

# Kontaminácia vôd antimónom a arzénom na opustenom ložisku Čučma (Slovenské rudohorie)

Renáta Fláková, Zlatica Ženišová, Ivana Ondrejková, David Krčmář & Ivan Galo

Katedra hydrogeológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; rflakova@fns.uniba.sk

## AGEOS Water contamination by antimony and arsenic at the Čučma abandoned deposit (Slovenské rudohorie Mts.)

**Abstract:** In surface water and groundwater there could be the trace amounts of antimony and arsenic. There are very strict limits for these toxic elements in drinking water ( $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  for antimony and  $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  for arsenic). The results of study of arsenic and antimony contamination at the Čučma abandoned deposit are introduced in the article. This mining area belongs to the important ore deposits in the south part of Slovenské rudohorie Mts. The mine water from adits and tailing ponds represent the most important sources of contamination at this area. Arsenic and antimony are the worst trace elements in groundwater and surface water. The maximum value of antimony ( $7\,130 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) was detected in mine water from the Jozef mine adit. The highest content of arsenic ( $1\,350 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) and also high concentrations of Fe and Mn were measured in mining water from the Gabriela mine adit. High concentration of antimony ( $86 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) was registered in house wells, as well. Most of the local inhabitants use the contaminated water for drinking purposes. Soil and stream sediments are also contaminated by As, Sb, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, Mn and Al in this area.

**Key words:** Čučma abandoned deposit, antimony, arsenic, water contamination, drinking water

### 1. ÚVOD

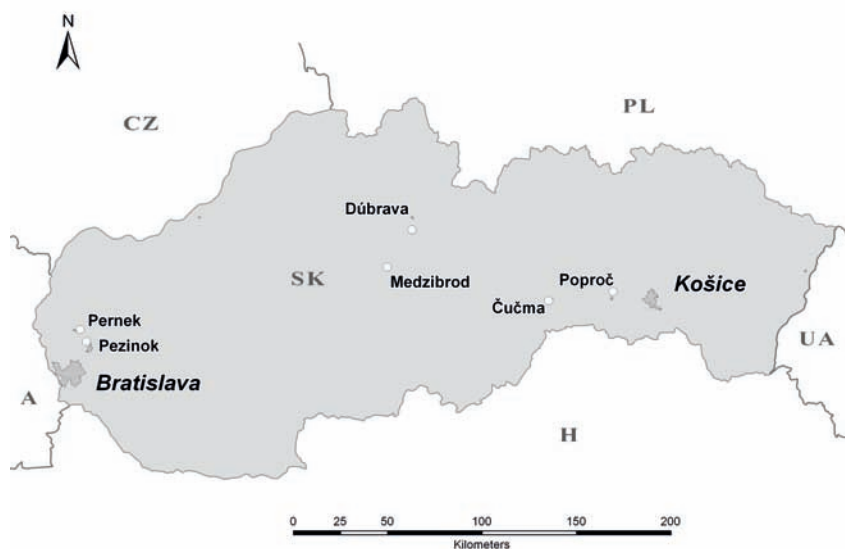
Antimón a arzén patria k významným znečisťujúcim látkam životného prostredia. Zatiaľ čo arzén je stredobodom záujmu už dlhšie obdobie (Smedley & Kinniburgh, 2002, Sracek et al., 2004; Hiller et al., 2009<sup>a</sup>), antimón sa stal predmetom vedeckého záujmu najmä v posledných rokoch (Filella et al., 2002). V porovnaní s arzénom je nedostatok informácií o formách výskytu antimónu v jednotlivých zložkách prostredia, o jeho toxicite a správaní v heterogénnom systéme. Obidva prvky majú karcinogénne účinky a predstavujú pre ľudí významné zdravotné riziko. Najvýznamnejším zdrojom antimónu a arzénu vo vodách Slovenska sú prirodzene vysoké ložiskové koncentrácie týchto prvkov v horninovom prostredí (Rapant et al., 1996; Cicmanová & Baláz, 2007; Ženišová et al., 2009). Ťažba rúd, ich úprava a pozostatky ťažby vo forme odkalísk a výtokov z opustených bankských diel spôsobujú na niektorých lokalitách zvyšovanie koncentrácií arzénu a antimónu v pôdach, riečnych sedimentoch a vodách.

Výskyt antimónu je viazaný na Sb-S zrudnenie, ktoré je pre Slovensko typické a jeho koncentrácie v bankských, podzemných a povrchových vodách sú významnejšie ako v okolitých štátoch. Najvyššie koncentrácie antimónu a arzénu v povrchových a podzemných vodách sú sústredené do oblastí s výskytom zrudnení, teda aj v Slovenskom rudohorí. Zo slovenských lokalít sa ťažba Sb rúd začala najprv v Slovenskom rudohorí, a až potom v Nízkych Tatrách a Malých Karpatoch. Výskyt antimónu a arzénu vo vodách Slovenska, poznatky o jeho formách a distribúcii, a jeho vzťah k rudným ložiskám na Slovensku

bol podrobne charakterizovaný v práci Ženišová et al. (2009). Z dôvodu vysokých koncentrácií antimónu v podzemnej vode, pretrvávajú problémy so zabezpečením pitnej vody okrem iných aj v obci Čučma. Územie Slovenského rudohoria je veľmi bohaté na bankské vody, ktoré sú viazané na staré bankské práce, často neznámeho rozsahu a pôvodu. Vyťažené sú prevažne najvrchnejšie horizonty žíl, v dôsledku čoho sú drénované rozsiahle povrchové priestory, v niektorých prípadoch i povrchové toky. Týmto je zachytávaná značná časť podzemných odtokov do bankských priestorov, ktoré vytekajú z odvodňovacích štôlní do povrchových tokov.

Koncentrácie arzénu a antimónu vo vode sú legislatívne limitované. Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 296/2005 Z.z. uvádzalo odporúčanú hodnotu pre arzén  $30 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , ale obsah antimónu v povrchovej vode nebol limitovaný. V súčasnosti platnom Nariadení vlády Slovenskej republiky č. 269/2010 Z.z. nie je limitovaná koncentrácia arzénu a antimónu v povrchovej vode. V uvedenom nariadení vlády je limitná hodnota As  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  pre odpadové vody z ťažby a spracovania rúd (príloha 6, časť B) a limitná hodnota As  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  pre priesakové vody zo skládok odpadov (príloha 6, časť B). V Nariadení vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu, je definovaná najvyššia medzná hodnota pre Sb  $0,005 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a pre As  $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Antimón je limitovaný v pitnej vode od roku 1998.

V rámci projektu podporovaného Agentúrou na podporu výskumu a vývoja APVV č. 0268-06 „Zhodnotenie vplyvu bankskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na



Obr. 1. Antimónové ložiská na Slovensku.

Fig. 1. Antimony deposits in Slovakia.

remediáciu“ (ďalej projekt APVV) bola v rokoch 2007 až 2009 riešená kontaminácia všetkých zložiek životného prostredia so zameraním na antimón (Chovan et al., 2009, 2010) aj na opustenom ložisku Čučma. Cieľom hydrogeologickej časti projektu bolo zistiť rozsah kontaminácie vodnej zložky, charakterizovať hydraulické a hydrogeologické parametre prostredia, navrhnuť a realizovať potrebný monitoring kvantitatívnych a kvalitatívnych parametrov. Časť hydrogeologických prác bola na ložisku Čučma realizovaná aj s podporou projektu „Kontaminácia povrchových a podzemných vôd antimónom ako dôsledok banskej činnosti na Slovensku“ grantovej agentúry VEGA. V článku sú prezentované výsledky uvedených projektov.

## 2. ZÁKLADNÁ CHARAKTERISTIKA OPUSTENÉHO LOŽISKA ČUČMA

Opustené ložisko Čučma je situované vo východnej časti Slovenského rudohoria (Obr. 1). Zaujímavé územie sa nachádza v katastri obce Čučma, približne 4 km severne od mesta Rožňava. Hydrogeologické prieskumné práce prebiehali v Majerskej doline, ktorá je odvodňovaná Čučmianskym potokom a tiež v doline potoka Laz. Čučmiansky potok, (pôvodný názov Drázus) je ľavostranným prítokom potoka Laz a ten je pravostranným prítokom Rožňavského potoka.

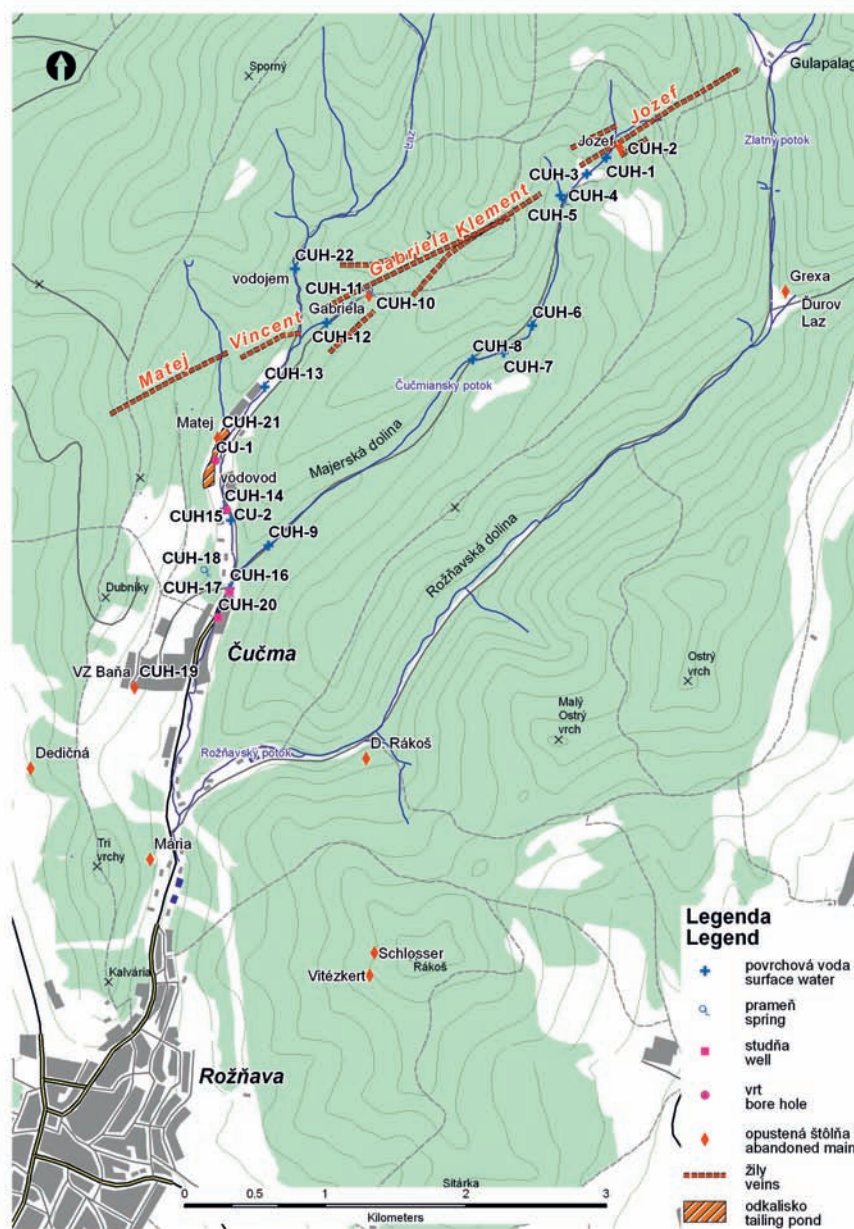
Ložisko Čučma patrí spolu s ložiskami Betliar, Poproč, Spišská Baňa a Zlatá Idka k významným historicky ťaženým rudným ložiskám južnej časti Slovenského rudohoria, ktoré prevažne sledujú štruktúry tvorené gemerickými granitmi (Rozložník et al., 1987). V Slovenskom rudohorí ťažba zlata a striebra prevládala hlavne v 16. storočí, ale väčší rozmach ťažby nastal až v druhej polovici 18. storočia, kedy sa z rúd začal využívať antimón. Intenzívna ťažba nastala až v 19. storočí a Čučma sa stala jedným z najvýznamnejších producentov antimónu v Európe, podstatná časť pochádzala zo žíl Matej, Vincent, Gabriela a Klement (Grecula et al., 1995). Začiatky ťažby na ložisku Čučma siahajú do roku 1600. Najväčší rozvoj ťažby prebiehal v rokoch 1830 až 1950 (Bakoš et al., 2004). Ťažba bola ukončená v roku 1955. Ruda bola spracovávaná flotáciou

a odpad po flotácii bol deponovaný na odkalisko s plochou asi 3 km<sup>2</sup>. Odkalisko nie je izolované od podložja a je potenciálnym zdrojom kontaminácie povrchových a podzemných vôd v okolí.

Antimónové ložisko Čučma patrí do gemerickej tektonickej jednotky Západných Karpát. Gelnická skupina, ktorá predstavuje vývojovú etapu od vrchného kambria po spodný devón, je tvorená nízkometamorfovaným staropaleozoickým komplexom sedimentárnych a vulkanických hornín, do ktorých intrudujú permské granitoidné telesá. Sedimentárne súbory pozostávajú zo smerom hore hrubnúcich flyšových megacyklov s terigénym a hlavne vulkanogénnym materiálom, bázy cyklov sú tvorené pelagickými silicitmi (lyditmi), anoxickými bridlicami a miestami aj karbonátmi. Vulkanity, prevažne vulkanoklastiká, majú kyslé, bázický, prevažne však intermediárny charakter (Bajaník et al., 1983; Kobulský et al., 2006).

Kremenno-antimonitové žily vytvárajú oblúkovitú líniu východozápadného smeru približne 50 km dlhú, ktorá sa tiahne od mesta Rožňava (ložisko Betliar a Čučma) po Košice (ložisko Zlatá Idka). Najvýraznejšie a najvýznamnejšie antimonitovo-zlatonosné ložiská sa nachádzajú v čučmianskej rudonosnej štruktúre. Minerálna výplň antimonitových žíl je prevažne kremeňovo-sulfidická a pozostáva najmä z kremeňa a antimonitu, častý je tiež pyrit, menej arzenopyrit, zriedkavejšie sú sulfidy Pb, Zn, As a karbonáty (Chovan et al., 1994; Bakoš et al., 2004). Predpokladaný vývoj hydrotermálnej mineralizácie od najstaršieho štádia je (Klimko et al., 2009): 1. *turmalínové štádium* (kremeň, turmalín, chlorit); 2. *pyritové štádium* (kremeň, pyrit, arzenopyrit); 3. *sfaleritové štádium* (karbonát, kremeň, sfalerit, chalkopyrit, tetraedrit, bournonit, tintianit); 4. *galenitové štádium* (boulangerit a galenit); 5. *antimonitové štádium* (kremeň, dolomit, antimonit, bertierit, senarmontit, jamesonit, chalkostibit a zinkenit).

Podľa vymedzenia útvarov podzemných vôd patrí územie k útvaru SK200500FK (Puklinové a krasovo-puklinové podzemné vody Slovenského Rudohoria oblasti povodia Hornád), ktorý tvoria fylity, droby, pieskovce, dolomity, vápence, ryolity, dacity, ruly, amfibolity, granity a granodiority (Kuníková et al., 2005; Kullman et al., 2006). Zvodnené súvrstvia majú puklinovú a krasovo-puklinovú priepustnosť. Priemerný rozsah hrúbky



Obr. 2. Monitorovacie miesta na opustenom ložisku Čučma.

Fig. 2. Location of monitoring sites at the Čučma abandoned deposit.

zvodnencov je 30 až 100 m, hodnota koeficientu filtrácie sa rádo-vo pohybuje v rozsahu  $1 \cdot 10^{-5}$  až  $1 \cdot 10^{-4}$   $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  (Malík et al., 2005). V zmysle v minulosti používanej hydrogeologickej rajonizácie Slovenska patrilo záujmové územie do hydrogeologického regiónu G128, Paleozoika Revúckej vrchoviny a Volovských vrchov v povodí Slanej (Šuba et al., 1984).

Hydrogeologické pomery južnej časti Slovenského rudohoria nie sú také zložité ako geologicko-tektonická stavba. Prevalu majú horniny, ktoré z hľadiska schopnosti akumulácie a obehu podzemnej vody možno klasifikovať ako hydrogeologický masív s obhom viazaným na pripovrchovú zónu porušenia, a aj na puklinové či zlomové zóny ovplyvnené banskou činnosťou (Méryová et al., 2005). Prevládajúcim typom je puklinová priepustnosť.

Celková mineralizácia banských vôd južnej časti Slovenského rudohoria sa mení v intervale  $64 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  až  $2\,384 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Najnižšiu celkovú mineralizáciu majú vody prameňov v južnej časti

Slovenského rudohoria (granitoidy, fylity, metaryolitové tuffy, bridlice, metamorfované pieskovce), ktoré sú nízko priepustné. Celková mineralizácia podzemných vôd je pomerne nízka, vyššie hodnoty celkovej mineralizácie  $276 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  až  $492 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  majú podzemné vody z karbonátov. Na chemickom zložení podzemných vôd sa podieľajú hlavne hydrolytický rozklad silikátov a oxidácia sulfidov, čo poukazuje prevažne na vody so silikátogénnou mineralizáciou a menej na vody so silikátovo-sulfidogénnou mineralizáciou ( $\text{Ca-Mg-HCO}_3$ ,  $\text{Ca-Mg-HCO}_3\text{-SO}_4$ ,  $\text{Ca-Mg-SO}_4\text{-HCO}_3$ ) (Méryová et al., 2005). Chemické zloženie a kvalitatívne parametre niektorých banských vôd sú aj v súčasnosti (po útlme banskej činnosti) ovplyvňované prítomnosťou ložísk rudných surovín s metamorfo-hydrotermálnou žilnou mineralizáciou. Najkyslejšia banská voda bola zistená v štolni Schlosser, ktorá je situovaná severovýchodne od Rožňavy pod kótou Rákoš.

Tab. 1. Monitorovacie miesta na opustenom ložisku Čučma.

Tab. 1. Monitoring sites at the Čučma abandoned deposit.

Označenie Name	Druh vody Type of water	Popis monitorovacieho miesta Description of monitoring site	Dátum vzorkovania Date of sampling
CUH-1	Povrchová voda Surface water	Čučmiansky potok, Majerská dolina, 500 m JZ od kóty 926 Čučma creek, Majer valley, 500 m SW from elevation point	-
CUH-2	Banská voda Mine water	Jozef – horná štôlna, 300 m Z od kóty 926 Jozef – upper adit, 300 m W from elevation point 926	19.6.2008 12.8.2009
CUH-3	Povrchová voda Surface water	Čučmiansky potok, po štôlnami Jozef, 600 m Z od kóty 864 Čučma creek, below Jozef adit, 600 m W from elevation point 864	-
CUH-4	Povrchová voda Surface water	Pravostranný prítok Čučmianskeho potoka od štôlne Michal, žlab, 300 m SV od kóty 774 Right hand inflow of Čučma creek from Michal adit, conduit, 300 m NE from elevation point 774	-
CUH-5	Podzemná voda Surface water	Prameň pri lesnej ceste, 300 m SV od kóty 774 Spring by wood route, 300 m NE from elevation point 774	-
CUH-6	Povrchová voda Surface water	Čučmiansky potok, pri štôlni Klement, 350 m V od kóty 644 Čučma creek, by Klement adit, 350 m E from elevation point 644	-
CUH-7	Povrchová voda Surface water	Ľavostranný prítok Čučmianskeho potoka, 100 m pod bodom CUC-H-6 Left hand inflow of Čučma creek, 100 m below CUC-H-6 point	-
CUH-8	Povrchová voda Surface water	Čučmiansky potok, 400 m JV od kóty 644 Čučma creek, 400 m SE from elevation point 644	19.6.2008 12.8.2009
CUH-9	Povrchová voda Surface water	Čučmiansky potok, 100 m nad sútokom s potokom Laz Čučma creek, 100 m above confluence with Laz creek	-
CUH-10	Banská voda Mine water	Štôlna Gabriela, 800 m JJV od kóty 574 Gabriela adit, 800 m SSE from elevation point 574	19.6.2008
CUH-11	Podzemná voda Groundwater	Prameň, 40 m Z od štôlne Gabriela Spring, 40 m from Gabriela ...	-
CUH-12	Povrchová voda Surface water	Ľavostranný prítok potoka Laz, pod haldou, na kóte 508 Left hand inflow of Laz creek, below tailing pond, on elevation point 508	-
CUH-13	Povrchová voda Surface water	Potok Laz, 180 m J pod štôlnou Vincent, 80 m J od kóty 484 Laz creek, 180 m S below Vincent adit, 80 m S from elevation point 484	19.6.2008
CUH-14	Zmes vôd Mixed water	Výtok pod odkaliskom, 220 m V od kóty 506 Outflow from tailing pond, 220 m E from elevation point 506	19.6.2008 11.8.2009
CUH-15	Povrchová voda Surface water	Potok Laz, pod odkaliskom, 300 m JJV od kóty 506 Laz creek, below tailing pond, 300 m SSE from elevation point 506	19.6.2008 11.8.2009
CUH-16	Povrchová voda Surface water	Potok Laz, 50 m pod sútokom s Čučmianskym potokom, pri dome č. 152 Laz creek, 50 m below confluence with Čučma creek, by house no. 152	19.6.2008 11.8.2009
CUH-17	Podzemná voda Groundwater	Domová studňa, dom č. 115, p. Gabriel Matejko House well, house no. 115, Mr. Gabriel Matejko	11.8.2009

Označenie Name	Druh vody Type of water	Popis monitorovacieho miesta Description of monitoring site	Dátum vzorkovania Date of sampling
CUH-18	Podzemná voda Groundwater	Prameň Markov kút, vodný zdroj, 180 m SSV od kóty 485 Spring Markov kút (corner), water supply, 180 m SSE from elevation point 485	11.8.2009
CUH-19	Podzemná voda Groundwater	Vodný zdroj Baňa, 370 m JV od kóty 553 Water supply Baňa, 370 m from elevation point 553	11.8.2009
CUH-20	Podzemná voda Groundwater	Domová studňa, dom č. 154, p. Ján Domik House well, house no. 154, Mr. Ján Dominik	11.8.2009
CUH-21	Banská voda Mine water	Matej – dolná štôlna, vodný zdroj, 400 m V od kóty 624 Matej – lower adit, water supply, 400 m E from elevation point 624	12.8.2009
CUH-22	Povrchová voda Surface water	Potok Laz, nad obcou, 300 m V od kóty 658 Laz creek, above village, 300 m E from elevation point 658	12.8.2009
CU-1	Podzemná voda Groundwater	Vrt, v odkalisku, pod závodom Rudných baní Bore hole, in tailing pond, below facility of Main works	19.6.2008 12.8.2009
CU-2	Podzemná voda Groundwater	Vrt, pod odkaliskom, v alúviu potoka Laz Bore hole, below tailing pond, in alluvial deposits of Laz creek	19.6.2008 12.8.2009

### 3. METODIKA

V rámci projektu APVV boli realizované hydrogeologické práce, pričom boli vybrané vhodné miesta na monitorovanie kvalitatívnych a kvantitatívnych vlastností povrchových a podzemných vôd. Na opustenom ložisku Čučma bola sledovaná podzemná a povrchová voda na 22 miestach (Obr. 2, Tab. 1). V Majerskej doline je to štôlna Jozef (horná CUH-2, dolná a stredná štôlna), 5 profilov Čučmianskeho potoka, jeho pravostranný prítok pod štôlnou Michal a prameň pri ceste. V doline potoka Laz, kde je areál závodu Rudné bane, boli monitorované štôlna Gabriela (CUH-10), prameň pri tejto štôlni (CUH-11), výtok spod haldy pod štôlnou (CUH-12), potok Laz na 3 profiloch a výtok spod odkaliska (CUH-14). V rámci projektu APVV boli realizované dva vrty, a to vrt CU-1 priamo v odkalisku pod závodom Rudných baní a vrt CU-2 v alúviu potoka Laz (Obr. 2). V júni 2008 bolo odobratých 9 vzoriek vody, v roku 2009 13 vzoriek vody (Tab. 1). V auguste 2009 a v júni 2010 boli odobraté vzorky vody aj z domových studní a zdrojov pitnej vody v obci Čučma. Konkrétne boli do monitoringu zahrnuté domové studne v domoch č. 115 (CUH-17) a č. 154 (CUH-20), prameň v časti Markov kút (CUH-18), vodný zdroj Baňa (CUH-19), štôlna Matej (CUH-21) a potok Laz v hornej časti doliny (CUH-22) v mieste predpokladaného odberu povrchovej vody na pitné účely (Obr. 2, Tab. 1).

Na všetkých miestach boli vykonané terénne stanovenia základných fyzikálno-chemických ukazovateľov: teplota vzduchu, teplota vody, elektrolytická vodivosť (EC) prenosným prístrojom WTW Multi 350i s elektródou TetraCon<sup>R</sup>325 a pH elektródou SenTix<sup>R</sup>41. Oxidačno-redukčný potenciál (Eh)

bol meraný prenosným prístrojom WTW pH 340i s elektródou SenTix<sup>R</sup>ORP, rozpustený kyslík a kyslíkové nasýtenie prenosným prístrojom WTW Oxi 340i/SET s elektródou DurOx<sup>R</sup>325-3. Pri odbere boli titračne stanovené ukazovatele ZNK<sub>8,3</sub> a KNK<sub>4,5</sub> za účelom zistenia koncentrácie voľného CO<sub>2</sub> a iónu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Namerané údaje Eh boli prepočítané na štandardnú vodíkovú elektródu (Pitter, 2009). Taktiež boli merané výdatnosti prameňov s použitím mernej nádoby, výtokov zo štôlny, prietoky na povrchových tokoch s použitím hydro-metrického krídla a hĺbky hladiny podzemnej vody vo vrtoch rangovou píšťalou.

Chemické analýzy vôd boli urobené v Geoanalytických laboratóriách (GAL) Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra (ŠGÚDŠ) v Spišskej Novej Vsi v rozsahu: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Si, Fe, Mn, Al, As, Co, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn (v roku 2007 aj Cd, Cr, Hg), jednotlivé parametre boli stanovené štandardnými analytickými metódami. Antimón a arzén bol stanovený metódou AAS technikou generácie hydridov (Mackových & Šoltýsová, 2003) na prístroji AAS-Spectr AA 220 fy Varian. Metodika odberu vzoriek vody bola konzultovaná s GAL ŠGÚDŠ na lokalite Pezinok (Fláková et al., 2006) s ohľadom na špecifiká banských vôd. Vzorky vody na stanovenie stopových prvkov boli filtrované pri odbere cez papierové filtre 1 µm a následne v laboratóriu cez membránové filtre 0,45 µm. Vzorky boli pri odbere konzervované s konc. HNO<sub>3</sub> (0,5 ml/100 ml).

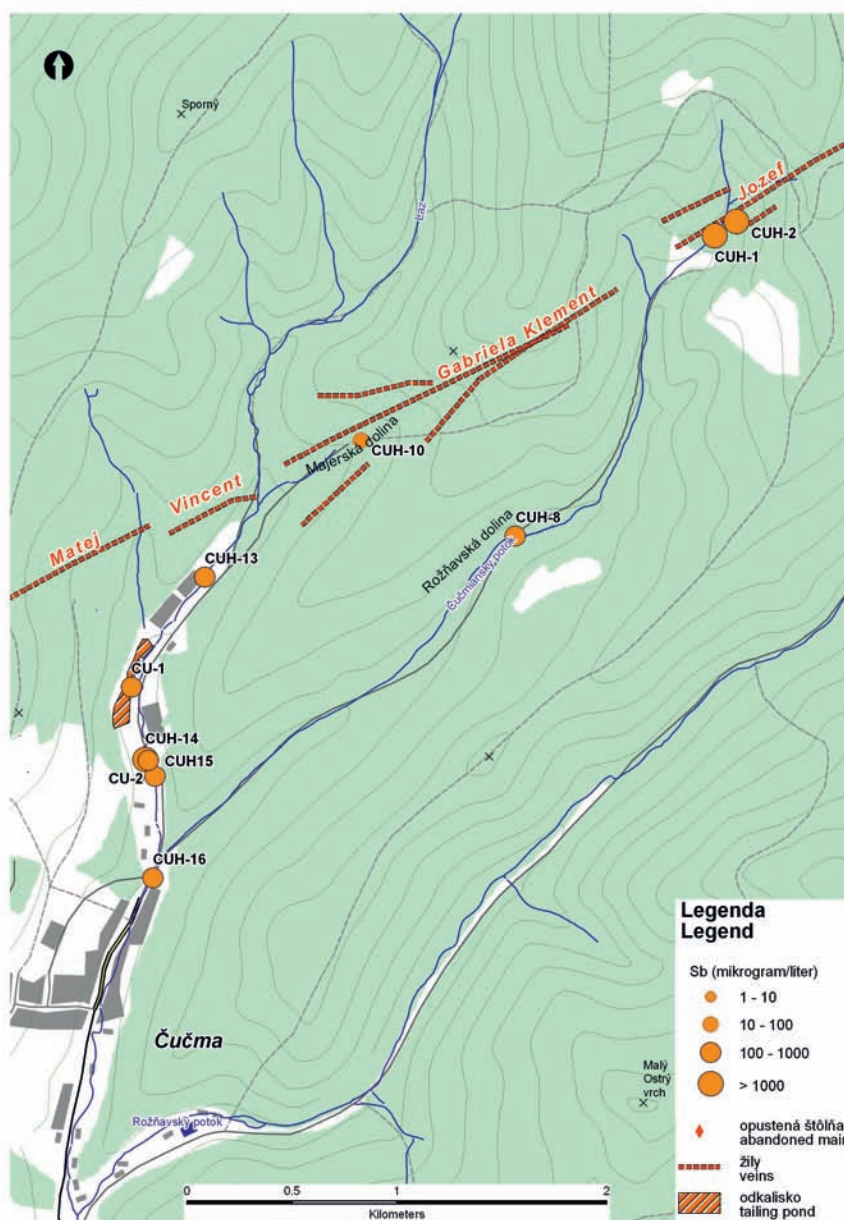
Terénne stanovenia pH a Eh boli využité pri zostavení pe-pH stabilitných diagramov, ktoré charakterizujú formy výskytu arzénu a antimónu vo vodách. V nich a tiež pri termodynamických výpočtoch sa hodnota Eh nahrádza hodnotou pe, pričom pre teplotu 25 °C platí vzťah Eh = 0,059·pe (Appelo & Postma,

2005). Z pe-pH stabilného diagramu pre rozpustné formy arzénu je zrejmé, že pri stredných až vysokých hodnotách pe je arzén stabilný vo forme päťmocných oxyaniónov. Teoreticky pri nízkych hodnotách pH (< 6,9) dominuje forma  $H_2AsO_4^-$  a pri vyššom pH forma  $HAsO_4^{2-}$ . Pri nízkych hodnotách pe prevláda trojmocná forma arzénu, pričom pri pH < 9,2 prevláda forma  $H_3AsO_3^0$  (Brookins, 1988; Appelo & Postma, 2005). V Eh-pH diagrame pre dominantné formy Sb je teoreticky pri oxidačných podmienkach dominantná hydrolytická forma  $Sb(OH)_6^-$  v širokom rozpätí hodnôt pH (pri hodnotách vyšších ako 2,5) a Eh (od oxidačných až po slabo redukčné podmienky). V mierne redukčných podmienkach teoreticky prevláda trojmocný antimón vo forme  $Sb(OH)_2^+$  pri pH < 2, vo forme  $Sb(OH)_3^0$  pri pH od 2 do 12 a pri hodnotách vyšších ako 12 dominuje forma  $Sb(OH)_4^-$  (Krupka & Serne, 2002).

Chemické analýzy vôd boli komplexne vyhodnotené (výpočet látkových koncentrácií, aktivít, indexov nerovno-

vážnosti), chemické zloženie vôd bolo zatriedené aj podľa geochemických klasifikácií, a to klasifikácie podľa prevládajúcich iónov a Gazdovej klasifikácie (Gazda, 1974; Ženišová & Hyánková, 1997). Špeciálnym modelovaním v programe PHREEQC-2 Interactive (Parkhurst & Appelo, 1999) boli získané údaje o indexoch nerovnovážnosti (*I*) rôznych minerálov a následne boli vyhodnotené relevantné údaje – *I* pre kalcit  $CaCO_3$ , dolomit  $CaMg(CO_3)_2$ , rodochrozit  $MnCO_3$ , sadrovec  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , amorfné  $Al(OH)_3$  a  $Fe(OH)_3$ , pre goethit  $FeO(OH)$ , siderit  $FeCO_3$  a pre skorodit  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ . Termodynamické dáta pre komplexy a minerály arzénu boli skompilované z databáz Minteq, Wateq a Lnl, ktoré sú dostupné spolu s programom PHREEQC-2 na Home Page U.S. Geological Survey. Databáza programu bola doplnená pre minerály arzénu (Sracek et al., 2004).

Z materiálu odkaliska v obci Čučma boli sekvenčnou analýzou stanovené frakcie (vodorozpustná, iónovymeniteľná



Obr. 3. Koncentrácie antimónu vo vzorkách povrchovej a podzemnej vody v okolí ložiska Čučma (jún 2008).

Fig. 3. Concentrations of antimony in surface and groundwater samples in the Čučma deposit and surrounding area (June 2008).

Tab. 2. Chemické zloženie podzemnej vody (Rapant et al., 1996).

Tab. 2. Chemical composition of groundwater (Rapant et al., 1996).

N = 13	$t_{\text{vody}}$ (°C)	pH	M (mg·l <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )
Min.	9,0	6,0	73,8	1,6	0,60	6,41	3,16	0,0025	1,60	4,53	0,25
Max.	12,0	7,7	1024,2	85,3	6,65	69,74	105,55	0,0800	75,15	269,87	24,8
Priem.	10,1	6,91	204,1	10,1	1,65	21,58	13,04	0,029	9,95	40,97	8,83

Tab. 3. Stopové prvky v podzemnej vode (Rapant et al., 1996).

Tab. 3. Trace elements in groundwater (Rapant et al., 1996).

N = 13	Fe (mg·l <sup>-1</sup> )	Mn (mg·l <sup>-1</sup> )	Cr (mg·l <sup>-1</sup> )	Cu (µg·l <sup>-1</sup> )	Zn (µg·l <sup>-1</sup> )	As (µg·l <sup>-1</sup> )	Cd (µg·l <sup>-1</sup> )	Se (µg·l <sup>-1</sup> )	Pb (µg·l <sup>-1</sup> )	Hg (µg·l <sup>-1</sup> )	Al (µg·l <sup>-1</sup> )	Sb (µg·l <sup>-1</sup> )
Min.	0,005	0,0025	0,3	0,25	0,5	0,5	0,25	0,5	0,50	0,1	5,0	0,20
Max.	0,173	0,2900	0,6	2,90	7,0	105	0,25	0,5	0,50	0,1	430	40,0
Priem.	0,018	0,0240	0,3	0,80	2,8	14,3	0,25	0,5	0,50	0,1	82,3	8,8

Tab. 4. Hodnotenie stopových prvkov v podzemných vodách podľa Nariadenia vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z.z.

Tab. 4. Evaluation of trace elements in groundwater according to Order of Government No. 354/2006.

N = 21	Fe	Mn	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Se	Pb	Hg	Al	Sb
Limit (mg·l <sup>-1</sup> )	0,2	0,05	0,05	1,00	3,00	0,01	0,003	0,01	0,01	0,001	0,20	0,005
Počet prekročení limitu	0	1	0	0	0	2	0	0	0	0	2	5

a karbonátová, redukovateľná, organicko-sulfidická a zvyšková) arzénu a antimónu podľa štandardného postupu (Mackových & Šoltýsová, 2003; Bhattacharya et al., 2006).

## 4. VÝSLEDKY

### 4.1. Chemické zloženie podzemných vôd širšieho okolia opusteného ložiska Čučma

V širšej oblasti ložiska Čučma bolo zhodnotených 13 chemických analýz podzemných vôd z Geochemického atlasu Slovenska (Rapant et al., 1996). Chemické analýzy vôd boli robené z 1 štólne a z 12 prameňov v období od júla do septembra 1992. Celková mineralizácia podzemných vôd bola v rozpätí od 74 mg·l<sup>-1</sup> do 1 024 mg·l<sup>-1</sup> (Tab. 2). Zistené obsahy síranov v prameňoch boli nízke, ale vo vzorke vody zo štólne ich obsah bol 269,87 mg·l<sup>-1</sup>.

V podzemných vodách sledovanej oblasti boli zistené zvýšené koncentrácie niektorých stopových prvkov: Sb, As, Al, Fe, Mn. Koncentrácie As v podzemnej vode sa pohybovali od 0,5 do

105 µg·l<sup>-1</sup> a koncentrácie Sb od 0,2 do 40 µg·l<sup>-1</sup> (Tab. 3). V zmysle Nariadenia vlády č. 354/2006 Z. z. bola najvyššia medzná hodnota pre antimón prekročená v 5 vzorkách vody a najvyššia medzná hodnota pre arzén bola prekročená v 2 vzorkách podzemnej vody (Tab. 4). Prekročenie medznej hodnoty bolo zistené taktiež 2-krát pre vysoký obsah hliníka a 1-krát pre obsah mangánu v podzemnej vode.

V rámci širšieho okolia Čučmy bolo v rámci hydrogeologického mapovania sledované chemické zloženie vôd zo štólne Schlosser, Vitězkert, Dolný Rákoš, Matej, Gabriela a baňa Mária (Méryová et al., 2005; obr. 2). Výtok banskej vody zo štólne Matej bol využívaný ako zdroj pitnej vody. Štólňa Gabriela odvodňuje priestory ložiska s rovnakým názvom, ktoré patrilo k najväčším žilným systémom. Výdatnosť výtoky zo štólne bola v hydrologickom roku 1992 zistená (Bachňák et al., 1993) od 0,5 l·s<sup>-1</sup> do 39 l·s<sup>-1</sup> (priemer 3,8 l·s<sup>-1</sup>).

Chemické zloženie bankských vôd sa mení od základného výrazného po základný nevýrazný Mg-HCO<sub>3</sub>, Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> a Mg-Ca-HCO<sub>3</sub> (Tab. 4). Chemické zloženie bankských vôd je formované hydrolytickým rozkladom silikátov, menej oxidáciou sulfidov. Celková mineralizácia bankských vôd sa pohybovala od 90,5 mg·l<sup>-1</sup>

Tab. 5. Chemické zloženie banských vôd (Méryová et al., 2005).

Tab. 5. Chemical composition of mine water (Méryová et al., 2005).

Štôlna Adit	Dátum odberu Sampling date	Q (l·s <sup>-1</sup> )	M (mg·l <sup>-1</sup> )	Sb (µg·l <sup>-1</sup> )	As (µg·l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	Chemický typ vody Chemical type of water (> 20 c.z. %)
Schlosser	16.8.05	–	113,9	< 1	1	64,5	Mg-HCO <sub>3</sub>
Vitézkert	16.8.05	0,18	90,5	< 1	1	31,4	Mg-Ca-HCO <sub>3</sub>
Dolný Rákoš	16.8.05	–	138,1	< 1	2	28,7	Mg-Ca-HCO <sub>3</sub>
Matejka	10.8.05	0,01	249,2	250	300	54,3	Mg-Ca-HCO <sub>3</sub>
Gabriela	11.8.05	10,5	885,0	950	500	104,0	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>

(štôlna Vitézkert) do 885 mg·l<sup>-1</sup> (štôlna Gabriela). Chemické zloženie banskej vody zo štôlne Gabriela z roku 2005 je obdobné ako z rokov 2008 a 2009, avšak okrem vysokých koncentrácií As, boli v roku 2005 zistené aj vysoké koncentrácie Sb (Tab. 5).

Celková mineralizácia podzemných vôd bola v rozpätí od 58 mg·l<sup>-1</sup> do 1 115 mg·l<sup>-1</sup> (baňa Mária) (Méryová et al., 2005). V podzemných vodách boli zaznamenané zvýšené hodnoty niektorých stopových prvkov, hlavne Fe, Mn, As, Sb, Hg a Ni. Hodnoty pH boli v intervale od 5,1 do 7,9. Zistené obsahy síranov v podzemnej vode boli 3,8 mg·l<sup>-1</sup> až 328,8 mg·l<sup>-1</sup>. Koncentrácie As v podzemnej vode dosahovali 1 µg·l<sup>-1</sup> až 500 µg·l<sup>-1</sup> a antimónu 1 µg·l<sup>-1</sup> až 950 µg·l<sup>-1</sup>.

Najvyššia medzná hodnota pre antimón (5 µg·l<sup>-1</sup>) bola prekročená v 3 vzorkách banskej vody (baňa Mária, štôlna Matej a Gabriela), pričom maximálna zistená koncentrácia 950 µg·l<sup>-1</sup> bola zo štôlne Gabriela. Najvyššia medzná hodnota pre arzén (10 µg·l<sup>-1</sup>) bola prekročená v 3 vzorkách vody (baňa Mária, štôlna Matej a Gabriela), pričom maximálna zistená koncentrácia 500 µg·l<sup>-1</sup> bola taktiež zo štôlne Gabriela. Najvyššia medzná hodnota pre ortuť (1 µg·l<sup>-1</sup>) bola prekročená v 2 vzorkách vody (baňa Mária a štôlna Matej), pričom maximálna zistená koncentrácia 5 µg·l<sup>-1</sup> bola z bane Mária. Najvyššia medzná hodnota pre nikel (20 µg·l<sup>-1</sup>) bola prekročená iba v štôlni Schlosser, kde dosahovala hodnotu 30 µg·l<sup>-1</sup>.

Prekročenie medznej hodnoty pre železo (0,2 mg·l<sup>-1</sup>) bolo zistené 2-krát (baňa Mária a štôlna Dolný Rákoš), pričom práve z bane Mária bola zistená maximálna koncentrácia 1,47 mg·l<sup>-1</sup>. Prekročenie medznej hodnoty pre mangán (0,05 mg·l<sup>-1</sup>) bolo zistené 3-krát (baňa Mária, štôlna Schlosser a Dolný Rákoš), pričom zistená maximálna koncentrácia 1,77 mg·l<sup>-1</sup> bola taktiež z bane Mária.

#### 4.2. Kontaminácia povrchovej a podzemnej vody na opustenom ložisku Čučma

Za prirodzené koncentrácie v povrchových vodách sledovanej oblasti je možné považovať pre Sb 2 a pre As 6 µg·l<sup>-1</sup>, ktoré boli zistené v najvyššom profile potoka Laz nad obcou Čučma

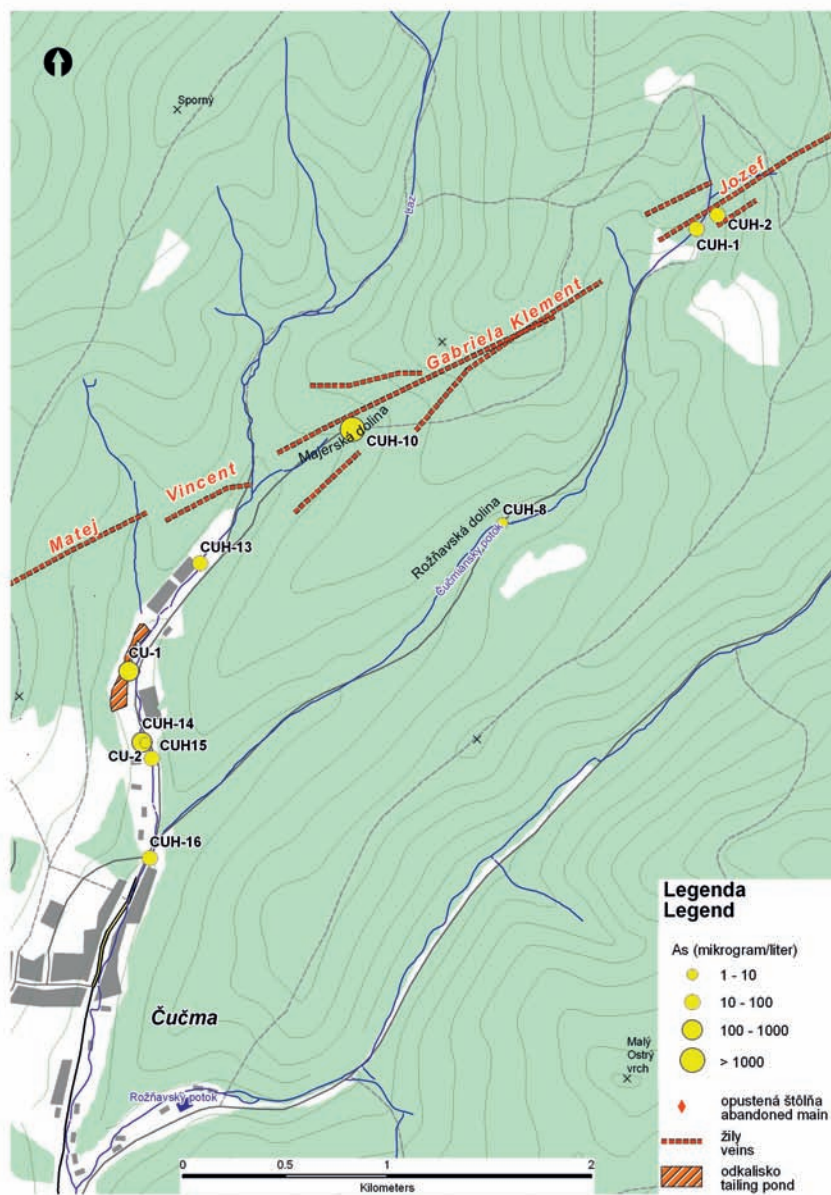
(CUH-22, Tab. 6, 7). V hornej časti Čučmianskeho potoka pod štôlnami Jozef (CUH-8) boli zistené koncentrácie Sb do 180 µg·l<sup>-1</sup> a As do 12 µg·l<sup>-1</sup>. V podzemnej vode neovplyvnené koncentrácie antimónu a arzenu (~1 µg·l<sup>-1</sup>) sú reprezentované prameňom Markov kút (CUH-18) a vodným zdrojom Baňa v starej časti obce (CUH-19) (Tab. 6, 7).

Významnými zdrojmi kontaminácie vôd sú na lokalite Čučma banské vody a odkalisko. Banské vody vytekajú zo štôlne Jozef v Majerskej doline, zo štôlni Gabriela a Matej v doline potoka Laz (Obr. 2). Banská voda zo štôlne Gabriela má najvyššiu mineralizáciu, najvyšší obsah As (1 350 µg·l<sup>-1</sup>) a vysoký obsah Fe a Mn. V banskej vode zo štôlne Jozef boli zistené extrémne koncentrácie Sb (7 130 µg·l<sup>-1</sup>), vyššie koncentrácie síranov v porovnaní s vodou zo štôlne Gabriela a zaujímavé koncentrácie zinku (Tab. 6, 7). Chemický typ vody zo štôlne Gabriela (Mg-Ca-HCO<sub>3</sub>) je odlišný od chemického typu vody zo štôlne Jozef (Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>), čo je spôsobené rozdielnymi koncentraciami síranov. Koncentrácia antimónu v štôlni Jozef v auguste 2009 bola výrazne vyššia ako v júni 2008, čo zrejme súvisí s veľmi suchým letným obdobím v roku 2009. Voda zo štôlne Gabriela sa v roku 2009 nedala odobrať.

Výtok spod odkaliska (CUH-14) obsahuje tiež vysoké koncentrácie Sb (1 060 µg·l<sup>-1</sup>), As (110 µg·l<sup>-1</sup>), síranov a dusičnanov. V porovnaní s rokom 2008 sú nižšie koncentrácie As a Sb vo výtoku z odkaliska, čo bolo spôsobené nízkymi úhrnmi zrážok v lete 2009. Vo vrte CU-1, ktorý je situovaný priamo v odkalisku, koncentrácie Sb v podzemnej vode dosahovali 970 a 1 200 µg·l<sup>-1</sup>, obsahy As 285 a 550 µg·l<sup>-1</sup>. V roku 2009 boli koncentrácie týchto prvkov vyššie v porovnaní s rokom 2008 (Tab. 6). Vo vrte CU-2, ktorý je situovaný v alúviu potoka Laz v mieste pod odkaliskom, koncentrácia Sb v podzemnej vode bola 194 µg·l<sup>-1</sup>, obsah As bol 6 µg·l<sup>-1</sup>.

V potokoch Čučmiansky a Laz dochádza k riedeniu znečistenia (Obr. 3, 4), ale napriek tomu pretrvávajú relatívne vysoké koncentrácie Sb (260 µg·l<sup>-1</sup>) v mieste pod sútokom obidvoch tokov (CUH-16). Koncentrácia antimónu je stabilná v povrchovej vode pozdĺž celého sledovaného toku Laz (Obr. 3, 5), čo súvisí s rozdielnou mobilitou tohto prvku v porovnaní s arzénom





Obr. 4. Koncentrácie arzénu vo vzorkách povrchovej a podzemnej vody v okolí ložiska Čučma (jún 2008).

Fig. 4. Concentrations of arsenic in surface and groundwater samples in the Čučma deposit and surrounding area (June 2008).

nom. Kontaminácia povrchovej vody je dlhodobá, čo potvrdili aj zistené vysoké koncentrácie Sb pod sútokom potokov Laz a Čučmiansky ( $180 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , Rapant et al., 2004), ale aj nižšie pod sútokom potoka Laz s Rožňavským potokom ( $110 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , Stupák et al., 2001). Z ostatných stopových prvkov sú zaujímavé iba obsahy Zn vo vode (Tab. 7).

#### 4.3. Formy výskytu antimónu a arzénu v podzemnej a povrchovej vode na opustenom ložisku Čučma

Medzi najvýznamnejšie faktory ovplyvňujúce formy výskytu antimónu a arzénu vo vodách patria hodnota pH a oxidačno-redukčný potenciál (Eh). Vo vzorkovaných vodách sa v sledovanom období hodnoty pH pohybovali od 6,2 do 8,3, hodnoty Eh od 217 do 553 mV.

Na základe vyhodnotenia pH a Eh vo vode na ložisku Čučma je možné predpokladať, že arzén je vo vode prítomný iba vo forme  $\text{As}^{+V}$  a prevláda forma (Obr. 6). V podzemnej vode z domo-

vých studní, z vrtu CU-1 a z prameňa Markov kút je dominantná forma . Z Eh-pH diagramu pre dominantné formy Sb (Obr. 7) je zrejmé, že rovnako ako pri arzéne prevláda prítomnosť päťmocného antimónu. Dominantnou formou je .

Na základe špeciálneho modelovania programom PHREEQC-2 Interactive (Parkhurst & Appelo, 1999) boli vypočítané indexy nerovnovážnosti (I) pre kalcit, dolomit, rodochrozit, sadrovec, goethit, siderit a pre jediný minerál s obsahom arzénu, ktorý by sa mohol v špecifických podmienkach v danom prostredí vyskytovať, ktorým je skorodit. Vo všetkých sledovaných vzorkách vôd boli zistené záporné hodnoty indexov nerovnovážnosti pre rodochrozit, sadrovec a skorodit. Kladné hodnoty indexu nerovnovážnosti boli vypočítané pre goethit, striedavé hodnoty indexu nerovnovážnosti vykazovali kalcit a siderit (Tab. 8). Voda je nenasýtená voči minerálom rodochrozit, sadrovec a skorodit.

V materiáli z odkaliska (vrt CU-1) boli sekvenčnou analýzou stanovené arzén a antimón (Tab. 9) podľa štandardného

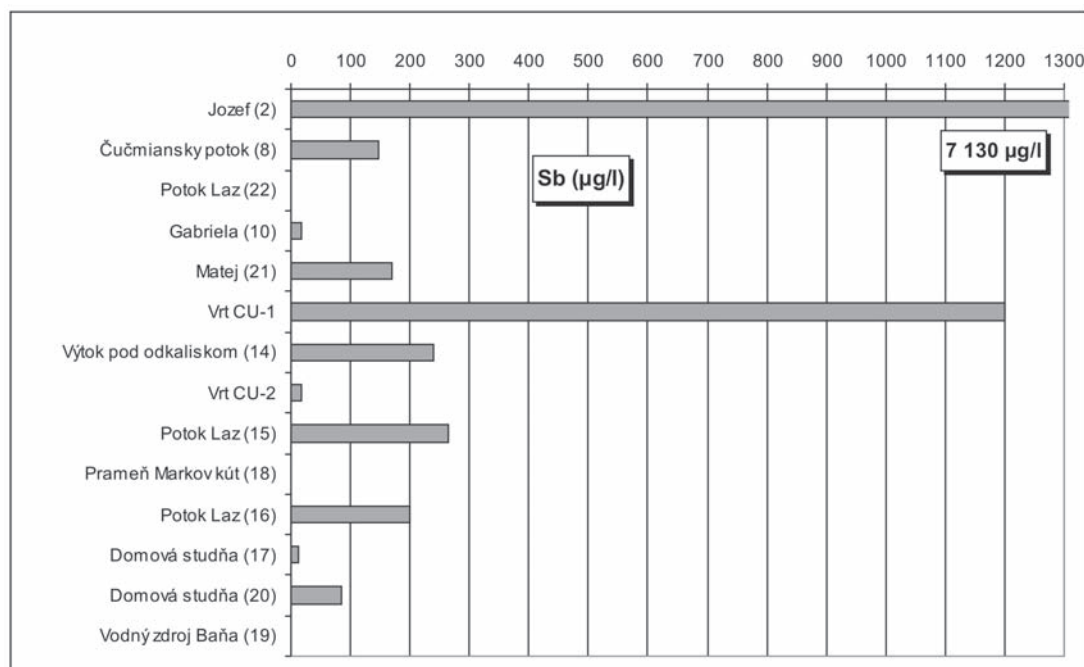
postupu (Bhattacharya et al., 2006). Celkový obsah As bol 832 mg·kg<sup>-1</sup> a Sb 8 235 mg·kg<sup>-1</sup>. Najvýznamnejšia z hľadiska biopristupnosti je vodorozpustná frakcia, ktorej obsah As je relatívne nízky – 31 mg·kg<sup>-1</sup> a obsah Sb je vysoký – 630 mg·kg<sup>-1</sup>. Obsahy arzénu a antimónu v iónovymeniteľnej a karbonátovej frakcii boli menšie ako 1 mg·kg<sup>-1</sup>. Pri redukovateľnej frakcii bol obsah As 160 mg·kg<sup>-1</sup> a obsah Sb 380 mg·kg<sup>-1</sup>. Obsahy organicko-

sulfidickej frakcie boli relatívne nízke. Najvýznamnejšia bola zvyšková frakcia, ktorá je tvorená primárnymi a stabilizovanými sekundárnymi minerálmi. Obsah As bol 630 mg·kg<sup>-1</sup> a obsah Sb 7 350 mg·kg<sup>-1</sup>. Na základe sekvenčnej analýzy sa As a Sb v materiáli z odkaliska nachádza v najvyššom zastúpení vo zvyškovej frakcii.

Tab. 6. Chemické zloženie vôd na opustenom ložisku Čučma (Chovan et al., 2010).

Tab. 6. Chemical composition of water at the Čučma abandoned deposit (Chovan et al., 2010).

Miesto odberu Sampling site	Dátum odberu Sampling date	M (mg·l <sup>-1</sup> )	pH	Eh (mV)	Sb (µg·l <sup>-1</sup> )	As (µg·l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	Chem. typ vody Chemical type of water (20 c-z %)
CUH-2	19.6.08	324,50	7,67	470	3540	84	70,8	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
	12.8.09	361,91	7,95	398	7130	51	76,9	
CUH-8	19.6.08	124,96	7,28	504	180	7	29,5	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
	12.8.09	133,21	7,63	512	147	12	29,6	
CUH-22	11.8.09	54,811	7,4	495	2	6	2,70	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>
CUH-10	19.6.08	879,14	7,12	234	17	1350	67,5	Mg-Ca-HCO <sub>3</sub>
CUH-13	19.6.08	146,05	7,90	447	116	37	23,8	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
CUH-21	12.8.09	273,86	7,33	219	170	27	47,9	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
CU-1	1.7.08	489,79	6,77	265	970	285	174	Ca-Mg-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub>
	12.8.09	508,956	6,70	285	1200	550	155	
CUH-14	19.6.08	709,81	7,90	355	1060	110	217	Mg-Ca-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
	12.8.09	800,36	7,65	490	240	32	275	
CU-2	1.7.08	592,14	7,63	384	194	6	193	Mg-Ca-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub>
	12.8.09	433,75	7,20	501	17	5	50,7	
CUH-15	19.6.08	181,15	7,66	342	310	50	36,4	Ca-Mg-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub>
	12.8.09	233,85	7,66	457	265	26	50,6	
CUH-18	11.8.09	84,77	8,70	486	1	1	8,6	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -NO <sub>3</sub>
CUH-16	19.6.08	163,33	7,59	366	260	15	33,3	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
	11.8.09	232,48	7,65	475	200	20	49,2	
CUH-17	11.8.09	150,61	6,49	380	13	5	15,4	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -NO <sub>3</sub>
CUH-20	11.8.09	126,26	6,31	527	86	1	23,2	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>
CUH-19	11.8.09	97,82	8,80	491	1	1	6,6	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -NO <sub>3</sub>
NV č. 354/2006 Z.z.	-	-	-	-	5	10	250	-
NV č. 296/2005 Z.z.	-	-	6-8,5	-	-	30	200	-



Obr. 5. Koncentrácie antimónu vo vode (august 2009).

Fig. 5. Concentrations of antimony in water (August 2009).

## 5. DISKUSIA

Antimón sa v podzemných vodách vyskytuje v stopových koncentráciách. Za prirodzené koncentrácie v neznečistených podzemných vodách je možné považovať koncentrácie antimónu do  $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (Filella et al., 2002; Appelo & Postma, 2005; Pitter, 2009). Podľa Geochemického atlasu SR (Rapant et al., 1996) bola v podzemných vodách zistená priemerná koncentrácia antimónu  $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Distribúcia Sb v podzemných vodách v kontexte s geologickými poznatkami ukazuje, že najvyššie koncentrácie (viac ako  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) sú sústredené do oblastí s výskytom rudných formácií a asociácií, hlavne v Slovenskom rudohorí, Nízkych Tatrách a Malých Karpatoch. Podľa obsahu antimónu v jednotlivých horninových typoch sú jeho najvyššie koncentrácie viazané na vody kryštalinika z granitoidov so zrudnením, kde je priemerná koncentrácia  $351 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , s maximom  $2350 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  a z kryštalických bridlíc so zrudnením, s priemernou koncentráciou  $17,7 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  a maximom  $191 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , a tiež na vody z metamorfovaných hornín paleozoika s priemernou hodnotou  $3,8 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  a maximom  $512 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (Ženišová et al., 2009).

Arzén v zemskej kôre nie je príliš hojne zastúpený, aj keď tvorí hlavnú zložku niektorých minerálov (Greenwood & Earnshaw, 1993). Zvýšené obsahy sú často viazané na ložiská niektorých kovov. Za prirodzené pozadie v podzemných vodách sa považuje koncentrácia arzénu asi  $5 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (Pitter, 2009). Podľa Smedleyho & Kinniburgha (2002) sú požadové koncentrácie v podzemných vodách nižšie ako  $10 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Podľa Geochemického atlasu SR (Rapant et al., 1996) boli v podzemných vodách kryštalinika Západných Karpát zistené koncentrácie arzénu od  $0,5 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  do  $116 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  pre granitoidy, od  $0,5 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  do  $94 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  pre kryštalické bridlice, od  $8,5 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  do  $887 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  pre granity so zrudnením, od  $0,5 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  do  $820 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  pre kryštalické bridlice so zrudnením.

Z geochemických štúdií je zrejmé, že arzén má značnú schopnosť kumulovať sa v pôdach a riečnych sedimentoch. Jeho sorpcia a spätné uvoľňovanie zo sedimentov do kvapalnej fázy môže byť v niektorých prípadoch určujúcim faktorom jeho koncentrácie v tejto fáze. Bolo dokázané, že arzén sa významne sorbuje na hydratovaných oxidoch železa a hliníka, pričom  $\text{As}^{+V}$  je zadržovaný podstatne viac než  $\text{As}^{+III}$  (Smedley & Kinniburgh, 2002; Sracek et al., 2004; Pitter, 2009). Z pohľadu mobility je nebezpečnejší antimón, ktorého podstatná časť môže byť v pôdach a sedimentoch viazaná na vodorozpustnú frakciu a koncentrácie vo vode môžu byť veľmi vysoké (Filella et al., 2002; Ashley et al., 2003; Hiller et al., 2009<sup>a</sup>). Z tohto pohľadu je antimón väčšou hrozbou pre životné prostredie. Tieto fakty boli overené aj pri štúdiu odkaliskového materiálu na ložisku Čučma. V tomto odkaliskovom materiáli bol zistený ako najbežnejší minerál pyrit, menej antimonit a ojedinele arzenopyrit (Kučerová & Lalinská, 2010). Hodnotenie chemických analýz odkaliskového materiálu z vrtu CU-1 bolo zamerané na obsah potenciálne toxických prvkov – As, Sb a Pb, a prvkov ovplyvňujúcich ich mobilitu – Fe a Ca (Lalinská et al., 2010). Najvyšší obsah Fe bol stanovený vo vrchných častiach odkaliska. Najvyššie obsahy As ( $1021 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), Sb ( $11736 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), Pb ( $121,8 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) boli zistené v hĺbke 525-570 cm. Na základe 5-krokovej sekvenčnej analýzy materiálu z vrtu CU-1 situovanom v odkalisku bola zistená celková koncentrácia arzénu  $832 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  a celková koncentrácia antimónu  $8235 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , pričom najvyššie zastúpenie oboch prvkov bolo vo zvyškovej frakcii, a teda prvky by sa nemali z väčšieho podielu uvoľňovať do vody (Tab. 9). Pre antimón podiel zvyškovej frakcie predstavoval 89,25 % z celkového obsahu, pre arzén to bolo 75,72 %. Arzén je viac viazaný na oxyhydroxidy Fe, keďže jeho zastúpenie v redukovateľnej frakcii dosahovalo 19,2 %. Podiel vodorozpustnej frakcie, ktorá je dôležitá z hľadiska bioprístupnosti, predstavoval

Tab. 7. Stopové prvky v podzemných a povrchových vodách na opustenom ložisku Čučma (Chovan et al., 2010).

Tab. 7. Trace elements in groundwater and surface water at the Čučma abandoned deposit (Chovan et al., 2010).

Miesto odberu Sampling site	Dátum odberu Sampling date	Fe (mg·l <sup>-1</sup> )	Mn (mg·l <sup>-1</sup> )	Al (μg·l <sup>-1</sup> )	Co (μg·l <sup>-1</sup> )	Cu (μg·l <sup>-1</sup> )	Ni (μg·l <sup>-1</sup> )	Pb (μg·l <sup>-1</sup> )	Zn (μg·l <sup>-1</sup> )
CUH-2	19.6.08	0,183	0,006	< 20	< 2	< 2	< 2	< 5	7
	12.8.09	0,065	0,006	< 20	–	–	< 2	–	20
CUH-8	19.6.08	0,790	0,008	30	< 2	2	< 2	< 5	32
	12.8.09	0,032	0,005	30	–	–	–	–	7
CUH-22	11.8.09	0,039	0,003	< 20	–	–	< 2	–	5
CUH-10	19.6.08	0,555	0,285	< 20	3	< 2	< 2	< 5	5
CUH-13	19.6.08	0,040	0,015	< 20	< 2	< 2	< 2	< 5	11
CUH-21	12.8.09	0,083	0,027	< 20	–	8	< 2	< 5	48
CU-1	1.7.08	5,850	1,170	50	< 2	< 2	< 2	6	49
	12.8.09	6,990	0,808	< 20	–	–	< 2	–	51
CUH-14	19.6.08	0,062	0,205	< 20	2	< 2	< 2	< 5	5
	12.8.09	0,039	0,113	< 20	–	–	< 2	–	15
CU-2	1.7.08	0,088	0,014	20	< 2	< 2	< 2	< 2	14
	12.8.09	1,070	0,227	600	–	–	3	–	45
CUH-15	19.6.08	0,419	0,023	50	< 2	3	< 2	< 5	23
	12.8.09	0,152	0,035	30	–	–	< 2	–	18
CUH-18	11.8.09	0,046	0,005	< 20	–	< 2	< 2	< 5	21
CUH-16	19.6.08	0,613	0,014	90	< 2	3	< 2	< 5	26
	11.8.09	0,105	0,023	60	–	–	< 2	–	24
CUH-17	11.8.09	0,117	0,012	50	–	8	< 2	< 5	23
CUH-20	11.8.09	0,093	0,009	50	–	< 2	< 2	< 5	23
CUH-19	11.8.09	0,057	0,005	< 20	–	< 2	< 2	< 5	14
NV č. 354/2006 Z.z.	–	0,200	0,050	200	–	1 000	20	10	3 000
NV č. 296/2005 Z.z.	–	2	0,3	200	50	20	20	20	100

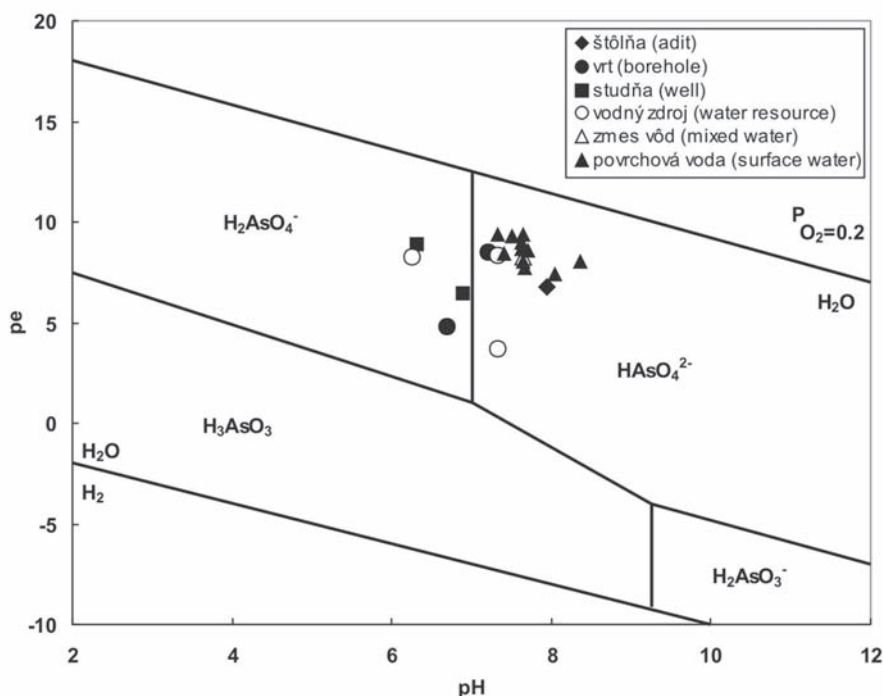
pre arzén 3,8 % a pre antimón 5,95 %. Výsledky 3-krokovej sekvenčnej analýzy materiálu odkaliska poukazujú v prípade antimónu na najvyšší podiel vo vodorozpustnej frakcii, pre arzén bol zistený najvyšší podiel v redukovateľnej frakcii, teda väzba na oxyhydroxidy železa (Lalinská et al., 2010). Aj na ostatných lokalitách bolo v rámci projektu APVV preukázané ľahšie uvoľňovanie antimónu z pevnej fázy do vody v porovnaní s arzénom a nižšia variabilita koncentrácií antimónu v smere toku (Flaková et al., 2005; Chovan et al., 2006; Hiller et al., 2009<sup>b</sup>).

Povrchové toky v oblasti Čučmy sú v rozhodujúcej miere ovplyvňované výtokmi banských vôd a kontaminované sú najmä pod oblasťami s priebehom rudných žíl. Kritickým kontaminujúcim prvkom povrchových vôd je arzén a najvyššiu mieru znečistenia podľa Nariadenia vlády č. 296/2005 Z. z. mal potok Laz. Taktiež sa na kontaminácii podieľa aj antimón, ktorého koncentrácia bola pomerne vysoká, od 116 μg·l<sup>-1</sup> do 310 μg·l<sup>-1</sup>. Celková mineralizácia povrchových vôd bola v rozpätí od 54,8 mg·l<sup>-1</sup> v potoku Laz nad obcou do 233,8 mg·l<sup>-1</sup> v potoku Laz pod

odkaliskom. Kontaminácia potoka Laz je evidentná nad obcou Čučma v mieste pod odkaliskom (CUH-15), kde koncentrácia As bola  $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  a v mieste nad odkaliskom (CUH-13), kde koncentrácia As bola  $67 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . V obidvoch prípadoch koncentrácie nevyhovujú Nariadeniu vlády č. 296/2005 Z. z. Stupák et al. (2001) uvádza Čučmianský potok v Majerskej doline s najvyššou mierou znečistenia s kontaminujúcim prvkom Sb.

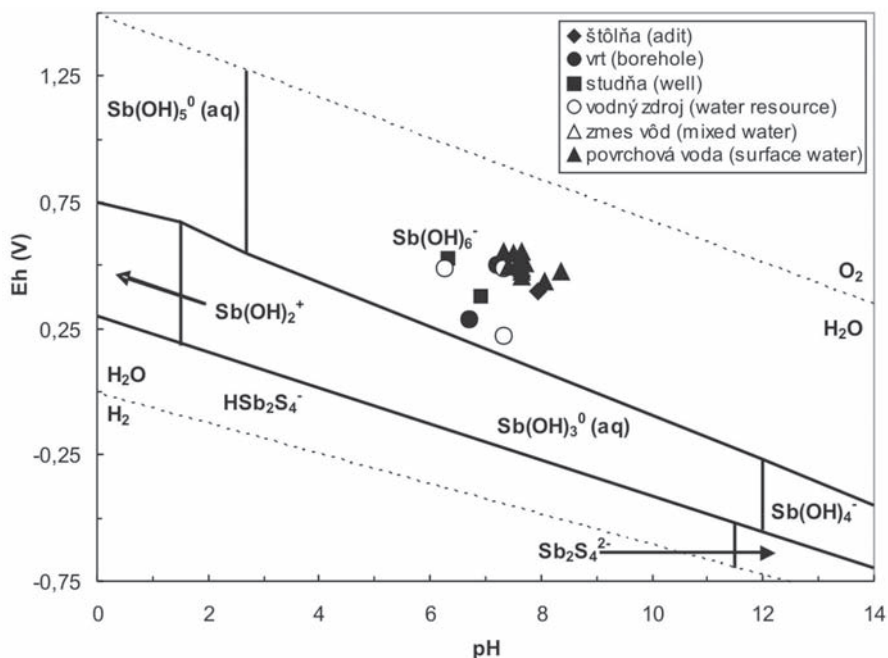
Podobná kontaminácia vôd bola zistená aj na opustených ložiskách Dúbrava, Poproč, Zlatá Idka, Medzibrod, Pernek-Križnica a Pezinok-Kolársky vrch (Flaková et al., 2005, Jašová et al., 2009; Ženišová et al., 2009). Najvyššia koncentrácia antimónu ( $7\,130 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) bola zistená v banskej vode vytekajúcej

z hornej štólne Jozef na opustenom ložisku Čučma, o niečo vyššia koncentrácia Sb ( $9\,300 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) bola zo štólne Samuel na ložisku Dúbrava (Ženišová et al., 2009, 2010). Taktiež vysoké koncentrácie boli zistené z vrto CU-1 a CU-2. Vo vrte CU-1, ktorý je situovaný priamo v odkalisku, koncentrácie Sb v podzemnej vode dosahovali v roku 2008 hodnotu  $970 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  a v roku 2009 hodnotu  $1\,200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Najvyššia koncentrácia As na opustenom ložisku Čučma bola  $1\,350 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  z vody vytekajúcej zo štólne Gabriela a na ložisku Poproč voda vytekajúca zo štólne Agnes dosahovala As až  $2\,150 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (Ženišová et al., 2009; Flaková et al., 2009). Vo vodách z dvoch domových studní bola koncentrácia Sb  $13 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  a  $86 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Väčšina obyvateľov používa domové



Obr. 6. Čiastkový pe-pH stabilitný diagram pre rozpustné formy arzénu, august 2009 (podľa Appelo & Postma, 1994).

Fig. 6. Partial pe-pH stability diagram of arsenic dissolved species, August 2009 (according to Appelo & Postma, 1994).



Obr. 7. Eh-pH diagram pre dominantné formy Sb vo vodnom prostredí pri 25 °C a koncentrácii rozpusteného Sb  $2,9\cdot 10^{-10} \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , august 2009 (upravené podľa Krupka & Serne, 2002).

Fig. 7. Eh-pH Diagram showing dominant aqueous species of antimony at 25 °C and a concentration of  $2,90 \times 10^{-10} \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  total dissolved antimony, August 2009 (according to Krupka & Serne, 2002 adapted).

studne ako zdroj pitnej vody, u ktorých možno predpokladať kontamináciu prvkami As a Sb. Rómska osada v Čučme získava pitnú vodu zo štólne Matej (CUH-21), ktorá nevyhovuje požiadavkám na vodu určenú pre ľudskú spotrebu pre vyššie koncentrácie antimónu ( $170 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) a arzénu ( $27 \mu\text{g.l}^{-1}$ ).

Napriek riedeniu pretrvávajú znečistenie povrchových tokov. V auguste 2009 v Čučmianskom potoku (CUH-8) bol mesačný odnos antimónu  $0,61 \text{ kg}$  a odnos arzénu  $0,05 \text{ kg}$  a v potoku Laz pod odkaliskom (CUH-15) bol odnos antimónu  $2,93 \text{ kg}$  a odnos arzénu  $0,29 \text{ kg}$ .

V rámci hydrogeologického mapovania bolo v sledovanej oblasti odobraných 9 vzoriek podzemných vôd, pričom celková mineralizácia podzemných vôd bola od  $58 \text{ mg.l}^{-1}$  do  $1\,115 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Taktiež boli zaznamenané zvýšené koncentrácie niektorých stopových prvkov v podzemnej vode, hlavne Fe, Mn, As, Sb, Hg a Ni (Méryová et al., 2005). Podľa hodnotenia kvality vôd z Geochemického atlasu (Rapant et al., 1996) v okolí opusteného ložiska Čučma obsahy As a Sb boli prekročené približne v troch štvrtinách vzoriek, pričom spoločne bolo hodnotených 12 prameňov a 1 výtok banskej vody. Celková mineralizácia sa pohybuje od  $74 \text{ mg.l}^{-1}$  do  $1\,024 \text{ mg.l}^{-1}$ , obsahy niektorých stopových prvkov boli zvýšené, hlavne As, Sb, Al a Mn.

Pôdy nachádzajúce sa v bezprostrednej blízkosti starých banských diel na opustených Sb-ložiskách sú významne kontaminované prvkami Sb (Dúbrava do  $9\,619 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) a As (Poproč do  $2\,484 \text{ mg.kg}^{-1}$ , Čučma do  $189,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). V pôdach boli zistené

Tab. 8. Výsledky špeciálneho modelovania.

Tab. 8. Results of speciation modelling.

Miesto odberu Sampling site	Dátum odberu Sampling date	$I_{\text{kalcit}}$ $SI_{\text{calcite}}$	$I_{\text{dolomit}}$ $SI_{\text{dolomite}}$	$I_{\text{rodochrozit}}$ $SI_{\text{rhodochrosite}}$	$I_{\text{sidrovec}}$ $SI_{\text{gypsum}}$	$I_{\text{goethit}}$ $SI_{\text{goethite}}$	$I_{\text{siderit}}$ $SI_{\text{siderite}}$	$I_{\text{skorodit}}$ $SI_{\text{scorodite}}$
CUH-2	19.6.08	-0,16	-0,58	-1,63	-1,87	8,37	-4,23	-5,03
	12.8.09	0,25	0,25	-1,38	-0,76	7,96	-3,96	-6,26
CUH-8	19.6.08	-1,46	-3,29	-2,24	-2,57	8,78	-4,38	-5,04
	11.8.09	-0,94	-2,27	-2,04	-2,48	7,47	-6,54	-6,80
CUH-22	12.8.09	-1,90	-4,24	-2,75	-3,87	7,39	-2,62	-6,74
CUH-10	19.6.08	0,13	0,20	-0,08	-1,74	6,96	-0,07	-4,44
CUH-13	19.6.08	-0,59	-1,42	-1,24	-2,60	6,62	-6,69	-7,04
CUH-21	12.8.09	-0,49	-1,17	-1,21	-2,07	6,98	-10,6	-6,45
CU-1	19.6.08	-0,82	-1,84	-0,11	-1,41	7,82	0,30	-3,62
	12.8.09	-0,79	-1,82	-0,32	-1,40	8,00	0,32	-3,04
CUH-14	19.6.08	0,52	1,35	0,31	-1,45	7,65	-3,83	-6,43
	12.8.09	0,28	0,74	-0,21	-1,26	7,61	-5,16	-6,32
CU-2	19.6.08	0,13	0,48	-1,13	-1,48	7,85	-3,42	-6,87
	12.8.09	-0,40	-0,79	-0,31	-2,03	8,86	-3,42	-5,04
CUH-15	19.6.08	-0,65	-1,41	-1,16	-2,39	8,57	-2,42	-5,17
	11.8.09	-0,39	-0,90	-0,92	-2,12	8,15	-4,68	-5,89
CUH-18	11.8.09	-3,11	-6,39	-3,81	-3,31	6,84	-4,26	-6,20
CUH-16	19.6.08	-0,81	-1,79	-1,50	-2,45	8,72	-2,61	-5,41
	11.8.09	-0,40	-0,95	-1,12	-2,11	7,97	-5,18	-6,17
CUH-17	11.8.09	-2,04	-4,44	-2,77	-2,73	7,05	-2,28	-5,71
CUH-20	11.8.09	-2,33	-5,01	-3,09	-2,63	7,19	-4,36	-5,98
CUH-19	11.8.09	-1,88	-4,16	-2,64	-3,38	7,72	-5,43	-6,94

Tab. 9. Sekvenčná extrakcia As a Sb (19.11.2009, odkalisko, vrt CU-1); 1 – vodorozpustná frakcia; 2 – ionovýmeniteľná a karbonátová frakcia; 3 – redukovateľná frakcia; 4 – organicko-sulfidická frakcia; 5 – zvyšková frakcia; T – celková koncentrácia.

Tab. 9. Sequential extraction of As and Sb (19.11.2009, tailing pond, borehole CU-1); 1 – water-soluble fraction; 2 – exchangeable and carbonate fraction; 3 – reducible fraction; 4 – organic and sulphidic fraction; 5 – residual fraction; T – total concentration

As1 (mg·kg <sup>-1</sup> )	31	Sb1 (mg·kg <sup>-1</sup> )	490
As2 (mg·kg <sup>-1</sup> )	< 1	Sb2 (mg·kg <sup>-1</sup> )	< 1
As3 (mg·kg <sup>-1</sup> )	160	Sb 3 (mg·kg <sup>-1</sup> )	380
As4 (mg·kg <sup>-1</sup> )	8	Sb 4 (mg·kg <sup>-1</sup> )	17
As5 (mg·kg <sup>-1</sup> )	630	Sb 5 (mg·kg <sup>-1</sup> )	7 350
AsT (mg·kg <sup>-1</sup> )	832	Sb T (mg·kg <sup>-1</sup> )	8 235

aj vysoké obsahy Pb (Poproč do 683 mg·kg<sup>-1</sup>, Čučma do 154,6 mg·kg<sup>-1</sup>). Najvyššie obsahy kontaminantov (As, Sb, Pb, Zn a Cu) boli vo všeobecnosti identifikované v alúviách drenujúcich tokov v predmetných lokalitách, As a Sb v pôdach vystupujú predovšetkým vo forme sekundárnych minerálnych fáz, ktoré vznikajú v dôsledku oxidácie primárnych sulfidických minerálov (pyrit, arzenopyrit a antimonit) (Hiller et al., 2009<sup>b</sup>; Kučerová & Lalinská, 2010; Lalinská et al., 2010). Výsledky chemických analýz poukazujú na významnejšie zaťaženie pôd antimónom v oblasti Majerskej doliny, kde dochádza ku ovplyvneniu kvality pôd nielen bodovými zdrojmi znečistenia (výtoky z opustených štôlní, rozplavovanie starých hald), ale vzorky v znosovej oblasti pod žilným systémom antimonitových žíl Gabriela-Klement-Jozef sú priamo geogénne ovplyvnené v hypergénnom procese vzniku pôdneho substrátu (Chovan et al., 2010). Rapant et al. (2004) uvádza ako vysoko rizikový prvok pre pôdy v oblasti Čučmy a Rožňavy antimón, ako stredne a nízko rizikové prvky kadmium a olovo. Ako vysoko rizikový prvok pre riečne sedimenty uvádza antimón, ako stredne a nízko rizikový prvok uvádza arzén.

## 6. ZÁVER

Antimón a arzén patria medzi toxické prvky a ich význam v hydrogeológii a vodnom hospodárstve na Slovensku vzrástol po tom, čo sledovanie antimónu bolo zaradené v r. 1998 do hodnotenia kvality pitnej vody a sprísnil sa limit pre arzén. Jedným z hlavných zdrojov príjmu antimónu a arzénu pre človeka je pitná voda, preto je ich obsah prísne limitovaný a ich prítomnosť v pitnej vode je nežiadúca.

Podzemné vody územia sú formované zrážkovou činnosťou a ich chemické zloženie je v úzkej korelácii s mineralogicko-petrografickým charakterom horninového prostredia. Pre opustené ložisko Čučma sú charakteristické podzemné vody so silikátogénnou a sulfidogénnou mineralizáciou (Gazda, 1974; Flaková et al., 2010). Chemické typy vôd sú Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>, Mg-Ca-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>, Mg-Ca-HCO<sub>3</sub>, Mg-Ca-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> a Ca-Mg-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>. Chemické zloženie podzemných vôd sa pri po-

rovnani s minulosťou (Rapant et al., 1996; Méryová et al., 2005) výraznejšie nemení. Na chemickom zložení povrchových vôd v okolí opusteného ložiska Čučma sa podieľa aj antropogénne znečistenie (priemysel, lesné hospodárenie, splaškové vody).

Povrchové toky v oblasti Čučmy sú v rozhodujúcej miere ovplyvňované výtokmi bankských vôd a kontaminované sú najmä pod oblasťami s priebehom rudných žíl. Kritickými kontaminujúcimi prvkami povrchových a podzemných vôd sú As a Sb. Najvyššia kontaminácia potoka Laz je nad obcou Čučma v mieste pod odkaliskom, kde koncentrácia As bola 50 µg·l<sup>-1</sup> a v mieste nad odkaliskom s koncentráciou As 67 µg·l<sup>-1</sup>, kde sa pravdepodobne do povrchovej vody dostávajú výtoky z okolitých štôlní (Vincent, Malvína a Gabriela). Z hodnotených troch štôlní v záujmovej lokalite, bankská voda zo štôlnie Gabriela mala najvyšší obsah As (1 350 µg·l<sup>-1</sup>) a vysoký obsah Fe a Mn. V banskej vode zo štôlnie Jozef boli zistené extrémne koncentrácie Sb (7 130 µg·l<sup>-1</sup>), vyššie koncentrácie síranov v porovnaní s vodou zo štôlnie Gabriela a zaujímavé koncentrácie zinku.

Okrem výtokov zo štôlní je významným zdrojom kontaminácie povrchových a podzemných vôd aj odkalisko, na ktoré boli vyvážené odpady aj zo štôlnie Mária. Výtok pod odkaliskom obsahuje vysoké koncentrácie Sb (1 060 µg·l<sup>-1</sup>), As (110 µg·l<sup>-1</sup>), síranov a dusičnanov. Vo vrte CU-1, ktorý je situovaný priamo v odkalisku, koncentrácie Sb v podzemnej vode dosahovali 970 a 1 200 µg·l<sup>-1</sup>, obsahy As 285 a 550 µg·l<sup>-1</sup>. Pod odkaliskom sa vytvárajú okrové jazierka a tvoria sa Fe-okre, v ktorých boli zistené extrémne koncentrácie As (34,63 g·kg<sup>-1</sup>) a Sb (7,75 g·kg<sup>-1</sup>).

Za prirodzené koncentrácie v povrchových vodách sledovanej oblasti je možné považovať pre Sb hodnotu 2 µg·l<sup>-1</sup> a pre As hodnotu 6 µg·l<sup>-1</sup>, ktoré boli zistené v najvyššom profile potoka Laz nad obcou Čučma. Pre podzemné vody, ktoré patria do útvaru SK200500FK bola stanovená pozadová hodnota pre arzén 1 µg·l<sup>-1</sup> (Bodiš et al., 2010).

Hlavným zdrojom znečistenia riečnych sedimentov na lokalite Čučma sú staré štôlnie, haldy a odkalisko, pričom najkritickjšími prvkami sú As, Sb, ale aj Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, Mn a Al. Riečne sedimenty nevykazujú ovplyvnenie kyslými bankskými vodami, avšak na miestach, kde sa dostávajú bankské výtoky na povrch, je možné pozorovať lokálne zníženia pH. Zdrojom vy-

sokých obsahov kontaminantov v pôdach As, Sb, Cu, Pb a Zn sú výtoky z banských diel, zvetrávanie haldového materiálu, mechanický znos rudných minerálov do alúvia a uvoľňovanie znečisťujúcich látok z deponovaných materiálov na odkaliskách. Najvyššie koncentrácie As, Sb a Pb v riečnych sedimentoch boli zistené pod obcou Čučma a najnižšie v hornej časti Rožňavskej doliny (Hiller et al., 2009<sup>b</sup>).

Hodnotenie kontaminácie vôd v oblasti opusteného ložiska Čučma má praktický význam pre obyvateľov obce. V obci Čučma je len malá časť obyvateľov pripojená na vodovod z Rožňavy, preto je v centre záujmu obyvateľov získať informácie o kvalite dostupnej podzemnej a povrchovej vody. Výtoky banskej vody zo štólne Matej boli v minulosti využívané ako zdroje pitnej vody, do doby, kým sa v príslušných legislatívnych predpisoch nestanovil limit pre obsah antimónu v pitnej vode. Rožňavský potok je chránený ako vodárenský tok pre povrchový odber pre Rožňavský skupinový vodovod, avšak pre vysoké koncentrácie antimónu bolo naplánované jeho odstavenie. Regionálny úrad verejného zdravotníctva dňa 19.9.2008 povolil Východoslovenskej vodárenskej spoločnosti maximálnu koncentráciu antimónu  $0,007 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  vo verejnom vodovode na zásobovanie pitnou vodou obyvateľov mesta Rožňava do 31.12.2010. Čučmianský a Rožňavský potok, ktoré sú lavostrannými prítokmi rieky Slaná, sa podieľajú na znečistení samotnej rieky Slaná (arzén, antimón). Takisto sa podieľajú na znečistení riečnych sedimentov (arzén, ortuť) v úseku Rožňava-Plešivec. Obec plánuje vybudovanie povrchového odberu vody z potoka Laz, ale v súčasnosti veľká časť obyvateľov používa kontaminovanú vodu na pitie.

V regióne Slovenského rudohoria bol hodnotený potenciálny vplyv geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva (Rapant et al., 2004, 2007). Bolo tu vyčlenených 24 obcí, z toho 7 obcí s extrémne vysokým environmentálnym rizikom: Čučma, Matejovce, Poproč, Poráč, Rudník, Smolnícka Huta a Zlatá Idka. Z výsledkov vyplýva, že celé územie sa vyznačuje vysokými obsahmi potenciálne toxických prvkov, hlavne As, Sb, Cd, Cu, Hg a Pb, a to vo všetkých zložkách životného prostredia. K najviac ohrozeným obciam patrí práve Čučma.

Z výsledkov riešených projektov, ako aj zo starších prác vyplýva potreba vykonávať monitoring kvality vôd na opustenom ložisku Čučma. V rámci projektu APVV bol navrhnutý rozsah monitorovacích miest: štôlna Gabriela (CUH-10), štôlna Jozef (CUH-2), štôlna Matej (CUH-21), domové studne v obci (CUH-14, CUH-15), výtok pod odkaliskom (CUH-14), potok Laz v obci (CUH-16), Rožňavský potok pod sútokom s potokom Laz, parametre: elektrolytická vodivosť, pH, Eh,  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , As, Sb, Fe, Mn, Al, Pb, Zn. Monitoring je jediným nástrojom, ako zachytiť prípadné zhoršenie kvality podzemnej a povrchovej vody v sledovanej oblasti. Výsledky monitoringu by mohli slúžiť ako podklad pre informovanosť obyvateľov žijúcich v obci Čučma a v okolí, taktiež môžu byť využité pri tvorbe hydrogeologických a hydrogeochemických máp.

**Podakovanie:** Publikácia vznikla s podporou úlohy Agentúry na podporu výskumu a vývoja č. APVV-0268-06 a projektu VEGA č. 1/0785/08 financovaných Ministerstvom školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky.

## Literatúra

- Ashley P.M., Craw D., Graham B.P. & Chapell D.A., 2003: Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *Journal Geochemical Exploration*, 77, 1-14.
- Appelo C.A.J. & Postma, D. 2005: *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2<sup>nd</sup> edition. A. A. Balkema Publishers, Rotterdam, 649 p.
- Bachňák M., Mesarčík I., Jeleň M., Tomašíková Z., Palčo A., Staňa Š., Pramuka S. & Šilár J., 1993: Rožňavský rudný rajón – hydrogeológia, stav k 21.1.1993, vyhladávací prieskum. Manuskript, archív ŠGÚDŠ (Bratislava), 95 p.
- Bajaník Š., Hanzel V., Ivanička J., Melo J., Pristaš J., Reichwalder P., Snopko L., Vozár J. & Vozárová A., 1983: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria, východná časť. ŠGÚDŠ, Bratislava, 38 p.
- Bakoš F., Chovan M., Bačo P., Bahna B., Ferenc Š., Hvozďara P., Jeleň S., Kamhálová M., Kaňa R., Knés J., Krasnec L., Križáni I., Maťo L., Mikuš T., Paudiš P., Sombathy L. & Šály J., 2004: Zlato na Slovensku. Slovenský skauting, Bratislava, 298 p.
- Bhattacharya P., Claesson M., Bundschuh J., Sracek O., Fagerberg J., Jacks G., Martin R.A., del Stornio A. & Thir J.M., 2006: Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Sciences of the Total Environment*, 358, 1-3, 97-120.
- Bodiš D., Kordík J., Slaninka I., Kučárová K., Valúchová M., Shearman A. & Pekárová P., 2010: Pozadová koncentrácia vybraných ukazovateľov v povrchovej a podzemnej vode Slovenska. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 95 p.
- Brookins D.G., 1988: Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, 176 p.
- Cicmanová S. & Baláž P., 2007: Historická ťažba rúd a kvalita prírodného prostredia v okolí obce Zlatá Idka. *Podzemná voda*, 12, 1, 89-99.
- Filella M., Belzile N. & Chen Y.W., 2002: Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 57, 1-2, 125-176.
- Flaková R., Ženišová Z., Drozdová Z. & Milovská S., 2005: Distribúcia arzénu v povrchových a podzemných vodách rudnej oblasti Kolársky vrch (Malé Karpaty). *Podzemná voda*, 11, 1, 90-103.
- Flaková R., Ženišová Z., Mackových D., Beinrohr E. & Střelec M., 2006: Špecifika stanovenia arzénu v banských vodách. In: Hucko P. (Ed.): Zborník prednášok XXXVII. konferencie s medzinárodnou účasťou „Hydrochémia 2006“, Výskumný ústav vodného hospodárstva, Bratislava, 251-257.
- Flaková R., Ženišová Z., Jašová I. & Krčmář D., 2009: Kontaminácia vôd arzénom a antimónom v okolí opusteného ložiska Poproč. *Podzemná voda*, 15, 2, 132-148.
- Flaková R., Ženišová Z. & Seman M., 2010: Chemická analýza vody v hydrogeológii. Slovenská asociácia hydrogeológov, Bratislava, 166 p.
- Gazda S., 1974: Chemizmus podzemných vôd Západných Karpát a jeho genetická klasifikácia. In: Leško B. (Ed.): Materiály z III. celoslovenskej geologickej konferencie, II. časť. Slovenský geologický úrad, Bratislava, 43-50.
- Greenwood N.N. & Earnshaw A., 1993: Chemie prvků, Svazek I. Informatorium, Praha, 793 p.
- Grecula P., Abonyi A., Abonyiová M., Antaš J., Bartalský B., Bartalský J., Dianiška I., Drzík E., Ďuda R., Gargulák M., Gazdočko L., Hudáček J., Kobulský J., Lörinz L., Macko J., Návesňák D., Németh Z., Novotný L., Radvanec M., Rojkovič I., Rozložník L., Rozložník O., Varček C. & Zlocha J., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria, zv. 1. Geokomplex, Bratislava, 834 p.



- Hiller E., Jurkovič L., Kordík J., Slaninka I., Jankulár M., Majzlan J., Göttlicher J. & Steininger R., 2009<sup>a</sup>: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments – Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *Applied Geochemistry*, 24, 11, 2175-2185.
- Hiller E., Jurkovič L., Lalinská B., Jankulár M., Klimko T., Hovorič R., Šottník P., Flaková R., Ženišová Z., Jašová I. & Chovan M., 2009<sup>b</sup>: Komplexné štúdium znečistenia životného prostredia antimónom a arzénom v okolí opustených antimonitových ložísk na Slovensku. In: Jurkovič L., Slaninka I. & Ďurža O. (Eds.): *Geochémia 2009*. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 41-44.
- Chovan M., Andráš P., Čerňanský S., Dlapa P., Flaková R., Hudáček M., Krčmár D., Kušnierová M., Lalinská B., Lux A., Majzlan J., Milovská S., Moravanský D., Ševc J., Šimonovičová A., Šlesárová A., Šottník P., Uhlík P., Urík M. & Ženišová Z. 2006: Stanovenie rizika kontaminácie okolia Sb, Au, S ložíška Pezinok a návrh na remediáciu: toxicita As a Sb, acidifikácia. Záverečná správa úlohy aplikovaného výskumu MŠ SR, reg. č. AV/901/2002 (VTP25), Manuskript, Univerzita Komenského (Bratislava), 225 p.
- Chovan M., Háber M., Jeleň S., Rojkovič I., Andráš P., Antal B., Bebej J., Beňka J., Böhmer M., Divinec L., Ďuďa R., Határ J., Hurai V., Hurný J., Kotulák P., Koděra P., Kúšik R., Maťo L., Onáčila D., Ragan M., Rojkovič I. & Rojkovičová L., 1994: Ore textures in the Western Carpathians. Slovak Academic Press, Bratislava, 219 p.
- Chovan M., Lalinská B., Klimko T., Šottník P., Jurkovič L. & Jankulár M., 2009: Evaluation of contaminated areas affected by Sb mining (Slovakia). In: *Contaminated areas*. Ekotoxikologické centrum, Bratislava, 177-182.
- Chovan M., Lalinská B., Šottník P., Jurkovič L., Ženišová Z., Flaková R., Krčmár D., Lintnerová O., Hiller E., Klimko T., Jankulár M., Hovorič R., Jašová I., Lux A., Vaculík, Hudáček M., Michňová J. & Petrák M. 2010: Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu. Záverečná správa o riešení projektu APVV-0268-06. Manuskript, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Ministerstvo školstva Slovenskej republiky, Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky (Bratislava), 352 p.
- Jašová I., Ženišová Z. & Flaková R., 2009: Kontaminácia povrchových a podzemných vôd v oblasti opusteného ložíška Pernek. *Acta Geologica Slovaca*, 1, 1, 39-46.
- Klimko T., Chovan M. & Huraiová M., 2009: Hydrotermálna mineralizácia na antimonitových žilách Spišsko-gemerského rudohoria. *Mineralia Slovaca*, 41, 2, 115-132.
- Kobulský J., Grecula P., Gazdačko L., Németh Z., Hraško L., Novotný L., Maglay J., Pramuka S., Radvanec M., Kucharič L., Bajtoš P., Záhorová L., Konečný P. & Kaličiak M., 2006: Geologická mapa Spišsko-gemerského rudohoria v mierke 1:50 000. Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava.
- Krupka K.M. & Serne R.J., 2002: Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, USA, DE-AC06-76RL01830.
- Kučerová G. & Lalinská B., 2010: Mineralogické a geochemické štúdium zdrojov kontaminácie na území opusteného SB ložíška Čučma. In: Jurkovič L. (Ed.): *Cambelove dni 2010*. Univerzita Komenského, Bratislava, 32-35.
- Kullman E., Hornáčková Patschová A., Malík P., Bodiš D. & Holubec M., 2006: Vymedzenie útvarov podzemných vôd, ich klasifikácia a vyhodnotenie dopadov ľudskej činnosti na ich stav. In: Kollár A. (Ed.): *Rámcová smernica o vode – stav implementácie v podmienkach SR*. Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, Bratislava, 33-40.
- Kuníková E., Hucko P., Adámková J., Makovinská J., Borušovič Š., Chriaštel R., Kullman E. & Vodný J., 2005: Správa Slovenskej republiky o stave implementácie Rámcovej smernice o vode spracovaná pre Európsku komisiu v súlade s článkom 5, prílohy II a prílohy III a článkom 6, prílohy IV RSV. Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, Bratislava, 207 p.
- Lalinská B., Chovan M., Kučerová G., Šottník P. & Petrák M., 2010: Procesy oxidácie sulfidov a migrácia As a Sb v odkalisku na opustenom Sb-Au ložísku Čučma. *Mineralia Slovaca*, 42, 1, 79-94.
- Mackových D. & Šoltýsová H. 2003: Optimalizácia metodiky stanovenia Sb a As využitím sekvenčnej extrakcie metódou AAS technikou generácie hydridov. *Chemické Listy*, 97, 613-614.
- Malík P., Švasta J. & Černák R., 2005: Charakterizácia útvarov podzemných vôd kvartérnych a predkvartérnych hornín z hľadiska tvorby, odvodňovania a smerov prúdenia podzemných vôd. Slovenská asociácia hydrogeológov, Bratislava, 121 p.
- Méryová E., Urbaník J. & Méry V., 2005: Hydrogeologická mapa južnej časti Spišsko-gemerského rudohoria. Manuskript, archív ŠGÚDŠ (Bratislava), 145 p.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 296/2005 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.
- Parkhurst D.L. & Appelo C.A.J., 1999: PHREEQC-2, A Hydrogeochemical Computer Program. U.S. Geological Survey Water Resources Investigation Report 99-4259, 312 p.
- Pitter P., 2009: Hydrogeochemie. Vydavateľství VŠCHT, Praha, 579 p.
- Rapant S., Cicmanová S., Mackových D., Lučivjanská V. & Bodiš D., 2004: Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko-gemerského rudohoria. Manuskript, archív ŠGÚDŠ (Bratislava), 39 p.
- Rapant S., Dietzová Z. & Cicmanová S. 2007: Environmental and health risk assessment in abandoned mining area Zlata Idka, Slovakia. *Environmental Geology*, 51, 3, 387-397.
- Rapant S., Vrana K. & Bodiš D., 1996: Geochemický atlas Slovenska, Časť I, Podzemné vody. Geologická služba Slovenskej republiky, Bratislava, 127 p.
- Rozložník L., Havelka J., Čech F. & Zorkovský V., 1987: Ložiská nerastných surovín a ich vyhľadávanie. ALFA, Bratislava, SNTL, Praha, 696 p.
- Smedley P.L. & Kinniburgh D.G., 2002: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 5, 517-568.
- Sracek O., Bhattacharya P., Jacks G., Gustafsson J.P. & von Brömssen M., 2004: Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry*, 19, 2, 169-180.
- Stupák Š., Čurlík J., Pramuka S., Bajtoš P., Petro L., Bezák J. & Lučivjanský L., 2001: Povodie Slanej – súbor máp geofaktorov životného prostredia v okrese Rožňava, orientačný geologický prieskum ŽP. Manuskript, archív ŠGÚDŠ (Bratislava), 93 p.
- Šuba J., Bujalka P., Cibulka L., Frankovič J., Hanzel V., Kullman E., Porubský A., Pospíšil P., Škvarka L., Šubová A., Tkáčik P. & Zakovič M., 1984: Hydrogeologická rajonizácia Slovenska. Hydrofond 14. SHMÚ, Bratislava, 135 p.
- Ženišová Z., Flaková R., Jašová I. & Cicmanová S., 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *Podzemná voda*, 15, 1, 100-117.

Ženišová Z., Flaková R., Jašová I. & Krčmář D., 2010: Kontaminácia vôd antimónom a arzénom v okolí opusteného ložiska Dúbrava. *Podzemná voda*, 16, 1, 1-19.

Ženišová Z. & Hyánková K., 1997: Hydrogeochemia – cvičenia. Univerzita Komenského, Bratislava, 132 p.

**Summary:** Arsenic and antimony are the trace elements transforming and accumulating in several components of the environment. Higher concentrations of these elements cause the contamination of surface water and groundwater, soils, stream sediments and atmosphere, which makes a serious environmental problem in several countries (Filella et al., 2002; Smedley & Kinniburgh, 2002; Sracek et al., 2004; Hiller et al., 2009<sup>a</sup>). The sources of arsenic and antimony contamination in Slovakia could be their natural occurrence in environment, but also an result of anthropogenic activity, especially mining activity. There are very strict limits for these toxic elements in drinking water ( $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  for antimony and  $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  for arsenic). The highest concentrations of these pollutants are concentrated in areas of the ore deposits (Slovenské rudohorie Mts., Nízke Tatry Mts. and Malé Karpaty Mts.), which belonged to the main sources of antimony in Europe (Chovan et al., 1994; Méryová et al., 2005). There are 7 villages in Slovenské rudohorie Mts where the health of inhabitants is severely influenced by geochemical environment. High contents of toxic elements, especially As, Sb, Cd, Cu, Hg and Pb, in all components of the environment were detected in Čučma, Matejovce, Poproč, Poráč, Rudník, Smolnícka Huta and Zlatá Idka village (Rapant et al, 2004, 2007). Čučma represents the most threatened village in this area. Surface water and groundwater quality is affected by abandoned deposit, where the mining was active until 1955. A tailing pond and also mine water from the adits are the main sources of contamination at this locality (Ženišová et al., 2009). Arsenic and antimony represent the most serious pollutants in groundwater and surface water. The highest contamination in the Laz stream was detected above the Čučma village below (As  $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) and also above the tailing pond (As  $67 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), where the polluted mine water from the Vincent, Malvína and Gabriela mine adit entered into the surface water. The highest content of As ( $1\ 350 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) and also high concentrations of Fe and Mn were determined in mine water from the Gabriela mine adit. The extreme value of Sb ( $7\ 130 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) was detected in mining water from the Jozef mine adit (Chovan et al., 2010). High amounts of antimony and arsenic were measured also in the CU-1 borehole located directly in the tailing pond. Maximum Sb concentration reached up to  $1\ 200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , As concentration up to  $550 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . The highest situated site of Laz stream above the Čučma village is considered to be the site with background values of concentration, which is confirmed by a relatively low concentration of antimony ( $2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) and arsenic ( $6 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). There is an assumption that the arsenic and antimony occur only in oxidation state +5 in the water at the Čučma abandoned deposit according to pH and Eh measurements. The evaluation of water contamination at the Čučma abandoned deposit is very important for local inhabitants, because there is a big problem with drinking water. Most of the inhabitants use the contaminated water for drinking purposes in the present. Soil and stream sediments are also contaminated by As, Sb, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, Mn and Al in this area (Chovan et al., 2010). A similar case of water, soil and stream sediment contamination is also at other localities in Slovakia as Poproč, Dúbrava, Zlatá Idka, Medzibrod, Pernek-Križnica and Pezinok-Kolársky vrch (Hiller et al., 2009<sup>b</sup>; Ženišová et al., 2009, 2010; Chovan et al., 2010).