

# **Sb – LOŽISKÁ ZÁPADNÝCH KARPÁT**

## **ŤAŽBA, GEOLÓGIA A DOPADY NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE**

**Martin CHOVAN, Bronislava LALINSKÁ-VOLEKOVÁ,  
Ľubomír JURKOVIČ a Peter ŠOTTNÍK**

*Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta  
Bratislava, Mlynská dolina, 84215 Bratislava  
e-mail: [chovan@fns.uniba.sk](mailto:chovan@fns.uniba.sk)*

Hustopeče, september, 2012

Antimón sa používa ako prísada do viacerých **zliatin**, z ktorých najznámejšie sú: tvrdé olovo a písmovina (z nej sa odlievajú nielen tlačiarne písmená, ale aj zvony a **najmä sa využíva v zbrojárenskom priemysle**). Prídavok antimónu je obvykle minoritný a zvyšuje mechanické vlastnosti (pevnosť) a odolnosť voči chemickým vplyvom. Prídavok antimónu k chrómovým oceliam zvyšuje ich odolnosť proti kyselinám.

Ďalším odvetvím, kde sa využíva antimón je **elektronický priemysel**. Dopovaním kremíka atómami antimónu vzniká polovodič typu N, ktorý sa používa ako jedna zo základných surovín na výrobu **diód a tranzistorov**. Záznamová vrstva **CD-ROM** médií s možnosťou viacnásobného prepisu je tvorená zlúčeninou striebra, india, antimónu a telúru.



jgk2124 www.fotosearch.sk

Zo zliatiny antimónu, medi a **cínu** je tvorená aj soška Oscara, ktorá je pokrytá vrstvou **niklu**, striebra a **zlata**.

Široké praktické uplatnenie majú aj zlúčeniny antimónu, hlavne oxid antimonitý, sírnik antimoničný, chlorid antimonitý a iné, ktoré sa používajú pri výrobe **ohňovzdorných chemických zlúčenín, keramických skiel, plastov**, pri výrobe **farieb**, ako aj pri **vulkanizácii kaučuku** a v humánnej a veterinárnej **medicíne**. Sulfid antimonitý sa používa v **pyrotechnike a v zápalkárskom priemysle**.

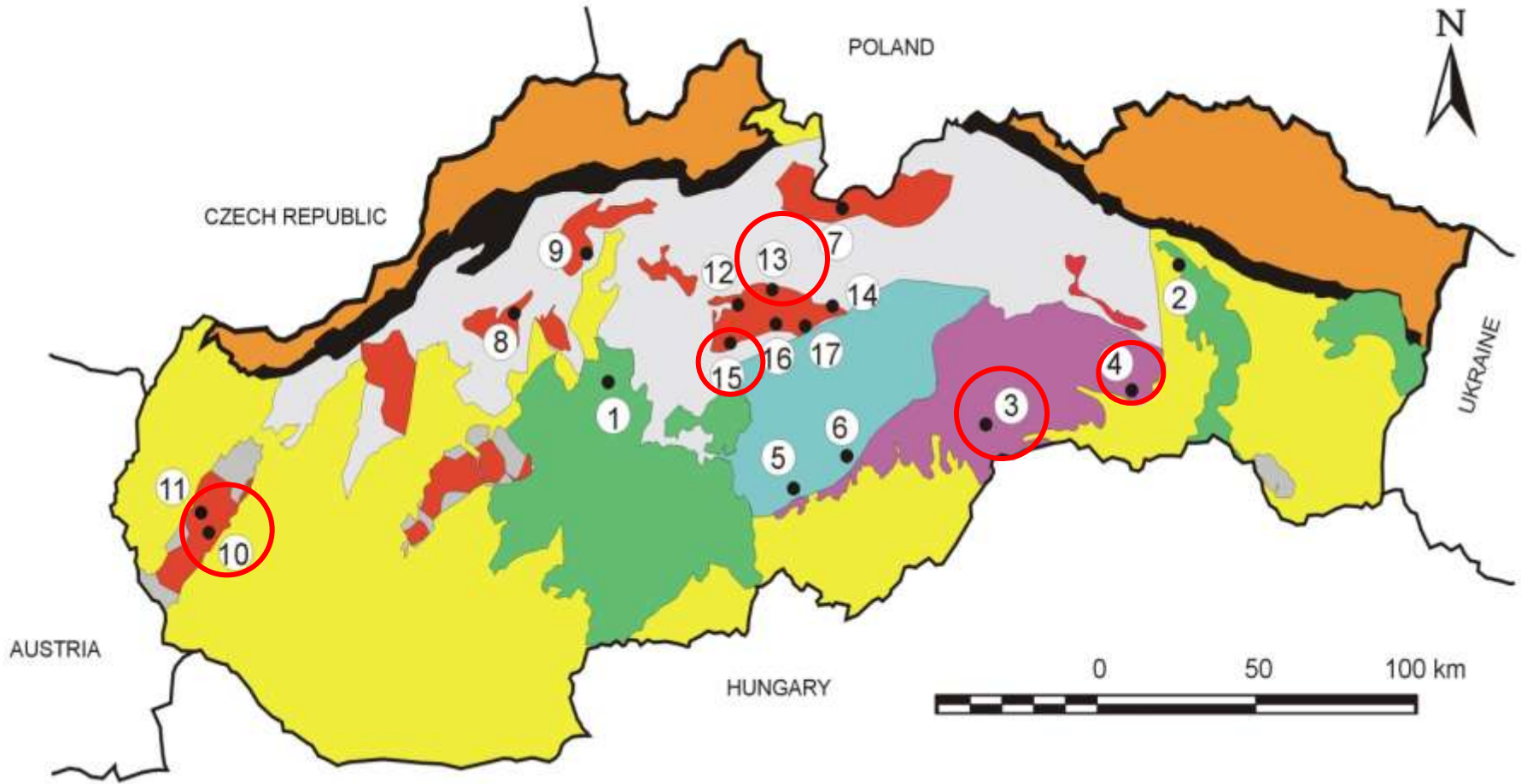
V súčasnosti patrí antimón medzi najvýznamnejšie tzv. **kritické kovy**, ktoré sú vybraté Európskou úniou ako strategické suroviny.

Sb - Au žilné ložiská v Západných Karpatoch boli postupne od 13. storočia ťažené ako ložiská zlata, neskôr od 18. stor. sa začala intenzívna ťažba antimónu. V polovici 19. storočia ložisko Čučma pri Rožňave a Magurka v Nízkych Tatrách boli pravdepodobne najväčšími producentami antimónu v Európe. **V roku 1913 sa na slovenských Sb ložiskách vyťažilo 11 000 ton Sb rúd a boli na treťom mieste svetovej ťažby (Čína 25 000t , Francúzsko 17 000 t). V dvadsiatom storočí domáca ťažba Sb (Dúbrava, Medzibrod, Pezinok, Čučma, Poproč, Krásna Hora-Milešov) zabezpečovala potreby československého priemyslu.**



Antimón je pre územie dnešného Slovenska charakteristickým prvkom, ktorý okrem úžitku predstavuje aj významný environmentálny problém.

# Sb - Au mineralizácia v Západných Karpatoch

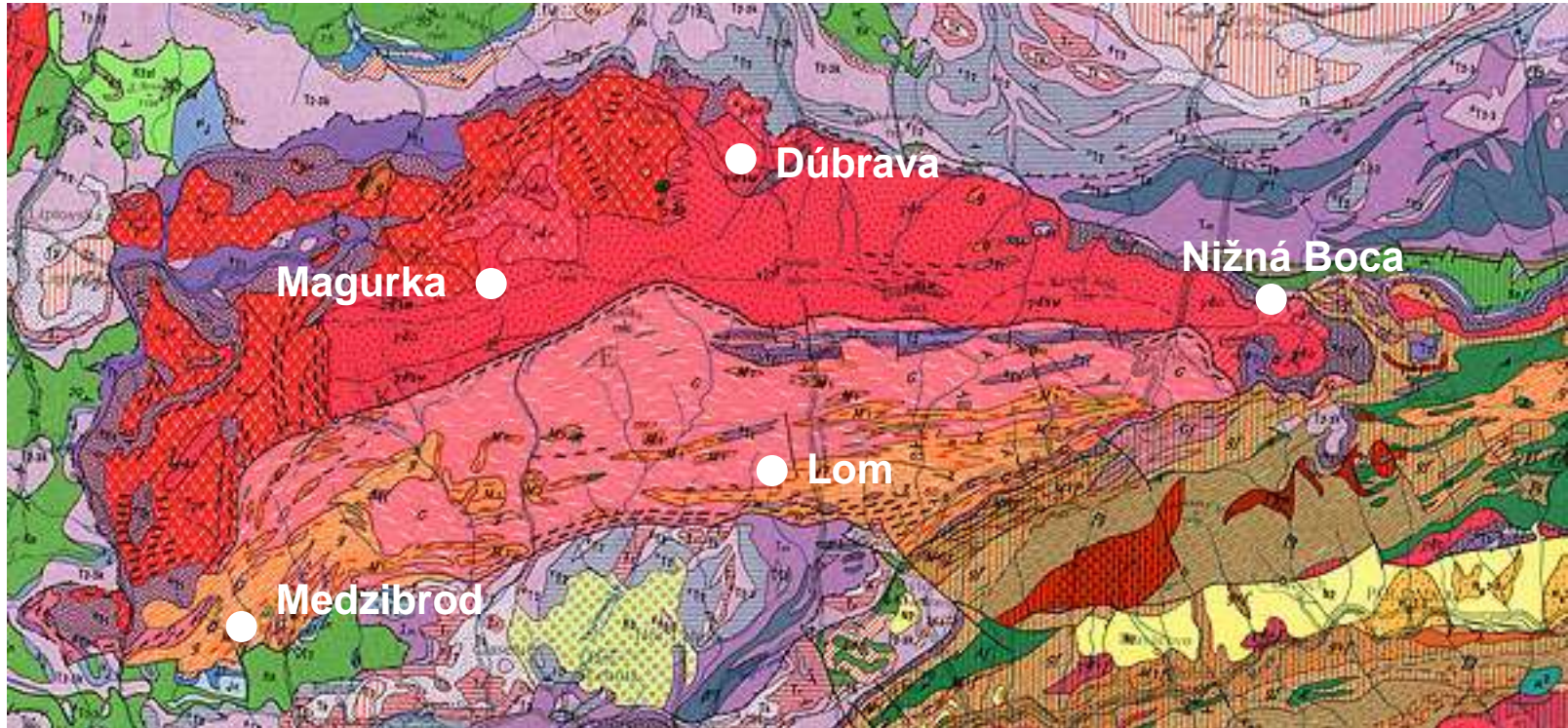


**Neovulkanity:** 1-Kremnica, 2-Zlatá Baňa; **Gemerikum:** 3-Čučma, 4-Poproč ;  
**Veporikum:** 5-Chyžné, 6-Ozdín; **Tatrikum:** V.T.- 7-Kriváň, M.M. – 8 Chvojnica,  
M.F.- 9-Bystrička, M.K.- 10-Pezinok, 11-Pernek, N.T. -12-Magurka,  
13-Dúbrava, 14-Boca, 15-Medzibrod, 16-Lom, 17-Mlynná dolina

## Tatrikum

tektonická jednotka vznikla pri kriedovej orogenéze. Obsahuje variský kryštalinický podklad a permsko-kriedový obal. Geologická štruktúra tatrika je charakteristická niekoľkými naloženými príkrovmi, pozostávajúcimi z predvrchnokarbónskych útvarov s reliktnými variskými príkrovmi, mezozoického obalu a mezozoických príkrovov.

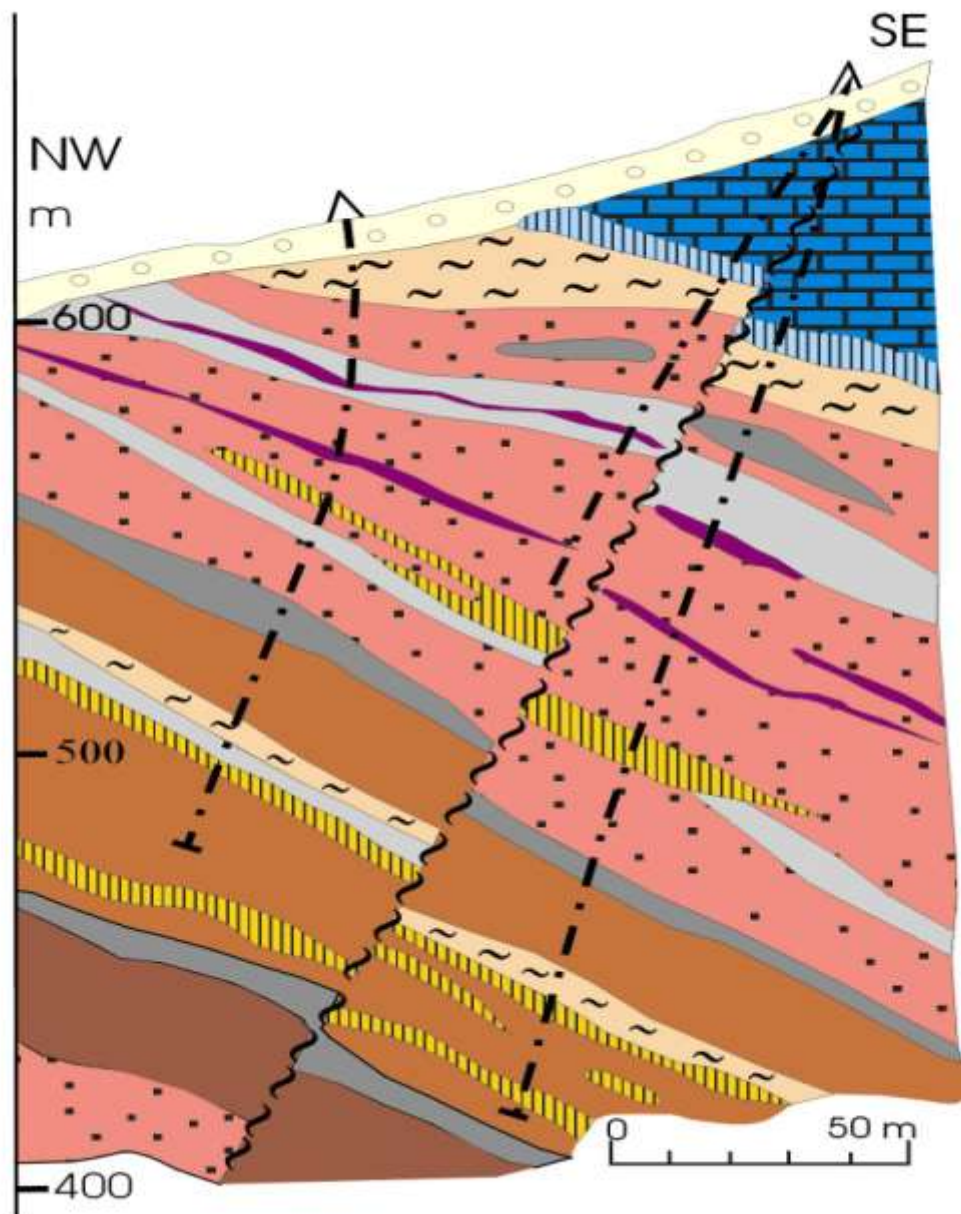
**Nízke  
Tatry**

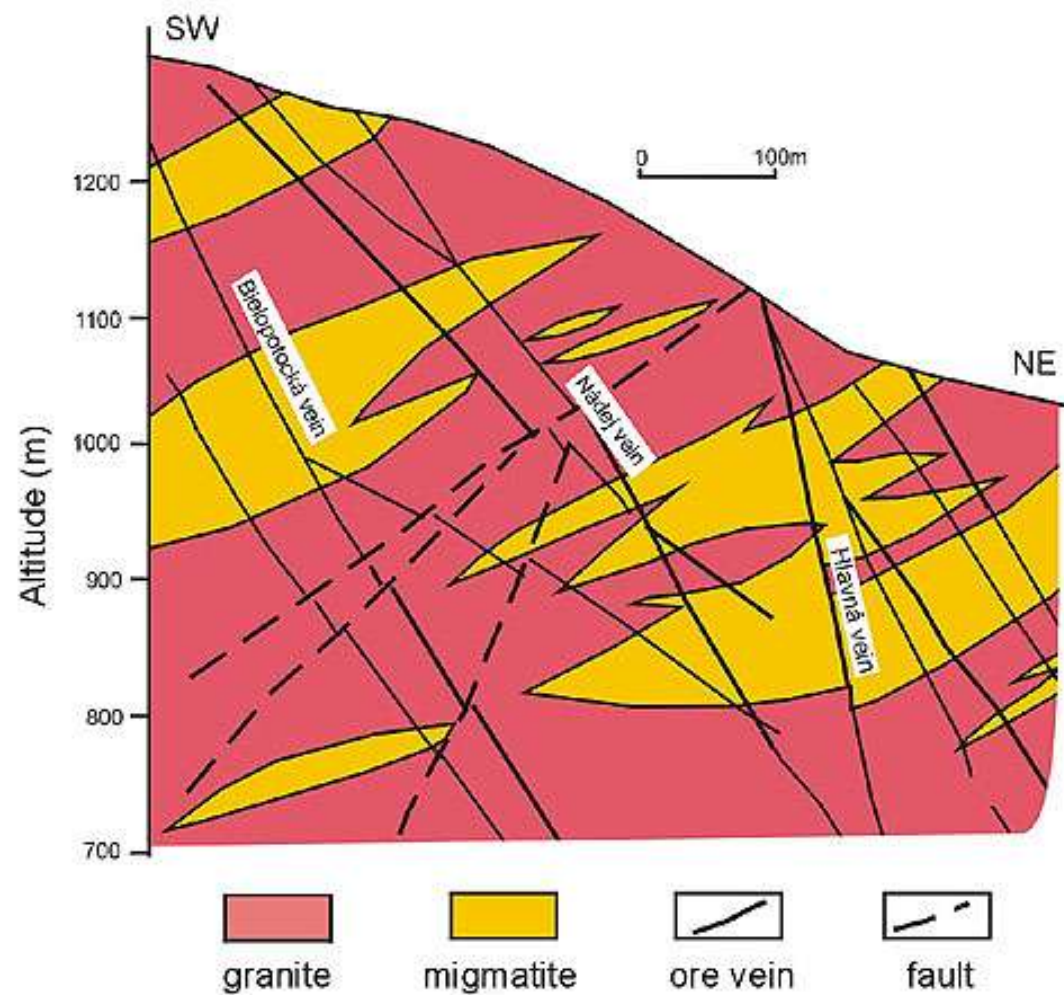


Kryštalinický komplex tatrickej časti *Nízkych Tatier* pozostáva z variských granitoidov a stredne až vysoko metamorfovaných hornín - anatektických migmatitov a rôznych typov rúl a amfibolitov. Autochtónny mezozoický obal ako aj kryštalinikum sú prekryté mezozoickými príkrovmi. Formovanie najdôležitejších sulfidických mineralizácií súvisí s variskou metamorfózou a umiestnením granitoidných plutónov v rámci generálne južného zhrubnutého kontinentálneho okraja severnej varískej dosky.

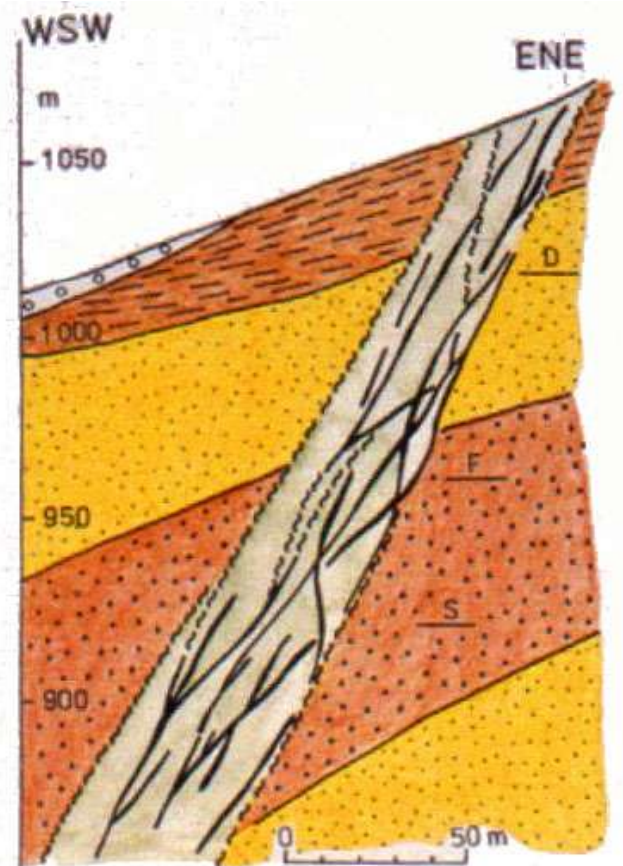
## Medzibrod

Sb - Au - As Cu, Pb,  
a W-Au ložiská sú  
lokálne zastúpené  
stratiformnými formami  
rúd (Medzibrod,  
Jasenie).





Dúbrava

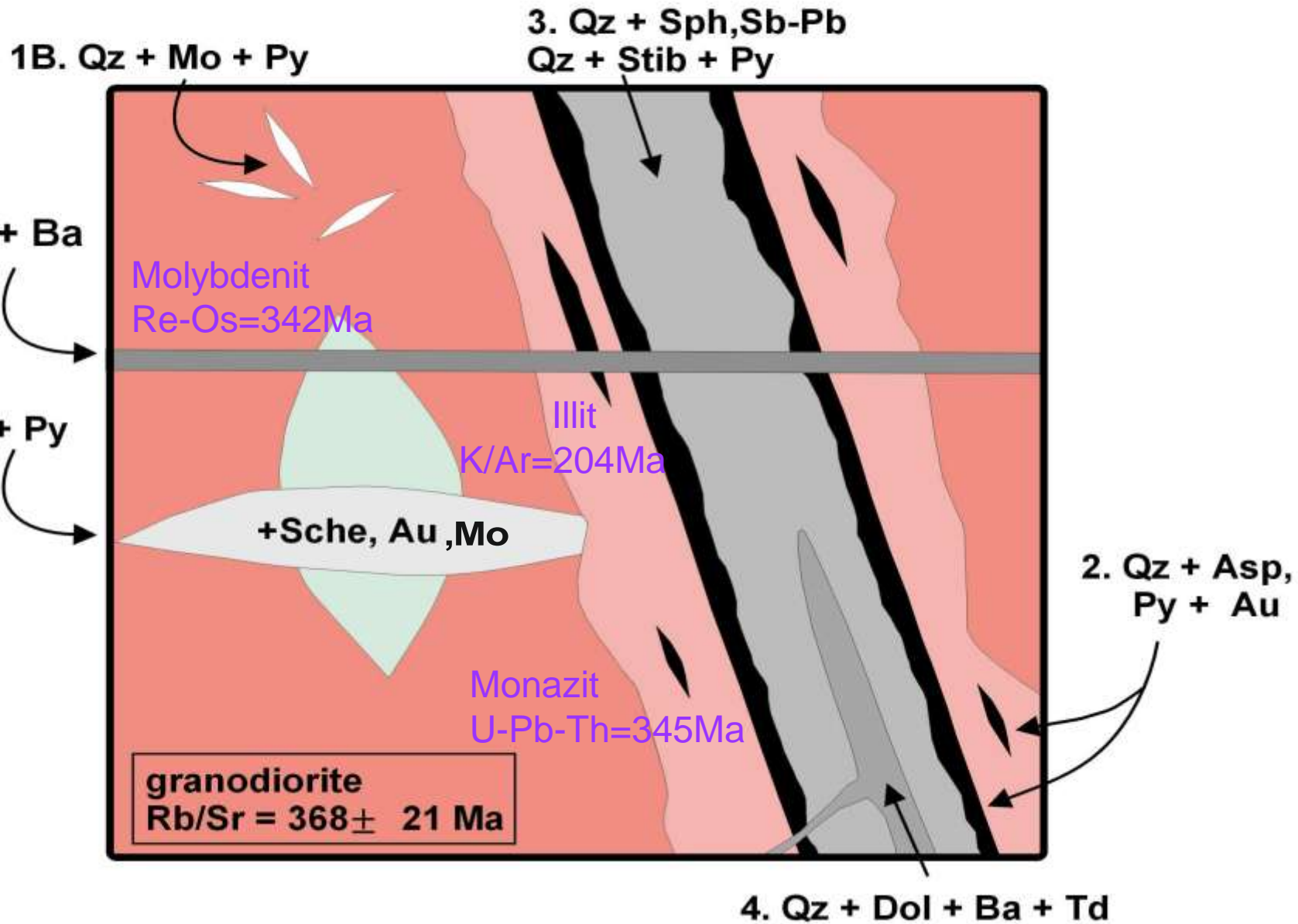


Lom

Prevažne žilné ložiská (Magurka, Dúbrava, Jasenie, Dve Vody, Lom a ďalšie) sú lokalizované v regionálnych mylonitových zónach varískeho veku so znakmi alpínskeho prepracovania

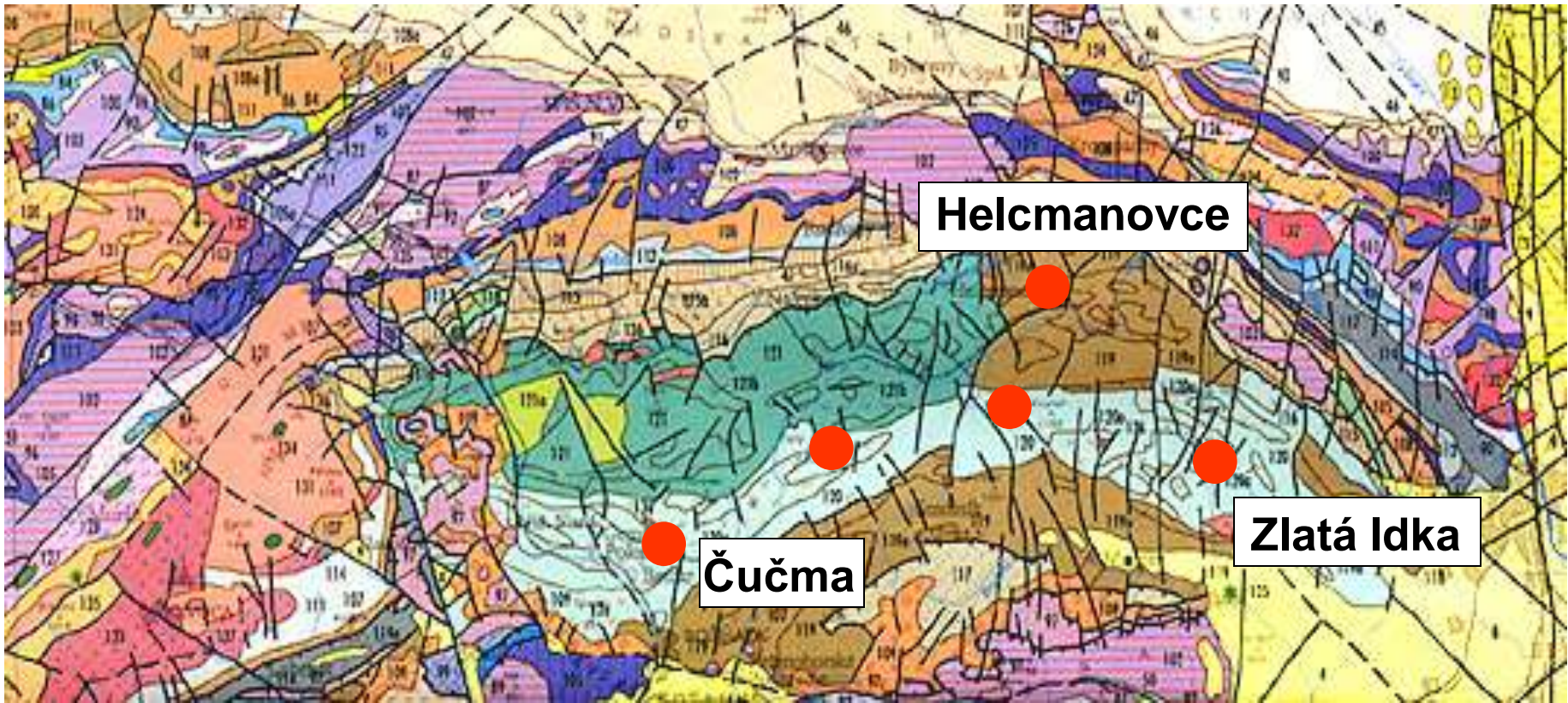


# Dúbrava deposit



# Gemerikum

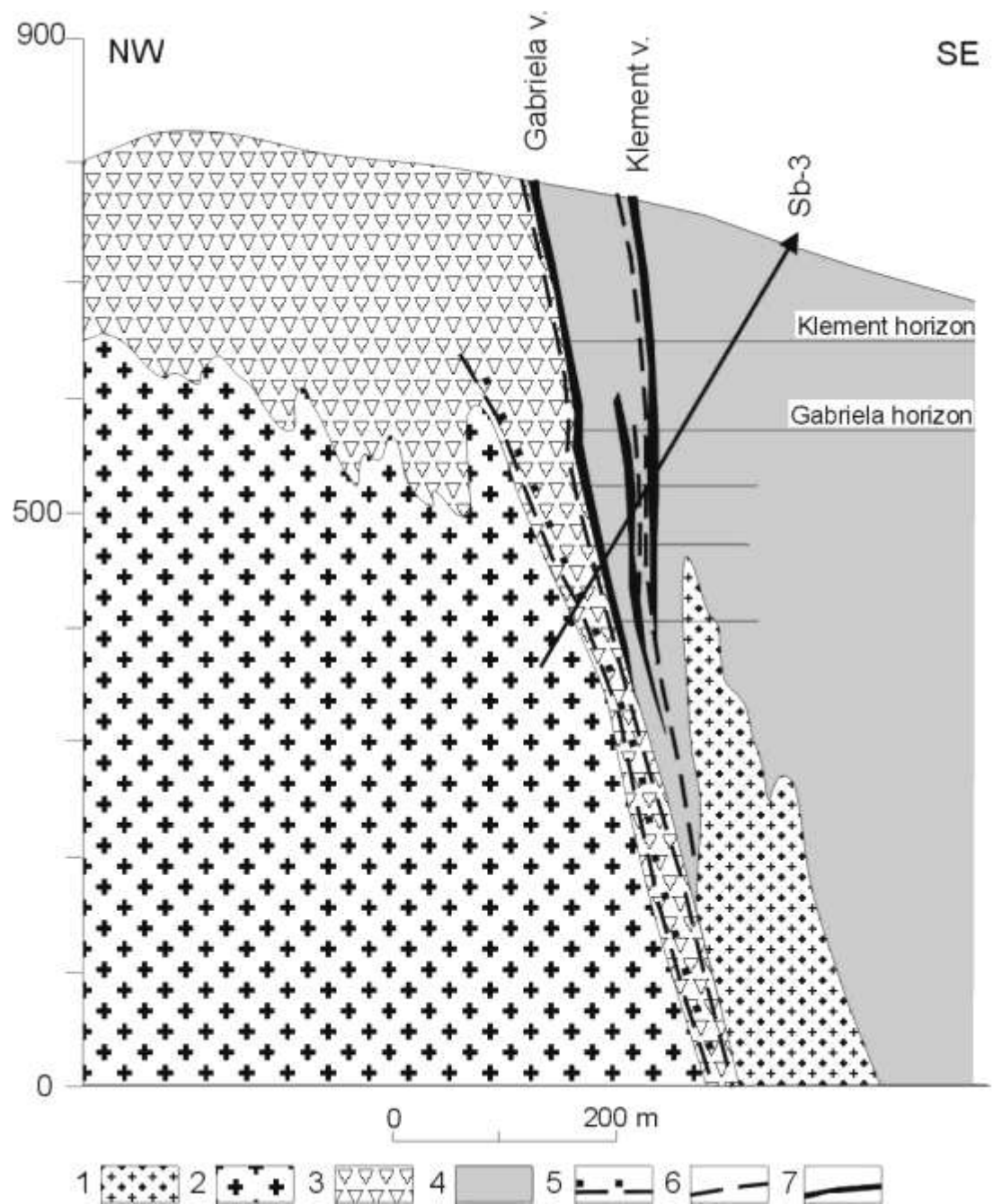
Je budované hlavne staropaleozoickými nízkometamorfovanými vulkano - sedimentárnymi komplexami, ktoré sú preniknuté viacerými permskými granitoidnými telesami. Variske kryštalinikum je prekryté mladopaleozoickými (karbon, perm) a mezozoickými horninovými komplexami, ktoré sú zachované v periférnych častiach gemerika. Alpínsky násun a neskoršia transpresná a extenzná tektonika hrala dôležitú úlohu taktiež pri vzniku hydrotermálnych rudných žíl.



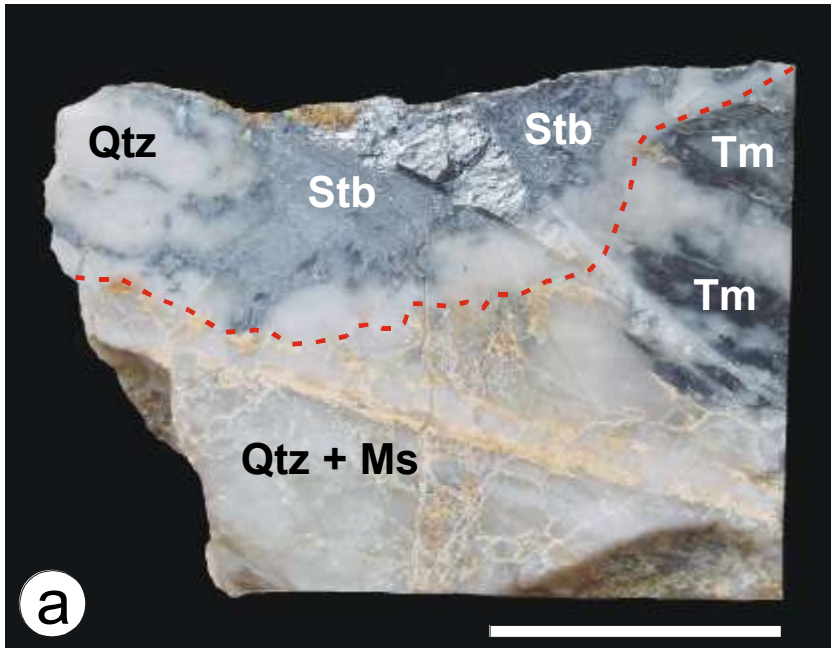
# Gemerikum - Čučma



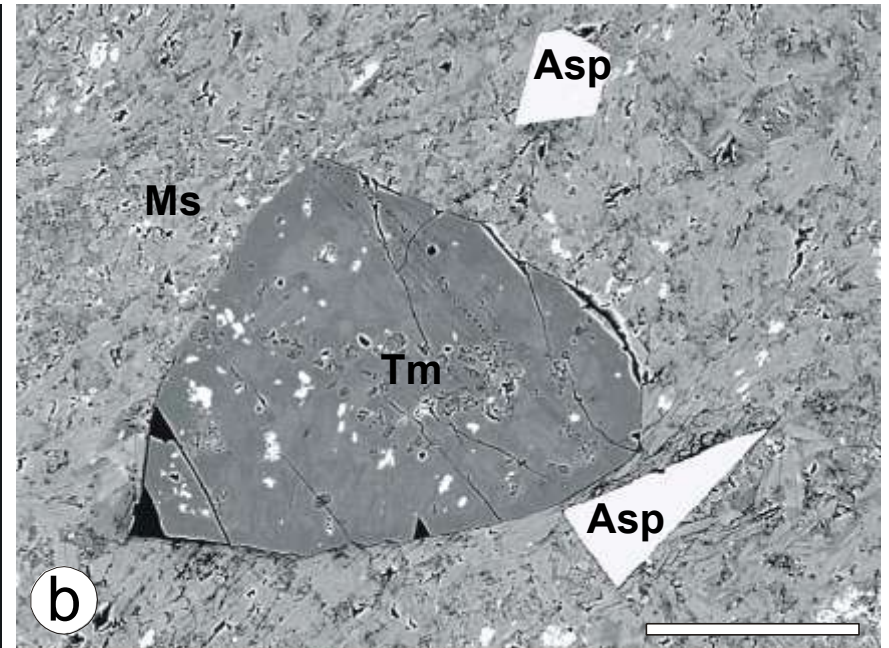
- kremeň, sericit, turmalín
- Q, asp, py, Au, ga, ullm, td, bour, chalkostib,
- karb
- Q, zink, berth, antimonit, Sb, Au



# Žila Klement pri Čučme

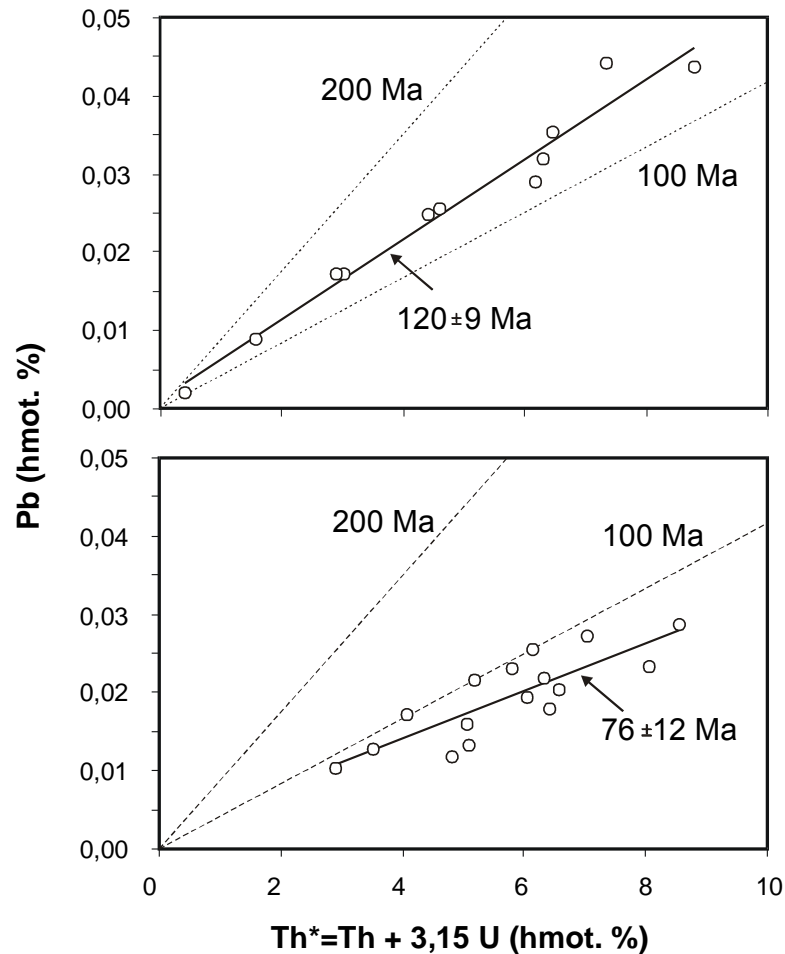
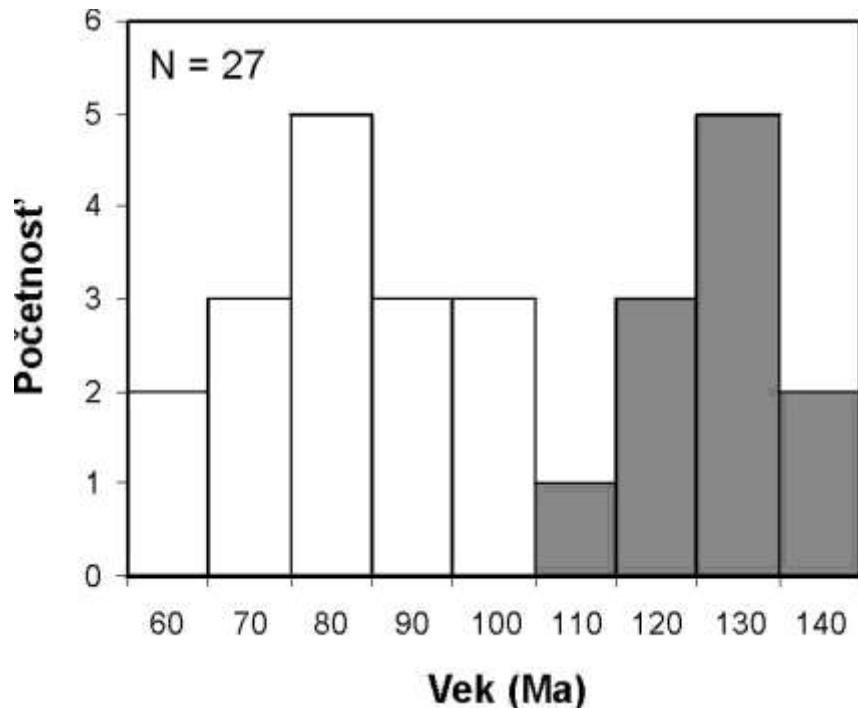


Vzťah medzi kremeň-antimonitovou a kremeň-muskovit-turmalínovou asociáciou.



Detail na Q-Tur-Mus asociáciu s kryštálmi arzenopyritu. Biele inklúzie v turmalíne a muskovite sú REE-fosfáty, rutil a titanit.

# Datovanie monazitu



Monazit z Q-Tur-Mus asociácie poukazuje na dva zrudňovacie procesy pri 76 a 120 Ma.

Starší je korelovaný so spodnokriedovým násunom gemerika na veporikum, mladší zodpovedá rejuvenizácii pri transpresii a vzniku strižných zón vo vrchnej kriede.

## Primárne rudy

Hydrotermálne žilné Sb – Au ložiská vo variských granitoidoch, metamorfitoch a čiernych bridliciach geneticky súvisia s procesmi tektono-metamorfózy.

**Sb – antimonit**,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$   
(bežný na všetkých ložiskách)

**berthierit**,  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$   
(Medzibrod, Pezinok, Poproč)

**gudmundit**,  $\text{FeSbS}$   
(Pezinok, Pernek)

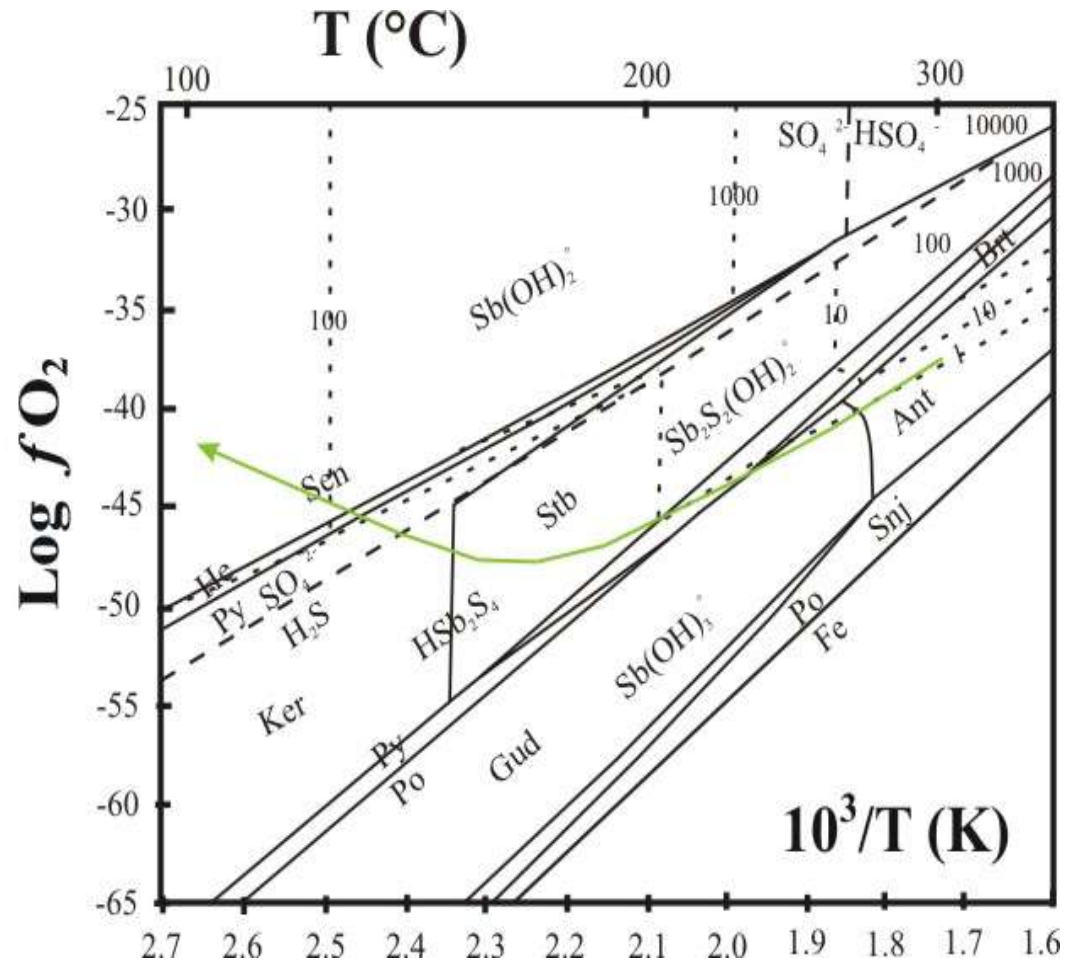
**kermezit** (a iné Sb oxidy)  
(Pezinok, Pernek,)

**Pb, Sb – jamesonit**  $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$   
(Medzibrod, Poproč)

**zinkenit**  $\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$   
(Dúbrava a iné..)

**As – arzenopyrite**,  $\text{FeAsS}$   
(Medzibrod, Pezinok,  
menej na všetkých ložiskách)

**Fe – pyrite**,  $\text{FeS}_2$   
(Pezinok, Pernek,  
na všetkých ložiskách hojný)



**S – pyrite**,  $\text{FeS}_2$ , sulphidy

**Si- kremeň,  $\text{CO}_3$  – dolomit, ankerit, kalcit**



**Medzibrod**



**Čučma**



**Dúbrava, 576 370 m<sup>3</sup>**

*Úprava rúd:* jemné mletie, flotácia, niekedy kombinovaná s gravitačnou úpravou.

Rudy z ložiska Pezinok-Kolársky vrch a Pernek vzhľadom k ich jemnému prerastaniu reprezentujú ťažko upraviteľný typ rudy.

Ostatné rudy sú dobre upraviteľné.

# Predmet štúdia

TERÉNNY VÝSKUM, ODBER VZORIEK, VRTNÉ PRÁCE  
VODY  
RIEČNE SEDIMENTY  
PÔDY  
SEDIMENTY ODKALÍSK  
FE – OKRE  
RASTLINY – BOTANIKA  
REMEDIÁCIA

ANALYTICKÉ METÓDY -  
SEPARÁCIE, ŤAŽKÁ FRAKCIA VO VODE A ETANOLE -  
STANOVENIE pH, EH  
MIKROSKOPIA V POLARIZOVANOM SVETLE  
ELEKTRÓNOVÁ MIKROANALÝZA (WDS, EDS, BSE)  
RTG. PRÁŠKOVÁ DIFRAKČNÁ ANALÝZA (XRD, m-XRD)  
INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIA (IR)  
TRANSMISNÁ ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA (TEM)  
ES-ICP, MS-ICP, AAS, EXAFS



# Voda

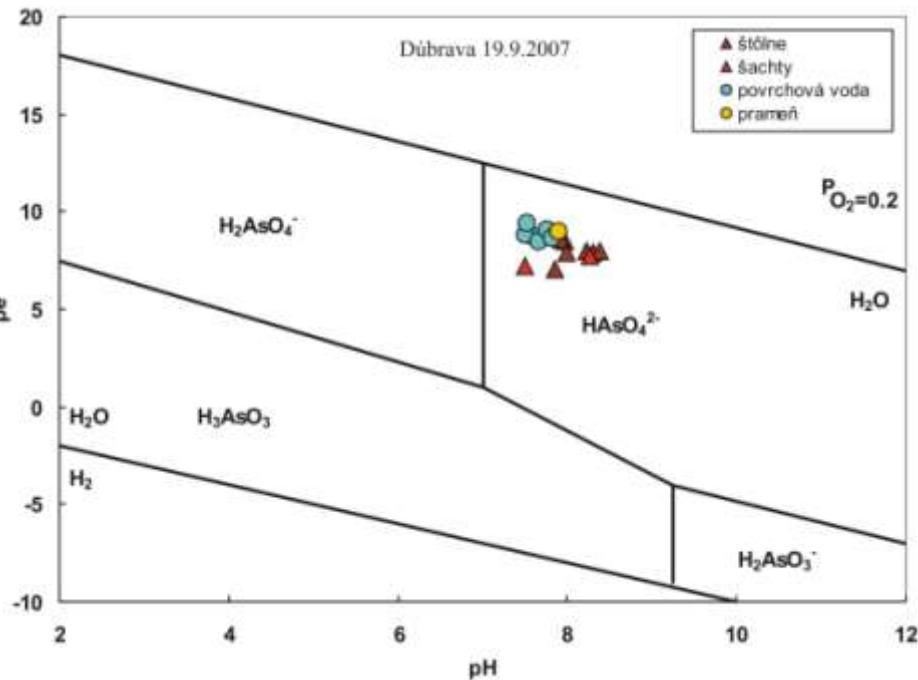
Najväčším zdrojom kontaminácie sú opustené štôlne, resp. výtoky zo štôlní a výtoky spod odkalísk.

**Najvýraznejšími kontaminantami je Sb a As, v menšej miere sírany a Fe.**

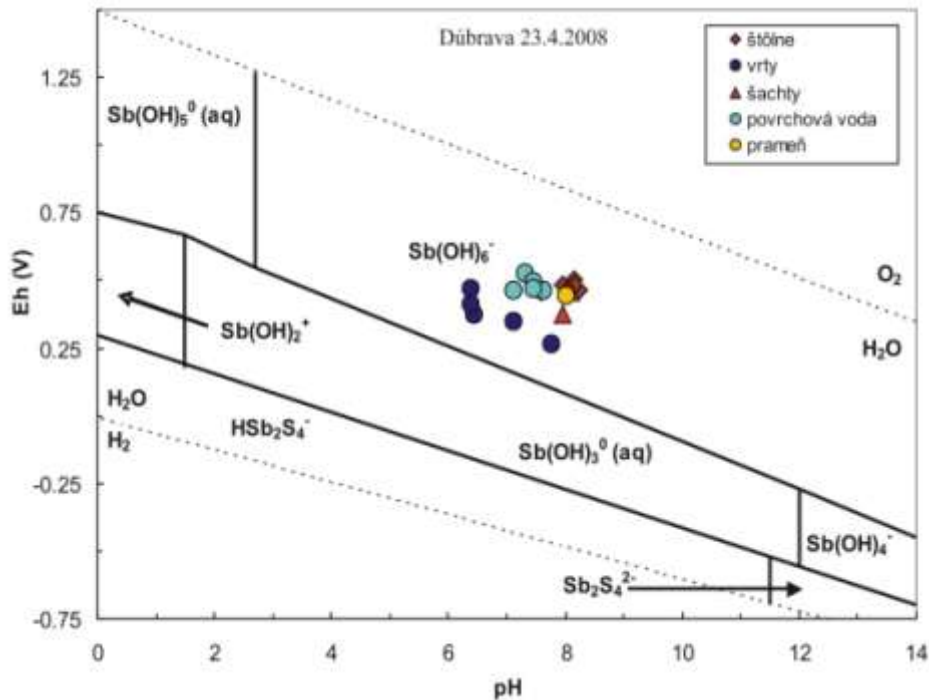
Všetky prvky sú v najvyššom oxidačnom stupni.

Analyzovala sa prefiltrovaná voda pod  $0,45 \mu\text{m}$





Na základe vyhodnotenia pH a Eh vo vode na opustenom ložisku Dúbrava v roku 2007 je možné predpokladať, že sa arzén vo vode vyskytuje iba vo forme As(+V) a prevláda forma  $\text{HAsO}_4^-$ .



Vynesené hodnoty Eh a pH v stabilitnom diagrame dokazujú rovnako ako pri arzéne prítomnosť päťmocného antimónu vo väčšine dokumentačných bodov na sledovanej lokalite. Dominantnou formou je  $\text{Sb(OH)}_6^-$ .

Údaje sú v  $\mu\text{g.l}^{-1}$

Lokalita	Acidifikácia	Pozad'ové hodnoty	Maximálna koncentr.	Studne domové	Koncový profil	Poznámka
	pH	Sb As	Sb As	Sb As	Sb As	
Pernek	6,3-7,9	1 1	32 5	1 3	3 2	SO <sub>4</sub> , Ni, Fe, Mn
Medzibrod	7,0-8,1	11 32	1290 255	- -	175 135	
Dúbrava	6,4-8	10 9	9300 62	126 <1	128 7	
Čučma	6,7-7,9	2 6	7130 1350	86 5	260 15	
Poproč	6,2-7,6	2 3	1000 2400	35 4	440 27	SO <sub>4</sub> , Ni, Fe, Mn
Pezinok	6,8-7,9	4 4	2750 28750	10 10	45 93	SO <sub>4</sub> , Fe, Al
<b>Normy:</b>						
Pitná voda				5 10		
Voda			- 300 Odpadová		- 30 Povrchová	

Z hľadiska nadlimitných hodnôt Sb a As v pitnej vode je najviac ohrozené zdravie ľudí v obci Poproč, a v obci Čučma pri Rožňave. V Dúbrave boli odstavené zdroje pitnej vody.

# Riečne sedimenty

vzorky odobraté pod opustenými banskými dielami a odkaliskami;  
**maximálne** obsahy prvkov

Ložisko:	pH	Fe %	As ppm	Sb ppm
Pernek	6-7	10,74	244	582,8
Medzibrod	4-8	2,0	648	299,3
Dúbrava	5,5-7,5	1,92	140	644,0
Čučma	6-7,5	3,52	149	600,3
Poproč	5,4-8	-	633,7	1359,8

Priemerný obsah v riečnych sedimentoch

Slovenska (v mg . kg<sup>-1</sup> (ppm)) :

**As - 11 ± 49; Sb - 3 ± 50**

(Bodiš a Rapant – eds., 1999).

# Dúbrava

Fe

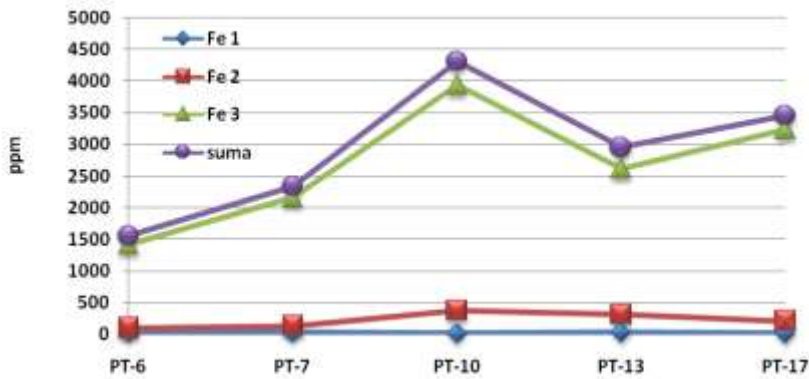
Koncentrácie sledovaných prvkov v riečnych sedimentoch, s výnimkou Sb, klesajú v smere prúdenia povrchových vôd.

As

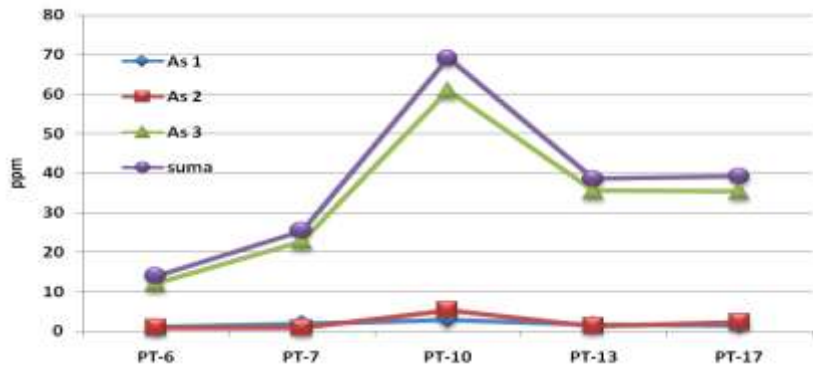
Antimón preukazuje odlišné správanie v porovnaní s ostatnými prvkami, je oveľa mobilnejší a jeho obsah v riečnych sedimentoch postupne narastá.

Sb

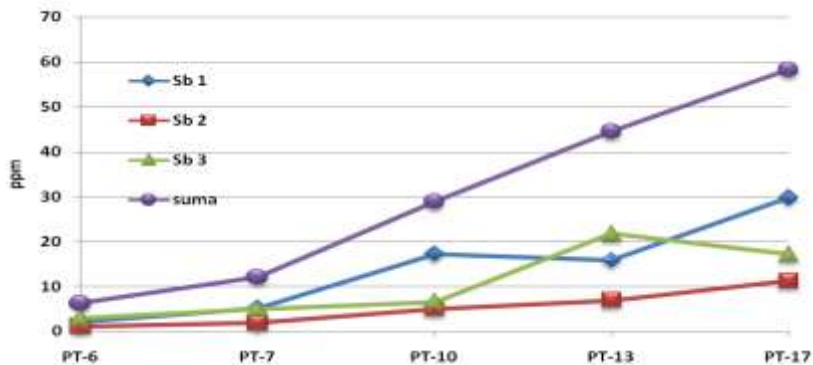
Obsah Fe vo všetkých 3 frakciách



Obsah As vo všetkých 3 frakciách



Obsah Sb vo všetkých 3 frakciách



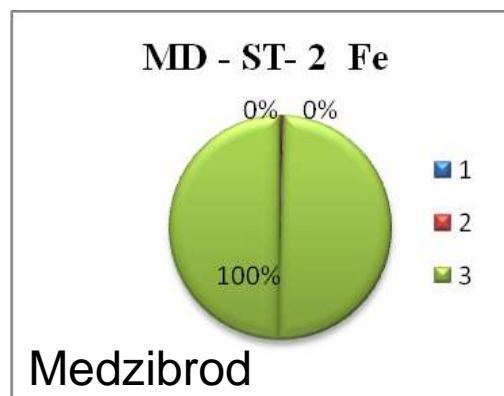
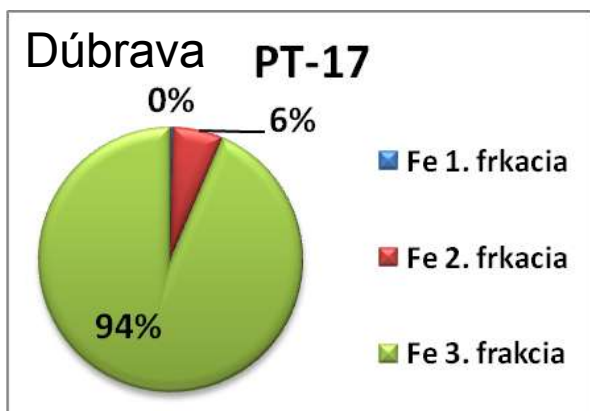
# Viacstupňová extrakčná analýza na stanovenie podielu prvkov v mobilnej forme:

**OKRE Fe, Mn**

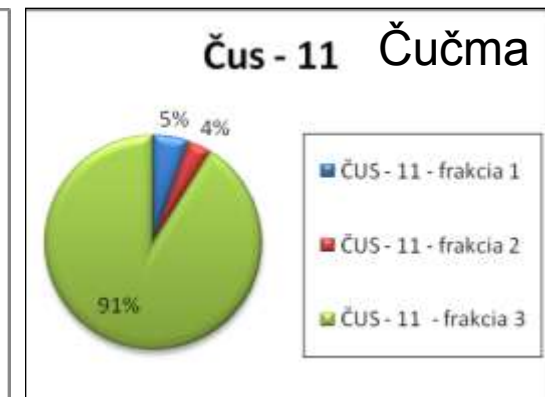
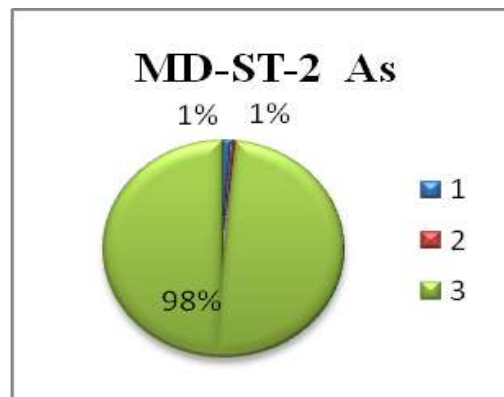
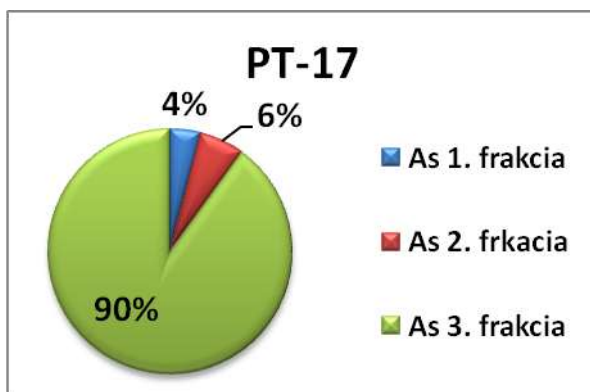
**KARBONÁTY**

**ROZPUSTNÉ v H<sub>2</sub>O**

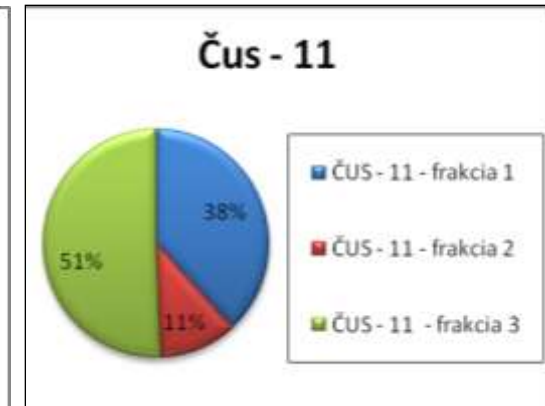
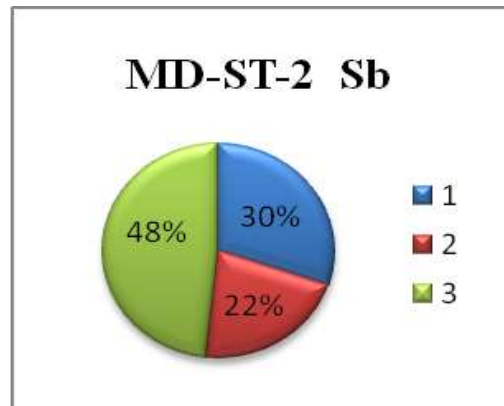
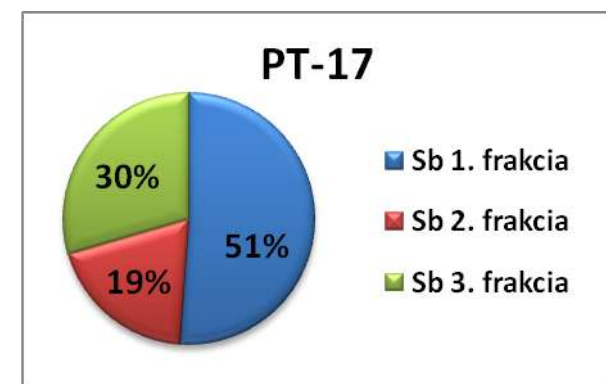
**Fe**



**As**

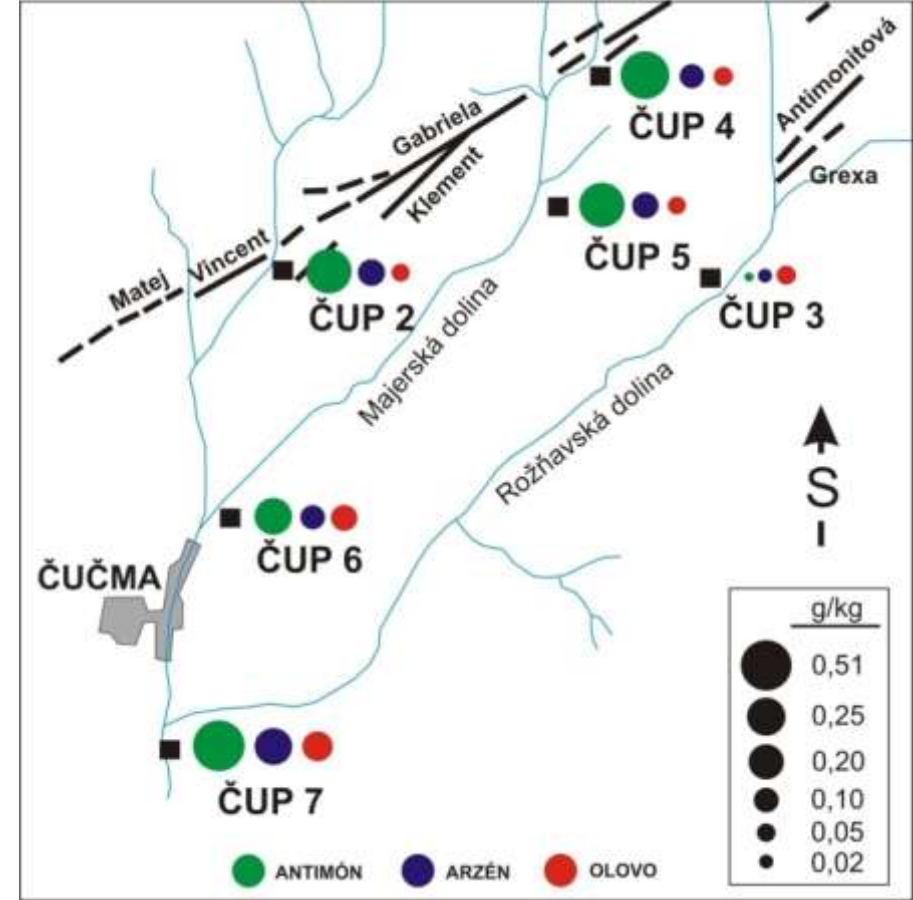
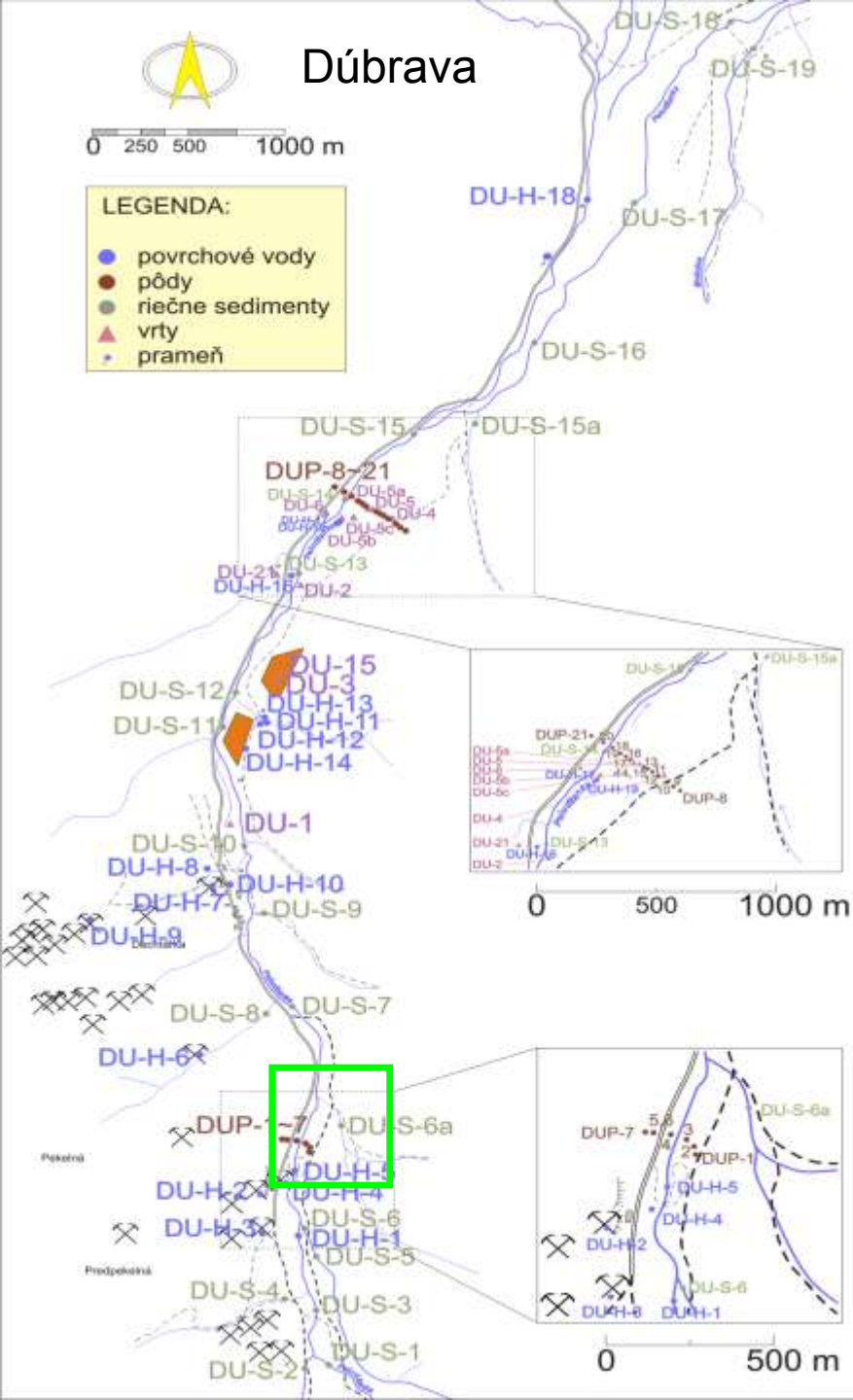


**Sb**



# Hodnotenie obsahov kontaminantov v pôdach



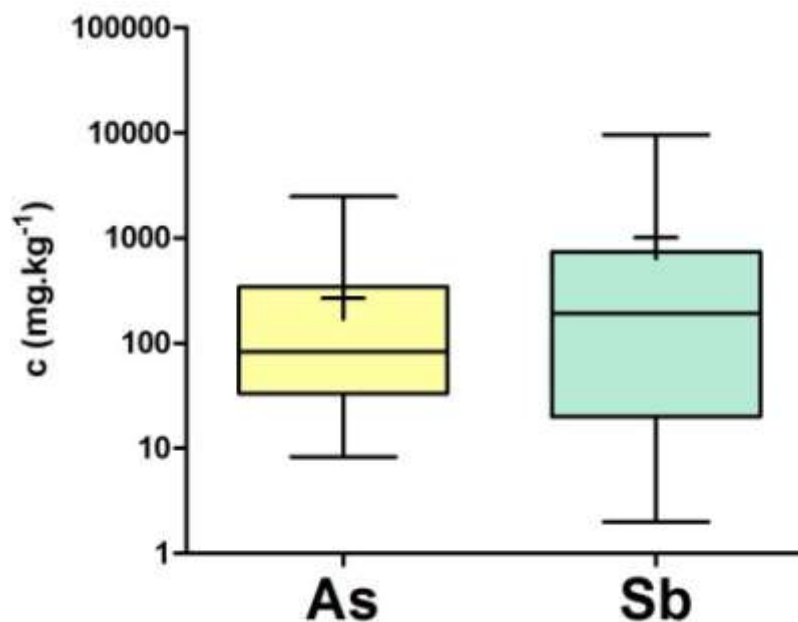


Názov vzorky	Pb	As (g/kg)	Sb (g/kg)
CUP 2B	0,04	0,10	0,40
CUP 3	0,02	0,04	0,01
CUP 4	0,04	0,07	0,47
CUP 5	0,04	0,08	0,40
CUP 6	0,08	0,07	0,19
<b>CUP 7</b>	<b>0,16</b>	<b>0,20</b>	<b>0,51</b>
Norma		0,11	0,03 g/kg



## As a Sb v pôdach na Sb ložiskách Slovenska (mg.kg<sup>-1</sup>)

	As	Sb
Priemer	268,4	1015,0
Chyba	65,688	299,037
Medián	82,6	193,6
Smerodajná odchýlka	459,819	2093,2593
Minimum	8,3	2
Maximum	2484,4	9619,0
Počet vzoriek	49	49



**Priemerný obsah prvkov v  
pôdach na Slovensku:  
(mg.kg<sup>-1</sup>):**

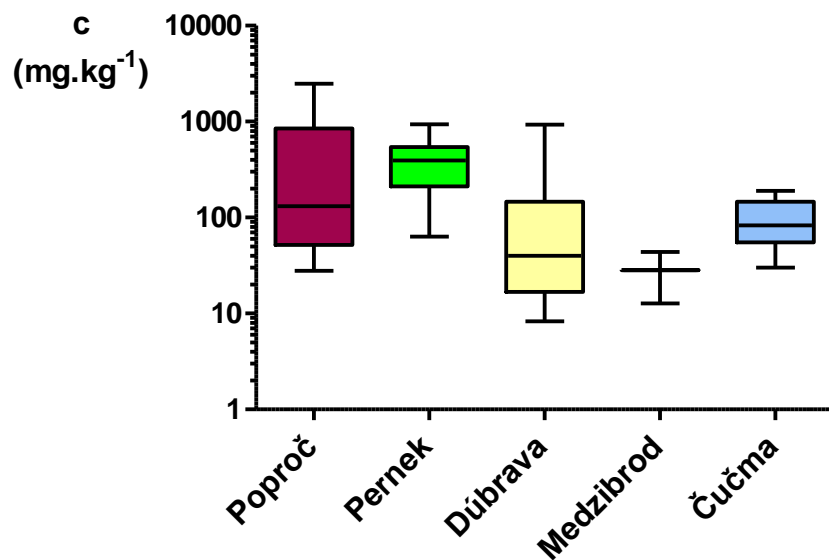
**As - 7,2 (A) a 6,6 (C)**

**Sb - 0,7 (A) a 0,5 (C)**

(Čurlík a Šefčík, 1999).

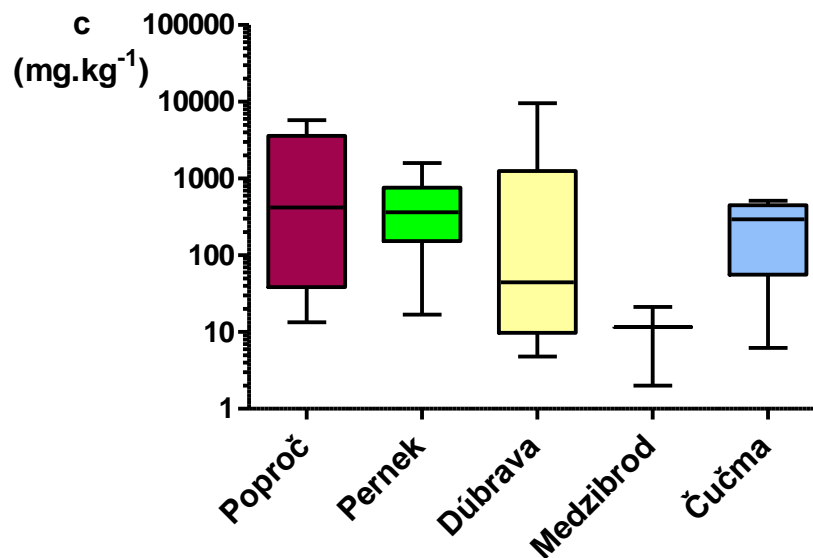
# As a Sb v pôdach na lokalitách (mg.kg<sup>-1</sup>)

Arzén celkový



As

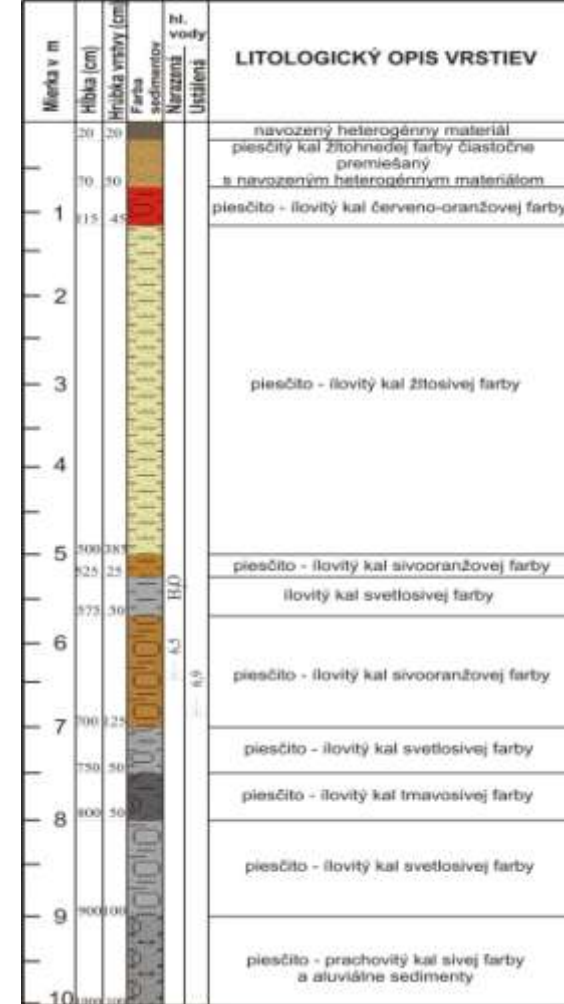
Antimón celkový



Sb



# Sedimenty odkalísk



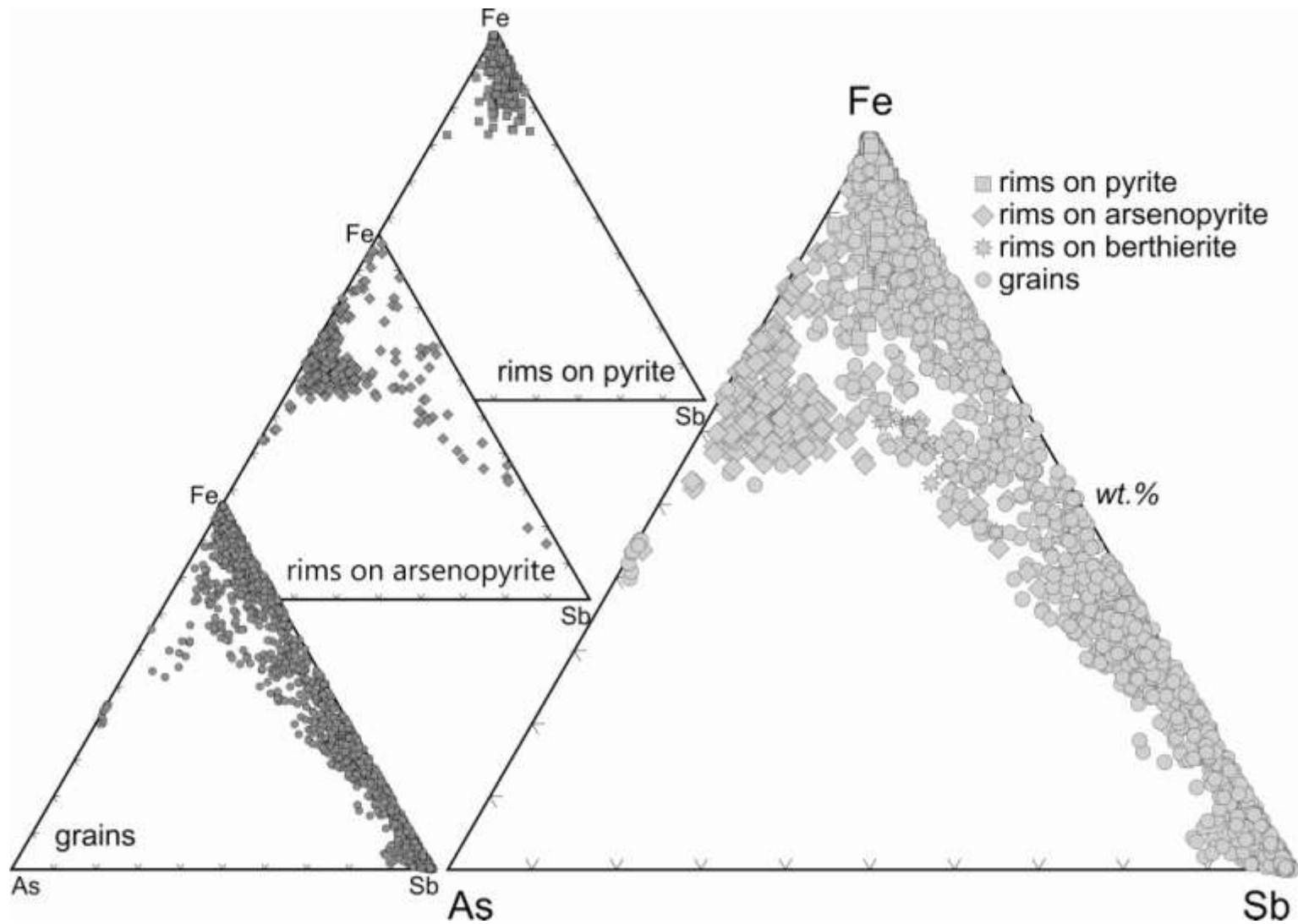
Čučma

Dúbrava, DU-1

## Vrty v odkaliskách



# Oxidačné lemy na sulfidoch



Najbežnejšie sulfidy v sedimentoch odkalísk sú pyrit a arzenopyrit; antimonit je zriedkavý, pravdepodobne pre jeho rýchlu oxidáciu.

# Arzenopyrit – oxidačné lemy

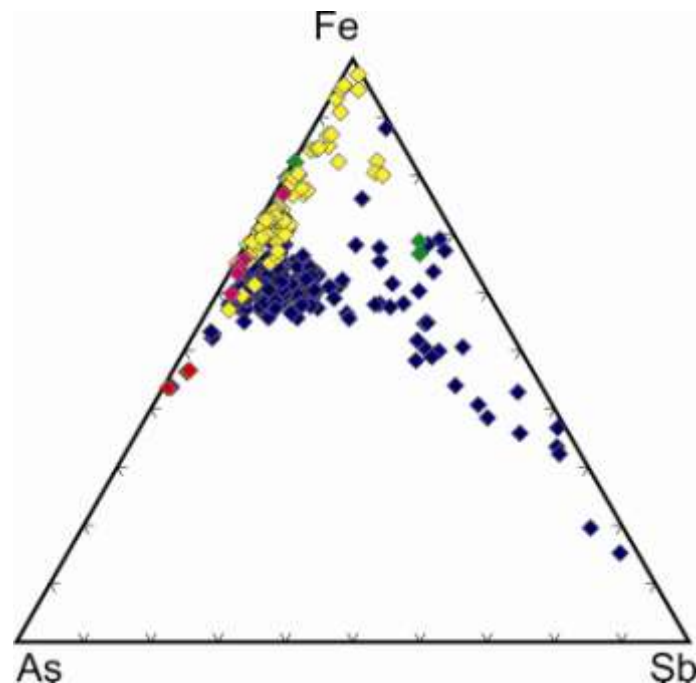
**Sb**

up to 14.3 wt.% (Čučma)

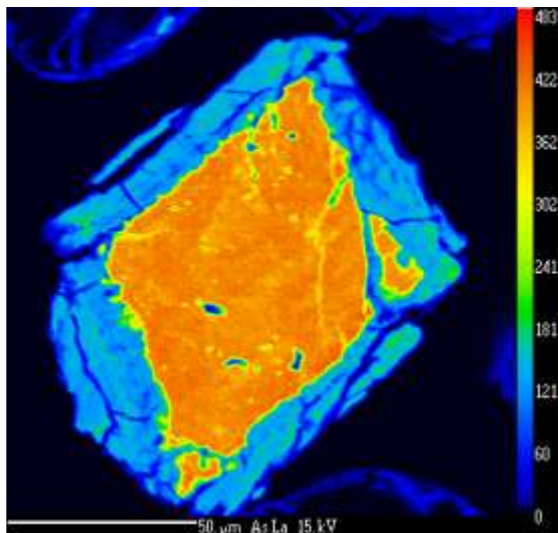
extreme – 50 wt.% (Pezinok)

**As**

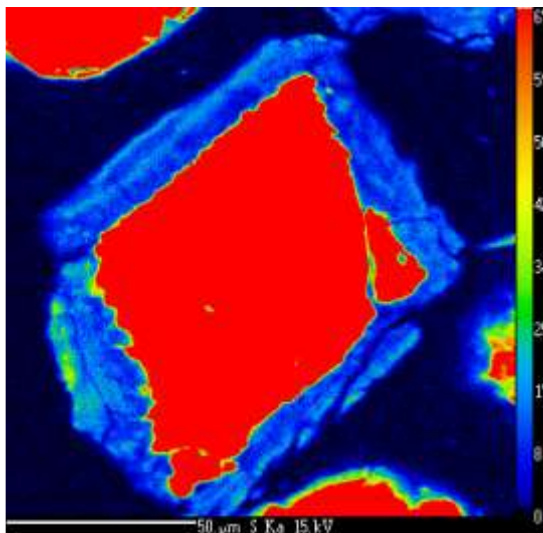
1.53 - 22.53 wt.%



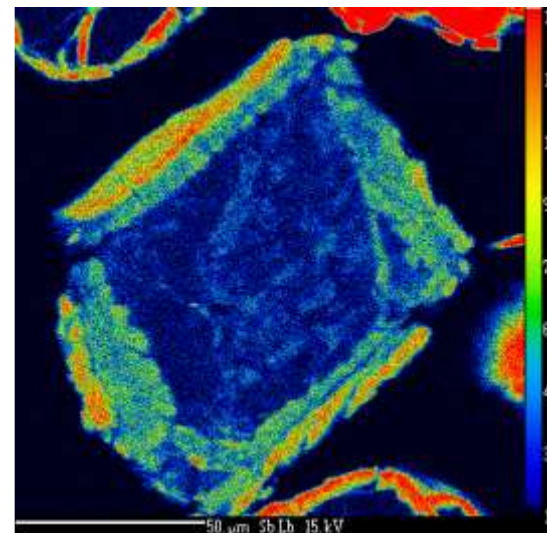
**As**



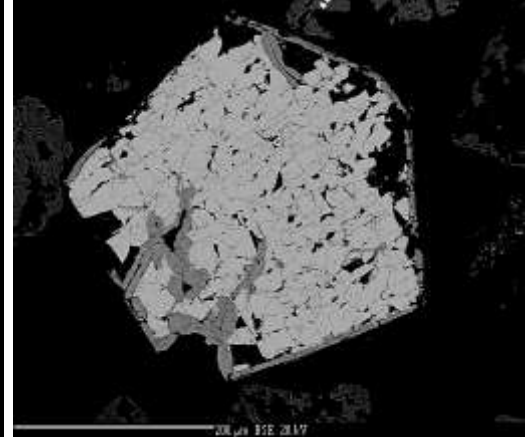
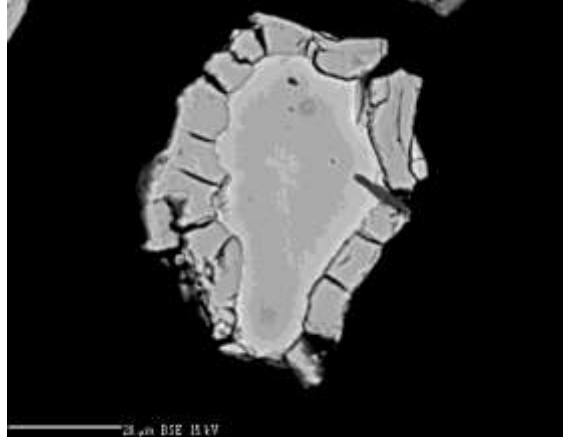
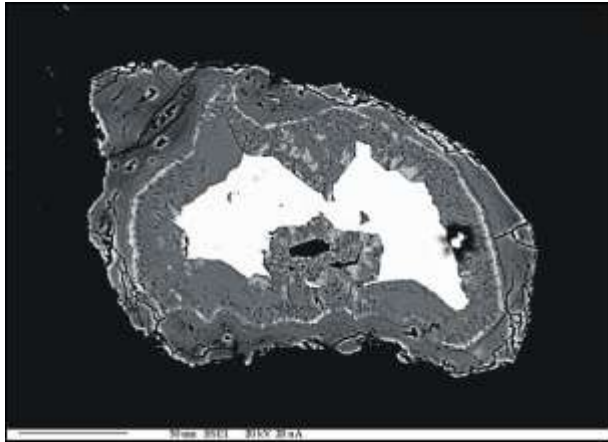
**S**



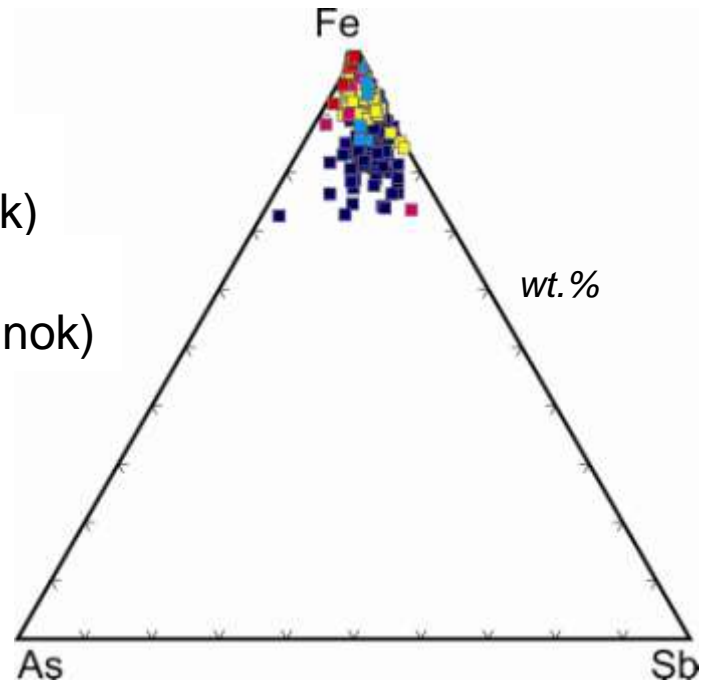
**Sb**



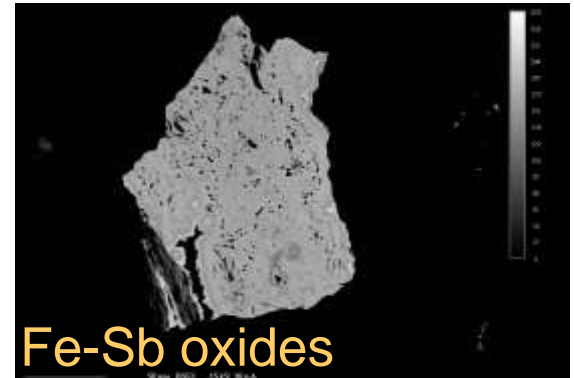
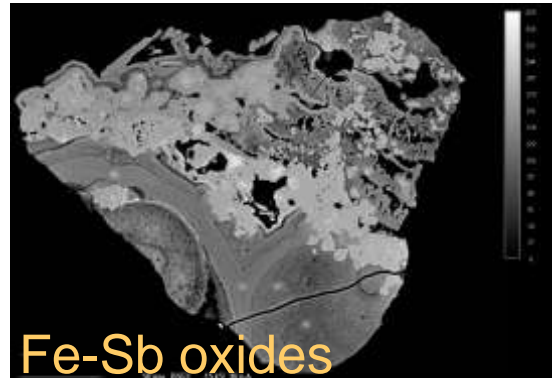
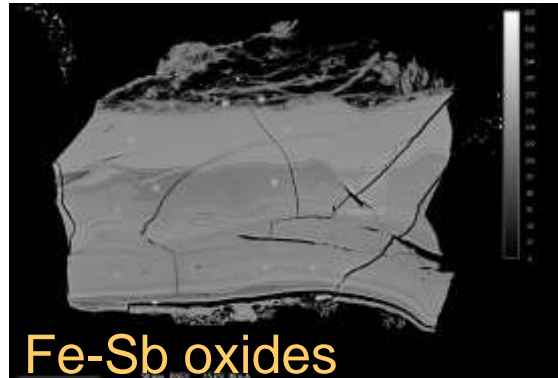
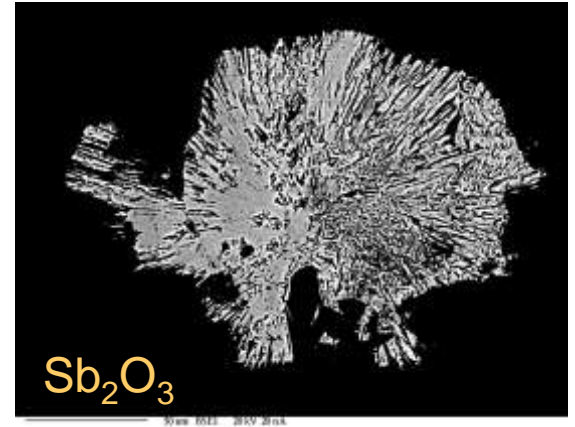
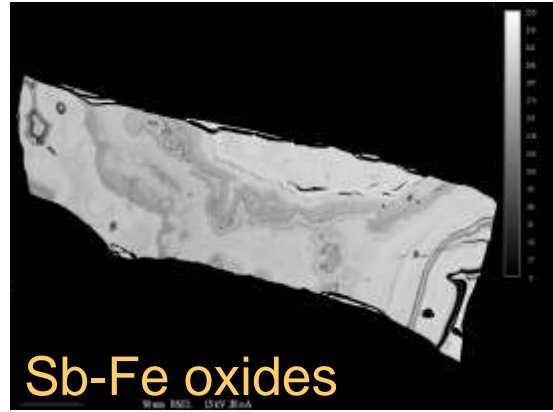
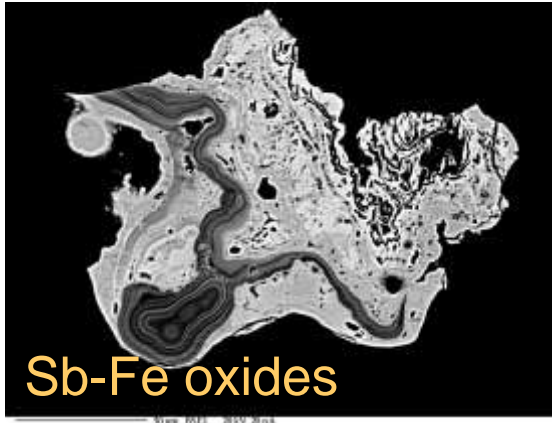
# Pyrit – oxidačné lemy



- Sb**  
up to 7.5 wt.% (Pezinok)
- As**  
up to 10.12 wt.% (Pezinok)
- Fe**  
30.75 – 65.08 wt.%

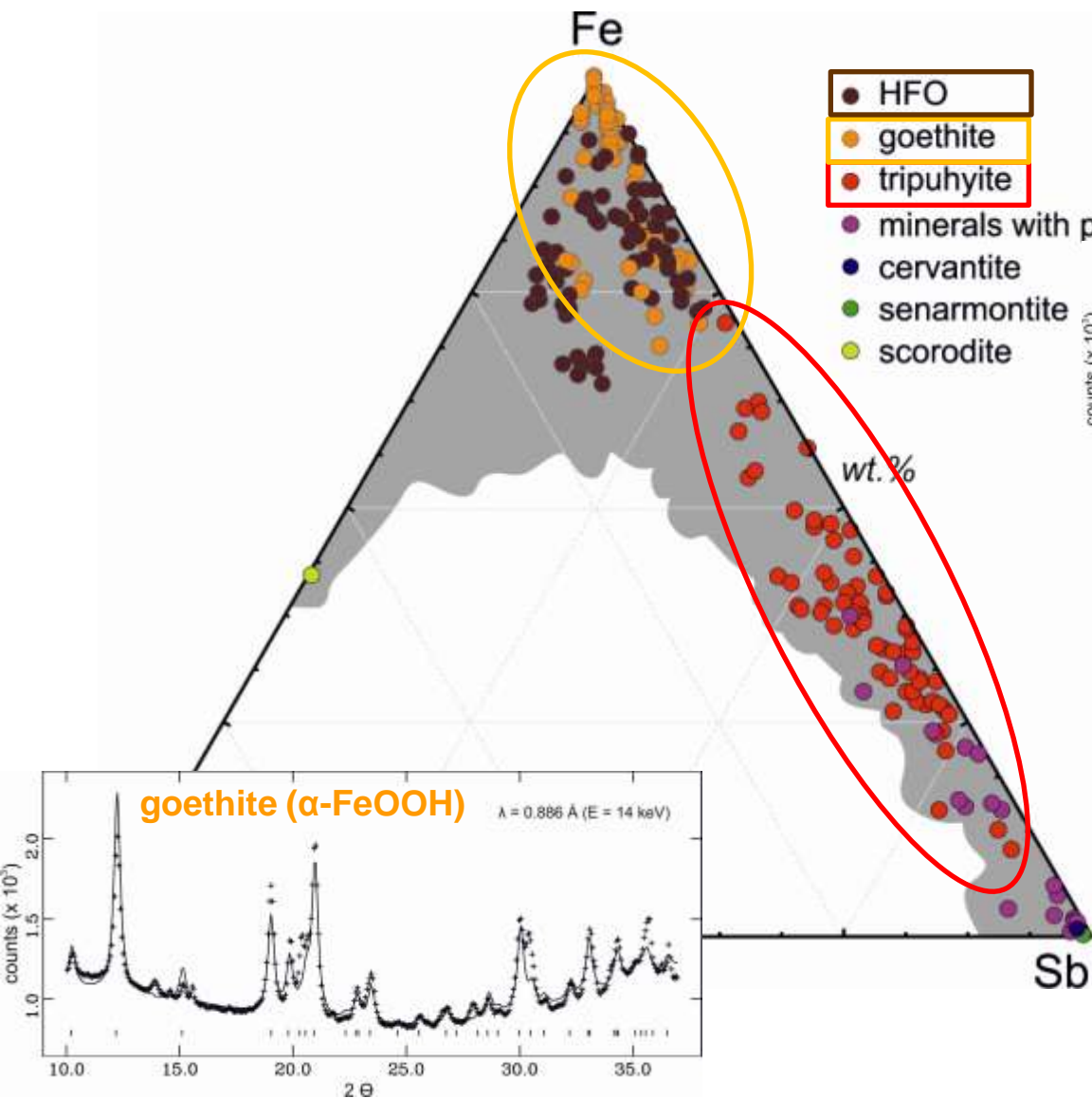


# Sekundárne oxidy – zrná v sedimentoch odkalísk

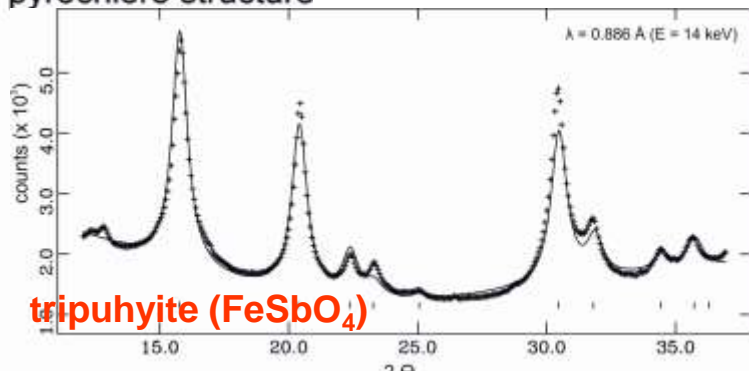




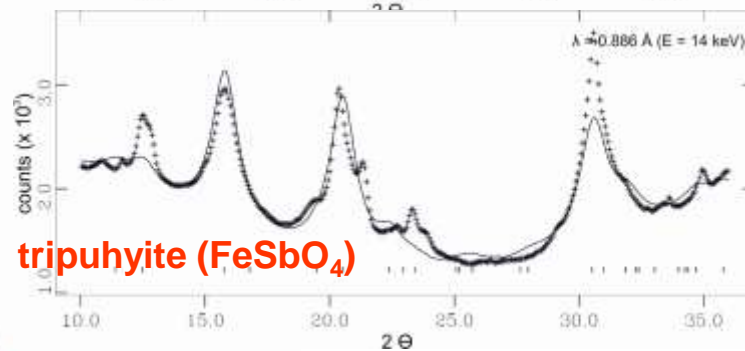
# Micro X-ray diffraction



Sb 15.94 - 50.83 wt. %  
 Fe 4.13 - 41.52 wt. %



tripuhyite ( $\text{FeSbO}_4$ )

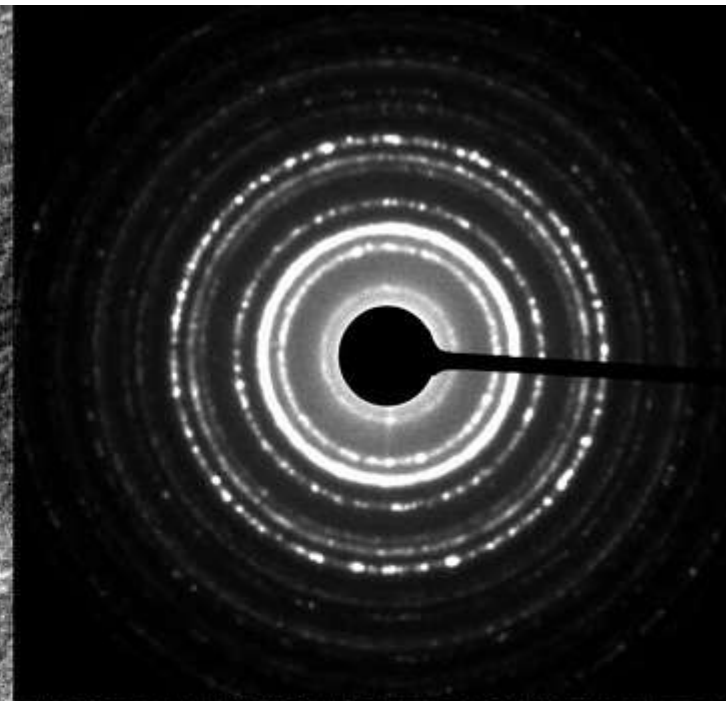


tripuhyite ( $\text{FeSbO}_4$ )

Fe/(Fe+Sb) (at./at.%) ratio  
 from 0.24 to 0.85 (0.57 average)

As up to 10.42 wt. %  
 Sb up to 11.94 wt. %

Goethite,  $\text{FeOOH}$

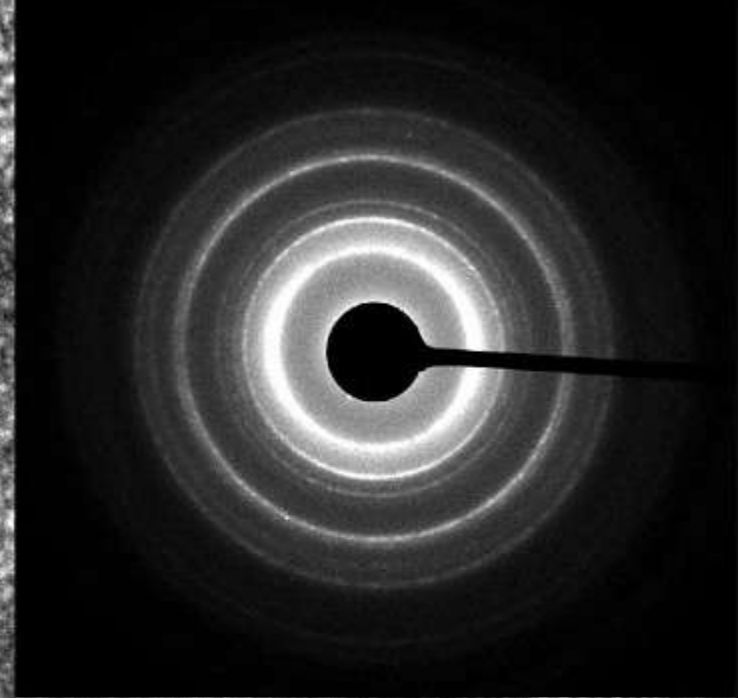


$5.0 \text{ \AA}$

$2.6 \text{ \AA}$

10 nm

Tripuhyite,  $\text{FeSbO}_4$



3.3 Å

10 nm

**Fe - okre**



# Fe – okre – Pezinok – Kolársky vrch

## Fe okre – povrchové výtoky

**As**

7 400 mg/kg – 134 g/kg

**Sb**

2785 mg/kg – 35 g/kg

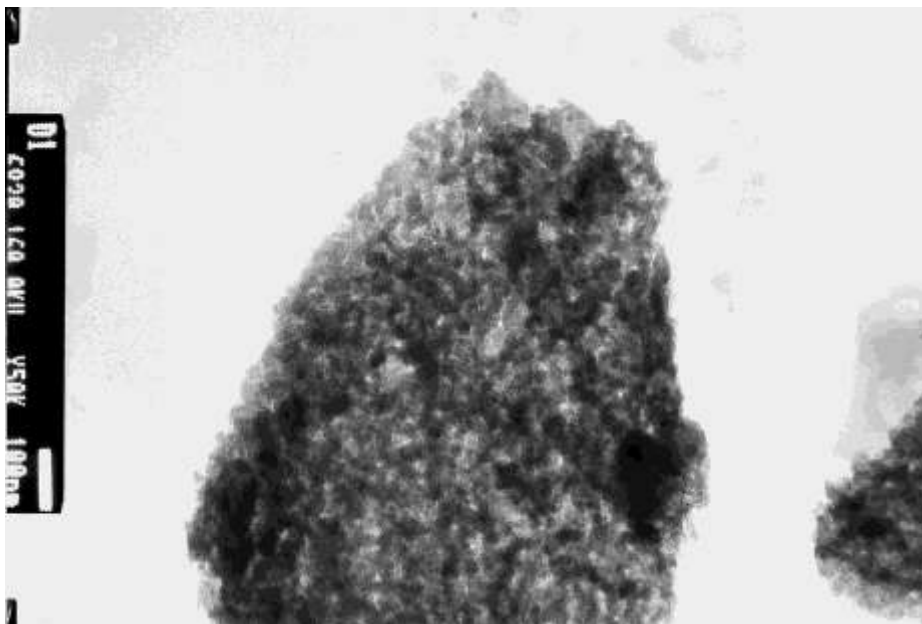
## Fe okre – vrty

**As**

813 mg/kg – 51 g/kg

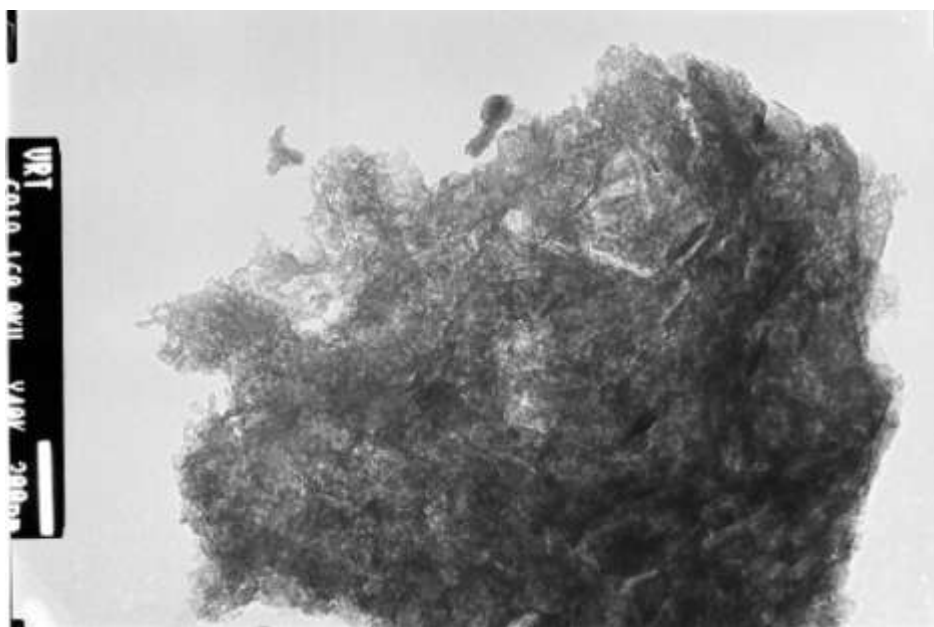
**Sb**

31 mg/kg – 53 g/kg



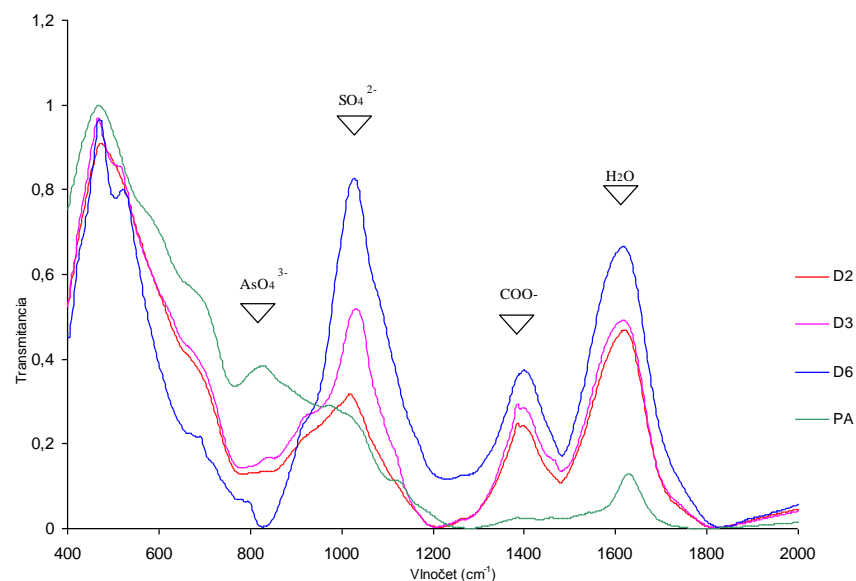
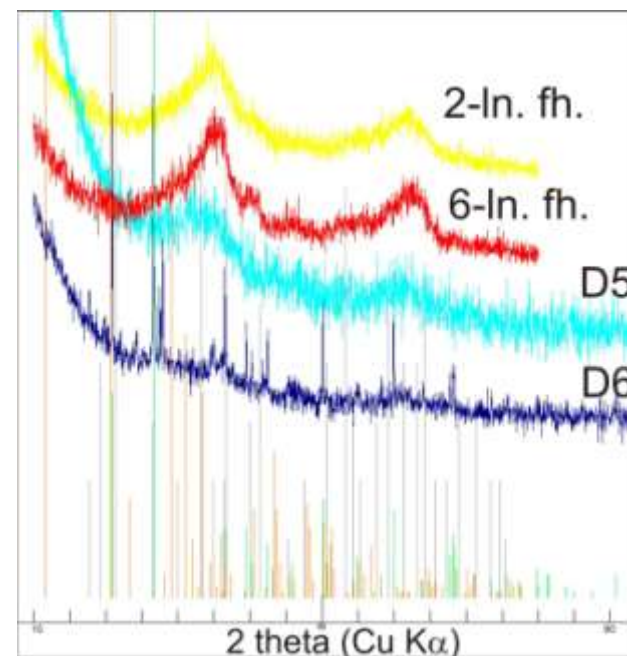
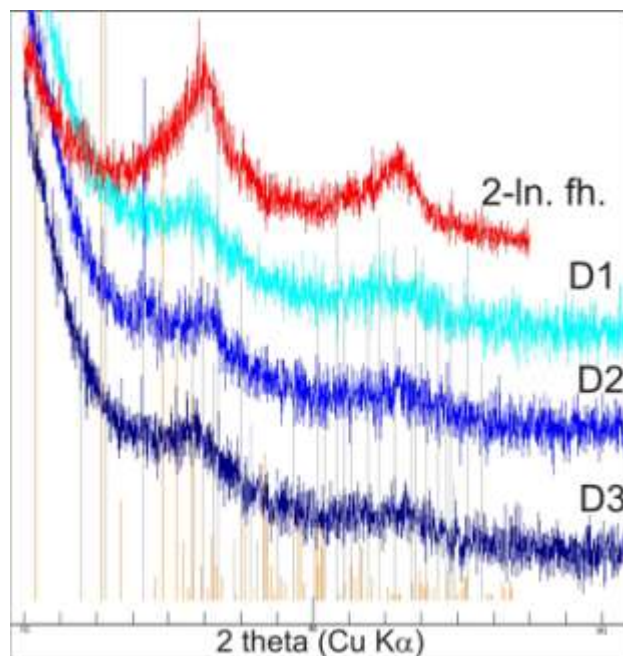
Pomocou TEM sme skúmali  
a dokumentovali dve vzorky  
z Dúbravy

Agregát goethitu



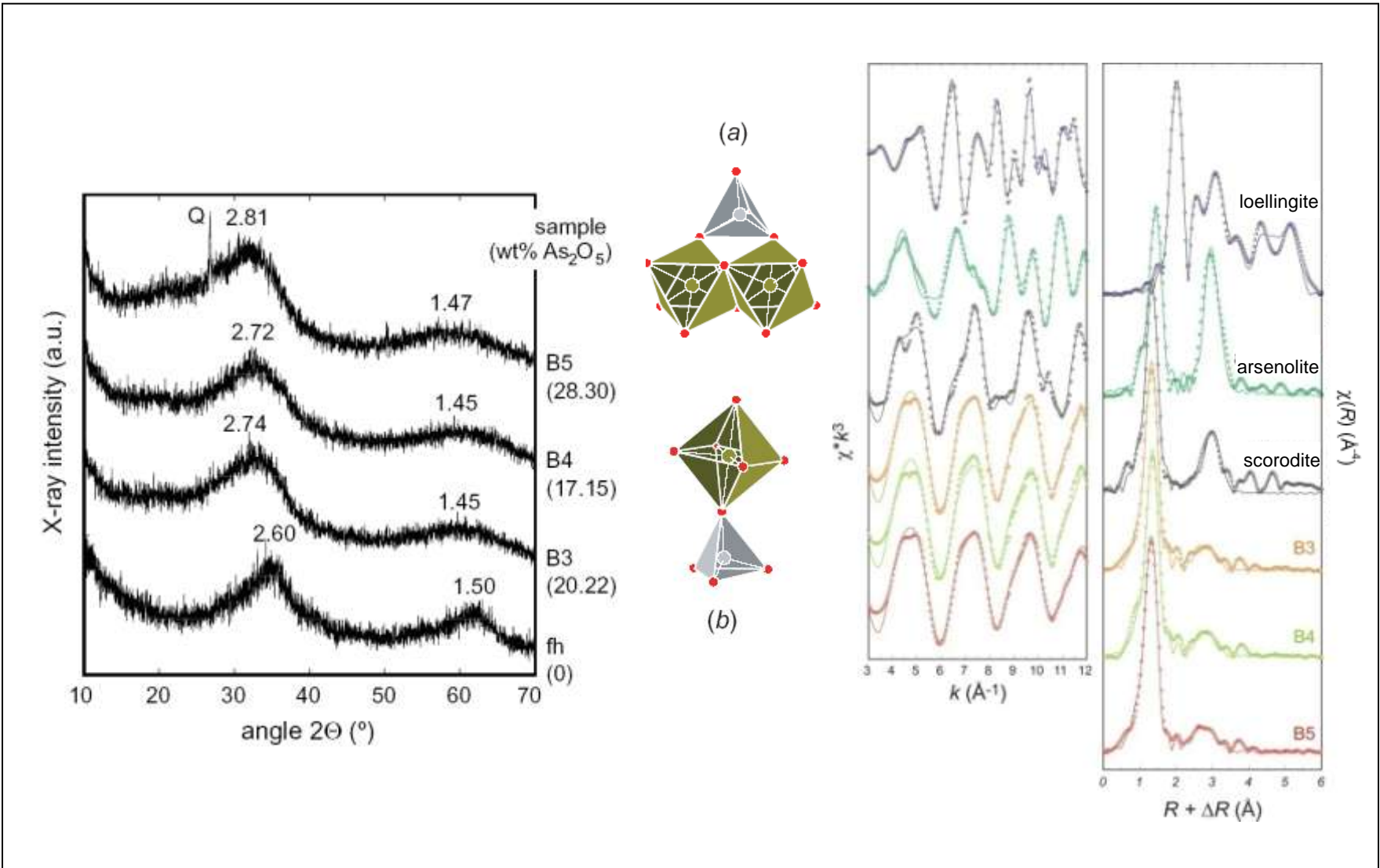
Agregát ferrihydritu

Rtg. difrakčná  
analýza a IR  
spektroskopia  
potvrďuje výsledky  
ostatných použitých  
metodík a to, že  
väčšina študovaných  
vzoriek je tvorená  
prevažne  
slabokryštalickým  
ferrihydritom v zmesi  
s goethitom



# Ferrihydrit $\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - PEZINOK

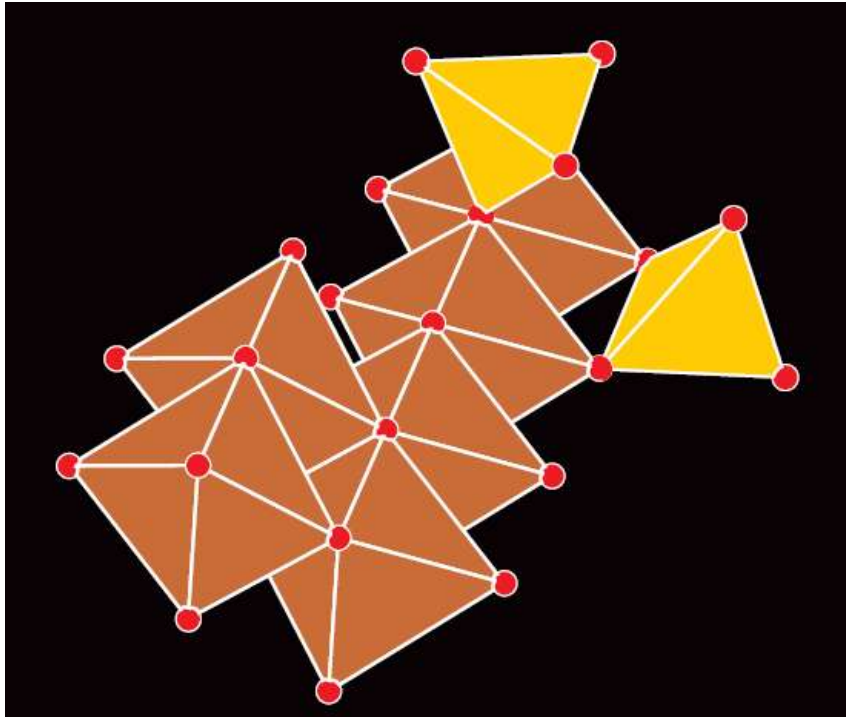
RTG absorbčné spektrá na hrane Fe v širšom rozsahu dopadajúceho žiarenia (EXAFS spektrum)





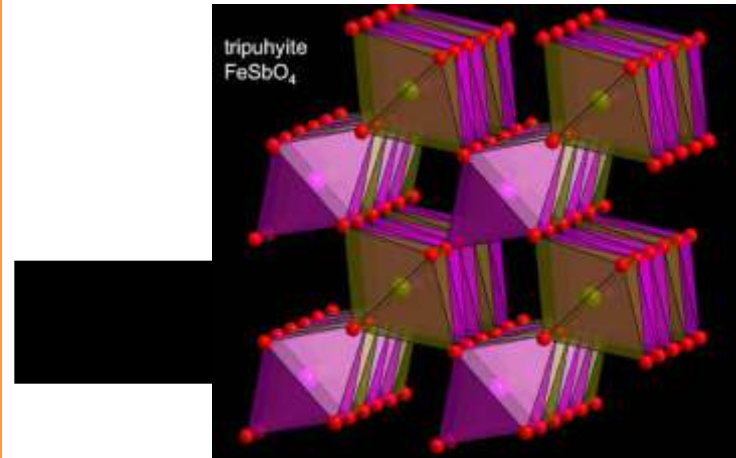
# As

Fe - oxyhydroxidy

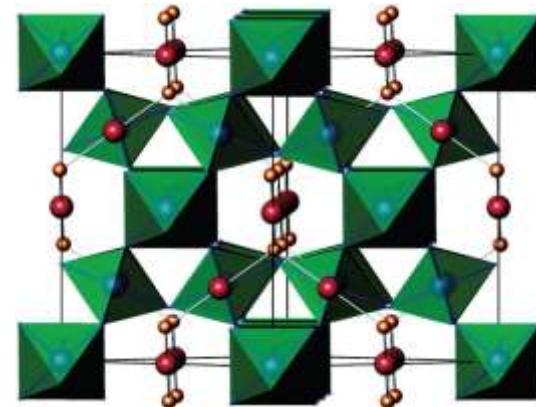


# Sb

Tripuyhit – FeSbO<sub>4</sub>



Minerály zo skupiny pyrochloru



# BOTANIKA

Významným výsledkom je nájdenie jedného druhu bylín – pichliača lepkavého (*Cirsium erisithales*) s vysokou koncentráciou As v nadzemných častiach (948,8 mg.kg<sup>-1</sup>), ktorá sa približuje hranici hyperakumulácie (1000 mg.kg<sup>-1</sup> As v sušine nadzemnej časti). Navyše ide o druh tvoriaci pomerne veľkú biomasu, čo zvyšuje jeho hodnotu ako potenciálne vhodného druhu na fytoextrakciu.

K druhom, pri ktorých bol zistený skôr fytostabilizačný potenciál na skúmaných lokalitách, patrí smrek obyčajný (*Picea abies*) a záružlie močiarné (*Caltha palustris*). Pri týchto druhoch je dôležité, aby bol pomer obsahu As a/alebo Sb v nadzemnej a podzemnej časti čo možno najnižší (As shoot/As root ratio). K takýmto rastlinám patrí aj jelša lepkavá (*Alnus glutinosa*).

- Z viacerých druhov stromov v Pezinku sú zastúpené predovšetkým jelša lepkavá (*Alnus glutinosa*) a vrby (*Salix* sp.).

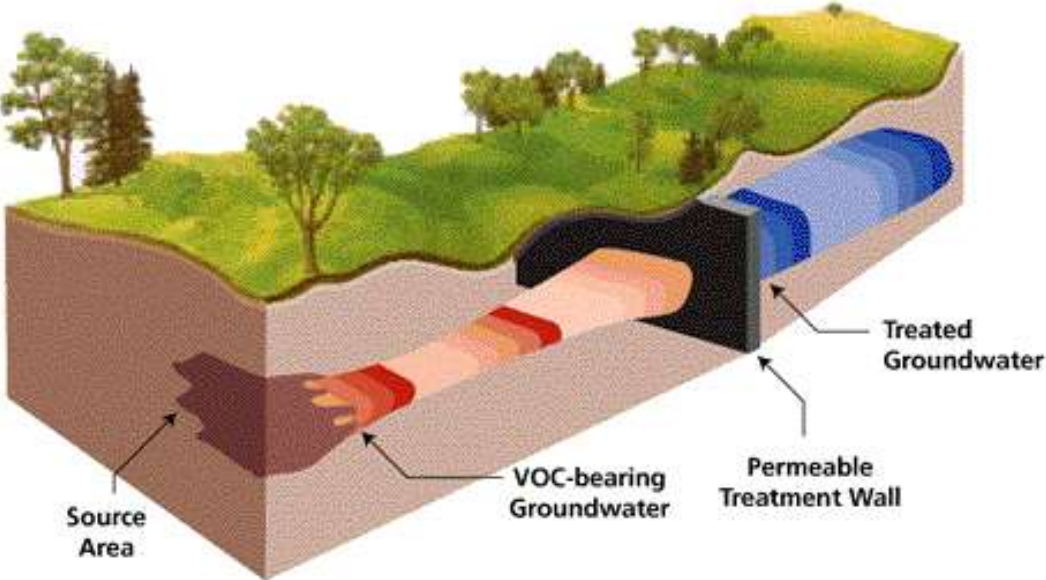


Len veľmi malé množstvo As a Sb je transportované do nadzemných častí stromov a listov

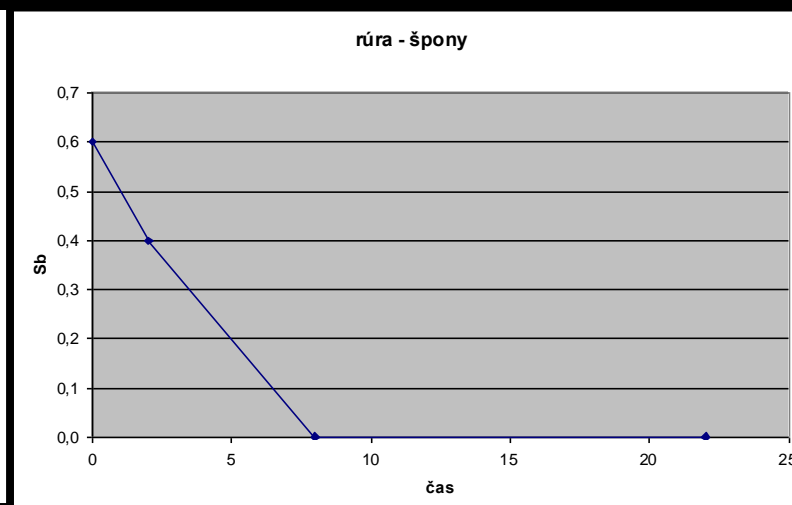
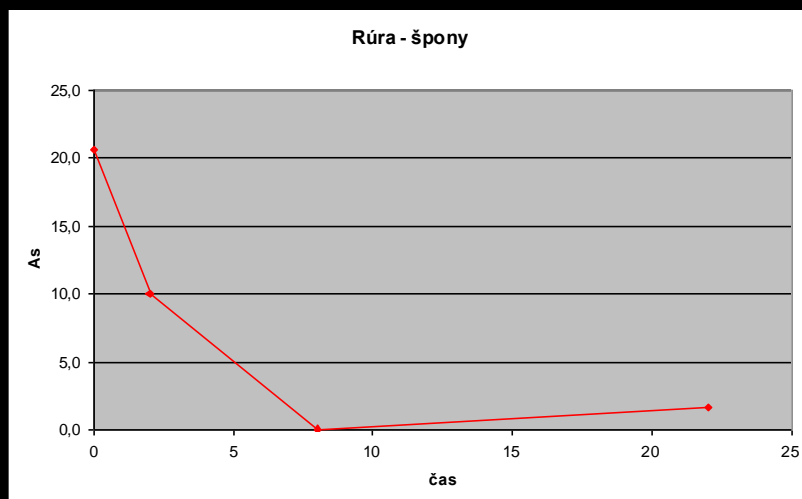


Väčšina As a Sb je zadržovaná a akumulovaná v koreňovom systéme rastlín

# Remediácia



# Fe Špony

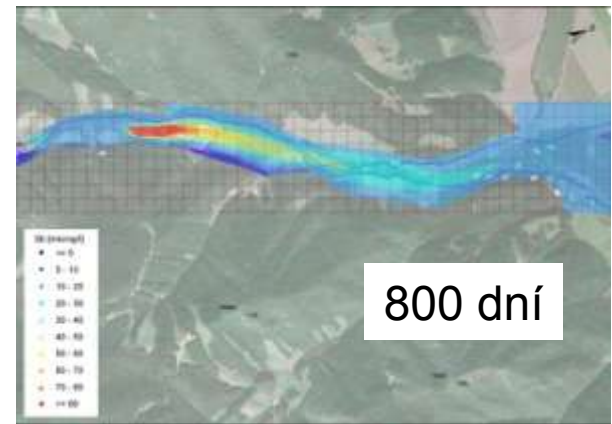
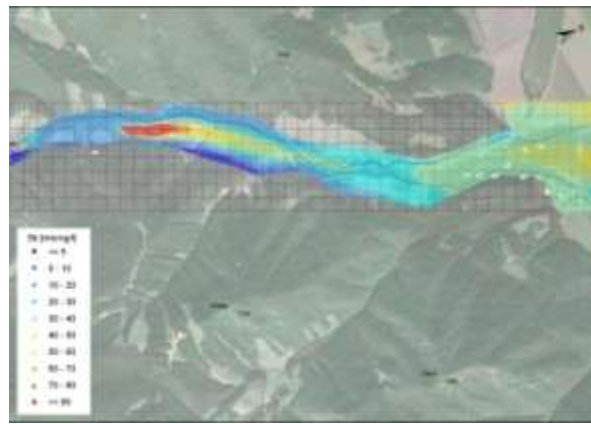
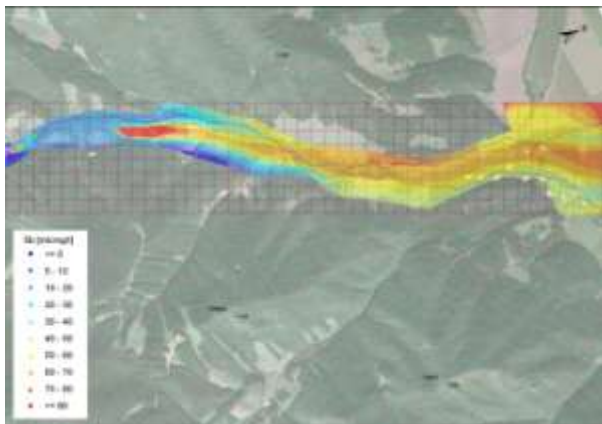
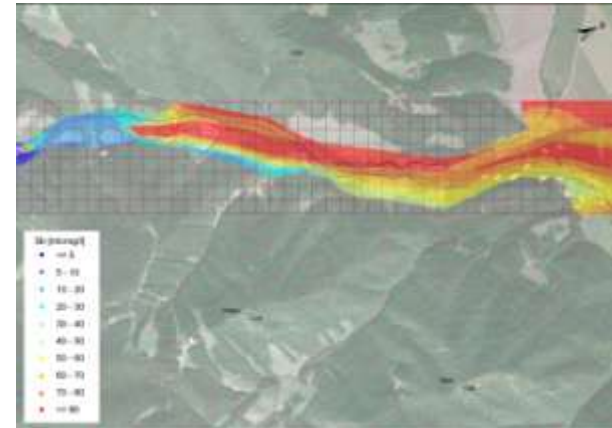
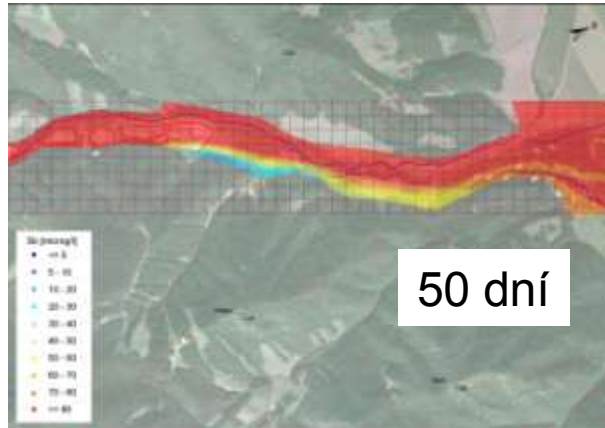
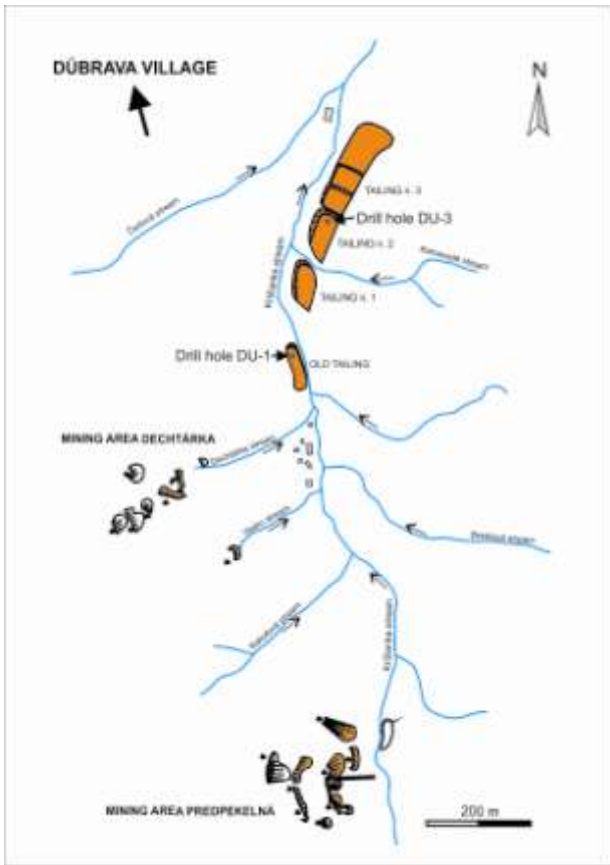


100% po 8 hodinách

potvrdila sa vysoká sorpčná schopnosť **Fe<sup>0</sup>** , maximálna efektívnosť sorpcie pri As je v prvých štyroch hodinách; pri Sb je v prvých hodinách experimentu efektívnosť sorpcie pomerne nízka a nárast je pozorovaný až po 6 hodinách, čo sa vysvetľuje vysokou „konkurenciou“ As a Sb pri sorpcii na Fe<sup>0</sup>. Efektívnosť sorpcie arzénu na železné spony je po 48 hodinách veľmi vysoká, až 99,88 %, sorpcia antimónu je tiež vysoká - 98,7 %,

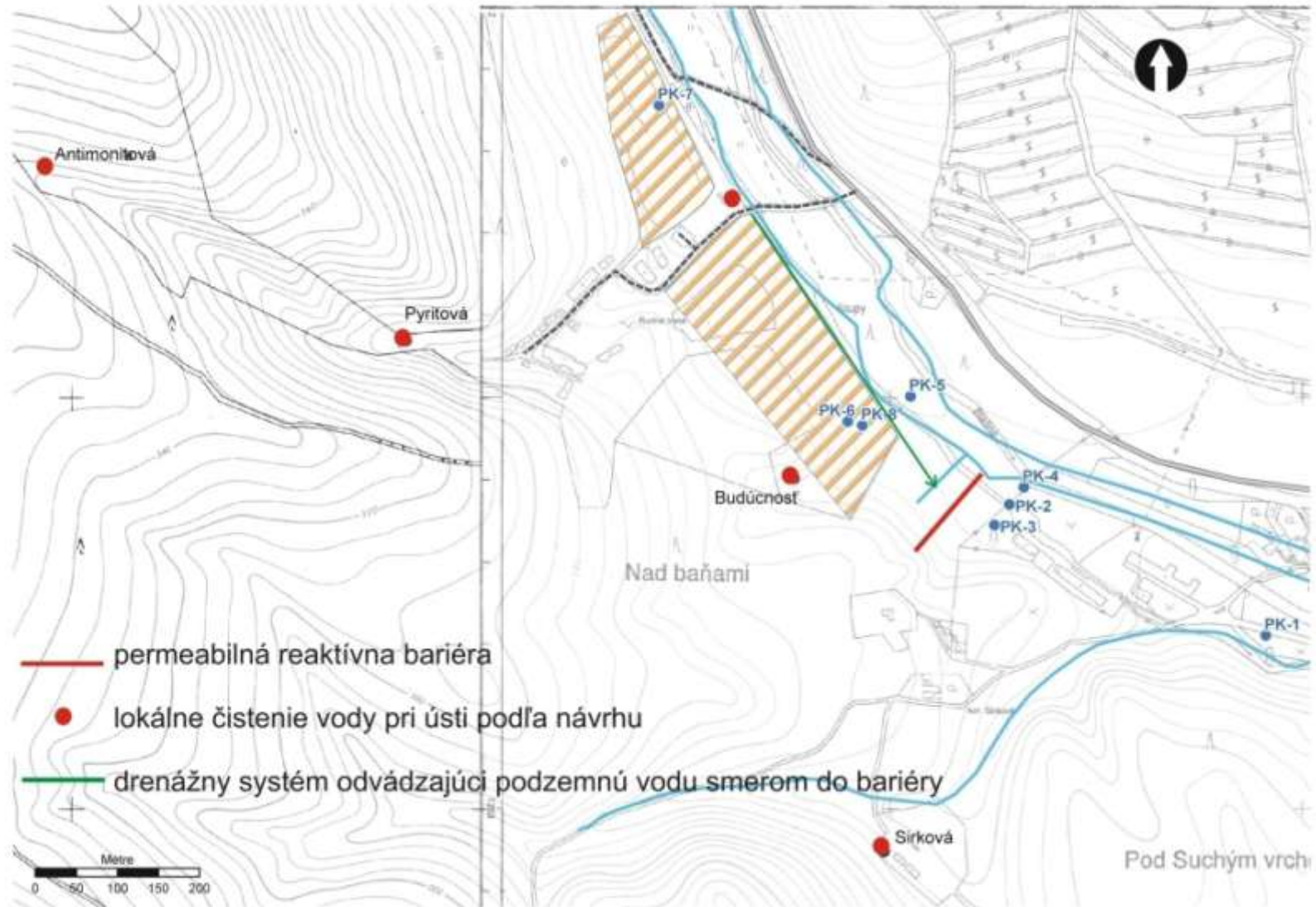
efektívnosť sorpcie Sb na neupravované **zeolity** (prírodný klinoptilolit Nižný Hrabovec) je pomerne nízka, len 11,9 %., nízka je aj sorpcia As 43,8 %,

efektívnosť sorpcie As na **aktívne uhlie** bola 28,36 %, v prípade Sb ešte menej; efektívnosť sorpcie Fe na aktívne uhlie je vysoká - až 90 % (dalo by sa využiť pri úprave vôd na lokalite Pernek).



800 dní

# Návrh umiestnenia bariéry, drenážneho systému a miest čistenia banských výtokov.





Na základe modelovania prúdenia vôd a výsledkov realizovaných remediačných experimentov je možné výsledky zhrnúť do **následujúcich odporúčaní**:

- pred ústia štôlní postaviť účinné čističky na báze použitia sorbentu  $\text{Fe}^0$
- použiť vybrané rastlinné druhy s hyperakumulačnou schopnosťou na fytoremediáciu kontaminovaných pôd
- odkaliská prekryť ílovou vrstvou a minimalizovať priesaky zrážkovej vody; sfunkčniť drenážny systém odkalísk

Všeobecne je použitie a prevádzka permeabilných reaktívnych bariér pre čistenie podzemných vôd v lokalitách s vhodnou geomorfológiou terénu perspektívna (Pezinok, Pernek, Poproč, Medzibrod), vzhľadom na vysokú efektivitu sorpcie otestovaných sorpčných materiálov, prípadne ich modifikovaných foriem a zmesí.

výstavba a prevádzka geochemickej bariéry pod odkaliskami v Dúbrave by bola ekonomicky ako aj technicky náročná

# Záver

Hlavným zdrojom znečistenia sú výtoky banských vôd pri ústí štôlní a odkaliskové kaly. Vo vode sa zistili vysoké obsahy As 2400 mg/kg a Sb 9300 mg/kg.

Povrchová voda sa postupne riedi, avšak toxické prvky sa dostávajú do okrových močiarov a do pôdy.

Vrchnú časť sedimentov odkaliska spravidla tvorí zoxidovaný oranžovo-žltý piesčito-ílovitý kal. S hĺbkou nastáva striedanie oranžovo-žltých vrstiev s vrstvami sivého ílovitého kalu, ktorý v spodnej časti sond prevláda. Najspodnejšia vrstva je silne zvodnená.

Namerané hodnoty pH kalov odkaliska v destilovanej vode sa menia od 6 do 8.

Podľa výpočtu neutralizačného potenciálu skúmaný materiál neprodukuje aktívnu aciditu, resp. všetku aciditu vyprodukovanú dekompozíciou sulfidov bezprostredne neutralizujú prítomné karbonáty.

V materiáli odkaliska sa zaznamenali vysoké obsahy potenciálne toxických prvkov As, Sb, S, Fe, menej Pb, Zn.

V ťažkej frakcii oxidačnej zóny majú najpočetnejšie zastúpenie sekundárne oxidy a oxyhydroxidy Fe, Sb, As a Pb. Približne 20 % zrn ťažkej frakcie tvorí arzenopyrit a pyrit, sulfidy Sb sú zriedkavé. Karbonáty sú časté.

Na arzenopyrite a pyrite sú vyvinuté oxidačné lemy, ktoré obsahujú prvky primárnych sulfidov ale aj prvky z porových roztokov.

Z oxidov a oxyhydroxidov sú najbežnejšie oxidy Fe(Sb), pomerne časté sú však aj oxidy s prevahou Sb nad Fe. Všetky tieto fázy majú zvýšený obsah As.

Výnimočne sú rozšírené Pb/Sb oxidy, ktoré sú svojím chemickým zložením blízke bindheimitu, a Pb/As oxidy, ktoré by mohli prislúchať k paulmooreitu. Existencia opísaných oxidov a oxyhydroxidov dobre zodpovedá minerálnemu zloženiu primárnych rúd na jednotlivých ložiskách.

Menšia stabilita antimonitu a iných Sb minerálov oproti arzenopyritu a pyritu sa prejavila neprítomnosťou sulfidov Sb v oxidačnej zóne odkaliska a naopak, v hojnom zastúpení oxidov s prevahou Sb nad Fe a As. As nevytvára samostatné oxidy, ale významne vstupuje do kryštálovej štruktúry oxidov Fe.

# Ďakujem za pozornosť



Banická kapela na Magurke, okolo r. 1920

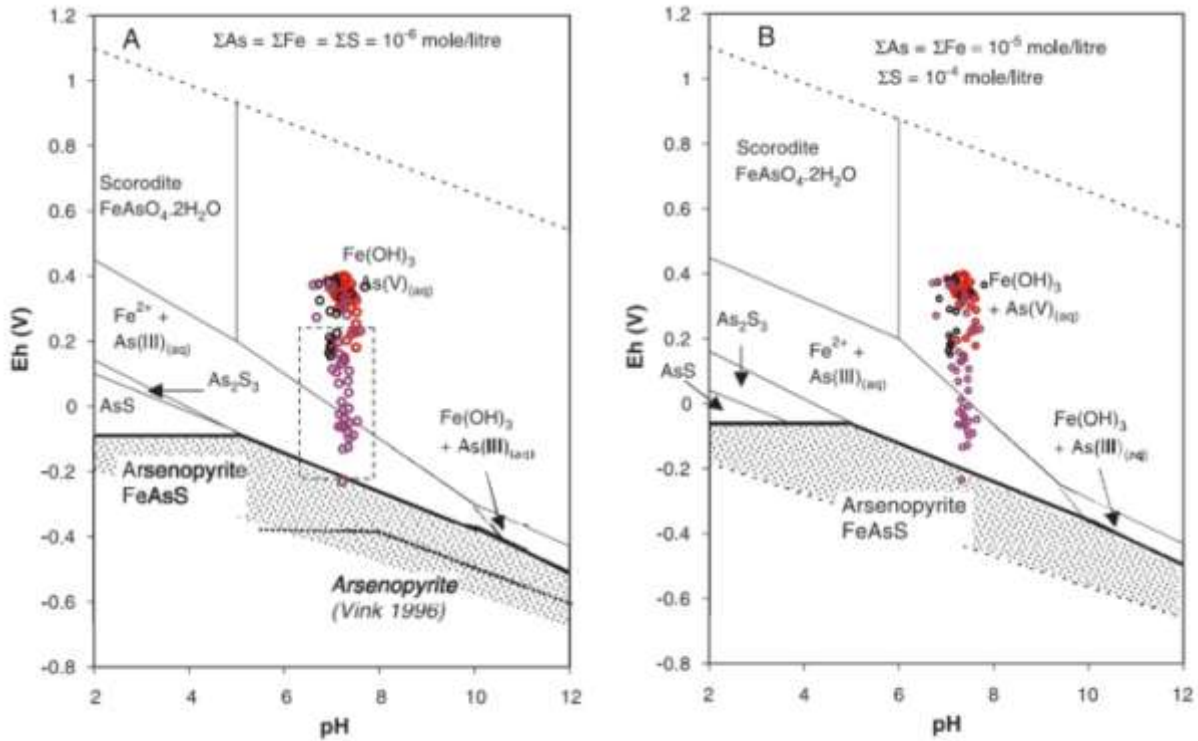
# CONCLUSIONS

- The spot EMP analyses,  $\mu$ -XRD, and TEM results document the different behavior of arsenic and antimony in the tailings
  - in general, As is sorbed onto Fe oxides. According to our  $\mu$ -XRD data, Fe oxides with the low As content are made of goethite and poorly crystalline As-rich phases are probably made of ferrihydrite
  - phases like beudantite and mimetite crystallize in the systems with higher Pb concentrations
  - mineral scorodite was rarely observed in the studied samples
- 
- at a relatively high Fe/(Fe+Sb) ratio, antimony is stored in goethite or HFO
  - a wide range of intermediate Fe/(Fe+Sb) ratios can be assigned to the mineral tripuhyite
  - in the tailings and soils rich in Sb and Ca, secondary minerals with the pyrochlore structure crystallize
- 
- our study suggests that, under the conditions prevailing at the studied sites, Sb will be less mobile than As.
- 
- the acidity generated by the weathering of the sulfides is neutralized by the reaction with carbonates at all studied tailings, except in Poproč
  - the presence of Sb in the weathering rims on arsenopyrite and both As and Sb in the rims on pyrite shows that both Sb and As are mobile also under neutral conditions, and can be transported, at least over small distances, by the aqueous media

$\text{Fe(OH)}_3$   
 $\text{As(V)}_{(aq)}$



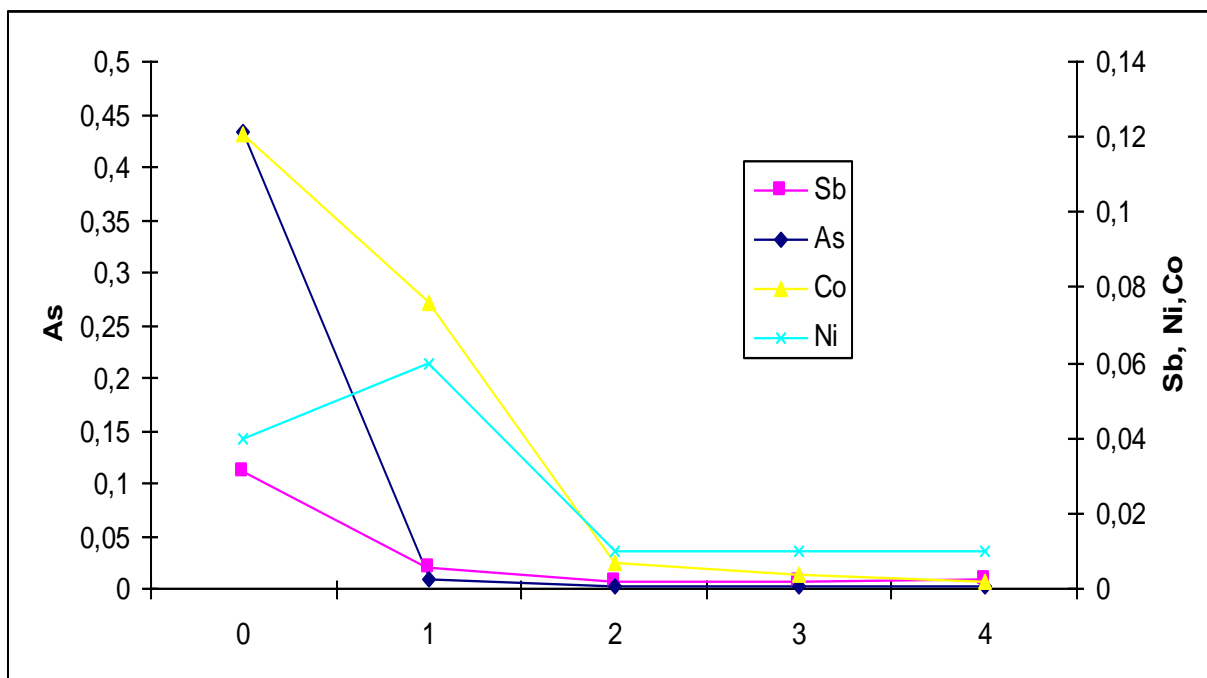
→ agree with results obtained by XANES &  $\mu$ -X-ray diffraction



Eh-pH diagram (25°C, 1 atm), system: As-Fe-O-S Pokrovski et al., 1996, 2002 & Vink 1996)

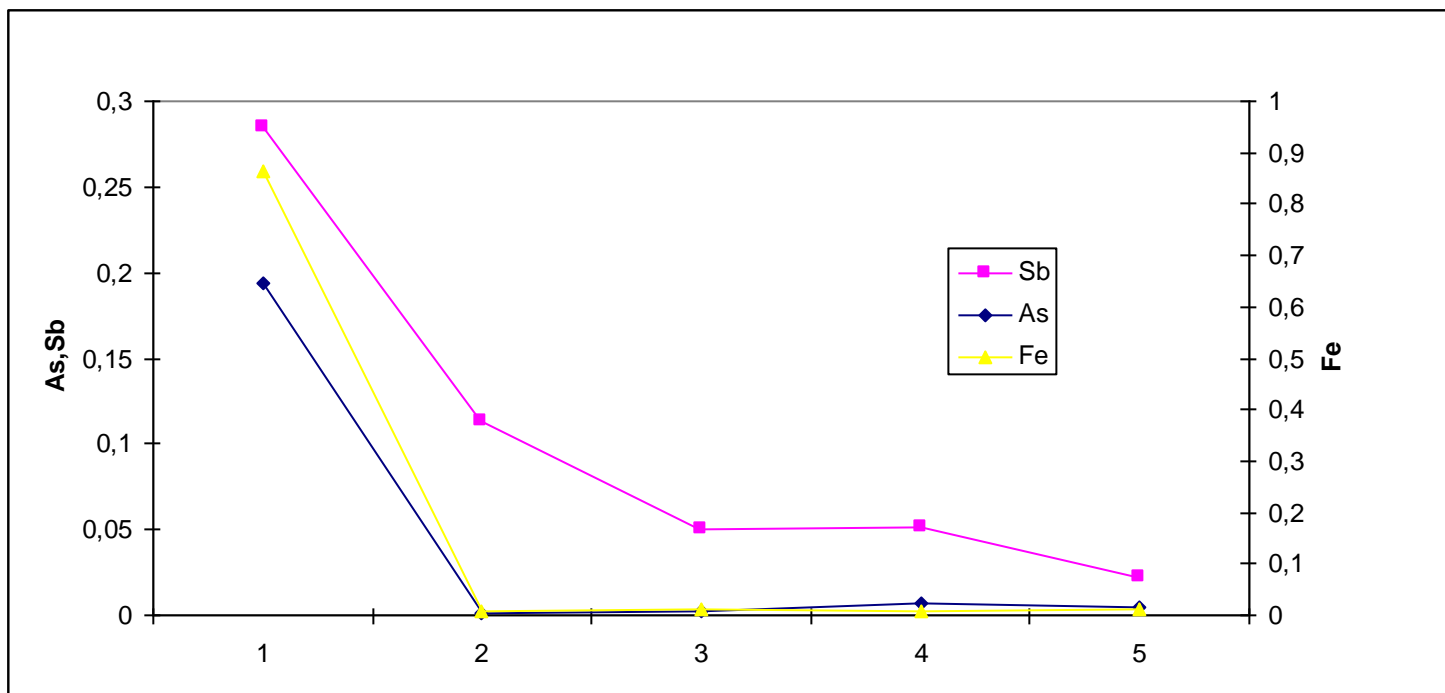
## Poproč - Agnes

Meraná veličina	Meracia jednotka	0	0 NF	po 1. cykle	po 2.cykle	po 3.cykle	po 4. cykle
Sb	mg/l	0,111	0,091	0,019	0,007	0,007	0,008
As	mg/l	0,434	0,258	0,009	0,002	0,002	0,002
Fe	mg/l	16,079	14,869	3,501	0,012	0,011	0,007
Co	mg/l	0,121	0,12	0,076	0,007	0,004	0,002
Ni	mg/l	0,04	0,04	0,06	0,01	0,01	0,01



### Poproč - odkalisko

Meraná veličina	Meracia jednotka	0	0 NF	po 1. cykle	po 2.cykle	po 3.cykle	po 4. cykle
Sb	mg/l	0,268	0,285	0,113	0,05	0,051	0,022
As	mg/l	0,1	0,194	0,001	0,002	0,007	0,005
Fe	mg/l	0,055	0,864	0,007	0,01	0,009	0,012







Pezinok,  
Kolársky vrch



**Exploitation of Sb hydrothermal sulfide deposits, and associated mineral processing and beneficiation are believed to be one of the most important sources for environmentally significant antimony and arsenic contamination (Ashley et al., 2003, 2006; Baroni et al., 2000; Wilson et al., 2004a).**

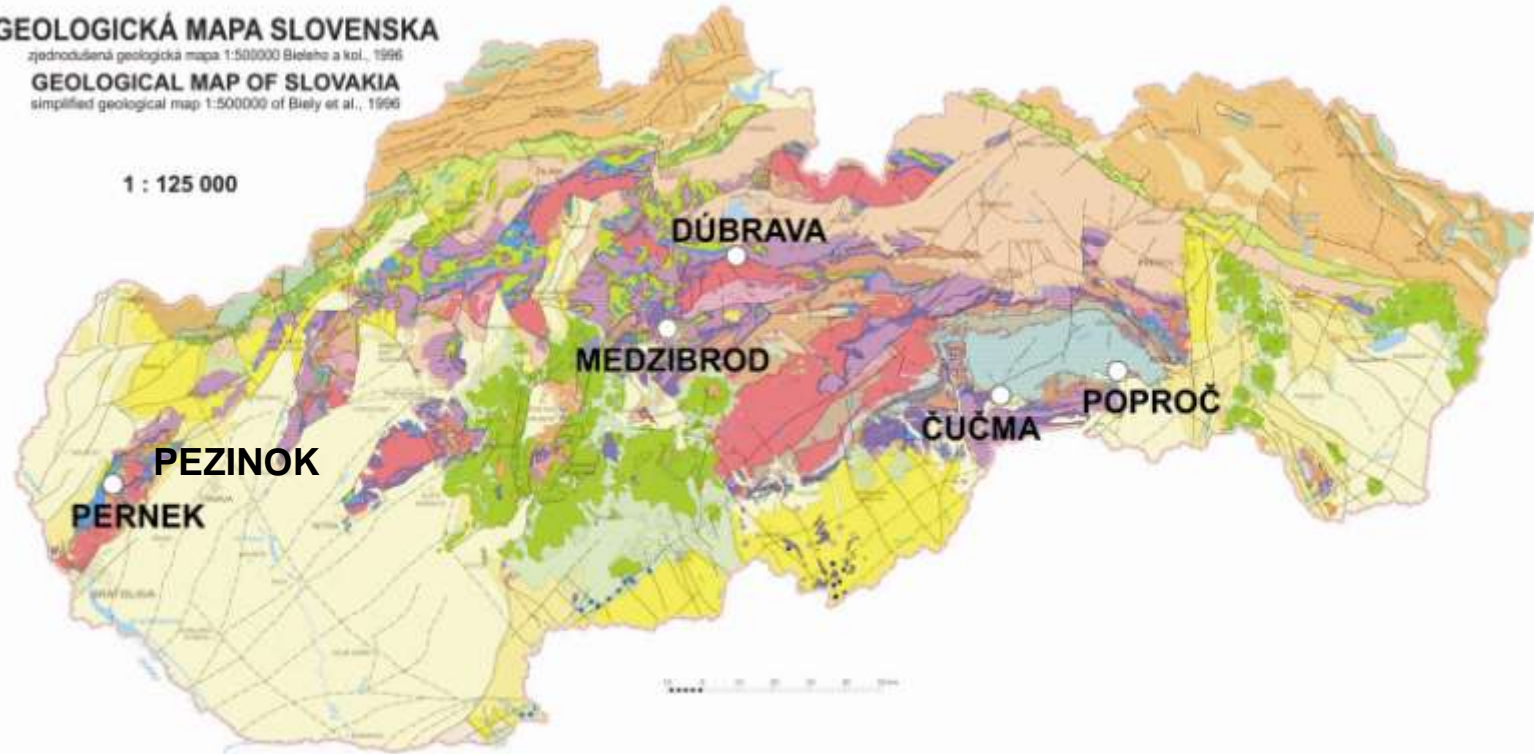
**GEOLOGICKÁ MAPA SLOVENSKA**

zjednodušená geologická mapa 1:500000 Bielyho a kol., 1996

**GEOLOGICAL MAP OF SLOVAKIA**

simplified geological map 1:500000 of Biely et al., 1996

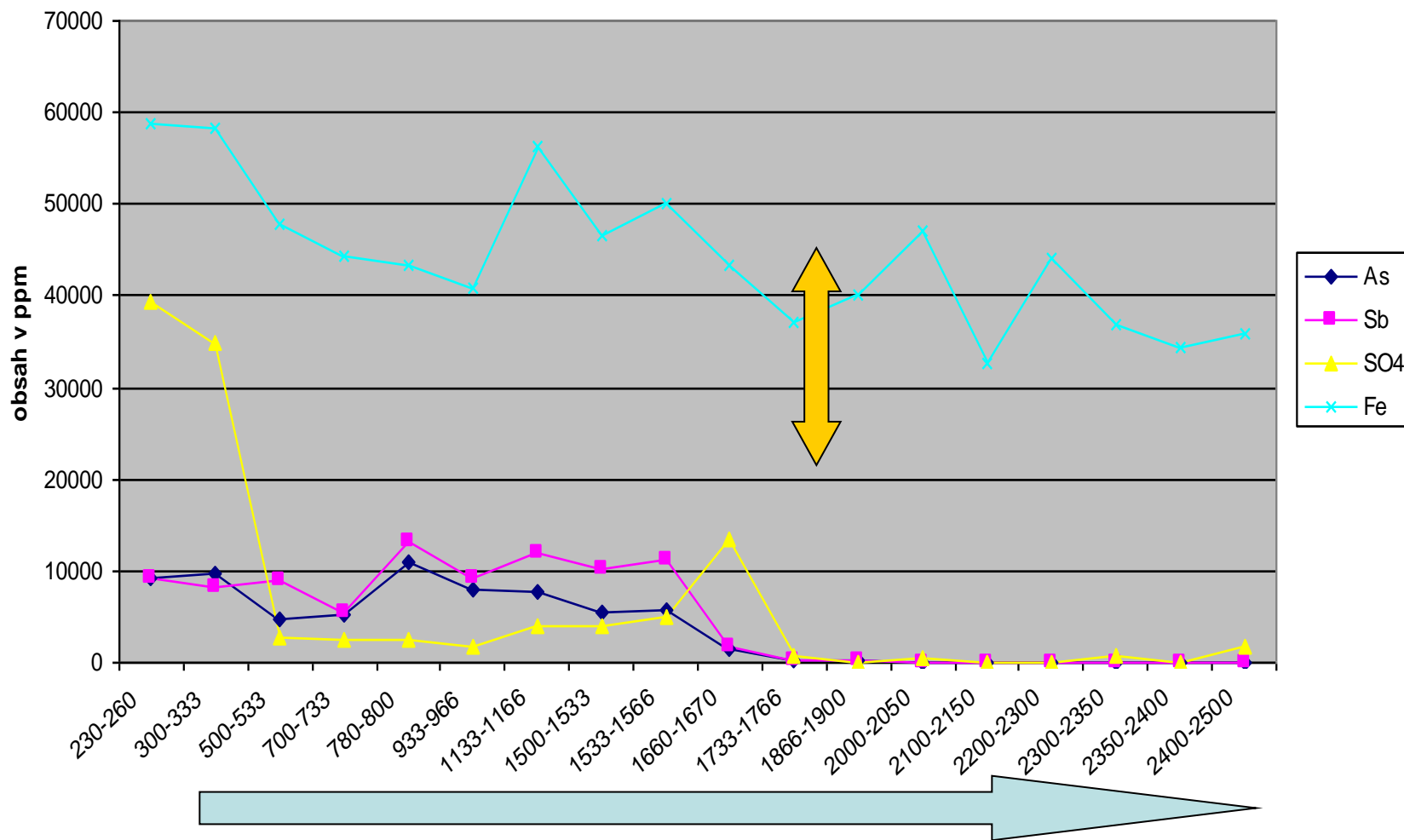
1 : 125 000



**Nowadays, all the Sb deposits in Slovakia are closed and abandoned with no remediation attempts to prevent potential contamination of the mining sites with antimony and arsenic.**

Vrchnú časť sedimentov **odkalísk** spravidla tvorí oxidovaný oranžovo-žltý piesčito-ílovitý kal. S hĺbkou nastáva striedanie oranžovo-žltých vrstiev s vrstvami sivého ílovitého kalu, ktorý v spodnej časti vrtov prevláda. V hlbších častiach odkaliska na lokalite Pezinok a Dúbrava sme zaznamenali druhú oxidačnú zónu, kde oxidáciu sedimentov spôsobuje zrejme kyslík rozpustený v podzemnej vode.

PK-8





**576 370 m<sup>3</sup>**

Dúbrava



**21 000 m<sup>3</sup>**

Poproč



**380 000 m<sup>3</sup>**

Pezinok



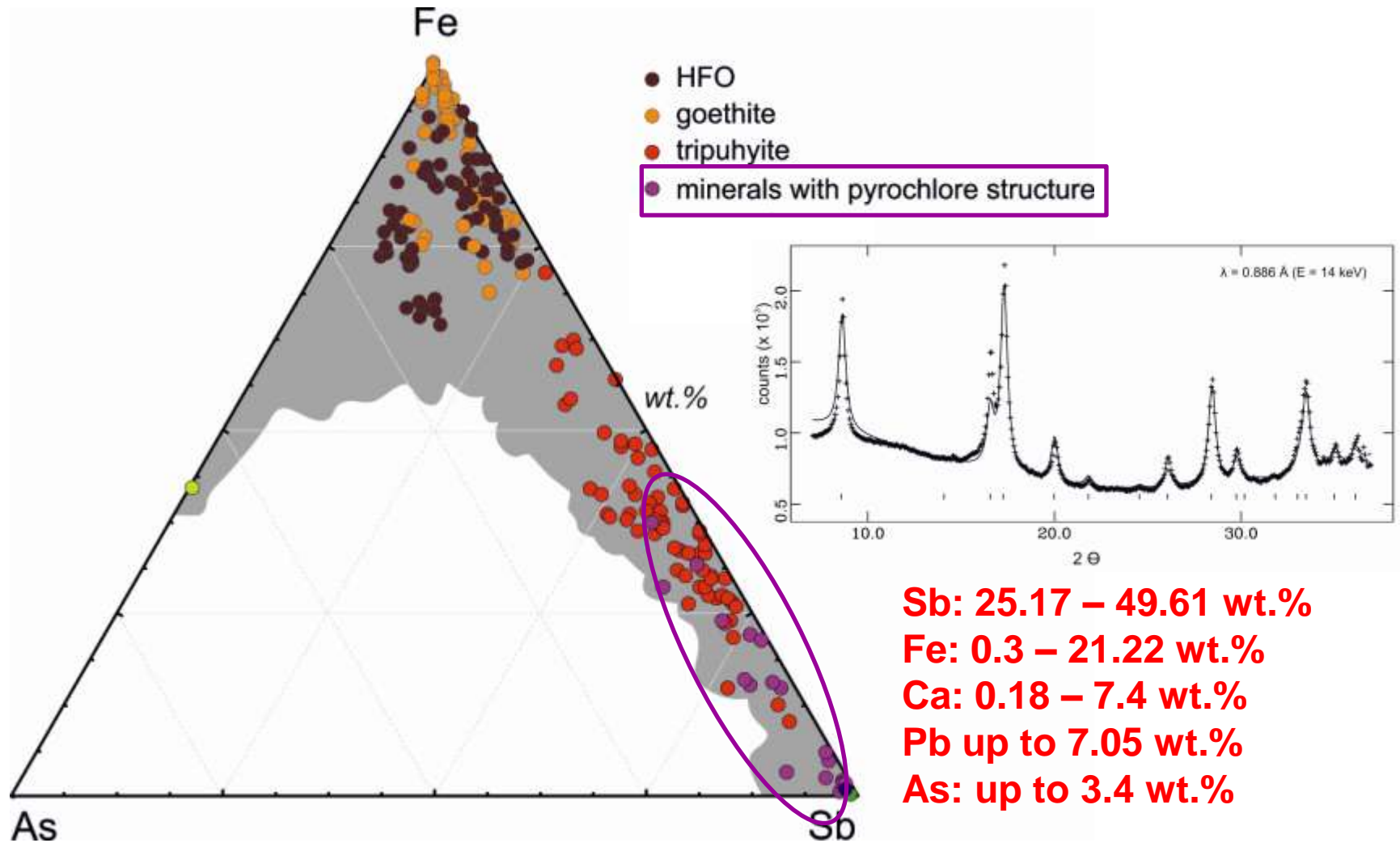
**8 700 m<sup>3</sup>**

Medzibrod

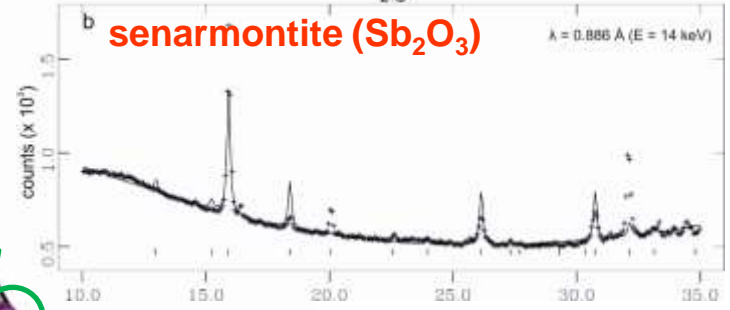
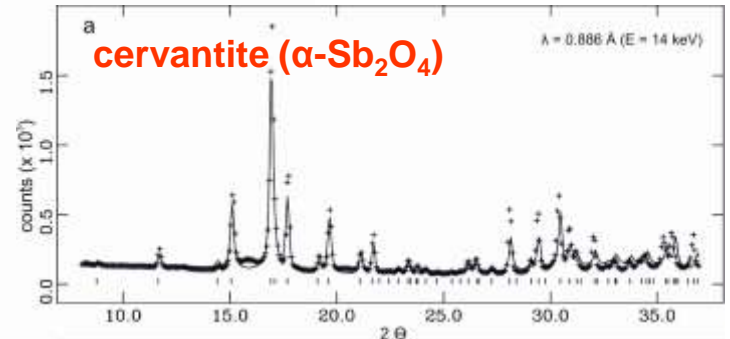
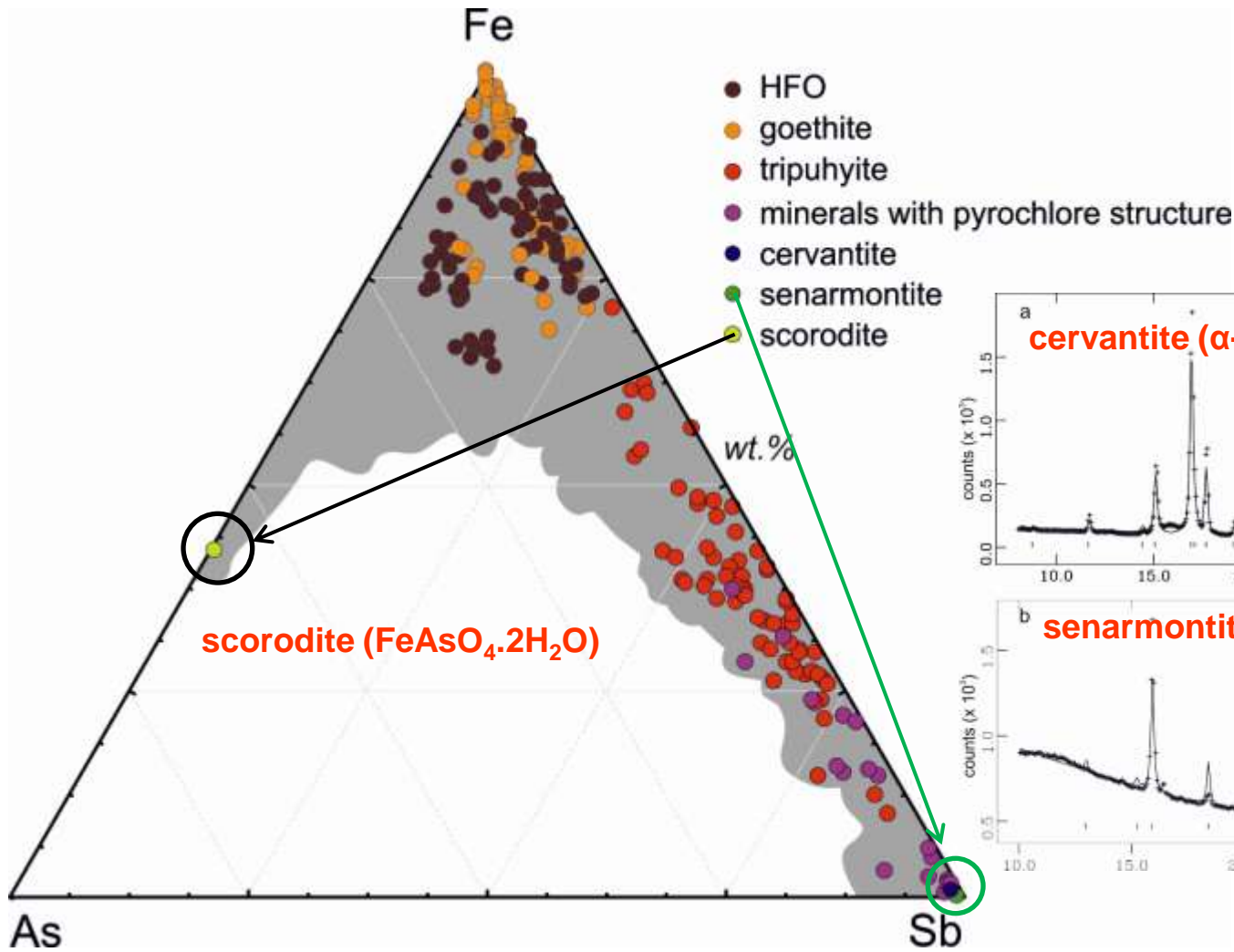
**TAILING IMPOUNDMENTS**



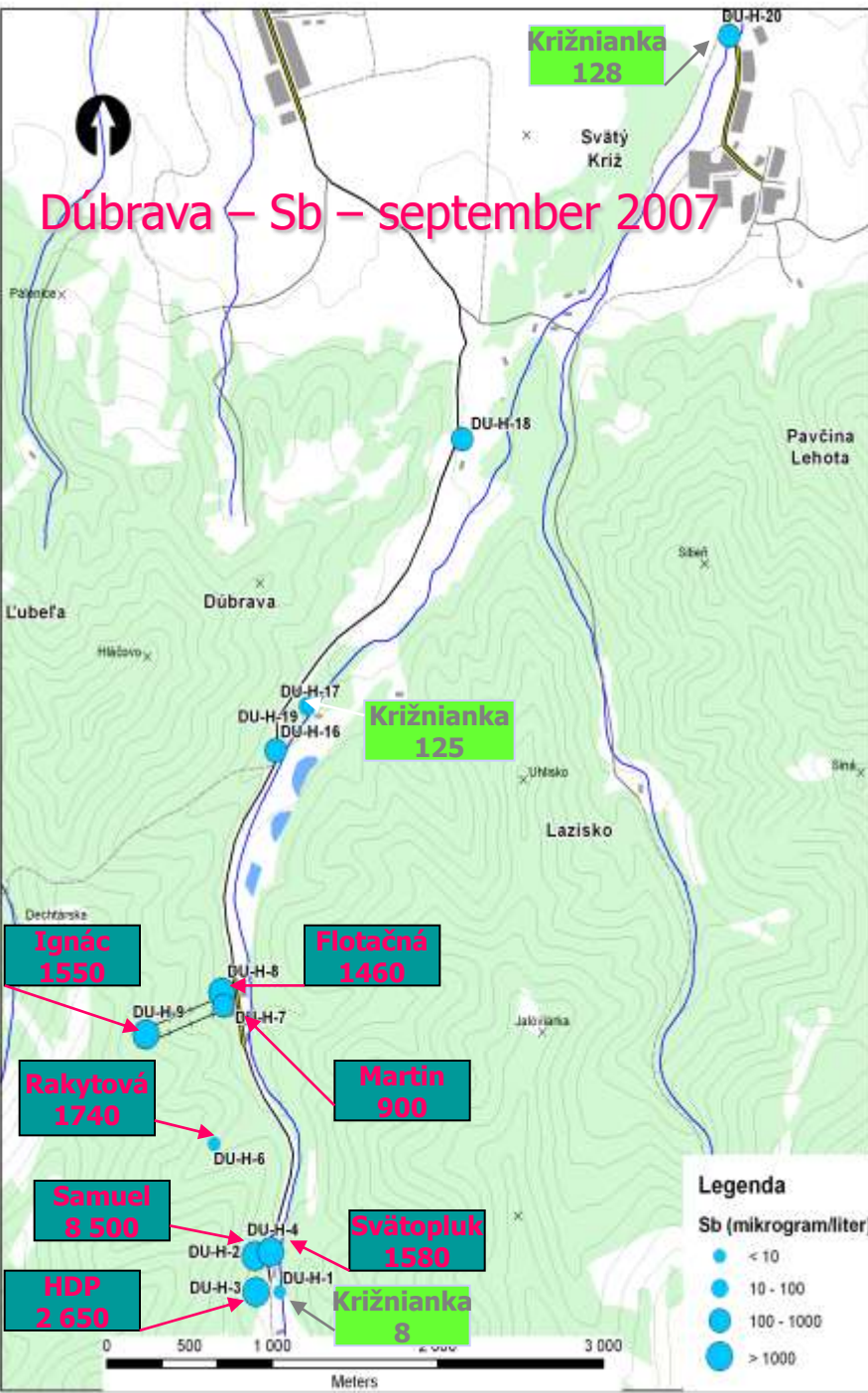
# Weathering products when Ca is abundant



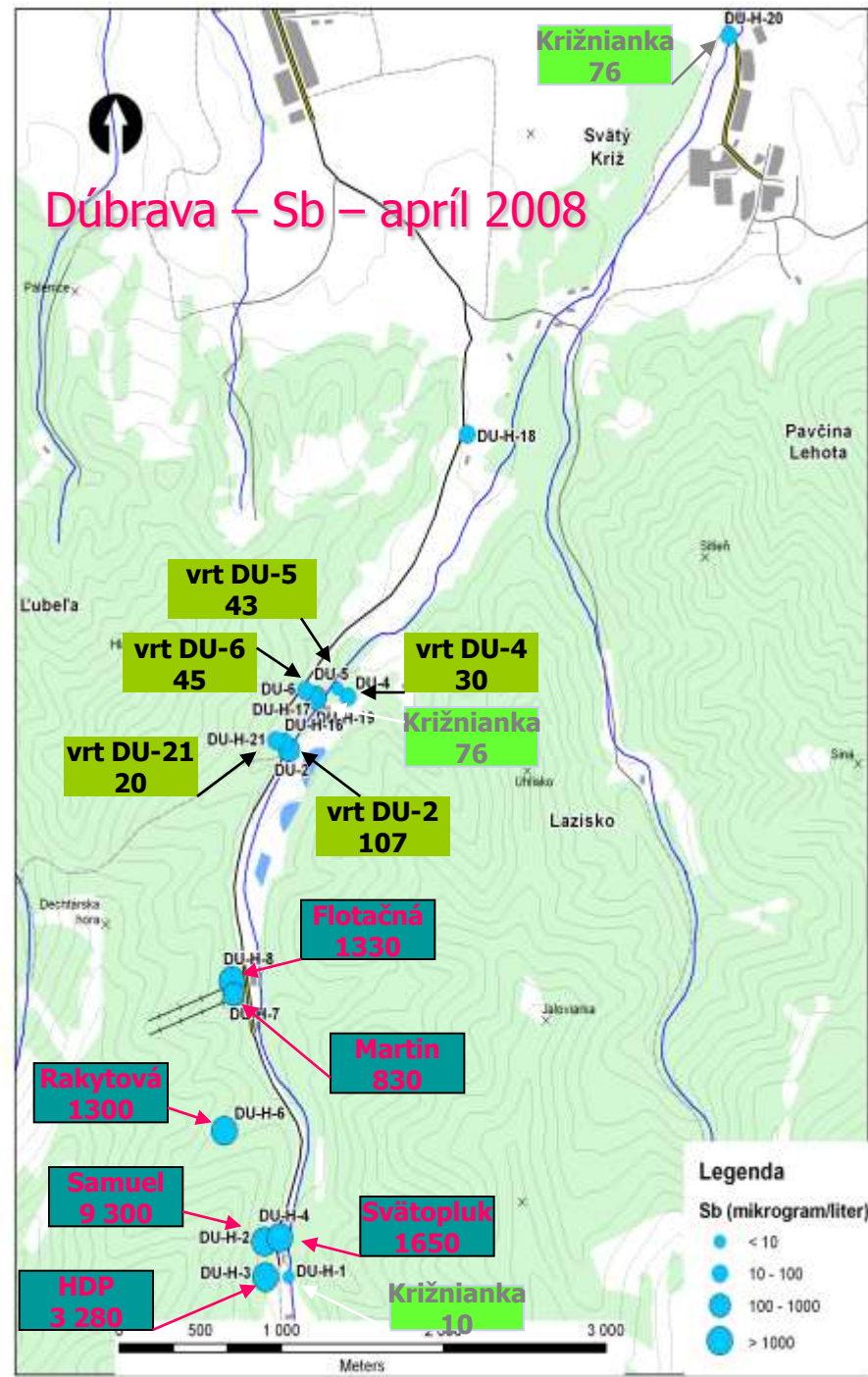
the most probable: hydroxycalcioroméite, stibioroméite



# Dúbrava – Sb – september 2007



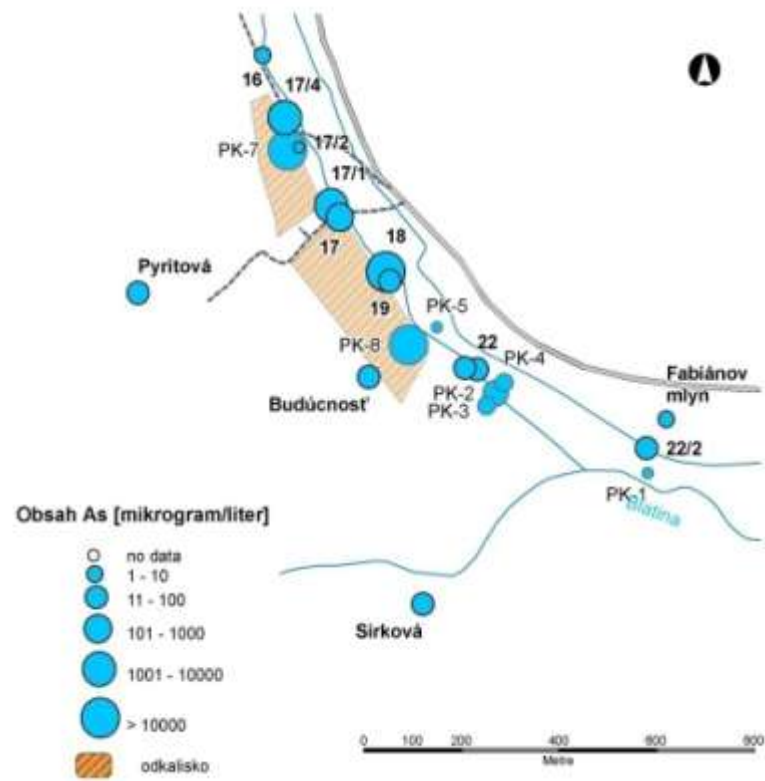
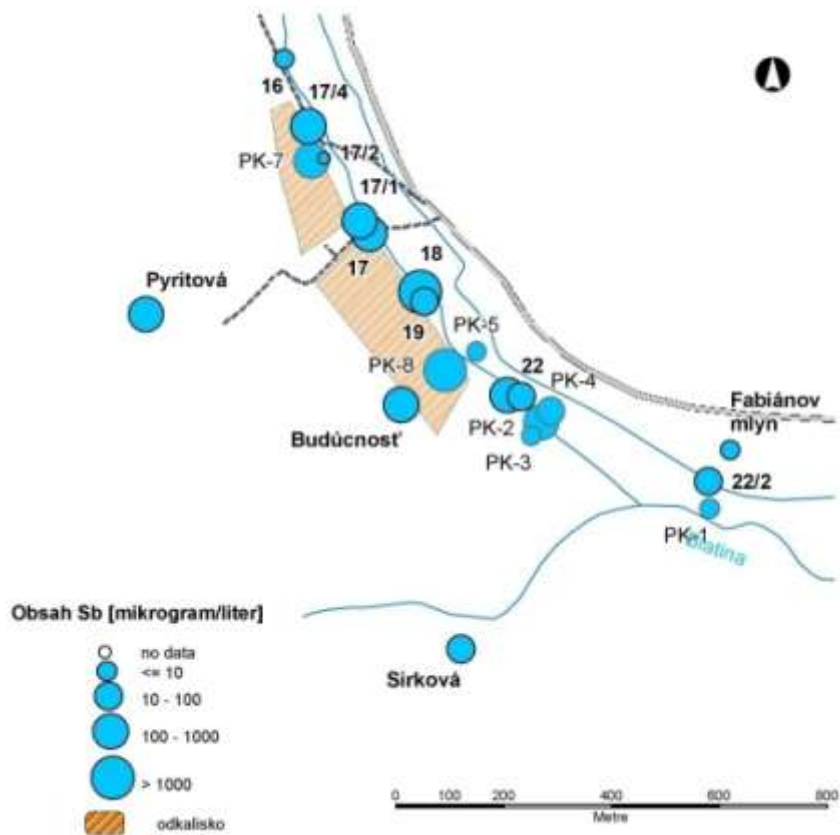
# Dúbrava – Sb – apríl 2008





PK-1





Pozad'ové koncentrácie:

As 2 – 16  $\mu\text{g/l}$

Sb 2 – 18  $\mu\text{g/l}$

Maximálne koncentrácie: As 90 000  $\mu\text{g/l}$  (PK-7)

Sb 7 500  $\mu\text{g/l}$  (PK-8)

Po druhej svetovej vojne sa ťažba sústredila na ložisku Dúbrava v Nízkyh Tatrách, kde sa v období rokov 1944 – 1991 vyťažilo 22 000 ton antimónu, čo zaraďuje toto ložisko medzi veľké svetové ložiská. O niečo menšia bola v tomto období ťažba na ložisku Pezinok v Malých Karpatoch, kde sa vyťažilo asi 14 500 ton Sb. V súčasnosti sú všetky Sb ložiská v Západných Karpatoch zatvorené, avšak na niektorých z nich je perspektíva ďalšej ťažby.

# Koncentrácia antimónu (Sb) vo vode ČUČMA



štôľňa

Matej 170 µg/l

Baňa 1 µg/l

Jozef 7130 µg/l



povrchová voda

Potok Laz 2 - 265 µg/l

výtok spod odkaliska 240 µg/l

Čučmiansky potok 147 - 200 µg/l



vrt

v odkalisku 1200 µg/l

pod odkaliskom 17 µg/l



domová studňa

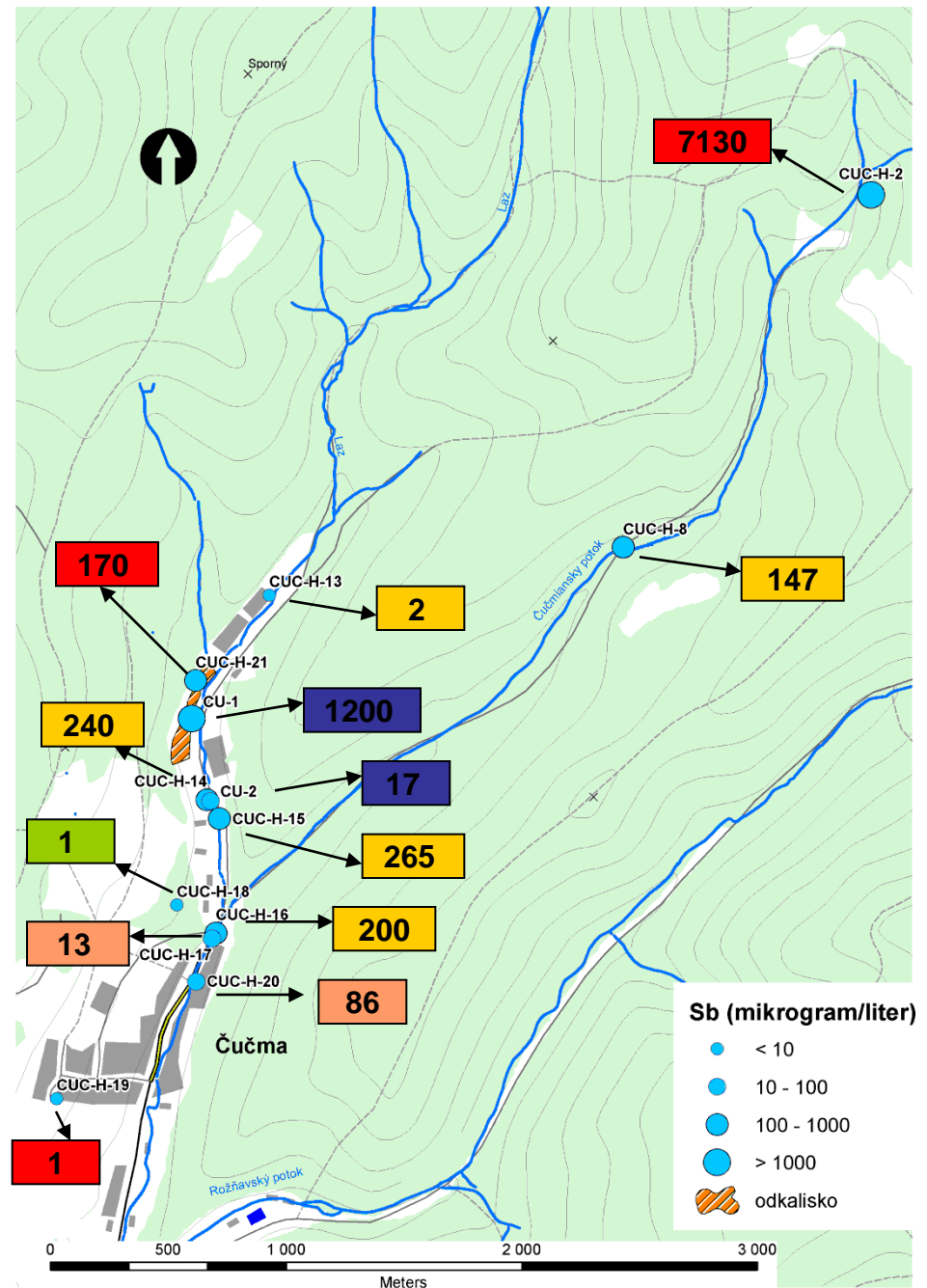
G. Matejko 13 µg/l

J. Dominik 86 µg/l

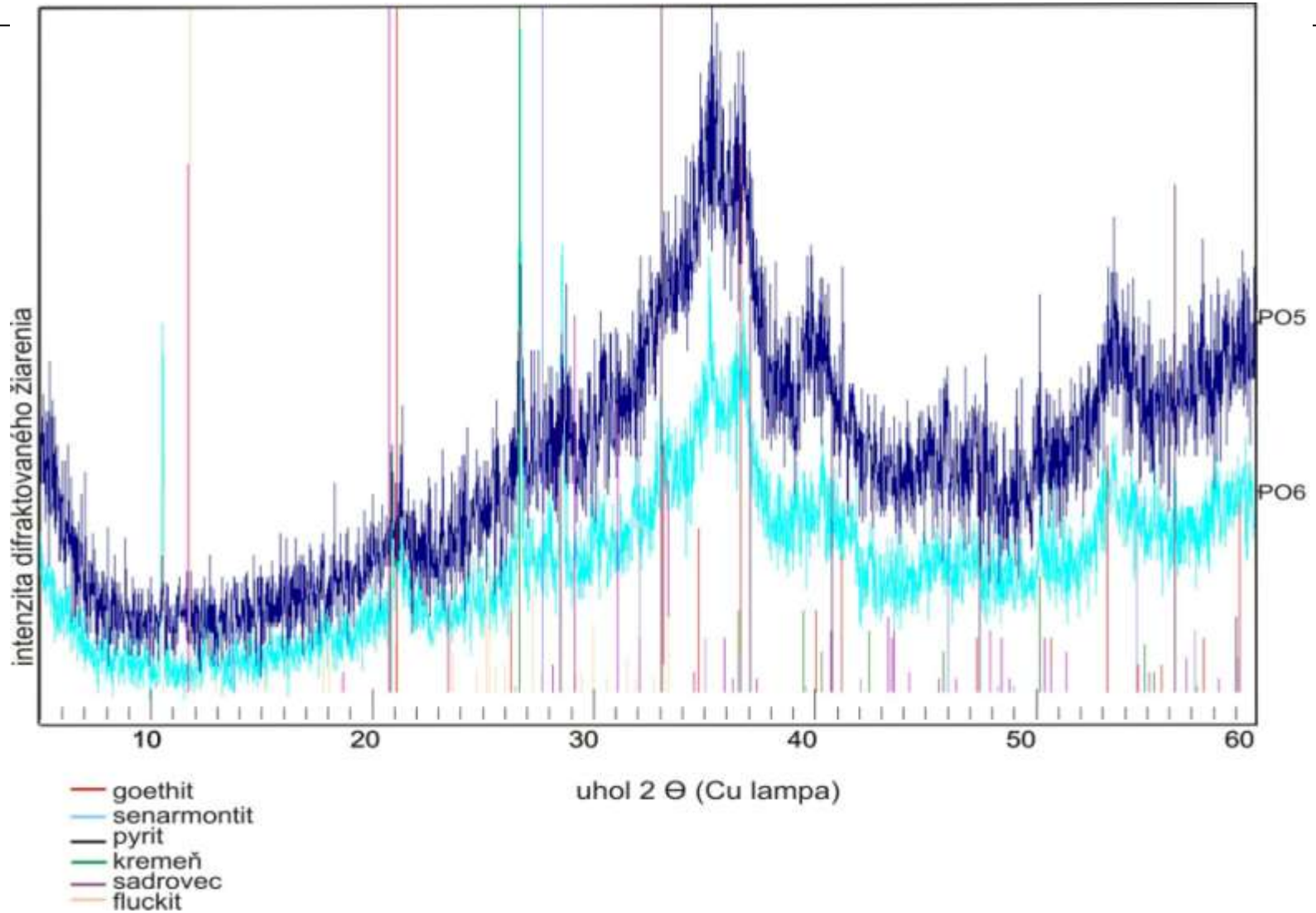


prameň

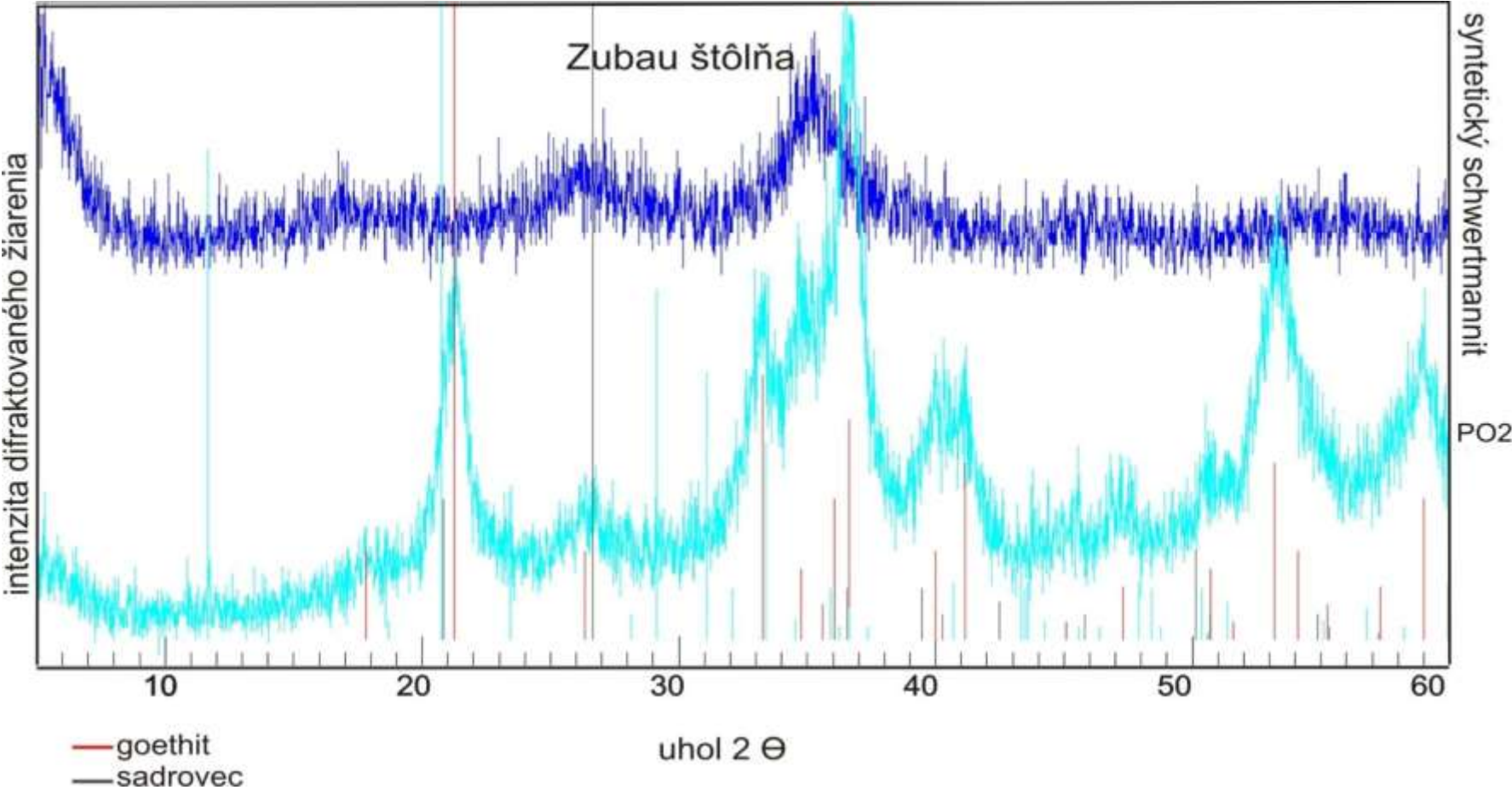
Markov kút 1 µg/l



# Goethit a ferrihydrit

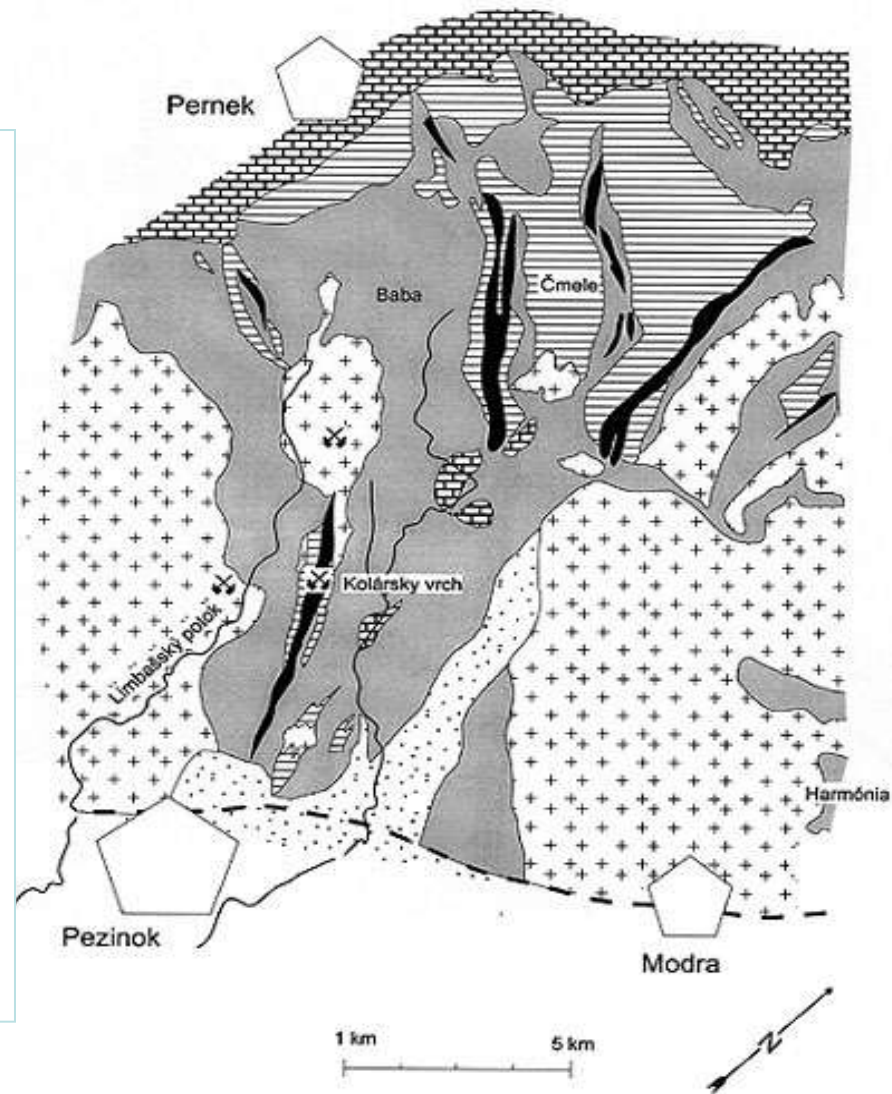


Schwertmanit vzniká v kyslom prostredí, zistený bol iba zriedkavo v štôlni Zubau v Perneku a v Antimonitovej štôlni v Pezinku.

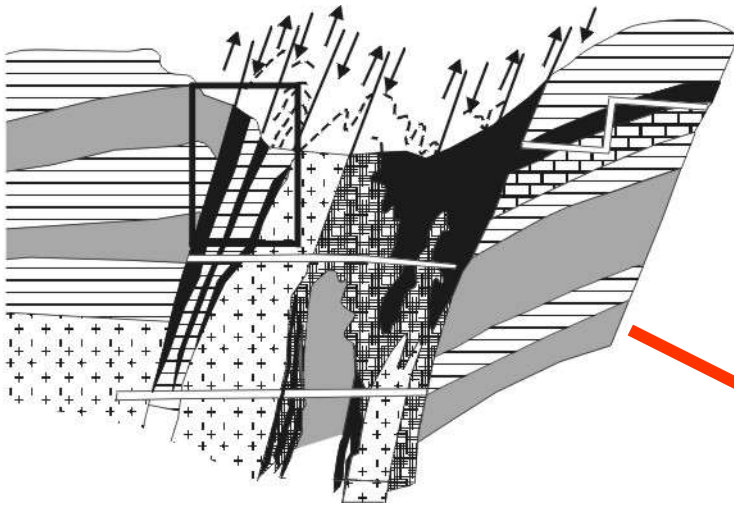


## Malé Karpaty

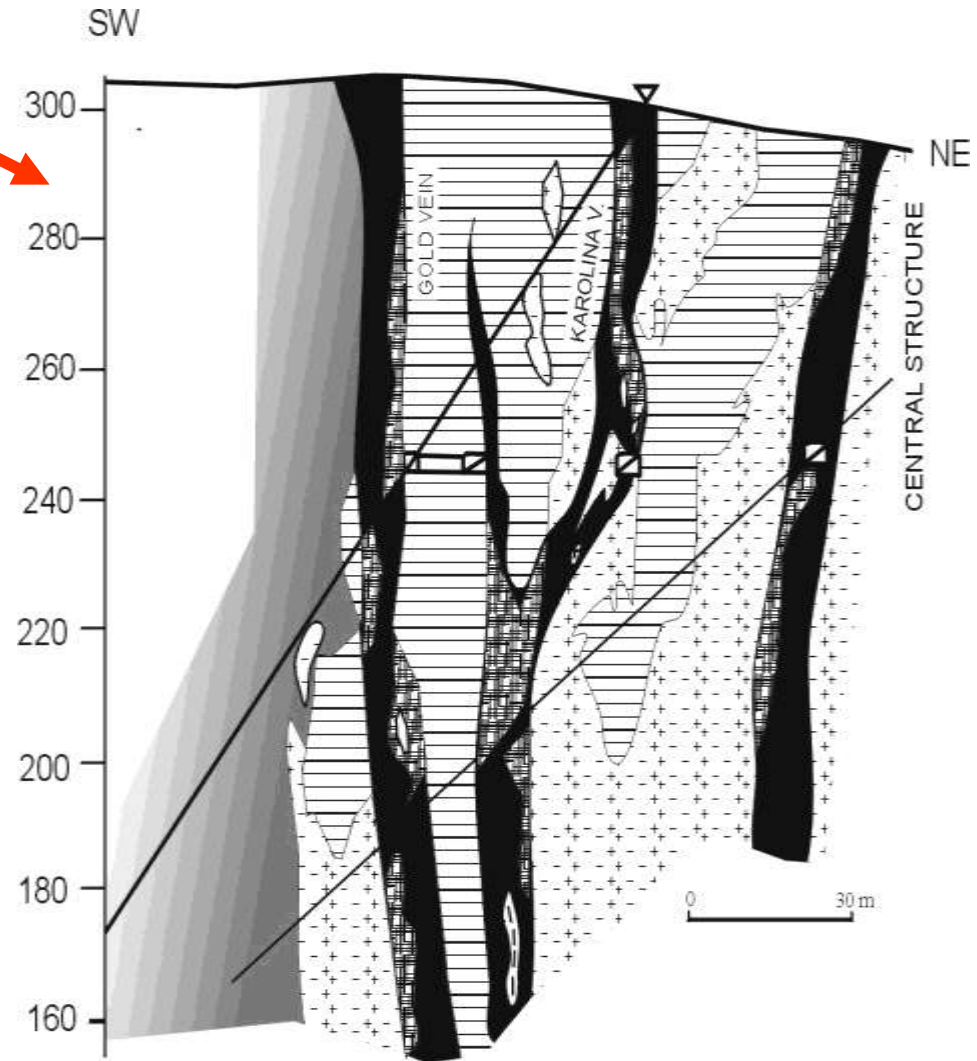
V *Malých Karpatoch* boli staršie formácie včlenené do pozdnovarískej akrečnej prizmy. Pernecká skupina reprezentuje oceánsku kôru s dominantnou vulkano-sedimentárnou formáciou a Pezinská skupina predstavuje kontinentálny okraj s flyšoidnými formáciami a formáciami karbonátických a čiernych bridlíc. Celý komplex bol v devóne nízкотеплотне regionálne metamorfovaný (380 – 20 Ma, Rb-Sr datovanie), neskôr počas intrúzie variských granitoidov (348 – 4 Ma, alebo 320 – 3 Ma, Rb-Sr a U-Pb datovanie) periplutonicky, resp. kontaktne metamorfovaný.

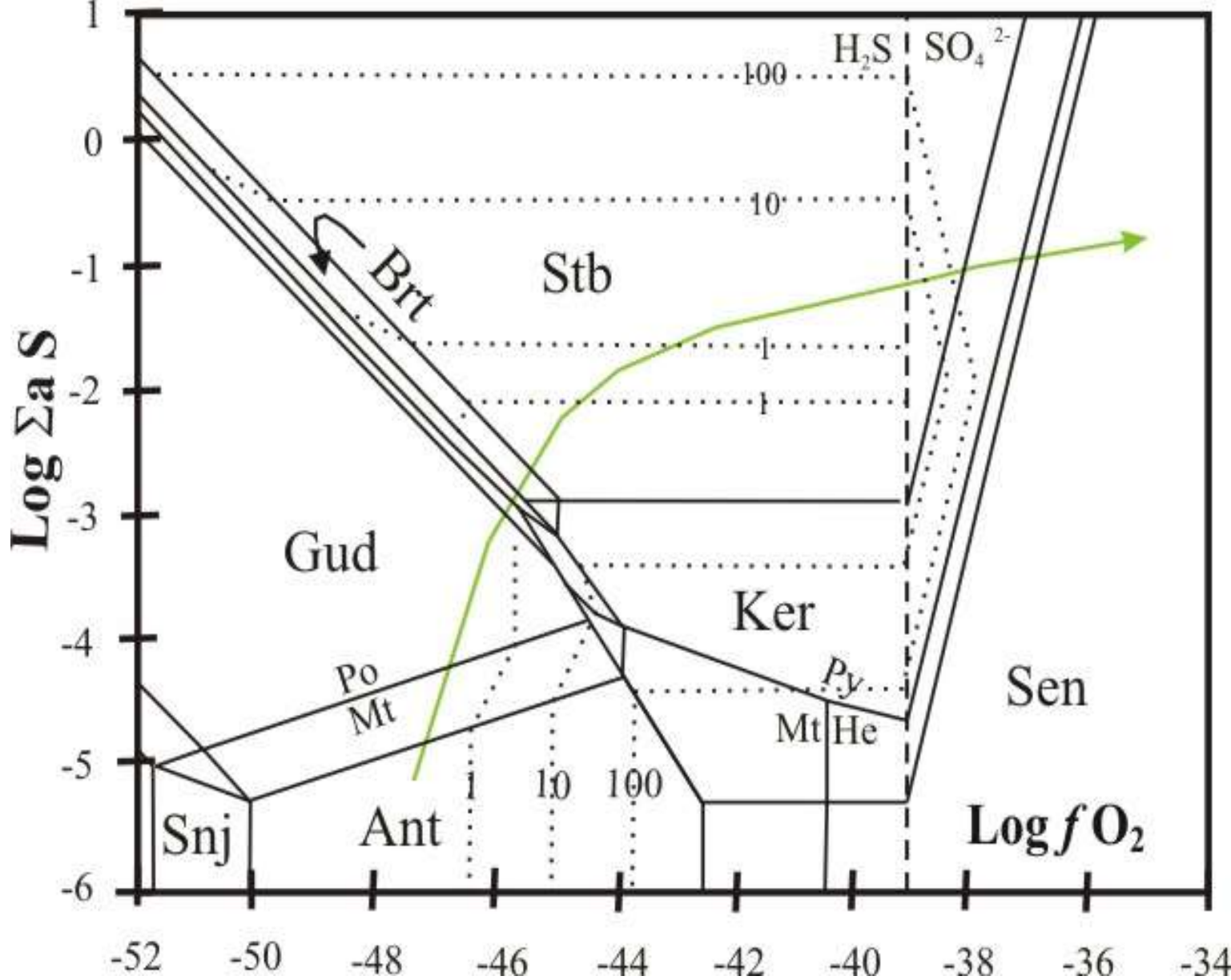


## Malé Karpaty Pezinok - Kolársky vrch



Najvýznamnejšie rudné mineralizácie sú pôvodne predvariske, neskôr varisky metamorfované pyrit - pyrotitové stratiformné rudy a mladšie, variske "stratabound" Sb - Au rudy. Oba typy sú viazané na produktívne horizonty čiernych bridlíc. Rudné mineralizácie sú lokalizované v tatrických metamorfovaných komplexoch a uvádza sa ich metamorfogénny pôvod, ovplyvnený intrúziami variských granitoidov. Alpínska rekryštalizácia sulfidických rúd, predovšetkým antimonitovej mineralizácie je veľmi pravdepodobná.

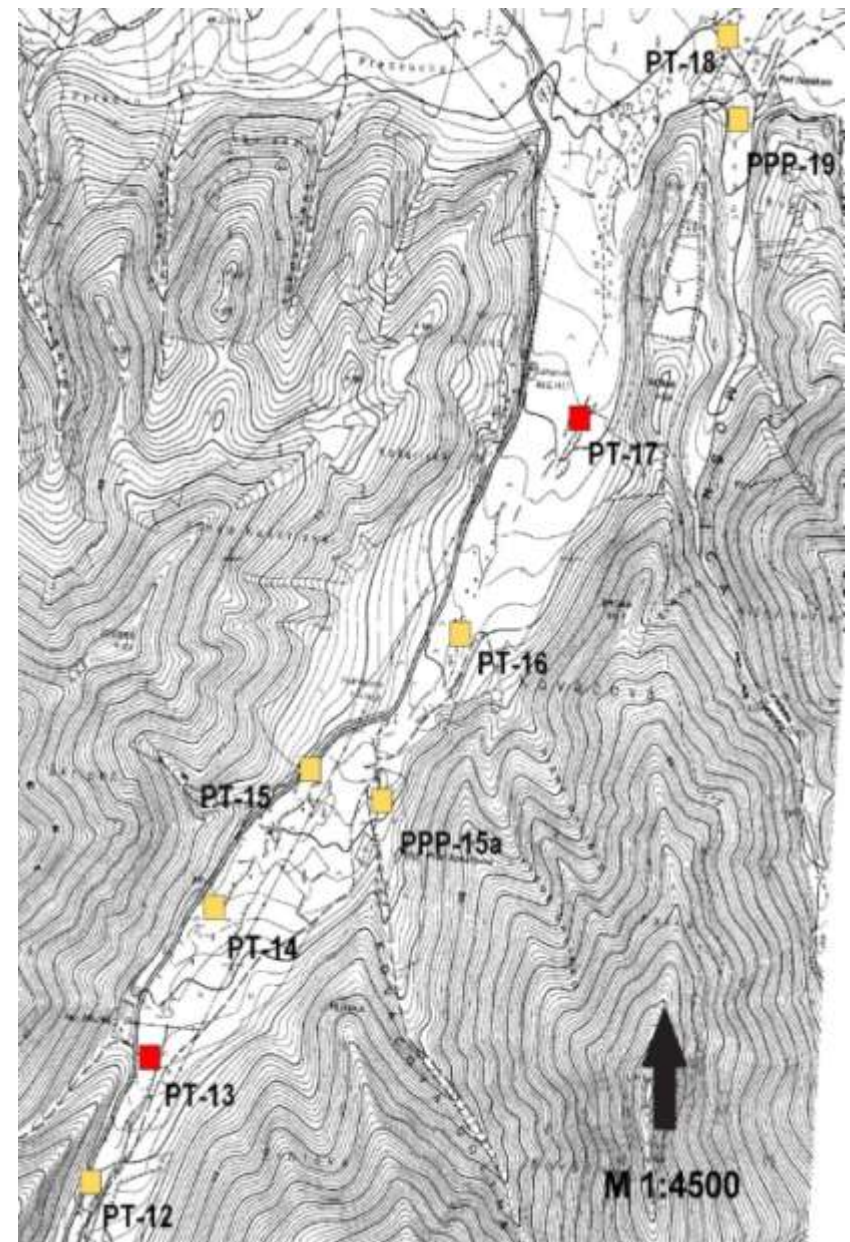
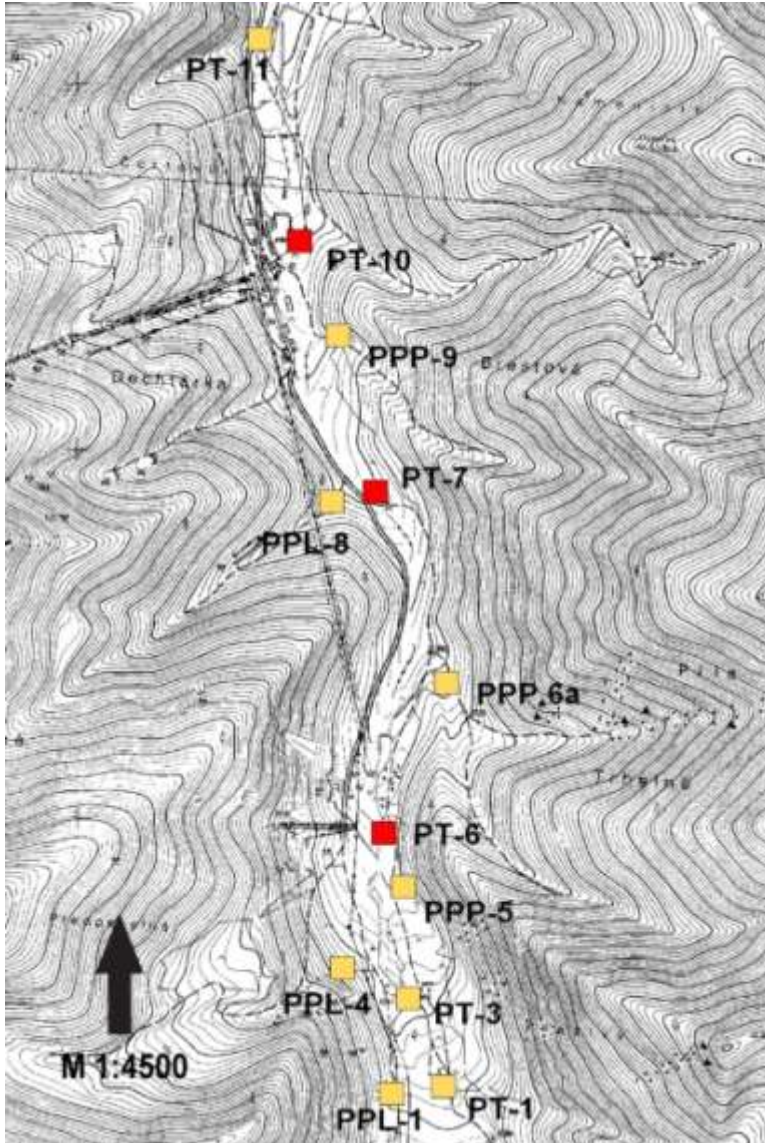




Antimonit je dominantný rudný minerál Sb, pretože je stabilný pri  $fO_2$ -pH-T podmienkach, ktoré sú v prírode bežné



# Dúbrava



# Viacstupňová extrakčná analýza

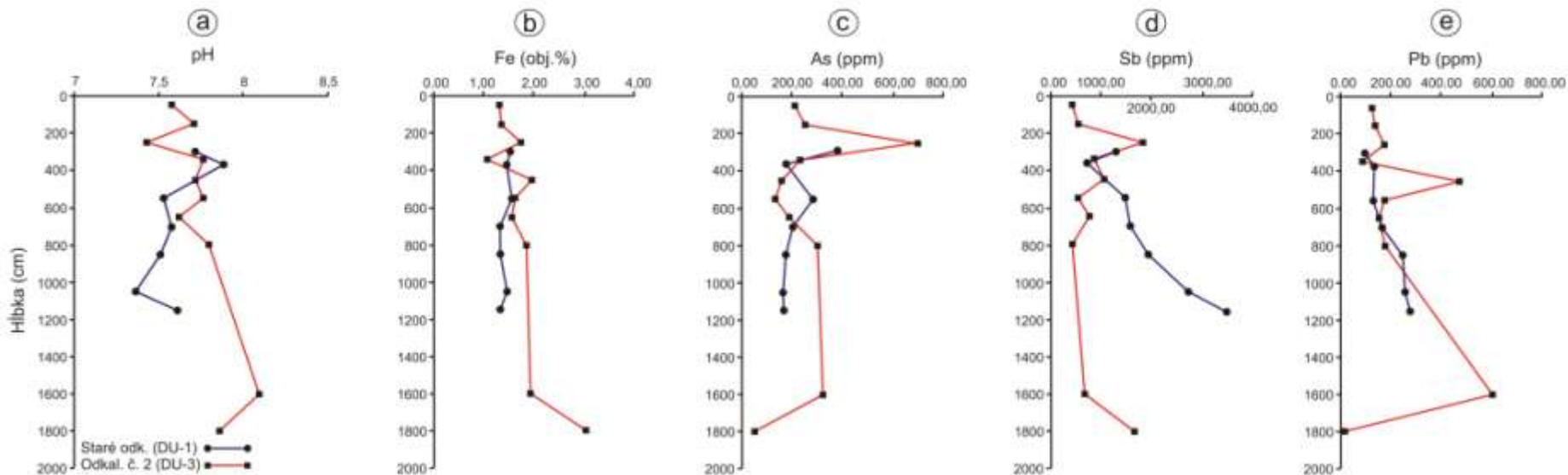
na stanovenie podielu prvkov v mobilnej forme

1 . frakcia rozpustná vo vode – charakterizuje podiel stopových **prvkov rozpustných vo vodnej fáze** vo forme prevažne anorganických solí;

2. ionovymenná a karbonátová frakcia – charakterizuje podiel stopových **prvkov viazaných v karbonátoch**;

3. redukovateľná frakcia – charakterizuje podiel prvkov **viazaných na oxidy Fe a Mn.**

Dúbrava, sedimenty odkaliska. Vrchnú časť sedimentov **odkalísk** spravidla tvorí oxidovaný oranžovo-žltý piesčito-ílovitý kal. S hĺbkou nastáva striedanie oranžovo-žltých vrstiev s vrstvami sivého ílovitého kalu, ktorý v spodnej časti vrtovej prevláda. V hlbších častiach odkaliska na lokalite Pezinok a Dúbrava sme zaznamenali druhú oxidačnú zónu, kde oxidáciu sedimentov spôsobuje zrejme kyslík rozpustený v podzemnej vode.



**Hodnoty pH:**

**DU1 – 7,6**

**DU3 – 7,74**

**As: DU1 – 0,38 g/kg  
(380 ppm)**

**DU3 – do 0,69 g/kg  
690 ppm**

**Sb: DU1 – do 3,46 g/kg  
(3 460 ppm)**

**DU3 – do 1.87 g/kg  
1 870 ppm**

**Neutralizačný potenciál:**

**DU1 – 72,08 ton CaCO<sub>3</sub>/1000ton materiálu**

**DU3 – 117,51 ton CaCO<sub>3</sub>/1000ton materiálu**

# Chemické zloženie zŕn na všetkých lokalitách

