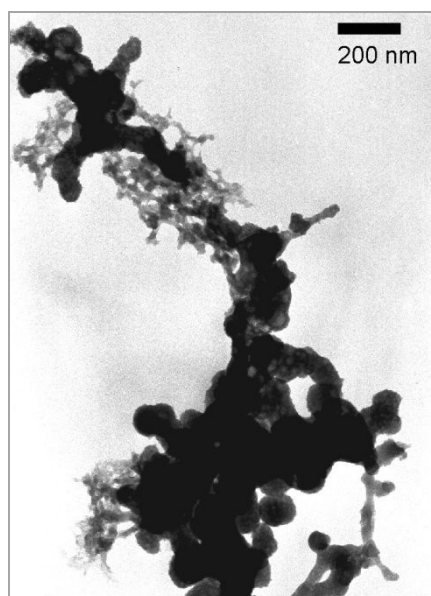
oxidácii. Prítomné minerálne fázy sa tak transformoval na oxyhydroxid Fe (goethit). Vznikajúca „biela“ fáza sa nachádzala stále pod tečúcou vodou (obr. 29), ktorá zrejme chráni

sediment pred oxidáciou, a preto zrazenina mohla obsahovať aj sulfáty Fe^{2+} , ktoré sa menili až po dialýze a vysušení („laboratórne minerály“, Jambor 1994). V transmisnom elektrónovom mikroskope (obr.31) boli pozorované globulárne agregáty, ktoré však neobsahovali Al, resp. nepodarilo sa nájsť častice s obsahom Al. Analýzy ukázali obsah Fe a Cu. Amorfny až jemnozrnný materiál poukazuje na určitú mieru kryštalizácie a chemicky odpovedá najviac goethitu respektíve ferihydritu (podľa Cornell, Schwertmann 1996).



Obr. 29. Miesto odberu bielej zrazeniny z dna potoka (rok 2004)

Obr. 30. Difraktogram SM2 UK bielej (Biel) zrazeniny po dialýze (Cu: Cu-antikatóda)



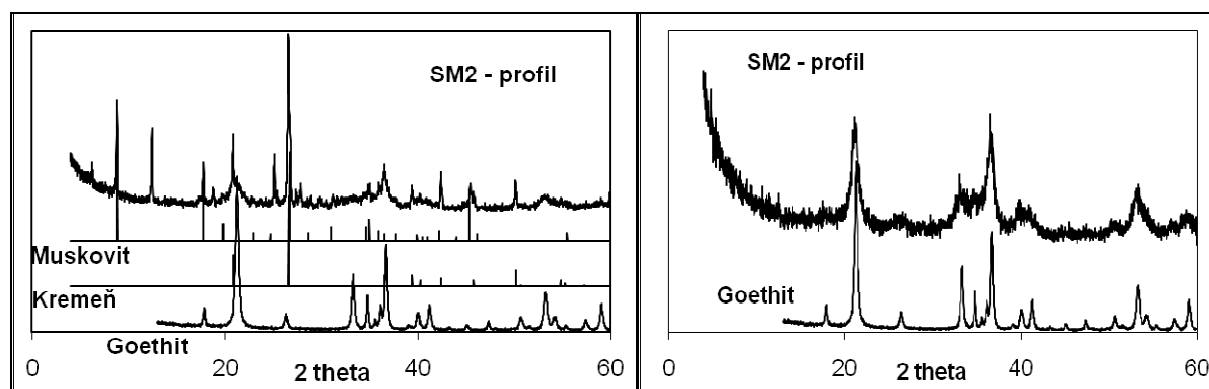
Obr. 31: Gul'ovité agregáty bielej zrazeniny SM2UK (2004) po dialýze (obr. 30, tab. 10), TEM. Môžem odlíšiť amorfne a vláknitými „protokryštály“ oxyhydroxidov železa

Pri monitorovacom bode SM2 sa nachádzajú aj staršie zrazeniny nahromadené na brehu vo svahu nad potokom, kde dochádzalo k priesakom banských vôd a ktoré sme vzorkovali v krátkom profile smerom od vody do svahu (obr. 23, 32). V týchto vzorkách, ktoré sa líšia

množstvom horninovej prímesi, bol identifikovaný goethit a typické horninové minerály: kremeň, chlorit a muskovit (obr. 33). Ak sa aj pôvodne (tab. 10) tvorili v miestach priesakov schwertmannit alebo jarosit (Lintnerová 1996, Lintnerová et al. 1999) tieto boli premenené na goethit, ktorý je aj pomerne dobre vykryštalizovaný (obr. 33).



Obr. 32. A,B - Miesto vytekania banskej vody z opustenej šachty - SM2 s tvorbou zrazenín na brehu. Svetlohnedé sú čerstvo vyrážané a tmavé, hnedočierne sú staršie uloženy



Obr. 33. Rtg difraktogramy vzoriek odoberaných z profilu na brehu potoka s akumuláciami zrazenín rôzneho veku. A – Najvyššia, najstaršia vzorka s prímiesou horninových minerálov. B - Vzorka zo strednej časti, čistý kryštalický goethit.

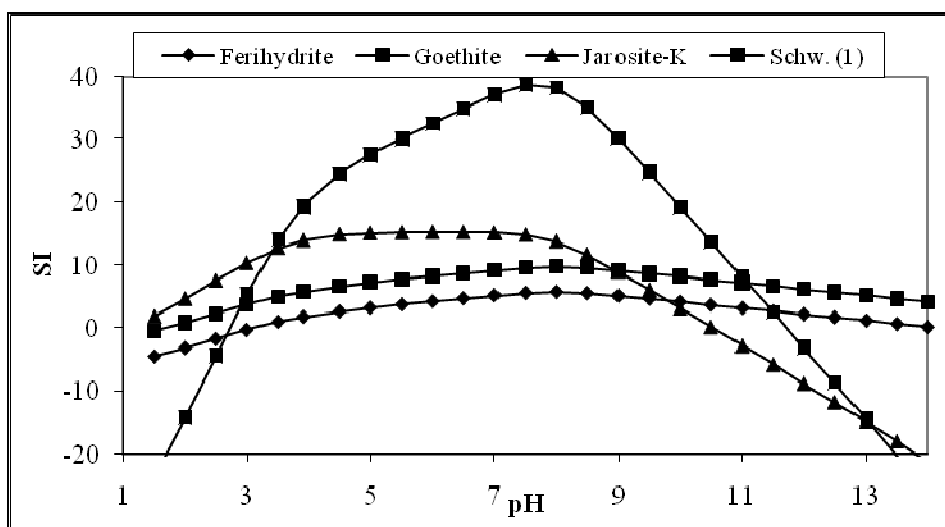
4.2.2. Modelovanie minerálnych fáz z chemickej analýzy vody z bodu SM2

Predpokladali sme, že tvorba minerálnych fáz a tiež pozorované zmeny mineralógie zrazenín v čase (1995 až 2004) sú spôsobené najmä vzrastom pH a zmenami obsahu sulfátov v banských vodách vytekajúcich z drenáže (SM2) po zasypaní šachty a čiastočnej rekultivácii územia.

Tento predpoklad bol overovaný modelovaním chemických (špeciácia Fe, Al a As) a minerálnych fáz. Modelový výpočet SI hodnôt z chemizmu vôd z roku 2002-2003 je uvedený v tabuľke 11 a ďalej sú uvedené výsledky testovania vplyvu uvedených parametrov na tvorbu minerálnych fáz (Šoltés 2007). Model potvrdil, že hodnoty pH, obsah sulfátov ale aj teplota, viac alebo menej výrazne ovplyvňujú tvorbu minerálov (obr. 34). Modelovaná situácia vplyvu zmeny pH na hodnoty SI minerálov (resp. trend) sa viac-menej zhoduje s publikovanými hodnotami (Bigham 1994, Tab.11). Vplyv obsahu SO_4^{2-} v roztoku (obr. 35) bol modelovaný na základe zmeny hodnôt koncentrácie SO_4^{2-} zadávaných v zložení vzorky banskej vody SM2 pri konštantnom pH 3,61. Podľa Bigham (1994) je obsah SO_4^{2-} ideálny na tvorbu schwertmannitu 1000 - 3000 mg.l^{-1} a v modelovanej situácii hodnoty SI v tomto rozmedzí sú najvyššie (tab.11). Pre tvorbu jarositu je ideálny minimálny obsah SO_4^{2-} 3000 mg.l^{-1} (tab. 8). Podľa modelu potenciál vyžrážania jarositu pod touto postupne hodnotou klesá (obr. 35). Napriek vysokým pozitívnym hodnotám SI pre jarosit, nebol v prírodných vzorkách obvykle identifikovaný. Ako bolo uvedené skôr, jeho tvorba je často kineticky limitovaná (Dutriac, Jambor 2000).

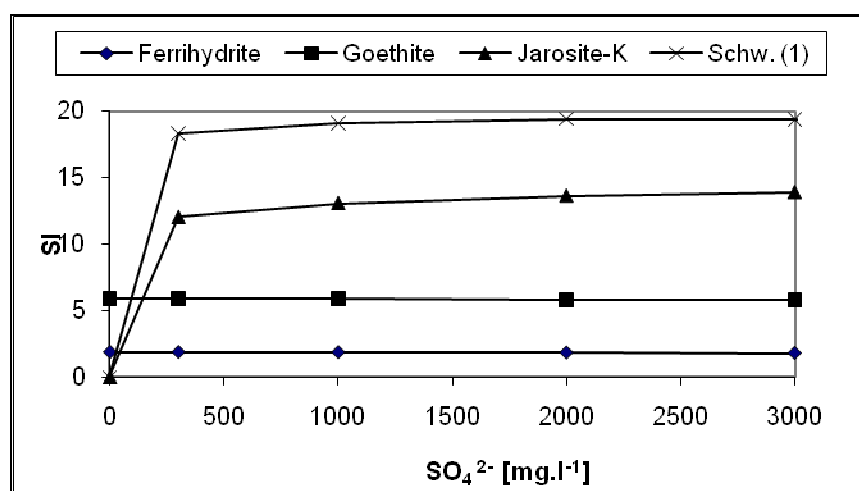
Tab. 11. Hodnoty SI pre zvolené minerály vypočítané z chemických analýz vôd v monitorovacích bodoch potoka Smolník. Pozitívne hodnoty SI indikujú tvorbu ako Fe tak aj Al minerálov.

Minerál	Vzorec	SM0	SM1	SM2	SM4	SM6	SM7	SM8	SM9	H2
Bazaluminit	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,34	2,54	-1,11	7,58	7,62	7,09	6,83	7,26	3,47
Jurbanit	AlOHSO_4	-4,20	-3,89	1,22	0,04	-0,11	-0,89	-0,76	-0,70	-3,87
Alunit	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	0,79	1,04	5,14	7,89	7,79	6,90	6,32	6,59	1,37
Böhmit	AlOOH	0,58	0,89	-1,43	1,25	1,39	1,40	1,27	1,39	1,42
Diaspor	AlOOH	2,45	2,76	0,37	3,12	3,25	3,27	3,14	3,26	3,26
Ferihydrit	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,68	2,21	1,75	2,03	2,14	2,41	2,24	2,40	3,51
Gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,64	0,95	-1,48	1,31	1,44	1,46	1,33	1,45	1,43
Goethit	FeOOH	6,39	5,92	5,77	5,74	5,89	6,12	5,95	6,11	7,34
Jarosit-H	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	-3,61	-5,02	10,85	1,59	1,64	0,56	0,57	0,92	-1,22
Jarosit-K	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	3,84	1,77	14,01	6,99	7,13	6,69	5,99	6,38	5,38
Jarosit-Na	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	-0,62	-1,89	10,59	3,28	3,41	2,81	2,66	3,04	2,15
Lepidokrokit	FeOOH	6,20	5,73	5,27	5,55	5,66	5,93	5,76	5,92	7,03
Schwertmannit	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{4,8}(\text{SO}_4)_{1,6}$	13,91	10,15	19,31	14,44	14,97	15,75	14,78	15,97	20,09

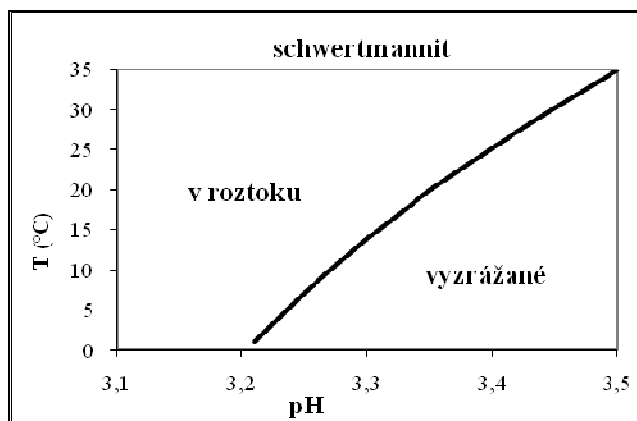


Obr. 34. Krivky znázorňujúce vplyv pH na vyzrážanie jednotlivých minerálov, získané modelovým prepočtom chemickej analýzy vody z bodu SM2 pomocou programu PHREEQC

Teplota vplyva menej výrazne na vyzrážanie minerálov, ale v sledovanom rozsahu pH môžu rozdiely v teplote zohrať významnú úlohu (obr. 36). V prírodných podmienkach nemôžeme vylúčiť vplyv aj iných faktorov, ktoré môžu prezentovaný vzťah modifikovať.



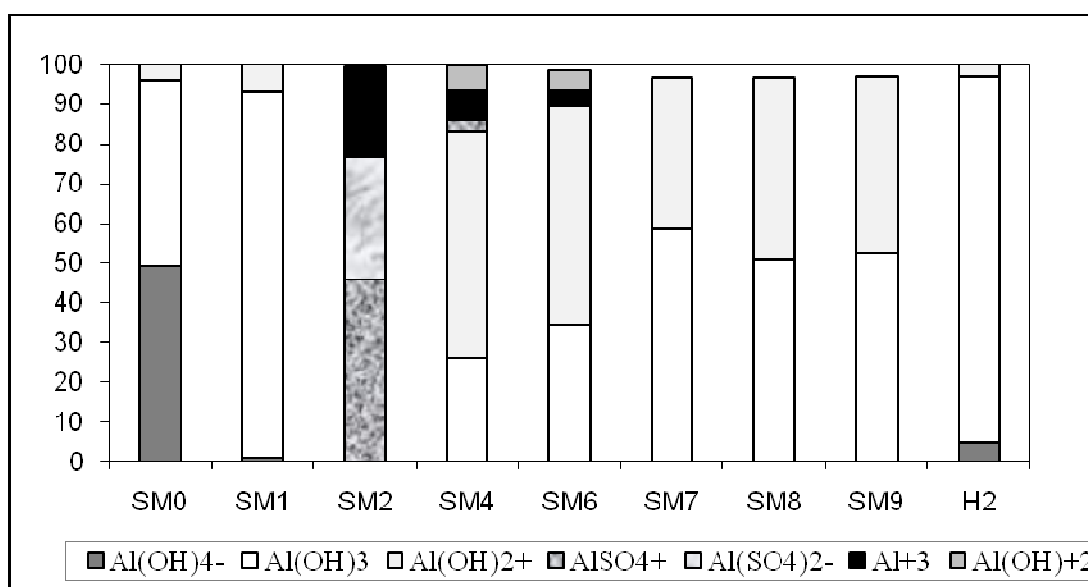
Obr. 35. Vplyv zmeny koncentrácie SO_4^{2-} na vyzrážanie minerálov v monitorovacom bode SM2, modelovaný zo zloženia vody pomocou programu PHREEQC



Obr. 36. Vplyv zmeny teploty na vyzrážanie schwertmannitu v rozsahu pH 3,2 - 3,5 modelovaný zo zloženia vody odoberanej z SM2 pomocou programu PHREEQC

Na základe modelovania môžeme povedať, že v monitorovacom bode SM2, kde vytekajú banské vody do potoka Smolník môžu mať aj malé zmeny v pH vody, alebo sezónne zmeny teploty vody vplyv na vyzrážanie schwertmannitu. Tento vplyv teploty na vyzrážanie minerálov môžeme zväžiť pri sledovaní sezónnych zmien tvorby zrazenín a tiež rôzneho množstva zrazenín v tomto bode. Ak modelujeme vznik schwertmannitu z priemerných hodnôt, vplyv teplôt sa až tak výrazne neprejaví.

Na základe predchádzajúcich štúdií sme predpokladali, že v bielom páse v potoku sa tvoria Al-OH-SO₄²⁻ minerály (Šucha et al. 1996, Šottník 2000). Schéma (obr. 37) animuje rozdelenie špecií Al, z ktorých Al(OH)₂⁺, Al(OH)⁺² a voľné Al⁺³ sú najtoxickejšie (napr. Bi et al. 2001) a zároveň ukazuje vplyv koncentrácie SO₄²⁻, K⁺ v roztoku a celkovú koncentráciu Al v roztoku.



Obr. 37. Model distribúcie zlúčení (špecií) Al z chemického zloženia vody z potoka Smolník odoberaných z jednotlivých bodov a vypočítaný programom PREEQC

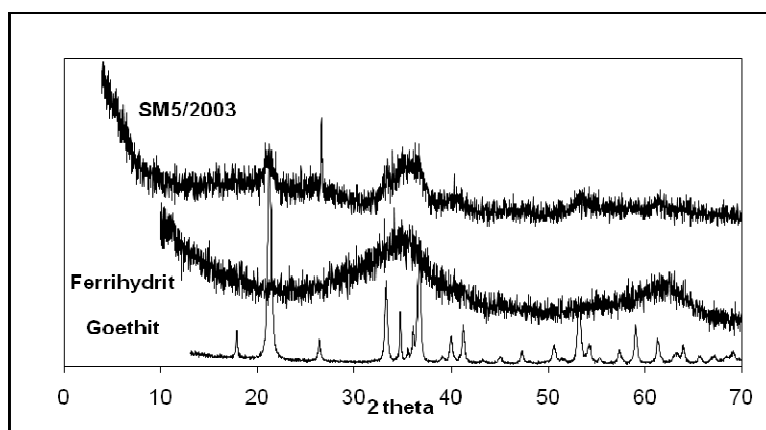
Z porovnania vidieť vplyv SM2 - prítoku banskej vody na formu výskytu Al vo vode potoka. Tvorbu rôznych Al hydratovaných fáz signalizuje aj modelový prepočet SI - nasýtenia vody (tab. 11) na minerálne fázy. V monitorovacom bode SM2 by sa mal vyrazovať jurbanit a inde po miešaní banských vôd s vodou z potoka až k monitorovaciemu bodu SM4 skôr basaluminit (obr. 37). Potenciálne vznikajúce fázy - zrazeniny sú amorfné a málo stabilné a tvoria sa v množstvách podstatne menších ako Fe fázy. Ako už bolo spomenuté, veľký problém je uchovanie fáz vo forme v ktorej vznikajú, najmä ak pre identifikáciu potrebujeme vzorku vysušiť.

4.2.3. Zrazeniny potoka

Prítomnosť menej stabilných fáz a zmeny v minerálnom zložení okrových sedimentov môžeme dokumentovať aj v bode SM5, vo vyústení drenáže zo starých hald. Nahromadené čerstvé uloženiny obsahujú ešte schwertmannit, jarozit, ale aj goethit (obr. 26). Avšak uloženiny sú sezónne nasycované potočnou alebo meteorickou vodou, čo ovplyvňuje (urýchľuje) transformáciu alebo kryštalizáciu menej stabilných fáz. Z porovnania záznamov prírodnej vzorky a vybraných minerálnych fáz ferihydritu a goethitu vidíme, že prírodná vzorka sa transformuje na goethit (obr. 38).

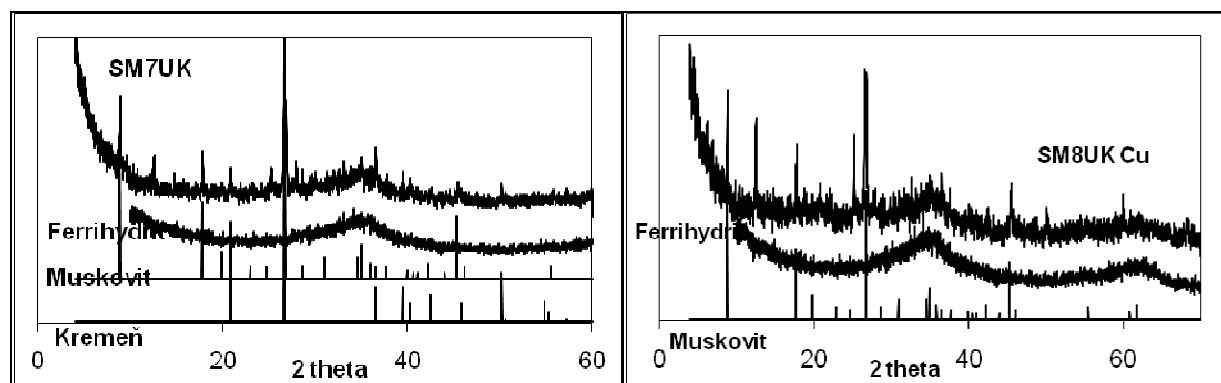


Obr. 38. Porovnanie tvorby, akumulácia a odnosu zrazenín v bode SM5 pri nízkom a pri vysokom prietoku vody v potoku. Porovnaj tiež s obr. 9



Obr. 39. Difraktogram vzorky zrazeniny SM5 z 2003 a porovnávacie krivky potenciálne prítomných okrových minerálov

V monitorovacom bode SM7 nachádzajúcom sa približne 4 km po prúde od bane boli odobraté a analyzované čerstvo ukladané zrazeniny usadené na kameňoch. Popri kremeni, muskovite a pravdepodobnom chlorite bol identifikovaný ferihydrit a goethit (obr. 40 A). Podobné vzorky sme odobrali aj v okolí bodu SM8 (obr. 40B).



Obr. 40. A - Porovnanie difraktogramu vzorky SM7UK/2004, po čistení dialýzou s difraktogramom potenciálne prítomných minerálov. B. Porovnanie difraktogramu SM8UK/2003 a ferihydritu, muskovitu a kremeňa

Položili sme si tiež otázku, či sa v tejto vzdialenosti od bane akumulujú zrazeniny pochádzajúce z bane (prinesené tokom v suspenzii), alebo sú to zrazeniny tvoriace sa priamo z vody v tom mieste a pôvod ich zložiek môže súvisieť aj s inými zdrojmi znečistenia (napríklad odkalisko alebo staré haldy - SM5). Pre tvorbu oxyhydroxidových fáz hovoria hodnoty SI minerálnych fáz vypočítané zo zloženia aktuálnej vody pomocou programu PHREEQC indikujú najmä vyžrážanie ferihydritu a goethitu. Prítomnosť ferihydritu môže poukazovať na vyžrážanie fáz na mieste, pretože vody sú viac neutrálne a neobsahujú vysoké

koncentrácie sulfátov v porovnaní s vodou pri opustenej bani. Zdrojom Fe a iných kovov môžu byť rôzne odpady z banskej činnosti pozdĺž potoka, hlušínové haldy, alebo aj haldy metalurgických trosiek (SM8) nachádzajúce sa v tesnej blízkosti potoka. Rozdielny zdroj by mohli potvrdiť aj mikroprvky v zrazeninách, ako bude diskutované neskôr. Pomerne veľké množstvo týchto zrazenín a fakt, že množstvo a poloha akumulácií sa menia, môže indikovať, že pri určitých klimatických podmienkach sa do potoka dostáva väčšie množstvo rozpustených látok z povrchového „oplachu“ hald, alebo z podzemia (rôzne staré banské diela). Na druhej strane môže indikovať aj transport zrazenín od hlavných zdrojov (baňa, odkalisko) ako suspenzií, ktoré sú ovplyvnené najmä veľkosťou prietoku vody v toku. Tvorbu minerálnych fáz však môže ovplyvňovať veľa iných faktorov. Napríklad vo väčšine vzoriek sa nachádza organická hmota, indikovaná obsahom organického uhlíka (tab.11), ktorá by mohla podporovať vyzrážanie ferihydrítu (Bigham 1994, Clarke et al. 1997).

4.2.4. Odkalisko

Vzorky zrazenín sa tvoria aj v drenážnych jarkoch odkaliska, kde sa hromadia, ale sú aj odnášané prúdiacou vodou do potoka (obr. 41, 42). Najväčšie farebné rozdiely vidíme medzi čerstvými a vysušenými zrazeninami na brehoch (vyberané z nádrží), ktoré sú tmavšie a preukazujú aj vyšší stupeň vykryštalizovania (obr.42). Zrazeniny pod odkaliskom (SM6), prenášané vodou z drenáží (obr. 41) sú slabo vykryštalizované a sú tvorené fázou podobnou ferihydrítu (kremeň a chlorit, obr. 43). Pre porovnanie sú pod záznamami prírodných vzoriek

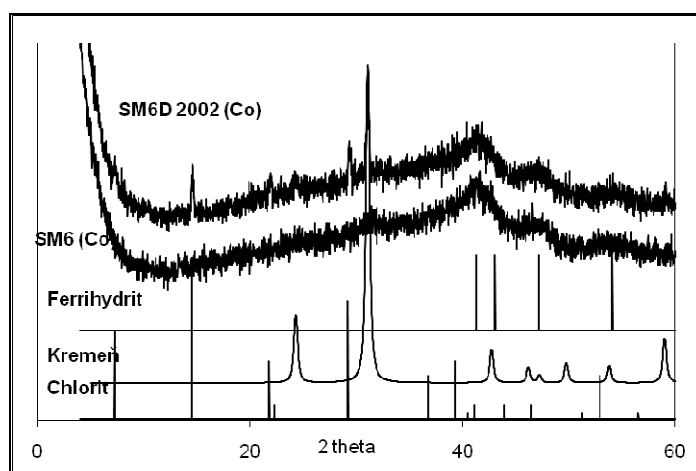


Obr. 41. Tvorba zrazenín z drenážnej vody odkaliska. A - Ľavá strana s akumuláčnou nádržou na zachytávanie kalu. B- Pravá strana s hydrometrovací žľabom. Zrazeniny sa ďalej miešajú a odtekajú do potoka



Obr. 42. A - Čerstvé zrazeniny uložené pod hladinou vody v nádrži pod odkaliskom. B - Zrazeniny po vysušení na brehu – červenohnedé a žlté.

uvedené pozície 6-pásového ferihydrítu (Bigham, Nordstrom 2000, na rozdiel od obr. 39), ktorého vznik v slabo acidifikovanom až neutrálnom prostredí je pravdepodobnejší (tab. 8), ale jeho difraktogram sa zase viac podobá záznamu goethitu (porovnaj s obr. 44).



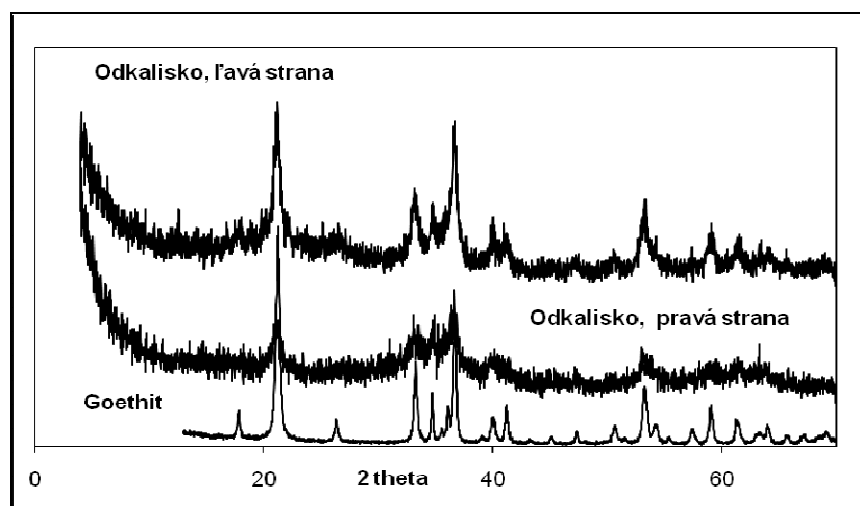
Obr. 43. Rtg difrakčný záznam vzoriek zrazenín z odkaliska SM6D 2002 a SM6 2002 (Co - Co antikatóda, rtg žiarenie) a ich porovnanie s difraktogramami prítomných minerálov

Dá sa povedať, že toto sú typické rtg-difrakčné záznamy pre prevažnú väčšinu vzoriek (1995-2004), ktoré sme priebežne analyzovali z odkaliska. Ide teda najmä o slabokryštalický materiál a napriek tomu, že v TEM odlišíme ihličkovité kryštály, dôkaz o kryštalovom usporiadaní pomocou TEM-difrakcie bol obvykle neúspešný. Vysvetlením môže byť, že častice sú veľmi malé alebo sa v agregátoch rôzne prekrývajú. Skúšali sme aj výskum týchto vzoriek zo vzoriek pripravených metodikou ultratenkých rezov, ale ani tak sme nezískali lepšie výsledky (Šoltés

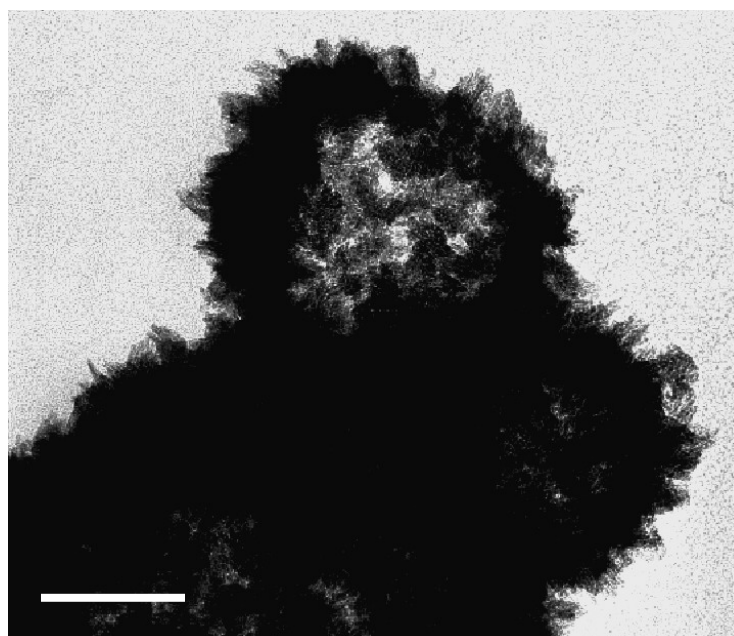
2007). V niektorých vzorkách z odkaliska sa nachádzal aj sadrovec, niektoré neobsahovali prímies horninových minerálov.

Vo vzorkách odobratých priamo z drenáží (nepreplavených) sa niekedy objavoval aj goethit. Tento sa nachádzal v rôznych stupňoch vykryštalizovania aj vo vzorkách ODLava a ODPrava (2003, tab. 10, obr. 41). Dialýzou sme chceli odstrániť soli z vodnej fázy, v ktorej sa zrazeniny nachádzali (Bigham et al. 1996, Gálvez et al. 1999, Munk et al. 2002). Porovnávaním fáz pred a po dialýze sme pozorovali rôzne zmeny v rtg. difraktogramoch, ale neboli (nemali sme metodiku) objektívnejšie zhodnotené. Nie je celkom jasné, či a akým spôsobom ovplyvňuje premenu – alebo desorpciu iónov z povrchu schwertmannitu alebo iných fáz, a či urýchľuje premenu na goethit (Jönsson et al. 2005). Je tu znovu viac počiatočných parametrov (vstupná miera kryštalizácie, pH a zmeny koncentrácie sulfátov, kovov a iných oxyaniónov, obsah rozpustených organických látok), ktoré nie je ľahké v prírodných zmesiach zhodnotiť. Hodnoty pH pri dialýze vzoriek z odkaliska, ktoré sme odoberali z drenáží sa so slabou až neutrálnou pH reakciou nemenili. Po dialýze však vzrástol merný povrch vzoriek až nad $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Vzhľadom na zvýšený obsah sulfátov vo vode z drenáže odkaliska môžeme vychádzať z toho, že ak rastie pH, klesá schopnosť zrazenín zachytávať sulfáty (Rose, Elliot 2000, Lintnerová, Feriančíková 2005) a zvyšuje sa merný povrch zrazenín (Jönsson et al. 2005). Táto schéma sa však môže meniť pri pôsobení ďalších faktorov, napríklad vplyvom organických látok (Simeoni et al. 2003). Z analýzy schwertmannitu sa zistilo, že je až 60% SO_4^{2-} adsorbované na jeho povrchu (Webster et al. 1998), no podľa Jönsson et al. (2005) je to „iba“ 30%. Ak bol SO_4^{2-} z povrchu odstránený kleslo množstvo adsorbovaného Pb, Cu, Zn v syntetickom schwertmannite, ale aj v prírodných zrazeninách (Webster et al. 1998). Pri vysokom pH schwertmannit prechádza na goethit a uvoľňuje zo zrazenín SO_4^{2-} .

Po dialýze vzoriek ODLava a ODPrava bol identifikovaný takmer kryštalický goethit. Z porovnania záznamov však zistíme, že vo vzorke z pravej strany odkaliska bol zrejme menej vykryštalizovaný ako vo vzorke z ľavej strany (obr.44). Na zázname z TEM (obr. 45) môžeme sledovať mieru vykryštalizovania tohto goethitu, v ktorom boli indikované zvýšené obsahy Cu, Si, S a Al. TEM stále ukazuje prítomnosť globulárnych agregátov, napriek lepšej miere vykryštalizovania, ktorú indikoval rtg-difrakčný záznam. Individuálne kryštály sa mierne zväčšili a boli ohraničené, ale TEM-difrakčný obraz bol stále veľmi nejednoznačný.



Obr. 44. Rtg difrakčný záznam vzoriek z odkaliska ľavá strana a pravá strana z roku 2003 po čistení vzoriek dialýzou a porovnanie s krivkou goethitu



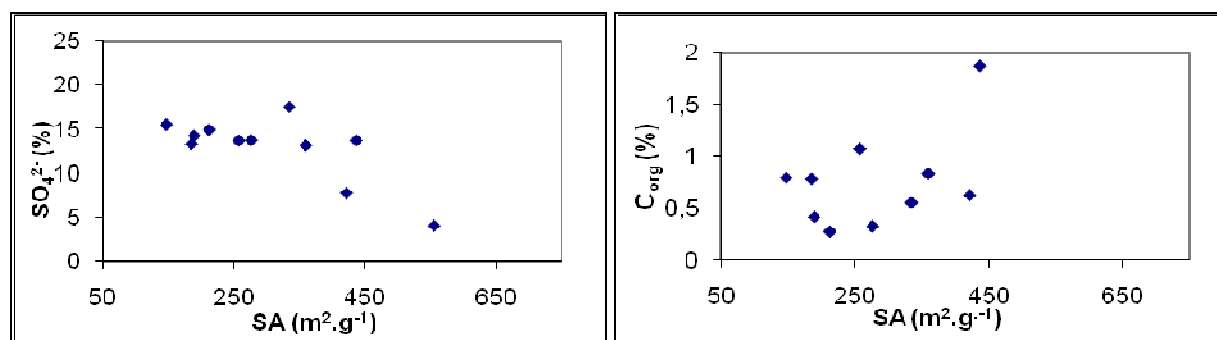
Obr. 45. Stav vykryštalizovania vzorka SMOD z ľavej strany odkaliska z roku 2003 po dialýze dokumentovaný TEM. Vo vzorke bola bodovou analýzou potvrdená dominancia Fe a prítomnosť Cu, S, Si, Al (meradlo 1 μm)

4.2.5. Merný povrch

Merné povrchy prírodných zrazenín závisia od minerálneho zloženia, a preto môžu byť použité ako nepriamy parameter pre identifikáciu slabokryštalických minerálov a ich vlastností. Na druhej strane, merný povrch sa môže u nestabilných fáz meniť, jednak v dôsledku ich premeny, ale aj povrchových procesov, sorpcie iónmi, alebo rôznych organických ligandov.

Bigham (1994) uvádza merné povrchy ferihydritu v rozmedzí 200-600 m^2g^{-1} a schwertmannitu 100-200 m^2g^{-1} , Bigham et al. (1996) u zrazenín tvorených schwertmannitom 288 m^2g^{-1} , pri zmesi schwertmannitu a jarozitu 109 m^2g^{-1} , pri schwertmannite a goethite 256 a 306 m^2g^{-1} . Podobné hodnoty pre merné povrchy sú v práci Murad et al. (1994): ferihydrít medzi 200-500 m^2g^{-1} a pre schwertmannit 175-225 m^2g^{-1} . Sú však uvádzané aj nižšie hodnoty: ferihydrít 205 m^2g^{-1} a schwertmannit 55 m^2g^{-1} (Swedlund, Webster 2001), čo je zrejme možné dávať aj do súvislosti s úpravou vzorky, ale aj použitou metódou merania.

Najvyššie merné povrchy (555, po dialýze až 706 m^2g^{-1}) mali čerstvo vyzrážané zrazeniny z odkaliska, ktoré sa nachádzajú v približne neutrálnom prostredí (Tab. 9, 10). Veľkosť merných povrchov by odpovedala ferihydritu, ale podľa minerálneho zloženia dochádza tiež ku kryštalizácii goethitu. Merné povrchy zrazenín z vyústenia banskej drenáže (okolo bodu SM2) sa pohybujú od 185 m^2g^{-1} až do 421 m^2g^{-1} , čo vcelku dobre vystihuje polyminerálny charakter zrazenín s rôznym obsahom sulfátov v štruktúre (alebo vo výmenných pozíciách). V grafe (obr. 43) môžeme sledovať, ako sa táto závislosť prejavila v súbore vzoriek z okolia SM2 z rôzneho obdobia (1995 až 2004). Tento trend môže byť skreslovaný nerovnakým



Obr.46. A - Vzťah medzi hodnotami merného povrchu SA (m^2g^{-1}) a obsahom sulfátov. B. Vzťah medzi SA a celkovým obsahom organického uhlíka C_{org} pre súbor vzoriek z SM2 (tab.9, 10) a SM5 (tab. 10)

obsahom prímiesí, obsahom organických látok (obr. 46), ale aj podmienkami pri odbere a spracovaní zrazenín. Stanovený obsah celkového organického uhlíka (C_{org}) je len veľmi orientačná hodnota, ktorá je použiteľná skôr pre porovnávanie zmien v danom bode v čase, ale neposkytuje predstavu o povahe organických látok (napr. organický detrit, rozpustené látky vo vode a i). V grafoch nie sú uvedené hodnoty pre odkalisko. Merné povrchy sme sledovali aj pri výskume suspenzií a vzorky pripravené v laboratóriu, kde sa uvedené údaje budú používať, ako porovnávacie. Získané údaje indikujú potenciálne možnosti vo využívaní merných povrchov pre sledovanie zmien nestabilných minerálnych fáz, ako aj pre environmentálne interpretácie,

najmä k otázke potenciálnej desorpcie kontaminantov. Je však potrebné dobre premyslieť metodické postupy a relevantnosť získaných údajov v zmiešaných minerálnych (a aj neminerálnych) vzorkách z drenážnych systémov.

4.2.6. Prvky v prírodných Fe oxyhydroxidových zrazeninách

Chemické analýzy potvrdzujú, že zrazeniny sú obohatené o prvky, ktoré sa mobilizujú banskou vodou a vytekajú na povrch (tab.12). Vzorky boli odoberané v blízkosti zdrojov, a pretože.

Tab.12. Chemické zloženie Fe oxyhydroxidových zrazenín zo Smolníka z 2002-2004. (SMkar, K/J03 zrazeniny zo štôlne Karitas, SMO odkalisko, ODPS -pravá, ODLS ľavá strana odkaliska, zrazeniny *SM4 UK, SM8UK, SM9UK).

jed.	Smolník 2002						Smolník 2003						Smolník 2004		
	SM2	SM5	SMkar	SM6OD	SMOD	SMFich	ODPS	ODLS	K/J03	SM4*	SM8*	SM9*	SM2	SM7	SM5
pH	2,68	2,11	2,8	5	6,35	6,28	6,7	6,7	3,2	5,4	5,7	5,9	4,1	6,4	3
Fe %	42,7	44,9	35,21	47,9	33,15	14,47	58,81	56,59	39,48	35,13	40,9	20,65	37,86	39,57	44,42
Al mg.kg ⁻¹	10000	1203	500	1116	0,28	252			500						
Mg mg.kg ⁻¹	1696	616		798	3398	668			2183						
Ca mg.kg ⁻¹	27	77		772	21031	571			1400						
K mg.kg ⁻¹	727	551		145	1978	117			218						
Na mg.kg ⁻¹	266	157		140	5237	226			509						
Mn mg.kg ⁻¹	103	35	403	196	606	4278	6210	850	243	168	124	1973	80	120	90
Cu mg.kg ⁻¹	270	302	68	182	731	156	757	1561	70	217	1057	2164	183	1638	318
Pb mg.kg ⁻¹	459	41		78	<0,1	<0,1	<10	<10	0,05	55	50	188	54	<15	24
Zn mg.kg ⁻¹	77	45	76	155	1052	32	251	766	76	164	345	854	53	243	41
As mg.kg ⁻¹	2532	824	38	7680	10724	59	4553	4469	56	59	14	119	188	103	1027
Sn mg.kg ⁻¹			0,6				<2	<2					4	6	4
Co mg.kg ⁻¹			8,2				49	17		7,2	9,4	39,6	1	5	2
Cr mg.kg ⁻¹							8	14		14,2	-	7,8	24	25	26
Cd mg.kg ⁻¹							<0,3	<0,3					<0,3	<0,3	<0,3
Se mg.kg ⁻¹			0,06				<5	<5		0,2	0,02	-	2	2	6
S %							0,38	0,11					3,23	0,53	4,37
SO ₄ ²⁻ mg.l ⁻¹	8450	13850		8750	165	1560									

neprešli vodným transportom, môžeme ich použiť na odlíšenie pôvodu znečistenia. Sú zoradené podľa obdobia vzorkovania

Najväčšie množstvá As, Cu, Zn a Mn sa nachádzali v zrazeninách z odkaliska. Zrazeniny obsahujú aj vysoké obsahy sulfátov, ktoré sú pravdepodobne viazané na povrchoch oxyhydroxidov Fe, čo už bolo indikované pri mineralogickej analýze. Obsah Cu a As sú

typické kontaminanty pochádzajúce z ložiska, ktorých obsah je trvalo vysoký, čo indikuje kontinuálnu mobiliáciu týchto prvkov z materiálu odkaliska. Dokumentuje to aj tabuľka analýz zrazenín z obdobia 1994 až 1998, kedy odkalisko ešte nebolo rekultivované (tab. 13). Vidíme, že došlo alebo aj dochádza k určitým zmenám v obsahoch sledovaných prvkov (Pb, Zn), ale údajov nie je dostatočne veľa, aby sme mohli zmeny nejako bližšie hodnotiť. Priebeh oxidačných a neutralizačných reakcií indikuje mobilizácia spomenutých sulfátov, ale aj Ca. (tab.12). Zvýšený obsah Ca pochádza pravdepodobne z látok, používaných pri separácii (flotácii – alkalická reakcia) rúd, tieto sa uvoľňujú pri vylúhovaní vodou, ale najmä neutralizácii produktov oxidácie. V ostatných bankských vodách je obsah Ca nižší, naopak dominuje obsah Mg, ktorý je mobilizovaný kyslou vodou z alumosilikátov, z chloritov.

Tab. 13. Obsah prvkov v zrazeninách z drenáží odkaliska z roku 1994 a 1998, pred ukončením rekultivácie povrchu odkaliska. Vyznačovali sa vysokým obsahom Cu, As, (Al) a sulfátov čo je porovnateľné so vzorkami z rokov 2002-2003 (tab.12) (Lintnerová et al. 1999, 2000)

Vzorky	Fe	SO ₄ ²⁻	Al	Pb	Cu	Zn	Mn	As
1994-1998	mg.kg ⁻¹							
SMO 1/94	432 210	126 590	8 644	1 431	680	151	755	4 693
SMO 2/94	163 660	102 290	21 168	57	980	188	5 564	1 174
SMO 1/98	418 900	23 650		20	102	143	599	4 730
SMO 4/98	364 800	27 220		134	2 255	397	6 746	3 728
SMO 5/98	423 300	28 940		38	1 343	223	5 896	3 633
SMO 8/98	408 930	97 860		139	1 504	61	44	11

Zrazeniny z banskej drenáže (SM2) mali najvyššie obsahy Al a Pb, ale aj obsah Cu je významný (tab.12). Obsah Cu v zrazeninách pomerne výrazne silno kolíše, čo je v súlade s predstavou vylúhovania Cu z pyritu (alebo iných rudných minerálov) v meniacich sa podmienkach pretekania vody. Počas ťažby vody na cementáciu (Bartalský 1994) bolo kolísanie obsahu Cu obvyklý jav a bolo potrebné optimalizovať proces oxidácie a vylúhovania. Na druhej strane, ale celkovo vysoké obsahy Cu sa dajú dokumentovať aj pevných fázach v častiach toku vzdialenejších od opustenej bane, zrazeniny SM7 až SM9 (tiež označované ako UK, tab. 9). V nich tiež narastá obsah Zn a tiež Pb. Obsahy Mn, Pb, Zn, Cu a As v okrových zrazeninách z okolia šachty Péch z obdobia 1995 až 1999 boli nižšie, okrem As, čo odrážalo silnokyslé prostredie (pH 2,6 až 4,1) v mieste miešania ale aj vo vode v potoku (Lintnerová et al. 1999). Obsah As v zrazeninách od 71 do 658 (6 analýz) a v zrazeninách dochádzalo až k tisíc násobnému nárastu As relatívne k obsahu As v banskej vode. Obdobný koncentračný koeficient pre Fe (pomer Fe v okroch k obsahu Fe v banskej vode) bol o jeden rád nižší, ako

pre As. Tento pomer dobre vystihuje vysokú mieru sorbcie As na zrazeniny v silnoacidifikovanom prostredí. Obsah ostatných prvkov v zrazeninách sa zvyšuje úmerne s rastom pH v prostredí.

Chemické zloženie vzorky zrazeniny SM-Fich, ktorá bola odobratá pri opustenom ložisku Jedľovec sa vyznačuje vysokým obsah Mn a Al. Znovu, vysoký obsah alkálií indikuje priebeh vylúhovania a neutralizačných reakcií, obdobne ako obsah sulfátov. Dokumentovaná neutrálna reakcia vody v prítoku od bane ukazuje, že neutralizačný potenciál hornín (banského odpadu) na tomto ložisku (ktorý má trochu iný charakter ako Smolník) je dostatočný na dosiahnutie stabilizovaného stavu, (karbonáty v rudných žilách a pod.). Zvýšené obsahy Al v zrazeninách indikujú mobilizáciu Al v acidifikovanom prostredí, rovnako ako vysoký obsah sulfátov indikuje aj oxidáciu sulfidov. Sulfáty sa môžu uvoľňovať z povrchu oxyhydroxidov do vody v dôsledku neutralizácie vody v prostredí (tab. 10). Vzorku sme analyzovali, aby sme posúdili potenciálny vplyv tohto zdroja na potok Smolník, ako bolo spomenuté pri vodách.

Pri tomto štúdiu sme sledovali najmä cyklus hlavných ložiskových prvkov (Fe, As, Cu, S), ale získavané výsledky ukazovali, že zrazeniny môžu obsahovať aj prvky menej zastúpené v pyritoch, také ako Se, Sn, Co, Cr, a iné (tab. 14), ktoré sa vo vodách nachádzajú len v nízkych obsahoch.

Mikroprvky sa akumulujú v zrazeninách a môžu sa použiť ako geochemické „stopovače“ pre znečistenie. Napríklad na lokalite Smolník môžeme sledovať vyššie obsahy Se v starých haldách, vyššie obsahy Sn v okolí historických trosiek, alebo v prítokoch. Potvrďuje sa, že chemické zloženie zrazenín môže byť indikátorom pôvodu znečistenia, najmä banského, pretože ložisko, alebo jeho časti sa často vyznačujú špecifickou geochemickou distribúciou mikroprvkov. V tabuľke (tab. 14) sú uvedené kompletne analýzy 5 vzoriek, odoberaných v rokoch 2006 a 2007 - dvoch (zrazenín SM5 a SM2 a roku 2006, antropogénnych pôd z odkaliska z 2006 a 2007 a z haldy ROT z 2006) v spojitosti s výskumom banských odpadov z okolia ložiska Smolníka. Tieto vzorky budú využívané v nasledujúcich kapitolách. Pri porovnávaní je potrebné povedať, že sa jedná o analýzy celkového rozkladu, teda nie len okrovej fázy, čo je potrebné pripomenúť a bude ďalej komentované. Z údajov vyplýva (tab. 14), že aj iné prvky by bolo možné využiť, ale museli by sme rádovo zvýšiť citlivosť analýz prvkov (z mg.kg^{-1} na $\mu\text{g.kg}^{-1}$) vo výluhoch, alebo v prírodných vodách, ak by sme chceli sledovať ich mobilizáciu.

Tab. 14. Výsledky celkovej analýzy vzoriek z bankských odpadov zo Smolníka z rokov 2006 a 2007: pôdy na odkalisku SMOD07, SMOD07, zrazeniny SM2 a SM5 z 2006, a vzorka z haldy pri šachte Rothenberg (ROT06).

analyt / vzorka	SMOD06	SMOD07	SM506	SM206	ROT06	analyt / vzorka	SMOD06	SMOD07	SM506	SM206	ROT06
SiO ₂ (%)	52,94	65,64	53,98	47,52	43,30	Y (mg.kg-1)	35,7	29,1	28,1	39,3	35,0
Al ₂ O ₃ (%)	16,52	11,08	14,18	18,14	14,33	La (mg.kg-1)	48,1	34,0	37,6	55,4	48,3
Fe ₂ O ₃ (%)	11,83	11,04	15,58	15,94	22,98	Ce(mg.kg-1)	101,4	70,5	76,8	113,8	98,4
MgO(%)	2,63	3,04	4,73	2,96	3,64	Pr (mg.kg-1)	12,18	8,43	9,12	13,50	11,50
CaO (%)	0,36	0,46	1,64	0,12	0,07	Nd (mg.kg-1)	45,8	31,8	35,3	52,3	43,1
Na ₂ O (%)	0,38	0,14	0,13	0,48	0,25	Sm (mg.kg-1)	8,95	6,01	6,63	9,09	7,79
K ₂ O (%)	3,04	2,06	2,05	3,83	2,38	Eu (mg.kg-1)	1,71	1,26	1,39	1,74	1,35
TiO ₂ (%)	0,69	0,56	0,57	0,83	0,60	Gd(mg.kg-1)	7,48	5,37	5,86	7,71	6,45
P ₂ O ₅ (%)	0,28	0,10	0,09	0,16	0,14	Tb (mg.kg-1)	1,17	0,89	0,94	1,20	1,06
MnO (%)	0,24	0,17	0,18	0,10	0,08	Dy (mg.kg-1)	6,12	4,79	4,88	6,71	5,72
Cr ₂ O ₃ (%)	0,010	0,008	0,010	0,012	0,007	Ho (mg.kg-1)	1,26	1,01	0,99	1,33	1,22
LOI (%)	11,3	5,5	6,6	9,4	11,6	Er (mg.kg-1)	3,55	2,81	2,91	3,86	3,48
Sum (%)	99,69	99,82	99,73	99,55	99,35	Tm(mg.kg-1)	0,54	0,46	0,43	0,61	0,55
Ni (mg.kg-1)	49	32	20	40	>20	Yb (mg.kg-1)	3,63	2,82	2,91	3,82	3,49
Sc (mg.kg-1)	14	10	13	16	13	Lu (mg.kg-1)	0,52	0,42	0,40	0,57	0,52
Ba (mg.kg-1)	550	305	691	761	635	TOT/C (%)	2,68	0,71	0,84	1,07	0,72
Be (mg.kg-1)	2	1	2	2	2	TOT/S (%)	0,09	1,00	1,55	0,62	0,97
Co (mg.kg-1)	40,8	20,4	23,1	13,9	5,2	Mo(mg.kg-1)	1,8	0,4	0,8	2,8	4,7
Cs (mg.kg-1)	7,9	2,7	4,1	10,1	5,2	Cu (mg.kg-1)	527,5	182,0	302,6	600,7	731,1
Ga (mg.kg-1)	23,1	15,2	21,0	25,8	25,5	Pb(mg.kg-1)	120,6	11,6	40,8	740,8	2358
Hf (mg.kg-1)	6,2	6,6	5,0	7,5	5,6	Zn (mg.kg-1)	192	55	160	157	178
Nb (mg.kg-1)	15,0	11,6	11,6	17,6	14,4	Ni (mg.kg-1)	41,8	24,5	21,2	15,7	8,4
Rb (mg.kg-1)	146,5	92,4	91,4	160,8	107,8	As (mg.kg-1)	139,6	86,0	95,7	569,1	1745
Sn (mg.kg-1)	18	10	15	63	103	Cd (mg.kg-1)	0,5	<0,1	0,2	0,2	0,1
Sr (mg.kg-1)	36,7	20,0	36,4	55,9	26,0	Sb (mg.kg-1)	11,2	5,7	6,3	21,0	55,4
Ta (mg.kg-1)	1,1	0,9	0,9	1,4	1,1	Bi (mg.kg-1)	6,4	1,8	3,6	21,7	71,8
Th (mg.kg-1)	17,5	12,3	12,6	20,2	17,3	Ag (mg.kg-1)	1,2	0,2	0,6	7,6	26,7
U (mg.kg-1)	6,5	2,9	3,5	4,3	3,6	Au (ug.kg-1)	13,5	17,4	17,7	35,1	105,6
V (mg.kg-1)	101	64	77	103	78	Hg (mg.kg-1)	0,69	0,16	0,55	1,69	4,34
W (mg.kg-1)	3,8	3,6	4,8	11,3	12,3	Tl (mg.kg-1)	0,3	0,3	0,7	1,6	5,3
Zr (mg.kg-1)	230,2	243,0	175,8	264,1	186,0	Se (mg.kg-1)	1,4	0,6	1,2	6,4	14,1

Pri sledovaní obsahov potenciálne toxických prvkov v zrazeninách je znovu významné uvažovať o stabilite pevných fáz a (fyzikálno-chemickej ale najmä chemickej) o schopnosti okrových zrazenín stabilizovať potenciálne toxické prvky v svojej štruktúre. Zloženie a koncentrácia prvkov v bankských vodách sa stále modifikuje pri kontakte s horninovým prostredím, čo následne ovplyvňuje aj tvorbu nových minerálnych fáz. Zachytávanie (či uvoľňovanie) prvkov a sulfátov z bankských vôd do zrazenín je závislé od počiatkovej koncentrácie, pH ale aj redox podmienok v roztokoch, ale aj neskorších procesov. Existuje mnoho prác, ktoré sa zaoberali distribúciou hlavných ale aj menej častých (mikro)prvkov, alebo ťažkých kovov v oxidoch a hydroxidoch Fe, ale aj potenciálnou remobilizáciou kovov v zmenených podmienkach (Schwertmann, Taylor 1989, Webster et al. 1998, Swedlund,

Webster 2001, Kim et al. 2002, Lee et al. 2002, Munk et al. 2002 a i). Zrazeniny Fe oxyhydroxidového zloženia na Smolníku sa tvoria v širokom rozsahu pH a iných uvedených podmienkach, pričom efektívne zachytávajú rôzne prvky. Obsah prvkov v zrazeninách charakterizovali zdroje banského znečistenia a slúžili nám ako hlavné porovnávacie kritérium pre ich identifikáciu v iných študovaných látkach, pri posudzovaní mobilizácie alebo iných závislostí s opusteným ložiskom (Lintnerová et al. 1999b, 2006 a i.).

4.2.7 Zhrnutie

Zo zisteného minerálneho zloženia počas monitorovacieho obdobia 2002-2004 vyplýva, že schwertmannit je hlavnou fázou, ktorá sa tvorí v potoku v miestach vytekania a miešania banskej vody s vodou potoka. V starších uloženiach, ležiacich na brehu potoka, nachádzame len goethit, takže môžeme povedať, že schwertmannit sa postupne nahrádza stabilnejším goethitom. V zrazeninách sme prítomnosť jarositu, ktorý indikuje silno kyslé a silno sulfátové prostredie, identifikovali len vo vzorke SM5. Hoci geochemické modelovanie tvorbu jarositu nevyklučuje, tvorba týchto minerálov a zmena asociácie minerálov skôr potvrdzuje dlhodobější trend mierneho zvýšenia pH banských vôd a poklesu obsahu síranov.

Vo vzorkách z odkaliska a vo vzdialenejších častiach od bane, kde poklesol obsah síranov a kyslosť sme identifikovali ferihydrit a goethit. Odlíšenie ferihydritu od schwertmannitu však nie je úplne jednoznačné, pretože aj vo ferihydritoch sa nachádzala síra (sulfáty). Ich odstránenie (dialýzou) sa prejavilo zvýšením podielu goethitu.

Tvorbu samostatných minerálnych Al fáz, ktoré sú často opisované v súvislosti s acidifikovanými banskými vodami (Kim et al. 2002, Lee et al. 2002, Munk et al. 2002 a i.) sme mineralogicky nepreukázali, aj keď podľa vypočítaných hodnôt SI je pre ich vyzrážanie v sledovaných podmienkach predpoklad. Môžeme súhlasiť s publikovanými poznatkami a predpokladmi, že tvoria častice vo veľkosti koloidov, ktoré sa odnášajú vodou (Bigham, Nordstrom 2000). Chemická analýza zrazenín ukázala, že najväčší obsah Al je v zrazeninách v okolí bodu SM2 a tiež v SM4 a SM5.

Vyzrážaním Fe oxyhydroxidov a spoluvyzrážaním a adsorbciou rozpustených prvkov vo vode dochádza k samovoľnému čisteniu banskej vody, čo dokumentujú obsahy prvkov vo vznikajúcich zrazeninách. Zrazeniny sú dobre rozpustné aj v zriedených kyselinách, čo je

možné využiť ako vhodný spôsob pre geochemickú charakteristiku novo utváraných fáz, vhodnú pre environmentálne hodnotenie mobilizácie prvkov (Lintnerová et al. 1999).

5. INTERAKCIA VODA PEVNÁ FÁZA

Interakcia medzi povrchovou vodou a pevnou fázou môže byť rozdelená na dve časti - na interakciu medzi vodou (a látkami rozpustenými vo vode), suspendovanými až koloidnými časticami vo vodnom prostredí a na interakciu vody s uloženým sedimentom. Pre hodnotenie environmentálnych rizík sedimentov - pohyb prvkov do sedimentu a zo sedimentu - je dôležité pochopiť obidva systémy, po geochemickej a aj fyzikálnej stránke.

Predpokladá sa, že prenos stopových prvkov vo vode je ovplyvnený presunom rozpustných chemických foriem prvku do dispergovaných foriem. V tomto procese významnú úlohu zohrávajú koloidy a ostatné častice v zrnitostnom rozsahu od 1 nm až 1 μ m (Morel, Gshwend 1987, Dia et al. 1995, Óhlander et al. 1998). Modelovo bolo overené, že v zmysle „Brownovho pohybu“ dochádza k adsorpcii prvkov na koloidy, ktoré sa potom zhlukujú do agregátov, ktoré sa dajú zachytiť na 0,45 μ m filtračnom materiáli (Honeyman, Santschi 1989). Zhukovanie častíc je omnoho pomalší proces ako vlastná adsorpcia. Z tohto vyplýva, že rýchlosť zhukovania sa koloidov do makročastíc vlastne riadi prenos prvkov do suspendovaných častíc, predtým ako sa z vodného stĺpca dostanú do sedimentu. Stále sú k dispozícii len veľmi obmedzené znalosti o interakcii medzi koloidnými fázami a rozpustenými fázami a významnosti zloženia a povrchových vlastností týchto častíc. Geochemické modelovanie procesov voda-koloid-častica preukázalo klesajúcu schopnosť chemických prvkov zachytávať sa v suspenziách v poradí prvok – anorganický ligand, prvok – organický ligand a prvok – častica (Turner 1995). V prostredí banských hydrologických systémov, kde sa do vody môžu dostať rôzne mikroprvky z rúd, sa často hovorí o rôznej schopnosti prvkov „zachytávať sa“ na pevných časticiach alebo ich povrchoch, ktorou sa všeobecne vysvetľuje pokles koncentrácie rozpustených prvkov vo vode. Obecne sa tiež uznáva, že by bolo veľmi významné lepšie poznať zákonitosti, ktoré tieto procesy riadia a ovplyvňujú. Existujú práce, ktoré zdôrazňujú úlohu koloidných častíc najmä pre biologický cyklus organického uhlíka, rôznych prvkov alebo aj rádionuklidov v oceánoch (napr. Benner et al. 1992). Mikroprvky v „koloidoch“ sú opisované aj z estuárií a z riečnej vody (Viers et al. 1997). Najviac prác bolo publikovaných o interakcii častica-koloid medzi minerálnymi fázami Mn a Fe s vodou v jazerných prostrediach,

ale relatívne málo prác nájdeme o iných prvkoch a ešte menej prác bolo publikovaných o koloidoch v banských systémoch (Öhlander et al. 1998). Hlavný problém pri sledovaní transportu prvkov v suspendovaných časticách je v našej neschopnosti merať množstvo tohto materiálu, osobitne vo veľkosti koloidov. Existujúce techniky môžeme rozdeliť na tri základné skupiny : filtrácia a ultrafiltrácia, metódy založené na rozptyle svetla (napr. PCS – Photon Correlation Spectroscopy : Ledin et al. 1994) a TEM-SEM štúdie napojené na nedeštrukčné techniky prípravy vzoriek priamo v teréne. Všetky majú svoje výhody a nevýhody, ktorými je ohraničená ich relevantná interpretácia, a preto by bolo optimálne rôzne metodiky kombinovať (Öhlander et al. 1998).

5.1. Suspenzie z potoka Smolník

Odberu vzoriek suspenzií predchádzala zložitejšia príprava. Pri príprave metodiky odberov ale aj analýzy získaného materiálu sme vychádzali prevažne zo zahraničných publikovaných prác, ktoré sa touto problematikou zaoberali v spojitosti s banskými kontamináciami (Brake et al. 2001, Hren et al. 2001, Pontér et al. 1992, a ďalší) a neskôr tiež z STN normy pre odber vzoriek (ISO 5667-17 2003, Hucko 2003, 2006, Šutriečka 2003, 2008). Vzhľadom na naše technické možnosti a podmienky pre analýzu materiálu sme sa zamerali na odber suspenzií z potoka filtráciou a ultrafiltráciou a na získanie materiálu na komplexnejšiu zrnitosťnú, chemickú a prípadne mineralogickú analýzu (Lintnerová et al. 2003, 2006, 2008, Šoltés 2007). Vzhľadom na dobu trvania projektu (2002-2003) metodiku sme museli súčasne overovať a selektovať najvhodnejšie postupy, aby sme dospeli k cieľu - posúdiť podiel opustenej bane na tvorbe suspenzií, alebo nerozpustných látok a významu týchto častíc pri šírení znečistenia tokom. Aj keď ide o menší súbor vzoriek a výsledky charakterizujú okamžitú situáciu v čase odberu vzoriek, získané poznatky nám umožňujú vytvoriť si aspoň približnú predstavu o množstvách a kvalite suspenzií, ktoré sa vytvárajú v dôsledku prítokov banských vôd do potoka pod opustenou baňou.

5.1.1. Množstvá a zrnitosťné zloženie

Overili sme tri spôsoby alebo možnosti zachytávania suspenzií ako pevnej fázy, čo sme považovali za objektívnejšie hodnotenie, ako vypočítavanie množstva suspendovaných látok ako rozdiel množstva prvkov z analýzy nefiltrovanej a filtrovanej vody.

Prvou metodikou bolo zachytávanie suspenzie v sedimentačných nádobách s objemom 35 litrov. Suspenziu sme dokázali získať dekantáciou po 24 hodinovej sedimentácii. Týmto spôsobom sme získali suspenziu dvakrát, v auguste a v októbri 2003, vody zo štyroch, resp. 3 miest (obr. 4, SM4, SM6, SM8, SM9) odberu vzoriek vôd (tab.15). Vzorky vodnej suspenzie boli vysušené pri teplote do 40 °C, zvážené a ďalej použité na rôzne analýzy. Pri tomto postupe je optimálne vodu odoberať čerpadlom a dodržiavať základné pravidlá (časť/miesto v prúdnicí, hĺbka nad dnom a pod.), tak aby boli odbery opakovateľné (Pontér et al. 1992, Hucko 2006). Výhodou je možnosť získania väčšieho množstva suspenzie, ľahšia manipulácia so vzorkami a zhodnotenie množstva suspenzií. Niekoľko gramov suspenzie z týchto 7 vzoriek sme mohli použiť na komplexnú analýzu ako napr: minerálne zloženie, stanovenie merného povrchu, obsah organických látok, obsah oxidov železa a kovov (tab.15). Nevýhodou tejto metodiky bolo, že sme pri odbere vzoriek nezískali predstavu o zrnitostnom zložení a tak mohlo dochádzať k únikom jemných frakcií pri dekantácii sedimentov v teréne. Zistili sme, že sedimentácia suspenzií v nádobách bola veľmi dobrá, pretože vo vode prevládali minerálne častice, ktoré tvoria agregáty a dobre sedimentujú v stojatej vode, asi aj v dôsledku stáleho mierneho okyslenia vody. To isté sa však nedalo povedať o suspenzii vo vode z rieky Hnilec, kde k spontánnej sedimentácii prakticky nedochádzalo a metodiku sme ani nemohli použiť.

Tab.15. Množstvo, obsah organického uhlíka a merný povrch suspenzií, minerálne zloženie získané dekantáciou v auguste a októbri 2002. NZ - nerozpustný zvyšok, *merný povrch rovnakej vzorky získanej filtrovaním, ** základné horninové minerály vo všetkých vzorkách ± okrové, nd – neurčené, (?) - pravdepodobná prítomnosť minerálu

Vzorky dekantované	Hmotnosť vzorky g	Množstvo vo vode mg l ⁻¹	NZ (HNO ₃) %	Organický uhlík %	Merný povrch m ² g ⁻¹	Minerálne zloženie** (kremeň sľuda chlorit živec) ± okrové
SM-4/Aug	5,03	71,87	68,33	nd	223 (250)*	schwertmannit ? ferihydrit
SM-6/Aug	4,36	62,33	7,34	4,51	247 (265)*	schwertmannit ? ferihydrit
SM-8/Aug	4,42	63,10	69,22	4,32	248 (299)*	schwertmannit ? ferihydrit
SM-9/Aug	2,45	65,02	65,21	5,61	287	schwertmannit ? ferihydrit
SM-1/Okt	1,04	7,42	55,65	nd	nd	nd
SM-6/Okt	1,69	12,07	28,66	9,06	468	ferihydrit, goethit?
SM-8/Okt	5,35	38,24	47,83	7,25	448	ferihydrit, goethit
SM-9/Okt	1,87	13,35	23,04	7,16	694	ferihydrit, goethit?, sadrovec

Minerálne zloženie suspenzií sme orientačne sledovali rtg. difrakčnou analýzou vysušených práškových vzoriek. Na základe geologických podmienok a morfológie terénu povodia potoka Smolník sa dalo očakávať, že vo vzorkách suspenzií sa bude nachádzať základná minerálna

asociácia- chlorit, illit a kremeň, ktoré odpovedá horninovému zloženiu (tab.15). Napriek typickému hnedému sfarbeniu suspenzie, oxyhydroxidové minerálne fázy Fe nie sú v rtg. difrakčnom zázname identifikovateľné, väčšinou iba mierne zvyšujú „pozadie záznamu ako amorfné fázy. Podľa morfológie v TEM a vysokého obsahu Fe v bodových analýzach v EDS TEM sa potvrdilo, že okrové fázy tvoria častice niekoľko nanometrovej veľkosti, ale najmä agregáty veľkosti 10 - 200 nanometrov. Ak by netvorili agregáty (alebo neboli „prilepené“ na povrch minerálnych zrn, alebo iných častíc, tak by zrejme prechádzali pórmi filtrov pri vakuovej filtrácii. Aká časť z nich sa nezachytí na väčších minerálnych časticiach sme nedokázali posúdiť, ale nemusí ísť o podstatnú časť. Lee et al. (2002) uvádza, že zrnitostná frakcia nad 0,45 μm predstavuje 97,8 % zachytenej suspenzie vo frakcii nad 0,02 μm . Relatívne zastúpenie alebo podiel menších častíc sa môže odraziť v povrchových vlastnostiach vzoriek suspenzií. Merný povrch vzoriek dekantovaných suspenzií bol nad 200 m^2g^{-1} (tab.15). Hodnoty merných povrchov vzoriek suspenzií získané v rovnakom čase z vody filtrovaním sú porovnateľne vyššie. Ešte vyššie sú hodnoty merných povrchov z relatívne suchšieho - októbrového obdobia (august – nadmerné zrážkové obdobie v 2002). Predpokladáme, že vysoké hodnoty nad 400 m^2g^{-1} (tab. 15) merného povrchu suspenzií môžu byť ovplyvnené najmä väčším relatívnym obsahom (dispergovaných) okrových minerálnych fáz (Bigham et al. 1990, Murad et al. 1994, Bigham et al. 1996, Jönsson et al. 2005 a i.), pretože nedochádzalo k riedeniu týchto „banských“ suspenzií dispergovanými časticami horninových minerálov. Najväčšie merné povrchy boli opísané pre zrazeniny z odkaliska (tab. 10), ktoré sú tvorené najmä ferihyditom a goethitom a ktoré sú neustále prenášané vodou do potoka. Veľkosť merných povrchov zrazenín je ovplyvňovaná aj prítomnosťou organického uhlíka (tab.15), ako sme to už spomenuli pri opise okrových minerálnych fáz (obr. 46B). Vidíme, že vo vzorkách z dvoch sledovaných ročných období (s rozdielnym prietokom, teplotou a pod.) sa zmenil obsah C_{org} a aj povrchová merná plocha vzoriek suspenzií (zachytenie suspenzií a stanovené SA rovnakým spôsobom). Vzorky s vyšším obsahom organickej hmoty boli odobraté v októbri 2002. Predpokladáme, že znížený obsah organickej hmoty v suspenziách v auguste 2002 (4,3-5,6 %) v porovnaní s októbrom (7,2-9,1 %) bol znovu výsledkom vysokého prietoku a/alebo rýchleho odtoku a výsledného riedenia „banských“ suspenzií kalom z okolitých dolín. Avšak získaných údajov je málo, aby sme mohli toto povedať s istotou, ale predpokladáme, že pozorované vzťahy môžu byť významné. Je známe, že organická hmota môže viazať kovy, alebo meniť schopnosť Fe oxyhydroxidových zrazenín zachytávať kovy a iné ióny a tiež meniť rýchlosť ich kryštalizácie (McKnight et al. 1992, Munk et al. 2002). Významné však budú skôr jednotlivé zlúčeniny, ktoré sú „organickými ligandami“ (napríklad humínové kyseliny) a môžu

stabilizovať hydratované Fe^{3+} oxidy v rozpustenej alebo koloidnej forme vo vode a predĺžiť tak ich transport (Boyle et al. 1977, Ingri, Widerlund 1994, Zuyi et al. 2000).

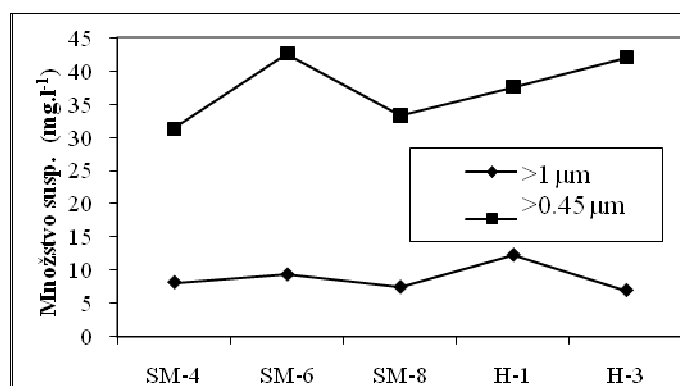
Na stanovenie množstva a zrnitosti distribúcie častíc v suspenzii sme použili druhý postup, pri ktorom sme vodu filtrovali cez dva filtre s rôznymi pórmi. Pri kvantifikovaní sme sa zamerali na častice $>1\mu\text{m}$ a na frakciu $>0,45$ až $1\mu\text{m}$. Častice $<0,45\mu\text{m}$ sú určite významné, ale technicky ani časovo nebolo možné v rámci projektu osobitne ich vyhodnocovať.

Na zachytávanie hrubších frakcií ako $1\mu\text{m}$ bolo použité skonštruované prietokové filtračné zariadenie s čerpadlom, ktorým sa prefiltrovalo približne 2200 až 3500 l vody. Vodu sme filtrovali cez komerčne vyrábanú filtračnú náplň a množstvo zachytenej suspenzie, resp. častíc väčších ako $1\mu\text{m}$ sa zistilo vážením po vysušení filtračnej náplne pri $60\text{ }^\circ\text{C}$. Nevýhodou tejto metódy je, že zachytená suspenzia sa nedá z filtračnej náplne oddeliť a použiť na ďalšiu analýzu. Túto metodiku sme použili len raz, v júni 2002. Vodu sme filtrovali na piatich monitorovacích bodoch, z troch miest na potoku Smolník (SM4, SM6, SM8), pod sútokom potoka s Hnilcom (H1) a na Hnilci pri obci Jaklovce (H3) (tab.16)

Tab.16. Množstvo vodnej suspenzie, získanej filtrovaním vody cez 1 a $0,45\mu\text{m}$ filtre, jún 2002, prepočítaný podľa objemu prefiltrovanej vody a hmotnosti (Hmot.) získanej suspenzie.

Vzorka	Frakcia $>1\mu\text{m}$			Frakcia od $0,45$ do $1\mu\text{m}$			frakcia $<0,45\mu\text{m}$		
	Objem (l)	Hmot.(g)	mg.l^{-1}	Objem (l)	Hmot.(mg)	mg.l^{-1}	Objem (l)	Hmot. (mg)	mg.l^{-1}
SM4	2782,9	22,9	8,22	2	47,4	23,7	2	62,6	31,3
SM6	2201,4	20,7	9,4	2	64,9	32,5	2	84,1	42,5
SM8	3582,9	26,9	7,5	2	55,2	27,6	2	66,7	33,3
H 1	2251,8	27,8	12,34	2	35	17,5	2	75,1	37,55
H 3	2494,5	17,5	7,02	2	23,7	11,8	2	84	42

V druhom kroku filtrácie sme kvantifikovali zrnitostnú frakciu od $0,45$ do $1\mu\text{m}$ (tab. 16, obr. 47). Prefiltrovanú vodu cez $1\mu\text{m}$ sme ďalej filtrovali cez štandardné $0,45\mu\text{m}$ filtre značky MILLIPOR vákuovým filtrovaním, ktoré sa používajú pri analýze vody. Týmto spôsobom sme boli schopní v reálnom čase získavať suspenziu len z relatívne malého objemu vody (niekoľko litrov, tab.16) a zachytili sme len relatívne veľmi malé množstvá suspenzie.



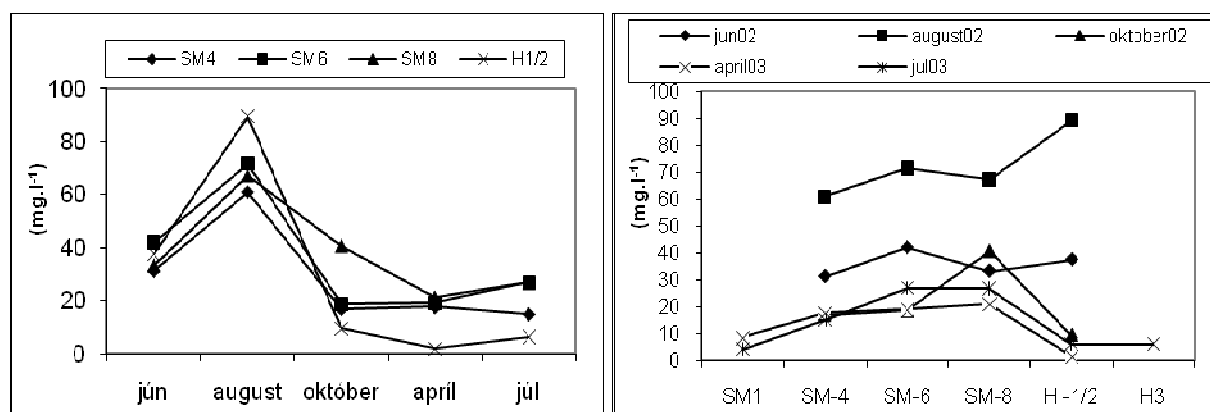
Obr. 47. Porovnanie množstvá suspenzií získaných filtrovaním 0,45 μm a 1 μm filtrom z meraní v júny 2002

Preto sme v ďalšom období prešli na filtrovanie vody 0,45 μm filtrami, na získavanie kumulatívnych vzoriek suspenzií z vody odoberanej niekoľko dní po sebe (3 až 5 dní). Cieľom bolo získať väčšie množstvo suspenzie, dostačujúce na chemickú analýzu kovov z okamžitých odberov (pri dlhšom skladovaní vody by dochádzalo k usadeniu suspenzií na stenách nádob, prípadne k tvorbe agregátov a sedimentácii). Množstvo a zrnitostné zloženie suspenzií zachytených v potoku Smolník je v tab.17 a na obr. 48 A, B.

Vo vodách Smolníckeho potoka sú unášané predovšetkým častice s veľkosťou nižšou ako 1 μm. Predpokladáme, že hlavná časť suspenzie sa zachytáva na filtri s pórní 0,45 μm (obr. 47). Množstvo suspenzií získaných z 1 litra vody potoka Smolník sa pohybovalo v rozmedzí 4 až 72 mg.l⁻¹ (tab. 17). Ak neberieme do úvahy extrémne prietoky v auguste 2002, obsah suspenzií stúpa pod baňou 2 - 3 krát a najvyššie obsahy boli zaznamenané pri monitorovacích bodoch SM6 a SM8. Pri SM6 sa zrazeniny z odkaliska dostávajú do potoka Smolník a pri SM8 predpokladáme prínos znečistenia z okolitých banských odpadov (staré haldy, brehové sedimenty, metalurgické trosky (Rojkovič et al. 2003 a, b, Šoltés, Lintnerová 2003, Šoltés et al. 2003).

Z výsledkov vyplýva, že celkovo najviac suspenzie voda potoka niesla v auguste 2002, kedy boli najväčšie prietoky, čiže hlavným faktorom ovplyvňujúcim množstvo suspendovaného materiálu prenášaného potokom Smolník sú sezónne zmeny prietoku vody. Sezónne zmeny prietoku neovplyvňujú iba množstvo, ale aj zloženie transportovaných suspenzií (horninový materiál, staršie okrové uloženiny a pod.). Podiel nerozpustného zvyšku sa pohybuje v intervale 17-74 %, ak nepočítame extrémne hodnoty z augusta 2002, tak v rozsahu len 17-40 % (tab.17, obr. 48).

Posledný spôsob, ktorým sme mali teoreticky získať určitú predstavu o zložení suspenzie, resp. obsahu kovov pochádzajúcich z vody opustenej bane najjednoduchším spôsobom je porovnanie



Obr. 48. A - Množstvo suspenzie v mg.l⁻¹ získané filtrovaním vody 0,45µm filtrom v monitorovacích bodoch na potoku. B - Prehľad zmien v množstve suspenzií v období jún 2002 až júl 2003

výsledkov analýz vody nefiltrovanaj a filtrovanaj cez 0,45 µm filter. Výhodou by mala byť malá prácnosť a presné výsledky, nezaťažené chybami pri manipulácii s pevnou fázou. Napriek tomu, pri použití tejto techniky nastali vždy nejaké problémy a získané výsledky neboli správne, osobitne pre stopové kovy s nízkym obsahom. Získané výsledky sme mohli využiť len pre porovnanie obsahu hlavných zložiek najmä Fe, Al.

5.1.2. Chemické zloženie suspenzií

Filtrovaním vody cez 0,45 µm filter sme získali celkovo 24 vzoriek suspenzií, z toho je 19 vzoriek kumulatívnych (všetky okrem júna 2002), vrátane porovnávacích vzoriek nad baňou (SM1) a rieky Hnilec nad (H0) a pod sútokom (H3, pri obci Jaklovce) so Smolníckym potokom. Získanú suspenziu sme hneď po každom odfiltrovaní nitrocelulóзовým membránovým filtrom akumulovali (splavením suspenzie prúdom pôvodnej vody z filtra) do PVC nádoby. Zvyšná voda zo suspenzie bolo oddelená centrifugáciou v laboratóriu, vysušená pri 60 °C v sušičke a odvážená. Zaznamenávali sme objem prefiltrovanaj vody, a tak sme získali aj kvantitatívne údaje o množstve suspendovaných látok vo vode. Vzorky boli rozpúšťané v koncentrovanej HNO₃ (zoznam analýz EPA, Brake et al. 2001, Hren et al. 2001). Vzorka bola zaliata malým množstvom (2-5 ml) koncentrovanej HNO₃, ktorú sme nechali pôsobiť na vzorku dve hodiny pri teplote do 95 °C. Získaný produkt bol prefiltrovaný a doplnený redistilovanou vodou na 25 alebo 50 ml objem (podľa návahky 0,05- 0,5 g). Získaný roztok bol použitý na stanovenie Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Pb a As. Potom bol gravimetricky stanovený nerozpustený zvyšok (sušený pri 105 °C).

Výsledky chemických analýz dokumentujú zvýšený obsah Fe, Al, As, Pb, Cu v suspenziách v kontaminovanej časti potoka Smolník (tab.17). Už prvé analýzy (jún 2002) potvrdili, že

významná časť suspenzií rozpustná v kyseline je tvorená Fe oxyhydroxidovými fázami, čo priamo indikuje vysoký obsah Fe, ako aj porovnanie s analýzami z roku 1995 (Jaško et al., 1996, tab. 18) alebo so suspenziou z Hnilca (H0). Vysoký prietok v auguste 2002 zvýšil celkové množstvo suspenzií, čo sa v chemickej analýze prejavilo výrazným vzrastom nerozpustného zvyšku (NZ - silikáty, kremeň) a zriedením banského znečistenia. Ukázalo sa, že sledovanie NZ je dôležité na to, aby sme mohli odlíšiť vplyv bane od zmien vyvolaných zmenami prietokov.

Tab. 17. Porovnanie obsahu prvkov vo vzorkách suspenzií v jednotlivých monitorovacích bodoch v rôznych obdobiach.

	vzorka	Množ. mg.l ⁻¹	NZ	Fe %	Al	Mn	As	Pb	Zn	Cu	Mg	Ca	K	Na
									mg.kg ⁻¹					
Jún 2002	SM-4	31,3		6,72	5,36	389	46	88	395	903	169	28	2181	3115
	SM-6	42,1		9,93	5,14	561	109	119	447	1207	373	31	2444	1902
	SM-8	33,3		15,29	4,75	301	79	345	721	1379	329	46	7999	2354
	H-1	37,6		11,36	2,36	501	38	137	1440	890	450	125	1693	2634
	H-3	42		1,99	0,57	783	13	38	314	143	439	451	898	2565
August 2002	SM-4	61	68,3	5,09	2,22	666	56	73	211	654	4307	2622	1290	672
	SM-6	71,7	70,3	5,45	2,14	623	93	72	214	887	3991	3135	1218	1081
	SM-8	67,3	69,2	5,68	1,96	645	66	95	1080	960	4376	4071	1587	1521
	H-1	89,3	72,7	3,7	1,31	1220	16	54	401	514	4457	7484	2016	1315
	H-0	47,7	73,9	2,6	1,16	1731	37	39	204	177	5280	8269	1387	1283
Október 2002	SM-4	16,9	17,6	9,82	9,05	279	79	95	502	1618	2577	15020	2153	3849
	SM-6	18,7	22,5	12,92	6,94	367	154	90	1442	1821	2690	25580	1352	1830
	SM-8	40,7	43,2	5,32	1,82	299	32	36	214	639	1413	1826	499	440
	H-1	9,4	34,3	8,03	2,36	779	36	53	1377	994	4392	17470	5548	6836
	H-0	4,4	53	3,23	1,39	1930	47	<0,1	645	305	7466	16946	5587	6653
Apríl 2003	SM-1	8,6	61	2,91	1,12	1422	57	76	373	277	3498	6422	2313	1976
	SM-4	17,7	29,3	7,78	7,71	267	107	118	184	1011	1454	1509	872	1058
	SM-6	19	17,6	10,82	6,57	318	211	111	256	1459	1163	2343	840	704
	SM-8	21	37,5	11,3	4,8	314	98	101	289	1847	750	1616	779	759
	H-1	17,2	47,1	9	2,08	896	80	70	987	1164	1524	6164	1826	3584
Júl 2003	SM-1	4,2	40,3	1,83	0,62	851	46	-	655	283	2830	10456	10384	6523
	SM-6	26,8	15,7	14,49	8,91	97	200	135	253	1281	771	2073	746	3507
	SM-8	26,6	17,4	20,28	6,76	125	92	106	488	2003	860	1811	1803	1331
	H3	6,1	2,7	6,01	1,23	3158	77	-	1322	525	3541	13497	6667	10492

Predpokladáme, že banské znečistenie je reprezentované najmä dispergovanými okrovými zrazeninami v suspenzii. Relatívne obohatenie okrov kovmi a geochemické závislosti prvkov s Fe v analyzovaných suspenziách môžeme posúdiť najlepšie z prepočítaných výsledkov na (100 %) rozpustný podiel (ADB-acid dissolved basis). Výsledky potom môžeme porovnávať

navzájom z rôzneho obdobia, ale aj s okrovými minerálmi, alebo riečnymi sedimentami (ale len ak boli analyzované rovnakým spôsobom), pretože teoreticky nie sú zaťažené meniacim sa podielom „nerozpustných“ horninových fáz (NZ) (tab. 18). Hodnoty prvkov Al, Mg, K a Na sú v suspenziách dosť vysoké, na to aby boli súčasťou oxyhydroxidových fáz (tab. 17). Pravdepodobne pochádzajú z alumosilikátov, najmä takých ako sú chlority, ktoré môžu byť ešte viac náchylné k vylúhovaniu a rozpúšťaniu, pretože v suspenzii sú tiež dispergované v malých časticiach a mohli byť tiež narušené pôsobením kyslej banskej vody. Mohli by byť zdrojom Mg ako aj Fe a Al. Pomerne dobre vieme odôvodniť nárast obsahu Ca vzorky v SM6. V odkalisku je Ca súčasťou technologických látok vo flotačných kaloch a je z odkaliska transportovaná sulfátovými vodami, spolu s Fe^{2+} a inými iónmi. Po oxidácii Fe^{2+} a tvorbe oxyhydroxidov Fe je Ca^{2+} v slaboacidifikovanom až neutrálnom prostredí sorbované v oxyhydroxidových agregátoch a odnášané ako suspenzia. Obsahy Na, K sú vysoké, najmä ak ich porovnáme s obsahmi v sedimentoch, a pravdepodobne majú aj iný ako horninový pôvod (komunálne znečistenie).

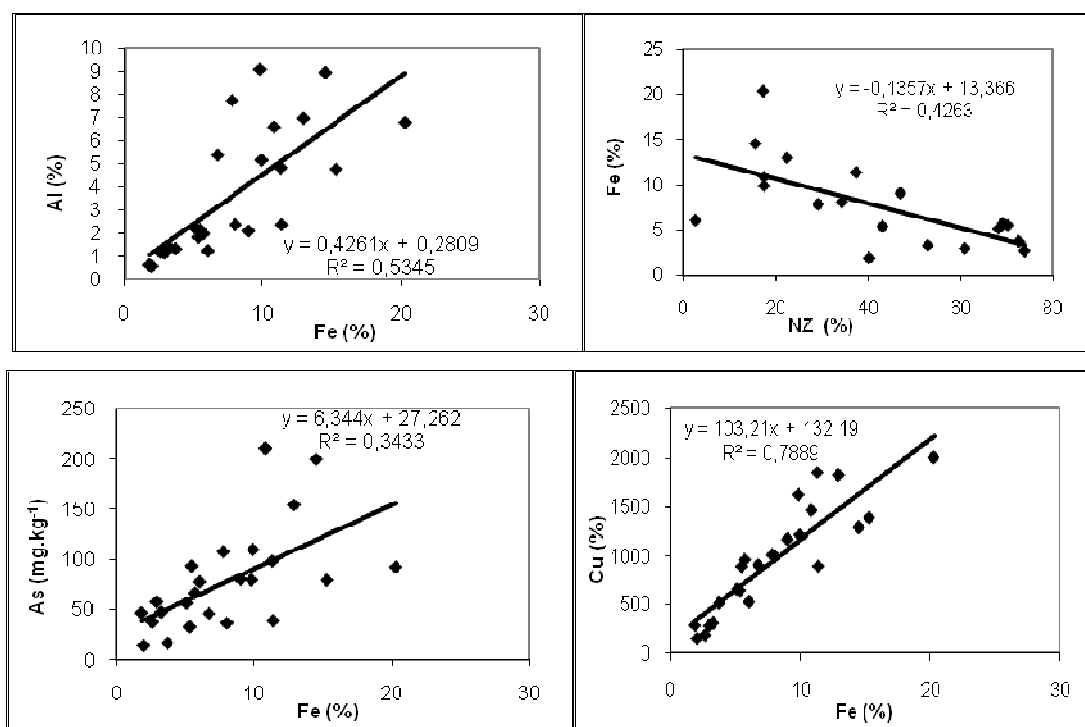
Množstvo kovov (Fe, Cu, Al, As) vo vzorkách odobratých na tých istých miestach v rôznych sezónach je podobné, čo dokumentuje relatívne stabilný prínos kovov do potoka Smolník minimálne z dvoch hlavných zdrojov - bane a odkaliska (tab.17).

Tab. 18. Prepočítané priemerné chemické zloženie suspenzií na 100 % rozpustný podiel (ADB) pre jednotlivé monitorovacie body.

prvok	jednotka	SM1	SM4	SM6	SM8	H0	H1
Fe	%	5,26	12,99	16,34	17,61	8,43	14,6
Al	%	1,96	7,96	8,68	6,36	3,71	3,76
As	mg.kg ⁻¹	112	142	251	135	124	103
Pb	mg.kg ⁻¹	196	171	163	166	150	106
Zn	mg.kg ⁻¹	1026	512	798	1235	1079	1979
Cu	mg.kg ⁻¹	592	1818	2157	2407	665	1856
Mg	mg.kg ⁻¹	6854	6261	4812	4738	18089	4778
Ca	mg.kg ⁻¹	16990	9531	12217	5306	33924	19101
K	mg.kg ⁻¹	11662	2638	1938	2366	8613	5942
Na	mg.kg ⁻¹	7997	2759	2755	2136	9549	8582
Mn	mg.kg ⁻¹	2536	940	769	819	5379	1439
počet vzoriek		2	3	4	4	2	3

Obsah Fe v suspenziách výrazne rastie už od opustenej bane (SM4) až po sútok a sprevádza ho najmä rast Cu a postupne aj Zn, čo indikuje pôvod kovov v banských vodách a ich spätosť s novoutvorenými oxyhydroxidmi Fe (obr. 49).

Ďalší rast Fe, As a Cu v suspenziách z SM6 (pod druhou zmiešavacou zónou) signalizuje prínos zrazenín v suspendovanej forme drenážnou vodou z odkaliska (tab. 17, 18) Najmä nárast As v suspenziách ukazuje, že za bodom SM6 sa objavujú častice, ktoré pochádzajú z odkaliska, pretože vysoký obsah As je pre ne typický (tab. 12, 13). Zvýšený obsah As však súvisí aj s množstvom zrazenín ktoré z odkaliska môžu odchádzať, s ich mimoriadne veľkým merným povrchom a potenciálom pre povrchové reakcie a aj tvorbu agregátov. Nemôžeme vylúčiť aj príspevok As a/alebo zrazenín zo starých hald medzi SM4 a SM6, ktoré sú rozplavované a prechádzajú do suspenzií (SM5).



Obr. 49. A Závislosť medzi obsahom Fe a nerozpustného zvyšku (NZ) suspenzií, na základe údajov v tab. 17. B až D – Závislosti medzi Fe a Cu, Zn a Al. V týchto troch grafoch sú závislosti vynášané z údajov z tab. 18, prepočítaných analýz na 100 % ADB

Obsah Zn a Mn sa zvyšuje v spodnej časti potoka Smolník, čo zrejme dokumentuje schopnosť Zn a Mn transportovať sa slabokyslou vodou v rozpustenej forme. Postupne, ako pH rastie

a menia sa aj ostatné parametre (iónová sila, nasýtenie na fázy, aktivita povrchov, ale aj teplota vody a i.) sa rozpustené ióny „presúvajú“ do suspenzií, pravdepodobne aj v dôsledku rastu hmotnosti/veľkosti častíc a poklese dynamiky tečenia sedimentujú. Toto sa môže prejavovať aj tvorbou „čerstvých uloženín“ na kameňoch a brehoch pri nízkych stavoch vody v potoku, v rôznych miestach, tak ako sme to pozorovali v okolí SM7 až SM9, niekedy aj priamo v sútoku s Hnilcom (vzorky zrazenín UK).

Porovnanie zloženia vzoriek H0 a H1 ukazuje rozsah banského znečistenia, ktoré sa dostáva do rieky Hnilec v suspenziách. Pod sútokom sú zvýšené koncentrácie Fe, Cu a Zn a asi doplnené aj o Mn a Zn z Hnilca. Ochudobnenie suspenzií o K, Na, Ca, Mg a Mn je očividné a ukazuje na ich spotrebu na neutralizáciu kyslej vody (pH 5,6 - 6,8), počas ktorej sú tieto katióny vylúhované do roztoku.

Pre každý bod by bolo možné na základe množstva suspenzie a obsahu kovov v suspenzii, počítať množstvo suspenzií alebo kovov za určité časové obdobie. Avšak chýbajú nám aspoň základné hydrologické údaje – napríklad prietoky vody v jednotlivých obdobiach a bodoch. Pre určitú hrubú predstavu môžeme odhadnúť množstvá suspenzie pred sútokom s Hnilcom (tab.15). Ak bolo v SM9 v októbri 2002 množstvo suspenzie v potoku Smolník 13,35 mg/l pri prietoku $1\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, tak za deň sa dostáva do Hnilca 1153 kg suspenzií, pri nezmenených podmienkach by to bolo ročne 421 ton suspenzií. Pri priemernom množstve 17,61 % Fe (tab. 18, SM8 = priemer SM9+SM8) v suspenziách a 23,04 % podiely nerozpustného zvyšku (tab.15) je to približne 156 kg železa za deň a 57 ton za rok. Tieto množstvá suspenzií sa môžu usadzovať na dne a brehoch rieky Hnilec a dostávať sa (čiastočne) až do vodnej nádrže Ružín, kde sa akumulujú (Lintnerová et al. 2006).

5.1.3. Záverečné poznámky

Množstvo, minerálne, chemické a zrnitostné zloženie suspenzií bolo zisťované viacerými metódami (kap. 5.1.2). Separáciou a analýzou suspenzií dokážeme zhodnotiť okamžitý obsah toxických prvkov v suspenziách nesených vodou. Analýzy suspenzií dokumentujú priamy vplyv a rozsah šírenia banského znečistenia v povodí. Zvýšený obsah kovov a iných toxických (redox a pH senzitivných) prvkov, fázová nestabilita a vysoký merný povrch suspenzií ovplyvňuje kvalitu vody a podmienky pre život v povodí. Podrobné štúdium suspenzií zvyšuje

objektívitu určenia environmentálnych dopadov na povodie znečistené kyslými bankskými vodami.

Množstvo a zloženie suspenzií v potoku Smolník pri sútoku s Hnilcom (16 km od bane) poukazuje na porovnateľný prenos znečistenia v podobe suspenzií rovnako ako aj v rozpustenej forme (Lintnerová et al. 2006). Obsah suspenzií stúpa v znečistenej časti potoka 2-3 krát. Výsledky len naznačili aký význam suspenzie majú a sú v súlade s pozorovaným stavom znečistenia na potoku Smolník – najmä zakalenie vody a pokračujúca tvorba a prenos zrazenín. Ukazuje sa, že napriek tomu že zdroj bankských vôd je viac menej stabilný, množstvo suspenzií a ich dosah je skôr ovplyvnený meniacimi sa hydrologickými a klimatickými podmienkami v povodí, pri nízkom stave aj obsahom organických látok vo vode.

5.2. Voda – dnový /riečny sediment

Najväčšie rozdiely vo fyzikálnych, chemických, ale aj biologických procesoch v prírodnej vode sú na rozhraní voda-sediment, kde môže dochádzať k významnej výmene prvkov. Pre transformáciu prvkov sú najvýznamnejšie oxidačno-redukčné reakcie s prítomnými organickými zlúčeninami, kyslíkom, dusíkom, zlúčeninami mangánu, železa a síry. Napríklad stopové prvky môžu byť mobilizované blízko pod povrchom v dôsledku rozpúšťania hlavných fáz kovov Fe a Mn, čo môže spôsobiť rýchlu spätnú difúziu stopových prvkov do vody nad sedimentom (Shaw et al. 1990, Davison 1993). Toto môže byť významné aj pre pohyb prvkov v zaplavených odkaliskách, sedimentačných nádržiach alebo v jazerách. Zloženie pórovej vody je citlivým indikátorom postsedimentačných procesov, do ktorých sa zapájajú stopové prvky a kyslík. Zloženie pórových roztokov môže slúžiť na identifikáciu reakčných zón v blízkosti rozhrania voda a sediment. Hlavným procesom, ktorý ovplyvňuje transport rozpustených látok v sedimente je difúzia (Santschi et al. 1990). Pri procese difúzie látok zohrávajú významnú úlohu aj charakteristiky minerálov, najmä hustota a povrchové vlastnosti, čas pôsobenia a hĺbka v sedimente. Voda tesne nad sedimentom vytvára veľmi tenkú (menej ako 1 až niekoľko mm) tzv. difúznú hranicu, kde sa ióny vymieňajú len molekulovou difúziou. Difúzne rozhranie predstavuje hlavnú prekážku voči prenikaniu látok do vody a jeho účinnosť je limitovaná rýchlosťou prebiehajúcich reakcií a rýchlosťou transportu látok pozdĺž tohto rozhrania. Bude účinné vplývať na zloženie vody, ak je rýchlosť reakcií rovnaká, alebo väčšia ako je transport látok pozdĺž tejto línie. Toto platí napríklad aj pri prenikaní kyslíka do

odpadov, kde funguje ako kritický faktor pre ukladanie odpadov pod vrstvu vody a/alebo ako posúdenie kontaminácie vôd nad nimi (Rausmussen, Jorgensen 1992).

Ukladanie sedimentov v tokoch môže byť veľmi premenlivé (prietok, morfológia, klíma, regulácie tokov a pod), ale napriek tomu analýza sedimentov môže prinášať rôzne informácie, osobitne o znečistení tokov a stabilite, resp. nestabilite látok v nich. Pri analýze riečnych sedimentov (stream sediment) išlo pôvodne o metodiku na vyhľadávanie zdrojov kovov odolných voči zvetrávaniu (zlata), ale neskôr sa začala využívať pre geochemické a environmentálne ciele. Predpokladáme, že jemnozrnné sedimenty (piesok až íl), ktoré sa usadzujú v miestach, kde dochádza k poklesu rýchlosti prúdenia vody, obsahujú informáciu o zdrojoch znečistenia, v našom prípade banských zdrojoch. Získané informácie sú využiteľné pre porovnávacie štúdie v poškodených úsekoch toku, napriek tomu, že sa sedimenty môžu premiestňovať a meniť. V roku 1994 boli skúmané aj riečne sedimenty potoka Smolník, čo bolo impulzom pre ich výskum aj v 2002 (Jaško et al. 1996, Lintnerová 1996, Lintnerová et al. 1999).

5.2.1. Metodika výskumu riečnych sedimentov

V júni 2002 sme zároveň s odberom vzoriek vody odoberali vzorky riečnych sedimentov (stream sediment) z rovnakých miest potoka Smolník, ako sú odoberané vody a suspenzie. Pri odbere vzoriek sme sa riadili metodikou, ktorú sme použili na odber vzoriek v roku 1994 a ktorá odpovedala metodike uvedenej v Geochemickom atlase SR: Riečne sedimenty (Bodiš, Rapant 1999, Jaško a kol. 1996). Kontrolné analýzy ukázali, že riečne sedimenty sú tvorené typickou horninovou matricou - kremeň, muskovit, chlorit a vo vzorkách nad baňou bol prítomný aj goethit. V roku 1994 bola urobená analýza ílovej frakcie, ktorá bola zameraná na indikovanie zmien v zložení, resp. tvorbu produktov v dôsledku kyslého vylúhovania (Lintnerová 1996). Vylúhovanie indikoval najmä obsah Al, K a Mg v banských vodách a tvorba fáz typu kaolinit a hallozyt, ktoré boli identifikované v zmesi ílových minerálov v transmisnom elektónovom mikroskope (TEM). Významné výsledky boli získané pri výskume vplyvu oxidačného /rozpúšťania pyritu na ílové minerály pri experimentálnom výskume kyslých pôd (Dubíková et.al 2002) a rôznych vzoriek bentonitových surovín (Osacký 2009). Mineralogický výskum bol potom zameraný najmä na „čisté okrové zrazeniny“, ako už bolo opísané skôr.

Hlavným cieľom bola geochemická analýza sedimentov a najmä posúdenie, či sediment môže byť zdrojom mobilizovateľných prvkov, ktoré by sa uvoľnili zo sedimentov naspäť do pretekajúcej vody, resp. pri jeho opätovnom rozplavení, transporte vo forme suspenzií a opätovnom uložení týchto nerozpustných látok do sedimentu.

Základné charakteristiky riečnych sedimentov – pH, vodivosť, obsah mobilizovateľných kovov a sulfátov boli zmerané vo vodných a 1M KCl výluhoch, pričom bola použitá metodika používaná pre pôdy a zeminy (meranie v zmesiach 2 diely destilovanej vody a 1 diel vzorky, alebo z tzv. pasty, VanReeuwijk 1995, Rojkovič et al. 2003). Vodný výluh z 1 g vzorky a 50 ml redestilovanej vody sme získali po dvojhodinovom miešaní (extrakcii) na horizontálnej miešačke. Vo výluhu sme analyzovali sulfáty a kovy. Vymeniteľné Al bolo merané z 1M KCl extraktu (2 gramy vzorky a 20 ml roztoku, 2 hodiny miešané na horizontálnej trepačke, filtrácia). Obsahy sulfátov, Al a Fe boli stanovené fotometricky prístrojom Merck Photometer SQ 300. Celková analýza prvkov bola nahradená analýzou výluhov konc. HNO₃, ktorá bola využitá aj pri analýze suspenzií.

Na spresnenie a pochopenie fyzikálno-chemických procesov fixácie, mobility a transportu kovov sme použili metodiku sekvenčnej extrakcie. Sekvenčná analýza bola vypracovaná pre posúdenie rozdelenia rôznych foriem ťažkých kovov v pôde, kde sa nachádzajú v stopových množstvách. Pre silne kontaminované pôdy (alebo zeminy, sedimenty) je použitie tejto metodiky dosť náročné, napriek tomu že sú vypracované štandardizované postupy, ktoré boli overované na medzinárodných štandardoch (CMR, SRMs, NIST–USA) (Heerreweghe et al. 2003, Bacon, Davidson 2008). Stopové prvky v pôde tvoria určitú zásobu prvku s rôznou rozpustnosťou a mobilitou, v ktorých sa obvykle odlišuje 6 kategórií:

- zaberajúce vymeniteľné miesto ako difúzny ión, alebo vonkajšiu sféru komplexnej zlúčeniny,
- špecificky sa adsorbujú do vnútorných sfér komplexu,
- asociujú sa s nerozpustnou organickou hmotou,
- (spolu) vyzrážajú sa ako čisté alebo zmiešané pevné látky,
- sú prítomné v štruktúre sekundárnych minerálov,
- sú prítomné v štruktúre primárnych minerálov.

Sekvenčná extrakcia sa zostavuje ako séria chemických rozpúšťaní so vzrastajúcou silou rozpúšťania, čím sa vytvorí extrakčný podiel určitej geochemickej frakcie. Avšak, sekvenčná extrakcia určuje len určitú frakciu, ktorá závisí od použitého činidla, pomeru pevná a kvapalná fáza a od prípravy vzorky a jej konzervácie (Heerreweghe et al. 2003). Analyzované látky alebo ich časti, môžeme podľa presnejších, chemických kritérií rozdeliť na 3 skupiny.

1. Funkčná – zlúčenina/časť látky, ktorá má určité vlastnosti, alebo úlohu – napr. forma dostupná pre rastliny),
2. Látka získaná určitou operáciou alebo postupom pri separácii - napr. extrahovateľné štaveľanovým pufrom, HCl, alebo NaOH a i.
3. Špécia – látka s presne definovaným chemickým zložením - napr. methyl-ortuť, AsO_4^{2-} , AsO_3^{2-} a i.).

Termín „špécia“ alebo špeciácia je teda vyhradený len pre tretiu skupinu a pre prvé dve skupiny sa odporúča používanie termínu frakcia a postup ich analýzy označiť ako frakcionácia. Frakcionácia je proces klasifikácie analyzovaného podielu - analytu alebo skupiny analytov z určitej vzorky získaných podľa fyzikálnych (napr. zrnitosť) alebo chemických (tvorba väzieb, reaktivita, rozpustnosť) vlastností. V pôdach sa obvykle stanovuje podiel prvku v chemických extraktoch, ktoré získame v jednotlivých krokoch (t.j. sekvenčného) postupu, ale presné určenie prítomnosti a distribúcie určitej formy látky (špécie) nie je obvykle možné. Chemická extrakcia je komplikovaná, pretože chemická látka (čínidlo) neextrahuje prvok úplne. Príprava vzorky a jej uskladnenie je veľmi dôležité, pretože labilné fázy sa môžu počas prípravy premeniť na stabilnejšie. Hlavným problémom pri používaní sekvenčnej analýzy je tak (paradoxne) jej nepresnosť. Správnosť analýz je vždy predmetom diskusií, nezávisle na tom, či sa jedná o laboratórne, alebo prírodné látky (Heerreweghe et al. 2003, Bacon, Davidson 2008). Efektívnosť extrakcie sa dá zlepšiť, ak sa priebežne sledujú ďalšie parametre. Meraním pH sa môže určiť, či dochádza pri acido-bázických extrakciách k pufráčnému efektu pred alebo po extrakcii. Ďalšie sledované parametre sú Eh, obsah Fe a Mn, dôležité je najmä ich sledovanie v silne znečistenom materiáli. Významný je tiež pomer sediment a extrakčné čínidlo. Odporúča sa používať napr. pomer 1 ku 100 (1 g vzorky + 100 ml čínidla), čo je obvykle v štandardizovaných postupoch presne uvedené (návod, norma).

Medzi najpoužívanjšie metódy, pri analýze prírodných materiálov patrí Tessiérova schéma (Tessier et al. 1979), ktorá obsahuje 5 frakcií: vymeniteľnú, extrahovateľnú v kyseline octovej, extrahovateľnú v hydroxylamíne hydrochloride, extrahovateľnú v peroxide vodíka a reziduálnu frakciu. Tesiérová schéma bola aplikovaná aj na sedimenty kontaminované As, na kontaminované sedimenty a suspendované látky z banských vôd (Heerreweghe et al. 2003). Táto schéma poskytuje obvykle informácie o pôvodnom stave a mobilizácii alebo potenciálnom transporte kovov. Taktiež pomáha oddeliť Fe a Mn oxidy, ale veľké množstvo krokov (5) zvyšuje kumulatívnu chybu analýzy. V snahe získať porovnateľné výsledky v rámci výskumu pôd sa pod záštitou „Community Bureau of Reference“ (BCR), začal proces harmonizácie rôznych postupov sekvenčných analýz pôd a výsledkom bol štandardizovaný

trojkrokový postup – BCR protokol sekvenčnej analýzy (Ure et al., 1993, Quevauville et al., 1994).

Sekvenčná analýza sedimentov z potoka Smolník bola robená v akreditovanom laboratóriu ŠGUDŠ Spišská Nová Ves a analyzované boli nasledujúce frakcie:

1. vodorozpustná frakcia - charakterizuje podiel stopových prvkov rozpustných vo vodnej fáze vo forme prevažne anorganických solí,
2. iónovymeniteľná a karbonátová frakcia - charakterizuje podiel stopových prvkov adsorbovaných na anorganických soliach a viazaných v karbonátoch, ktoré sa uvoľňujú do vodného prostredia pri zmene neutrálnych podmienok na mierne acidifikované,
3. redukovateľná frakcia – charakterizuje podiel prvkov viazaných na oxidy Fe a Mn, ktoré sú termodynamicky nestabilné a uvoľňujú stopové prvky do vodného prostredia pri zmene jeho redox potenciálu,
4. organicko-sulfidická frakcia - charakterizuje podiely prvkov viazaných v organickej hmote a sulfidoch. Tieto prvky sa uvoľňujú do vodného prostredia v dôsledku oxidácie a následnej degradácie organických látok a rozkladu sulfidov zmenou fyzikálno-chemických podmienok,
5. zvyšková frakcia – určuje podiel prvkov viazaných na primárne a sekundárne minerály, ktoré sa za podmienok bežne vyskytujúcich v prírode neuvolňujú do vodného prostredia.

Okrem toho bola urobená aj analýza po celkovom kyselinovom rozklade. Na testovanie správnosti bol použitý certifikovaný referenčný materiál riečného sedimentu - CRM 601, ktorý bol pripravený Európskou komisiou pre referenčné materiály (BCR). Uvedený postup odpovedá spomínanému 3 krokovému postupu BCR, ale k štandardným krokom (frakcie 2, 3, 4) je pridaná vodorozpustná frakcia (1) a frakcia 5 je silikátové rezíduum (Mackových et al. 2003, Šottník et al. 2003, Lintnerová et al. 2006, 2008).

Výsledky sekvenčnej analýzy sa vyhodnocujú rôznym spôsobom, obvykle sa zjednodušujú do grafických schém (Lintnerová et al. 2003, 2006). Najväčšia pozornosť je venovaná frakcii 1 (F1 - BCR), ktorá sa tiež označuje ako podiel bioprístupny pre rastliny. Napríklad „Risk Assessment Code (RAS), hodnotí F1 podľa %-neho podielu k celkovému obsahu, čím sa vyjadruje ekotoxický potenciál najmä ťažkých kovov (Jain 2004). Podiel F1 v rozsahu 1-10 % z celkového obsahu má nízku biotoxicitu, vyšší ako 10% (resp. je v rozsahu 10-30 %) indikuje zvýšenú mobilitu (stredné riziko), a ak je podiel kovu v rozsahu 30 až 50 %, tak sa stáva

ekologicky rizikovým. Pri našom hodnotení (5 kroková) do tohto hodnotenia zahrnieme aj vodorozpustnú frakciu (frakcia 1 a 2, podľa BCR frakcia 1).

5.2.2. Vyhodnotenie chemických analýz

Predpokladáme, že riečne sedimenty zachytávajú alebo akumulujú určitú časť zlúčenín, ktoré sa mobilizujú banskou vodou. Riečne sedimenty majú nižšie pH ako vody, ktoré sme z rovnakých miest odoberali (tab. 19). V sedimentoch SM7 a SM 9 sme namerali redukčné podmienky už pri odbere vzoriek a tiež pri laboratórnom meraní Eh. Je to odraz zmeny redox podmienok na rozhraní voda - sediment, resp. spotreby voľného kyslíka v dôsledku reakcií so zlúčeninami uhlíka – organickými látkami v sedimentoch. Vo vzorkách sa zaznamenal aj relatívny pokles obsahu sulfátov, čo tiež indikuje postupné presadzovanie sa redukčných podmienok, kde je spotrebovávaný aj viazaný kyslík v zlúčeninách. Obsah sulfátov rozpustných vo vode je v ostatných vzorkách pomerne vysoký, aj vo vzorke SM1, ktorá sa nachádza nad opusteným závodom, ale nie je mimo bývalého banského poľa. Acidifikované prostredie v sedimentoch (v miestach dotovaných acidifikovanou vodou - SM2, SM4) umožňuje mobilizáciu hliníka ako toxického Al^{3+} katiónu, čo bolo opísané aj pri vodách.

Tab.19. Základné charakteristiky riečnych sedimentov

parameter	jednotka	SM1	SM2	SM4	SM5	SM6	SM7	SM8	SM9
pH(H ₂ O)		6,95	2,68	3,23	2,21	4,99	6,24	5,12	6,58
pH(KCl)		6,59	2,57	3,05	2,11	4,8	5,73	4,86	6,28
Eh	mV	240	315	390	500		-150	190	-147
Al (KCl)	mg.kg ⁻¹	1,12	230	228	90	0,16	1,2	2,48	0,8
SO ₄ ²⁻ (v H ₂ O)	mg.kg ⁻¹	800	8450	3550	13850	8750	650	1650	850
Fe (v H ₂ O)	mg.kg ⁻¹	0	149,5	154	196	5	12	3,5	7

V koncentrovanej HNO₃ sa rozpustilo od 57 až 77 % vzoriek, čo indikuje rastúci podiel nesilikátovými fáz v smere od bane (tab. 20). Hodnoty sú uvádzané v mg alebo % vo vzorke, aby sme ich mohli porovnať s hodnotami z roku 1996 (tab. 21), ale aj prepočítané na 100 % ADB, ako pri suspenziách. Obdobne ako pri sekvenčných analýzach HNO₃ extrakt nie je možné presne definovať v tomto zložitom systéme, ale pôsobením koncentrovanej kyseliny sa tvoria rozpustné dusičnany kovov a dochádza k oxidačným procesom, čím sa prvky môžu

uvoľniť z organickej hmoty a čiastočne aj zo sulfidov (napr. „amorfných“ v sedimentoch). Podiel rozpustnej zložky klesá, ale obsah mobilizovaných prvkov pochádzajúcich z banskej vody, resp. oxidovaných sulfidov celkovo rastie. Podobnú, ale nie úplne zhodnú distribúciu prvkov sme videli aj pri suspenziách. Dobre to vidíme z prepočítaných analýz (tab. 20 B), najmä na Fe, ale aj Cu, Mn, As a čiastočne aj na Pb a Zn. Obsah Mn a Zn v sedimente neklesá až tak výrazne ako v suspenziách z okysľovanej časti toku. Znovu vynikajú vysoké obsahy Al, Mg a K, ktoré pravdepodobne boli predtým mobilizované - vylúhované kyslou vodou do sedimentov sa dostali spolu hydroxidmi, ale aj sulfátmi, čo indikujú hodnoty sulfátov vylúhovaných vodou a pH (tab.19).

Tab. 20. A: Chemická analýza kyselinových (konc. HNO₃) extraktov vzoriek riečnych sedimentov. B: Analýza A prepočítaná na 100 % rozpustenej fázy (ADB)

prvok	A. Obsah vo vzorke					B. Prepočet (A) na ADB				
	SM1	SM4	SM7	SM8	SM9	SM1	SM4	SM7	SM8	SM9
	mg.kg ⁻¹									
Fe	40800	49600	50800	122800	94800	53856	64976	73152	214900	158316
Al	10540	10200	12540	11960	12080	13913	13362	18058	20930	20174
Mn	676	254	612	484	552	892	332	881	847	922
Mg	6820	5940	4820	4420	4380	9002	7781	6941	7735	7314
Ca	88	32	124	52	234	115	42	178	91	391
K	1514	1724	2434	1308	1554	1998	2258	3504	2289	2595
Na	296	298	268	202	197	390	390	386	353	330
As	54	75	46	50	53	72	99	67	88	89
Cu	348	308	254	308	356	459	403	366	539	594
Zn	226	130	228	184	54	298	171	328	322	92
Pb	94	66	68	90	12	124	86	98	158	20
NZ (%)	24,1	23,4	30,5	42,8	40	0	0	0	0	0

Celkovo však obsahy Ca a Na sú v sedimentoch podstatne nižšie ako v suspenziách. Riečny sediment bol odobratý z bodu SM7 (nie z SM6), takže priamy dopad a najmä zmeny obsahu As (Ca) v sedimente, ktorý sme uviedli v suspenziách, v tomto prípade nemôžeme priamo konfrontovať. V tab. 21 sú vybrané analýzy riečnych sedimentov odobierané v roku 1995, kedy bola analýza urobená po celkovom rozklade vzoriek (Jaško et al.1996). Bod SM1 odpovedá bodu S5-P, bod SM2 odpovedá bodom S6-P a S10-P (P pravá strana potoka) bodu SM7. Z výsledkov je najvýraznejšia zmena v bode S6-P, kde sa vplyv presakujúcej banskej vody prejavil rapídny rastom obsahu Fe, pričom vysoké hodnoty sa zistili aj v ostatných vzorkách odobraných z potoka ďalej od bane. Dobré je rozpoznateľná závislosť medzi rastom Fe a As, tiež Cu, Sb a prípadne Al. Z porovnania celkových analýz z týchto dvoch období vyplynulo, že v riečnych sedimentoch pozdĺž toku sa nepretržite akumulujú najmä zlúčeniny Fe. Akumulácia

Mn, Zn a Cu v sedimentoch z 2002 je mierne vyššia v sedimentoch v dolnej časti potoka Smolník ako vo vzorkách z roku 1995 (tab. 21, 22). Tento trend sa prejaví aj keď porovnáme hodnoty v tab. 20 a 21. V kyselinových výluhoch, sú obsahy trochu nižšie (napr. SM9 pre Cu: 400 vs 356 mg.kg⁻¹), ako celkové obsahy, čo signalizuje vzťah kovov k reziduálnemu podielu sedimentu. Tieto analýzy sú významné najmä pre porovnanie s analýzami suspenzií.

Tab. 21. Chemické analýzy riečnych sedimentov z potoka Smolník z roku 1995 (Jaško a kol. 1996). S5-P odpovedá bodu SM 1, približnú úroveň opustenej bane reprezentuje S6-P, bod S10-P je približne na úrovni bodu SM7.

prvok	S1-P	S2-P	S3-P	S4-P	S5-P	S6-P	S7-P	S8-P	S9-P	S10-P	S11-P
Fe (%)	3,61	5,55	3,87	3,81	4,02	8,42	10,71	9,51	9,93	19,93	7,03
Mn (mg.kg ⁻¹)	394	662	619	863	619	345	303	424	335	273	480
Al (%)	7,17	6,4	6,1	6,38	6,16	5,88	5,23	7,05	6,27	4,71	9,09
Cu (mg.kg ⁻¹)	102	642	175	205	242	328	315	158	253	284	206
Zn (mg.kg ⁻¹)	103	273	212	210	195	194	133	88	113	88	188
Pb (mg.kg ⁻¹)	36	110	57	70	93	90	114	53	67	79	51
As (mg.kg ⁻¹)	38	78	39,5	43,2	59,8	108,8	83,4	57,6	58	64,2	62,3
Ag (mg.kg ⁻¹)	0,31	1,03	0,48	0,62	0,81	1,16	1,95	0,79	0,7	0,73	0,42
Sb (mg.kg ⁻¹)	7,3	15,8	16,2	13,1	12,5	21,1	24,3	13,9	15,3	23,5	12,1
Cd (mg.kg ⁻¹)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Hg (mg.kg ⁻¹)	0,31	0,24	0,25	0,29	0,25	0,26	0,43	0,38	0,3	0,31	0,53
Cr (mg.kg ⁻¹)	70	55	60	55	55	55	50	65	55	50	90
Se (mg.kg ⁻¹)	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	0,6
V (mg.kg ⁻¹)	75	60	60	55	55	50	45	65	55	40	95

Na sekvenčnú analýzu sme vybrali 6 prvkov Fe, Mn, Cu, Zn, Si a Al, v ktorých boli viditeľné významné zmeny a Si, ako málo mobilný prvok. V tabuľke 22 sú výsledky najskôr znázornené ako porovnanie celkovej analýzy súčtov podielov vo frakciách 1 až 4. V zátvorke je suma (1 až 4 frakcie) vyjadrená ako % podiel z celkovej hodnoty. Ak zväžíme situáciu v povodí, táto suma by mala reprezentovať najmä obsahy prvkov, ktoré boli transportované z bane a bankských odpadov bankou vodou v rozpustenej, ale aj v nerozpustenej forme (ako suspenzie) a v sedimente zostali. Suma 1-4 (tab. 22) informuje o celkových podieloch prvkov vo vzorkách riečnych sedimentov potenciálne extrahovateľných, alebo mobilizovateľných v rôznych podmienkach. Potom z údajov vyplýva, že prevažná časť Cu je v potenciálne mobilizovateľných formách (tab. 22, obr. 50). Rast obsahu potencióálne mobilizovateľných fáz v dôsledku vplyvu bankských vôd na tok je zjavná aj u ostatných sledovaných kovov ako napr: Fe, Mn a Zn a čiastočne aj u Al. Vo väčšej vzdialenosti od bane, kde dochádza k miešaniu vody a k rastu pH vody, sa zvyšuje podiel týchto prvkov v sledovaných frakciách na úkor reziduálnej frakcie. Z porovnania dvoch období (tab. 20, 21, 22) sa zdá, že rast bude

pokračovať, pričom k väčšej akumulácii kovov bude dochádzať v dolnom toku potoka Smolník, prípadne v Hnilci.

Tab. 22. A Porovnanie hodnôt celkovej analýzy (Tot.) a B sumy obsahov prvkov vo frakciách 1 až 4, ako vyjadrenie maximálnej potenciálne mobilizovateľnej koncentrácie prvkov v sedimente. Číslo v zátvorke je vyjadrenie sumy 1 až 4 frakcii ako % podiel z celkového obsahu –A tot

	Fe	Al	Si	Mn	Cu	Zn	As
A tot.		(%)					
				(mg.kg ⁻¹)			
SM 1	6,1	7,65	29,79	880	377	259	51,4
SM 4	6,94	7,00	29,20	360	333	163	40,9
SM 7	7,20	7,66	24,09	840	277	265	50,2
SM 8	13,94	6,33	23,03	550	318	207	68,3
SM 9	12,24	6,90	21,71	664	400	292	70,9
B suma 1- 4				(% obsah z A)			
SM 1	1,04 (17)	0,37(5)	0,29 (1)	529(60)	274 (73)	158 (37)	11 (21)
SM 4	1,78 (26)	0,66 (9)	0,20 (1)	38(11)	243 (73)	69 (12)	9 (22)
SM 7	2,82 (39)	0,89 (11)	0,43 (1)	603 (71)	237 (85)	193 (72)	12 (23)
SM 8	5,38 (38)	0,80(13)	0,28 (1)	296 (54)	236 (74)	105 (51)	1 (1)
SM 9	3,11(25)	1,01(14)	0,98 (4)	415(62)	343 (85)	198 (67)	1 (1)

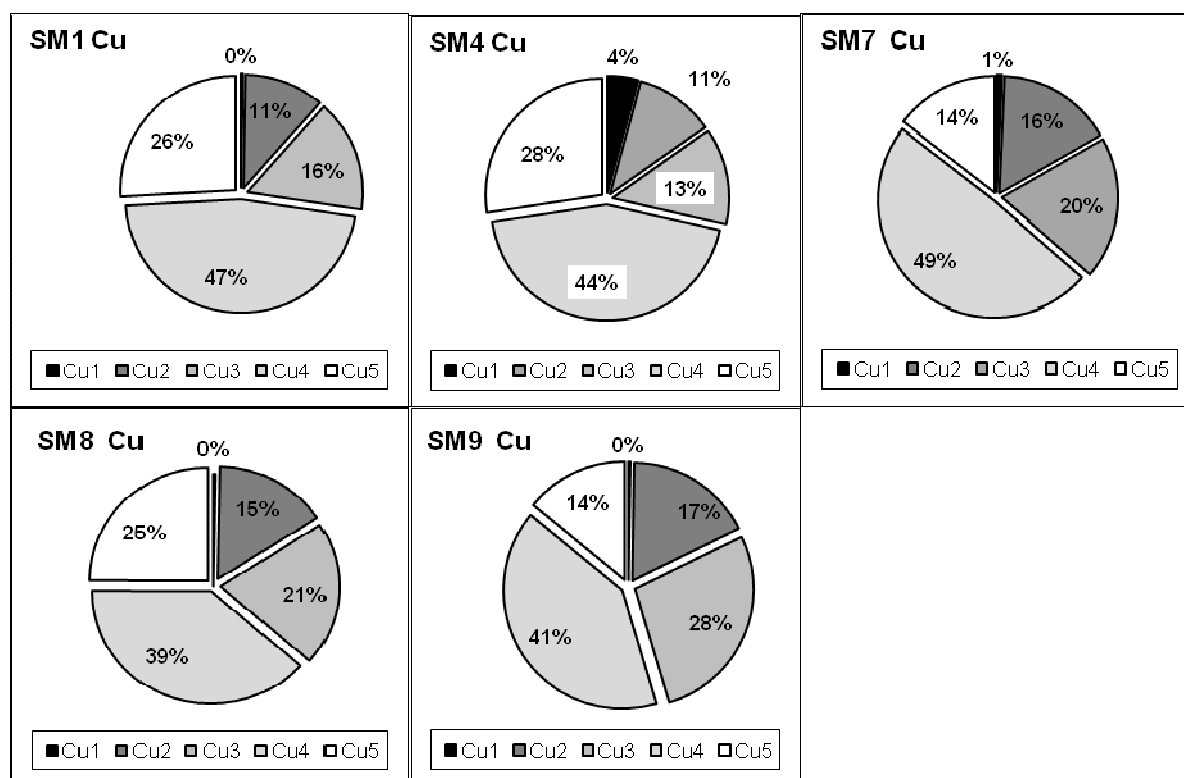
Zo sekvenčnej analýzy vyplynulo, že len 20-25 % As v sedimentoch v okolí bane nie je viazaná na reziduálny podiel a v spodnej časti v sedimentoch potoka sa potenciálne mobilné formy As (pochádzajúce z bane a odkaliska) takmer vôbec nevyskytujú. Z tohto by mohlo vyplývať, že potenciálne mobilný As sa v sedimentoch neakumuluje. Ak porovnáme výsledky analýzy suspenzií a okrových zrazenín môžeme vidieť, že obsahy As v nich nie sú veľké (tab. 12, 17, 18). Hoci celkové obsahy As v sedimentoch, suspenziách alebo zrazeninách sú vo väčšej vzdialenosti od toku relatívne nízke (približne 100 mg .kg⁻¹) v porovnaní s inými kovmi (niekoľko sto mg.kg⁻¹), limity pre obsah As vo vodách sú rádovo 100 násobne nižšie, ako pre minerálne fázy. Vzhľadom na nízky obsah As vo frakcii F2 (resp. v F1 + F2,) môžeme tieto kovy (napr. Fe : 2 mg.l⁻¹ – As 0,01 mg.l⁻¹). Z tohto dôvodu je potrebné sledovať aj relatívne nízke obsahy As v sedimentoch, napríklad v okolí bane. V dôsledku redukcie oxidov

Tab. 23. RAC – Risk Assesement Code : hodnotenie rizika z F2, ako % obsah z celkového obsahu (tot), tab.22.

F2 (F1+ F2) Vymeniťelné	Fe	Al	Si	Mn	Cu	Zn	As
	mg.kg ⁻¹ (% obsah z tot.)						
SM 1	431 (0,7)	915 (1,1)	703 (0,2)	381(43)	45 (12)	76 (29)	0,4 (0,7)
SM 4	863 (1,2)	1183 (1,7)	419 (0,1)	16 (4)	36 (11)	11(9)	0,6 (1,4)
SM 7	1150 (1,6)	1906 (2,5)	1379 (0,9)	367 (43)	44 (16)	99 (37)	0,5 (1)
SM 8	694 (0,5)	1201 (1,9)	483 (0,2)	122 (22)	51 (16)	38 (18)	>0,2
SM 9	687 (0,6)	1041 (1,4)	856 (0,6)	294 (44)	71 (18)	97 (33)	>0,2

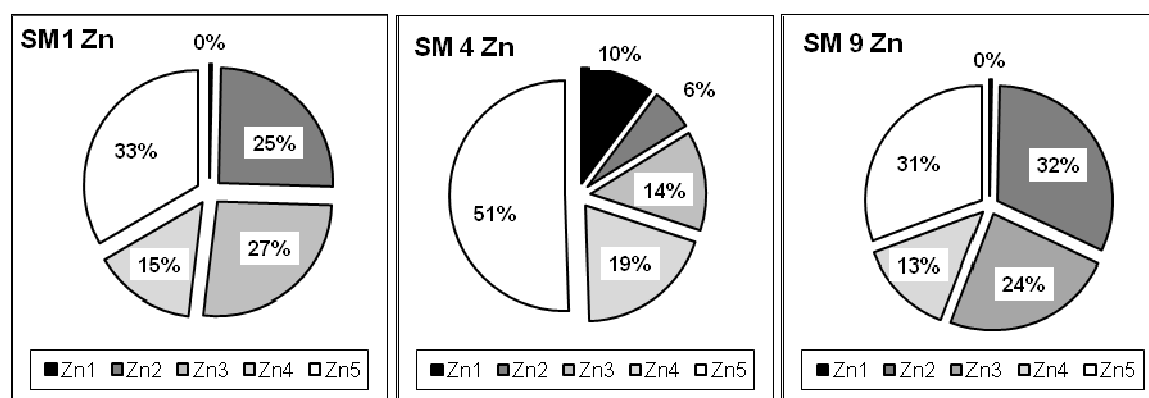
Fe by potenciálne mohlo dochádzať k mobilizácii prvkov, vrátane As viazaných na okrové konštatovať, že As sa zo sedimentov do vody nemôže uvoľňovať, osobitne v spodnej časti potoka Smolník (tab. 23).

Hodnotením výsledkov sekvenčnej analýzy potenciálne toxických kovov pomocou metodiky Jain (2004) sme zistili, že okrem As a Fe, majú Al a Si nízky percentuálny podiel prvkov vo vymeniteľnej frakcii (RAC pod 1%, resp. pod 10 %) a nepredstavujú žiadne environmentálne riziko z hľadiska potenciálnej intoxikácie vody sedimentmi (tab. 23). Naopak, mobilizácia Mn, Zn a Cu je pravdepodobná (RAC nad 10 %, resp. nad 30 %) a všetky prvky predstavujú z hľadiska kvality vody zvýšené riziko. Uvedené prvky môžu byť potenciálne zo sedimentov uvoľnené do vody na fázovom rozhraní voda - sediment. Napríklad vo vzorke SM4 bol zvýšený aj obsah vodorozpustnej fázy Cu (cca 4 %), ktoré je tiež potrebné započítať do RAC hodnoty (obr. 50). Detailná prezentácia výsledkov sekvenčnej analýzy pre jednotlivé body, prvky a frakcie je urobená graficky (obr. 50 až 53).



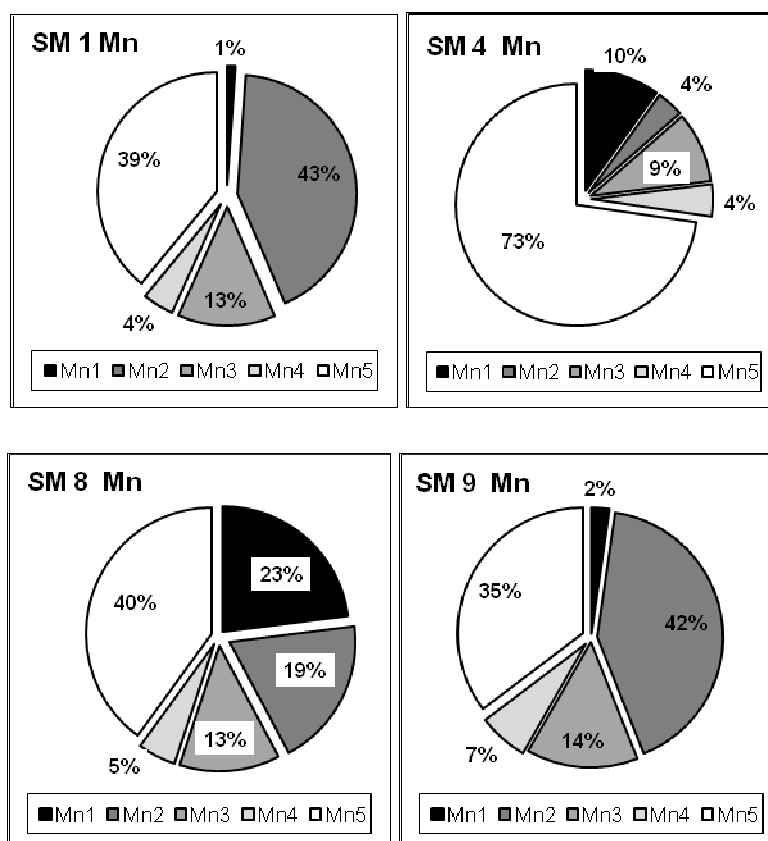
Obr. 50. Výsledky sekvenčnej analýzy Cu vo vzorkách riečnych sedimentov z SM1 až SM9 z potoka Smolník. Cu1 – vodorozpustná, Cu2 - vymeniteľná a karbonátová, Cu3 - redukovateľná (Fe-oxihydroxidy), Cu4 – oxidovateľná (org. hmota, sulfidy) a Cu5 reziduálna frakcia

Z analýzy frakcií vyplynulo, že rozdelenie Cu, Zn a Mn sa v jednotlivých v častiach toku a uloženého sedimentu dosť významne mení (obr. 50, 51, 52), čo vyvoláva ďalšie otázky týkajúce sa aj procesov na rozhraní voda-sediment, kde sa menia pH, Eh a aj iné podmienky. Je dôležité poznať, ktoré z nich sú schopné ovplyvniť rozpustnosť, ale aj zmenu fyzikálnych podmienok (koagulácia koloidov, kryštalizácia minerálnych fáz a i.) a teda aj zvyšovať potenciálne riziko uvoľňovania kovov do vody. Najviac Zn v rozpustných a výmenných fázach je prítomný vo vzorke SM4, kde dochádza k acidifikácii v zóne miešania vody z SM2 (novej drenáže) s vodou v potoku (obr. 51). Kyslé podmienky sa v sedimente zachovávajú dlhšie, ako vo vode pretekajúcej nad sedimentom (tab.19), čo môže vysvetliť vysoký vodorozpustný obsah Zn. Aj v slabo kyslom prostredí pred sútokom s Hnilcom (SM9) je vysoký podiel Zn vo vymeniteľných fázach (obr. 51), ktoré sa môžu uvoľniť do vody alebo kde sa môže viazať so sulfátmi, oxyhydroxidmi Fe, ale aj s organickou hmotou



Obr. 51. Distribúcia piatich frakcií Zn zo sekvenčnej analýzy vzoriek riečnych sedimentov z SM1 až SM9 z potoka Smolník. Názvy frakcií ako pri obr. 50

Z grafického znázornenia tiež vidieť (obr. 52), že Mn je v kyslom prostredí banských vôd zastúpený v mobilizovateľnej forme len v obmedzenej forme, pretože je rýchlo zo sedimentu vylúhovaný (SM1 vs SM4) a odteká rozpustený vo vode potoka smerom k sútoku. Tam, ako sa menia najmä pH a iné podmienky sedimentácie, dochádza k jeho ukladaniu do sedimentu. Ukazujú to meniace sa proporcie frakcií Mn v sedimente (obr. 52). Vzrastá najmä podiel vymeniteľného a karbonátového Mn a to približne v rovnakom zastúpení ako je to v sedimente nad miestom prieniku kyslej vody do potoka (SM1 a SM9). Mobilitu Mn by bolo potrebné ešte overiť vzhľadom na redox podmienky v sedimente, najmä redukčné, ktoré môžu mobilizovať Mn^{2+} , alebo riadiť jeho vstup do sulfátových a karbonátových fáz.



Obr. 52. Distribúcia 1-5 frakcií Mn stanovených postupnou – sekvenčnou analýzou vzoriek sedimentov z potoka Smolník. Názvy frakcií ako pri obr. 50

5.2.3. Závěrečné zhrnutie

Riečne sedimenty prinášajú informáciu o vplyve banskej vody na potok, pretože zachytávajú zmeny v toku ako to bolo dokumentované analýzami riečnych sedimentov v potoku Smolník. Celkové obsahy prvkov vo vzorke, alebo obsah prvkov vo výluhu v silne oxidujúcej minerálnej kyseline indikujú mieru akumulácie ako relatívne obohatenie kovov prinášaných do sedimentov z banských zdrojov spoľahlivo a porovnateľne presne. Mieru akumulácie a remobilizácie kovov dokumentuje presnejšie postupná analýza, ktorá rozdelí celkový obsah prvku v sedimente na frakcie viac náchylné k mobilizácii a tiež lepšie ohraničí množstvo prinášaného materiálu pri dobre definovaných zdrojoch (ložisko Smolník). Význam jednotlivých frakcií je možné environmentálne interpretovať, najmä ľahko rozpustné a vymeniteľné frakcie. V silne znečistených banských alebo priemyselných prostrediach môže byť mobilita kontaminátov viacej ovplyvnená dominantnými zložkami znečistenia, najmä Fe.

Sekvenčná analýza niektorých prvkov – napríklad As priniesla výsledky, ktoré sú dosť prekvapujúce, alebo odlišné od očakávania. Ukazalo, sa že prevažná väčšina As sa nachádza v reziduálnej frakcii a nie je prítomná v ľahko mobilizovateľnej forme. V tomto prípade by bolo vhodné zvážiť metodiky analýzy vzoriek, použitie metodiky extrakcií a lepšie preskúmať iné príklady a laboratórne overiť možné reakcie a procesy (Heerreweghe et al. 2003, Bacon, Davidson 2008). Túto problematiku je potrebné ďalej sledovať aj vzhľadom na to, že As prvok, ktorý môže po prekrytí reagovať na zmeny redox podmienok v sedimente (pochovaní a raste obsahu napr. organického C) a mobilizovať sa v redukovanej forme. Ako je už všeobecne známe, tieto redox - procesy, sú príčinou kontaminácie vôd As vo veľkom rozsahu.

Interpretácia výsledkov riečnych sedimentov zo Smolníckeho potoka doplnila mozaiku o stave povodia a rizík vyplývajúcich z kontaminácie potoka banskou vodou. Preukázala potenciál sedimentov akumulovať potenciálne toxické prvky v sedimentoch vo väčšej vzdialenosti od zdroja, pri čom riadiacim faktorom je opäť zmena pH a vysoký obsah Fe. Prechod prvkov naspäť do vody indikuje ako potenciál ohraničuje podiel vymeniteľných a karbonátových fáz, ktoré boli preukázané najmä pre Zn, Mn a Cu. Z analýz vyplynulo, že As nepredstavuje rizikový prvok v sedimentoch, pretože podiel rozpustných, ale aj redukovateľných foriem As je v sedimente minimálny.

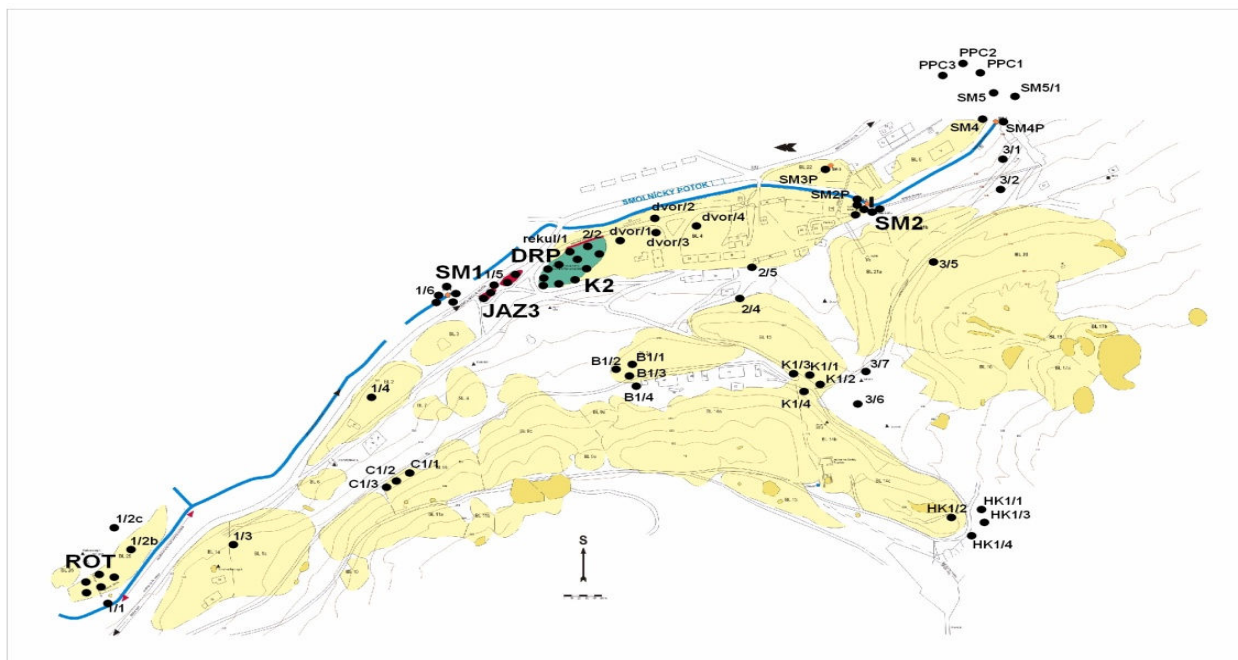
6. TUHÉ ODPADY Z BANSKEJ ŤAŽBY A ICH ENVIRONMENTÁLNE RIZIKÁ

6.1. Haldy

V okolí Smolníka sa nachádza veľké množstvo banských hald, ktoré môžeme formálne rozdeliť podľa obdobia vzniku na historické (staré aj niekoľko storočí), staré (z druhej polovice 19. a prvej polovice 20. storočia) a nové (z druhej polovice 20. storočia). Historické je pomerne ťažké odlišiť, je to možné v okolí menších baní (štôlne, šachtice a pod.), pretože tvoria menšie množstvá alebo objem materiálu a sú viac rozptýlené v teréne alebo boli prekryté novšími (obr. 53, 54). Z environmentálneho hľadiska sú málo významné, najmä v porovnaní so zostávajúcim dvomi skupinami, ktoré obsahujú omnoho väčšie množstvo materiálu, sú koncentrované na menšom území a obsahujú stále relatívne veľa pyritu. Staršie haldy boli dokumentované a prehodnocované ako potenciálne ložiská, a preto zo správ z prieskumných prác sa dá získať viac údajov, ktoré dopĺňujú predstavu o ich zložení a potenciálnych rizikách (Jančura 1994, Čilík 1953). Petrografické a mineralogické zloženie Smolníckych hald spracoval Fojt (1953) a rozdelil haldový materiál podľa horninového zloženia. Odlišil haldy tvorené najmä kremíťmi chloritickými bridlicami a fylitmi. (jemnozrnnou horninou sivozelenej farby so zreteľnou bridličnatosťou). Obsahovali kremenné žilky s malým množstvom rudných minerálov (chalkopyrit, pyrit, sfalerit a galenit) a limonitom na puklinách. Celá hornina bola nepravidelne impregnovaná malým množstvom pyritu, ktorý tvoril ojedinelé idiomorfne zrná. Zriedkavejšie obsahovala kremenné žilky s menším množstvom živca a akcesorickým drobným apatitom. V haldách sa tiež nachádzali kremité chloritické bridlice postihnuté silnejšou metamorfózou, ktoré boli v dôsledku zvetrávania vybielené a rozpadavé. Obsahovali viac kremenných žíl a hornina bola obvykle „zrudnená“, najviac pyritom, ale obsahovala aj arzenopyrit, chalkopyrit, covellit, galenit a sfalerit. Významne boli zastúpené aj kvarcity šedo bielej farby so zreteľnou bridličnatosťou. Rudné minerály vznikali pri prenikaní fluid po plochách bridličnatosti, najviac bol zastúpený pyrit, lokálne sa však vyskytovali koncentrácie chalkopyritu a sporadicky sfaleritu. Opis vlastne hovorí o hlavných horninách, ktoré sa pri sprístupňovaní a ťažbe ložiska dostávali na povrch. Potom boli vystavené rôznym poveternostným vplyvom, a preto sa v nich vytvárali podmienky aj pre oxidáciu sulfátov. V roku 1994, po uzatvorení ložiska sa urobilo

posledné zhodnotenie hald, kde sa využívali aj staršie údaje z prieskumných prác v roku 1953 (Čilík 1953, Jančura 1994). V správe sa však sleduje najmä obsah Cu a S. Na základe priemerného obsahu 0,21 % Cu v haldách (rozsahu od 0,08 do 0,4 %) sa ložisko Smolník – Haldy hodnotilo ako nebilančné (chudobná Cu ruda). Aj obsahy síry boli veľmi nízke, čo súviselo s oxidačnými procesmi na povrchu. Cementačné vody, ktoré sa získavali aj z hald obsahovali 90 až 151 Cu mg.l⁻¹. Hodnotenie bolo v súlade s hodnotením z roku 1953, kedy sa robilo aj overovanie technológie – flotácie na získavanie S a Cu. Aby bolo možné toto ložisko na rozlohe 0,9 km² s cca 2,5 mil. ton rudy ťažiť, ruda by musela mať 1,7% obsah Cu v podmienkach, keď sa robil výpočet. Flotačný odpad z tejto chudobnej rudy v smolníckej úpravne obsahoval 0,08 % Cu a 0,26 % S a bol hodnotený ako technologicky nevhodný. Cementačné získavanie Cu sa nejavilo tiež výhodné, pretože jej efektívnosť klesala počas posledného fungovania v druhej polovici 20. storočia. Ani postupy na zvýšenie obsahu Cu vo vode (čerpanie a polievanie hald banskou vodou) a využitie baktérií (*Thiobacillus ferrooxidans*) na zlepšenie procesu oxidácie sa veľmi neosvedčili, alebo boli spojené s inými technologickými a environmentálnymi problémami. Proces do konca prevádzky fungoval klasickým spôsobom, a to priamym privádzaním vody cez žľaby a potrubia do redukčných nádrží so železom (Jančura 1994).

Na obr. 53 je schéma rozloženia hald v okolí a areáli bývalého závodu (šachta Péch), teda časti kde bola sústredená činnosť v posledných desaťročiach ťažby ložiska. Schéma bola zhotovená pre uvedený výpočet zásob rúd v haldách. Opisy minerálov a hornín sú však pôvodné (Čilík 1953, Fojt 1953 a i.). Túto schému sme používali na lokalizáciu odberov vzoriek z hald (K-križovatka, Rot – Rothember, SM1, SM2, SM3, DRP – dvor závodu a pod.) ale najmä antropogénnych pôd na haldách a v ich okolí (kapitola 6.2 - lokalizácia podrobne). Pri výskume hald sme sa sústredili na environmentálnu charakteristiku antropogénnych pôd (zemín) na haldách, ktoré môžu celkom objektívne informovať najmä o mobilizácii kovov, alebo potenciálne toxických prvkov ale aj iných procesoch a zmenách. Výskum sa môže robiť relatívne rýchlo, bez náročných technických prác. Z hald obvykle nevytekajú vody, resp. vytekajúce vody, ktoré sa hromadia v rezervoároch (občasné jazierko pri ceste JAZ) obvykle nemôžeme s istotou spájať s jednotlivými odpadmi alebo dielami (staré šachty, drenáže), ako je to možné pri odkaliskách. Haldy sú často miestom tvorby sekundárnych minerálov (obr. 22, 23), najmä sulfátov a oxidov Fe, ktoré sa tvoria kryštalizáciou roztokov, alebo ich evaporizáciou (kapitola 4). Predpokladáme, že proces zvetrávania a oxidácie sulfidov je



Obr. 53 Schéma rozloženia – hald a miest odberu vzoriek pôd v roku 2006. Mierka predstavuje 300 m

intenzívny v „mladých“ haldách, ktoré sa dostali na miesto uloženia po rozšírení a zintenzívnení ťažby po roku 1948. Environmentálne riziko sa odvíja najmä od ich celkového množstva, chemického zloženia (napr. rudy s nižším obsahom pyritu, ale vyšším obsahom As) a časového ohraničenia oxidácie, ale aj pôsobenia postupne okysľovaných pretekajúcich a pórových vôd na minerálny materiál. Proces oxidácie pyritu je ovplyvňovaný mnohými faktormi (pH, teplota, mikrobiálnymi procesmi), ale najmä prenikaním kyslíka do voľných pórov (nenaplnených vodou), kde sa môžu v závislosti na veľkosti pórov transportovať (advexným) prúdením a/alebo molekulovou difúziou (Ritchie 1994, Younger et al. 2002, Rasmussen, Jorgense 1992). Postupný pokles pórovitosti a priepustnosti (priepustnosť pod $1 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) vedie najmä k uplatneniu sa difúzných procesov vo vode nenasýtených systémoch. Môžeme povedať, že čím sú haldy staršie a menej priepustné, tým sa intenzita procesu oxidácie znižuje, ak nedochádza k ďalším zmenám, najmä k mechanickému narušeniu hald v dôsledku činnosti človeka a/alebo v dôsledku erózie a porušenia fyzikálnej stability - zosúvaním, rútením alebo aj prepadávaním hald, alebo ich častí. Už v starších správach sa uvádzalo, že haldy pomaly poklesávajú a v minulosti boli známe veľké poklesy/prepadnutia v teréne, čo však teraz už nehrozí. Celkovo však aj rôzne staré haldy, a najmä banské odpady môžu predstavovať riziko a byť významným faktorom narušovania životného prostredia.



Obr. 54. A - Haldy nad bývalým banským (podzemným) priestorom, miesto K1 (križovatka) - obr. 53. Na prázdnej ploche vidieť mierne preliačenie - klesanie územia, depresia býva zaplavená povrchovou vodou. B. Haldy v okolí bývalej šachty Rothenberg, vzorky ROT -obr. 53)

Obsahy pyritu a iných sulfidov sú v banských haldách veľmi premenlivé, ale malé množstvá sú obvykle stále prítomné. Podľa obsahu pyritu bude oxidácia produkovať aciditu, ktorá vzhľadom na minerálne zloženie hald, nemá dostatočnú kapacitu na jej neutralizáciu. Neutralizačný potenciál hornín, alebo minerálov odpadu sa obvykle stanovuje pre mletý materiál odkalísk, kde je možné hodnotiť viac menej homogénny materiál. Zo vzoriek z haldového materiálu je možné jednorázovo určiť neutralizačný potenciál alebo charakterizovať rýchlosť oxidácie a rozpúšťania pyritu, ale je potrebné definovať z akých pevných odpadov bol materiál získaný a čo vlastne reprezentuje. Už len samotné rozomletie vzoriek v rámci prípravy vzoriek mení podmienky rozpúšťania tak zásadne, že ich nie je možné priamo interpretovať pre haldy a ďalej pre študované územie.

Pri štúdiu hald sme zaznamenali prítomnosť tuhých odpadov, sedimentov a trosiek rôzneho pôvodu, ktoré by mohli byť v závislosti od miery zvetrávania potenciálnym zdrojom (prístupných) kovov, a tak by mohli zvyšovať riziko mobilizácie kovov. Mieru mobilizácie sme orientačne overovali experimentálnym lúhovaním v zriedenej HNO_3 (1ml konc. HNO_3 do 500 ml redestilovanej vody: pH 0,6), v citrátovom pufri (s pH 2,7: 46,5 ml 0,1M kyseliny citrónovej a 3,5 ml citrátu sodného) a tiež v redestilovanej vode (počiatočné pH 5,8). Lúhovanie trvalo 20 až 30 dní za stáleho miešania na horizontálnej miešačke. Vzorky teda neboli vystavené priamo vzdušnému kyslíku, pretože boli ponorené do roztoku. Z uzavretej nádoby sme vzduch neodčerpali/nenahradili inertnou atmosférou. Vo výluhoch sme merali pH, vodivosť a obsah prvkov po 1, 5, 10, 15, 25 a 30 dňoch, resp. po 1, 5 a 20 dňoch. Aby nedochádzalo k zmenám koncentrácie postupným odoberaním roztoku, vzorky boli pripravené vždy samostatne na jednotlivé časové úseky, čo umožňovalo aj vzájomne priebežne porovnávať a kontrolovať priebeh extrakcií (uzatvorený „batch“ experiment). Základ metodiky

sme prevzali z práce Ettler et al. (2000), ktorí študovali trosky z Příbrami a jeho práca bola cielená najskôr na výskum vzoriek trosky z okolia bodu SM8 (Ettler et. al. 1999, Legendre et al. 2000). Citrátový pufer bol autormi zvolený, pretože sa podobá organickým kyselinám koreňového systému rastlín. Ako už bolo zmienené, veľmi významným parametrom pri experimentálnom lúhovaní, okrem mineralogickej a chemickej charakteristiky látok je aj ich zrnitosť a teda voľba a príprava zrnitostných frakcií, ktoré ovplyvňuje plochu, množstvo povrchovo prístupných a aktívnych miest a teda aj reakčnú rýchlosť. Významný je tiež zvolený pomer pevnej a kvapalnej fázy na lúhovanie. Horninové a troskové vzorky boli rozdrvené a vytriedené na frakciu 0,8 až 4 mm a zachytené jemné frakcie na povrchu zrn odstránené premytím v redestilovanej vode. Použili sme návažku 5 g a 50 ml roztoku (Šoltés 2007). Mäkkší sediment z brehu bol vytriedený na 0,1 až 1 mm frakciu a bola použitá navážka 1g.

6.1.1. Ekologická charakteristika hald a trosiek

Na haldách a troskách rastie prevažne špecifická flóra vzhľadom na vysoký obsah skeletu s minimálnou vrstvou pôdy, chemické zloženie podkladového materiálu, odpovedajúci limitovaný prísun živín, alebo mobilizáciu kovov a pod. v týchto pôdach. Najčastejšie sa tu vyskytujú nenáročné rastliny, ktoré sú schopné tolerovať nízke pH a nadbytok kovov v substráte. Na smolníckych haldách sa vyskytujú trávy ako napr. psinček obyčajný (*Agrostis capillaris*) a metlica krivolaká (*Avenella flexuosa*). Na najstarších haldách, s už vytvorenou humusovou vrstvou na povrchu, je prítomný aj vres (*Calluna vulgaris*), čučoriedka (*Vaccinium myrtillus*) a brusnica (*Vaccinium vitis-idaea*). Z drevín sa tu nachádzajú vysadené borovice, z prirodzeného náletu breza a smrek. Menej časté sú jarabina, buk a jedľa, ktoré dosahujú výšku menej ako 2 m. Z machov je na haldách hojný *Ceratodon purpureus* a na starších haldách aj *Polytrichum formosum*. Pre smolnícke haldy je príznačný výskyt viacerých druhov lišajníkov. Viaceré z prítomných lišajníkov sú známe toleranciou k ťažkým kovom napr. dutohlávky (*Cladonia mitis*, *Cladonia rei*, *Lecanora sp.*). Rastlinné spoločenstvá sú chudobné na počet druhov vyšších rastlín a sú charakteristické nízkou pokryvnosťou bylinnej vrstvy. Vrstva machov a lišajníkov môže dosiahnuť pokryvnosť až 50% (Banášová et al. 2003).



Obr. 55. A - Zvýšky trosky v okolí bodu SM8. Zvetrávanie materiálu indikuje sfarbenia oxidmi Fe . B - Na haldách a odkaliskách sa darí vresu, rok 2002

6.1. 2. Obsah potenciálne toxických prvkov a ich mobilizácia

Obsahy vybraných prvkov v haldovom materiáli dokumentujú analýzy vzoriek v tab.23. Hoci to nie sú reprezentatívne vzorky z hald, pretože boli odoberané viac menej náhodne z povrchu, celkom dobre dokumentujú chemickú variabilitu haldového materiálu, alebo zmeny v obsahu sulfidov (% obsah S), respektíve pyritu. Obsahy sulfidov v haldovine sú obvykle nižšie (do 10 %, aj v dôsledku zvetrania), ale miestami, najmä tam kde sú haldy mechanicky porušované, sa môžeme stretnúť aj s „rudou“, s vysokým obsahom pyritu. Vzorka zo starej haldy (HS s tvorbou sekundárnych minerálov, obr. 21) alebo z haldy pri bývalej šachte Rothenberg (ROT, obr. 53) má relatívne nízky obsah S (v dôsledku oxidácie na sulfidy, ktoré sú však vylúhované vodou). Vysoký obsah Fe (22%) dokumentuje intenzívne zvetrávanie a potenciálnu akumuláciu prvkov v oxidoch Fe. Ako ukazuje analýza, haldy majú vysoké obsahy Pb, ale aj As, Sn a Se. Rothenberg má menej As a viac Mn a aj Cr. Celkovú analýzu vzorky pôdy/zeminy z povrchu haldy uvádzame v tab. 14 v kap. 4 spolu s okrovými zrazeninami).

Tab. 24. Obsahy prvkov vo vzorkách haldového materiálu po celkovom rozklade vzoriek. .

Haldy - vzorky	Fe	Mn %	S _{celk.}	Cu	Pb	Zn	As mg.kg ⁻¹	Co	Sn	Cr	Se	Cd
Staré haldy (sek.min)	15,6	0,048	1,36	832	4955	319	2372	7	301	29	22	<0,3
Staré haldy = HH	16,23	0,041	1,04	372	1262	160	1998	3	59	18	56	<0,3
Rothenberg (ROT)	22,38	0,106	0,44	1050	387	241	418	5	13	42	5	<0,3
Haldy SM-3 = SMH	25,4	0,021	20,06	1571	4413	388	3071	57	195	20	35	<0,3

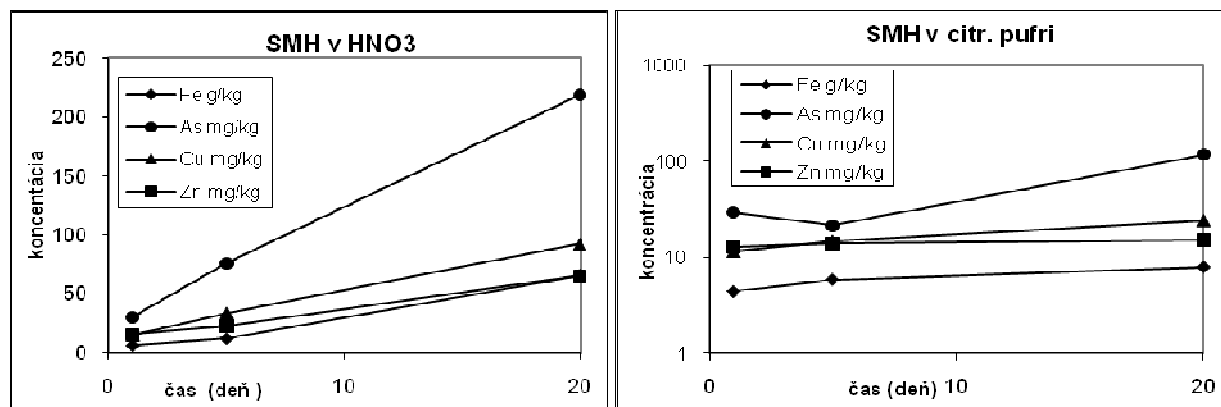
Zvýšený obsah sulfidov v haldách z posledného obdobia (SM3 - SMH) sa odrazil aj na raste obsahu všetkých pre ložisko typických mikroprvkov Cu, As, ale aj Pb, Zn, Se a Sn, zastúpených v pyrite, ale aj iných sulfidoch.

Vylúhovanie Fe, Cu, Zn a As zo vzoriek HH a SMH sme experimentálne overovali zriedeným roztokom HNO₃ a citrátovým pufrum počas 20 dní (tab. 25, obr. 56, 57). Lúhovanie prebiehalo pri takmer stabilnom pH (0,6 pri roztoku HNO₃ a 2,5 pri citrátovom roztoku), pretože počas lúhovania neboli pozorované takmer ($\pm 0,05$) žiadne zmeny pH, čo zároveň dokumentuje veľmi nízky neutralizačný potenciál vzoriek, resp. horninového prostredia.

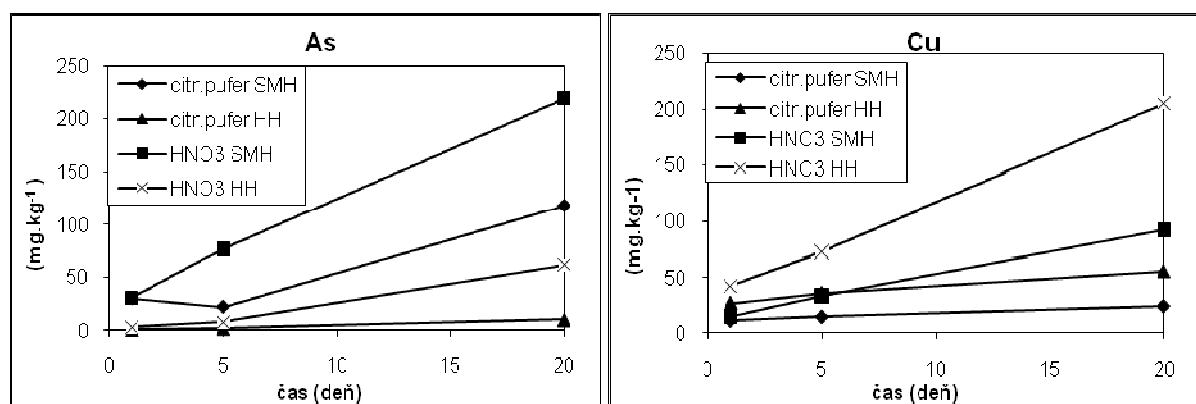
Tab. 25. Obsahy prvkov vo výluhoch zo vzoriek SMH a HH počas 20 dňového lúhovania vzoriek za stáleho miešania.

Extrakčné			Fe	As	Cu	Zn
čínidlo		deň	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
citr.pufer	SMH	1	4,41	29,50	11,55	12,75
		5	5,85	21,60	14,75	14,00
		20	7,88	117,55	24,00	15,15
citr.pufer	HH	1	1,18	0,65	26,85	9,45
		5	4,16	1,56	36,00	7,90
		20	10,94	10,00	55,75	36,41
HNO ₃	SMH	1	5,92	30,75	14,9	16,25
		5	11,78	76,50	33,75	23,30
		20	65,75	218,9	92,4	65,40
HNO ₃	HH	1	7,51	2,79	42,35	26,55
		5	25,36	7,50	72,9	48,80
		20	61,65	61,25	205,4	71,91

Počas celej doby pôsobenia roztokov na vzorky dochádzalo k lúhovaniu všetkých prvkov, čo sa prejavilo rastúcou koncentráciou rozpustených prvkov v roztoku. Obsah rásťol progresívnejšie v zriedenej HNO₃, čo je spôsobené nízkym pH a oxidačným účinkom kyseliny (tab. 25, obr. 56A, B). Lúhovaním zriedením roztokom HNO₃ sa uvoľnilo celkovo viac ako 60 g Fe na liter. Najviac Fe sa uvoľnilo zo vzorky s vyšším podielom sulfidov (SMH), obdobne aj As. Zo vzorky s nižším obsahom sulfidov (HH), ale vyšším podielom oxidov Fe sa progresívnejšie uvoľňujú Cu a Zn v dôsledku rozpustnosti oxidov Fe³⁺ v kyslom prostredí. Citrátový pufer uvoľňuje celkovo menej prvkov ako kyselina dusičná z oboch vzoriek, ale relatívne viacej Fe a Zn zo vzoriek s vyšším obsahom oxidov Fe.



Obr. 56 Koncentrácie prvkov vo vylúhoch zo vzorky SMH z haldy pyritovej bridlice pri monitorovacom bode SM3 v roztoku HNO₃ a v citrátovom pufrí



Obr. 57. Koncentrácie As a Cu vo vylúhoch HNO₃ a citrátového pufru zo vzoriek z banských hald SMH a HH.

Lúhovaním vzoriek sa potvrdila relatívne vysoká potenciálna mobilizovateľnosť študovaných prvkov v oboch vzorkách horninových hald. Podľa očakávania celková koncentrácia a forma vystupovania Fe ako dominantného prvku ovplyvnila uvoľňovanie prvkov do roztoku. Už v tomto jednoduchom príklade vidíme, že môže dochádzať k viacerým reakciám. Dochádza k rozpúšťaniu oxidov Fe obidvomi lúhovacími činidlami a v dôsledku nízkeho pH sa netvoria nové minerálne fázy. Svoju úlohu vo vzorkách s vysokým obsahom sulfidov môže zohrávať oxidačné rozpúšťanie HNO₃ a tvorba rozpustných fáz v sledovanom rozsahu pH pravdepodobne nie je závislá na obsahu sulfátov. Tvorba rozpustných citrátových komplexov môže ovplyvniť rozpúšťanie a hydrolýzu Fe a Al oxyhydroxidov. Al bude vytvárať stabilné komplexy s kyselinou citrónovou, resp. citrátom, čo môže ovplyvniť procesy extrakcie kovov (Huang et al. 2002, Clausén et al. 2005).

6.1.3. Sedimenty a odpady na brehu potoka

V zářeze potoka pod haldou metalurgických trosiek sa nachádzajú vrstvy sedimentov, ktoré nás zaujali svojim rôznym sfarbením (obr. 58). Podľa uloženia sedimentov usudzujeme, že časť mohla byť naplavená potokom Smolník a časť pravdepodobne predstavuje zvetraný horninový



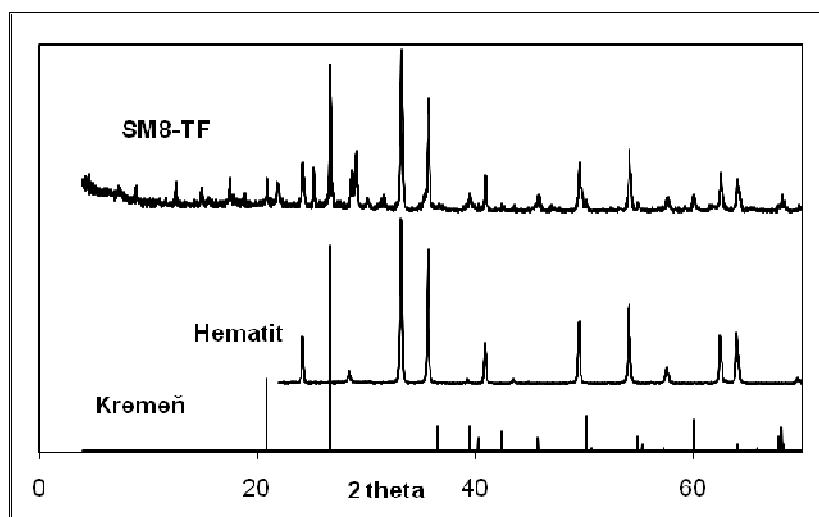
Obr. 58. Pohľad na pozíciu pestrých uloženín v brehu, pravdepodobne súvisiacich s banskou a hutníckou činnosťou v okolí bodu SM8

a troskový materiál. Poukazuje na to minerálne a geochemické zloženie, z ktorého odvodzujeme pôvod týchto sedimentov/uloženín. Odobrali sme 5 vzoriek z vrstiev rôznej farby nachádzajúcich sa pod sebou v krátkom profile (obr. 58, 59).



Obr. 59. Pestré červené a fialové sedimenty, ktoré sa nachádzajú na brehu potoka tesne pri troskovej halde (SM8, obr. 12)

Z rtg. analýz vyplynulo, že vo vzorkách prevažovali horninové minerály (kremeň, chlorit, muskovit), v červenej vzorke bol prítomný goethit, ale vo fialovej vzorke sa nachádzal dobre vykryštalizovaný hematit. Najväčší obsah Fe je vo fialovo sfarbenej vzorke, ktorá sa vyznačuje aj zvýšeným obsahom síry (2,58 %), z čoho vyplýva, že ide o zvetranú horninu s pyritom a s určitým podielom troskového materiálu. Vzorka je extrémne obohatená o Pb, obohatená o Zn, As, Sn a Cu a okrem toho obsahuje aj Se, Cd, Cr a Co (tab. 38). Zvýšený obsah Se má aj červená vzorka a spodnejšia čierna vzorka. Líšia sa však zastúpením jednotlivých prvkov.



Obr. 60 Hematit bol identifikovaný z rtg. difrakčného záznamu práškovej vzorky fialového sedimentu – materiálu z brehu potoka (obr. 59).

Dve čierne vzorky sa líšili skôr zrnitosťou a stlačením (kompaktnosťou) materiálu ako minerálnym zložením, čo zrejme súvisí aj s úrovňou hladiny potoka a vyplavovaním alebo ukladaním jemnozrnných častíc. Čierne vzorky sa líšia obsahmi kovov - vrchná poloha je relatívne obohatená o Pb, As, a Sn voči spodnej, ktorá má veľmi veľa Cu, menej Zn (tab. 25). Obidve sú relatívne obohatené o Cr, ale majú veľmi nízky obsah Fe a S. Ich poloha naznačuje, že mohli byť obohatené alebo naopak ochudobnené o niektoré prvky účinkom pretekajúcej vody, alebo že reprezentujú skôr redukčnejšie (čierne sfarbenie) prostredie (obr. 58, 59). Nízky obsah železa viac menej vylučuje spojitosť s troskou v okolí, ale vysoký obsah Cu by mohol poukazovať na spojitosť so spracovaním rúd alebo s transportom Cu kyslými pórovými vodami.

Z hľadiska environmentálnej záťaže územia sú študované sedimenty zaujímavé pre svoju geochemickú – prvkovú pestrosť. Identifikovali sme hematit (obr. 60) a vzorky s relatívne vysokým obsahom Se (tab. 24 a 26). Analýza vody a ani riečnych sedimentov neindikovali

Tab.26. Obsahy prvkov vo vzorkách farebných sedimentov po celkovom rozklade vzoriek.

Vzorky	Fe	Mn	S _{celk}	Cu	Pb	Zn	As	Co	Sn	Cr	Se
	%			mg.kg ⁻¹							
SM8/TF (fialový)	38,95	0,013	2,58	1901	7469	3621	2027	21	716	33	58
SM8/TČ (červený)	9,77	0,010	0,87	716	173	81	511	6	24	67	22
SM8/TČV(červ. horný)	8,62	0,009	1,28	4945	1619	664	734	36	85	68	<5
SM8/TB1 (čierny 1)	2,61	0,015	0,35	541	563	78	253	7	33	58	8
SM8/TB2 (čierny 2)	2,99	0,031	0,11	4645	57	239	16	9	4	73	<5

mobilitu Se v Smolníckom potoku v študovanom období (Rojkovič et al. 2003a, b). Selén bol identifikovaný v malom množstve len v zrazenine z bodu SM5, ktoré sa tvoria z vody, ktoré odtekajú zo starých hald. Selén je však typickým prvkom ložiska Smolník, kde vystupoval v asociácii s niektorými minerálmi (Ilavský et al. 1981, Babčan a Ilavský 1966). Vysoké obsahy selénu obsahovali napríklad galenity (napríklad Ignác štôľňa), ktoré mohli byť tiež obohatené o Ba. Vyšší obsah Sn a Ba sa viaže aj na externé časti ložiska ale môže súvisieť aj metamorfnou mobilizáciou, alebo aj so zvetrávaním a tvorbou sekundárnych zón. Pestré horniny na brehu s hematitom môžu pochádzať z hornín obohatených o Fe (hematitovým kremencom a pod). Petrograficky sa líšia od rudy, ktoré sa ťažili v poslednom období na ložisku, a preto ich považujeme za staré - historické haldy s troskou na povrchu, potenciálne ovplyvnené aj pretekajúcou vodou.

V tabuľke (tab. 25) sú uvedené celkové koncentrácie kovov, viazané pravdepodobne najmä na oxidy/hydroxidy Fe, hematit a geothit, teda v povrchových podmienkach v relatívne stabilných fázach, alebo aj v primárnych sulfidoch Fe. V tmavých sedimentoch je obsah (primárnych) sulfidov, ale aj oxidov Fe nízky v porovnaní s pestrými sedimentami. Predpokladáme, že v týchto vrstvách nachádzajúcich sa skôr v redukčných podmienkach, sú viazané na povrch jemnozrnných minerálnych (ílových), ale aj rozptýlených organických častíc.

Na lúhovanie bola vybraná vzorka čierneho sedimentu TB1/SM8, ktorá sa vyznačovala vyrovnanším obsahom mikroprvkov a vyšším obsahom As. Ako porovnávaciu vzorku miery vylúhovania sme zobrali vzorku chloriticko-sericitickú bridlicu s viditeľným pyritom (ďalej označenie pyritová bridlica PB) z okolitých hornín, pretože predpokladáme, že čierny sediment sa mohol tvoriť dezintegráciou takýchto hornín v okolí. Lúhovanie bolo robené v porovnateľných podmienkach ako bolo uvedené skôr a dĺžka experimentálneho lúhovania

bola 30 dní (tab. 27, obr. 61). Hodnota pH počas experimentu s pyritovou bridlicou a sedimentom bola tiež relatívne stabilná ($\pm 0,4$ pH) a lúhovanie prebiehalo v kyslom prostredí.

Tab. 27. Obsahy prvkov vo výluchoch z pyritových bridlíc a z čierneho sedimentu.

roztok	vzorka	deň	Fe g.kg ⁻¹	As mg.kg ⁻¹	Cu mg.kg ⁻¹	Zn mg.kg ⁻¹
citr.pufer	Pyritová	1	0,25	0,70	5,95	2,60
	bridlica	10	2,54	0,90	9,80	2,50
	(PB)	30	8,08	1,05	10,10	11,35
citr.pufer	Čierny	1	0,36	3,70	276	22,20
	sediment	10	2,56	4,20	459	58,30
	TB1/SM8	30	5,95	4,10	398	81,30
HNO ₃	Pyritová	1	1,61	2,30	29,65	5,45
	Bridlica	10	41,95	46,50	28,90	27,60
	(PB)	30	105,30	106,00	24,55	57,65
HNO ₃	Čierny	1	1,56	5,90	368	58,50
	sediment	10	10,15	6,45	441	101,00
	TB1/SM8	30	15,90	6,20	462	114,50

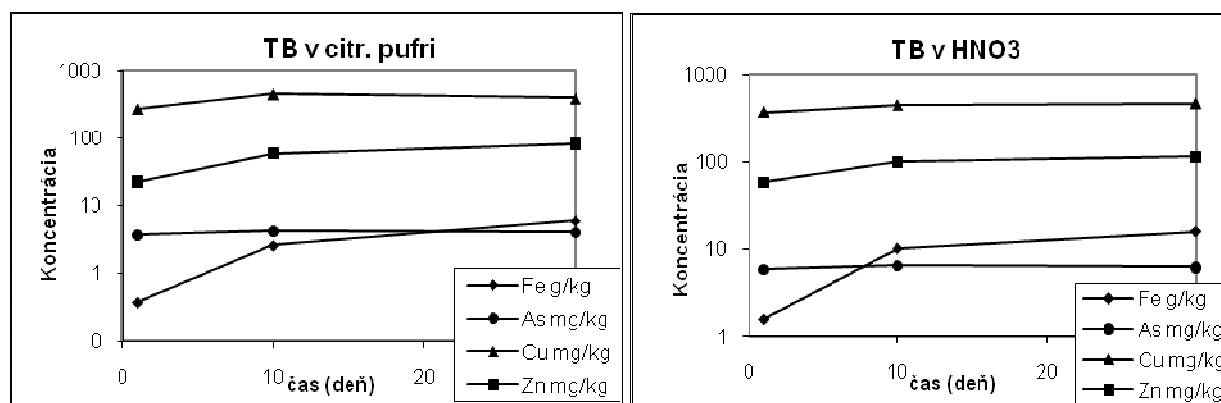
Experiment ukázal, že roztok HNO₃ uvoľnil celkovo väčší podiel sledovaných prvkov ako roztok citrátového pufru, najmä však z bridlice s pyritom, ktorá sa oxidačne rozpúšťa, alebo obsahovala produkty zvetrávania, ktoré sa v acidifikovanom prostredí mohli uvoľniť do vody. Výsledok nie je možné porovnať s lúhovaním vo vzorkách HH a SMH, pretože sme použili inú zrnitosť, rovnakú ako pre čierny sediment (tab. 25).

Z čierneho sedimentu sa najintenzívnejšie uvoľňuje Cu a to obidvomi činidlami (tab. 27) Citrátovým pufrom sa uvoľnilo najviac Cu po 10 dňoch, potom obsah rozpustenej Cu v roztoku klesol (obr. 61). Zrejme tu znovu zohráva úlohu tvorba nerozpustných fáz a/alebo citrátových komplexov (Cu), ktoré sú dôležitým faktorom pri mobilizácii (Cu a iných) iónov kovov, ich transporte a akumulácii (Clausén et al. 2005). Z čierneho sedimentu sa uvoľnila podstatná časť z celkového podielu Cu (tab. 26, 540 mg/kg), z čoho môžeme predpokladať, že v (silno) kyslom prostredí bude dochádzať k mobilizácii Cu zo tohto sedimentu. Vysokú mieru extrakcie citrátovým pufrom sme zaznamenali aj u Zn. V HNO₃ bol pozorovaný nárast koncentrácie Zn v roztoku počas prvých 10 dní.

Hoci obsah As je porovnateľne vysoký ako Cu v čiernom sedimente, nedochádza k jeho uvoľňovaniu počas obidvoch extrakcií. V obidvoch výluchoch môžeme sledovať porovnateľný trend uvoľňovania Fe a As z tmavého sedimentu, ale celkovo pomalý rast obsahu obidvoch prvkov v silno kyslých roztokoch počas celej doby lúhovania. Z toho sa dá usudzovať, že ako Cu, tak aj Zn je viazaný skôr na povrchoch minerálnych fáz a je ľahšie extrahovateľný za

vzniku citrátových komplexov. Mohlo by ísť o prvky, ktoré sa v sedimente nenachádzajú v primárnych mineráloch a sediment bol nimi obohatený. Zdá sa že As je spätý s Fe-fázami v sedimente, ale nie v sulfidoch, keďže obsah celkovej síry je nízky. Laboratórnymi testami bolo preukázané, že As sa sorbuje a prechádza do (pevnej) Fe hydroxidovej fázy ako prvý v kyslých podmienkach (neutralizačné zrážanie kap. 7, Blute et al., 2009).

Najviac Cu, Zn, As a Fe sa uvoľnilo počas prvých dní a v priebehu ďalších dní stúpal obsah rozpustených prvkov iba mierne, alebo došlo aj k poklesu, čo indikuje vytvorenie rovnováhy, vyzrážavanie (koloidných) a rozpúšťanie fáz, a/alebo dosšlo k pufrovaniu systému. Pri extrakcii nebola pozorovaná tvorba pevných fáz. V predchádzajúcom 20 dňovom lúhovaní sme takéto zmeny nezaznamenali.



Obr. 61. Koncentrácie kovov vylúhovaných z čierneho sedimentu (TB) roztokom HNO₃ a citrátovým pufrom

Experiment potvrdil relatívne vysoký potenciál mobilizácie Cu a Zn z čierneho sedimentu v kyslom prostredí. Čierny sediment s kovmi viazanými pravdepodobne na povrchovo aktívne fázy (napríklad dispergovanú minerálnu a organickú hmotu) má potenciál uvoľnenia kovov do prostredia pri zmene podmienok, najmä pri poklese pH.

6.1.4. Metalurgické trosky

Študované metalurgické trosky, alebo zvyšky troskových hald, sa nachádzajú pri monitorovacom bode SM8 za Smolníckou Hutou, neďaleko pri odbočke z hlavnej cesty na

ložisko Jedľovec. Troska z okolia SM8 zasahuje priamo do koryta potoka a je čiastočne spevnená a na povrchu zvetraná, čo dokumentuje, že sa na mieste nachádza pomerne dlhé obdobie (obr. 62,63). Pri prvotnom výskume, sme predpokladali, že môže ísť aj o pôvodné



Obr. 62. A - Pohľad na starú haldu metalurgickej trosky pri monitorovacom bode SM8. Materiál trosky je stmelený do kompaktných vrstiev. B - Na povrchu sú dobre viditeľné znaky zvetrávania a rozpúšťania a tvorby solí

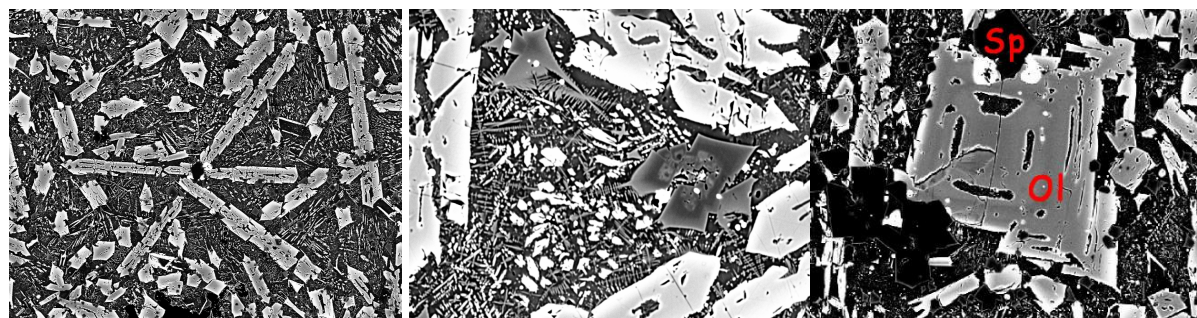


Obr. 63. Na chudobnej pôde na troske sa nachádzajú aj dutohlávky, pomerne vzácnejšie druhy lišajníkov (Banášová et al. 2003, Rojkovič et al 2003)

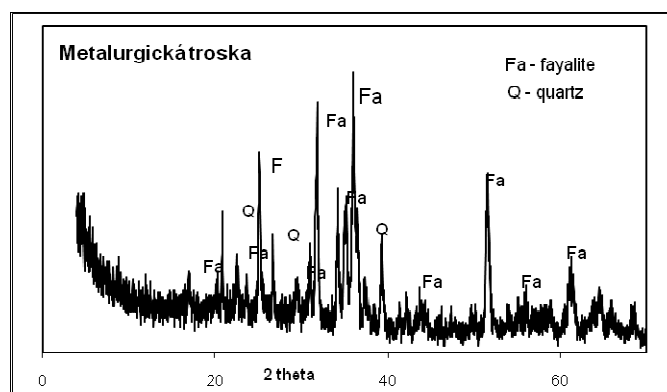
trosky zo Smolníckej Huti (Banášová et al. 2003). Neskôr, keď sme začali fakty rôzne overovať, sme zistili, že v celom regióne Spiša sa nachádza veľké množstvo trosiek. Metalurgické trosky, o ktorých nie je jasné odkiaľ presne pochádzajú, sú roztrúsené po celom okolí ložiska Smolník a zrejme sa používali ako materiál na spevňovanie, stavbu ciest alebo železnice. Trať úzkokoľajnej železnice, ktorej zvyšky sa dajú ešte dobre rozoznať podľa násypov, vedie neďaleko za potokom a je spevnená troskou. Je možné, že zvyšok haldy zostal v dolinke po stavbe železnice. Množstvo (skôr zvyšok z väčšej kopy) a stav spevnenia haldy

a zvetrania trosky môže tomu odpovedať. Práve stav zvetrania trosky nás viedol k myšlienke študovať jej vlastnosti, napríklad obsah kovov a iných prvkov. Ako už bolo spomenuté, metodiku výskumu a experimentálneho lúhovania sme prevzali z prác Ettlera (1999-2001), ktorý študoval trosky z Čiech. Výskum ukázal, že trosky sú zdrojom kovov, a teda predstavujú potenciálne environmentálne riziko v povodí potoka Smolník, respektíve opusteného ložiska Smolník.

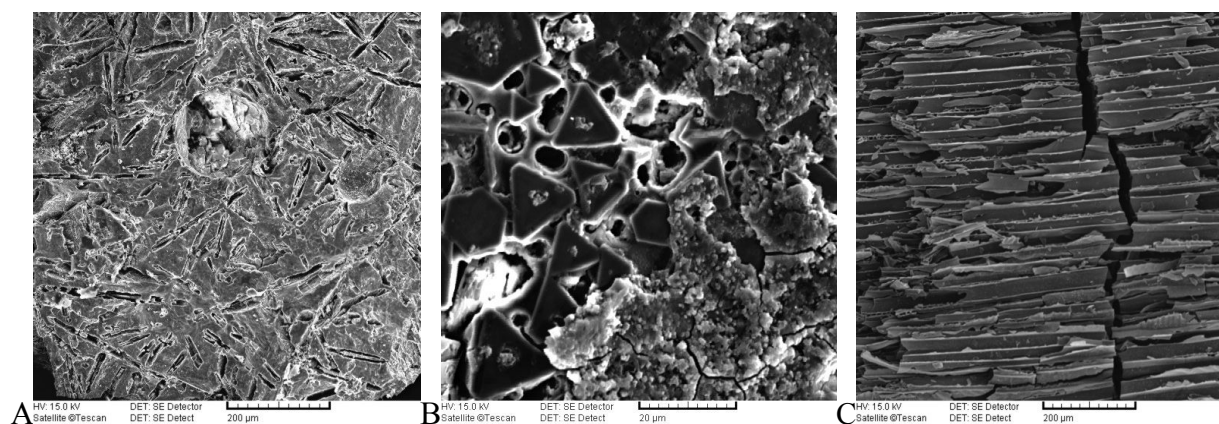
Zloženie metalurgických trosiek bolo študované pomocou optickej mikroskopie, rtg. difrakcie (obr. 64), mikrosondy (obr. 65), riadkovacom elektrónovom mikroskope (SEM) (obr. 66) a chemických analýz (tab. 28). Metalurgická troska vyzerá v optickom mikroskope veľmi homogénne a niektoré štruktúry je možné vyvolať leptaním povrchu. Trosky sú zložené hlavne z olivínov a spinelov, čo bolo preukázané rtg-difrakčnou analýzou a bodovou prvkovou analýzou (Šoltés 2007). Typické prierezy vykryštalizovaných olivínov, ale aj produkty oxidačného rozpúšťania sme sledovali v SEM (obr. 46, 47). Okrové povlaky sú tvorené typickými globulárnymi agregátmi a vyrastajúcimi ihličkovitými mikrokryštálmi, patria prevažne slabo kryštalickému goethitu. Miestami sú v troske zvyšky uhlíka z uhlia/dreva.



Obr. 64. Vykryštalizovaná základná hmota trosky s výrastlicami olivínu (Ol) a spinelov (sp). Na obrázkoch sú označené analyzované zrná mikroanalýzátorom Cameca SX100 (Šoltés 2007)



Obr.65. Rtg-záznam dokumentuje dominanciu fayalitu (Fe-olivín) a prítomnosť kremeň v troske. Olivíny a spinely sú hlavnými minerálmi trosky (Šoltés 2007)



Obr. 66. Metalurgická troska v riadkovacom elektrónovom mikroskope. A - Lištovité výrastlice olivínu na lomovej ploche. B – Povrch trosky s oxidačnými kôrami (po naleptaní HCl). C - V troske sa zachovali aj zuhoľnatené zvyšky dreva.

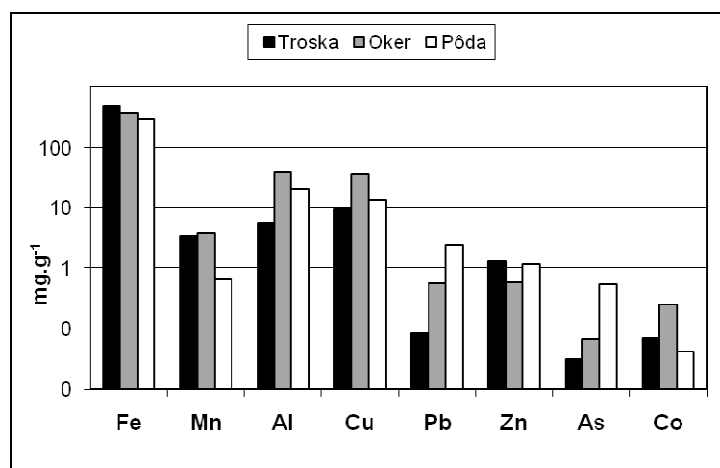
Pre porovnanie uvádzame chemické zloženie trosky z bodu SM8, ale aj inej vzorky trosky, ktorú sme zobrali v okolí SM4 pri ceste, kde sú vysypané, aby vyplnili depresiu (tab. 28). Na kvantitatívnu analýzu boli vybraté prvky na základe semikvantitatívnej spektrálnej analýzy. Analýza ukazuje, že niektoré stopové prvky (aj viacej prchavé prvky) sa po vytavení rudy v troske zachovali, a tak by mohli indikovať pôvod rudy. Troska obsahuje 30 - 40 % Fe a pomerne vysoký obsah Cu, Zn (SM8), As (SM4), Sn, Pb, menej Co, Cr, a iba stopy Se a Cd (tab. 28). Myslíme si, že rozdielny obsah As a Sn v troskách SM8 a SM4 indikuje rôzny pôvod rudy (ale bolo by to potrebné overiť mikroskopickými metódami výskumu, alebo na väčšom súbore vzoriek).

Tab. 28. Obsahy prvkov vo vzorkách trosiek, okroch a pôdach na troskách po celkovom rozklade vzoriek.

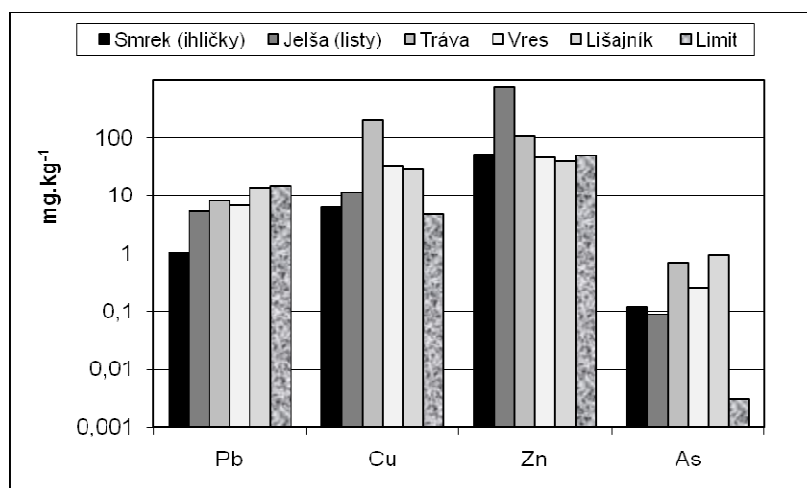
Vzorky	Fe	Mn	S _{celk}	Cu	Pb	Zn	As	Co	Sn	Cr	Se	Cd
	%			mg.kg ⁻¹								
Troska Tr SM8	31,9	0,239	0,28	3560	96	1636	14	39	900	11	<0,5	<0,5
Troska TrV SM8	39,1	0,214	0,39	4070	311	3906	25	92	2400	12	<0,5	<0,5
Troska SM4	28,35	0,126	0,7	3291	305	1459	1127	21	120	37	5	<0,3
Oker na troske SM8	24,33	0,26	-	24990	375	393	45	167	-	-	-	-
Pôda na troske SM8	21,9	0,052	0,58	6420	1115	1455	257	36	-	19	0,7	<0,5

Zvetrávanie trosky a potenciálnu mobilizáciu kovov indikujú analýzy okrových oxidačných produktov na povrchu (tab. 28). V okroch z povrchu (mechanicky oddelených) trosiek boli stanovené vyššie koncentrácie Mn, Cu, Pb a Co v porovnaní s troskami, čo indikuje rozpúšťanie trosky a akumuláciu prvkov v okroch (ak predpokladáme, že prvky pochádzajú len z trosiek (tab 28, obr. 67). Ostatné prvky Sn, Cr, Se a S nie sú obohatené v porovnaní

s obsahom v troske a teda mohli byť odnášané. V pôdach na troske je zvýšený obsah Fe (22 %) a S, (0,6 %) a tiež Pb, Zn, Cu a As. Fe a tieto prvky (okrem S) môžu pochádzať z trosky, ale samozrejme nemôžeme vylúčiť aj prínos z iných zdrojov, najmä z okolitých na pyrit bohatých hornín (obr. 67). Môžeme uvažovať aj o pôsobení pôdnych roztokov alebo vody z potoka (záplavy, prívaly a pod.), ktoré proces zvetrávania urýchlili. Vysoký obsah Pb alebo celkovo vysoká Pb, Cu, Zn koncentrácia indikuje dlhodobé kumulatívne znečistenie a viazanie kovov na pôdne zložky, ale zrejme aj uvoľňovanie kovov z trosky (obr.67).



Obr. 67. Porovnanie koncentrácií prvkov v troske okroch a pôde na troskách v okolí SM8, prepočítané na 100% rozpustnej zložky



Obr. 68. Koncentrácie kovov v rastlinách rastúcich na troskách a porovnanie s limitnými koncentraciami pre rastliny (Rojkovič et al 2003, Šoltés 2007)

Doplňujúcu informáciu o bioprístupnosti kovov sme získali analýzou rôznych rastlín rastúcich na troskách (obr. 68). Obsahy Cu a As v analyzovaných rastlinách prekračujú (limitné) hodnoty používané pre posudzovanie toxického účinku prvkov na rastliny vo všetkých vzorkách, ako to uvádza Banášová et al. (2003). Extrémne vysoké obsahy As, Al a Fe boli zistené v lišajníkoch.

V listoch jelší sa akumuluje najviac zinok, ktorý prekračuje limitné hodnoty 15-krát. Extrémne vysoké koncentrácie Cu boli zistené v tráve, kde prekračujú limit 40-krát. Vo všeobecnosti majú stromy nižšiu koncentráciu kovov v porovnaní s lišajníkom, vresom a trávou (obr.68).

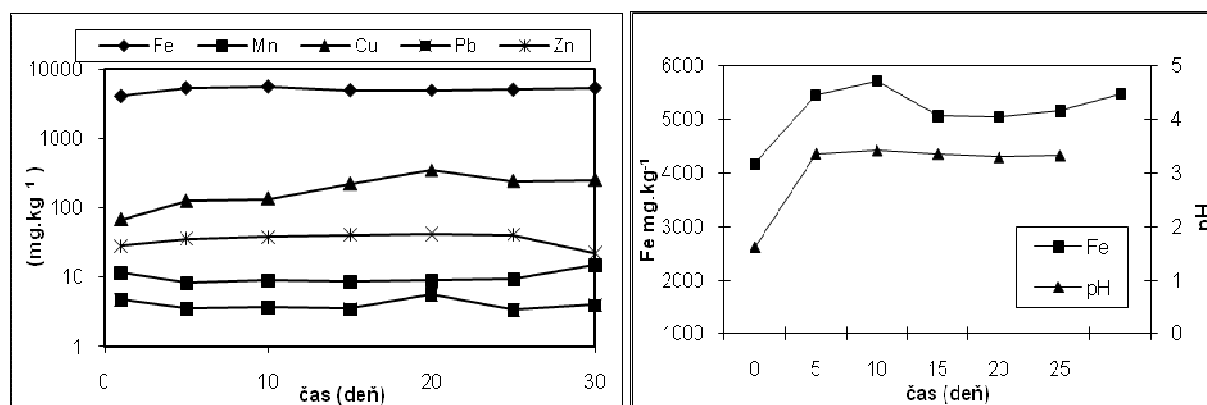
Lúhovanie trosky

Mobilizovateľnosť prvkov v metalurgickej troske sme zisťovali experimentálnym lúhovaním vzorky TrV SM8 tromi lúhovacími roztokmi, vodou, zriedenou HNO₃ a citrátovým pufrom (tab. 29) počas 30 dní. Počas dlhodobej extrakcie vzorky upravenej na frakciu 0,8 až 4 mm, sme sledovali priebežne výraznejšie zmeny pH a vodivosti (tab. 29). Podľa očakávania, sa lúhovaním redestilovanou vodou uvoľnil zo vzorky malý podiel Cu, Fe a Zn. Môžeme predpokladať, že kolísanie hodnôt Fe a Mn odzrkadľuje procesy rozpúšťania a tvorby pevných fáz na rozhraní/povrchu pevných fáz a vody aj vzhľadom na veľmi nízku rozpustnosť minerálnych fáz, najmä oxidov. Obsah Cu a Zn stúpал v roztoku postupne, ako klesá pH.

Tab. 29. Výsledky extrakcie vzorky trosky vodou, zriedenou HNO₃ a citrátovým pufrom

	dni	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	pH	vodivosť
				v mg.kg ⁻¹				μS.m ⁻¹
H₂O	1	3,87	0,18	7,52	0	0,64	5,75	18,2
	5	5,51	0,42	23,64	0	1,92	4,62	50,3
	10	7,15	2,42	22,7	0	1,52	4,69	63,9
	15	3,5	0,35	32,37	0	2,62	4,65	72
	20	1,6	0,45	34,81	0	3,33	4,65	77,9
	25	3,25	0,34	31,61	0	3,94	4,7	80,8
	30	6,19	1,92	52,3	0	2,96		
HNO₃	1	4175	11,7	67,62	4,7	28,25	1,62	9320
	5	5447	8,28	124,94	3,49	35,87	3,37	2800
	10	5707	8,94	135,66	3,63	38	3,43	2770
	15	5062	8,53	221,14	3,45	41,3	3,36	2790
	20	5046	8,95	350,65	5,58	42,22	3,3	2810
	25	5155	9,44	240,54	3,33	40,74	3,33	2790
	30	5470	14,8	252,92	3,9	22,15		
CIT	1	5970	18,7	12,75	4,8	38,16	2,68	1243
	5	16848	50,35	7,7	11,82	153,37	3,18	1990
	10	19901	53,83	63,34	16,62	195,69	3,4	1990
	15	19841	52,12	149,99	11,45	183,27	3,47	1920
	20	20179	53,08	218,64	16,6	177,59	3,47	1880
	25	19740	58,38	231,32	14,18	184,76	3,53	1835
	30	19800	66,2	203,95	11,7	118,66		

Znížením pH prídavkom HNO_3 (pH 1,6 až 3,5) alebo kyslého citrátového pufru sa proces lúhovania progresívne zosilnil. Intenzita lúhovania viac menej odráža východiskové koncentrácie prvkov v pevnej fáze. Najviac je vylúhované Fe, ktoré je uvoľňované z hlavných identifikovaných minerálov – oxidov, ortosilikátov, spinelov a olivínu. Zachovanie kovov v roztoku podporuje najmä nízke pH lúhovacích činidiel, ale aj tvorba stabilných a rozpustných citrátových komplexov. Tvorba citrátových komplexov sa prejavuje



Obr. 69. A- Rast koncentrácie rozpustených prvkov v roztoku HNO_3 počas lúhovania. B - Porovnanie zmien koncentrácie rozpusteného Fe v závislosti na pH roztoku pri lúhovaní trosky

zmenou/rastom vodivosti a výmenou Na^+ z citrátu za kovy, resp. aj deprotonizácia roztoku (vody) ako to dokumentuje rast pH. Pokles kyslosti a vodivosti ide na účet tvorby dusičnanov, dvojmocných a trojmocných iónov kovov. Laboratórne testy potvrdili progresívne vylúhovanie Fe a iných kovov z minerálov trosky, ktoré je dobre viditeľné aj v prírodných podmienkach. Tvorba kyslých vôd v okolí ložiska alebo všeobecne v horninovom prostredí s vyšším obsahom sulfidov podporuje zvetrávanie trosky, ktoré by malo byť chemicky odolné (inertný materiál) v menej agresívnom (normálnom prostredí s prevahou hydrohličitanových vôd) prostredí. Môžeme povedať, že metalurgické trosky v okolí opusteného ložiska deponované v minulosti za rôznym účelom, predstavujú potenciálne riziko rastu kovov v pôdach, pórových roztokoch a tiež vo telách rastlín, ktoré prispievajú k celkovej záťaži vyvolanej ťažbou nerastných surovín.

6.2. Antropogénne pôdy na haldách

6.2.1. Hodnotenie kontaminovaných pôd

Pôda je prirodzenou geochemickou bariérou, v ktorej sa zachytávajú chemické prvky uvoľňované z horninového prostredia zvetrávaním, ale aj z odpadov a iných antropogénnych zdrojov. Pôsobenie acidifikovaných produktov zvetrávania sulfidov a osobitne acidifikovaných bankských vôd na pôdu, môže viesť k rôznej úrovni degradácie pôd, počínajúc okyslením pôd a intoxikáciou rozpustenými kovmi s následným vylúhovaním živín, deštrukciou pôdných horizontov a končiac úplnou eróziou pôdy (Banášová et al. 2003, Dubíková et al. 2002, Šoltés et al. 2003, Šucha et al. 1997). Pri posudzovaní environmentálnych vplyvov opustených ložísk je možné z vlastností pôd v ich okolí získať informácie o pôvode, šírení alebo o akumulácii kontaminantov, hoci ich presnejšia interpretácia v zložitom polyfázovom prostredí pôd a zemín nie je jednoznačná. Napriek tomu, stávajú sa základným východiskom pri rekultivácii územia alebo pri plánovaní využívania územia v budúcnosti.

Všeobecne sa prijalo, že informácia o mobilite alebo bioprístupnosti prvkov vystihuje stav kontaminácie, alebo environmentálneho rizika pôd lepšie ako informácia o celkovom obsahu prvkov v pôde, osobitne v oblastiach s bankou alebo priemyselnou činnosťou (Dawson, Macklin, 1998; Kubová 2000, Kubová et al. 2004; Lintnerová et al 2003a, Sutherland 2002, Tessier et al. 1979). Bioprístupnosť sa obvykle hodnotí osobitnou analýzou výluhu, alebo analýzou série výluhov, ako sme to už diskutovali v časti o riečnych sedimentoch (Kapitola 5). Nevýhodou zložitých sekvenčných analýz/postupov je nielen zdĺhavosť postupu a vysoká cena analýz, ale často aj nejasnosti pri interpretácii, napriek vysokej miere ich štandardizácie (Bacon, Davidson 2008). Pre monitorovanie priemyselných, bankských a iných území sa preto často používa jednoduchší postup, v ktorom je celková analýza vzoriek doplnená analýzou jedného výluhu, najčastejšie zriedenou minerálnou kyselinou (Agemian, Chau, 1976, Kubová 2000, Kubová et al. 2004, Lintnerová et al. 1999, 2006, Lintnerová, Majerčík 2005, Sutherland 2000, Wong et al. 1998, MP SR 220/2004 Z.z.).

Zriedená HCl je najčastejšie reagentia používaná na izoláciu alebo lúhovanie látok minerálnej povahy. 0,5 M HCl je dostatočne šetrná a nedeštruuje kryštálové mriežky silikátových minerálov a postačuje na zachytenie kontrastu medzi anomálnymi a priemernými hodnotami skúmaného materiálu (Sutherland 2002). Cieľom nášho štúdia bolo odlíšiť a kvantifikovať podiely prvkov, ktoré pochádzajú z bankských zdrojov, sú aktuálne mobilizované bankou

vodou, alebo vylúhované z banských odpadov, ktoré sa však dostali na povrch v rôznom období exploatacie ložiska. Na základe predchádzajúcich štúdií sedimentov a okrových zrazenín sme predpokladali, že lúhovaním 0,5 M HCl by sa z pôdy (zemín) mali uvoľniť rozpustné a vymeniteľné frakcie prvkov, ale aj podiely prvkov viazané na čerstvo vyžrážané oxyhydroxidové fázy železa, označované ako okre, ktoré s veľkou pravdepodobnosťou pochádzajú z banských vôd (Lintnerová 1996, Lintnerová et al.1999 a i.).

Prvou úlohou bola charakteristika pôdnej reakcie (pH prevažne antropogénnych pôd, ako najrizikovejšieho faktoru v oblasti a zároveň riadiaceho faktoru mobilizácie prvkov. Potom sme zhodnotili celkový obsah sledovaných prvkov v pôdach porovnaním s priemernými obsahmi prvkov v geologickom prostredí a limitnými hodnotami pre znečistenie zemín (Pokyn MSPNM a MŽP SR č.1617/97, 220/2004 Z.z., Šefčík,Čurlík 1999),

Na základe extrakcie 0,5 M HCl sme stanovili nereziduálny podiel prvkov - Fe, Mn, Cu, Al, As, Zn. Tieto prvky boli vybrané ako banskou vodou najviac mobilizované prvky v študovanej lokalite.Nereziduálny obsah prvkov a osobitne As sme porovnávali s celkovým obsahom prvkov v rovnakých vzorkách pôd, s priemernými hodnotami pôd neporušených banskou činnosťou v regióne (geochemický kontrast), ale aj s priemerným obsahom jednotlivých prvkov v pôdach Slovenska podľa údajov v „Atlase pôd SR“ (miera kontaminácie, podľa Sutherland, 2002 „Concentration Enrichment Ratio - CER).

6.2.2. Opis pôd a lokalizácia vzoriek pôd a zemín

Cieľom bolo študovať pôdy na alúviu potoka Smolník (SM1 až SM9, obr.12) a rôzne antropogénne pôdy (zeminy, odpad, návažky pri bani) v širšom okolí bývalého závodu (obr. 53). V študovanom území prevládajú kambizeme, vyvinuté na kyslom substráte staropaleozoických komplexov gelnickej skupiny (Čurlík, Šefčík 1999, Bartalský 1993). Poľnohospodárske pôdy sú v študovanom území vyvinuté v malom plošnom rozsahu a v hornatom území prevládajú lesné porasty. Na brehu potoka sú podmáčané nivné pôdy, na ktorých rastie prevažne močiarna vegetácia. Zo stromov je to jelša, smrek a lieska. Nivné pôdy sme dokumentovali v okolí bodov SM1 a SM7 (obr.12). Pri potoku sa nachádzajú aj antropogénne pôdy na rôznych, prevažne banských odpadoch, ako sme už spomenuli skôr, napr. pri troskách (Banášová et al. 2003).

V okolí bývalej bane sa nachádzajú pôdy na povrchu hald a rôznych skládok, ktoré sú prevažne zalesnené (obr. 21, 53, 54). Časť hald bola zalesnená borovicou, čo spolu s typickou morfológiou pomáha identifikovať ich prítomnosť. Niektoré haldy sú mechanicky porušené (prirodzene - eróziou a činnosťou človeka). Dochádza tu napr. k zosúvaniu horninového materiálu. Inde bol napr. materiál použitý na vyrovnanie alebo úpravu terénu (PPC- pri ceste, DRP - na dvore bývalého závodu a pod. obr. 53). Aj v areáli bývalého banského závodu boli už zlikvidované všetky objekty a urobená čiastočná rekultivácia na ploche odvezenej haldy pyritového koncentráту (obr.70). Túto plochu sme zaradili do projektu ako miesto, kde je možné sledovať vplyv extrémne kyslých produktov zvetrávania sulfidov na vývoj a vlastnosti rekultivačnej vrstvy. Zvyšky pyritu sa nachádzali na pôvodnom povrchu a dostali sa aj do rekultivačnej vrstvy. V lete (2002) sme mohli priamo sledovať vymývanie kyslej vody zrážkovou vodou a vplyv na okolité drenáže (obr. 70 C, D).V okolí sa nachádzali ešte mláky červenej kyslej vody s pH menším ako 3. Vylúhovanie produktov oxidácie do vôd v takejto extrémnej forme sme už neskôr nepozorovali, aj keď acidita pôd/zemín je stále vysoká. Do súboru analýz použitých pri plošnom zobrazení pH , Cu, As boli zaradené vzorky odoberané z tejto plochy z rokov 2006 a 2007.



Obr. 70. Rekultivácia dvora závodu (DRP) v rôznom období rekultivácie. A- začiatok v 1998-1999, B, C, D - rok 2002, kedy boli vyplavované asi najväčšie podiely acidifikovaných produktov zrážkovými vodami

Za najväčší samostatný rekultivovaný objekt môžeme považovať odkalisko pri Smolníckej Huti. Ustupujúca hrádza bola postupne zalesňovaná ešte počas prevádzky, povrch po roku 1998. Základom rekultivácie odkaliska bolo vytvorenie vrstvy z dreveného odpadu, najmä pilín a drevnej štiepky, ktorá ma slúžiť najmä ako podklad pre úrodnú vrstvu pre zalesnenie povrchu odkaliska. Nie je to ochranný prvok proti oxidácii sulfidov, ale z dnešného pohľadu celkom vhodné a najlacnejšie opatrenie, pretože borovicový porast dobre prosperuje (obr. 71). Na druhej strane, z odkaliska odtekajú vody so zvýšeným obsahom sulfátov, železa a aj potenciálne toxických prvkov, najmä As (obr. 41, tab. 6,7).

Oxidačné procesy na povrchu sme sledovali vo viacerých obdobiach a hodnotili v samostatných projektoch, ale získané súbory vzoriek a výsledky môžeme prezentovať len ako bodové a z hľadiska celého odkaliska ako orientačné (Lintnerová et al. 1999, Geldová 1999, Lintnerová et al. 2000, Rojkovič et al. 2003, Lintnerová, Majerčík 2005, Lintnerová, Ferjančíková 2007). Aj v roku 2007 sme sa zamerali na hodnotenie pôdnej reakcie v rekultivačnej vrstve a materiáli pod ňou celkovo v 6 sondách. (obr. 72).



Obr. 71. Odkalisko pri Smolníckej Huti. A – Povrch pred rekultiváciou v roku 1998. B - Stav po rekultivácii v roku 2001

Odber vzoriek pôd sme urobili ručnou vzorkovacou tyčou na odber pôdy, vzorky sme odoberali z hĺbky 5-15 cm. Z vybraných miest sme odobrali niekoľko vzoriek z kopaných alebo vŕtaných sond (z okolí bodu SM7, dvor závodu, odkalisko a i.). Približne 100-200 g pôdy/zeminy bez skeletu sme vysušili, presitovali a zhomogenizovali. Takto upravené zeminy sme použili na meranie pH, orientačné EC, Eh. Pre klasifikáciu pôdnej reakcie sme použili rozdelenie podľa Šefčík, Čurlík (1999). V časti vzoriek bol fotometricky stanovený vymeniteľný hliník a obsah sulfátov rozpustný vo vode (Van Reeuwijk 1995). Časť homogenizovanej vzorky sme pulverizovali a použili na chemické analýzy. Celkový obsah kovov bol stanovený po rozklade

vzoriek v kyselinách (HF, HNO₃ a HClO₄). Analýzy boli robené v laboratóriu ŠGUDŠ v Spišskej Novej Vsi (Lintnerová, Ferjančíková 2007). Nereziduálny obsah prvkov - As, Al, Fe, Mn, Cu, Zn bol stanovený po extrakcii v 0,5 M HCl. 2 gramy vzorky sa zaliali 100 ml kyseliny a nechali extrahovať cez noc (cca 16 hodín). V pôvodnej metodike sa počíta s miešaním počas dvoch hodín. Túto úpravu sme robili urobili kvôli tomu, že sme chceli overiť aj extrakciu za normálnych laboratórnych podmienok a tepla (70°C).

6.2.3. Pôdna reakcia

Pôdne vzorky môžeme formálne rozdeliť na tri skupiny nívne pôdy, antropogénne pôdy z povrchu hald a rekultivačné vrstvy (tab.30). Všetky sú ovplyvnené acidifikáciou v dôsledku oxidácie sulfidov, čo dokumentuje kyslá pôdna reakcia. (tab.30, 31). Vzhľadom na vysoký obsah sulfidov v horninách regiónu v okolí ložiska, prirodzený vývoj pôd ovplyvňovala acidifikácia. Preto je pôdna reakcia slabo kyslá (pH 6 - 6,5) až veľmi silno kyslá (miestami až extrémne pH pod 4) aj v miestach bez bankských odpadov, alebo viditeľného priesaku bankských vôd. Banská činnosť intenzitu acidifikácie zvýšila, čo sme sledovali a preukázali meraním pôdnej reakcie v blízkosti bane a na bankských haldách (tab. 31).

Tab. 30. Klasifikácia pôd podľa aktívnej pôdnej reakcie (pH H₂O) podľa Šefčík, Čurlík (1999).

*rozsah hodnôt typický pre Smolník

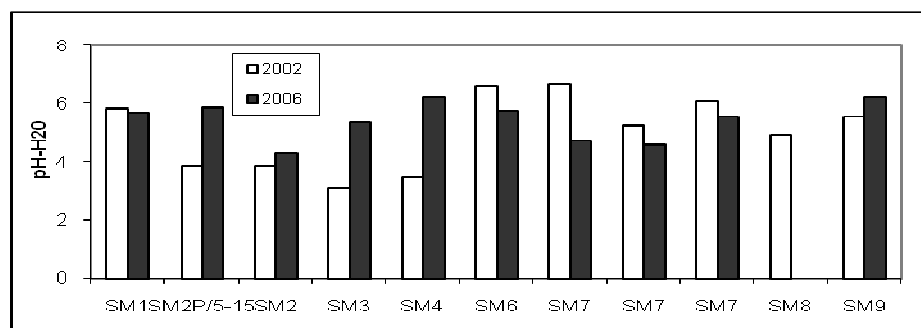
pH	názov	pH	názov
<3,5	ultra kyslá	6,6-7,3	neutrálna
3,6-4,4	extrémne kyslá	7,4-7,8	slabo alkalická
4,5-5	veľmi silno kyslá	7,9-8,4	stredne alkalická
5,1-5,5	silno kyslá	8,5-8,9	silne alkalická
5,6-6	stredne kyslá	> 9	veľmi silne alkalická
6,1-6,5	slabo kyslá	*Smolník pH v rozsahu 3 - 6,5	

Priebežné merania a porovnávanie ukázali, že pH hodnoty sa mierne menia (obr.72). Môžu reagovať na sezónne zmeny, najmä nasýtenie a vysušenie, ktoré sa inak prejavujú v nive potoka, ako na haldách. Na haldách môžeme predpokladať akumuláciu solí - sulfátov v suchých obdobiach, ktoré sa uvoľnia pri zvýšených zrážkach, v nive potoka sú zmeny pH skôr odozvou na vyššie nasýtenie, vplyv organických látok a redukčných podmienok, alebo aj zvýšený vplyv zdrojov kyslých pórových roztokov. V takýchto pôdach – zeminách môžu byť zmeny – najmä ďalší pokles pH dosť výrazný (obr.72).

Pôdna reakcia na starých ale aj na novších haldách je tiež kyslá, podľa nameraných hodnôt ju môžeme označiť ako silno až extrémne kyslú. Kyslá pôdna reakcia predstavuje typický, dlhodobo pôsobiaci environmentálny rizikový faktor v študovanom banskom území, pretože v

Tab. 31. Výsledky merania pôdnej reakcie, obsahu sulfátov a výmenného Al v pôdach nivy potoka a vz oriek z povrchu rozhrnutých hald pri ceste (medzi SM5-SM6 –PPC, obr. 53)

Vzorky		pH(KCl)	pH (H ₂ O)	Al (KCl)	SO ₄ ²⁻ (H ₂ O)
Lokalizácia	hĺbka (cm)	výmenné	aktívne	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
breh potoka rok 2002	SM1P/5-15	4,95	5,84	1,6	206
	SM2P/5-15	3,52	3,86	120	340
	SM3P/5-15	2,87	3,14	370	1114
	SM4P/5-15	3,19	3,49	270	791
	SM6P/5-15	6,02	6,6	0,67	280
	SM7P/5-15	6,06	6,68	0,9	237
	SM8P/5-15	4,44	4,95	19,8	260
	SM9P/5-15	4,88	5,57	2,1	347
SM7 -lúka rok 2002	SM7L/5-15	4,31	5,24	12	900
	SM7L/20-30	4,77	5,64	0,7	650
	SM7N/5-15	5,4	6,1	0,68	1300
	SM7N/15-25	5,63	6,13	0,61	950
	SM7N/30-40	5,66	6,22	0,6	800
	SM7N/40-50	5,93	6,38	0,62	1650
haldy/kal pri ceste rok 2004	SM7N/50-60	5,19	5,71	0,65	1200
	PPC1 5-15		3,35	140	1800
	PPC2/0-15	3,34	3,38	134	7750
	PPC2/20-30	6,21	6,39	1,6	5000
	PPC2/30-40	6,12	6,22	2	5250
	PPC2/40-50	6,38	6,55	0,8	3300
	PPC3/5-10		3,31	118	1550
	PPC3/40-50		3,49	141	2050
PPC3/pod 50		3,79	102	24850	



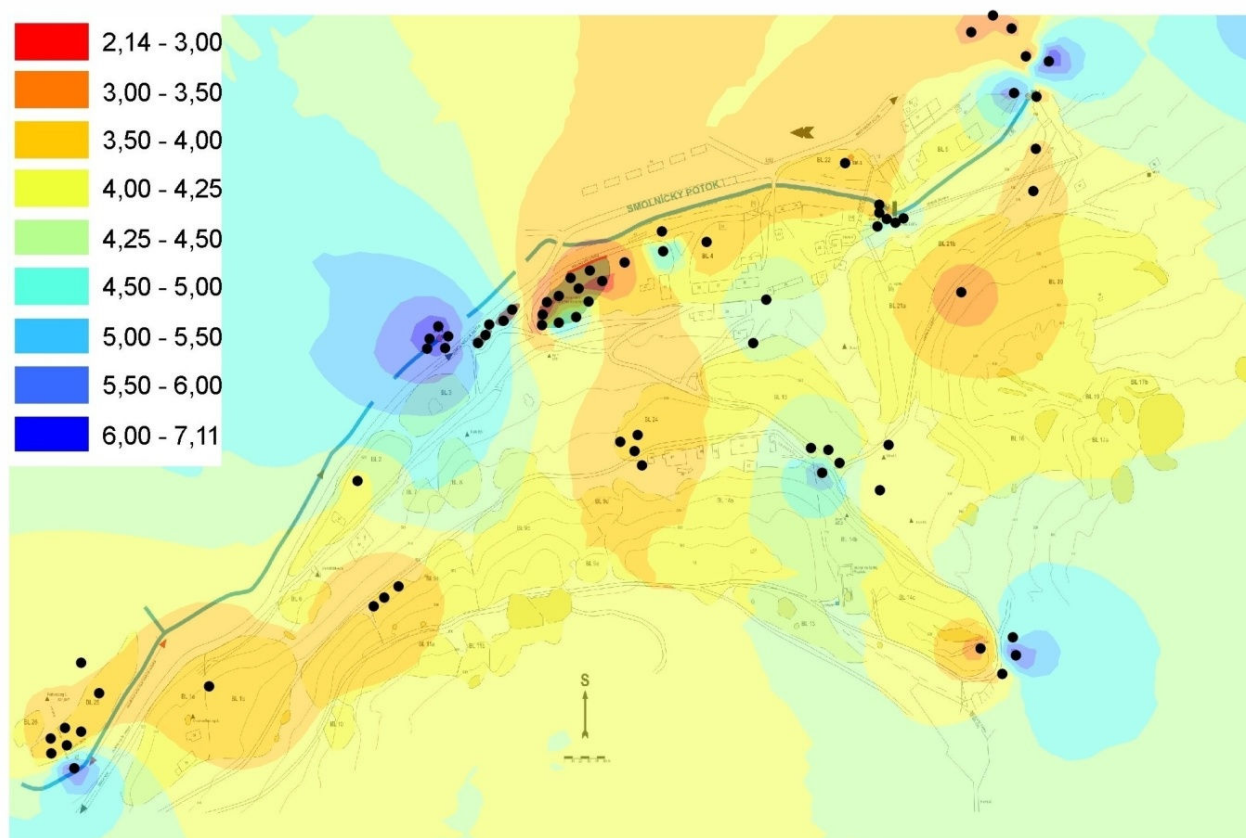
Obr.72 Porovnanie pH aktívneho v pôdach nivy potoka z rokov 2002 a 2006.

horninách hálď je stále prítomný, potenciálne sa oxidujúci pyrit. Ani v pôdach v okolí hálď nie je pôdna reakcia výrazne menej kyslá. Preto nemôžeme očakávať, že sa situácia zmení. Dvor bývalého banského závodu a najmä menšia rekultivovaná plocha predstavuje miesto, kde boli vo vzorkách zistené extrémne nízke pH, pretože rekultivačná vrstva leží priamo na zemine so zvyškami jemnozrnného pyritového koncentrátu. V týchto povrchových podmienkach s dostatkom vzdušného kyslíka, vlhkosti a tiež s prispením acidofilných baktérií sa pyrit ochotne oxiduje. Pyritový koncentrát sa postupne rozloží a pôdna reakcia sa bude postupne meniť (približovať sa k okolitému normálu), ale rast pH bude bez ďalšieho zásahu veľmi pomalý, pravdepodobne aj nerovnomerný. Z porovnania výsledkov z rokov 2004 až 2007 (tab.32) sme síce získali údaj o vyššom pH - v povrchovej vrstve s organickým odpadom, sa vytvoril až neutrálny „ostrovček“. Ide však o miesto na okraji plochy s hrubou humusovou vrstvou, ktorá sa inde nenachádza. Do plošného zobrazenia bola použitá vzorka z hĺbky 20-30 cm, ktorá je už zase extrémne kyslá (obr. 73). Toto len ukazuje, že vlastná rekultivácia nebola starostlivo urobená, humusová vrstva je nerovnomerná, miestami je tam viac dreveného materiálu, ktorý nie je najvhodnejší na zachytávanie alebo rýchlu spotrebu kyslosti. Postupne produkovaná biomasa z rastlín (tráv, bylín) by mala doplňovať biomasu, ale miestami sa nemá ako vytvárať. Stav drenážnych žľabov ukazuje, že jednorázovo vyplavovaná kyslosť (zrážkové obdobie) sa spotrebovávala rozkladom konštrukčných – betónových prvkov (obr.70) ale aj rôzneho stavebného odpadu (murivo, malty).

Tab. 32. Porovnanie pôdnej reakcie vzoriek z rekultivačnej vrstvy na dvore bývalého závodu v období 2004 až 2007

Označenie vzorky			
hĺbka (cm)	rok odberu	pH _{H₂O}	pH _{KCl}
DRP1/0-15	2004	2,14	2,12
DRP1/15-30	2004	2,28	2,02
DRP2/0-15	2004	2,51	2,32
DRP2/15-20	2004	2,33	2,13
DRP3/0-20	2004	2,56	2,24
DRP3/30-40	2004	2,37	2,22
DRP4/0-20	2004	2,84	2,56
DRP4/30-40	2004	2,8	2,52
DRP5/0-15	2004	2,73	2,48
DRP5/15-25	2004	2,74	2,54
dvor/1 5-15	2006	3,26	3,10
dvor/3 5-15	2006	5,55	5,03
Smol.2/1/07 (5-15)	2007	4,88	3,75
Smol.2/2/07 (5 - 15)	2007	7,12	6,82
Smol.2/2/07 (15 - 30)	2007	2,8	2,66
Smol.2/3/07 (5-15)	2007	3,25	3,1
Smol.2/4/07 (5-15)	2007	4,34	4,13
Smol.2/5/07 (5-15)	2007	7,95	7,47

Spojením údajov o pH z roku 2006 a 2007 sme získali lepšie pokrytie sledovaného územia, aj keď väčšina je v okolí potoka, resp. v dvore bývalého závodu (obr. 73). Schéma bola vytvorená z pH (KCl) hodnôt z povrchovej časti (0-15 cm) okrem spomenutej výnimky.

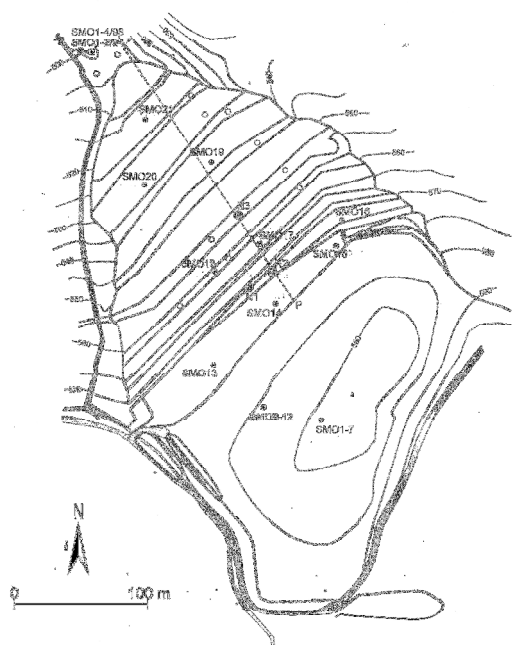


Obr. 73. Distribúcia pH(KCl) v pôdach zostavená z údajov z 2006-2007, lokalizácia jednotlivých vzoriek je na obr. 53 (Tóth 2009)

Zmeny v povrchovej rekultivačnej vrstve sme sledovali aj na odkalisku počas niekoľkých rokov, od roku 1995, to znamená ešte pred rekultiváciou a potom (nepravidelne) aj po ukončení rekultivácie (Lintnerová 1996; Lintnerová et al. 1999; Lintnerová 2002). V období 1996-1999 sa na povrchu tvorili výkvety sekundárnych minerálov – sadrovca, Fe, sulfátov (rozenit) a Fe-oxyhydroxidov (Fe-oxid v tab.33) a na povrchu pyritových zrn aj jarositu (identifikované röntgenovou difrakciou, SEM). Uvedené pH hodnoty čiastočne dokumentujú priebeh acidifikačného procesu. Kyslé vrstvy siahali do hĺbky až 50-60 cm, kde sa vytvárali tvrdé (hardpan) vrstvy na úrovni oxidačného frontu. Často obohatené o hydroxidy, sulfáty, Fe(III), prípadne aj sulfáty a karbonáty Fe(II) (siderit, dolomit, avšak ich sekundárny pôvod nebol úplne jednoznačne

Tab. 33. Dokumentačné sondy (1/1 -1/7, 2/8-2/12) na povrchu odkaliska s hodnotami pH a vymeniteľného Al. Vzorčky 13 až 21 boli odoberané zo stupňov odkaliska. Lokalizácia vzoriek je na obr. 74 (Geldová 1999). * bližšie nedefinovaný minerál

Vzorka	Hĺbka (cm)	pH _{KCl}	Al _{KCl} (mg.kg ⁻¹)	Sekundárne minerály
SMO1/1	2 - 8	4	71	Fe - oxid
SMO1/2	8 - 20	2,8	110	rozenit
SMO1/3	25 - 35	2,3	232	jarosit
SMO1/4	40 - 50	2,7	29	Fe - oxid*, sadrovec
SMO1/5	65 - 75	7,9	0,7	Fe - oxid*, siderit, dolomit
SMO1/6	75 - 80	7,9	0,6	Fe - oxid, rozenit, dolomit
SMO 1/7	80 -100	6,8	0,8	sadrovec, Fe - oxid*
SMO2/ 8	5 - 15	2,6	241	rozenit
SMO 2/9	15 - 25	3,4	710	goethit
SMO2/ 10	30 - 40	2,3	680	
SMO2/ 11	45 - 55	4,3	100	Fe - oxid*
SMO2/ 12	60 - 70	7,7	0,7	Fe - oxid*, dolomit
SMO 13	10 - 20	7,6	8	Fe - oxid*, siderit, dolomit
SMO 14	10 - 20	2,8	242	goethite
SMO 15	10 - 20	8,4	0,7	rozenit
SMO 16	10 - 20	3,4	16	goethit
SMO 17	10 - 20	4,7	9	
SMO 18	10 - 20	8	1,5	Fe-oxid*, siderit
SMO 19	10 - 20	7	0,8	Fe-oxid*, siderit
SMO 20	10 - 20	7,2	0,6	Fe-oxid*, siderit
SMO 21	10 - 20	2	399	goethit

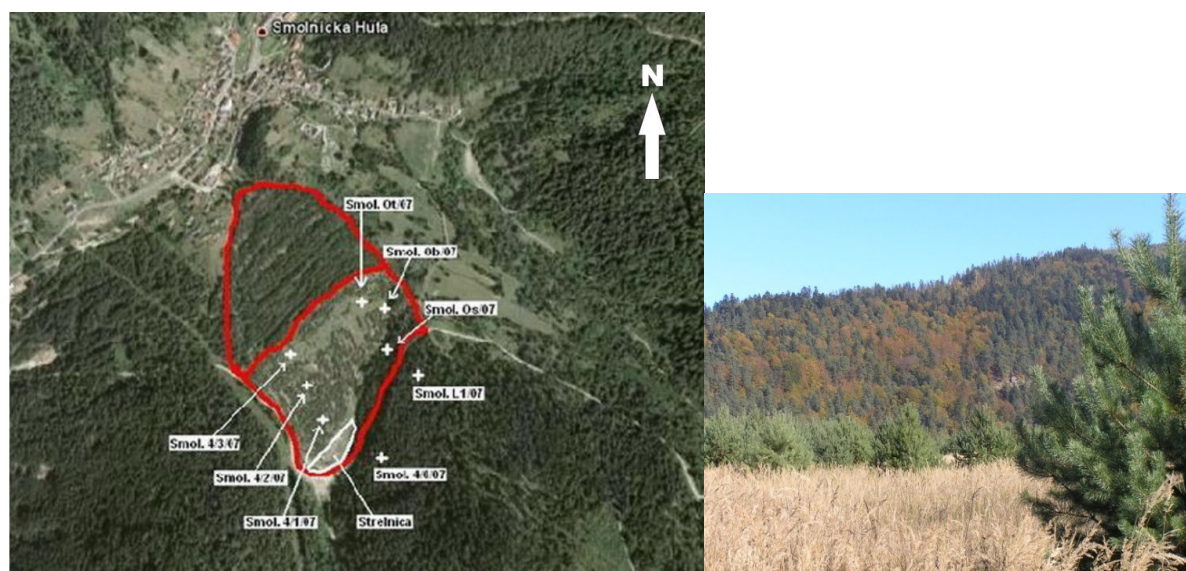


Obr. 74. Prekreslený plán odkaliska s lokalizáciou vzoriek z roku 1998. (N2 a N3 vrty)

Tab. 34. Porovnanie pH v rekultivačnej vrstvy odkaliska v rokoch 2002 a v 2007. Lokalizácia vzoriek na obr. 75. (Lintnerová, Majerčík 200, Lintnerová et. al. 2007, Tóth 2009).

Odkalisko	Hĺbka	pH	pH	EC	Odkalisko	Hĺbka	pH	pH	EC
2002	(cm)	(H ₂ O)	(KCL)	μS.cm ⁻¹	2007	(cm)	(H ₂ O)	(KCl)	μS.cm ⁻¹
hrádza 2002	S3/ 0-15	7,78	7,79	646	Smol 4/1/2007	0 - 5	7,28	6,94	
	S3/20-30	8	8,17	823		10-25	6,92	7,13	305
	S3 /40-50	4,22	3,92	2340		30 - 55	7,91	8,17	292
	S3 /55-60	3,65	3,52	1615		55 - 100	7,66	8,12	213
	S3/65-70	6,44	6,56	1894	Smol 4/2/2007	0 - 8	5,9	5,28	353
	75-80	6	6,18	2220		10-35	7,06	7,43	
	S3 / 110	6,12	6,31	2170		35 - 70	7,84	8,23	
hrádza 2002	4/0-15	7,74	7,88	336	Smol 4/3/2007	70 - 90	6,61	6,81	646
	4/15-25	6	7,54	1769		pod 90	6,56	7,16	525
	4/20-30	6,25	6,47	2230		0 - 5	6,81	6,74	
	4/30-40	6,88	7,04	1476	5-45	3,22	3,05	1441	
	40-50	6,88	6,96	2060	pod 45	3,95	4,02	688	
	4/ 50-60	3,97	2,8	825	Smol Ot/O7	0 - 20	7,58	7,53	145
	4/ 60-70	6,52	6,24	1172		20 - 30	7,46	7,45	1713
	4/75-90	6,82	6,79	833	Smol Ob/07	0 - 30	7,15	7,4	215
	4/95-105	7,67	7,37	414		30 - 40	7,34	7,07	254

preukázaný). Tvrdá vrstva bola na hranici prevlhčenia (maximálneho vzlímania pórovej vody) alebo presušenia kalu, čo umožňovalo prenikanie vzdušného kyslíka do kalu a oxidáciu pyritu. Pod touto zónou boli pH hodnoty viac menej neutrálne, čo signalizuje tiež zmeny v miere vylúhovania meteorickými vodami, pretože pôvodné flotačné kaly bývajú alkalické. Aktuálny satelitný snímok ukazuje, že povrch odkaliska je pomerne dobre zalesnený a aj zatrávnený (obr. 75). Miestami však (odhadom cca 30 % plochy) nedochádza k rastu trávy a stromov a na povrchu je len vysušený kal. Povrchová, presušovaná vrstva vrátane rekultivačnej vrstvy je slabo kyslá až neutrálna (tab. 34). Z priebežných uvedených, ale aj ďalších meraní tiež vyplynulo, že na vzdušnom obvode odkaliska je proces oxidácie intenzívnejší, čo dokumentujú acidifikované vrstvy v hĺbke 50 až 100 cm (obvykle len niekoľko cm hrubú), ale aj občasné výtoky alebo priesaky acidifikovanej vody v hrádzi odkaliska. Môžeme však predpokladať, že v dôsledku pomalého prenikania vzdušného kyslíka prostredníctvom difúzie do uľahnutého kalu sa postup „oxidačnej zóny“ do hĺbky spomalí alebo až zastaví. Z merania vodivosti z pôdnych výluhov môžeme zhrnúť, že v povrchovej vrstve sú veľké rozdiely v hodnotách vodivosti, ktoré indikujú rozdielny obsah solí, alebo rozdielnu mieru nasýtenia vodou, presušovania a vylúhovania.



Obr. 75: Pohľad na od kalisko zo satelitu s lokalizáciou vzoriek – sond z roku 2007. Stav vegetácie v roku 2007 (fotografia vložená cez okraj schémy)

Z hľadiska úspešnosti rekultivácie sa prvé kritické obdobie súvisiace s povrchovou oxidáciou sulfidov v kale a okysľovaním rekultivačnej vrstvy už zrejme prekonalo, čo signalizuje rast pH a pokles zasolenia povrchovej časti, ako aj rozvíjajúca sa vegetácia. Vzhľadom na malú hrúbku rekultivačnej vrstvy/pôdy je teraz dôležité ale zároveň otázne, či korene rastúcich stromov budú schopné prenikať do hĺbky a zakoreniť a odolávať poveternostným podmienkam. Z mnohých odkalísk je známe, že korene sa rozťahujú skôr do šírky a do kalu bez živín neprenikajú (Lintnerová, Majerčík 2005, Lintnerová 2002). Vylúhovanie oxidačných produktov z povrchovej vrstvy môže posilniť rast tráv a bylín, čo je rozhodujúce pre rozvoj „pôdotvorného“ procesu.

6.2.4. Celkový a nereziduálny obsah prvkov

V tab. 35 sú uvedené výsledky analýzy pôd po celkovom rozklade. Ako už bolo uvedené, študovaný staropaleozoický región predstavuje geochemicky pomerne monotónne horninové prostredie (muskoviticko-chloritické fylity/bridlice) obohatené o sulfidickú, najmä pyritovú mineralizáciu (Vozárová, Ivanička 1993). To sa odrazilo aj na pôvodnom zložení pôd, ktoré sa vyznačujú pomerne vysokými obsahmi Fe, Mn, ale aj sledovaných rizikových prvkov v oblasti – najmä As, Cu, ale aj Pb (Čurlík, Šefčík 1999). Na základe obsahu prvkov v horninách boli sledované aj obsahy Se a Cd (tab. 34). V pôdach sa ich obsahy pohybovali pod detekčný limit ($<2 \text{ mg.kg}^{-1}$ respektíve $<0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$), čo však potenciálne nevylučuje určité Se riziko v pôdach

(tab.34). Celkovej obsahy siry indikujú prítomnosť sulfidov (pyritu) v pôdach/zeminách, aj keď údaj pravdepodobne zahrňuje aj sulfátovú síru (tab. 35).

Tab. 35. Obsah prvkov v pôdach a zeminách z 2002 a 2004 po celkovom rozklade (total). Výsledky sú porovnané s limitnými hodnotami (mg.kg^{-1}) v zeminách. Rozhodnutie MP SR a MŽP SR 1617/97 min. 199. A-limitné hodnoty pre pôdy Čurlík, Šefčík (1999), A1 - výluh v 2M HNO₃. B a C limit pre pôdy a zeminy je pre uvedené prvky rovnaký

Vzorky lokalizácia	hĺbka -cm	Fe %	S tot. %	Mn	Cu	Pb	Zn	Sn	As	Co	Cr	Cd	Se
		mg.kg-1											
brek potoka	SM1P/5-15	5,06	0,05	1190	234	80	194	4	64	18	47	< 0.3	< 1
	SM4P/5-15	7,96	0,61	590	376	736	187	23	315	11	44	< 0.3	< 1
	SM6P/5-15	8,13	0,11	850	436	181	235	10	304	15	41	< 0.3	< 1
	SM7P/5-15	6,57	0,11	440	448	172	170	11	180	11	46	< 0.3	< 1
	SM8P/5-15	8,27	0,2	740	698	117	202	15	107	15	41	< 0.3	< 1
okolie SM7	SM7L/5-15	6,16	0,05	1550	1435	267	372	13	92	28	65	< 0.3	< 1
	SM7L/20-30	5,19		1390	961	127	233	7	49	21	63	< 0.3	< 1
	SM7N/5-15	5,67	0,06	930	310	107	213	19	82	19	69	< 0.3	< 1
	SM7N/15-25	9,83	0,17	830	605	190	330	30	136	21	71	< 0.3	< 1
	SM7N/30-40	8,57	0,24	1070	537	145	288	23	122	30	73	< 0.3	< 1
	SM7N/40-50	8,69	0,27	1100	609	154	280	26	127	27	70	< 0.3	< 1
dvor	SM7N/50-60	7,27	0,31	630	686	147	305	25	125	23	82	< 0.3	< 1
	DRP-4/20-30	12,66	0,95	730	1558	767	315	51	1310	8	101	< 0.3	< 5
	DRP-5/0-15	10,19	0,83	460	261	383	105	29	772	8	94	< 0.3	< 5
SM5-SM6	DRP-5/15-25	8,98	0,79	40	222	128	89	17	406	10	91	< 0.3	< 5
	PPC3/5-10	10,06	0,13	714	145	39	114	15	140	7	63	< 0.3	< 1
<i>zemina</i>	<i>A</i>				70	70	150	20	20	25	130	0,4	0,8*
	<i>B</i>		20		100	150	500	100	50	50	250	5	5
	<i>C</i>		200		500	600	3000	500	100	300	800	20	20
<i>pôda</i>	<i>A (A1)</i>				85	140					130	0,8	
			2		36 (20)	(30)	(40)	20	29	20	(10)	(0,3)	0,8

Obsah hlavných rizikových prvkov Cu, As, Zn a Pb je podľa očakávania dosť vysoký a presahuje limitné hodnoty pre zeminy (tab. 34), ako aj priemerné obsahy pre pôdy (Šefčík, Čurlík 1999, tab. 35). Študovaná oblasť je jedna z troch regiónov s najvyššími As obsahmi v pôdach SR (58 až 732 mg/kg). Aj obsahy Fe a Mn sú nadpriemerné, obsahy Sn, Co a Cr sú priemerné. Celkové analýzy dokumentujú, že v pôdach vyvinutých na mineralizovanom substráte musíme počítať s vyššími lokálnymi obsahmi toxických prvkov, osobitne v kombinácii s kyslou pôdnou reakciou. Hlavnými polutantmi sú Cu, As, S a vysoká acidita čo sa odráža aj na mobilizácii Al, ako to dokumentujeme hodnotami vymeniteľného Al (1M KCl- tab. 33).

V tab. 37, môžeme porovnať celkový a nereziiduálny obsah sledovaných prvkov v pôdach nivy potoka, ktoré považujeme za prirodzene vyvinuté pôdy, ku ktorým sme priradili vzorky

zeminy z dvora. Nereziduálny obsah je vysoký, a takmer vždy presahuje 10 % celkového a u prvkov Cu, Mn a Zn aj 50 % celkového obsahu, okrem As. Takéto ohraňenie sme už použili pri hodnotení riečnych sedimentov pre potenciálne toxické prvky (RAC, Risk Assessment Code, podľa Jain 2004). Táto klasifikácia sa vzťahuje na vymeniteľnú a karbonátovú frakciu („labilné frakcie“) BCR sekvenčného postupu, preto ho spomínáme len informatívne.

Tab. 36. Priemerné obsahy prvkov v pôdach SR v A a C horizontoch pôd, Geochemický Atlas SR. Pôdy.

Prvok (mg.kg ⁻¹)	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Sn	As	Co	Cr	Se	Cd
A horizont	26400	620	17	20	55	5	6,6	9	85	0,3	0,1
C horizont	30200	680	17	14	61	4	7,2	10	87	0,1	0,3

Sutherland (2002) používa na hodnotenie dva koeficienty. Na výpočet kontrastu (**K**), ako pomeru nereziduálneho obsahu k celkovému obsahu prvku v typickej pôde danej oblasti sme použili hodnotu, ktorú sme získali ako priemer z 5 vzoriek sondy SM7N (tab. 37). Ak je **K** vyšší ako jedna, indikuje proces antropogénneho obohatenia, resp. k takémuto obohateniu nemôže dochádzať prirodzeným spôsobom (Sutherland 2002). Hoci tento parameter nebol v pôvodnej práci testovaný na ložiskové územia, zdá sa že celkom dobre „funguje“. Hodnoty pomerov pre Fe, Mn, Cu a Zn sú relatívne nízke a indikujú, že hoci nereziduálny podiel je vysoký, aj v prostredí geochemicky anomálnom (ložiskovom) sú obsahy vysoké a nemôžeme ich brať ako antropogénne znečistenie. **K**-vyššie ako 1 sú hodnoty v pôde SM7L, ktoré sú tesne pri potoku, a kde pravdepodobne dochádza, alebo dochádzalo, k prínosu a uloženiu kovov (z banskej činnosti) pretkajúcou vodou. Zároveň sa ukazuje, že v dôsledku zvýšenej acidity substrátu v regióne, sú pôdy najskôr vylúhované a potom sú niektoré prvky (Mn, Fe, Zn) znovu do prostredia dopĺňované kontaminovanou vodou z potoka (počas ťažby ložiska v minulosti). Tieto prvky sa akumulujú v pôdach ďalej od bane, v spodnej časti nivy/ toku, kde je pH vyššie. Najnižšia **K** hodnota patrí As v nivných pôdach ale aj v pôdach hald. jednak nereziduálny obsah je nízky (často pod 1 = celkového obsahu As) a preto ani **K** nemôže byť vyššia. Údaje ukazujú, že prevažná časť As je viazaná stabilne v primárnych mineráloch a As nie je z hľadiska antropogénneho znečistenia významný.

Ak namiesto hodnoty typickej pre pôdy zo študovaného územia, dáme do pomeru priemerné hodnoty prvkov prevzaté z Geochemického atlasu pôd SR (tab. 36) z vypočítaných CER hodnôt získame obraz o relatívnom obohatení alebo kontaminácii pôd (tab. 37). Pre tento súbor

pôd (tab. 36) hodnoty CER pre Fe (od 0,4 do 1,6), Mn (od 0,1 do 1,5) a As (od 0,1 do 1,5) nepresahujú hodnotu 2, indikujú len mierne, alebo žiadne antropogénne znečistenie. V časti vzoriek CER hodnoty pre Zn presahujú 2 (od 0,3 do 3,4) a indikujú mierne znečistenie v pôdach v značnej vzdialenosti od bane. Naopak mierne až silné znečistenie v celom povodí potoka Smolník Cu môžeme doložiť hodnotami CER od 3 do 91. Sutherland (2002) do súboru testovaných prvkov As nezaradil, podobne ako As nie je často zaraďovaný do iných sekvenčných postupov, ktoré sa obvykle zameriavajú na frakcionáciu ťažkým kovom a predpokladá sa, že kovy sú prítomné ako kation. Problémom

Tab. 37. Celkový, nereziduálny obsah sledovaných prvkov v testovacom súbore nivných pôd a výpočet kontrastu ako pomer nereziduálneho obsahu a typickej hodnoty pre Smolník.

Vzorka	Fe			Mn			Cu			Zn			As		
	(%)			(mg.kg ⁻¹)			(mg.kg ⁻¹)			(mg.kg ⁻¹)			(mg.kg ⁻¹)		
	total	HCl	K	total	HCl	K	total	HCl	K	total	HCl	K	total	HCl	K
breh potoka															
SM1 5-15	5,06	1,21	0,15	1190	580	0,63	234	170	0,31	194	106	0,37	64	1,66	0,01
SM4 5-15	7,96	1,68	0,21	590	248	0,27	376	183	0,33	187	53	0,18	315	10,4	0,08
SM6 5-15	8,13	1,36	0,17	850	316	0,34	436	191	0,35	235	113	0,39	304	0,82	0,01
SM7 5-15	6,57	2,24	0,28	440	358	0,39	448	213	0,38	170	147	0,51	180	1,58	0,01
SM8 5-15	8,27	3,54	0,44	740	293	0,32	698	443	0,61	202	97	0,34	107	2,03	0,02
bod SM7															
SM7L/5-15	6,16	2,01	0,25	1550	1025	1,12	1435	875	1,59	372	199	0,7	92	3,71	0,03
SM7L/20-30	5,19	1,06	0,13	1390	84	0,09	961	650	1,18	233	104	0,37	49	1,17	0,01
SM7N/5-15	5,67	1,4	0,17	930	510	0,55	310	175	0,32	213	115	0,39	82	2,13	0,03
SM7N/15-25	9,83	4,82	0,6	830	401	0,45	605	290	0,53	330	167	0,59	136	2,06	0,02
SM7N/30-40	8,57	3,45	0,43	1070	590	0,64	537	171	0,31	288	155	0,54	122	1,76	0,01
SM7N/40-50	8,69	3,22	0,4	1100	550	0,6	609	223	0,41	280	145	0,51	127	2,18	0,02
SM7N/50-60	7,27	2,29	0,28	630	188	0,2	686	358	0,52	305	150	0,53	125	2,39	0,02
dvor															
DRP-4/20-30	12,66	2,92	0,36	730	54	0,09	1558	167	0,3	315	28	0,09	1310	6,19	0,05
DRP-5/0-15	10,19	2,38	0,29	460	68	0,07	261	56	0,1	105	19	0,06	772	1,26	0,01
DRP-5/15-25	8,98	2,34	0,29	40	64	0,07	222	63	0,11	89	18	0,06	406	0,95	0
Typický obsah	8 %			912			549			238			118		
Slovenský priemer	3 %			650			17			58			7		

„sekvenčnej“ analýzy As v pôdach alebo hodnotenia potenciálnej mobilizovateľnosti As v prírodných a antropogénnych pôdach, sa preto budeme zaoberať neskôr osobitne.

V tab.38. môžeme porovnať jednotlivé hodnoty CER pre vzorky pôd z rokov 2006 a 2007, ktoré boli brané z nivy potoka, starých z hald dvora závodu a rekultivovanej plochy (obr. 53,

73). Najväčšie hodnoty pomeru nad 20 alebo až nad 40 boli vypočítané znovu pre Cu. Zvýšené, v rozsahu 2-5 sú aj pomery pre Fe a Al, menej pre Zn. Osobitne vzorky z rekultivovanej plochy (pyrit) a z okolia starých hald sú vysoké a indikujú výraznú (antropogénnu) kontamináciu. Ak zväžíme aj iné vlastnosti pre jednotlivé vzorky, môžeme pomocou CER odlišiť prirodzenú geochemickú anomáliu vyplývajúcu z geologickej - ložiskovej situácie, od znečistenia antropogénneho. Na druhej strane, v starých haldách sa antropogénne a zvetrávacie procesy nedajú úplne presne odlišiť. Zásadne je teda možné tento pomer (CER) použiť ako vhodný parameter pre sledovanie obohatenia prostredia prvkami v dôsledku priemyselného znečistenia intenzívnym zvetrávaním hald alebo mobilizáciou vodou. Je vhodný najmä pri hodnotení väčších homogénnych súborov, kde je možné použiť priemerné geochemické hodnoty alebo priemerné hodnoty pre pôdy.

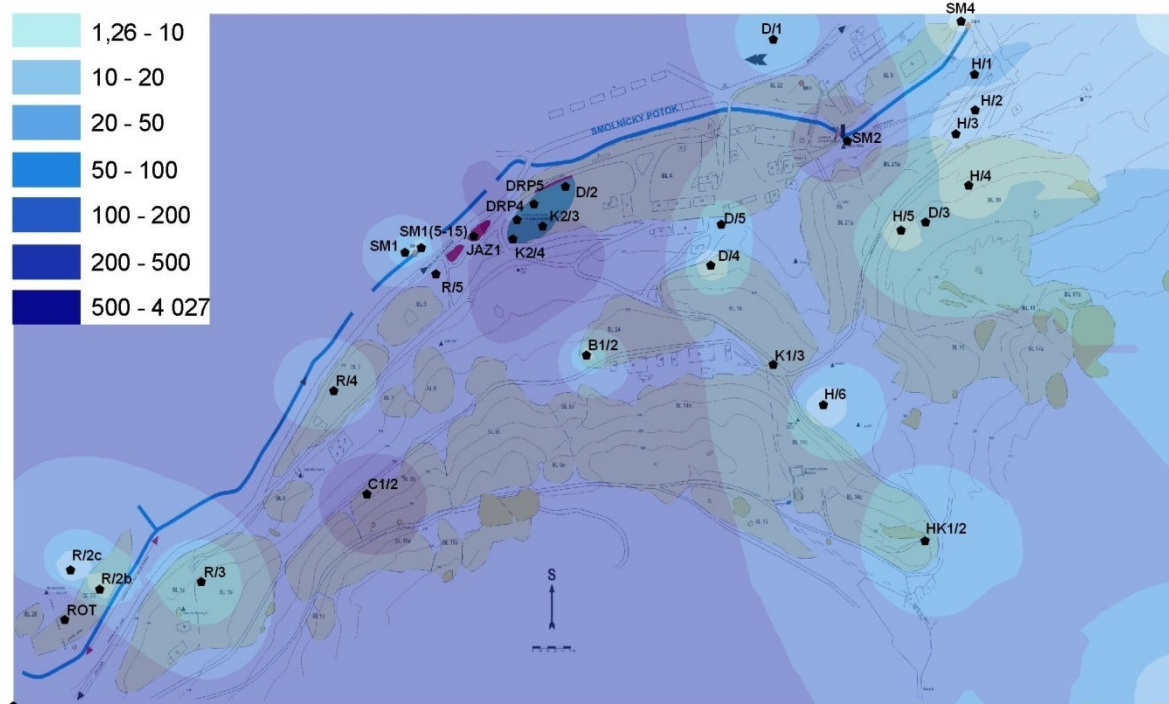
Tab. 38. Porovnanie CER hodnôt pre jednotlivé prvky v súboroch pôd z rokov 2006 a 2007 (Feriančíková 2008, Tóth 2009)

Vzorky 2006	CER – koncentračný pomer					Vzorky 2007	CER - koncentračný pomer				
	Fe	Mn	Zn	Cu	Al		Fe	Mn	Zn	Cu	Al
niva						HaldyRot.					
SM1	1,4	1,2	2,5	25	2	1/3/2007	2	0	0,3	6,4	0,2
SM2 karitas	3,5	0,7	2	34	1,8	1/4/2007	1,2	0,2	0,6	23,3	1,7
SM71/2	1,8	1	4	47	2	1/5/07	0,3	0,1	2,8	82,8	2
SM7 2/2	0,9	0,8	1,3	15	1,7	Dvor 2/1/07	0,4	0,2	0,7	11,9	0,6
SM7 5/6	1,8	0,8	2	22	1,5	2/2/07	0,3	0,6	0,7	1,4	0,7
haldy jazierko	0,8	0,2	2,9	377	3,4	2/3/07	1,6	0	0,5	12,2	0,4
K1-3	0,9	0,5	1,3	115	2,4	2/4/07	1,4	0,3	2,3	247,7	0,8
CK1-2	2	1,7	0,7	18	1,3	2/5/07	0,2	0,4	0,9	2,2	1,8
C1-2	3,3	0,5	1,9	37	3	Haldy 3/1/07	0,5	0,7	0,7	8,7	0,7
B1-2	2,5	0,3	1	22	2	3/2/07	0,6	1,1	0,6	15,1	0,7
Rottenberg	4,6	0,3	1,5	40	2	3/3/07	1	1,1	2,1	41,7	0,8
dvor						3/4/07	1,3	0,1	0,6	22,2	0,7
pyrit K2/3	2,3	0,2	0,8	17	1	3/5/07	2,3	0	0,4	29,3	0,3
pyrit K2/4	1,2	0,4	1,3	3,2	1,7	3/6/07	0,9	0,1	0,9	79,9	1
2007						odkalisko					
1/2c/07	1,5	0,2	1,2	35,9	1,4	Odkal 4/1	1,5	3	0,8	11,7	0,4
1/2b/07	1,3	0,2	0,7	26,6	0,6	Odkal 4/2	1,3	3,1	0,6	11,5	0,4

Pre ložiskové územie je objektívnejšie alebo správnejšie počítať obidve hodnoty, ktoré spoločne dobre vystihujú mieru obohatenia, zohľadňujú osobitosti územia a indikujú potenciál územia z hľadiska prirodzenej mediácie alebo rekultivačných opatrení.

Najväčšiu mieru kontaminácie pôd spôsobuje Cu, čo sme znázornili aj do schémy plošnej distribúcie nereziduálneho obsahu Cu (obr. 75). Med' sa nachádza v pôdach v extrahovateľnej

alebo labilnej forme. Obdobne to bolo indikované aj v riečnych sedimentoch, vo vode a vo vodných suspenziách.



Obr. 76. Distribúcia nereziduálneho (labilného) obsahu Cu v pôdach v $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a zeminách v okolí opusteného ložiska Smolník (Tóth 2009).

6.2.5. Hodnotenie obsahu As v pôdach a aplikácia na banské znečistenia

Prítomnosť prvkov v primárnych mineráloch v substráte/hornine (odpade) je prvým faktorom, ktorý riadi aj podiel labilných foriem prvku v pôdach, ktoré sa v nich vytvorili. Ďalším faktorom v kontaminovaných (banských) pôdach je tvorba nových (autigénnych) fáz, ktoré sa tvoria priebežne a aj často veľmi rýchlo. Odoberajú prvky z pôdných roztokov, ale ktoré môžu v pôdach zotrvať alebo sa akumulovať dlhú dobu. Zároveň sa môžu meniť, v spoluúčasti pôdných roztokov, organickej hmoty, mikrobiálnej činnosti a iných zložiek. Tieto môžu znižovať ale aj zvyšovať ich „labilitu“ - teda potenciálnu mobilizovateľnosť, alebo bioprístupnosť.

Potenciálna bioprístupnosť prvkov sa obvykle určuje sekvenčným postupom, ktorá je štandardizovaná ako BCR – trojkoroková analýza. Všetky tieto metodiky sú založené na tom, že ťažké kovy alebo stopové prvky sa nachádzajú v prostredí ako katióny. Aplikácia metodík na polokovy, akým je aj As, ktorý sa v pôde nachádza prevažne v aniónovej forme nie sú

zatiaľ upresnené. Napriek tomu bola BCR (pôvodná Tesiérová schéma) aplikovaná na analýzu As, napr. na kontaminované a suspendované materiály banských vôd, alebo ako sme prezentovali my, pri analýze riečnych sedimentov z potoka Smolník (Jain 2004, Lum, Edgae 1983, Heerreweghe et al. 2003, Šottník et al. 2003, Lintnerová et al. 2006 a iní). Niektorí autori začali využívať aj iné postupy na určenie bioprístupných a iných frakcií As v pôdach, ktoré sa odvodili od sekvenčnej analýzy fosforu (tzv. P-protokol), pretože As má (v pôdach) podobné chemické vlastnosti ako P. Obidva prvky tvoria anióny s kyslíkom v oxidačnom stave (V+), hoci As je v pôde zastúpený v omnoho menšom množstve ako organicky viazaný P a je menej potrebný pre vývoj a výživu rastlín ako P. Chemizmus As je v pôdach omnoho variabilnejší v porovnaní s P, pretože As je stabilný v omnoho väčšom rozsahu Eh a pH podmienok. Je potrebné vziať do úvahy, že As môže omnoho ľahšie tvoriť zlúčeniny s S a C, v porovnaní s fosforom (O'Neill 1995, Heerreweghe et al. 2003).

Metodiku na sekvenčnú analýzu fosforu v pôdach vypracoval Chang, Jackson (1957) (in Heerreweghe et al. 2003), ktorá bola neskôr mnohokrát modifikovaná. Päť a viac kroková metodika pozostáva z NH_4Cl extrakcie - získava sa nestabilná, vodorozpustná zložka P, z NH_4F extrakcie - získava sa extrahovateľná zložka P, z NaOH extrakcie - rozpúšťajú sa Fe-P väzby a získava sa extrahovateľná časť, z DCB (ditiocitran-citrát-bikarbonátové) - rozpúšťa sa P uzatvorený v iných zlúčeninách a z koncentrovaných HCl alebo H_2SO_4 extrakcie- rozpúšťajú sa Ca-P väzby.

V rôznych prácach sa použila obdoba P-protokolu a to aj pri stanovovaní jednotlivých foriem As v pôdach. Najskôr boli postupy používané len na základe teoretickej chemickej rozpustnosti zlúčenín As, neskôr boli postupy prehodnotené z hľadiska ich použitia pre kontaminované pôdy. Sekvenčná analýza sa tak zamerala na získanie (aniónových) As frakcií v poradí: NH_4Cl extrahovateľný As, (ľahko výmenný) As, NaOH extrahovateľný As, redukovateľný (DCB) As a reziduálny podiel As. Ukázalo sa, že najväčší podiel As je extrahovateľný z pôd hydroxidom sodným, a potom ostatnými činidlami v poradí :

$\text{NaOH} \gg \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{HCl}) > \text{NH}_4\text{F} > \text{NH}_4\text{Cl}$ (Heerreweghe et al., 2003). Postupne boli získavané ďalšie poznatky o extrakcii As z rôznych kontaminovaných pôd a minerálov. Napríklad Jackson, Miller (2000) určili, že najviac As (III) sa extrahuje z goethitu a amorfných Fe hydroxyoxidov a najviac As (V) sa extrahuje $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ fosforečnanom pri nízkom pH. Čerstvo „vyzrážaný“ As (III) v pôde sa najľahšie extrahuje NH_4Cl , pretože sa obvykle nachádza v ľahko výmenných pozíciách, zatiaľ čo As (V) je pevnejšie viazaný a uvoľní ho NH_4F a NaOH extrakcia (Onken, Adriano 1997, Heerreweghe et al. 2003). Pri sekvenčných

analýzach As sa často vychádza z postupu Manful (1992) (tab. 39) ktorý sme použili aj my. Tento postup sme sa rozhodli overiť na základe výsledkov, ktoré sú opísané v práci Heerreweghe et al. (2003) a tiež výsledkoch z predchádzajúcich extrakcií nereziduálneho obsah As. Viac menej sme zastali pri probléme, že pri použití metodiky podľa Sutherland (2002) a výpočtu K a CER parametrov na hodnotenie rizika, As bude hodnotený ako nemobilný = nerizikový (podobne ako pri BCR sekvenčnej analýze riečnych sedimentov). Avšak pri hodnotení z celkovej analýzy ,musí byť As hodnotený ako rizikový - mimoriadne nepriaznivý stav (Šefčík, Čurlík 1999).

Tab. 39. Postup sekvenčnej extrakcie fosforu podľa Manful (1992)

Frakcia	Chemické látky na extrakciu/rozpúšťanie	Podmienky extrakcie	Označenie frakcie
1.	30 ml 1M NH ₄ Cl	2 hodiny, miešanie	Ľahko rozpustné As
2.	30 ml 0,5 M NH ₄ F (pH 8,2)	15 hodín, miešanie	NH ₄ F – extrahovateľné As
3	30 ml 0,1 M NaOH	17 hodín	NaOH –extrahov. As
4	30 ml 0,5 M citrátu sodného, 2,5 ml 1 M NaHCO ₃ , 0,5 g Na ₂ S ₂ O ₄ . 2H ₂ O	15 minút zahrievať pri 85 °C	Redukovateľné As
5.	30 ml 0,25 M H ₂ SO ₄	12 hodín miešanie	As rozpustné v kyseline
6.	4 ml konc. HCl, 2ml konc. HNO ₃ , a 2ml konc. HF.	pomalé zahrievanie skoro do sucha a pridávanie kyselín	Reziduálne As

V našom postupe sme vybrali extrakciu ľahko rozpustného As extrahovateľného v NH₄Cl a extrakciu v NaOH, ktorý extrahuje a tvorí najväčší podiel extrahovateľného As. Alkalické vylúhovanie by malo uvoľniť aj As viazaný na čerstvé Fe-oxidové povrchy (Manful 1992, Heerreweghe et al. 2003). Vybrali sme testovací súbor 11-tich vzoriek s celkovou chemickou analýzou ale aj s analýzou nereziduálneho obsahu As (tab. 40). Vzhľadom na relatívne nevýrazné množstvá As vo výluhu v porovnaní s celkovými, sme sa rozhodli overiť lúhovanie v 0,5 M HCl za teploty (70 °C). Mali sme overené z analýzy okrov, že 1M HCl za teploty (70-75 °C) spoľahlivo cez noc (16 hodín) rozpustí čerstvé okrové zrazeniny (Lintnerová et al.1999, Kubová 2000, Bacon, Davidson 2008). Z týchto fáz by mal byť uvoľnený najmä oxyanión As (V) použitým NaOH (desorpcia v silno alkalickom prostredí, Dzombak, Morel 1990).

V tab. 40. sú dve vzorky z odkaliska s nízkym obsahom As v povrchovej/rekultivačnej vrstve pôdy z okolia zdrojov acidifikovaných výtokov a tvorbou okrových zrazenín s vysokým obsahom As a pôdy z dvora závodu z rekultivovanej a nerekultivovanej časti. Chlorid amónny NH_4Cl uvoľňuje minimálne množstvo As, ktoré však môže byť vylúhované do vody. Obsah extrahovaný NaOH je vysoký, osobitne vo vzorkách s extrémne vysokým obsahom celkového As, ale je aj nepomerne vyšší ako sme získali extrakciou v 0,5 M HCl za studena, resp. pri normálnej laboratórnej teplote.

Tab. 40. Výsledky NaOH a NH_4Cl extrakcie a porovnanie ich obsahu s nereziduálnym a celkovým obsahom As vo vzorkách pôd.

Vzorky	Výluh As (mg.kg^{-1})			total As (mg.kg^{-1})
	NH_4Cl	NaOH	HCl_{stud}	
SM/OD/06	0,06	10	1,25	139
SM/OD/07	0,06	7,3	2,39	86
SM5/06	0,11	46	22,75	96
SM2/06	0,15	256	9,75	569
ROT/06	0,17	1066	12,15	1745
DRP4/20-30	0,06	489	6,19	1310
DRP5/0-15	0,06	339	1,26	772
DRP5/15-25	0,06	181	0,95	406
PPC2/20-35	0,06	12	5,85	220
PPC2/pod 50	0,08	0	2,96	118

V tabuľkách 41 a 42 sú uvedené výsledky studeného a teplého lúhovania 0,5 M HCl a ich porovnanie, z ktorého vyplýva, že lúhovanie za tepla zvyšuje hodnoty As, a potom sa aj zväčšuje riziko, alebo potenciál mobilizácie vo vzorkách najmä s vysokými celkovými hodnotami As v pôdach. Ako už bolo komentované, hoci môže ísť o prirodzené zvetrávanie hald (napr. starých, historických) je nesporné, že v banskom regióne boli haldy vytvorené ťažbou a mali by sa dať klasifikovať ako antropogénne znečistenie.

V rekultivačných vrstvách odkaliska je nárast menej razantný (tab. 41, 42), ale pomocou CER hodnoty správne indikuje environmentálne riziko, ak správnosť posudzujeme podľa poznatkov o vylúhovaní As vodou a tvorbou zrazenín bohatých na As v drenážach z odkaliska.

Vzorky nereziduálneho obsahu As (za tepla) sú znázornené na mape (obr. 77). Znovu ide len o menší súbor údajov (30) a miesto odberu vzoriek (nepravidelné) vzorkovanie výrazne ovplyvňuje zobrazenie aj pri modernom spracovaní a úprave vstupných dát.

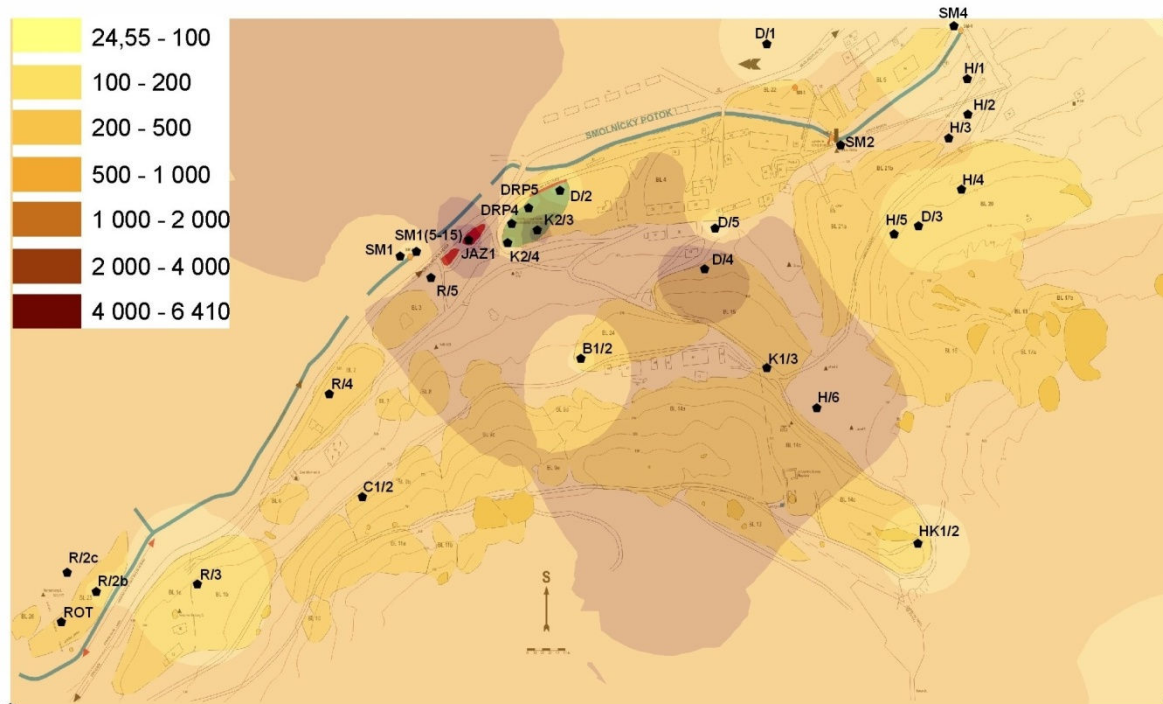
Tab. 41. Výsledky lúhovania As studenou (normálna laboratórna teplota) HCl a jeho klasifikácia (Sutherland 2002, Tóth 2009)

vzorky	As total (mg.kg ⁻¹)	As HCl _{stud.} (mg.kg ⁻¹)	As HCl _{stud} (%)	K	CER	Znečistenie
SM/OD/06	139	12,5	9	0,09	1,7	Žiadne alebo minimálne
SM/OD/07	86	6,95	8	0,08	1	Žiadne až minimálne
SM5/06	96	22,75	24	0,24	3,1	Mierne znečistenie
SM2/06	569	9,75	1,7	0,02	1,3	Žiadne alebo minimálne
ROT/06	1745	12,15	0,7	0,01	1,7	Žiadne alebo minimálne
DRP4/20-30	1310	6,19	0,5	0	0,9	Žiadne alebo minimálne
DRP5/0-15	772	1,26	0,2	0	0,2	Žiadne alebo minimálne
DRP5/15-25	406	0,95	0,2	0	0,1	Žiadne alebo minimálne
PPC2/20-35	220	11,5	5	0,05	1,6	Žiadne alebo minimálne
PPC2/pod 50	118	12,35	10	0,1	1,7	Žiadne alebo minimálne

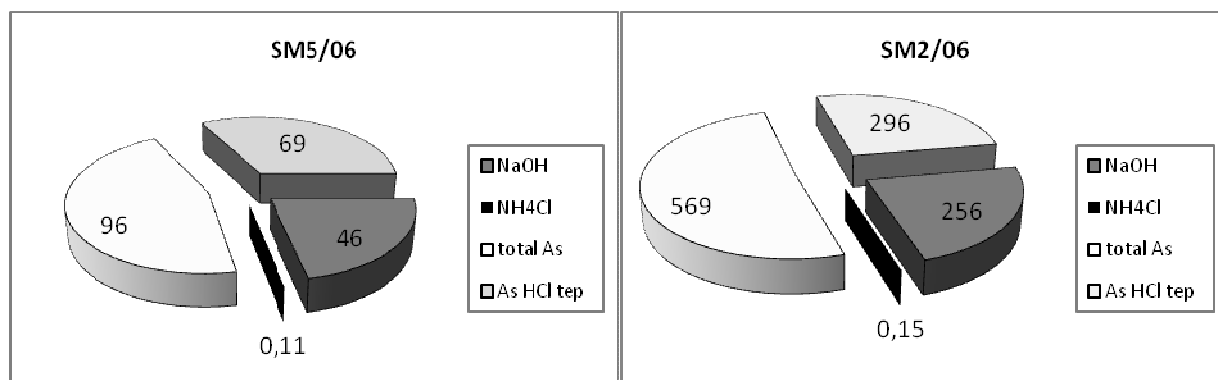
Tab. 42. Výsledky lúhovania rovnakých vzoriek ako v tab. 40. 0,5 M HCl za tepla a zhodnotenie výsledkov (Sutherland 2002, Tóth 2009)

vzorky	As total (mg.kg ⁻¹)	As HCl _{tep} (mg.kg ⁻¹)	As HCl _{tep} (%)	K	CER	Znečistenie -CER
SM/OD/06	139	15	11	0,11	2	Mierne
SM/OD/07	86	24	28	0,28	3	Mierne
SM5/06	96	69	72	0,72	9	Silné
SM2/06	569	296	52	0,52	41	Extrémne silné
ROT/06	1745	750	43	0,43	104	Extrémne silné
DRP4/20-30	1310	1436	109	1,1	199	Extrémne silné
DRP5/0-15	772	327	42	0,42	45	Extrémne silné
DRP5/15-25	406	242	59	0,6	34	Veľmi silné
PPC2/20-35	220	58	27	0,27	8	Silné
PPC2/pod 50	118	30	25	0,25	4	Mierne

Z grafického znázornenia môžeme porovnať jednotlivé podiely As získané extrakciou HCl a NaOH a celkového obsahu As vo vzorkách (obr. 78 až 81). V grafoch je uvedený podiel získaný teplou HCl. Vzorky sú zoskupené a porovnávané podľa celkového obsahu As a poznatkov o prítomnosti novoutvorených minerálnych fáz, hydroxidov Fe, ktoré v tomto prostredí zohrávajú dominantnú úlohu v mobilizácii alebo retardácii arzénu.



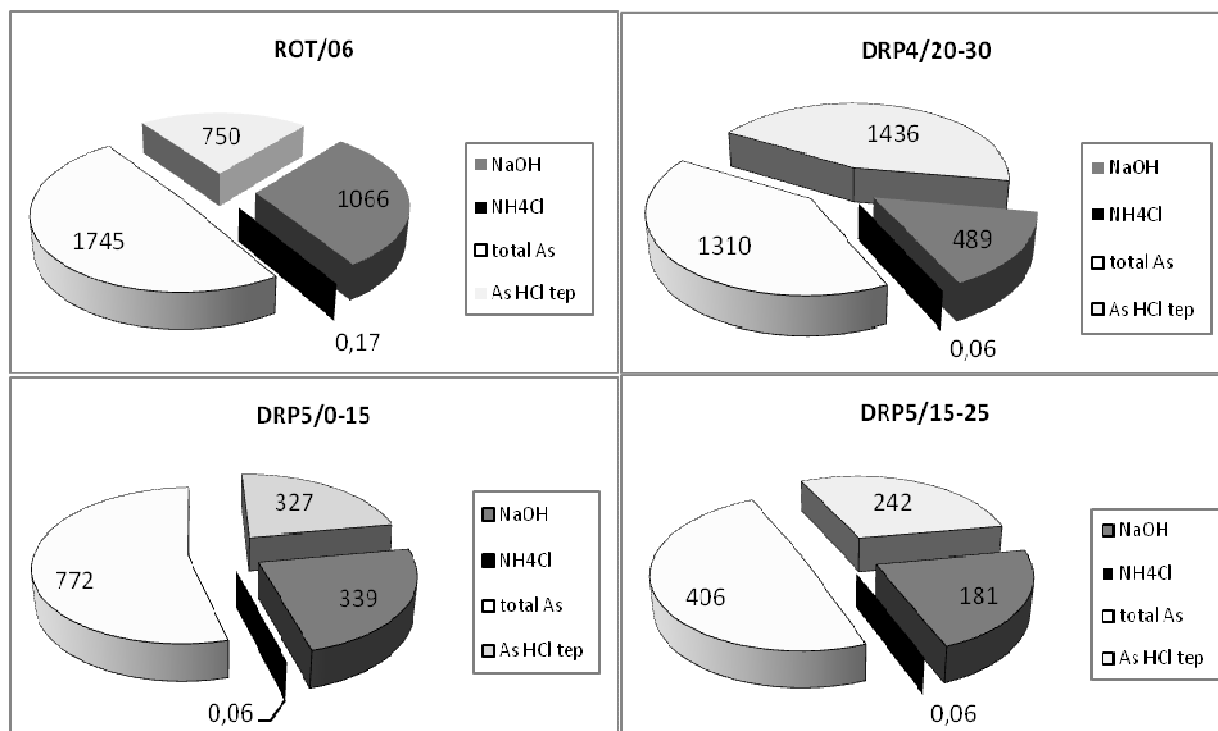
Obr. 77. Zobrazenie distribúcie labilného As (mg.kg^{-1}) z dostupného súboru analýz (extrakcia As 0,5 HCl za tepla, Tóth 2009)



Obr. 78. Distribúcia rôznych frakcií As vo vzorkách z brehu potoka s rozdielne vysokým celkovým obsahom As

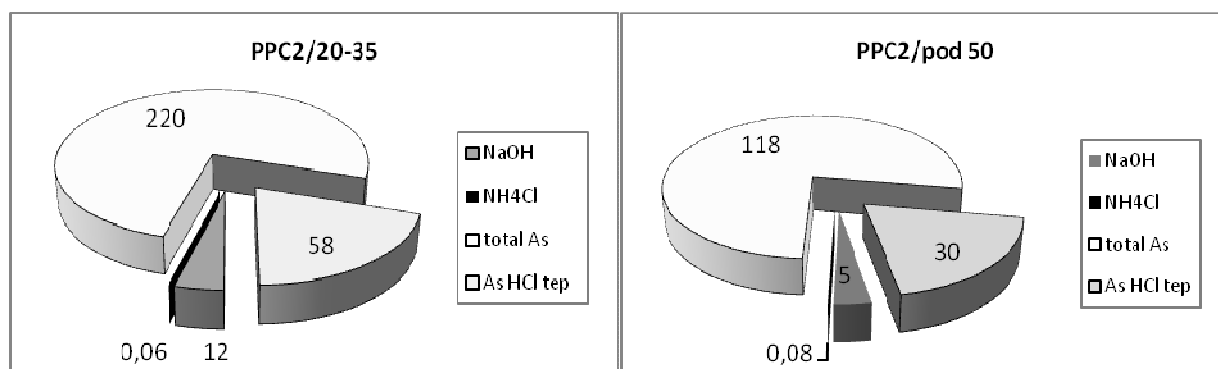
Vidíme, že HCl a NaOH extrahovateľné frakcie As z pôdy (obr. 78), ktoré obsahujú vysoký podiel oxyhydroxidov Fe, sú porovnateľne veľké vzhľadom k celkovému obsahu As, hoci celkový obsah As je dosť rozdielny.

Vo vzorkách s vysokým (nad 1000 mg.kg^{-1}) celkovým obsahom As (obr. 79) je pre extrakciu rozhodujúca dobrá rozpustnosť Fe^{3+} v kyslom prostredí alebo desorpcia oxyaniónov As (V) z okrov v alkalickom prostredí. Svoju úlohu môže zohrávať aj prítomnosť lepšie vykryštalizovaných Fe-minerálov, najmä goethitu vo vzorke z okolia bývalej šachty Rothember (ROT) alebo z nerekulťovanej plochy z dvora závodu (DRP 4, 5).



Obr. 79. Porovnanie podielov frakcií As zo 4 vzoriek pôd s vysokým obsahom As

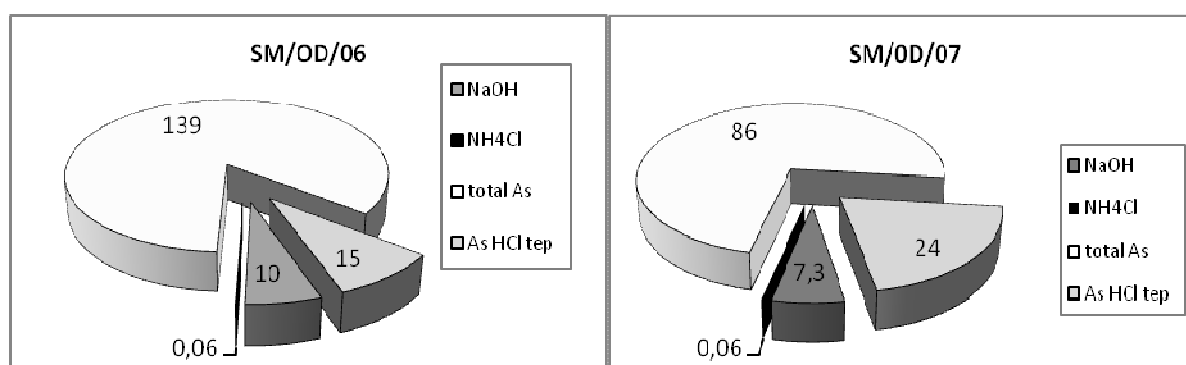
Ďalej sme porovnali vzorky so stredným až nízkym obsahom As. Prvá dvojica vzorky PPC je z povrchu rozhrnutej haldy pri ceste, kde je obsah As vyšší pri povrchu a smerom do hĺbky klesá (obr. 80). Rozdiely sa prejavili v poklese NaOH – extrahovateľnom podiele As a v relatívne veľkom podiele HCl- extrahovateľnom. Ide nepochybne o hrubozrnný a veľmi nehomogénny materiál s rôznou priepustnosťou a nasýtením pôdy/substrátu vodou. Inak tento príklad môže ukazovať, že materiály ležiace nad sebou spolu asi súvisia, teda sú typické pre územie s „nedávno“ premiestňovanými banskými haldami.



Obr. 80. Vzorky z povrchu rozhrnutých hald s veľkou variabilitou počiatočného obsahu As sa výrazne líšia aj veľkosťou As v NaOH a HCl frakciách

Poslednou dvojicou sú vzorky z povrchu odkaliska (obr. 81), kde je homogenita materiálu veľmi dobrá, čo však ovplyvňuje priepustnosť pôd, oxidáciu a vylúhovanie, alebo naopak vzlianie roztokov a tvorbu solí.

Uvedený celkovo malý počet, aj keď z hľadiska výberu (poznatkov o prostredí a charakteristike materiálov a vôd v ich okolí) typických vzoriek ukázal, že výluh v teplej 0,5 M HCl a 0,1M NaOH mobilizuje podstatne väčšie frakcie As z celkového obsahu As, ako bol tzv. nereziduálny obsah As (extrakcia 0,5 M pri normálnej teplote). Hoci frakcie As (HCl_{tep} a NaOH) sú často dosť rozdielne, v silne kontaminovaných pôdach alebo silne geogénne obohatených pôdach o As (zrudnené oblasti) lepšie vystihujú potenciálne riziko mobilizácie As v pôdach, zeminách alebo rôznych ochranných a rekultivačných vrstvách. Na základe uvedeného súboru získaných údajov nemôžeme rozhodnúť, ktorý údaj je objektívnejší, z hľadiska rizika mobilizácie.



Obr. 81. Porovnanie NaOH a HCl extrahovateľných frakcií As zo vzoriek z odkaliska s relatívne nízkym celkovým obsahom As

Získané frakcie nemôžeme označovať ako „špeciáciu As“, ale na základe (geo)chemických vlastností As a iných poznatkov o (komplikovanom, polyfázovom) prostredí, sa môžeme pokúsiť odvodiť vzťah získaných frakcií As (NaOH a HCl) k primárnym a kontaminujúcim zložkám pôd/zemín. Musíme vychádzať z toho, že As pochádza z oxidácie sulfidov (pyritu, arzenopyritu) a do pôd sa môžu dostať nielen z vlastného substrátu, ale aj z kyslých vôd, najmä v blízkosti ich vzniku, alebo vytekania na povrch. Ďalej vieme, že As sa viaže na minerálne hydro-oxidové fázy Fe (III), ktoré sa všade v študovanom území hojne tvoria alebo nachádzajú. Sorbcia As III a As(V) na tieto fázy za vzniku komplexných väzieb As (vo vnútornej alebo vonkajšej sfére komplexu) je efektívna a osobitne oxyaniónu As(V) je veľmi stabilná a nevratná. K jeho desorpcii dochádza až v silno alkalickom prostredí. (). Distribúcia As medzi pevnou a vodnou fázou je v najväčšej miere ovplyvnená redox podmienkami, ktoré riadia oxidačný stav As a termodynamickú stabilitu pevných fáz, v ktorých As môže byť

asociovaný cez povrchovú adsorpciu (Manning et al. 1998, DOner 1998, Goldberg a Johnston 2001), alebo byť spoluvyvrážený (Waychunas et al. 1993). Anorganické formy As, vrátane arzeničnanov a arzenitanov sa líšia toxicitou a typicky sú zastúpené ako hlavné zlúčeniny (v porovnaní s organickými špeciami As) v podzemnej vode (Bhumbla a Keefer 1994).

Hoci je veľa prác, ktoré sa zaoberajú špeciáciou As vo vodách (jazerá a oceány), je málo prác, ktoré skúmajú As cyklus v dôsledku zmien redox podmienok. Napríklad redukčné podmienky sa generujú, aj keď je sediment bohatý na organickú hmotu, je zaplavený a pôsobí minimálne lokálne, proti základným oxidačným procesom močiarnych rastlín (Blute et al. 2004). La Force et al. (2000) sumarizovali v banských odpadoch a v kontaminovanom sedimente v močiari As, ktorý je asociovaný s povrchovou 2 cm vrstvou, mení obsahy As(III) a As(V) adsorbované na Fe (hydro)oxidy, na karbonátoch, na silikátoch v rámci sezónne cyklu. V iných banských odpadoch sa ukázalo, že As je viazaný najmä na Al minerály (Know et al. 2007). Mnoho faktorov, vrátane stupeň „anaerobizmu“, stabilita Fe (hydro)oxidov a prítomnosť Fe-redukčných baktérií ovplyvňujú mobilitu As(III) v redukčných podmienkach (Tufano a Fendorf 2008, Polizzotto et al. 2008). V sedimentoch bohatých na S a na miestach kde prevládajú S-redukčné podmienky, As(III) môže tvoriť vodné sulfidické komplexy (Eary 1992, Wilkin et al. 2003), zrazeniny As-S minerálov takých ako As_2S_3 (auripigment, kryštalický alebo amorfný) alebo sa inkorporovať do FeAsS (arzenopyritu) alebo do pyritu (Moore et al., 1988). Pomer Fe/S sa používa ako indikátor vzniku očakávanej pevnej fázy As-sulfidov (Day et al. 2004), predpovedá tvorbu realgáru AsS pri vysokom pomere Fe/S a auripigmentu pri nízkom Fe/S.

Je známe, že As najmä z arzenopyritu spôsobuje kontamináciu vôd As v celosvetovom meradle a procesy mobilizácie As v prostredí nie sú celkom preskúmané (Blute et al. 2009). Aj pri banských odpadoch/ kontamináciách je vždy aktuálna otázka, do akej miery môžeme alebo nemusíme hydroxidy Fe (a prvky s nimi spojené) v pôdach a rekultivačných vrstvách považovať za labilné fázu. Mobilizácia As nie je nepodstatná pre oblasť Smolníka, najmä z pohľadu funkcie procesov v odkalisku, dlhodobého lúhovania prvkov acidifikovanou vodou a akumulácii prvkov v sedimentoch (Šutriečka 2007) alebo v pôdach.

6.2.6. Zhrnutie

Analýza prvkov v antropogénnych pôdach okolo opusteného ložiska a aluviálnych pôd potoka Smolník potvrdila dosť kritickú environmentálnu situáciu v oblasti a preukázala potenciálne vysoké environmentálne riziko vyplývajúce z dlhodobej banskej činnosti v minulosti.

Dominujúcimi rizikovými faktormi sú silná acidifikácia, vysoký obsah As a Cu v povrchovej časti pôd (zemín). Znížené pH vyplýva z geochemických vlastností horninového prostredia, ale aj z ťažby sulfidického ložiska kde bol proces acidifikácie významne prehlbený.

Pôdy na haldách ktoré boli uložené pred mnohými desaťročiami sú acidifikovanejšie ako okolité pôdy a majú zvýšený podiel prvkov v potenciálne mobilizovateľnej forme, čo sme hodnotili na základe stanovenia tzv. nereziduálneho (výluh v 0,5 M HCl) alebo labilného obsahu (frakcie) prvkov Fe, Mn, Cu, Al, Zn a As. Metodika je použiteľná aj pre environmentálne posudzovanie silne mineralizovaných alebo kontaminovaných oblastí, pretože umožňujú odlíšiť prirodzenú a antropogénnu kontamináciu. V študovanom území sme najjasnejšie dokumentovali kontamináciu pôd Cu, ako dôsledok vlastnej banskej činnosti. Napriek mimoriadne vysokému celkovému obsahu As v pôdach alebo zeminách, bol stanovovaný obsah „labilného As“ nepomerne nízky, čo nás viedlo k overeniu iného postupu. Ukazuje sa, že ako lúhovanie v 0,5 M HCl za tepla (70 °C), tak aj alkalické lúhovanie (0,1 M NaOH) významne zvyšuje frakciu labilného – alebo potenciálne mobilizovateľného As.

Adsorpcia As na Fe hydroxidových fáz môže byť v pôdach alebo sedimentoch (v odkalisku) destabilizovaná najmä redox podmienkami a stabilitou minerálnych fáz (pH, obsah S a pod.). Transformácia na stabilnejšie fázy (goethit) môže byť v pôdnom prostredí komplikovanejšia a nedá sa vylúčiť ani lokálna mobilizácia As (neutralizácia, redukcia Fe (III)). Takéto údaje môžu mať veľkú váhu pri posudzovaní významu alebo rizika okrových uloženín v navrhovaní a posudzovaní životnosti technických zariadení na čistenie vody a na podobných aktivitách.

7. REMEDIÁCIA BANSKÝCH VÔD

7.1. Základné stratégie rekultivácie

Acidifikované banské vody sú známym celosvetovým fenoménom, pretože sa môžu tvoriť ako v prírodných prostrediach, napríklad pri vzniku gossanov v oxidačných zónach ložísk, alebo na miestach, kde povrchové toky prenikajú do hornín s vysokým obsahom pyritu a s nízkou neutralizačnou kapacitou. Omnoho častejšie sú však výsledkom antropogénnej činnosti, najmä ťažby surovín, osobitne rúd a uhlia (Jambor et al. 1994, 2000).

Všeobecne sa prijíma, že tvorba acidifikovaných vôd je spojená s baníctvom, podobne ako je tvorba kyslých dažďov spojená s priemyslom. Obidve tieto aktivity často samozrejme súvisia a nedajú sa oddeliť. Priemyselné závody na spracovanie rúd a tavenie kovov, energetické podniky vyrástli v dosahu ložísk a ich spoločným dôsledkom je existencia rôznych kombinovaných a komplikovaných kontaminácií, ktoré reprezentujú environmentálnu záťaž územia. Okrem iného vzbudzujú aj negatívne reakcie verejnosti. Aj mierne oživenie aktivity okolo ťažby rúd v predchádzajúcich približne piatich rokoch na Slovensku ukazujú, že je potrebné problematiku nebezpečných odpadov a osobitne aj nebezpečných banských odpadov dôkladne zvážiť a odborne zvládnuť. Zaväzuje nás k tomu aj nová Európska smernica o manažovaní odpadov z ťažobného priemyslu.

Prenikanie kyslých drenážnych vôd do povrchovej vody priamo ohrozuje život vo vode a postupne ťažko poškodzuje okolité subakvatické prostredie. Ďalším, environmentálne omnoho významnejším dopadom ako vlastná acidita vody je, že pôsobením kyslej banskej vody dochádza k rozpúšťaniu potenciálne toxických kovov a polokovov, takých ako Pb, Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, Co, Al, Sb a As v banskom odpade alebo vo zvyškoch rúd v ložisku. Ošetrovanie výtokov acidifikovanej vody je obvykle náročné a drahé, aj keď ide len o jednoduchú neutralizáciu vody pridaním vápna. Zvládnuť mobilizáciu kovov je omnoho náročnejšia úloha, pretože sa s tým často spája problém tvorby a uhladenia nových odpadov. Od doby, kedy bol problém permanentnej tvorby vody s nízkou kvalitou v dôsledku pritekania kyslej banskej vody

z baní a odkalísk do tokov objasnený, boli vyvinuté rôzne metodiky a techniky úpravy a čistenia, ale aj prevencie tvorby týchto vôd. Objasnenie mechanizmov, ktoré riadia chemické zloženie pórových vôd v odkaliskách viedlo napríklad k zavedeniu nových spôsobov ukladania a ochrany bankých odkalísk.

Roberson už v 1987 urobil revíziu metód/techník, ktoré boli dovtedy vyvinuté pre úpravu bankých vôd a/alebo remediáciu územia a odhadol aj finančnú náročnosť uskutočnenia opatrení, ale aj dlhodobý (ekonomický a environmentálny) prínos zavedených techník. Zoskupil ich do troch veľkých kategórií: 1. techniky založené na zhromaždení a úprave sústredených výtokov z odkalísk a baní, 2. techniky zamerané na riadenie infiltrácie meteorickej vody a 3. techniky založené na riadenie kontroly oxidácie sulfidov (in Jambor et al. 1994, 2000, Lintnerová 2002). Pod úpravou vôd rozumieme ich riadenie, neutralizáciu alebo využitie biotechnologických postupov v rôznych čistiarnach odpadových vôd. V posledných desaťročiach sa v spojitosti s bankými (alebo priemyselnými) vodami uvažuje o „in situ“ metodikách na zníženie odtokov kontaminovaných vôd (Younger et al. 2002, PIRAMIDE 2003). Základom je budovanie systémom na čistenie vôd na mieste, kde kyslé vody vytekajú alebo sa miešajú s povrchovými vodami, a kde aj budú čistené s využitím rôznych filtračných, sorpčných, neutralizačných, redukčných alebo oxidačných materiálov priamo v prostredí. Často ide o budovanie umelých močiarov (wetland), rôznych priepustných reakčných bariér z prírodného materiálu alebo technických prvkov v smere prúdenia kontaminovaných podzemných vôd (často v okolí odkalísk), alebo v miestach sústredených odtokov vôd. Všeobecne sa predpokladá, že vody z odpadov/odkalísk budú sústredené a ak je to potrebné, aj čistené. Vypúšťané vody musí dosiahnuť akceptovateľnú úroveň, aj keby vložený kapitál a cena na priebežné čistenie boli vysoké a efekt čistenia a vplyv na zlepšenie okolitého prostredia bezprostredne, alebo jednoznačne dokázaný (Jambor et al. 2000).

Na mnohých lokalitách prebieha banká činnosť kontinuálne desiatky rokov. Hoci prevádzky na ťažbu boli vybudované podľa najlepších skúseností v dobe zahájenia ťažby, v neskoršom období opatrenia na likvidáciu nebezpečných zdrojov kontaminácie už nemusia nevyhovovať. Zmenili sa predstavy o kvalite vypúšťaných vôd alebo sa niektoré látky v minulosti nepovažovali za nebezpečné. Je tiež časté, že po ukončení ťažby a úpravy surovín, bývalé bane zostávajú zdrojom bankých vôd zlej kvality, ktoré sa tvoria v opustených baniach a odpadoch. Najmä ak obsahujú vo väčšom množstve sulfidy. Najmä odkaliská, kde proces oxidácie sulfidov len začína prebiehať, by mali byť osobitne ošetrené budovaním povrchových vrstiev pôdy alebo organického materiálu, aby bolo zabránené prenikaniu kyslíka do vrstiev so

sulfidmi. V takýchto lokalitách by sa mal program rekultivácie zamerať najmä na sústredenie banskej vody a jej ošetrovanie alebo zníženie možnosti infiltrácie vody do odpadov.

Ako už bolo spomenuté (Kapitola 2) z uvedených opatrení na Smolníku v rôznom rozsahu bolo realizovaných niekoľko. Najvýznamnejšie asi boli úpravy drenážnych systémov v okolí bane a odkaliska a v koryte potoka, aby zrážková a stekajúca voda prenikala do podzemia v čo najmenšom rozsahu tak (obr. 8, 9, 10). Tiež sa urobila rekultivácia povrchu odkaliska, ako aj časti areálu bývalého závodu (Jaško et al. 1996, 1998). Rekultivácia sa však nedostala do finálneho riešenia, pretože acidifikovaná banská voda odteká z novej drenáže (bod SM2) do potoka Smolník a trvalo zhoršuje kvalitu vody toku. V podstate nebol predložený konkrétny návrh na riešenie tohto základného problému, hoci na rôzne posudzovania a projekty boli vynaložené nemalé prostriedky.

V rámci výskumu na lokalite Smolník sme overovali procesy, ktoré môžu viesť k čisteniu – odstraňovaniu kontaminácie, a to počínajúc jednoduchým riedením vody až po budovanie a testovanie pilotného projektu pasívneho (in situ) systému čistenia vôd, ktoré vytekajú na povrch v bode SM2 rokoch 1998-1999.

7.2. Laboratórne overovanie procesov využívaných pri čistení vôd

V tejto kapitole zhrnieme výsledky niektorých laboratórnych experimentov, ktorými sme sa snažili objasniť alebo porozumieť sledovaným javom v banskom prostredí a experimentov, ktoré môžu byť využité pri úprave banských vôd alebo sanácii banského znečistenia. Skúmali sme proces tvorby oxyhydroxidových zrazenín z roztoku a mieru zachytávania rozpustených prvkov v nich v závislosti na zmenách pH pri neutralizácii alebo riedení banskej vody. Tieto procesy prebiehajú pri neutralizácii vôd v aktívnych systémoch čistenia, ale aj v tzv. aeróbných systémoch, ktoré sú vhodné pre vody s vysokým obsahom Fe. Významnú úlohu (pozitívnu alebo negatívnu) zohrávajú aj anaeróbne systémy čistenia vôd. Keďže laboratórne testy boli robené s cieľom dokumentovať ich význam z hľadiska opisu reálnej situácie a remediácie územia, vychádzali sme pri laboratórnom štúdiu zo vzoriek prírodných vôd alebo sme použili súbory vzoriek okrových zrazenín z rôzneho obdobia, ktoré boli chemicky a mineralogicky charakterizované. Sledovali sme proces tvorby zrazenín a sorpcie prvkov z banskej vody pri jej miešaní s povrchovou vodou pri neutralizácii alkalickým činidlom. Chceli sme overiť, ako sa prejavujú sulfáty pri tvorbe zrazenín a pri raste pH alebo alkalinity, ako sa to predpokladá pri

úprave vôd. Nevýhodou tohto postupu v porovnaní s použitím chemicky pripravovaných roztokov je, že s opísaný proces sa týka pri akomkoľvek presnom spracovaní len vzorky, ktorá je skúmaná a nedá sa vlastne opakovať. Prírodné vody sa postupne menia v čase v jednotlivých zdrojoch. Výhodou je, že nie je potrebné detailne „nastavovanie zloženia“, pretože laboratórne pripravované roztoky sa k prírodnému stavu ani nepribližujú. Získané výsledky preto považujeme za empirické poznatky. Práce boli robené v dlhšom časovom období a časť údajov bola aj publikovaná. Preto výsledky a poznatky budeme uvádzať v revidovanom rozsahu s komentármi/odkazmi aj na iné výsledky, nezávisle na tom, kedy boli získané, čo v pôvodných prácach nemohlo byť urobené.

7.2.1. Neutralizácia banských vôd a tvorba Fe oxyhydroxidových zrazenín

Cieľom laboratórnych testov bolo sledovať proces neutralizácie banskej vody a posúdiť efektívnosť tvorby pevných fáz a zachytávania alebo sorpcie rozpustených látok v pevnej fáze. A to na základe vyhodnotenia zloženia zvyškových roztokov a minerálneho zloženia fáz. Pojem sorpcia sa obvykle používa na opis nešpecifikovaného zachytávania látok do pevných fáz. Zahrňuje spoluvyvrážanie aj adsorbciu rozpustených látok na pevnom povrchu. Chceli sme získať produkty blízke prírodnému prostrediu a preto sme použili vzorky banskej vody a pracovali v otvorenom (oxidačnom) režime. Zo zloženia východiskovej vody a koncentrácie neutralizačného činidla sme priebežne počítali pravdepodobné zloženie pevných produktov. Určitú pozornosť sme venovali aj stupňu vykryštalizovania zrazenín, ich stabilite alebo premene nestabilných (oxyhydroxysulfátových) fáz na stabilnejšie, čo pri remediácii môže zohrať zásadnú úlohu, ako vyplýva z rôznych publikovaných prác. Napríklad Murad et al. (1994) uvádzajú úplný prechod synteticky pripraveného schwertmannitu na goethit za 200 dní a prvé stopy goethitu pozorovali po 72 dňoch. (Jönsson et al. 2005) pozoroval kompletnú premenu schwertmannitu na goethit za 187 dní pri pH 9, ale pri pH 6 nebola premena kompletná ani po 514 dňoch. Pričom nižšie pH, nižšia teplota a vyšší obsah SO_4^{2-} spomaľujú tento proces. Pri ferihydrate spôsobuje zvýšená teplota za nízkej vlhkosti prechod na hematit (Torrent et al. 1982). Analýza fáz bola robená rtg-difrakčnou analýzou, TEM s rôznou prípravou a tiež IČ spektroskopickými metódami (Antalicová 2006, Rojkovič et al. 2003, Šoltés 2007).

7.2.1.1 Výber vzoriek a postup

Prvá vzorka použitá na neutralizáciu je voda vytekajúca zo zaplavenej bane (z novej drenáže, SM2) a druhá vzorka pochádza zo štólne Karitas (K= KAR, tab. 3, 4). Vzorky boli odoberané v júli v roku 2003. Tieto vzorky boli vybraté, pretože mali dostatočne rozdielne zloženie: vzorka SM2 predstavuje menej acidifikovanú a menej mineralizovanú vodu, z Karitasu sme získali silno acidifikovanú a viac koncentrovanú vodu (tab.3). Banské vody zo starej štólne Karitas mali v monitorovanom období veľmi vysoký obsah sulfátov (9058 mg.l^{-1}), Al (160 mg.l^{-1}), Fe (1091 mg.l^{-1}), Zn ($24,4 \text{ mg.l}^{-1}$), Cu ($13,7 \text{ mg.l}^{-1}$) a celkový obsah rozpustených látok bol až $12,4 \text{ g.l}^{-1}$. Kyslé banské vody z SM2 obsahovala v monitorovacom období (2002-2004) priemerne $3557 \text{ mg.l}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$, $82 \text{ mg.l}^{-1} \text{Al}$, $540 \text{ mg.l}^{-1} \text{Fe}$, $9,3 \text{ mg.l}^{-1} \text{Zn}$, $1,8 \text{ mg.l}^{-1} \text{Cu}$, obsah As bol vyšší ako v AMD z Karitasu - 96 mg.l^{-1} a celkový obsah rozpustených látok bol $5,1 \text{ g.l}^{-1}$.

100 ml vody prefiltrovanej cez $0,45 \mu\text{m}$ filter sme neutralizovali vopred určeným množstvom $0,1 \text{M}$ roztoku NaOH pri izbovej teplote (tab.43). Hodnoty pH a Eh sme merali po pridaní neutralizačného činidla po 65 hodinách, kedy sme tiež oddelili zrazeninu (K1 až K5 a SM2/1 až SM2/5) prefiltrovaním cez $0,45 \mu\text{m}$ filter. Vo filtráte sme analyzovali obsah prvkov (Fe, Al, Mn, Cu, Zn a sulfátov), ktoré zostali v roztokoch po vyzrážaní zrazenín.

Tab. 43. Neutralizácia vody z SM2 a Karitas (2003) $0,1 \text{ M}$ NaOH v laboratórnych podmienkach. * samovoľná tvorba malého množstva zrazeniny.

Vzorka	objem [ml]		pH (okamžité)	Eh mV	farba zrazeniny	pH po 65 h.	farba zrazeniny
	Karitas	0,1M NaOH					
K0	100	0	2,96	611		2,52	hnedá*
K1	100	20	4,15	460	hnedá	2,74	hnedá
K2	100	30	4,68	346	hnedá	3,43	hnedá
K3	100	40	5,95	220	hnedá	4,14	hnedá
K4	100	50	6,5	-6	zelená	6,33	zelenohnedá
K5	100	60	7,6	-104	zelená	7,98	zelená
SM2/0	100	0	3,84	454		2,73	hnedá*
SM2/1	100	15	6,1	190	hnedá	4,45	hnedá
SM2/2	100	20	6,59	64	zelená	5,33	hnedá
SM2/3	100	25	6,93	-63	zelená	6,36	hnedá
SM2/4	100	30	7,37	-67	zelená	7,54	hnedá
SM2/5	100	40	9,28	-7	modrozelená	8,3	hnedá

Druhá sada zrazenín (tab. 44) bola získaná riedením vzoriek banských vôd vodou z potoka odobratou nad baňou (SM1) a prídavkom 0,1M NaOH. Cieľom bolo získať väčšie množstvo zrazeniny v pH rozsahu viac menej odpovedajúcom prírodnému prostrediu. Zrazeniny sme nechali v reakčnom roztoku cca 60 dní, kedy došlo k stabilizácii pH (tab. 43). Celý postup sme robili v troch paralelných sádach, najskôr v terénnych a potom v laboratórnych podmienkach.

Tab. 44. Neutralizácia banskej vody vodou z potoka Smolník (júl 2004) a úprava pH 0,1 M NaOH v laboratórnych podmienkach

	použité roztoky (ml)				merané pH					
	z Karitasu	z SM2	z SM1	NaOH	okamžité	24 h.	16.7.	11.8.	17.8.	13.9.
pH	3,2	4,15	6,28							
KAR1	250	-	250	-	-	2,95	2,69	2,34	2,33	2,5
KAR6	250	-	1500	-	3,59	3,09	2,74	2,43	2,38	2,47
KAR10	1750	-	-	130	3,81	3,52	2,98	2,35	2,31	2,41
SM2 HP	-	250	1500	5	4,79	4,63	4,19	4	4,04	4,16
SM2 H10	-	1250	-	125	5,36	5,13	4,66	3,45	3,48	3,69
SM2 H	-	250	250	50	6,26	5,81	6,78	7,02	6,91	7,14

7.2.1.2. Výsledky analýzy zvyškových roztokov

Chemické analýzy zvyškových roztokov oddelených po neutralizácii vody hydroxidom dokumentujú pokles rozpustených látok vo zvyškovom roztoku a zároveň efektívnosť tvorby Fe oxyhydroxidových zrazenín a ich schopnosť efektívne zachytiť rozpustené ióny, najmä katióny z banských vôd (tab. 45, 46, obr. 82). Môžeme sledovať pozitívny trend medzi rastúcim pH a obsahom kovov (katiónov) sorbovaných do pevnej fázy (tab. 46), opísaný aj z prírodných zrazenín zo Smolníka, ale aj inde (Fuge et al. 1994, Lintnerová, Šefčíková 2002, Lintnerová et al. 1999, Lützenkirchen, Lövgren 1998, Miller et al. 1996, Schwertmann, Taylor 1989). Výsledky ukázali, že Al a Cu prechádza do pevnej fázy spolu s Fe rýchlejšie pri nízkom pH a najdlhšie v roztoku zostáva Mn, ktorý sa sorbuje až v neutrálnom prostredí (tab. 45, 46, obr. 82). Proces prechodu do pevnej fázy je ovplyvnený vysokým obsahom sulfátov v roztoku, ktorý sa v pevnej fáze takmer nenachádza.

Tab. 45. Zmeny koncentrácie po neutralizácii vody K0 a SM2/0 (0 - východiskové koncentrácie v mg.l⁻¹) vo zvyškových roztokoch.

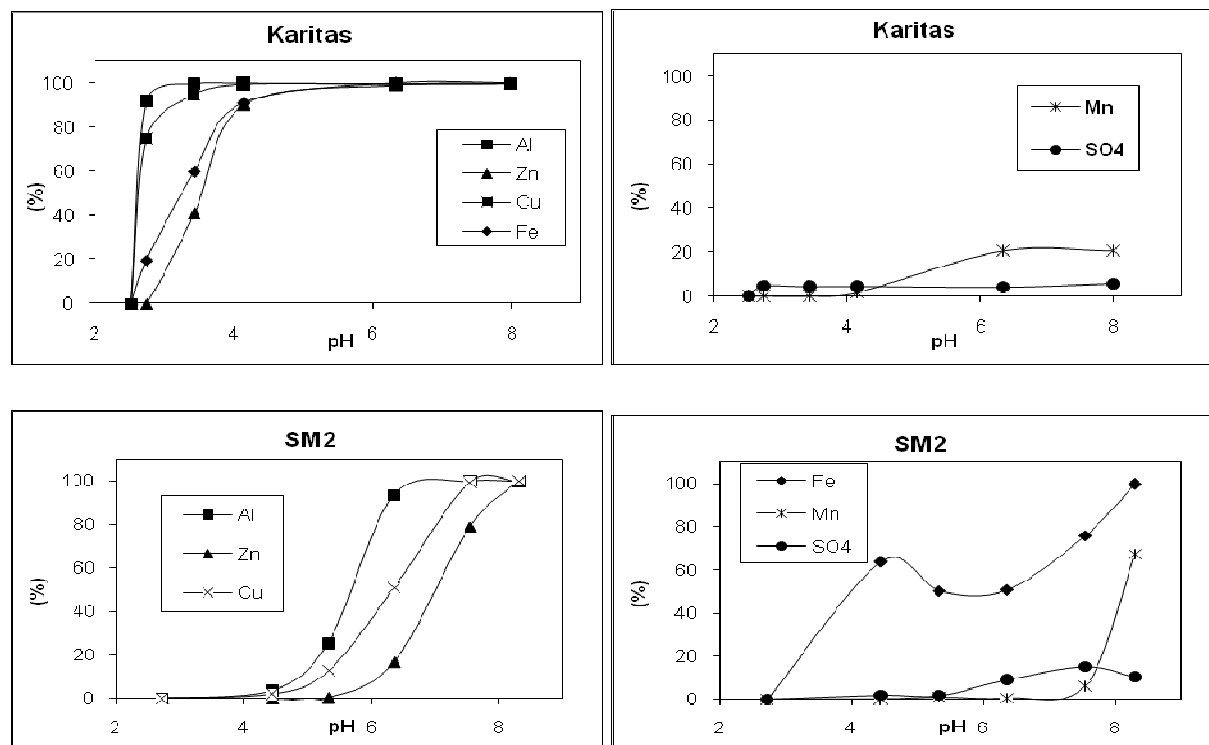
jul/03	pH	Fe	Al	Zn	Cu	Mn	SO ₄ ²⁻
	po 65 h			mg.l ⁻¹			
K0	2,5	301,60	83,60	9,10	1,59	27,8	2839
K1	2,7	274,30	6,98	9,41	0,40	33,9	2734
K2	3,4	121,68	0,42	5,33	0,09	28,0	2739
K3	4,1	27,38	0,14	1,00	0,01	26,6	2735
K4	6,3	0,27	0,35	0,07	0,01	21,5	2766
K5	8,0	0,14	0,38	0,03	0,01	21,4	2703
SM2/0	2,7	536,00	155,00	19,30	13,10	126,4	7275
SM2/1	4,5	200,40	150,80	19,56	12,84	127,2	7014
SM2/2	5,3	276,20	93,60	19,24	11,45	125,6	7021
SM2/3	6,4	273,00	9,98	16,10	6,45	126,0	6021
SM2/4	7,5	133,50	0,12	4,14	0,09	118,8	6065
SM2/5	8,3	0,13	0,26	0,06	0,01	41,6	6518

Tab. 46. Pokles koncentrácie kovov a sulfátov v roztoku vyjadrený ako % rast obsahu prvkov v pevnej fáze (zrazenine).

Vzorka	pH	Fe	Al	Zn	Cu	Mn	SO ₄ ²⁻
		%					
K0	2,52	0	0	0	0	0	0
K1	2,74	19,48	91,69	0	74,85	0	4,31
K2	3,43	59,85	99,51	40,86	94,65	0	4,14
K3	4,14	90,96	99,84	89,9	99,25	1,51	4,28
K4	6,33	99,91	99,59	98,82	99,25	20,64	3,91
K5	7,98	99,96	99,59	99,72	99,44	20,75	5,39
SM2/0	2,73	0	0	0	0	0	0
SM2/1	4,45	63,93	3,49	0	2,04	0	1,89
SM2/2	5,33	50,24	25,42	0,34	12,64	0,79	1,71
SM2/3	6,36	50,86	93,42	16,61	50,79	0,46	9,24
SM2/4	7,54	75,97	99,92	78,56	99,34	6,15	15,09
SM2/5	8,3	99,976	99,83	99,69	99,94	67,14	10,41

Krivky sorpcie kovov v závislosti na pH majú odlišný priebeh pre SM2 a Karitas, čo je dôsledok rozdielneho zloženia východiskovej banskej vody, vplyvu rastu celkovej koncentrácie, resp. iónovej sily po pridaní hydroxidu a tvorby minerálnych fáz, ich čiastočnej hydrolýzy (ako dokumentujú uvádzané rovnice) a iných procesov. Z priebehu zmien poklesu pH a obsahu prvkov v roztoku a pevnej fáze napr. pre vzorky SM2/3 a SM2/4 môžeme usudzovať, že dochádzalo priebežne k hydrolýze a aj k rozpúšťaniu fáz. Pozorované zmeny

v pH ovplyvnili priebeh sorbie Zn, Mn a asi aj sulfátov. Sorpcia alebo spoluvyvrážanie v tomto systéme musí byť ovplyvnená aj Na^+ , ktoré sú do systému dodávané neutralizačným činidlom (Rose, Ghazi 1997, Rose, Elliot 2000). Zvýšený obsah Na^+ umožňuje tvorbu Na sulfátov, ktoré môžu zostávať v roztoku, resp. sušenie vzoriek vedie k tvorbe/kryštalizácii sulfátových minerálov.



Obr. 82. Vzťah medzi rastúcim obsahom kovov a sulfátov v zrazeninách a pH počas neutralizácii vzoriek bankských vôd Kar. a SM2 (tab. 45)

Riedenie banskej vody vodou z potoka (tab. 46) bez prídavku NaOH viedlo k tvorbe zrazenín zo vzorky KAR v rozsahu (z okamžitého) pH od 3,1 až 3,5, ktoré sa však v dôsledku hydrolyzy vody v tomto systéme posunulo pod hodnotu 3 (tab. 47).

Tab. 47. Počiatočné koncentrácie prvkov vo vzorkách bankských vôd SM2 a Kar (Karitas) z júla 2004 a vzorky SM1

jul /04	pH	Fe mg.l ⁻¹	Mn mg.l ⁻¹	Al mg.l ⁻¹	Zn μg.l ⁻¹	Cu μg.l ⁻¹	As μg.l ⁻¹
SM2	4,15	527	36,7	78,6	7750	1473	36 000
KAR	3,1	885	144	179	17027	11384	11 000
SM1	7,1	0,38	0,03	0,08	6,7	6,8	2,5

Len malý prídavok NaOH viedol k okamžitej tvorbe zrazeniny zo zriedenej vzorky vody SM2 (SM HP, SM H 4,15 až 5,61 z vody SM2 (Tab. 44). Vyhodnotením zvyškových roztokov sme zistili, že zo zrazenín SM2 sa oddelilo len 6 až 59 % z počiatočnej koncentrácie rozpusteného Fe a ostatných prvkov (tab. 48). Ešte menšie množstvo - len 7 až 46 % Fe prešlo z roztoku do zrazeniny zo vzorky Karitas (KAR), ktoré sa tvorili v rozsahu pH 2,9 až 3,5. Obmedzená tvorba Fe-oxyhydroxidových zrazenín zo vzorky vody KAR po jedno až 6- násobnom zriedení môže simulovať prostredie zmiešavacích zón a tvorbu zrazenín v stabilne silno acidifikovanom prostredí na rozhraní fáz. Výsledky ukázali, že dochádza najmä k úplnej adsorpcii As na pevnú fázu. Ostatné prvky zostali stále rozpustené v tejto málo zriedenej a silno acidifikovanej vode. Zriedením a čiastočnou neutralizáciou menej acidifikovanej vzorky SM2 pri tomto riedení na pH 4,2 –7,1 sa vytvorili zrazeniny, do ktorých sa okrem As pomerne ochotne zachytávali Cu a Al, menej Zn, stále minimálna bola stále sorpcia Mn.

Tab. 48. Percentuálny podiel kovov, ktoré sa dostali z pôvodného roztoku do experimentálnych zrazenín (sada 2004).

vzorka	pH		Fe	Mn	Zn %	Cu	Al	As
	okamžité	konečné						
SM2	4,15		0	0	0	0	0	0
SM2 HP	4,63	4,2	6,09	9,54	7,52	9,45	52,89	100
SM2 H10	5,13	3,7	22,77	6,49	12,71	80,81	96,79	100
SM2 H	5,81	7,1	58,63	29,26	75,02	97,46	97,46	100
KAR	3,1		0	0	0	0	0	0
KAR 1	2,95	2,5	11,19	0	0	3,39	2,68	81,82
KAR 6	3,09	2,5	7,46	0	0	0	0	100
KAR 10	3,52	2,4	45,73	3,48	8,31	9,09	6,59	100

7.2.1.3. Minerálne zloženie experimentálnych zrazenín

Pri obidvoch neutralizačných experimentoch (tab. 43 a 44) sme sledovali pokles pH po vyzrážaní zrazenín a pri neutralizácii vzoriek vody NaOH roztokom, tiež rýchlu zmenu farby zrazenín (tab.43). Predpokladáme, že tieto zmeny prebiehajú v dôsledku oxidácie Fe^{2+} na Fe^{3+} v otvorenom systéme (prístupnom vzdušnému kyslíku) a zrážanie Fe oxyhydroxidových fáz je sprevádzané hydrolyzou a vzrastom H^+ - acidity (Cornell, Schwertmann 1996, Kirby et al. 1999, Munk et al. 2002, Hammarstrom et al. 2005 a i.) napríklad podľa nasledujúcich rovníc:

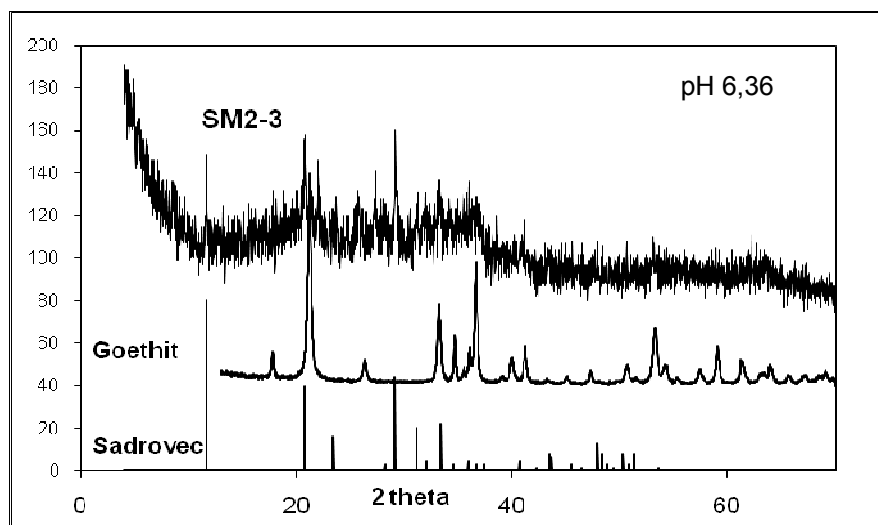


Hydrolyza môže byť stimulovaná prídavkom hydroxidu, zahriatím alebo zriedením roztoku (Cornell, Schwertmann 1996). Prídavok báz (NaOH) môže viesť k tvorbe zmiešaných zlúčenín 2 a 3 mocného Fe, označovaným ako „green rust“ (GR) (Randall et al. 2001). Všeobecné vzorce GR je $\text{Fe}_y^{2+}\text{Fe}_x^{3+}(\text{OH})_{3x+2y-2z}(\text{SO}_4)_z$ (Schwertmann, Fechter 1994) alebo konkrétne $\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Randall et al. 2001). GR vznikajú v slabokyslých až slaboalkalických prostrediach. V soliach typu GR so zdvojenými hydroxidovými vrstvami sú pozitívne nabité oktaédrické Fe hydroxidy spojené medzivrstevnými aniónmi (Cl^- , CO_3^{2-} a SO_4^{2-}), ktoré sa pri ich rozklade môžu uvoľňovať do roztokov. Pevné GR fázy sú stabilné len v redukčných podmienkach, v oxidačných sa menia na hnedé Fe (III) oxidy a hydroxidy (goethit, lepidokrokit, ferihydrit a magnetit). Tvorbu fáz môže ovplyvňovať aj mnoho ďalších faktorov, ako je prítomnosť cudzích látok, rôznych katiónov, ligandov, ale aj organických látok, ktoré ovplyvňujú tvorbu fáz (Cornell, Schwertmann 1996).

Na mineralogickú analýzu sme použili vzorky z obidvoch sád zrazenín, ktoré boli však vysušené pri normálnej teplote v laboratóriu. Všetky zrazeniny sme oddelili od roztokov po 65 hodinách, kedy sme zmerali aj pH. Časť vzoriek bola čistená dialýzou v redestilovanej vode, aby sme odstránili rozpustné soli (Bigham 1994, Bigham et al. 1996, Gálvez et al. 1999, Munk et al. 2002, Jönsson et al. 2005). Mokrú vzorku boli premiestnené do dialyzačných fólií a ponorené do vody. Priebeh dialýzy sme sledovali meraním vodivosti. Dialýzu sme ukončili po niekoľkých dňoch, kedy sa vodivosť dostala na úroveň vodivosti destilovanej vody (10-20 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Dialýza zrazeniny odstraňuje rozpustené soli/fázy, ale mení aj pH a iné podmienky. Túto metodiku sme v niektorých vzorkách použili aj na čistenie prírodných zrazenín.

Hlavnou zložkou pevnej fázy SM2 a K je rtg-amorfný až nízkokryštalický materiál, ktorý odpovedá zloženiu minerálnych fáz ferihydritu, schwertmannitu, alebo aj goethitu (obr. 83). Všetky vzorky z vody SM2 a K preukazovali z rtg-záznamov určitý stupeň vykryštalizovania, ktorý sa viac menej nemenil v sledovanom rozsahu pH. Najmä v zrazeninách vzniknutých z viacej mineralizovanej vody Karitas boli identifikované aj rôzne viac alebo menej rozpustné sulfáty, sadrovec, hexahydrit ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ale aj iné minerálne fázy identifikované ako

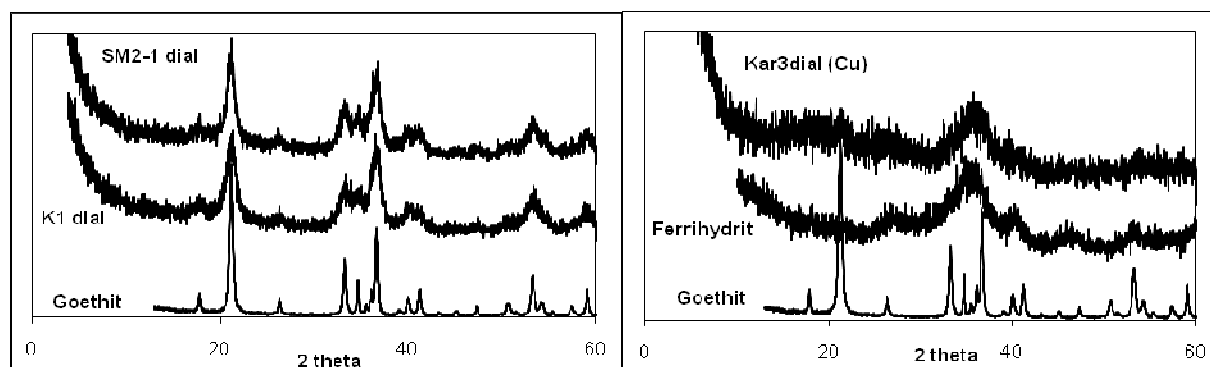
$\text{Na}_{12}\text{Mg}_7(\text{SO}_4)_{13} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (löweit), ktoré sa zrejme vytvorili až pri sušení zrazenín (evaporizáciou) zo zvyškov roztoku v zrazenine.



Obr. 83. Rtg difrakčný záznam vzorky SM2-3 a porovnanie so záznamom pravdepodobne prítomných vo vzorke

K ich vzniku zrejme prispel aj prídavok neutralizačného činidla, pretože počet a intenzita reflexov v dobre kryštalizujúcich sulfátových mineráloch v rtg. záznamoch narastal v zrazeninách, ktoré vznikli po vysokom prídavku NaOH. Ako sme uviedli skôr, analýza reziduálnych roztokov po oddelení zrazenín ukázala, že sulfáty takmer vôbec neprechádzali do pevnej fázy a nachádzali sa najmä v roztoku. Po čistení vzoriek dialýzou sa spomenuté minerály v záznamoch z vysušených vzoriek už nenachádzali. V rtg. záznamoch dialyzovaných vzoriek K1 a SM21 (K1-dial a SM2-1dial obr. 84A) sa objavili relatívne dobre viditeľné pásy goethitu. Sú to vzorky, ktoré sa po 65 hodinách „ustálili“ v roztoku na pH 2,7 resp. 4,4 ako výsledok čiastočnej neutralizácie a hydrolyzy. Dialýza vo vode potom posunula hodnotu pH na 4,4 až 4,9 (čo sa viac menej zhoduje s rozsahom hodnôt v sedimentoch v prírodnom prostredí dna a brehov toku). Vplyv dialýzy na kryštalizáciu (zrýchlenie alebo spomalenie v dôsledku zmeny iónovej sily roztoku, alebo odstránenia sulfátových ligandov a pod.) nemôžeme vylúčiť, ale porovnaním záznamov nedialyzovaných a dialyzovaných vzoriek sme nepozorovali zmeny v stave vykryštalizovania. Slabo-kryštalické fázy typu ferihydrítu pozorované v nedialyzovaných vzorkách sú zachované aj v dialyzovaných vzorkách (obr. 84B), ako vidíme z porovnania s typickými krivkami ferihydrítu a goethitu (Cornell, Schwertmann 1996, Murad et al., 1994). Aj v ostatných vzorkách (po 65 hodinách) ustálených v menej acidifikovaných (alebo viac neutralizovaných vzorkách) dominujú v rtg krivkách „difúzne pásy“ v oblasti 0,26 - 0,25 nm (34-37 °2-theta). Predpokladáme, že po prvom prídavku hydroxidu do vzoriek vody

došlo k priamemu vyvráždaniu goethitu, čo sa prejavilo tvorbou hnedej zrazeniny. Pri zvyšovaní podielu hydroxidu a rastu pH sa tvorili najskôr modrozelené zrazeniny (tab. 42), ktoré sa však pomerne rýchle menili na hnedé. To by odpovedalo aj uvoľňovaniu sulfátov do roztoku (Cornell, Schwertmann 1996, 2000).



Obr. 84. Rtg difrakčný záznam vzoriek po čistení dialýzou a porovnanie so záznamom goethitu a ferihydritu (Šoltés 2007)

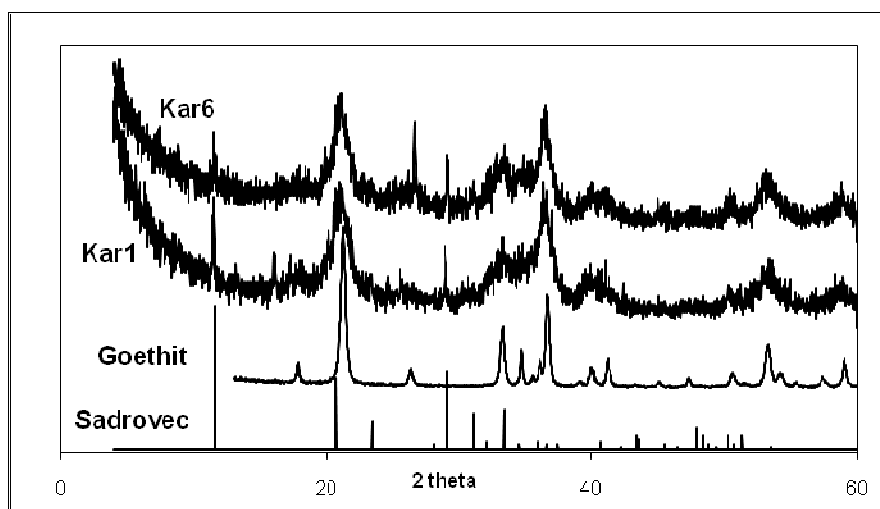
Na základe výsledkov z opísaného experimentu, sme pripravili druhú sadu zrazenín z vody z SM2 a KAR (tab. 44, 47). Minerálne zloženie fáz sme sledovali po 60 dňoch, keď sa pH ustálilo na 2,4 až 2,5 v sade Karitas (KAR) a na 3,7 do 7,1 pre sadu SM2 (Tab. 48). Miera kryštalizácie zrazenín krátko po ich vzniku bola pomerne veľmi nízka. Overovali sme ju TEM štúdiom vzoriek hneď po vzniku. Aj keď sme pozorovali rôzne guľovité a iné agregáty s kryštalickými nano a mikročasticami, neposkytli žiadny relevantný difrakčný obraz, ktorým by sme mohli mieru kryštalizácie objektívnejšie posudzovať. Veľkosť kryštálov nie je možné objektívne merať pretože sú tvorené veľmi malými nanokryštálmi, vláknitého až čepeľovitého tvaru. Celkom jasne poukazuje na začínajúcu kryštalizáciu minerálnych fáz, podobnú ako bola pozorovaná v prírodných zrazeninách. Okrem Fe obsahujú aj veľa S, čo by vzhľadom na pH prostredia tvorby fáz (tab. 48, 49) vysvetľovalo skôr problém so sulfátmi a s tvorbou sadrovca hexahydrítu. Výsledky po 60 dňoch ukázali, že v kyslých vzorkách KAR sa tvoril goethit (obr. 85) a vo vzorkách z SM2, ale aj s malým prídavkom NaOH máme skôr schwertmannit, ± ferihydrít v nedialyzovaných vzorkách aj (± sadrovec a ferihydrít).

Na základe údajov o zložení vôd, neutralizačného činidla, teplote a iných údajov, sme pomocou programu PHREEQC modelovali tvorbu stability minerálnych fáz, ako aj pri prírodných zrazeninách. Ako bolo spomenuté v úvodných úvahách (Kapitola 1), výpočet saturačných indexov (SI) môže byť dobrým indikátorom tvorby fáz, ale môže byť aj veľmi ľahko zle interpretovaný, najmä ak sa zloženie vôd veľmi rýchlo mení. Sústredili sme sa na

modely, ktoré mali simulovať prídavky NaOH a tiež pravdepodobnosť tvorby Al minerálnych fáz. Vysoký obsah Na (z NaOH) a sulfátových ligandov pôsobil vo výpočte tak, že sa preferenčne počítal schwertmannit. H, Na, K modifikácie jarositu a pravdepodobnosť tvorby ferihydrítu a goethítu bola nižšia vo všetkých podieloch vzoriek, čo považujeme za nesprávne. Hodnoty saturačného indexu poukazujú na tvorbu basaluminitu pri hodnotách pH približne medzi 5 a 9 a takisto amorfného Al(OH)₃.

Tab. 49. Minerálne zloženie a merný povrch experimentálnych Fe oxyhydroxidových zrazenín po dvoch mesiacoch, (?) - pravdepodobná prítomnosť minerálu

Exper. zrazeniny	pH po 60 dňoch	Minerálne zloženie	merný povrch m ² .g ⁻¹
Kar 1	2,50	goethit, sadrovec, hexahydrít	297
Kar6	2,47	goethit, sadrovec	227
Kar10	2,41	goethit, sadrovec	383
SM2HP	3,69	ferihydrít, schwertmannit	366
SM2H10	4,16	ferihydrít?, schwertmannit, sadrovec, hexahydrít	230
SM2H	7,14	ferihydrít?, schwertmannit, sadrovec, hexahydrít	259



Obr. 85 Rtg difrakčný záznam vzoriek KAR 6 a KAR10 a porovnávacích kriviek minerálov goethítu a sadrovca (Šoltés 2007)

7.2.1.4. Zhrnutie

Neutralizácia kyslých banských vôd hydroxidom vedie k efektívnej tvorbe Fe – oxyhydroxidových zrazenín – pevnej fázy, ktorá v závislosti na pH zachytáva aj ostatné rozpustené kovy. Analýza roztokov dokumentovala rýchlu sorpciu As do Fe-oxyhydroxidových fáz v silno acidifikovanom prostredí. Dochádza aj k čiastočnej sorpcii

sulfátov, ktoré vstupujú do rôznych zlúčenín, alebo minerálnych fáz, ktoré sa v závislosti na pH a redox podmienkach ľahko transformujú na iné zlúčeniny.

Výsledky indikujú priamu kryštalizáciu goethitu z roztoku acidifikovanej banskej vody pri čiastočnej neutralizácii NaOH. Pri ďalšej neutralizácii banskej vody NaOH sa pravdepodobne tvorili rôzne prechodné fázy typu „green rust“ (GR - zelená hrdza), čo sa v slabo kyslých až slabo alkalických podmienkach prejavilo ako tvorba modrozelených zrazení a tiež poklesom v Eh v roztoku. Pretože GR sú nestabilné v oxidačných podmienkach, rýchle sa menili na hnedé okrové zrazeniny, v ktorých boli identifikované najmä fázy typu ferihydrit s nízkou mierou vykryštalizovania. Pri riedení banskej vody vodou z potoka sme takéto prechodné fázy nepozorovali, nemôžeme ich však vylúčiť. V týchto vzorkách sme sledovali priebeh „stabilizácie“ zrazení počas dvoch mesiacoch. Goethit (a sadrovec) bol identifikovaný v zrazeninách z vody KAR, pri pH ktoré sa ustálilo v rozsahu 2,4 až 2,5. Vo vzorkách z SM2 (pH 3,6 až 4,1) hlavnou fázou bol schwertmannit, prípadne ferihydrit (\pm sadrovec, hexahydrit).

7.2.2. Desorpcia sulfátov zo zrazení pri ich neutralizácii

Prírodné okrové zrazeniny majú rôzne obsahy sulfátov a vznikajú v širokom rozsahu pH (2 až 7). Zostavili sme takýto súbor vzoriek okrových zrazení a použili sme ho na overenie stability alebo uvoľňovania sulfátov v identifikovaných minerálnych fázach. Súbor zrazení zo Smolníka sme doplnili preto viacerými vzorkami zo Šobova (tab. 50), kde vznikajú tiež zrazeniny z acidifikovaných banských vôd (Šucha et al. 1997, Lintnerová et al. 1999, Lintnerová, Šefčíková 2002). Vysoké obsahy sulfátov mali všetky použité vzorky. Po ich porovnaní s minerálnym zložením vychádza, že sulfáty sú viazané v mineráloch takých ako jarosit, schwertmannit a prípadne sadrovec a sú zapojené do rôznych povrchových komplexov na goethite alebo ferihydrite (tab. 50).

Po vyzrážaní okrových fáz (zrazení) významne klesá obsah prvkov vo vode, ale obsah sulfátov zostáva vysoký, čo bolo preukázané ako v experimentálnych podmienkach (tab. 46, 47), tak aj v obyčajných prírodných vodách (Cicmanová 2001, Lintnerová 2000, Šottník 2000, Rose, Ghazi 1997, Rose, Elliott 2000). Zvýšené obsahy sulfátov sa objavujú aj vo vodách v okolí priemyselných aglomerácií alebo aj vo vodách pochádzajúcich z karbonátových súvrství (Rosse, Elliott 2000, Stumm, Sulzberger 1992, Brake et al. 2001). Sulfáty sú z Fe-hydroxidových komplexov vytláčané v dôsledku rastu koncentrácie OH^- v roztoku (Kapitola 1,

Barwart 1977, Dzomback, Morel 1990, Younger et al. 2002), čo sa môže diať aj pri čistení banských vôd. Tento proces sa označuje ako desorpcia sulfátov, ale môže dochádzať aj k desorpcii iných oxyaniónov.

7.2.2.1. Laboratórne práce a výsledky

Metódy mineralogickej analýzy mikro až nanokryštalických fáz v zrazeninách, (rtg. difrakčnou metódou, TEM, SEM) sme doplňovali chemickou analýzou sulfátov, aby sme mohli kvantifikovať ich celkový obsah. Obsah v jednotlivých fázach však nie je možné (dostupnými chemickými postupmi v prírodných zmesiach) spoľahlivo stanoviť ani s využitím metód selektívneho rozpúšťania (Bigham 1994, Lintnerová et al. 1999, Van Reeuwijk 1995). Celkový obsah SO_4^{2-} sme preto stanovili po rozpustení zrazenín v 1M HCl. 1 g vzorky sme rozpustili v 200 ml kyseliny, rozpúšťanie prebiehalo cez noc pri teplote 60°C. Po 16 hodinách boli nerozpustené časti oddelené pomocou centrifúgy resp. ultracentrifúgy. Výhodou je, že nerozpustená časť vzorky sa dá tiež jednoducho gravimetricky stanoviť. Vo vzorkách zrazenín a pôd bol tiež stanovený obsah SO_4^{2-} extrahovateľných vodou a vodné pH, ktoré sme použili ako počiatkové pH pri neutralizácii. 1 g vzorky bol zmiešaný s 50 ml

Tab.50. Súbor zrazenín použitých na laboratórne testovanie desorpcie sulfátov (Lintnerová, Šefčíková 2002), (?) - pravdepodobná prítomnosť minerálu

Označenie vzoriek prírodných zrazenín	Fe fázy (HCl) %	Fe (HCl) %	pH (H ₂ O)	SO ₄ ²⁻ (H ₂ O) mg.kg ⁻¹	SO ₄ ²⁻ (1M HCl) mg.kg ⁻¹	Identifikované minerálne fázy
Odkalisko 7 žien 71/2000	92,11	43,43	7,02	8500	19209	goethit
Odkalisko 7 žien 72/2000	76,92	52,00	7,20	11250	32633	goethit
Šobov -Š3/2000	96,62	39,88	6,30	9650	14055	ferrihydrit
Šobov čistiareň Š4/2000	76,92	45,75	3,07	17000	141840	schwertmannit, ferrihydrit (?)
Smolník odkalisko OD/1999	99,81	53,60	6,70	9500	16048	goethit
Smolník potok P3/1999	99,55	46,41	2,56	27500	158320	schwertmannit, jarosit
Smolník potok P4/1999	98,91		2,56	8600	162300	schwertmannit
Šobov nádrž ŠN/1999	28,46	14,67	2,45	32500	120010	jarosit, schwertmannit (?)
Šobov degradovaná pôda ŠD3/2000	21,58		4,33		20300	jarosit, sadrovec, goethit?
Šobov degradovaná pôda ŠD7/2000	20,34		2,89		12290	goethit, sadrovec

redistilovanej vody a po 2 hodinovom miešaní bol extrakt oddelený ultracentrifúgovaním. V extrakte bol stanovený obsah SO_4^{2-} a Fe. Vodné pH sme stanovili v suspenzii 5 g vzorky a 25 ml vody po 1 hodine miešania na horizontálnej miešačke (Lintnerová, Šefčíková 2002).

Opísané prírodné vzorky Fe okrových zrazenín boli postupne neutralizované až alkalizované nasýteným roztokom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a pevným CaCO_3 . Obidve látky sa najčastejšie používajú na úpravu pH vôd alebo suspenzií v úpravniach rúd a v rôznych technológiách. Na neutralizáciu sme navažovali 1 g vysušenej vzorky, ktorú sme zmiešali s 50 ml extrakčného – neutralizačného činidla. V prvej sade experimentu sme použili nasýtené roztoky $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s koncentráciou 1 až 40 mmol Ca^{2+} na liter postupne tak, ako to bolo potrebné na úplnú neutralizáciu, resp. na dosiahnutie alkalickéj reakcie. Pri extrakcii sme používali vždy rovnaký objem roztoku, ale postupne sme aj zvyšovali jeho koncentráciu. V druhom experimente sme 1g vzorky zmiešali s 0,25g pevného CaCO_3 a 50 ml redistilovanej vody. Toto množstvo v danom objeme odpovedá koncentrácii 50 mmol Ca^{2+} . Neutralizačný proces sme sledovali meraním pH vzniknutej suspenzie po 24 hodinovom miešaní na horizontálnej (stolovej) miešačke. Extraktly sme získali ultracentrifugáciou. V extraktoch sme merali pH, obsah kovov a sulfátov. V tab. 50 je porovnanie obsahov uvoľnených sulfátov uvedenými dvomi činidlami zo 6 vzoriek, ktoré v podstate reprezentujú prostredie vzniku zrazenín v celom rozsahu pH. Môžeme sledovať určité rozdiely, ale množstvá sú porovnateľné, okrem vzorky ŠN/1999 odobratej z nádrže pod lomom, kde sa hromadí kyslá voda a kde pri použití CaCO_3 nedošlo k oddeleniu SO_4^{2-} , ktoré sú prítomné, pravdepodobne v jarosite. Pri relatívne nízkom obsahu okrovej fázy vo vzorke a slabej rozpustnosti CaCO_3 v pridávanom činidle (vlastne suspenzia CaCO_3) proces môže byť kineticky retardovaný a trvať dlhšie (Vápenec má výhodu dlhodobého účinku a pomalého rozpúšťania napr. pri čistení vôd).

Tab. 51. Porovnanie uvoľnených sulfátov neutralizáciou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CaCO_3

Vzorka	CaCO_3 0,25g		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1 až 40 mmol.l ⁻¹)	
	pH	SO_4^{2-}	pH	SO_4^{2-}
71/2000 Odkalisko 7 žien OD/1999 Smolník	7,69	118,2	7,56	119,40
odkalisko	7,72	74,2	7,34	69,60
Š3/2000 Šobov	6,77	599,7	7,06	615,80
P3/1999 Smolník potok	6,71	861	6,76	659,70
P4/1999 Smolník potok	6,71	768,9	6,75	704,70
ŠN/1999 Šobov nádrž	7,1	221,7	7,06	950,70

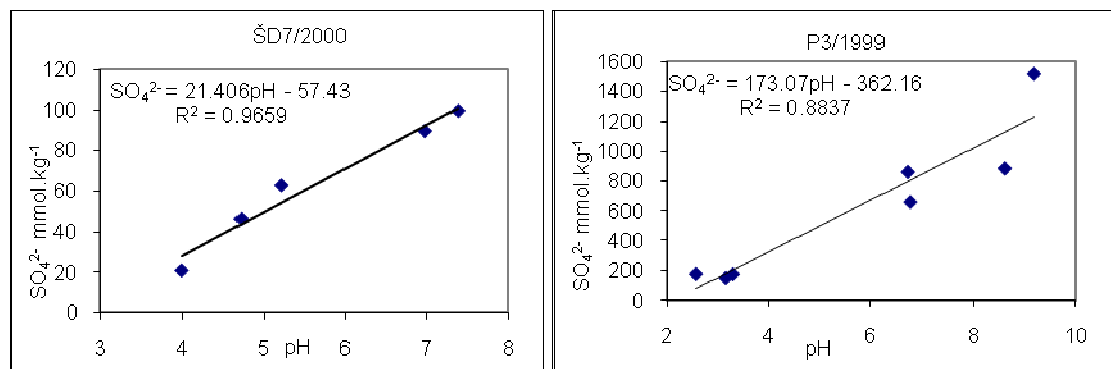
Z jednotlivých výsledkov vyplýva, že pri neutralizácii vzoriek okrových zrazenín sa uvoľní 40 % až 60 % z celkového obsahu SO_4^{2-} , (tab.52, 53). Na neutralizáciu silno kyslých vzoriek bolo potrebné extrakciu opakovať a pridávať roztok s vyšším obsahom vápnika, čo je zdokumentované v tab. 53. Okrem narastania množstva uvoľňovaných sulfátov, môžeme vidieť, že desorpcia pokračuje aj v alkalickom prostredí. Priebeh desorpcie je lineárny a z najkyslejších vzoriek sa pri pH 10 uvoľnilo až takmer 90 % z celkového obsahu sulfátov (tab. 53, obr.86).

Tab. 52. Celkové množstvá uvoľnených sulfátov zo vzoriek v dôsledku neutralizácie $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Vzorky	pH H_2O	SO_4^{2-} H_2O mmol.kg ⁻¹	pH N	SO_4^{2-} N mmol.kg ⁻¹	SO_4^{2-} HCl mmol.kg ⁻¹	SO_4^{2-} %
71/2000	7,02	88,50	7,56	119,40	199,66	60,00
72/2000	7,20	117,10	7,49	177,80	339,71	52,67
Š3/2000	3,07	176,90	7,06	615,80	1463,70	42,03
Š4/2000	6,30	100,50	7,31	72,80	146,31	49,76
SOD/1999	6,70	98,90	7,34	69,60	167,02	41,67
P3/1999	2,56	286,30	6,76	659,70	1648,10	40,03
P4/1999	2,56	89,50	6,75	704,70	1689,60	41,70
ŠN/1999	2,45	338,30	6,92	950,70	1249,30	76,10
ŠD7/2000	2,89		7,38	99,25	127,9	77,59
ŠD3/2000	4,33		7,35	44,61	211,5	21,09

Tab. 53. Priebeh neutralizácie silno kyslých vzoriek postupným zvyšovaním Ca^{2+}

Ca^{2+}	0 mmol	1 mmol	2 mmol	4 mmol	15 mmol	30 mmol	40 mmol
P3/1999							
pH	2,56	3,13	3,27		6,76	8,62	9,2
SO_4^{2-} mg.kg ⁻¹	17400	14711,5	17180,5		63371	84872	145500
SO_4^{2-} mmol.kg ⁻¹	180,1	153,1	178,8		659,7	883,5	1514,7
P4/1999							
pH	2,56		3,38		6,75	8,16	9,99
SO_4^{2-} mg.kg ⁻¹	8600		17180,5		67692	93890,5	143500
SO_4^{2-} mmol.kg ⁻¹	89,5		178,8		704,7	997,4	1493,8
Š3/2000							
pH	3,07	3,51	3,75	4,3	7,06		
SO_4^{2-} mg.kg ⁻¹	15500	17283	23663	36502	59153		
SO_4^{2-} mmol.kg ⁻¹	161,3	179,9	246,3	380	615,8		



Obr. 86. Priebeh neutralizácie a uvoľňovania sulfátových iónov z dvoch „kyslých vzoriek“ okrových zrazenín (Lintnerová, Šefčíková 2002)

7.2.2.2. Zhrnutie

Laboratórne testy ukázali, že pri vzraste pH – teda raste koncentrácie OH⁻ v prostredí, klesá schopnosť zrazenín udržať sulfátové ióny vo svojich štruktúrach, alebo vo výmenných pozíciách v komplexoch a dochádza k ich uvoľňovaniu – desorpcii a k spätnému uvoľňovaniu sulfátov do vody. Tento celkovo chemicky dobre definovaný proces sme overovali na sade prírodných zrazenín, tvorených oxyhydroxidmi železa, prípadne sulfátmi Fe, ale aj inými fázami, najmä silikátmi. Lineárny priebeh desorpcie bol potvrdený v celom pH rozsahu neutralizácie prírodných zrazenín, teda dobre prebieha aj v alkalickom prostredí. V silno alkalickom prostredí by mohlo dochádzať aj k uvoľňovaniu iných oxyaniónov, v smolníckom povodí najmä arzeničnanov, čo sme dokumentovali v kapitole 6.2 pri prezentácii výsledkov analýzy alkalických výluhov antropogénnych pôd. Tento experiment je možné pomerne dobre aplikovať nielen na prírodné bankské systémy, ale aj na rôzne čistiarne odpadových vôd a nebanské prírodné systémy.

Z predložených výsledkov tiež vyplýva, že pri čistení vôd, v aktívnych, alebo pasívnych systémoch, kde sa používajú neutralizačné látky (vápenec, vápno), môže dochádzať k významnému uvoľňovaniu sulfátov.

Výsledky neutralizačných pokusov ukazujú, prečo jednoduchá neutralizácia acidifikovanej banskej vody s vysokým obsahom kovov a sulfátov, obvykle nie je postačujúca na vyčistenie vody na prijateľnú úroveň, nehovoriac o tom, že v procese neutralizácie v aktívnych systémoch (čistiarnach) sa tvoria nové kaly/odpady s potenciálne vysokým obsahom potenciálne toxických prvkov.

7.3. Úprava acidifikovaných vôd pomocou pasívnych systémov

Hlavnou výhodou pasívnych systémov je, že nevyžadujú nepretržité vstupy chemických (napr. neutralizačných látok) do systému čistiarne a fungujú bez operatívnych zásahov na základe reakcií (najlepšie) s prírodnými materiálmi, ktoré sú súčasťou konštrukčného riešenia systému. Systém je nastavený tak, že využívané chemické a biologické reakcie, ktoré vedú k vyčisteniu kontaminovaných bankých vôd prebiehajú dlhodobo. Začiatkom 80. rokov 20. storočia sa zamerali výskumy na ciele vyvrážanie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ v aeróbnom (prevzdušňovanom) prostredí, cieľom čoho bolo oddelenie kovov z kontaminovanej vody (Hammer 1989, Brodie 1991). Preukázalo sa, že Fe (a iné kovy) boli odstránené z vody, ale pri vyvrážaní $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vznikajúce H^+ ióny niekedy ešte viac znížili pH prostredia, často pod pH 3. Okolo roku 1987 kolektívy z U.S. Bureau of Mine (Hedin et al. 1989) a z Colorado School of Mine (Wildeman, Laudon 1989, Wildeman et al. 1993) začali študovať úlohu anaeróbných procesov, osobitne sulfátovej redukcie, v spracovaní acidifikovaných bankých výtokov. Princípom odstraňovania kontaminácie sulfátovou redukciovou je, že znečisťujúce kovy môžu byť mineralizované späť na pôvodné sulfidy rudných ložísk (Wildeman, Laudon 1989). Vznik sulfidických minerálov z vodných roztokov je katalyzovaný baktériami. Pri využití tohto biochemického procesu na čistenie je potrebné optimalizovať prostredie konštruovaných močiarov, aby bolo priaznivé pre životné podmienky mikroorganizmov (Wildeman, Updegraff 1997). Pasívny systém môže byť použitý ako dlhodobé riešenie úpravy pre rôzne typy bankých vôd a mohol by to byť lacnejší a ekologickejší spôsob riešenia ako aktívne systémy s využívaním chemických technológií a s tvorbou odpadov (neutralizačné kaly, odkaliská). Nevýhodou sú veľké nároky na čas a priestor (Faulkner, Skousen 1994) ako aj na správne pochopenie a nastavenie dynamického komplexu chemických a biologických procesov prebiehajúcich v pasívnych systémoch vedúcich k úprave acidifikovaných bankých vôd (Younger et al. 2002, PIRAMIDE 2003).

Tieto úpravne sa nazývajú systémami, pretože sa tu využívajú rôzne princípy a procesy zoradené v niekoľkých stupňoch. Najčastejšie sa využívajú rôzne filtrácie dispergovaného a koloidného materiálu z vody, sorpcie kontaminantov do koreňov a listov rastlín, adsorpcia a zníženie kontaminácie vplyvom anorganických a organických zložiek, odumretého rastlinného alebo riasového materiálu, neutralizácie a znižovanie kontaminácie vznikom HCO_3^- , H_2S a NH_3 bakteriálnym rozkladom organického materiálu (Wildeman, Updegraff 1997). Deštrukcia alebo znižovanie kontaminácie sú katalyzované aeróbnymi a anaeróbnymi baktériami. Pri skúmaní

účinku mikroorganizmov na úpravu vôd sa využívajú poznatky mikrobiologickej ekológie. Tradičné prístupy kládli dôraz na izolované špecifické bakteriálne druhy a študovali najmä optimalizáciu a ich schopnosť úpravy vôd. V mikrobiologicko-ekologických prístupoch sa kladie menší dôraz na špecifické druhy a väčší dôraz sa kladie na spoločenstvá baktérii, ktoré by mohli anorganickú kontamináciu zmeniť na nemobilnú (sulfidy, hydroxidy alebo karbonáty). Poznatky o ekológii mikroorganizmov pomáhajú pri výbere plánovaní účinnejšieho systému (Wildeman, Updegraff 1997). Na úpravu acidifikovaných banských vôd sa najskôr používali prírodné močiare s rastlinami *Sphagnum* (Huntsman et al. 1978, Wieder, Lang 1982). Podobné využitie močiarov s rastlinami druhu *Typha* opisujú štúdie Brooks et al. (1985), Samuela et al. (1988), Sencindivera, Bhumbra (1988). Ako uvádzajú vo svojich prácach niektoré močiarné rastliny potrebujú dlhý čas na adaptáciu na nízke pH a vysokú koncentráciu kovov, dokonca môže prichádzať k degradácii prírodných močiarov vplyvom acidifikovaných vôd z baní, čo je v rozpore so zákonmi o ochrane prostredia. Preto sa na čistenie banských vôd stalo výhodnejšie budovať močiarné systémy, ktoré je okrem iného možné ľahšie prispôbiť podmienkam (zloženie a množstvo vody) a ľahšie prevádzkovať. Rôzne zdroje uvádzali, že koncom minulého storočia bolo v USA skonštruovaných viac ako 1000 močiarov na úpravu acidifikovaných banských vôd z aktívnych alebo opustených ložísk (Mitsch, Gosselink 2000, Jambor et al. 2000, Younger et al. 2002).

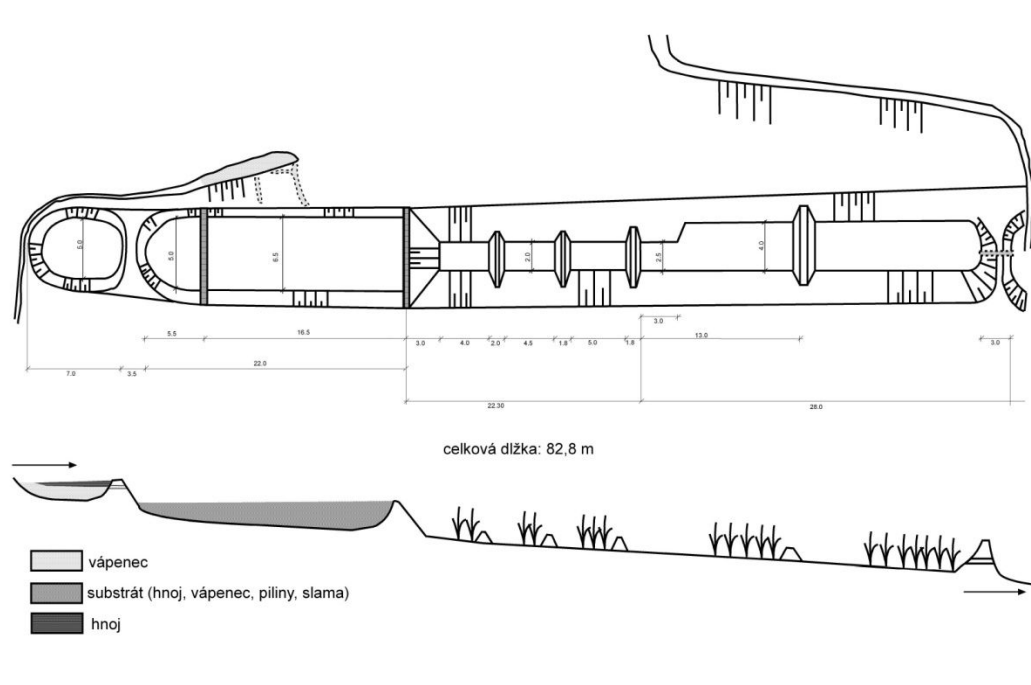
7.3.1. Princíp fungovania konštruovaných močiarov

Pre prírodné močiare je charakteristické, že obsahujú pôdu alebo sediment, ktorý je nasiaknutý vodou a prerastený vegetáciou adaptovanou na redukčné podmienky v koreňovej sfére. Konštruované močiare sú umelým ekosystémom napodobňujúcim podmienky prírodných močiarov (Hammer 1989, Reed et al. 1988). Najčastejšie ich tvorí plytká vyhlbenina naplnená zaplaveným štrkom, pôdou a organickým materiálom, v ktorom rastú močiarné rastliny, ako je *Typha*, *Juncus*, *Scirpus* a pod. Úprava vôd závisí na dynamike biochemických interakcii v priebehu prúdenia kontaminovanej vody cez konštruovaný močiar. Čím viac procesov bude prebiehať, tým je väčšia pravdepodobnosť že niektoré nebudú fungovať optimálne a teda aj riziko, že systém nebude pracovať na maximálny výkon. Preto je možné technicky vytvoriť systém tak, že sa zefektívnia len určité procesy nevyhnutné na odstránenie kritických zložiek kontaminácie (Wildeman, Updegraff 1997).

Hlavné mechanizmy odstraňovania Fe a Mn pomocou močiarov v poradí dôležitosti sú: vyžrážanie hydroxidov kovov, formovanie sulfidov kovov, tvorba organokomplexov, kationová

výmena a priama adsorpcia na živé rastliny alebo akumulácia v rastlinnom organizme. Ďalšie využívané mechanizmy zahŕňajú neutralizáciu karbonátmi, sorpciu na materiál substrátu, sorpciu kovov na riasový materiál a mikrobiologickú redukciu Fe hydroxidov a sulfátov.

Medzi základné technológie pasívnych systémov patria: konštruované močiare (aeróbne a anaeróbne), anoxické vápencové drenáže (anoxic limestone drainage – ALD), alkalinitu produkujúce systémy (successive alkalinity producing systems – SAPS), vápencové jazierka a otvorené vápencové kanály (open limestone channels – OLC). Anoxické vápencové drenáže sú abiotické systémy zložené z pochovaných vápencových drenáží, ktoré pasívne produkujú alkalinitu, keď cez ne prúdi voda. Alkalinitu produkujúce systémy spájajú postupy úpravy vôd použité pri močiaroch i anoxických vápencových drenážach (obr.87).



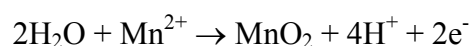
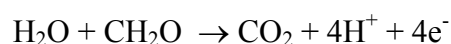
Obr.87. Príklad systému konštruovaného močiara budovaného ako pilotný projekt na lokalite Šobov (Šottník 2000, Šottník, Šucha 2001)

7.3.1.1 Aeróbne močiare

Aeróbne močiare sú používané ako zberné nádrže acidifikovaných banských vôd, kde dochádza k dostatočne dlhému prevzdušneniu a tým aj k oxidácii vody, ktorú je potrebné na vyzrážanie kovov. Veľký povrch hladiny a pomalé prúdenie podporujú oxidáciu a hydrolýzu kovov, čo spôsobuje vyzrážanie hydroxidov Fe, Al a Mn a sorpciu kovov na ne. Rozsah odstránenia kovov závisí na koncentrácii kovov vo vode, obsahu kyslíka, pH alebo prínosu alkality

v banských vodách, prítomnosti aktívnej mikrobiologickej biomasy a na čase, ktorý voda zostáva v močiaroch. pH a pomer acidity a alkality obsiahnutej vo vode je osobitne dôležitý pretože pH ovplyvňuje aj rozpustnosť vyzrážaných hydroxidov kovov a kinetiku oxidácie a hydrolýzy kovov. Hydrolýza kovov produkuje H^+ , ale alkalita vody pufruje pH a dovoľuje pokračovať v zrážaní hydroxidov. Aeróbne močiare sú teda najlepšie aplikovateľné na vody obsahujúce dostatok alkalinity na neutralizáciu vznikajúcej acidity pri zrážaní hydroxidov kovov.

Pre úspešné fungovanie - odstraňovanie kovov v aeróbných močiaroch je dôležité aby pH vody bolo približne 5.5 (Wildeman, Updegraff 1997). Na zvýšenie pH a dodanie alkality je vhodné použiť vápencovú anoxickú drenáž (Brodie et al. 1991), pretože ďalšiu aciditu produkuje ako vyzrážanie hydroxidov kovov ako aj (mikrobiálny) rozklad organickej hmoty (CH_2O).

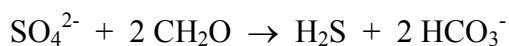


Rastliny sú nevyhnutné pre úspešné fungovanie systému, pretože dodávajú kyslík do vody a doplňujú spotrebovanú organickú potravu. Fotosyntéza je primárny proces využívaný pri zvyšovaní pH : $6HCO_3^- (aq) + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 6OH^-$

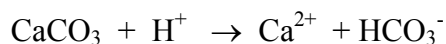
7.3.1.2. Anaeróbne močiare

Anaeróbne močiare využívajú prúdenie vody cez substrát bohatý na organickú hmotu, ktorý významne prispieva k úprave vôd. Substrát použitý v močiaroch môže obsahovať vrstvu vápenca na dne, alebo vápenec zmiešaný s organickým materiálom. Močiarne rastliny sú vysadené do organického substrátu. Takýto systém sa používa pri vodách s vysokou aciditou a s vysokým obsahom kovov v roztoku, kde alkalita musí byť generovaná v močiaroch. Alkalita môže byť v anaeróbných močiaroch produkovaná dvomi spôsobmi:

Niektoré druhy baktérii, napr. *Desulfovibrio* alebo *Desulfotomaculum*, môžu používať organický substrát (CH_2O je všeobecný symbol pre organický uhlík) ako zdroj uhlíka a sulfát ako akceptor elektrónov v procesoch zabezpečujúcich ich rast. Bakteriálna premena sulfátov na sulfid produkuje uhličitanovú alkalitu:



Alkalita môže vznikáť, keď vápenec reaguje s aciditou z močiara:



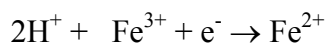
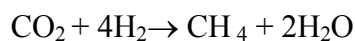
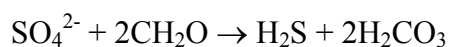
Vápenec ďalej reaguje, ak je udržiavaný v anaeróbných podmienkach, pretože Fe^{2+} je v anoxickej vode pri $\text{pH}=7$ dobre rozpustný a nedochádza k tvorbe nežiaducich Fe^{3+} hydroxidov, ktoré by pokrývali povrch vápenca a bránili jeho rozpustnosti/tvorbe alkalinity.

Voda infiltrovaná do systému cez organický substrát sa stáva anaeróbnou vďaka vysokej biologickej spotrebe kyslíka (Skousen et al. 1997). Rôzne mechanizmy odstraňujúce kontamináciu vôd sú v anaeróbných podmienkach účinnejšie než v aeróbných podmienkach, napr. formovanie a vyžrážanie sulfidov kovov, výmenné a komplexotvorné reakcie kovov. Dôležité sú reakcie ako hydrolýza polymérov (celulóza) bakteriálnymi enzýmami za vzniku glukózy: $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

a jej fermentácia za vzniku etanolu a slabých organických kyselín, čo znižuje pH.



Naopak sulfátová redukcia a metanogenéza konzumuje H^+ a zvyšuje pH. Protón redukujúce baktérie, ktoré sú symbiotické s metanogénnymi baktériami, menia H^+ na H_2 a tie využívajú metanogénne baktérie na redukciu CO_2 na CH_4 . V anaeróbnom močiarnom prostredí prebieha sulfátová redukcia a metanogenéza súčasne.



Pretože aktivita sulfátredukujúcich baktérií (SRB) je zvyčajne limitovaná pH nad 5, (Postgate 1979) organický materiál v konštruovaných močiaračoch musí byť zvolený tak, aby sa tvoril dostatok alkalických produktov (aby fermentácia nedominovala nad sulfátovou redukciou a pod. (Wildeman, Updegraff, 1997). V systéme dominujú mikrobiologické procesy, ktoré môžu zabezpečiť transformáciu silnej kyseliny, ako je H_2SO_4 , na slabé kyseliny, ako napríklad

H₂S. Produktom týchto reakcií môže byť vyžrazenie kontaminácie kovmi vo forme sulfidov (CuS, ZnS, PbS, CdS), hydroxidov (Al(OH)₃, Cr(OH)₃) a karbonátov (MnCO₃).

Anaeróbne močiare produkujúce alkalinitu sú vhodné na úpravu banských vôd s nízkym pH, vysokým obsahom Fe a rozpusteného kyslíka (>2 mg/l). Sú však náročné na čas potrebný na úpravu kyslej vody a ich funkčnosť a efektívnosť úpravy kolíše s „vzreťou“ systému, ale aj sezónne s dĺžkou činnosti (Wieder, Novak 1995). Pasívny anaeróbny systém dokáže úspešne zvýšiť pH acidifikovaných banských výtokov z hodnôt okolo 3 na hodnoty blízke 6 a výrazne redukovat' obsahy kovov (Wildeman et al. 1993).

Na začiatku je potrebné anaeróbny systém postupne napúšťať kontaminovanou vodou, až pokiaľ substrát nie je dokonale premáčaný. Potom je potrebné ponechať ho asi dva týždne stáť a počkať, kým mikroorganizmy začnú byť aktívne. Sulfáty z vody a ľahko extrahovateľné organické komponenty slúžia ako potrava pre sulfát redukčné baktérie (SRB). Po dvoch týždňoch možno považovať systém za aktivizovaný a možno začať vpúšťať do systému kontaminovanú vodu v množstve, ktoré bolo dopredu stanovené (Wildeman et al. 1994).

Kľúčovým faktorom pre sulfátovú redukciiu v reaktore je ustanovenie optimálneho prostredia pre sulfátové reduktanty. SRB aktivita je známa svojim klesaním s klesaním teploty a Kuyucak et al. (1991) zistili, že najdrastickejší pokles nastáva, keď teplota klesne pod 10 °C. Okrem dostatočnej sulfátovej koncentrácie, najdôležitejšie environmentálne podmienky sú redukčné prostredie a pH okolo 7 (Postgate 1979). Do močiarnych systémov sú dodávané banské výtoky s pH okolo 3 a Eh okolo 700 mV (Wildeman et al. 1993), a preto môže voda ľahko zničiť mikroprostredie ustálené anaeróbnymi baktériami. Preto je potrebné množstvo potenciálne reagujúcich látok s mikroorganizmami riadiť reguláciou (plánovaním) množstva vody, ktoré môže byť do systému vpúšťané. Faktor zaťaženia mikroorganizmov sa určí, podľa toho, koľko sulfidov na cm³ za deň je schopná kolónia SBR produkovať. Predpokladá sa, že rýchlosť vzniku sulfidov baktériami musí prekročiť množstvo prinášaných kovov (Mn, Fe, Cu, Zn) tokom. Rýchlosť vzniku sulfidov bola odhadnutá na 300 μmol sulfidov na cm³ substrátu za deň (Reynolds et al. 1991, Wildeman et al. 1993). Toto číslo a koncentrácia kovov v banských výtokoch sa používajú na určenie množstva – alebo prietoku banskej vody cez močiar (Wildeman, Updegraff, 1997).

7.3.2. Pasívny systém čistenia kyslých banských vôd na opustenom ložisku Smolník

V tejto časti sumarizujeme poznatky a skúsenosti s čistením banskej vody v anoxickom in situ systéme zo Smolníka, ktoré boli overované v troch rôznych experimentálnych objemových („scales“) podmienkach v laboratórni, v terénnych podmienkach, ale aj v izolovaných nádobách („bench scale“) a najmä v teréne vybudovanom „bioreaktore“ - v pilotnom projekte („pilot scale“) pasívneho systému čistenia (PTS – skratka pre *Passive Treatment System*) banských vôd. Už roku 1998 boli správy o tom, že tento spôsob úpravy kontaminovaných banských vôd sa s úspechom uplatňuje hlavne v USA, kde sa začal používať na úpravu vôd vznikajúcich pri ťažbe uhlia. Na Slovensku a v Čechách dovtedy boli využívané iba tzv. (rastlinné) koreňové čistiarne na likvidáciu vôd znečistených organickým odpadom. Ani v súčasnosti pravdepodobne nie je vybudovaný a overovaný pasívny systém na čistenie banských vôd na Slovenku, hoci výskumy a návrhy na rôzne systémy sa robili alebo robia (Chovan et al. 2007 v projekte návrh pre odkalisko pri Pezinok, rôzne projekty s biotechnológiami Ústav geotechniky SAV Košice). Všeobecne však záujem o tieto technológie pri likvidácii rôznych odpadov rastie (Matejů 2005).

Impulzom pre začatie projektu bola spolupráca prof. V. Šuchu s americkou firmou „Knight Piesold“, ktorá poskytla teoretické podklady potrebné na štúdium a navrhnutie pasívneho systému. Táto firma v spolupráci s prof. Wildemanom z Colorado School of Mines s úspechom realizovala návrhy pasívnych čistiarní na americkom kontinente. Významným prínosom bola aj spolupráca s firmou Aquipur Bratislava a.s., s ktorou sme spolupracovali na prvom projekte zhodnotenia rizík ložiska, a potom aj na realizácii pasívneho systému na Smolníku (1999-2000). Chemické analýzy a terénne práce na lokalite Smolník boli financované z grantového projektu americkej environmentálnej nadácie Ecolinks („Pasívne čistenie kyslých banských vôd na ložisku Smolník“) a čiastočne z prostriedkov vedecko-technického projektu Ministerstva školstva SR („Likvidácia kyslých banských vôd a imobilizácia toxických prvkov“) a z grantu PRUF UK č.16/1999 („Možnosti odstránenia kontaminácie vôd na lokalite Šobov pasívnym bioreaktorom“). Pilotné projekty na lokalite Šobov a na Smolníku boli robené v určitej nadväznosti, pretože ich realizácia bola hlavným cieľom dizertačnej práce P. Šottníka „Pasívne čistenie kyslých banských vôd“

7.3.2.1. Overovanie účinnosti anaeróbneho systému: Laboratórne a terénne testy

Ako už bolo uvedené, pasívne systémy je potrebné naplánovať osobitne pre každé ložisko, respektíve pre každý typ vody, ktorý z ložiska odchádza. Laboratórne pokusy poslúžili na posúdenie účinnosti rôznych zmesí do pasívneho systému pre čistenie vôd. V prvej etape (v júli a auguste 1999) sa overovali tri zmesi, použité predtým na Šobove, v ktorých boli rôzne pomery organického materiálu (hnoj a slamy) a vápenca (tab.54). Pri testovaní účinnosti v malom objeme (5 litrov) zmesí sa ukazovalo, že použité materiály môžu byť vhodné. Počiatočné pH banskej vody použitej pri pokusoch bolo 3,82. Vo všetkých troch pokusných nádobách sa podarilo upraviť počiatočnú hodnotu pH acidifikovanej banskej vody z 3,82 na 5,81-6,02 (tab.55.) a došlo aj k výrazným poklesom obsahu kovov (tab.56). Na rýchle stanovenie obsahov jednotlivých prvkov vo vode z pokusných nádob ako aj v teréne sme použili „Photometer SQ 300 Merck s pripravenými sadami činidiel. Pomocou neho sme stanovovali obsahy Al^{3+} , Fe^{3+} , NO_3^- a NH_4^+ . Fotometrické stanovovanie boli výhodné, pre rýchle a operatívne použitie na stanovenie uvedených iónov hneď po odobratí vzorky a v tejto etape štúdia bola postačujúca aj presnosť stanovenia. Prístroj bol odporúčaný na analýzu obyčajnej vody, a preto náhodne vybrané vzorky vôd boli paralelne analyzované (kontrolované) na Geologickom ústave PriFUK, aby sme sa vyhli systematickej chybe najmä pri vyšších koncentráciách

Tab. 54. Zloženie substrátov v pokusných nádobách pri pokusoch s AMD (kyslými bankskými vodami) zo Smolníka.

	hnoj (%)	vápenec (%)
nádoba 1	100	0
nádoba 2	80	20
nádoba 3	70	30

Tab. 55. Merania pH v pokusných nádobách.

dátum	nádoba 1	nádoba 2	nádoba 3
15.7.	5,75	5,87	5,64
20.7.	5,82	5,83	5,80
28.7.	5,96	5,94	5,79
3.8.	5,84	5,90	5,81
12.8.	6,00	6,02	5,95
23.8.	5,79	6,00	5,93

Tab. 56. Obsahy kovov a hodnoty pH v pôvodnej kyslej banskej vody (AMD) zo Smolníka a po úprave v pokusnej nádobe.

	Laboratórny pokus (mg.l ⁻¹)						
	Al	Fe	SO ₄ ²⁻	Mn	Cu	Ca	pH
AMD	80,6	372	2981	27,2	2,91	220	3,82
Nádoba 3	0,142	0,26	597				5,81

Druhou etapou bolo overovanie funkčnosti a efektívnosti prvotných zmesí v terénnych podmienkach. Boli pripravené náplne do štyroch 150 litrových sudov (tab.56). Substrát v sude 1 bol rozdelený na dve polovice. Horná polovica obsahovala viac vápenca, ktorý sa mal rozpúšťať, neutralizovať vodu a zabezpečiť pH vhodné pre redukčné podmienky a činnosť SRB s spodnej časti suda. V sude 2 bol použitý substrát rovnakého zloženia ako pri pilotných pokusoch v Brewer Gold Mine v Južnej Karolíne v USA, kde sa upravovali vody podobného zloženia vznikajúce pri lúhovaní zlata z pyritu. V sude 3 bol použitý taký substrát ako v hornej časti suda 1. Postupne bol zaťažovaný stále väčším množstvom AMD. Substrát v sude 4 mal rovnaké zloženie ako substrát v sude 2, iba staré piliny bolo nahradené čerstvými, odobratými z povrchu. Pri pokusoch boli použité suroviny z miestnych zdrojov, pretože sa predpokladalo ich použitie pri finálnom projekte (full scale). Drvený vápenec, frakcia 4-8 mm, bol dovezený z Margecian, piliny z píly vzdialenej asi 2 km na SV od Smolníckej Huty, smerom na Mníšek nad Hnilcom, slama a hnoj z družstva v Mníšku. Substráty boli zaliate AMD, tak aby boli dokonale premáčané (tab.57.) a po 20 hodinách boli zmerané prvé hodnoty pH a Eh (tab.58.).

Tab. 57. Zloženie substrátu v jednotlivých pokusných nádobách v objemových percentách.

náplň	sud 1		sud 2	sud 3	sud 4
	horná 1/2	dolná 1/2			
vápenec	50%	20%	30%	50%	30%
staré piliny	30%	60%	30%	30%	0%
čerstvé piliny	0%	0%	0%	0%	30%
slama	10%	10%	30%	10%	30%
hnoj	10%	10%	10%	10%	10%
AMD (L)	106	67	147	193	175

Tab. 58. Iniciačné parametre merané 20 hodín po naplnení sudov substrátom a AMD.

	AMD	sud 1	sud 2	sud 3	sud 4
pH	4,3	4,53	5,79	6,07	5,79
Eh (mV)	229	159	-240	-90	-50

Voda sa odoberala z novej drenáže (SM2) a analyzovala pred použitím (tab. 60). Pre porovnanie uvádzame aj obsahy sledovaných prvkov vo vode v potoku v tomto období (tab. 59), ktoré sú jednoznačným kritériom pre posudzovanie miery kontaminácie baňou, ale aj efektívnosti čistenia, uvoľňovania prvkov z systému (napr. obsah Ca), aj keď v tomto štádiu projektu toto porovnanie malo význam len ako optimálna úroveň pre vnútornú kontrolu. Čistenie vody by malo teoreticky zabezpečiť porovnateľnú kvalitu, aj bez efektu riedenia. Stanovovania obsahov prvkov vo vodách, ktoré boli používané na zalievanie zmesí a analýza pretečenej vody zo sudov, ako aj voda z potoka Smolník nad baňou a boli robené v laboratóriách Štátneho geologického ústavu D. Štúra v Spišskej Novej Vsi.

Pre každú z pokusných nádob bol stanovený vlastný režim pridávania a odoberania vody. Do suda č.1 sa pridávalo a odoberalo každý deň 5 litrov kyslej vody, do suda č. 2 a č. 4 0,75 litrov. Množstvo vody pridávané do suda č. 3 sa postupne zvyšovalo. Prvých 29 dní sa pridával denne 1 liter, a potom sa každý týždeň zvýšilo množstvo AMD o ďalší liter, až po dennú dávku 5 l. V odoberanej vode sa sledovala teplota, pH, vodivosť a stanovovali sa obsahy Al, Fe, Cu, Zn, Mg, Mn, Ca a SO_4^{2-} .

Tab. 59. Obsahy prvkov, hodnoty pH a vodivosti vo vode zo Smolníckeho potoka nad opustenou baňou (približne SM1).

Dátum	pH	Vodivosť ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Ca	Mg	SO_4^{2-}	Mn	Fe	Al	Cu	Zn
						(mg.l ⁻¹)				
19.8.1999	7,2	10,6	12	3,75	16,3	0,04	0,13	0,07	0,026	0,026
	7									
26.8.1999	7,0	11,3	12,6	4,09	16,5	0,05	0,1	0,03	0,035	0,021
	9									
2.9.1999	6,9	11	11,4	3,59	23,3	0,02	0,11	0,01	0,028	0,018
	1									
9.9.1999	6,8	11,4	12,1	3,7	20,9	0,04	0,07	0,08	0,046	0,032
	6									
16.9.1999	6,8	10,9	12	3,67	25,9	0,08	0,22	0,15	0,001	0,04
	7									
23.9.1999	7,3	12	12,4	3,84	29,8	0,07	0,11	0,08	0,043	0,038
	3									
10.1.1999	6,5	11,9	12,2	3,59	25,5	0,05	0,2	0,09	0,026	0,021
	8									
10.7.1999	7,0	10,9	11,8	3,52	19	0,04	0,12	0,06	0,028	0,022
	9									

Voda bola prilievaná a odoberaná podľa stanoveného harmonogramu. Analýza vody vytekajúcej zo sudov sa robila pravidelne, raz za týždeň od 19.8.1999 do 7.10.1999. Vo všetkých štyroch pokusných nádobách sa darilo udržiavať pH na hodnote vyššej ako 5 po celú dobu trvania pokusu (tab.58). Výsledky v jednotlivých nádobách boli podobné, ale ako najvhodnejšie na úpravu pH sa javili substráty použité v nádobách 1 a 3 s 50 % obsahom

karbonátov a celkovo 50 % obsahom organického materiálu, ale s rôznym podielom jednotlivých zložiek (tab. 55).

Tab. 60. Hodnoty pH, vodivosti a obsahov prvkov v banskej vode vytekajúcej zo SM2.

Dátum	pH	vodivosť ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Fe	Al	SO_4^{2-}	Cu	Zn	Mg	Mn	Ca
						(mg.l ⁻¹)				
19.8.1999	3,87	353	555	92	3470	2,58	13,9	38,7	410	215
26.8.1999	3,96	345	532	94	3540	2,24	13,7	37,6	410	238
9.2.1999	3,92	345	511	96	3350	2,52	14,2	37,9	375	209
9.9.1999	3,85	334	518	98	3410	2,63	13,9	38,1	373	211
16.9.1999	3,91	312	529	128	3290	3,17	16,2	36,1	366	208
23.9.1999	3,85	318	533	119	3470	3	16,1	36,5	370	211
10.1.1999	3,98	332	567	123	3420	2,79	16,6	37,8	381	215
10.7.1999	3,96	315	580	123	3450	2,59	16,9	39,1	387	218

Tab. 61. Hodnoty pH čistenej banskej vody v jednotlivých pokusných nádobách.

Dátum	AMD	sud 1	sud 2	sud 3	sud 4
		pH			
19.8.1999	3,87	5,34	5,14	5,44	5,29
26.8.1999	3,96	5,55	5,34	5,55	5,38
9.2.1999	3,92	5,48	5,34	5,48	5,34
9.9.1999	3,85	5,51	5,32	5,49	5,34
16.9.1999	3,91	5,49	5,35	5,55	5,36
23.9.1999	3,85	5,62	5,36	5,55	5,38
10.1.1999	3,98	5,71	5,35	5,58	5,4
10.7.1999	3,96	5,74	5,34	5,65	5,39

Vo všetkých štyroch nádobách dochádzalo k postupnému poklesu obsahu Fe vo vytekajúcej vode, hoci obsahy Fe v jednotlivých vzorkách pretečených vôd boli dosť rozdielne. Najlepšie výsledky boli dosiahnuté v nádobe č. 3 (tab.52), v ktorej bolo postupne zvyšované množstvo čistenej vody. V záverečnej fáze pokusu bola v tomto prípade dosiahnutá účinnosť čistenia až na úrovni 96-97%. Najnižšia účinnosť, len 78% zachytenie Fe v čistiacej zmesi bola zistená v nádobe č. 2., hoci bolo do nej prilievané najmenšie množstvo vody (celkovo teda obsahovala najmenšie množstvo prinesených látok). Pri odstraňovaní Al z vody boli dosiahnuté veľmi dobré výsledky vo všetkých štyroch nádobách. V nádobách č. 1 a č. 3 s účinnosťou až 99 % (tab.60).

Tab. 62. Obsahy Fe v pôvodnej banskej vode a vo výtoku z pokusných nádob 1 až 4.

Dátum	AMD	sud 1	sud 2	sud 3	sud 4
Fe (mg.l ⁻¹)					
19.8.1999	555	114	163	72	160
26.8.1999	532	138	188	90	174
2.9.1999	511	120	197	95	166
9.9.1999	518	125	182	94	156
16.9.1999	529	113	175	79	140
23.9.1999	533	99	167	76	133
10.1.1999	567	78	142	36	107
10.7.1999	580	58	125	18	93

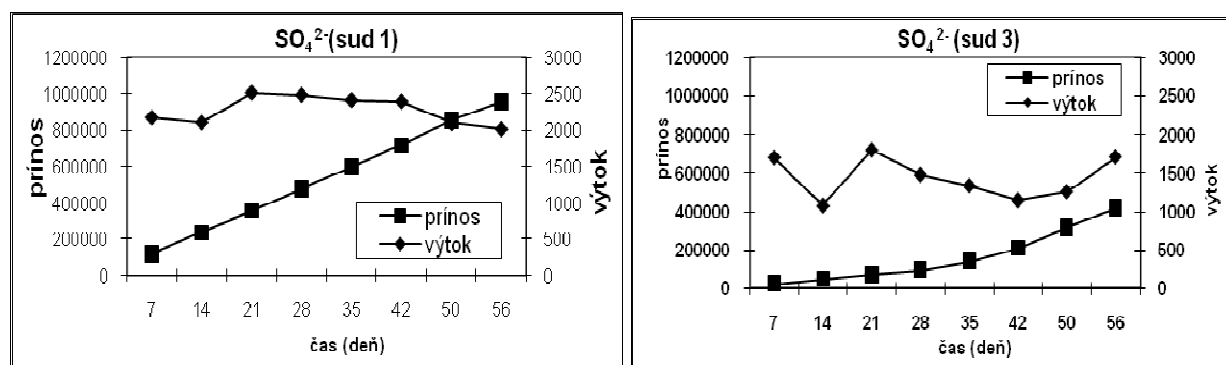
Tab. 63. Obsahy Al v čistenej banskej vode (AMD) a vo výtoku po vyčistení z pokusných nádob v mg.l⁻¹

Dátum	AMD	sud 1	sud 2	sud 3	sud 4
Al (mg.l ⁻¹)					
19.8.1999	92	1,74	1,21	0,45	0,32
26.8.1999	94	0,79	0,92	0,66	<0,1
9.2.1999	96	0,66	0,89	0,7	0,52
9.9.1999	98	0,39	0,88	1,15	0,53
16.9.1999	128	1,25	1,31	0,79	0,59
23.9.1999	119	0,37	1,06	0,87	0,62
10.1.1999	123	0,42	0,86	0,63	0,86
10.7.1999	123	0,26	1,06	0,29	0,73

Sledovaná bola aj schopnosť systému znižovať obsahy sulfátov (SO₄²⁻) rozpustených v kontaminovanej vode (tab.64). Ukázalo sa, že odstraňovanie sulfátových (aniónov) je menej účinné, ako pri zachytávaní katiónov kovov. Najviac sulfátov sa zachytilo v nádobe č. 3, kde účinnosť bolo približne 59%, najnižšia približne 43% účinnosť bola vyhodnotená pre nádobu č.1 (obr. 88). Pretože prilievanie vody bolo robené v osobitných režimoch pre každý sud, v grafickom spracovaní sú obsahy sledovaných sulfátov (a ďalej Cu a Zn, obr. 89) uvedené ako kumulatívne obsahy sulfátov za celú dobu (údaj na osi y vľavo) za 60 dní a tiež zistených vo výtokoch zo sudov (os y vľavo) pre jednotlivé dni (tab.64) pre lepšiu prehľadnosť a zjednodušenie (obr. 88). Zachytávanie sulfátov v systéme bolo pomerne nízke v dobe trvania pokusu, ale miera zachytávania sa s časom zvyšovala vo všetkých nádobách (tab. 64), a preto boli tieto výsledky uspokojivé. Tento údaj bol významný, pretože indikoval rastúcu efektívnosť systémov, najmä redukciu sulfátov S-redukčnými baktériami, čo bolo rozhodujúce pre konštrukciu pilotného systému.

Tab. 64. Obsahy SO_4^{2-} v čistenej banskej vode (AMD) a vo výtoku po vyčistení z pokusných nádob 1 až 4.

Dátum	AMD	sud 1	sud 2	sud 3	sud 4
		SO_4^{2-} (mg.l ⁻¹)			
19.8.1999	3470	2180	2630	1700	2350
26.8.1999	3540	2110	2310	1080	1830
9.2.1999	3350	2520	2760	1800	2600
9.9.1999	3410	2490	2350	1480	2300
16.9.1999	3290	2420	2120	1340	1810
23.9.1999	3470	2400	2100	1150	1770
10.1.1999	3420	2100	1870	1260	1700
10.7.1999	3450	2020	1720	1710	1550



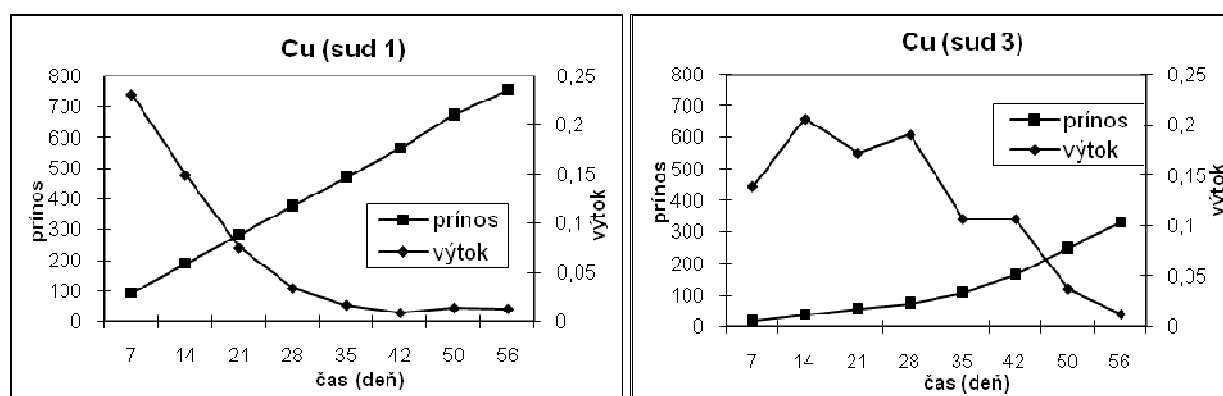
Obr. 88. Zmeny v obsahu sulfátov v mg.l⁻¹ počas procesu čistenia v sudoch 1 a 3 vyjadrené ako kumulatívne množstvo sulfátov prinášaných a vytekajúcich zo sudov (tab. 61)

Najnižšie koncentrácie vo vyčistenej vode a teda aj najlepšie výsledky boli pozorované pre Zn a Cu. V sudoch sa zachytilo až 99 % východiskovej koncentrácie Cu vo všetkých nádobách a minimálne 96 % Zn (tab.61, 65). Zmeny koncentrácie prvkov v závislosti na objeme vody prilievanej do sudov môžeme sledovať v grafoch (obr.79). Vysokú mieru zachytenia u Cu aj u Zn je možné interpretovať v dosiahnutom pH 5,3 až 5,8 (tab. 58) ako sorpciu na pevnú fázu (obr.79). Keďže v sudoch sa mali formovať skôr redukčné podmienky, môžeme predpokladať že zachytávali spolu skôr na organickej hmote.

Počas trvania pokusov boli vo vytekajúcej vode sledované aj obsahy Ca, ktoré indikovali najmä mieru rozpúšťania vápencov. Tieto boli v čistiacich zmesiach zastúpené v rôznom množstve. Množstvo uvoľneného Ca sa zvýšilo až 4-násobne v nádobe 2 s 30 % obsahom vápenca, kde došlo asi k najefektívnejšiemu rozpúšťaniu vápenca a k vytvoreniu alkalických ale aj

Tab. 65. Obsahy Zn a Cu v pôvodnej kyslej banskej vode (AMD) a vo výtoku z pokusných nádob 1 až 4 počas trvania pokusu.

Dátum	AMD	Cu (mg.l ⁻¹)				Zn (mg.l ⁻¹)				
		sud 1	sud 2	sud 3	sud 4	AMD	sud 1	sud 2	sud 3	sud 4
19.8.1999	2,58	0,231	0,129	0,139	0,112	13,9	1,3	1,93	1,9	1,18
26.8.1999	2,24	0,149	0,124	0,206	0,125	13,7	0,882	1,79	1,66	1,09
9.2.1999	2,52	0,075	0,138	0,172	0,093	14,2	0,352	1,59	1,51	1,02
9.9.1999	2,63	0,034	0,136	0,19	0,11	13,9	0,097	1,22	1,25	0,938
16.9.1999	3,17	0,017	0,105	0,107	0,075	16,2	0,067	1	0,718	0,695
23.9.1999	3	0,009	0,095	0,107	0,068	16,1	0,139	0,852	0,676	0,584
1.10.1999	II.79	0,014	0,089	0,038	0,068	16,6	0,062	0,647	0,229	0,507
7.10.1999	II.59	0,013	0,083	0,013	0,058	16,9	0,064	0,547	0,131	0,418



Obr. 89. Porovnanie množstva Cu pridané do sudu s bankskou vodou (AMD) a množstvo Cu vo vytekajúcej vode v mg.l⁻¹ po pretečení cez čistiacu zmes v sude 1 a 3 počas trvania experimentu

redukčných podmienok v prostredí. Účinnosť zachytávania Mn bola len 40 % a Mg približne 50 %, čomu prispelo najmä stále vysoké zastúpenie sulfátov, slabo alkalické a slabo redukčné prostredie. Ukázalo sa, akým kritickým faktorom je pokles sulfátov ich bakteriálnou redukciou ($\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{HCO}_3^-$) čo by posunulo celý systém v tvorbe minerálnych sulfidických, ale aj karbonátových fáz z pretekajúcich roztokov, pretože len alkalizácia prostredia dlhodobo nestačí na ich stabilizáciu v pevnej fáze. Naopak môže viesť k zvýšenej mobilite Mn^{2+} a Fe^{2+} v sulfátových roztokoch.

7.3.2.2. Pilotný systém na Smolníku

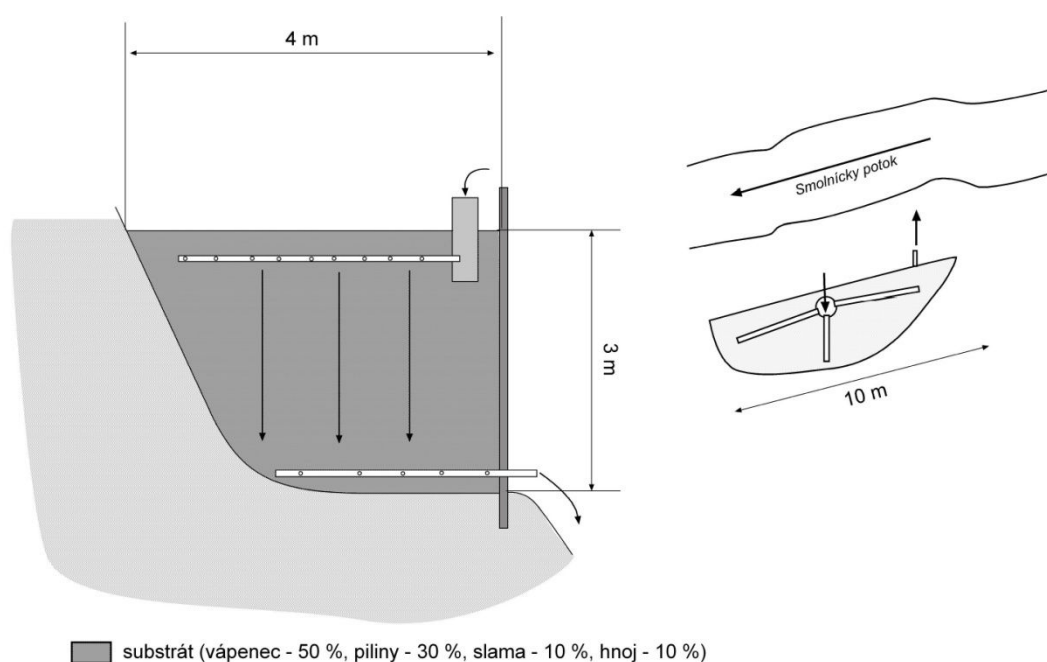
Ďalšou úlohou bolo vybudovanie systému čistenia v teréne alebo tzv. pilotného systému („pilot scale“) v areáli bývalého banského závodu, dnes píly. Aby sa voda do systému nemusela čerpať pilotný „bioreaktor“ sa vybuďoval na nižšie položenom mieste, asi 200 m od miesta, kde kyslá voda vyteká z novej drenáže (SM2) do Smolníckeho potoka (obr. 90,91). Reaktor mal dĺžku asi 15 m a koniec reaktora bol v blízkosti monitorovacieho bodu SM4. K bioreктору bola voda privádzaná z SM2 pomocou hadice samospádom. Kyslá voda bola do systému privádzaná šachticou, z ktorej bola pomocou trubiek vejárovito rozvádzaná na celú reakčnú plochu. Na dne boli umiestnené rovnakým spôsobom drenážne trubky, ktoré vodu zo systému odvádzali späť do Smolníckeho potoka (obr. 91).

Ako najvhodnejší bol vybraný substrát zo sudu 1 (tab. 57.), ktorý má dve vrstvy. Pozorovania (z „bench scale“) ukázali, že pri takomto zložení substrátu sa dosahujú najlepšie výsledky, hoci bolo do suda prilievané najviac AMD kyslej banskej vody zo všetkých pokusných nádob. 20.4.2000 bol systém čistiaci.



Obr. 90. A. Lokalizácia pilotného zariadenia na čistenie vody v roku 1999 – pri bode SM4. B - Stav na mieste 2007

systém naplnený banskou vodou a ponechaný na týždňovú inkubáciu. Od 25.5.2000 sa začalo s priebežným monitorovaním pilotného systému, pri ktorom sa sledovali hodnoty pH a vodivosti (neskôr aj Eh), celkový obsah rozpustených látok a obsahy Al, Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ca a sulfátov.



Obr. 91. Princíp čistiaceho systému pilotného projektu

Tab. 66. Hodnoty sledovaných parametrov vo vstupujúcich a vystupujúcich vodách v pilotnom projekte PTS v období od mája do septembra v roku 2000 (Šottník 2000).

dátum	25.5.	25.5.	8.6.	8.6.	22.6.	22.VI	30.8.	30.8.	13.9.	13.9.	26.9.	26.9.
analýza	vstup	výstup	vstup	výstup	vstup	výstup	vstup	výstup	vstup	výstup	vstup	výstup
pH	3,6	5,47	3,66	5,72	3,47	5,72	2,77	5,29	3,12	5,63	3,54	5,94
Vodivosť $\mu\text{S.m}^{-1}$	361	373	356	360	356	351	394	380	404	383	433	410
SO_4^{2-} mg.l^{-1}	3 470	3 360	3 420	3 080	2 650	2970	3 970	3 400	4 100	3 560	4 300	3 270
TDS. mg.l^{-1}	5 670	5 450	5 700	5 410	5 760	5200	6 620	6 200	6 770	6 460	6 780	5 420
Ca mg.l^{-1}	191	448	176	397	176	629	223	537	266	597	255	614
Mg mg.l^{-1}	375	379	324	293	311	374	439	431	4850	472	463	399
Mn mg.l^{-1}	37	37	38,9	37,2	37,9	35,9	44,8	44,3	47,4	46	44,9	37,4
Fe mg.l^{-1}	511	322	558	373	541	294	606	470	603	486	617	3220
Al mg.l^{-1}	120	2,24	113	13	99	9,6	153	17,3	149	1,67	165	3,25
Cu mg.l^{-1}	3,12	0,017	2,91	0,08	2,55	0,05	8,16	0,04	8,12	0,02	6,29	0,08
Zn mg.l^{-1}	11,9	2,85	16,7	1,35	14,8	0,98	17,5	0,46	23,9	0,24	21,7	0,36
Eh mV	nd		nd		nd		332	-161	356	-175	354	-170

nd – namerané, TDS – suma rozpustených katiónov a aniónov, vod. – vodivosť

Z priebežných výsledkov vyplýva (tab.66), že systém dokázal zvýšiť pH a výrazne znížiť obsahy Al, Zn a Cu. Hodnoty pH sa zvýšili z priemerného 3,6 na 5,6 a obsah uvedených troch

prvkov klesli až stonásobne a medi až desaťtisíc násobne (tab.67). Tieto zmeny sa uskutočnili najmä ako dôsledok rastu pH, ktoré nastalo rozpúšťaním primiešaného vápenca, čo sa

Tab.67. Priemerné hodnoty sledovaných prvkov vo vtekajúcej a vytekajúcej vode pilotného pasívneho systému na Smolníku z obdobia 25.5. – 26.9.2000

Smolník		vstup	výstup
pH		3,36	5,64
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	3652	3273
Ca	mg.l ⁻¹	214	537
Fe	mg.l ⁻¹	573	378
Al	mg.l ⁻¹	133	8
Cu	mg.l ⁻¹	5,19	0,05
Zn	mg.l ⁻¹	17,75	1,04
Mg	mg.l ⁻¹	399	391
Mn	mg.l ⁻¹	42	40
Eh	mV	347	-169
Vodivosť	μ.m ⁻¹	384	376
Rozp. lát.	mg.l ⁻¹	6217	5690

prejavilo rastom Ca v roztoku (tab. 66 a 67). Rast pH sa odrazil na tvorbe Al- zrazenín, v ktorých bol identifikovaný basaluminit (Šottník 2000). Naopak systém nedosiahol očakávané zníženie obsahov hlavných kontaminantov Fe a sulfátov. Už pri pokusoch

v nádobách bolo zrejmé, že vytvorením anaeróbného prostredia dochádza postupne (dozretie systému) a príznakom jeho fungovania je tvorba sulfánu (H₂S) a neskôr aj sulfidov kovov.

Principiálnou podmienkou fungovania systému je vytvorenie anaeróbných podmienok v systéme, k čomu v podmienkach acidifikovaných banských vôd má napomôcť zvýšenie pH s pomocou prídavku karbonátov (karbonátovej drenáže, zmiešanie s organickým materiálom a pod.), aby sa optimalizovali podmienky pre rozvoj mikroorganizmov, najmä SRB. Meranie Eh v systéme v druhej polovici monitorovania ukázalo redukčné podmienky. Zrejmé je, že sa v systéme dostatočne nerozvinuli biochemické redukčné procesy.

Na rozvoj biochemických reakcií a nastavenie redukčných podmienok v systéme zabezpečuje prítomnosť maštalého hnoja, ako nenahraditeľnej zložky v zložení použitých odpadov. Pokusmi s rôznymi organickými materiálmi (ako napr. kompost, huby, rašelina, riasy a. i) sa zaoberali už iní autori a zistili, že jednoznačne najvýhodnejšie je použitie maštalného hnoja a slamy (Wieder et al. 1995). Napríklad substrát zložený z rašeliny, vápenca a umelého hnojiva

dokázal acidifikovanú vodu upravovať iba čiastočne, zatiaľ čo rašelina a slama sa ukázali ako absolútne nevhodné, pretože sami dodávali aciditu.

Ďalším dôležitým článkom pri budovaní pasívnych systémov je navrhnutie správnej veľkosti nádrží a rýchlosti prúdenia znečistenej vody do systému. K týmto výpočtom je potrebné poznať koncentrácie jednotlivých prvkov a celkovú mineralizáciu vody a iné parametre. Výpočty pre Smolník boli konzultované so zahraničnými partnermi a preberané z metodiky zo stránky (www.dep.state.pa.us/dep/deputate/mines). Rýchlosť prúdenia riadi nielen naplňovanie systému vodou, ale aj dĺžku kontaktu alebo dobu, počas ktorej môže dochádzať k reakcii.

Medzi hlavné problémy nesprávneho fungovania systému pravdepodobne bolo, že voda nebola dostatočne dlho v systéme a nedochádzalo k dokonalej redukcii sulfátov. Prechodom cez systém sa voda len neutralizovala, čo zlepšilo jej kvalitu, ale nedošlo k odstráneniu Fe a sulfátov. Pretože systém bol konštruovaný ako jednostupňový, bez dočisťovania v aeróbnom a/alebo na rastlinami, odchádzajúcu vodu nemožno označiť za vyčistenú. K tomuto mohlo prispieť aj to, že systém fungoval len krátku dobu, počas ktorej sa dostatočne nestabilizoval. Pretože išlo len o pilotný projekt pasívneho systému, ďalšie prevádzkovanie sa nepodarilo zabezpečiť.

Pretože kyslé banské výtoky zväčša obsahujú vysoké koncentrácie Fe, dochádza pri zvýšení pH k rýchlemu vyvráždaniu oxyhydroxidov Fe, ktoré síce môžu zachytávať rozpustené kovy (obdobne ako v aeróbných systémoch) ale v anaeróbných systémoch môžu spôsobovať veľké problémy hlavne tým, že zaplnia cesty (kanály, drenáže), cez ktoré má voda prúdiť. Ich vyvráždanie môže znížiť priepustnosť substrátu, môžu vytvárať krusty na povrchu bioreaktora, alebo tmeliť zrná vápenca a organický materiál do nepriepustných zlepenčov.

Pri projekte sa riešili mnohé aktuálne problémy, počínajúc umiestnením systému, výberom náplne, budovanie prívodu vody, prípadne rozvádzane vody, regulácia množstva vody a iné. Pri budovaní pasívnych bioreaktorov sa zohľadňujú terénne podmienky, ako je morfológia terénu a klimatické pomery na lokalite, ktoré môžu nepriaznivo ovplyvniť činnosť a účinnosť systému, hlavne nekontrolovanými prítokmi banských vôd. Systém je vhodné budovať na mieste, kde sa dajú zvládať sezónne zmeny v prítokoch. Pri príprave reálneho projektu je potrebné zabezpečiť hydrogeologické a inžiniersko-geologické posúdenie územia, čo pri pilotných projektoch obvykle nie je (ekonomicky) možné.

Napriek konzultáciám s odborníkmi a povzbudivým výsledkom z projektu na Šobove, úspešnosť Smolníckeho projektu nebola veľká, pretože bolo použité menej vhodné riešenie. Prekrytý (podzemný) systém mal zabezpečiť anaeróbne prostredie (ale aj zabezpečiť, aby nebol zničený), ale nestalo sa tak. Ak zväžíme, kde (mohol byť) bol vybudovaný, je veľmi pravdepodobné, že okrem privádzanej vody ho atakovala aj iná presakujúca voda z okolitých hald.

7.3.2.3. Zhrnutie

Zo získaných výsledkov z projektu pasívneho systému, ale aj z experimentálnych prác vyplýva, že obidva systémy (aeróbny aj anaeróbny) je možné využiť. Kľúčovým pre čistenie silno acidifikovaných vôd s vysokým obsahom Fe a kovov ako sú na Smolníku (a na Šobove), je však anaeróbny systém, pretože umožňuje riešiť vysokú aciditu a zároveň aj obsah kovov a sulfátov. Z pilotných projektov vyplynulo, že je vhodnejšie budovať systém do viacerých stupňoch, v ktorých bude prebiehať len (alebo hlavne) jeden proces, tak aby sa priebeh tohto procesu dal spoľahlivo nastaviť.

Použitím aeróbneho pasívneho systému na čistenie banskej vody (už sústredenej SM2, nová drenáž) by sa dal negatívny vplyv opustenej bane na povodie potoka Smolník takmer úplne odstrániť. Po úprave pH (na 5,5-6,5) a zachytení hlavného množstva Fe a sulfátov (redukcia na sulfidy s využitím SRB) z banskej vody (zdroj SM2), by bolo vhodné ešte dokončiť vyriešiť dočistenie vody z odkaliska. Na odkalisku dochádza k vyzrážaniu oxyhydroxidov Fe, ale tieto sú následne rozplavované. Je potrebné, aby systém sedimentačných nádrží pod odkaliskom bol funkčný a prevádzkovaný. Vhodnými, nenáročnými opatreniami sa da riešiť problém aj niektorých lokálnych zdrojov – výtokov zo starých hald. Od bane až po sútok s Hnilcom by bolo možné vybudovať systém, ktorí by vodu prevzdušňoval a sedimentačné nádrže s rastlinami ktoré by ďalej vodu odkalovali a dočisťovali.

Získali sme mnoho pozitívnych skúseností, ktoré sú stále cenné aj s odstupom času a výsledky tiež podnietili výskum jednotlivých problémov, ktoré sa pri realizácii projektu prejavili. Vzhľadom na to, že sa zloženie vôd a iné podmienky v okolí bane zmenili, pri navrhovaní pasívneho systému by bolo potrebné výskumy a ostatné prepočty, vrátane pilotného projektu, zopakovať.

LITERATÚRA

Alpers C.N., Blowes D.W. (eds) 1994: Environmental geochemistry of sulfide oxidation. Amer Chem. Soc. 550, 1-681.

Alpers C.N., Jambor J.L., Nordstrom D.K. 2000: Sulfide minerals. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Vol 40, Mineralogical Society of America, Geochemical Society. ISSN 1529-6466, 1-606

Agemian H., Chau A.S.Y., 1976: Evolution of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. *Analyst*. 101, 761-767.

Antalicová L., 2006: Funkcia Fe oxidov a hydroxidov pri cistení vod z banských odpadov. Diplomová práca. Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta Bratislava, 1-75.

Appelo C, A, J., Postma D. 1993: Geochemistry, Groundwater and Pollution . A,A, Balkema Publishers, Rotterdam, 1-536.

Babčan J., Forberger J., Ilavský J., 1962: Výročná správa za rok 1962: Výpočet prírastkov pyritu, medi a selénu v Smolníku na základe vrtu G-35. Manuskript, archív Geofondu, Bratislava.

Babčan J., Ilavský J., 1966: Geochemie des Selens auf der stratiformen Kies-lagerstätten der FeS₂-Cu-Erze in Smolník. Západné Karpaty, GÚDŠ, Bratislava, 85-106.

Bacon J.R., Davidson C.M., 2008: Is there a future for sequential chemical extraction? *The Analyst* 133, 25-46

Banásová, V., Šucha, V. 1998: Degradation of grassland after strong soil acidification. *Ecológia (Bratislava)*, Vol. 17, 28-38

Banásová V., Pišút I., Lintnerová O., 2003: Poznámky ku špecifickej vegetácii na haldách trosky pri Smolníku (Slovenské rudohorie). *Bull. Slov. Bot. Spoločnosti.*, 25, 135-141.

Bartalský J., (Editor), 1993: Smolník - mesto medenorudných baní. *Mineralia Slovaca, Monografie, Bratislava, (Slovakia)* 1- 368

Banwart S. 1997: Aqueous speciation in the interface between geological solids and groundwater. In : Grenthe I., Puigdomenech I., *Modelling in Aquatic Chemistry* . 245-287. Nuclear Energy Agency, OECD, Paris.

Benner R., Pakulski D.J., McCarthy M., Hedges J.I., Hatchor P.G., 1992: Bulk Chemical characteristics of dissolved organic mater in the ocean. *Science* 255, 1561-1564.

Bhatti T.M., Bigham J.M., Vuorinen A., Tuovinen O.H., 1994: Alteration of mica and feldspar associated with microbial oxidation of pyrrhotite and pyrite. In : Alpern C.N., Blowes D.W. (Eds.) : Environmental Chemistry of sulfides Oxidation. Am. chem. soc. Symp. Series 550, 90-105.

Bhumbla D., Keefer R., 1994. Arsenic mobilization and bioavailability in soils. In : Nriadu J.O. (Ed) : Arsenic in Environment. Part I, Cycling and Characterization. John Wiley and Sons. Inc. 51-82.

Bi S.P., An S.Q., Tang W., Yang M., Qian H.F., Wang J., 2001: Modeling the distribution of aluminum speciation in acid soil solution equilibria with the mineral phase alunite. Environmental Geology, 41, 25-36.

Bigham J.M., 1994: Mineralogy of ochre deposit formed by sulfide oxidation In: Jambor J.L. and Blowes D.W., Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waters. Miner. Assoc. Canada, 22, 103-132.

Bigham J.M., Nordstrom D.K., 2000: Iron and aluminum hydroxysulphates from acid sulfate waters. In: Alpers C.N., Jambor J.L., Nordstrom D.K. (Eds.), Sulfate Minerals-Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance, Rev. Mineral. Geochem., vol. 40, 351-403.

Bigham J.M., Schwertmann U., Carlson L., Murad E., 1990: A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe (II) in acid mine waters. Geochim Cosmochim. Acta 54, 2743-2758

Bigham J.M., Schwertmann U., Pfab G., 1996: Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. Applied Geochemistry, 11, 845-849.

Blowes, D. W., Ptacek, C. J. Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. In: The short course of the environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. J. L. Jambor, D. W. Blowes (Ed.), Mineral. Assoc. Canada, 22, 271-291, 1994.

Blute N.K., Jay J.A., Swartz C.H. Brabander D.J., Hemond H.F. 2009: Aqueous and solids phase arsenic speciation in the sediments of a contaminated wetland and riverbed. Applied Geochemistry, 24, 364-358.

Bodiš D., Rapant S., 1999: Riečne sedimenty. Geologický atlas Slovenskej republiky. MŽP SR.

Boyle E.A., Edmond J.M., Shokowitz E.R., 1977: The mechanism of iron removal in estuaries. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1313-1324.

Brake S.S., Connors K.A., Romberger S.B., 2001: A river runs through it: impact of acid mine drainage on the geochemistry of West Little Sugar Creek pre- and post- reclamation at the Green Valley coal mine, Indiana, USA. Environmental Geology, 40, 1471 -1481.

Brodie G. A., 1991: Achieving Compliance with Staged, Aerobic, Constructed Wetland to Treat Acid Drainage. In W.R. Oaks and J. Bowden, Proceedings of the 1991 National Meeting of the American Society of Surface Mining and Reclamation, pp. 151-174. American Soc. Surf. Mining and Reclam., Princeton, WV.

Brooks R. P., Samuel D. E., Hill J. B., 1985: Wetlands and water management of mined lands. Proceedings of a conference held 23-24 October 1985. The Pennsylvania State University, University Park. 1-400.

Cambel B., Jarkovský J., 1969: Geochemistry of pyrrhotite of various genetic types. UK, Bratislava

Cambel B., Jarkovský J., 1974: Geochemistry of Chalcopyrite . Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol., 27, 6-166.

Carter D.L., Heilman M.D., Gonzales C.L., 1965: The ethylene glycol monoethylether (EGME) technique for determining soil-surface area. Soil. Sci. 100, 409-413.

Cicmanová S., 2001: Banské vody rudných ložísk ako špecifický zdroj znečistenia povrchových vôd. Geochémia 2001, Zborník z konferencie.45-50.

Cicmanová S., Lukaj M., Račický M., 1999: The Slovak Mine Waters – Possibility of Utilization. Slovak Geological Magazine, 5, 1-2, 85-91.

Clarke A., Konhauser K.O., Thomas J.C., Bottrell S., 1997: Ferric hydroxide and ferric hydroxysulfate precipitation by bacteria in an acid mine drainage lagoon. FEMS Microbiol. Rev. 20, 351-361.

Cornell R.M., 1991: Simultaneous incorporation of Mn, Ni and Co in the goethite (α -FeOOH) structure. Clay Minerals, 26, 427-430.

Cornell R.M, Schwertmann U., 1996: The Iron Oxides - Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. Verlag Chemie, Weinheim.

Cravotta III C.A., 1994: Secondary Iron Sulfate Minerals as Sources of Sulfate and Acidity. In: Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation (Alpers C. N. & Blowes D.W., eds.). Am. Chem. Soc. Symp. Series 550, 335-364.

Černý P., 1956 : Contribution to the mineralogy of sulfates of Smolník Spisy Přírodovědecké fakulty Masaryk. University 376: 1-26 Mineral Abstrakt 14:226)

Černý P. 1953: Sekundárne sulfáty na ložisku Smolník. Spisy přírodoved. Fak. Masar. Univ. Brno 1-46

Čilík I., 1953: Výpočet zásob hald pyritovej impregnácie v Smolníku. Manuscript. Železorzudné bane Spišská Nová ves., Archív Geofondu.

Čurlík J., Šefčík 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Pôdy, MŽP SR. 1-100.

Davison W., 1993: Iron and manganese in lakes. Earth Sci. rev. 34, 119-163.

Dia M., Martin J.M., Cauwet G., 1995: The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metal (Cd, Cu, and Ni) in the Rhone delta (France). mar. Chem. 51, 159-175.

Dzombak D.A., Morel F.M.M., 1990: Surface complexation modeling hydrous ferric oxide. John Wiley and Sons, Toronto, Ontario, 1-393.

Dubíková M., Cambier P., Šucha V., Čaplovičová M., 2002: Experimental soil acidification. *Applied Geochemistry* 17, 245 – 257

Dubíková, M., 1999. Stabilita ílových minerálov v slabo kyslom prostredí (Dizertačná práca). Katedra ložiskovej geológie PriF UK Bratislava, Manuscript, 1-169.

Dutrizac J.F., Jambor J.L. 2000: Jarosites and their application in hydrometallurgy. In: Alpers C.N., Jambor J.L., Nordstrom D.K. (Eds.), *Sulfate Minerals-Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*, *Rev. Mineral. Geochem.*, vol. 40, 405-452.

Eary L.E., 1992: Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Applied Geochemistry* 14, 963-987.

Ebner F., Vozárová A. Kovács S., Kräutner H-G., Krstić B., Szederkényi T. Jamičić D., 7, Balen D., Belak M. Trajanova M., 9 2008: Devonian—Carboniferous pre-flysch and flysch environments in the Circum Pannonian Region. *Geologica Carpathica* 59, 159-195.

Edwards K.J., Bond P.L., Gihring T.M., Banfield, F., 2000: An archaeal iron-oxidizing extreme acidiphile important in acid mine drainage. *Science* 287, 1796-1799.

Ettler V., Baillif P., Touray J.C., 1999: Natural weathering of glass from Pb-metallurgical slag: a comparison with laboratory leaching tests using XPS. *Bull. Liaison S.F.M.C.*, 11, 146-147.

Ettler V., Piantone P., Touray J.C., 2001: Metallurgical slag/water interaction: experimental approach, thermodynamic modeling and long-term assessment. In: *Water-Rock Interaction*, Cidu (ed.), Balkema Publishers, Swets & Zeitlinger, Lisse, ISBN 90 2651 824 2, pp 1319-1322.

Ettler V., 2000: Etude du potentiel polluant de rejets anciens et actuels de la métallurgie du plomb dans le district de Příbram (République tchèque). PhD thesis, Université d'Orléans.

Ettler V., Mihaljevič M., Azaroual M., 2000: Application of geochemical speciation computer modeling to a laboratory leaching of slag from one smelting site in the Czech republic. In: *Prague 2000 - Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe*

Evangelou V. P., 1995 : Potential mikroencapsulation of pyrite by artificial inducement of ferric phosphate coatings. *Journal of Environmental Quality*. 24, 535-542.

Faulkner B. B., Skousen J. G., 1995. Effect of land reclamation and passive treatment systems on improving water quality. *Green Lands* 25 (4), 34-40.

Fenter P.A., Rivers M.L., Sturchio N.C., Sutton S.R. (Eds): Application of synchrotron radiation in low-temperature geochemistry and environmental science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 49, Mineralogical soc. of America 1-579.

- Feriančíková L., 2007: Obsah a mobilita potenciálne toxických prvkov v pôdach v opustenom banskom regióne Smolník, Bratislava. Diplomová práca, manuscript, PRIF UK, 1-
- Freeze R.A., Cherry J.A., 1979: Groundwater. Prentice Hall, New Jersey, 1-604.
- Fretter C.W., 1999: Contaminant hydrogeology. Prentice Hall, New Jersey, 1-500.
- Fojt B., 1953: Mineralogicko - petrografický posudek rudního materiálu ze Smolníka (haldy). Archív Geofondu.
- Fuge R., Pearce F.M., Pearce N.J.G., Perkins W.T., 1994: Acid Mine Drainage in Wales and Influence of Ochre Precipitation on Water Chemistry. In : Alpers C. N., Blowes D.W. (eds.), Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation Am. Chem. Soc. Symp. Series 550, 261-274.
- Gálvez N., Barrón V., Torrent J., 1999: Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite, and lepidocrocite from ferrihydrite. Clays and minerals, Vol. 47, No. 3, 304-311.
- Gazdočko L., Németh Z., Kubulský J., Kováčik M., Jančura M., Michalko P., Bajtoš P., Pramuka S., Cicmanová S., 1998: Komplexné zhodnotenie utlmovaných rudných ložísk Smolník-Jedľovec-Gretla-Ráztoky. ŠGÚDŠ Bratislava, 1-400.
- Geldová E., 1999: Acidifikácia prírodného prostredia v okolí ložiska Smolník. Katedra ložiskovej geológie, PriF UK, Bratislava, Manuscript,
- Gould W. D., Bécharde G., Lortie L., 1994 : The nature and role of microorganisms in the tailings environment. In: The short course of the environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. J. L. Jambor, D. W. Blowes (Ed.), Mineral. Assoc. Canada, 22, 185-200
- Goldberg S., Johnson C., 2001: mechanism of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using
- Grecula P., 1972: Problémy stratiformných ložísk kyzovej formácie v staršom paleozoiku Spišsko-gemerského rudohoria. Mineralia Slov., 4, 117-133.
- Grecula P., 1982: Gemerikum – segment riftogénneho bazénu Paleotetýdy. Mineralia Slov. Monografie, Bratislava, Alfa, 1-263.
- Grecula P. (Ed), 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria, Zväzok I. Geocomplex, Bratislava, 1-834.
- Hammer D. A. (ed.), 1989: Proceedings of the International Conference on Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. Lewis Publishing Co., Chelsea, MI.
- Hammarstrom J.M., Seal II R.R., Meier A.L., Kornfeld J.M., 2005: Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. Chemical geology 215, 407-431.

Hering J., Stumm W., 1990: Oxidative and reductive dissolution of minerals. In : Hochella M.F. and White A.F.(Eds):Mineral-Water Interface Geochemistry. Review in Mineralogy 23, Mineralog. Soc. Am.

Holmes P.R., Crundwell K.F., 2000: The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 263-274.

Honeyman B. D, Santschi P. H. , 1989: A Brownian-pumping model for oceanic trace metal scavenging: Evidence for the Th isotopes. *J. Mar. Res.*, 47, 975-992.

Hren M.T., Chamberlain C.P., Magilligan F.J., 2001: A combined flood surface and geochemical analysis of metal fluxes in a historically mined region: a case study from the New World Mining District, Montana. *Environmental Geology*, 40, 1334-1346.

Hucko P., 2003 Kvalita sedimentov vážskych nádrží. 105-116. Sedimenty vodných tokov a nádrží, Bratislava 15-16.apríla 2003. VUVH Bratislava.

Hucko P., 2006: Odber vzoriek sedimentov, povrchových vôd a suspendovaných látok. Workshop „ Tvorba a hodnotenie nebezpečného banského odpadu. Modra-Harmónia 15-17.5.2006, UK Bratislava, Zborník referátov (www.banske.odpady.sk)

Huntsman B. E., Solch J.G., Porter M. D., 1978: Utilisation of Sphagnum Species Dominated Bog for Coal Acid Mine Drainage Abatement. GSA (91st Annual Meeting) Abstracts, Toronto, Ontario.

Charbonnier P., 2001: Management of mining, quarrying and ore-processing waste in European Union . BRGM -SERVICE EPL, UNITÉ SIS, BRBM/RP-50319-FR, 1-130

Chovan M., 1990 : Smolník – heslo In: Koděra M. a kol. 1990: Topografická mineralógia Slovenska 3, (Sed-Ž): od –do , VEDA,

Chovan M. a kol., 2006 : Stanovenie rizika kontaminácie okolia Sb a As S ložiska pezinok a návrh na remediaáciu : As a Sb toxicita, acidifikácia. Správa o výskume. Manuscript, Prif UK, Bratislava, 1-225.

Ilavský J., 1960: Vyhľadávanie skrytých ložísk sideritových rúd v Spišsko-gemerskom rudohorí. *Geol. Průzk.*, 2, 226-228.

Ilavský J., 1968: Smolník - stratiformné ložisko pyrit-chalkopyritových rúd. Čiastočná záverečná správa za r. 1965 - 1968. Geofond, Bratislava, 1-132.

Ilavský J., 1973: Štruktúrno-geologický a mineralogicko-paragenetický výskum rudného rajónu Smolník - Úhorná. Geofond, Bratislava.

Ilavský J., Bajaník Š., 1981: Petrogenéza bázičských vulkanických hornín gelnickej skupiny v okolí Smolníka (Spišsko-gemerské rudohorie). Západné Karpaty, Mineralógia, petrografia, gochémia, metalogenéza 9, GUDŠ, Bratislava, 83-110.

Ilavský J., Kupčo G., Cubínek J., 1981: Zonálnosť stopových prvkov v hlavných mineráloch stratiformného ložiska pyritovo-medených rúd Smolníku a ich porovnanie so stopovými prvkami v obdobných ložiskách. Západné Karpaty, Mineralógia, petrografia, gochémia, metalogenéza 9, GUDŠ, Bratislava, 13-82.

Ilavský J., Matkulčík E. 1977: Projektová štúdia na ďalšie vyhladávanie pyritovo-medených polymetalických rúd v okolí Smolníka. Manuskript. Archív GÚDŠ.

Ilavský J., Onáčila D. ,1992 : Štruktúrno-vyhľadávacie vrty na pyritovo-chelkopyritové rudy v Smolníku. Reg. Geol. Záp. Karpát 101.

Ingri J., Widerlund A., 1994: Uptake of alkali and alkaline-earth elements on suspended iron and manganese in the Kalix River, northern Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5433-5442.

Jain C.K., 2004, Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuda, India *Water Research* 38, 596-578.

Jambor J.L., 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-wastes. Waterloo, Ontario, 59-102.

Jambor J.L., Blowes D.W., 1994: Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waters. *Miner. Assoc. Canada*, 22, 1-438.

Jambor J.L., Blowes D.W., Ptacek C.J., 2000a: Mineralogy of mine wastes and strategies for remediation. In : Vaughan D.J. and Wogelius R.A. (Eds) : Environmental geology. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy, vol 2, 7, 225-290.

Jambor J.L., Dutrizac J.E., 1998: Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chem. rev.*, 89, 2549-2585.

Jambor J.L., Nordstrom D.K., Alpers C.N., 2000: Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. In: Alpers C.N., Jambor J.L., Nordstrom D.K. (Eds.), *Sulfate Minerals-Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*, *Rev. Mineral. Geochem.*, vol. 40, 303- 350.

Jamieson H.E., Robinson C., Alpers C.N., McCleskey R.B., Nordstrom D.K., Peterson R.C., 2005: Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Chemical Geology* 215, 387-405.

Jančula M., 1994: Výpočet zásob výhradného ložiska Smolník – Haldy. Železoruďné bane Spišská Nová Ves, manuscript, Archív Geofondu .,1- 23,

Jančura M. a kol., 1990: likvidačný výpočet zásob Cu-S rúd ložiska Smolník. Manuskript. Železoruďné bane Spišská Nová Ves.

Jaško V., Cicmanová S., Bajtoš P., Pramuka S., Šesták P., Bašista J., Gajdoš V., Rozimant K., Lintnerová O., Hornung L., Galajda J., 1996: Smolník komplexné hydrogeologické a hydrochemické posúdenie ložiska Cu Fe rúd. (manuscript) Aquipur a.s., Bratislava. 1-124.

Jaško V., Cicmanová S., Gajdoš V., 1998: Smolník : Hydrogeologické a hydrochemické problémy územia po likvidácii a zatopení vydobytého ložiska pyritových rúd. Podzemná voda Bratislava, (Slovakia) 4, 118-129, (in Slovak, with English Abstr.)

Jaško V. a kol., 1998: Smolník - Monitoring vývoja kvality vôd ložiska Cu - S rúd. Ročná záverečná správa, Bratislava, 4-51.

Jennings S. R., Dollhopf D. J., Inskeep W. P., 2000: Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochemistry* 15, 235-243.

Jouanneau J.M., Latouche C., Poutrizel F., 1983: Critical analysis of sequential extractions through the study of several attack constituent residues. *Environ. Technol. Lett.* 4, 509-514.

Jönsson J., Persson P., Sjöberg S., Lövgren L., 2005: Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties. *Appl. Geochem.* 20, 179-191.

Kim J.J., Kim S.J., Tazaki K., 2002: Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and schwertmannite, and non-biogenic Al-sulfate precipitates from acid mine drainage in the Donghae mine area, Korea. *Environmental Geology*, 42, 19-31.

Kirby C.S., Thomas H.M., Southam G., Donald R., 1999: Relative contributions of abiotic and biological factors in Fe(II) oxidation in mine drainage. *Applied Geochemistry*, 14, 511-530.

Kleinmann R. L. P., Crerar D. A., Pacelli R. R., 1981: Bio-chemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering*, March 1981, pp. 300-305.

Kwong K.F., Kee N., Huang P.M., 1979: The relative influence of low-molecular-weight, complexing organic acids on the hydrolysis and precipitation of aluminum. *Soil Sci.* 128, 337-342.

Kuyucak N. O., Wheeland K.G., 1991: In-situ bacterial treatment of AMD in open pits. *Proceedings of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, Montreal, PQ, 335-354.

Lacey D.T., Lawson F., 1970: Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology and Bioengineering*, 12, 29-50.

La Force M., Hansel C., Fendorf S., 2000: Arsenic speciation, season transformation, and co-distribution with iron in a mine waste influence palustrine emerged wetland. *Environ. Sci technol.* 34, 3937-3943.

Larsen O., Postma D., 2001: Kinetics of reductive bulk dissolution of lepidocrocite, ferrihydrite, and goethite. *Geochim.Cosmochim. Acta*, 65, 1367-1379.

- Ledin A., Karlsson S., Düker A., Allard B., 1994 : Measurement in situ of concentration and size distribution of colloidal mater in deep groundwater by photon correlation spectroscopy. *Wat. Res.* 28, 1539-1545.
- Lee G., Bigham J.M., Faure G., 2002: Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Appl. Geochem.* 17, 569-581.
- Lee S., Moon J., Moon H., 2003: Heavy metals in the bed and suspended sediments of Anyang River, Korea: implications for water quality. *Environmental Geochemistry and Health*, 25, 433-452.
- Lintnerová, O., 1996: Mineralogy of Fe-ochre deposits formed from acid mine water in the Smolnik mine (Slovakia). *Geologica Carpathica. Clays*, 5, 55-63.
- Lintnerová O., 2000: Oxidation and acidification of the reclaimed mine tailing impoundments, Banská Štiavnica and Smolník mines, Slovakia. *Zborník abstraktov z konferencie Prague 2000.*
- Lintnerová O., 2001: Uvoľňovanie síranov z Fe³⁺ okrových zrazenín tvoriacich sa z banských vôd. *Geológia a životné prostredie. Bratislava, ŠGUDŠ*, 105-109.
- Lintnerová O., 2002: Vplyv ťažby nerastných surovín na životné prostredie. *Univerzita Komenského Bratislava*, 1-160.
- Lintnerová O., Šefčíková B., 2002: Zachytávanie a uvoľňovanie kovov a síranov oxyhydroxidmi železa v sulfidickom banskom odpade. *Mineralia Slovaca*, 34, 219-232.
- Lintnerová O., Majerčík R., 2005: Neutralizačný potenciál sulfidického odkaliska Lintich pri Banskej Štiavnici – metodika a predbežné hodnotenie. *Mineralia Slovaca*, 37, 517-528.
- Lintnerová O., Líšková M., Kušnierová M., 1999a: The environmental impact of acidification in the Banská Štiavnica mining area, *Geologica Carpathica* 50, (Special issue, October 1999), 190-191.
- Lintnerová O., Šucha V., Streško V., 1999b: Mineralogy and geochemistry of acid mine Fe precipitates from the main Slovak mining regions. *Geologica Carpathica* 50, 395-404.
- Lintnerová O., Šottník P., Šoltés S., 2003: Stream sediment and soil pollution in the Smolník mining area (Slovakia). *Slovak Geol. Mag.*, 9, 2-3, 201-203.
- Lintnerová O., Šottník P., Šoltés S., 2006: Dissolved matter and suspended solids in the Smolník Creek polluted by acid mine drainage (Slovakia). *Geologica Carpathica* 57, 311-324.
- Lintnerová O., Majerčík R., 2005: Neutralizačný potenciál sulfidického odkaliska Lintich pri Banskej Štiavnici – metodika a predbežné hodnotenie. *Mineralia Slovaca*, 37, 517-528.
- Líšková M., 1998: Acidifikácia prírodného prostredia v dôsledku ťažby a úpravy nerastných surovín v okolí Banskej Štiavnice. *Katedra ložiskovej geológie, PriF UK, Bratislava, Manuscript*, 1-75.

Líšková M., Lintnerová O., Pauditš P., 1999: Acidifikácia prostredia na odkalisku Sedem žien pri Banskej Štiavnici. *Mineralia Slov.* 31, 131-142.

Lopakko K., 1993: Predictive testing for mine waste drainage quality. In : *Mine Operation and Closure: Short course*. Sponsored by USA EPA and other. Cincinnati, OH.

Lopakko K., Antonson D. A., 1994: Oxidation of sulfide minerals present in Duluth Complex rocks: a laboratory study. In: C.N, Alpers & D.W. Blowes (Eds): *Environmental Geochemistry of sulfide oxidation*. Amer. Chem. Soc. Washington DC, 593-607.

Lützenkirchen J., Lövgren L., 1998: experimental study of arsenite adsorption to goethite. In: *Proc. V.M. Goldschmidt Conference*, Toulouse, France, 927-928.

Mackových D., Lučivjanský P., Nováková J., Šoltýsová H., 2003: Stanovenie niektorých špecifických foriem toxických prvkov v pôdach a sedimentoch využitím sekvenčnej extrakcie. *Zborník prednášok z konferencie Sedimenty vodných tokov a nádrží*. Bratislava, 270-275.

Maning B., Fendorf D., Goldberg S., 1998: Surface structures and stability arsenic (III) on goethite. Spectroscopic evidence for inner.sphere complex. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2383-2388.

Matúš P., Kubová J., Bujdoš M., Streško V., Medved' J., 2004: Chemical partitioning of aluminium in rocks, soils, and sediments acidified by mining activity. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379, 96-103.

Matúš P., Kubová J., Bujdoš M., Medved' J., 2006: Free aluminium extraction from various reference materials and acid soils with relation to plant availability. *Talanta* 70, 996-1005.

Mateju V. (Ed.), 2006: *Kompendium sanačných technológií. Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim* 1-206.

McGinness S., Johnson D.B., 1993: Seasonal variations in the microbiology and chemistry of an acid mine drainage stream. *Sci. Total. Environ.* 132, 27-41.

McKibben M.A., Barnes H.L., 1986: Oxidation of pyrite in low temperature acidic solution: Rate laws and surface textures. *Geochimica Cosmochim. Acta*, 50, 1509-1520.

McKnight D.M., Kimball B.A., Bencalla K.E., 1988: Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream. *Science*, 240, 637-640.

McIntosh, J. M., Silver M., Groat L. A. 1997: Bacteria and breakdown of sulfide minerals. In: *Short course of biological-mineralogical interactions*. J.M. McIntosh, L.A. Groat (Ed.), Min. Assoc. Canada, 25, 63-92.

Miadoková E., Dúhová V., Režná M., Králiková A., Šucha V., Vlček D., 1998: Genotoxicological research on the waste mine drainage water. *J.trace and microprobe techniques* 16/4, 453-463.

- Miadoková E., Režná M., Vlček D., Šucha, V. 1998: Mutagenicity of acid-rock drainage from Banská Štítnavica- Šobov containing high concentrations of toxic elements. *Biologia* 53/6, 793-797.
- Miller G.C., Lyons W.B., Davis A., 1996: Understanding the water quality of pit lakes. *Environ. Sci. Technol.* 30, 118-123.
- Mitchell P., Potter C., Watkins M., 2000: Treatment of acid rock drainage: field demonstration of silica micro-encapsulation technology and comparison with an existing caustic soda-based system. *ICARD 2000*, vol 2, 1035-1044.
- Mitsch W J., Gosselink J.G., 2000: *Wetlands* (3th ed.) Wiley, N.Y. 1-92.
- Moore J.N., Ficklin W.H., Johns C., 1988: Partitioning of arsenic and metals in reducing sediments. *Env. Sci. Tech.* 22, 432-437.
- Morse J.W., 1994: Release of Toxic Metals via Oxidation of Authigenic Pyrite in Resuspended Sediments. In: *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation* (Alpers C. N. & Blowes D.W., eds.). Am. Chem. Soc. Symp. Series 550, 289-297.
- Morel F.M.M., Gschwend P.M., 1987: The role of colloids in the partitioning of solutes in the natural water. In, Stumm W. (Ed): *Aquatic Surface Chemistry*. Cahp. 15, John Wiley and Sons. N. Y. 405-422.
- Munk L.A., Faure G., Pride D.E., Bigham J.M., 2002: Sorbtion of trace metals to an aluminium precipitate in a stream receiving acid rock-drainage; Snake River, Summit County, Colorado. *Applied Geochemistry* 17, 421-430.
- Murad E., Schwertmann U., Bigham J.M., Carlson L., 1994: Mineralogical Characteristics of Poorly Crystallized Precipitates Formed by Oxidation of Fe²⁺ in Acid Sulfate Waters. In: *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation* (Alpers C. N. & Blowes D.W., eds.). Am. Chem. Soc. Symp. Series 550, 190-200.
- Nordstrom D. K., 1982a : Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In : Kittrick JA, Fanning DS, Hossner LR., (Eds) *Acid Sulfide Weathering*. Soil Sci Soc Am Spec Publ. 10, 37-56.
- Nordstrom D.K., 1982b: The effect of sulfate on aluminum concentration in natural waters: some stability relations in the system Al₂O₃ – SO₄ – H₂O at 298 K. *Geochim. Cosmochim Acta* 46, 681-692.
- Nordstrom D.K., Ball J.W., 1986: geochemical behavior of aluminum in acidified surface water. *Science* 232, 54-56.
- Nordstrom D.K., May H.M., 1996: Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminum species. In: Sposito G (Ed.): *The environmental chemistry of aluminum*, CRC Press/Lewis Publisher, Boca Raton, Florida, 39-80

Nordstrom D.K., Alpers C.N., 1999: Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequence for environmental restoration at the Iron Mountain superfund site, California. *proc. Natl Acad. Sci., USA*, 96, 3455-3462.

Norstrom D.K., Southam G., 1997: Geomikrobiology of sulfide minerals oxidation. In : *Reviews in Mineralogy* vol. 35, 361-390. Mineralogical Society of America, Washington D.C.

O'Day P., Vlassopoulos D., Root R., Rivera N., 2004: The influence of sulphur and iron on dissolved arsenic concentration in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 101, (38), 13703-13708.

Olson G.J., 1991: Rate of pyrite bioleaching by *Thiobacillus ferrooxidans*: results of an interlaboratory comparison. *Appl. Environ. Microbiol.* 57, 642-644.

Onačila D. a kol., 1982: Zhodnotenie prognóz východnej časti smolníckeho rudného poľa s ohľadom na Cu rudy a návrh ďalšieho prieskumu. Manuskript, GÚDŠ Batislava.

Onačila D. a kol., 1984: Výpočet prognózných zásob Cu-FeS₂ rúd v oblasti Smolníka (mimo dobýv. poľa ŽB) Zhodnotenie západného pokračovania smolníckej rudnej štruktúry – vrty Rb-1, Rb-3, manuskript archív ŽB, Spišská Nová ves.

Osacký M., 2009: Interakcia bentonitov a železa v experimentálnych podmienkach. PhD-práca. PRIF UK, Bratislava 1-122.

Öhlander B., Widelund A., Holmstrom H., Ingri J., 1998: Mitigation of the environment impact from mining waste, MiMi Mistra program. ISSN1403-9478, ISBN 91-89350-03-0

Postgate J. R., 1979: *The Sulphate – Reducing Bacteria*. Cambridge Univ. Press, New York, 1-220.

Parkhurst D.L., Thorstenson D.C., Plummer L.N., 1980: PHREEQE - A computer program for geochemical calculations. U.S. Geological Survey, 1-195.

Parkhurst D.L., Apello C.A.J., 1999: Users guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, 1-311

PIRAMIDE, 2003: *Passive In-situ Remediation of Acidic Mine/Industrial Drainage*. A research program of the EC Fifth Framework Program, Final report. Koordinator P.L. Younger. EVK1-CT1999-00021.

Polizzotto M.L., Bernner S.G., Kocar B.D., Sampson M., Fendorf S., 2008: Nearsurface wetland sediments as a source of arsenic release to groundwater in Asia. *Nature* 454, 505-508.

Pontér C., Ingri J., Boström K., 1992: Geochemistry of manganese in the Kalix River, northern Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1485- 1494.

Quevauville, Ph., Rauret G., Muntau H., Ure A.M., Rubio R., Lopez-sanchez J.F., Fiedler, H.D., Griepink B., 1994: Evaluation of sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresen. J. Anal. Chem.* 349, 808-814.

Radvanec M., Bartalský J. 1988 Vplyv metamorfózy na na systém FE-Zn-As-S v stratiformnej sulfidickej mineralizácii staršieho paleozoika gemerika. *Mineralia Slovaca* 20, 307-322.

Radvanec M., Grecula P. Geochemické anomálie Sn a Mo v rudonosnom vulkanickom horizonte staršieho paleozoika . *Mineralia Slovaca* 17, 563-568.

Randall S.R., Sherman D.M., Ragnarsdottir K.V., 2001: Sorption of As(V) on green rust ($\text{Fe}_4(\text{II})\text{Fe}_2(\text{III})(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and lepidocrocite (g-FeOOH): Surface complexes from EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1015-1023.

Rapant S., Vranka K., Bodiš D., 1996: Geochemický atlas Slovenska: Časť I.: Podzemné vody. Bratislava, 1-127.

Rausmussen H, Jorgensen B.B., 1992: Microelectrode studies of seasonal oxygen uptakes in the coastal sediment: role of molecular diffusion. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 81, 289-303. - MIMI

Reed S. C., Middlebrooks, E. J., Crites, R. W., 1988: *Natural Systems for Waste Management and Treatment*, McGraw-Hill Book Co., New York, 308 pp.

Rendell P.S., Batley G.E., Cameron A.J., 1980: Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ. Sci. Technol.* 14, 314-318.

Reynolds J. S., Machemer S. D., Wildeman T. R., Updegraff D. M., Cohen R. R., 1991: Determination of the Rate of Sulphide Production in a Constructed Wetland Receiving Acid Mine Drainage. In W.R. Oaks and J. Bowden, *Proceedings of the 1991 National Meeting of the American Society of Surface Mining and Reclamation*, pp. 175-182. American Soc. Surf. Mining and Reclam., Princeton, WV.

Rhoton F.E., Bigham J.M., Lindbo D.L., 2002: Properties of iron oxides in streams draining the Loess Uplands of Mississippi. *Applied Geochemistry* 17, 409-419.

Ritchie A.I.M., 1994: Sulfide Oxidation Mechanisms: Controls and Rates of Oxygen Transport. In: Jambor J.L., Blowes D.W. (eds): *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Mineral. Assoc. Canada Waterloo, Ontario, 201-245.

Robert M., Berthelin J., 1986. Role of biological and biochemical factors in soil minerals weathering. In: Huang P.M., Schnitzer M. (Eds.), *Interaction of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*. Soil Science Society of America, Special Publication, Number 17. Soil Science Society of America, Madison, WI, 453-496.

Robertson W.D., 1994: The Physical Hydrology of Mill-tailings Impoundments. In: Jambor J.L., Blowes D.W. (eds): *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Waterloo, Ontario, 1-18.

- Robertson A. M., 1987: Alternative acid mine drainage abatement measures. In : Jambor , J.L., Blowes D.W., Ptacek C.J. 2000: Mineralogy of mine wastes and strategies for remediation. In : Vaughan, Wogelius R.A.: 255-290. Environmental Mineralogy EMU notes in Mineralogy 2. Eötvös University Press.
- Rojkovič I., Lintnerová O., Šottník P., Banášová V., Šoltés S., Uhlík P., 2003a: Fyzikálno-chemická charakteristika banských odpadov na Slovensku a ich vplyv na životné prostredie. Čiastková správa. PriF UK, Bratislava, 1-71.
- Rojkovič I., Lintnerová O., Šottník P., Banášová V., Šoltés S., Uhlík P., 2003b: Fyzikálno-chemická charakteristika banských odpadov na Slovensku a ich vplyv na životné prostredie. Záverečná správa. PriF UK, Bratislava, 1-113.
- Rosse A.W., Cravotta C.A.III. 1998: Geochemistry of coal mine drainage. In: Brady K.B.C. Smith M.W., Schueck J. (Eds): Coal Mine Drainage prediction and prevention in Pennsylvania. Pennsylvania Dep. Envir. Protection Harrisburg, PA, 1-22.
- Rose S., Ghazi A.M., 1997: Release of sorbed sulfate from iron oxyhydroxides precipitated from acid drainage associated with coal mining. Environ. Sci. Technol. 31, 2136-2140.
- Rose S., Elliot W.C., 2000: The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. Appl. Geochem. 15, 27-34.
- Samuel D. E., Sencindiver, J. C., Rauch, H. W., 1988: Water and soil parameters affecting growth of cattails. pp. 364-374. In Proceedings, Mine Drainage and Surface Mine Reclamation, April 19-21, 1988, Vol. 1, Info. Circular No. 9183, USDI, Bureau of Mines, Pittsburgh, PA.
- Santschi P., Höhener P., Benoit G, Buchholtz-ten Brink M., 1990: Chemical processes at the sediment-water interface. Mar. Chem. 30, 269-315.
- Schnoor J.L., Stumm W., 1985: Acidification of aquatic and terrestrial system. In Stumm W. (Ed): Chemical processes in Lakes. John Wiley and Sons, N.Y.
- Schwertmann U., 1964: Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. Zeits. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkd. 105, 194-202.
- Schwertmann U., Cornell R.M, 1991: Iron Oxides in the Laboratory. Verlag Chemie, Weinheim, 1-137.
- Schwertmann U., Fechter H., 1964: The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite. Clay Min. 29, 87-92.
- Schwertmann, U., Taylor, R. M. 1989: Iron oxides. In: Minerals in soil environment. J.B. Dixon, S.B. Weed, (Ed.), Soil Sci. Soc. America, 379-438
- Sencindiver J. C., Bhumbala, D. K., 1988: Effects of Cattails (Typha) on Metal Removal from Main Drainage. Bureau of Mine Information Circular 9183, Pittsburgh, PA, 359-366.

Shaw T.J., Gieskes J.M., Jahnke R.A. , 1990: Early diagenesis in the differing depositional environments. The response of transitional metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. acta* 54, 1233-1246.

Shaw S.C., Groat L.A., Jambor J.L., Blowes D.W., Hanton-Fong C.J., Stuparyk R.A., 1998: Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters. *Environmental Geology*, 33, 209-217.

Skousen J., Rose A., Geidel G., Foreman J., Evans R., Hellier W., 1997: Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage. The National Mine Land Reclamation Centre West Virginia University Morgantown, West Virginia, 1-111.

Sobek A.A., Schuller W.A., Freeman J.R., Smoth R.M., 1978: Field and laboratory methods applicable to overbunders an minesoils. Cincinnati (Ohio): U.S. Environ. protect. Agency, report EP-600/2-78-054.

Simeoni M.A., Batts B.D., McRae C., 2003: Effect of groundwater fulvic acid on the adsorption of arsenate by ferrihydrite and gibbsite. *Appl. Geochem.* 18, 1507-1515.

Singer P.C., Stumm W., 1970: Acid mine drainage : the rate limiting steps. *Science* 167, 1121-1123.

Strömberg B., Banwart S.A., Kinetic modelling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden. *Applied Geochemistry* 9, 583-595.

Stumm W., Morgan J.J., 1996 : *Aquatic Chemistry* (3th edit.)J. Wiley and Sons, N.Y. 1-780

Stumm, W., Sulzberger, B. 1992: The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox process. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3233-3257.

Sverdrup H.U., 1990: *The Kinetics of Base Cation Release due to Chemical Weathering*. Lund University Press.

Sutherland R.A., 2000: Bed sediment-associated trace metals in the urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39, 611-627.

Sutherland R.A., 2002: Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb a Zn released by tree-step sequential extraction procedure and dilute hydrochloric acid leach from soil and read deposited sediments. *Applied Geochemistry* 17, 353-365

Swedlund P.J., Webster J.G., 2001: Cu and Zn ternary surface complex formation with SO_4^{2-} on ferrihydrite and schwertmannite. *Appl. Geochem.* 16, 503-511.

Šefčíková B., 2002: Monitorovanie a zhodnotenie opatrení na likvidáciu kyslých vôd na lokalite Banská Štiavnica šobov. Katedra ložiskovej geologie PRIF UK, Bratislava, 1-67.

Šoltés S., 2007 : *Environmentálne riziká kyslých banských vôd a banských odpadov v povodí potoka Smolník*. Doktorská dizertačná práca, manuscript. PRIF UK, Bratislava 1-157.

Šoltés S., Lintnerová O., 2003: Old metallurgical slag near Smolník village (Slovakia) and its impact on the environment. Zborník abstraktov z konferencie Prague 2003.

Šoltés S., Lintnerová O., Šottník P., 2003: Old metallurgic slag near the abandoned Smolník mine (Slovakia) and its impact on the environment. Slovak Geol. Mag., 9, 2-3, 197-199.

Šoltés S., Lintnerová O., Šottník P., 2006: Copiapite group and halotrichite in old mine heaps near Smolník. Mineralogia Polonica, Special Papers, 28, 211-213.

Šottník P., 1999: Úprava kyslých banských vôd pasívnym bioreaktorom. Katedra ložiskovej geológie, PriF UK, Bratislava, Manuscript, 1-43.

Šottník P., 2000: Pasívne čistenie kyslých banských vôd. Doktorská dizertačná práca, PriF UK Bratislava, 1-115.

Šottník P., Šucha V., 2001: Možnosti úpravy kyslého banského výtoku ložiska Banská Belá, Štiavnica-Šobov. Mineralia Slovaca, 33, 53-60.

Šottník P., Dubíková M., Lintnerová O., Rojkovič I., Šucha V., Uhlík P., 2002: The links between the physico-chemical character of different mining waste in Slovakia and their environmental impacts. Geologica Carpathica 53, spec. issue, 227-228.

Šucha V. a kolektív, 1995: Stanovenie stupňa rozsahu poškodenia krajiny v dôsledku ekologickej havárie na lokalite Banská Štiavnica - Šobov a odhad možností jej revitalizácie. PriF UK, Bratislava, 1-39.

Šucha V., Banášová V., Dlapa P., Chovan M., Lintnerová O., Miadoková E., Rojkovič I., Trtíková S., Zlocha M., 1996: Čiastková záverečná správa - komplexný model environmentálnych účinkov ťažby rudných nerastných surovín v typových oblastiach Slovenskej republiky. PriF UK, Bratislava, 1-118.

Šucha V., Kraus I., Zlocha M., Streško V., Gašparovičová M., Lintnerová O., Uhlík P., 1997: Prejavy a príčiny acidifikácie v oblasti Šobova (Štiavnické vrchy). Mineralia Slovaca 29, 407-416.

Šucha V., Dubíková M., Cambier P., Elsass F. 2002: Effect of acid rock drainage on mineralogy and chemistry of andesitic cambisoil. Geoderma 110, 151-167

Šutriepka M. 2003: Hodnotenie kontaminácie dnových sedimentov po tenciálne toxickými prvkami vodnej na príkladoch vodnej nádrže Kozmárovce a Ružín. Sedimenty vodných tokov a nádrží, Bratislava 15-16.apríla 2003, VUVH Bratislava., 104-112.

Tessier, A., Campbell, P.G.C, Bisson, M., 1979: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, vol. 51, no. 7, s. 844 – 851.

Torrent J., Guzman R., Parra M.A., 1982: Influence of relative humidity on the crystallization of Fe (III) oxides from ferrihydrite. Clays and Clay Minerals, 30, 337-340.

Tóth J., 2009 : Kontaminácia pôd As a inými prvkami v okolí opusteného ložiska Smolník, Magisterská diplomová práca, manuscript, Prif UK Bratislava, 1-67.

Trtíková S., 1996: Oxidácia sulfidických minerálov na odpadoch po banskej činnosti (Pezinok - Malé Karpaty) Katedra mineralógie a petrológie, Pri F UK, Bratislava, Manuscript.

Trtíková S., 1999: Okre železa - produkty zvetrávacieho procesu na Fe a Sb-Au-As ložiskách Malých Karpát. Doktorská dizertačná práca, PriF UK, KmaP, Bratislava, 1-102.

Trtíková S., Chovan M., Madejová J., Kušnierová M., Štyriaková I., 1999: Sulphide oxidation products in the Malé Karpaty Mts. SW Slovakia. *Geologica Carpathica*, 50, special issue, 194-195.

Tufano K.J. fendorf S., 2008 : Confounding impacts of iron reduction on arsenic retention. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4777-4783.

Tuovinen O.H., Kelly D.P., 1972: Biology of Th. ferrooxidans in relation to the microbiological leaching of sulfide ores. *Zeits.Allg. Mikrobiol.*, 12, 311-346.

Turner D.R., 1995: Problems i trace metal speciation modelling. In Tessier A., Turner D.R., (Eds.) *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. John and Wiley, 149-203.

Ure A., Quevauville Ph, Muntau H., Griepink B., 1993: Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification. Report EUR 14763 EN, CEC, Brussels.

Viers J., Dupré B, Polvé M., Schott J., Dandurand J.L., Braun J.J., 1997 : Chemical weathering in the drainage basin of tropical weathering (Nsimi-Zoetete site Cameroon) comparison between organic poor and organic rich waters. *Chem. Geology* –in press

Vaughan D.J. , Wogelius R.A. (Eds), 2000: *Environmental Geology*. European Mineralogical Union (EMU) Notes in Mineralogy, Vol 2,1-434.

Vijdea, A.M. Sommer S. Mehl. W. 2004: Use of Remote Sensing for Mapping and Evaluation of Mining Waste Anomalies at National to Multi-country Scale. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 97s.

Vozárová A. 1993: Provenance of the Gelnica Group metasandstones and relationship to paleotectonics of the sedimentary basin. *Západ. Karpaty, Ser. Miner., Petrol., Geoch., Metalog.*, 16,D. *Štúr Inst. Geol.*, Bratislava, 7—54 – po slovensky

Vozárová A., Soták J. , Ivanička J. 1998: Cambro-Ordovician fossils (conodonts, foraminifers, chitinous shields) from the metamorphic series of the Gemericum (Western Carpathians). In: Tenth Meeting of European Union of Geosciences, Abstracts, Vol. 4. *Cambridge Univ. Press*, New York, 1—266.

Vozárová A., Ivanička J., 1993: Litogeochemia sedimentov staršieho paleozoika v južnom gemeriku. *Západné Karpaty, sér. Mineralógia, petrografia, geochemia, metalogenéza* 16, 119-148, GÚDŠ, Bratislava.

VanReeuwijk L.P., 1995: Procedures for soil analysis. International Soil Reference and Information Centre, Technical Report 9, FAO OSN.

Van Heerreweghe, S. Swennen R., Vandecasteele C., Cappuyns V., 2003: Solid phase speciation of arsenic sequential extraction in standard reference material and industrially contaminated soil samples. *Environmental Pollution* 122, 323-342.

Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A., 1993: Surface chemistry of ferrihydrite. part I. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 251-269.

Weider R. K., Lang G. R., Whitehouse A. E., 1982: Modification of Acid Mine Drainage in a Freshwater Wetlands. Proceedings of the Symposium on Wetlands in the Unglaciated Appalachian Region, West Virginia University

White A.F., Brantley S.L., 1995: Chemical Weathering of Silicate Minerals, Reviews in Mineralogy, Vol. 31, The Mineralogical Society of America, Washington D.C.

White A.F., Petersen M.L., 1990: Role of reactive-surface area characterization in geochemical kinetic models. In : Melchior D.L., Bassett R.L., (Eds): Chemical modellings in Aqueous Systems II, Chap. 35, 461-475, American Chemical Society Symposium, Series 416.

Wildeman T.R., Laudon L.S., 1989: The Use of Wetland for treatment of Environmental Problems in Mining: Non-Coal Mining Application. In Hammer, D. A. (Ed.), 1989. Proceedings of the International Conference on Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. Lewis Publishing Co., Chelsea, MI.

Wieder R. K., Novák M., 1995: Biochemical processes during the treatment of acid mine drainage: The Kentucky wetland project. In Pašava, Křibek & Žák: Mineral Deposits, Balkema, Rotterdam, 709-713.

Wildeman T.R., Cevaal L., Whiting K., Gusek J, Scheuering J.,1993. Laboratory and pilot-scale studies on the treatment of acid rock drainage at a closed gold-mining operation in California. In International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, PA, 1-8.

Wildeman T., Gusek J., Miller A., Fricke J., 1994: Metals, sulphur, and carbon balance in a pilot reactor treating lead in water. In Means J.L., Hinchee R.E.: Emerging Technology for Bioremediation of Metal, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio.

Wildeman T. R., Updegraff D. M., 1997: Passive Bioremediation of Metals and Inorganic Contaminants. In Perspectives in Environmental Chemistry, Oxford, 473-495.

Williamson M.A., Rimstidt J.D. 1994: The kinetics and elektrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 5443-5454.

Wilkin R., Wallschläger D., Ford R., 2003: Speciation of arsenic in sulfide waters. *Geochem. Trans.* 4, 1-7.

Wong J.W.C., Ip C.M., Wong M.H., 1998 : Acid-forming capacity of lead-zinc tailing and its implication for the mine rehabilitation. *Environmental Geochemistry and Health* 20, 149-155.

Younger P.L. 1993 : Simple generalised methods for estimating aquifer storage parametres. *Quarterly Journal of Engineering geology* 26, 127-135.

Younger P.L., 1997: The longevity of minewater pollution. A basis for the decision making. *Science of the total Environment* 194/195 457-466.

Younger P.L. Banwarrt S.A., Hedin R.S., 2002: Mine water. Hydrology, Pollution, Remediation. *Environmetal pollution*. Kluwier Academic Publisher. 1-436

Zodrow F.L., McCandlish K., 1978: Hydrated sulfates in the Sydney coalfield. Cape Breton, Nova Scotia. *Can. Miner.* 16, 17-22.

Nezaradené odkazy

Ecolinks (“Pasívne čistenie kyslých bankských vôd na ložisku Smolník“) Ministerstva školstva SR (“Likvidácia kyslých bankských vôd a imobilizácia toxických prvkov”)

Lexa J. (editor), Bačo P., Chovan M., Petro M., Rojkovič I., Tréger I., 2004: Metalometrická mapa Slovenskej republiky. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava

Pokyn Ministerstva pre správu a privatizáciu národného majetku SR a Ministerstva ŽP SR z 15. 12. 1997, č. 1617/97-min. Rozhodnutie Ministerstva pôdohospodárstva SR č.531/1994-540.

Smernica EP a rady 2006/21/ES z 15. marca 2006 o nakladaní z odpadmi z ťažobného priemyslu, ktorou sa doplňuje a mení smernica 2004/35/ES, Úradný vestník EU (11.4.2006).

STN ISO 5667-17: 2003 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 17

Šottník P., Šutriepka M., Lintneová O., 2006-2008.: Zvyšovanie kvality odbornej prípravy v oblasti environmentálneho rizika odpadov ťažobného priemyslu : ESF, JPD 3 2005/1-052, UK, Bratislava, Prírodovedecká fakulta, MŠ SR, www.banskeodpady.sk

Zákon 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy

US EPA: Technical Report Acid Mine Drainage Prediction - EPA530-R-94-036 www.epa.gov

www.dep.state.pa.us/dep/deputate/mines