

# Kontaminácia povrchových a podzemných vôd v oblasti opusteného ložiska Pernek

Ivana Jašová, Zlatica Ženišová & Renáta Fláková

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

## AGEOS Contamination of surface and groundwater in abandoned Pernek mining area

**Abstract:** Pernek – Pezinok mining area is important Sb deposit in the Malé Karpaty Mts. Many dump piles and mine adits left abandoned when the mining activity had stopped. At the present time these become sources of the surface, groundwater, soils and stream sediments contamination. Arsenic and antimony are the trace elements transforming and accumulating in several natural components. Sulphid oxidation and silicate weathering are the main processes participating in surface and groundwater chemical composition. The antimony shows an elevated concentration ranging from 1 to 31  $\mu\text{g.l}^{-1}$  together with elevated concentrations of Ni, Zn, Fe and sulphates. The stream situated above dump piles is considered to be the site with background values which is confirmed by a relatively low concentration of Fe, As, Sb, Ni and Zn. The highest concentration of As (0.005  $\text{mg.l}^{-1}$ ), Ni (189  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ), Zn (161  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ), Fe (6.94  $\text{mg.l}^{-1}$ ), Mn (0.655  $\text{mg.l}^{-1}$ ) and sulphates (488  $\text{mg.l}^{-1}$ ) was detected in the mine adit outflow (Pavol). The concentration of Sb was 0.014  $\text{mg.l}^{-1}$ .

**Key words:** Pernek mining area, contamination of water, water quality, antimony, arsenic

### 1. ÚVOD

Zdrojom arzénu a antimónu v prírodnom prostredí môže byť ich prirodzený výskyt, ale aj antropogénna činnosť. Zvýšené množstvá môžu zapríčiniť kontamináciu ovzdušia, podzemných a povrchových vôd, pôd aj riečnych sedimentov, čo predstavuje vážny environmentálny problém vo viacerých krajinách sveta. Zatiaľ čo arzén je stredobodom štúdií už po dlhé roky (Smedley & Kinniburgh, 2002, Sracek et al., 2004), vysoké koncentrácie antimónu v prírodnom prostredí a vplyv tohto veľmi málo preskúmaného prvku na životné prostredie vzbudil záujem len nedávno (Filella et al., 2002). Obidva prvky majú karcinogénne účinky, čo spôsobuje u ľudí vážne chronické ochorenia.

Na Slovensku je zdrojom kontaminácie prírodného prostredia arzénom a antimónom najmä antropogénna, resp. banská činnosť, ktorá v oblasti rudných ložísk negatívne zasahuje do všetkých zložiek životného prostredia. Jej vplyv sa môže prejavovať ihneď, ale aj s oneskorením niekoľkých rokov. V blízkosti ťažobných a úpravárenských prevádzok vznikajú haldy, štôlne a odkaliská, ktoré dlhodobo pôsobia ako banské záťaže a vyvolávajú zmeny režimu povrchových a podzemných vôd, pričom môžu výrazne ovplyvniť aj ich chemické zloženie a kvalitu. Významným faktorom sú banské vody, ktoré sa vyznačujú veľkou variabilitou chemických typov a celkovej mineralizácie; vo väčšine prípadov sú tieto vody charakteristické zvýšeným obsahom kovov, ojedinele i extrémnymi hodnotami pH.

Na základe geologických poznatkov a distribúcie Sb a As je zrejmé, že najvyššie koncentrácie týchto prvkov sú sústredené do oblastí s výskytom rudných formácií a asociácií, hlavne vo východnej časti Slovenského rudohoria, Nízkych Tatrách a Malých Karpatoch, ktoré patrili k najvýznamnejším zdrojom Sb rúd v Európe (Rozložník et al., 1987).

### 2. CHARAKTERISTIKA SLEDOVANEJ OBLASTI

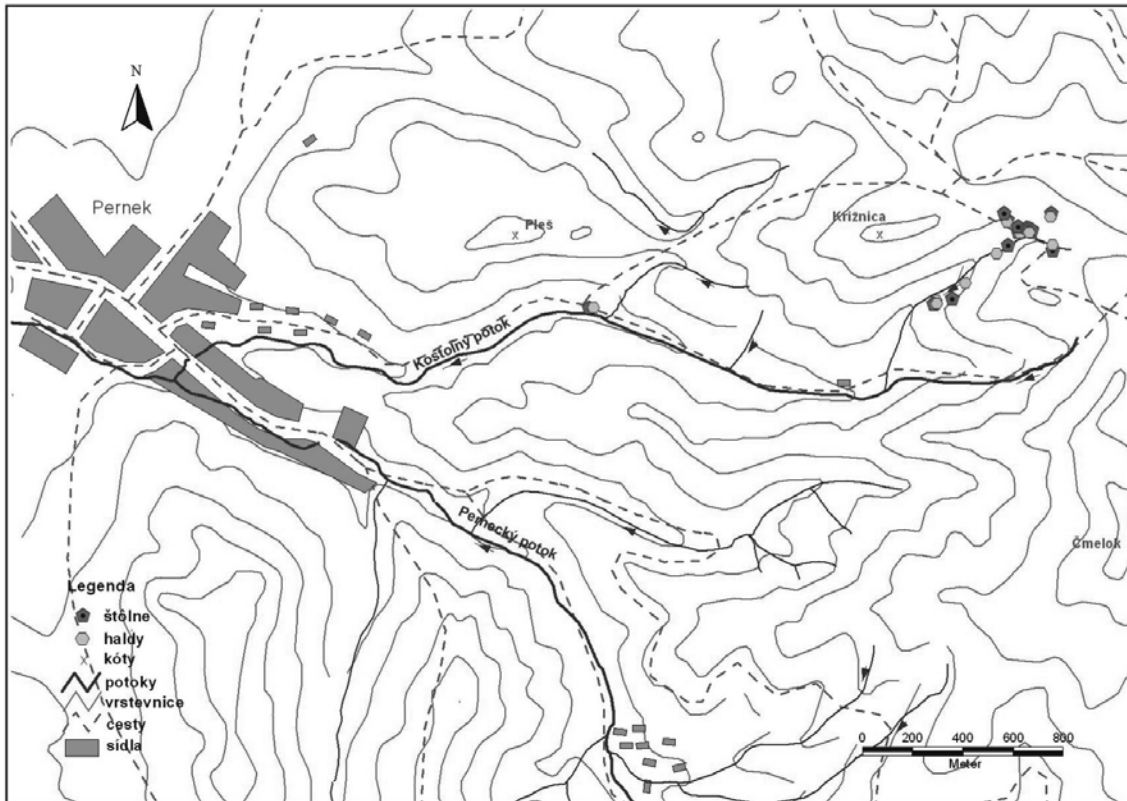
Slovensko patrilo najmä v 18. až 20. storočí medzi popredné krajiny produkujúce antimón. Malé Karpaty predstavujú starú banskú oblasť s množstvom banských diel. Rudné ložisko Pezinok-Pernek patrilo medzi banské oblasti s ekonomicky najvýznamnejšou Sb – mineralizáciou v Malých Karpatoch (Chovan et al., 1992), kde sa ťažba antimónových a pyritových rúd začala koncom 18. storočia (1790) a trvala s prerušeniami až do začiatku 20. storočia (1922).

Po ukončení banskej činnosti zostalo na sledovanej lokalite veľké množstvo hald a zavalených štôlní, ktoré v súčasnosti predstavujú staré banské záťaže (Obr. 1).

Antimónová mineralizácia s Au-nosným arzenopyritom a pyritom, ako aj pyrit – pyrotitová mineralizácia sa viažu na čierne bridlice, ktoré ležia v prostredí aktinolitických bridlic a amfibolitov. Majú formu šošoviek, kremeň – karbonátových žiliek, hniezd a vtrúsenín v okolitých horninách. Najrozšírenejšie rudné minerály sú pyrit a antimonit, menej pyrotit, berthierit, gudmundit, nerudné minerály sú kremeň a karbonáty (Chovan et al., 1992).

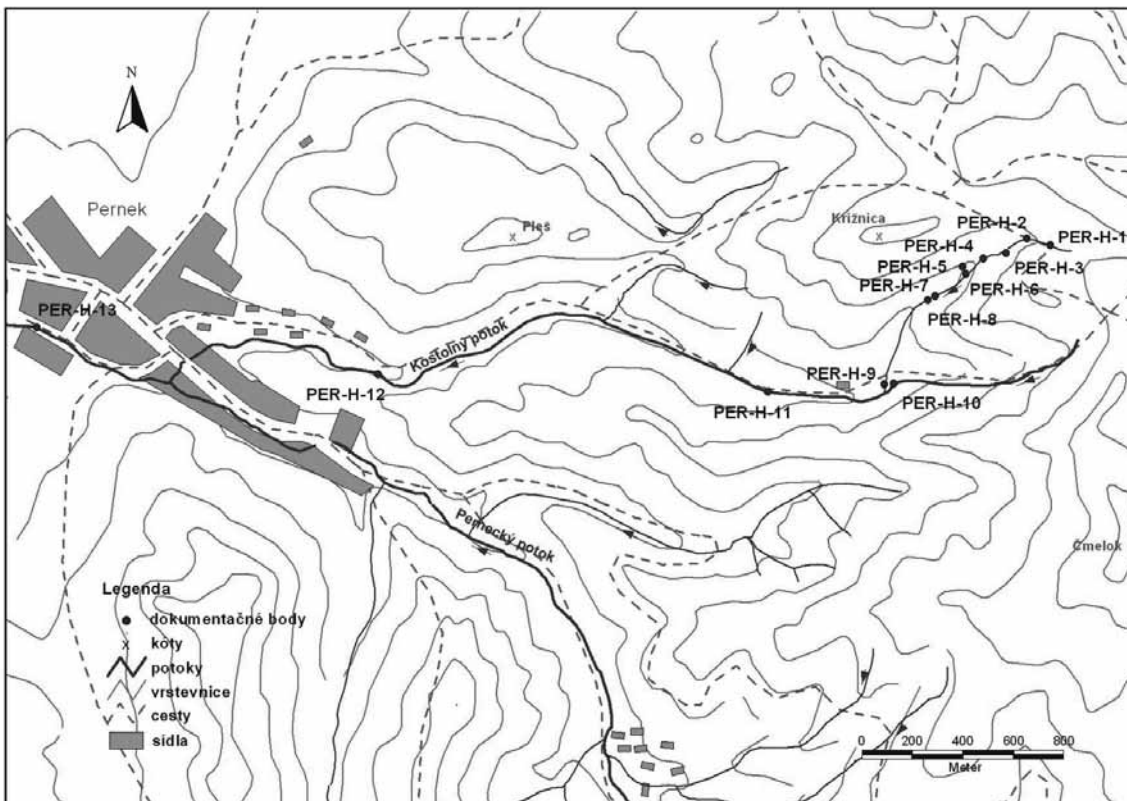
Geologicky je okolie Perneka budované vo východnej časti mezozoickou obalovou sukcesiou Malých Karpát, ktorá leží na kryštaliniku a v západnej časti neogénnymi a kvartérnymi sedimentárnymi uloženiami Záhorskej nížiny.

Obeh podzemných vôd kryštalinika je obmedzený, viazaný na zónu podpovrchového rozpojenia hornín a na elúvium malých hrúbok. Preto nedochádza k významnejšej koncentrácii podzemných vôd, o čom svedčia malé výdatnosti prameňov. Hoci územie je silne tektonicky predisponované, tektonické línie nevytvárajú významnejšie drenážne cesty, a tým vznik výdatnejších prameňov. Obeh a režim podzemných vôd sedimentov mezozoika možno hodnotiť ako zložitý (Hanzel et al., 1993).



Obr. 1. Mapa starých banských záťaží na lokalite Pernek.

Fig. 1. The map of old mining activity on the Pernek locality.



Obr. 2. Mapa dokumentačných bodov na lokalite Pernek.

Fig. 2. The map of documentary points in the Pernek locality.

Chemické zloženie podzemných vôd kryštalinika študovanej oblasti je formované v podstatnej miere kombináciou dvoch základných mineralizačných procesov, a to hydrolytickým rozkladom silikátových minerálov a oxidačnou degradáciou sulfidických minerálov. Určujúcim procesom tvorby chemického zloženia týchto vôd je hydrolytický rozklad silikátových minerálov, podmieňujúci ich prevažne A2 nevýrazný (Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>) typ chemického zloženia. Ďalším spolupodieľajúcim sa mineralizačným procesom je oxidácia sulfidov. Prispieva k väčšej celkovej mineralizácii vôd, chemické zloženie vôd sa posúva od výrazných Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>, resp. Ca-Mg-SO<sub>4</sub> ku Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> typom (Malík et al., 1999).

Charakteristiku banských vôd zo starých banských diel z pyritových, resp. pyritovo-antimonitových ložísk v Malých Karpatoch urobil Mašlár et al. (2001). Práce podobného rozsahu ako na Perneku boli realizované aj v oblasti ložiska Pezinok v rámci VTP projektu „Stanovenie rizika kontaminácie okolia Sb, Au ložiska Pezinok a návrh na remediáciu: toxicita As a Sb, acidifikácia“ na Katedre hydrogeológie, Prírodovedeckej fakulty, Univerzity Komenského v Bratislave. V rámci prác boli zhodnotené zdroje kontaminácie a ich možné vplyvy na kvalitu povrchových a podzemných vôd v širšej oblasti a bola vypracovaná aj hydrogeochemická charakteristika banských vôd (Flaková et al., 2003, Flaková et al., 2005, Hudáček et al., 2004, Koškár et al., 2005, Ženišová et al., 2005, Ženišová et al., 2005, Flaková et al., 2006, Jašová, 2007, Krčmář et al., 2007, Jašová et al., 2007).

### 3. METODIKA PRÁCE

Cieľom projektu APVV č. 0268-06 „Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu“ z hydrogeologického hľadiska bolo identifikovať znečistenie povrchových a podzemných vôd a stanoviť rozsah a mieru znečistenia na lokalite Pernek so zameraním na antimón. Terénne merania kvantitatívnych a kvalitatívnych parametrov povrchovej a podzemnej vody boli sledované na 13 monitorovaných miestach (Obr. 2). Sledované boli povrchové toky, a to Kostolný potok a jeho pravostranný prítok v 11 profiloch (PER-H-1, PER-H-2, PER-H-4, PER-H-6, PER-H-7, PER-H-8, PER-H-9, PER-H-10, PER-H-11, PER-H-12, PER-H-13), výtok zo zavalenej štólne Pavol (PER-H-5) a jeden prameň (PER-H-3). V hornej časti sledovaného údolia je aj zavalená štólňa Zubau, pod ňou je situovaný dokumentačný bod PER-H-4.

Terénne merania základných fyzikálno-chemických ukazovateľov na monitorovanej lokalite boli robené od marca 2008 do mája 2009, pričom bolo vykonaných celkovo 116 terénnych meraní. Priamo v teréne boli merané parametre: teplota vody ( $t_{vo}$ ) a vzduchu ( $t_{vz}$ ), pH, elektrická vodivosť (EC), oxidačno-redukčný potenciál (Eh), koncentrácia rozpusteného kyslíka a kyslíkové nasýtenie. Nameraná hodnota Eh bola prepočítaná na štandardnú vodíkovú elektródu (Pitter, 1999).

Odbery vzoriek povrchovej a podzemnej vody, vrátane filtrácie a konzervácie, za účelom chemickej analýzy vôd, boli robené na 8 monitorovaných miestach 4.6.2008. Chemické analýzy boli urobené v rozsahu: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl,

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Si, Fe, Mn, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Zn v Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi. Priamo pri odbere boli stanovené zásadová neutralizačná kapacita (ZNK<sub>8,3</sub>) a kyselinová neutralizačná kapacita (KNK<sub>4,5</sub>) titračnou metódou, teda koncentrácia voľného CO<sub>2</sub> a obsah HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Vzorky na stopové prvky boli na mieste filtrované cez membránový filter 0,45 μm a konzervované koncentrovanou HNO<sub>3</sub> (0,5 ml/100 ml). Pri analýze vôd boli použité štandardné metodiky a ich detekčné limity boli zvolené tak, aby chemické analýzy vôd mohli byť využité aj pri hodnotení kvality vôd v zmysle Nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z.z. a Nariadenia vlády SR č. 354/2006 Z.z. Arzén a antimón boli stanovené metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) s generáciou hydridov, ktorá predstavuje dobre osvedčenú analytickú metódu na stanovenie nízkych koncentrácií a v súčasnosti najčastejšie využívanú (Mackových & Šoltýsová, 2003). Ostatné stopové prvky boli stanovené metódou AES-ICP (atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou). Amónne ióny boli stanovené spektrofotometrickou metódou so salicylanom amónnym, fosforečnany boli stanovené spektrofotometrickou metódou s molybdénanom amónnym. Chloridy, dusičnany a sírany boli stanovené iónovou chromatografiou. Stanovenia metódou AAS boli robené na prístroji AAS-Spectr AA 220 fy Varian. Stanovenia metódou AES-ICP na prístroji VISTA-MPX fy Varian. V dvoch vzorkách, v štólni Pavol a v potoku pod štólňou Zubau a haldami (PER-H-4) boli stanovené aj špeciácie As a Sb.

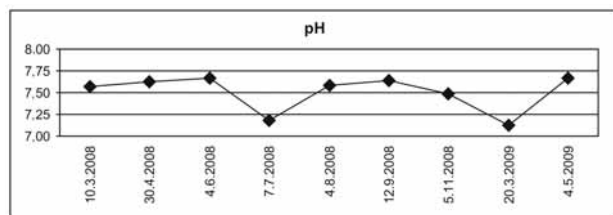
Arzén a antimón sú stopové prvky, ktoré sú kvôli ich nepriaznivému vplyvu na ľudský organizmus v legislatíve limitované. Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 296/2005 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd, uvádza odporúčanú hodnotu pre arzén 0,03 mg.l<sup>-1</sup>, ale obsah antimónu pre tento druh vody nie je limitovaný. Najvyššia medzná hodnota pre Sb 0,005 mg.l<sup>-1</sup> je stanovená len od roku 1998 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. Arzén je v pitnej vode limitovaný obsahom 0,01 mg.l<sup>-1</sup>.

### 4. VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Antimón a arzén a ich formy výskytu vo vodách na lokalite Pernek

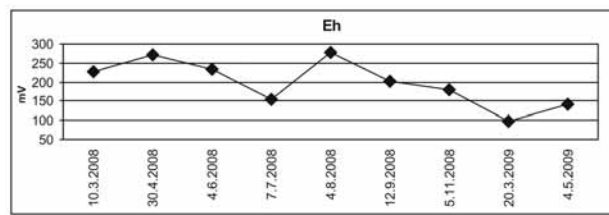
Oxidačno-redukčný potenciál Eh a hodnota pH sú najdôležitejšími faktormi, ktoré ovplyvňujú formy výskytu antimónu a arzénu vo vodách. Obidva parametre je nutné merať priamo v teréne a súčasne. Hodnotu Eh nameranú prístrojom je potrebné prepočítať na štandardnú vodíkovú elektródu. V termodynamických výpočtoch a stabilitných grafoch sa zvykne hodnota Eh nahrádzať hodnotou pe, pričom pre 25 °C platí vzťah Eh = 0,059-pe (Appelo & Postma, 1994).

V oblasti ložiska Pernek nebola zistená acidifikácia povrchových vôd. Hodnoty pH sa v povrchových vodách pohybovali



Obr. 3. Zmeny pH v Kostolnom potoku (PER-H-11).

Fig. 3. Changes of pH values in Kostolný potok brook (PER-H-11).



Obr. 4. Zmeny Eh (mV) v Kostolnom potoku (PER-H-11).

Fig. 4. Changes of Eh (mV) in Kostolný potok brook (PER-H-11).

prevažne od 6,39 (PER-H-6) do 8,20 (PER-H-13). Nižšie hodnoty sú typické pre jarne obdobia topenia snehu. V banskej vode reprezentovanej výtokom zo zavalenej štólne Pavol (PER-H-5) hodnota pH dosahovala hodnoty od 5,87 do 6,36, čo boli najnižšie namerané hodnoty v celej oblasti. Oxidačno-redukčný potenciál (Eh) v povrchových vodách dosahoval hodnoty od 23 do 477 mV. Hodnoty pH a Eh vody v Kostolnom potoku nevykazujú výrazné zmeny (Obr. 3 a 4). Zmeny Eh, pH a ich priebeh môže súvisieť s kolísaním prietokov na povrchovom toku, so zrážkovou činnosťou a tiež s tvorbou okrov a výraznou kontamináciou pôd a riečnych sedimentov.

Z čiastkového pe-pH stabilného diagramu pre rozpustné formy arzénu je zrejmé, že pri stredných až vysokých hodnotách pe je arzén stabilný vo forme päťmocných oxyaniónov (Obr. 5). Pri nízkych hodnotách pH (< 6,9) dominuje  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  a pri vyššom pH sa stáva dominantnou formou  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Pri nízkych hodnotách pe prevláda trojmocná forma arzénu, pri pH < 9,2 prevláda forma  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  (Brookins, 1988).

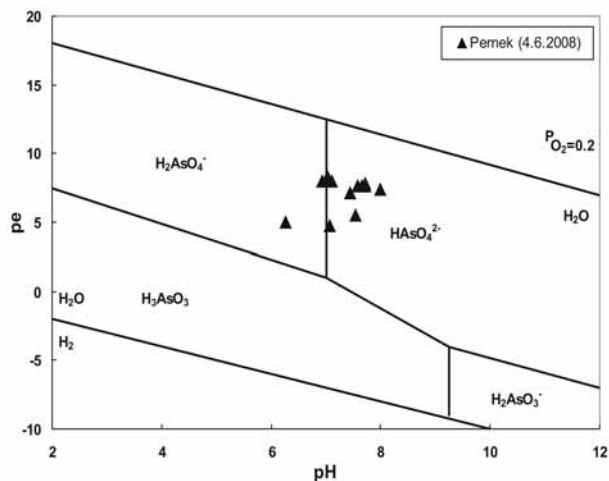
V pe-pH stabilnom diagramu pre rozpustné formy As (Obr. 5) sú vynesené hodnoty pe a pH z chemických analýz zo 4.6.2008. Podľa diagramu sa arzén vo vodách vyskytuje iba vo forme As(V), čo potvrdili aj výsledky z analytických stanovení

špeciácií As vo výtoku zo štólne Pavol a potoku pod štôlnou Zubau a haldami. U väčšiny z nich prevláda forma  $\text{HAsO}_4^{2-}$ .

V Eh-pH diagrame (Obr. 6) sú uvedené dominantné formy Sb vo vodnom prostredí. Pri oxidačných podmienkach je hydrolytická forma  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  dominantnou formou Sb(V) v širokom rozpätí hodnôt pH (pri hodnotách vyšších ako 2,5) a Eh (od oxidačných až po slabo redukčné podmienky). V mierne redukčných podmienkach prevláda trojmocný Sb(III), pričom pri pH nižšom ako 2 je vo forme  $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ , pri pH od 2 do 12 dominuje forma  $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$  a pri hodnotách vyšších ako 12 forma  $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ . Na obr. 6 sú uvedené hodnoty z chemických analýz zo 4.6.2008, ktoré rovnako ako pri arzéne dokazujú prítomnosť iba päťmocného antimónu vo forme  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  na sledovanej lokalite.

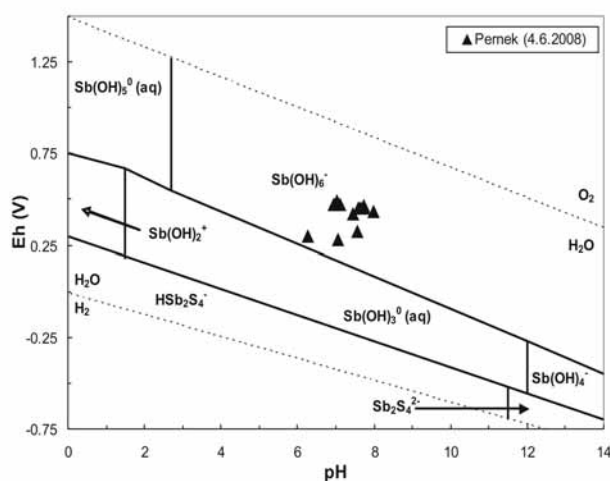
#### Kontaminácia povrchových a podzemných vôd

Hlavnými mineralizačnými procesmi, ktoré sa podieľajú na chemickom zložení vôd sú hydrolytický rozklad silikátov a oxidácia sulfidov. Celková mineralizácia vody (M) sa pohybuje od 349,74 do 856,02  $\text{mg.l}^{-1}$ , pričom najvyššiu mineralizáciu má voda zo štólne Pavol. Najčastejšie sa vyskytujúci chemický typ vody na



Obr. 5. Čiastkový pe-pH stabilný diagram pre rozpustné formy arzénu, jún 2008 (Appelo &amp; Postma, 1994).

Fig. 5. Partial pe-pH stability diagram of arsenic dissolved species, Jun 2008 (Appelo &amp; Postma, 1994).

Obr. 6. Eh-pH diagram pre dominantné formy Sb vo vodnom prostredí pri 25 °C a koncentrácii rozpusteného Sb 2,9.10-10  $\text{mg.l}^{-1}$  (upravené podľa Krupka & Serne, 2002).Fig. 6. Eh-pH Diagram Showing Dominant Aqueous Species of Antimony at 25 °C and a concentration of 2.90.10-10  $\text{mg.l}^{-1}$  total dissolved antimony (adapted according to Krupka & Serne, 2002).

Tab. 1. Chemický typ vody na lokalite Pernek (Katedra hydrogeológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, 4.6.2008).

Tab. 1. Chemical type of water in the locality Pernek (Department of Hydrogeology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, 4.6.2008).

Dok. bod	Miesto odberu	Druh vody	Chemický typ vody (> 20 c.z.%)	M (mg.l <sup>-1</sup> )
PER-H-1	potok, nad haldami	povrchová voda	Ca-Mg-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub>	349,74
PER-H-4	potok, pod haldou a štôľňou Zubau	povrchová voda	Ca-Mg-SO <sub>4</sub>	537,35
PER-H-5	zavalená štôľňa Pavol	podzemná voda	Ca-Mg-SO <sub>4</sub>	856,02
PER-H-8	potok, pod haldami a štôľňou	povrchová voda	Ca-Mg-SO <sub>4</sub>	745,86
PER-H-9	potok, nad sútokom s Kostolným potokom	povrchová voda	Ca-Mg-SO <sub>4</sub>	640,70
PER-H-11	Kostolný potok, pod sútokom s pravostranným prítokom	povrchová voda	Ca-Mg-SO <sub>4</sub>	554,60
PER-H-12	Kostolný potok, nad obcou	povrchová voda	Ca-Mg-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub>	493,20
PER-H-13	Kostolný potok, pod obcou, pri poľnohospodárskom družstve	povrchová voda	Ca-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	450,97

lokalite Pernek je Ca-Mg-SO<sub>4</sub>, ale bol zistený aj chemický typ vody Ca-Mg-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> a Ca-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> (Tab. 1).

Na mineralizácii vôd sa výrazne podieľajú sírany, ktoré dosahujú najvyššiu hodnotu vo výtoku zo štôľne Pavol (488 mg.l<sup>-1</sup>). Z kationov sú dominantné vápnik a horčík, koncentrácie ostatných iónov sú relatívne nízke (Tab. 2).

Za miesto s pozadovými koncentraciami môžeme považovať povrchový tok nad haldami (PER-H-1), o čom svedčí nízka mineralizácia vody a nízke obsahy síranov, Fe, As, Sb, Ni a Zn. Najväčším zdrojom kontaminácie je výtok zo štôľne Pavol, čo je dané nielen vysokými obsahmi jednotlivých zložiek vo vode, ale aj vysokou výdatnosťou štôľne (4 až 6 l.s<sup>-1</sup>). Okrem vysokej koncentrácie síranov, banská voda obsahuje vysoké obsahy železa (6,94 mg.l<sup>-1</sup>), mangánu (0,66 mg.l<sup>-1</sup>), ako aj vysoké obsahy amónnych iónov (1,36 mg.l<sup>-1</sup>). Zaujímavé sú vysoké obsahy niklu a zinku, výrazne vyššie ako obsahy arzénu a antimónu. Maximálna koncentrácia Sb (31 mg.l<sup>-1</sup>) bola zistená v pravostrannom prítoku Kostolného potoka pod zavalenou štôľňou Zubau (Tab. 3), ktorej výtok nie je evidentný.

V smere po toku dochádza k riedeniu znečistenia a tak v poslednom sledovanom profile Kostolného potoka pri poľnohospodárskom družstve sú obsahy stopových prvkov a síranov výrazne nižšie.

Odporúčané hodnoty (OH) pre povrchové vody stanovené Nariadením vlády Slovenskej republiky č. 296/2005 Z.z., sú vo viacerých vzorkách prekročené. Odporúčaná hodnota pre sírany (250 mg.l<sup>-1</sup>) bola prekročená až v 5 vzorkách. Taktiež boli zaznamenané zvýšené koncentrácie Ni, pri ktorých bola odporúčaná hodnota prekročená 4-násobne. Vo výtoku zo štôľne Pavol bola prekročená odporúčaná hodnota pre Fe, Mn a Zn.

Obsahy arzénu v povrchových vodách nie sú vysoké, pohybujú sa od <1 do 5 µg.l<sup>-1</sup>, pričom neprekračujú odporúčanú hodnotu pre povrchovú vodu (30 µg.l<sup>-1</sup>). Na lokalite boli zaznamenané zvýšené obsahy antimónu, ktoré kolíšu v intervale od 1 do 31

µg.l<sup>-1</sup>. Ostatné stopové prvky sa vyskytujú vo vodách v koncentráciách pod detekčným limitom stanovenia.

Najviac prekročených odporúčaných hodnôt bolo zaznamenaných v chemickej analýze z výtoku zo štôľne Pavol, kde boli zistené maximálne hodnoty síranov (488 mg.l<sup>-1</sup>), Fe (6,94 mg.l<sup>-1</sup>), Mn (0,655 mg.l<sup>-1</sup>), Zn (161 µg.l<sup>-1</sup>), ale aj Ni (189 µg.l<sup>-1</sup>). Na základe týchto zistení je možné konštatovať, že najväčším zdrojom kontaminácie na lokalite Pernek je výtok zo zavalenej štôľne Pavol (PER-H-5). Za miesto s pozadovými hodnotami prvkov v tomto území je možné považovať hornú časť pravostranného prítoku Kostolného potoka nad haldami, v ktorom sú hodnoty arzénu, antimónu a iných prvkov nízke.

Povrchové toky na lokalite Pernek predstavujú transportné médium, prostredníctvom ktorého sa znečistenie spôsobované Sb, As a inými prvkami šíri do okolitého prostredia. Veľká časť z týchto prvkov sa akumuluje v pôde a riečnych sedimentoch. Výrazným prejavom vplyvu banskej činnosti je aj vznik Fe-okrov pozdĺž toku v oblasti pod haldami, ktoré sú schopné na seba viazať prvky ako As, Sb a iné.

Na základe vlastných terénnych meraní v priebehu 2 rokov je možné zhodnotiť sezónne zmeny kvantitatívnych a kvalitatívnych vlastností vôd na sledovanej lokalite. Výraznejšie výkyvy fyzikálnych parametrov neboli preukázané, napríklad vo vode zo štôľne sa hodnoty pH pohybovali od 5,87 do 6,36, hodnoty EC od 86,1 do 187,3 mS.m<sup>-1</sup>.

## 6. ZÁVER

Kontaminácia prírodného prostredia, hlavne prírodných vôd, antimónom a arzénom sa stala nezanedbateľným environmentálnym a hospodárskym problémom vo viacerých častiach sveta. Dlhodobé používanie vôd na ľudskú spotrebu aj s malými koncentraciami môže mať nepriaznivý vplyv na ľudský organizmus.

Tab. 2. Chemické zloženie povrchovej vody (Katedra hydrogeológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, 4.6.2008).  
 Tab. 2. Chemical composition of surface water (Department of Hydrogeology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, 4.6.2008).

	T <sub>vody</sub>	pH	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	(°C)		(mg.l <sup>-1</sup> )							
PER-H-1	16,1	7,72	4,36	0,64	29,0	5,76	73,77	2,42	62,7	14,80
PER-H-4	8,5	6,93	4,08	0,82	72,6	25,1	49,19	2,75	<b>259</b>	9,91
PER-H-5*	9,8	6,26	5,12	0,61	120	42,4	64,55	2,83	<b>488</b>	10,60
PER-H-8	10,9	7,06	4,73	0,50	103	36,0	52,23	2,98	<b>434</b>	9,28
PER-H-9	12,5	7,45	4,79	0,67	97,6	33,3	49,18	3,72	<b>377</b>	5,50
PER-H-11	13,9	7,66	4,60	0,73	76,7	23,6	67,61	3,07	<b>261</b>	9,82
PER-H-12	15,9	7,72	5,02	0,83	66,5	18,7	89,08	2,93	204	8,56
PER-H-13	17,7	7,99	8,96	2,78	63,6	10,1	159,80	12,3	89,5	8,61
OH	< 26	6 – 8,5			200	100	-	200	250	1,13

Vysvetlivky: \* banská voda (výtok zo zavalenej štólne);  
 OH – odporúčaná hodnota podľa Nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z.z.  
 259 – prekročená odporúčaná hodnota pre daný parameter

Legend: \* mining water (outflow from mine adit); OH – recommended value according to Regulation of Slovak Republic government no. 296/2005;  
 259 – recommended value exceeded for specific parameter.

Tab. 3. Stopové prvky v povrchovej vode (Katedra hydrogeológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, 4.6.2008).  
 Tab. 3. Trace elements in surface water (Department of Hydrogeology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava 4.6.2008).

	Fe	Mn	Al	As	Sb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
	(mg.l <sup>-1</sup> )						(µg.l <sup>-1</sup> )					
PER-H-1	0,094	0,025	< 20	1	1	< 0,3	2	< 2	< 0,1	< 2	< 5	6
PER-H-4	0,247	0,048	< 20	1	31	< 0,3	< 2	2	< 0,1	<b>54</b>	< 5	22
PER-H-5*	<b>6,940</b>	<b>0,655</b>	< 20	5	14	1,3	< 2	< 2	< 0,1	<b>189</b>	< 5	<b>161</b>
PER-H-8	0,673	<b>0,310</b>	< 20	1	15	< 0,3	< 2	< 2	< 0,1	<b>109</b>	< 5	64
PER-H-9	0,105	0,028	< 20	< 1	15	< 0,3	< 2	< 2	< 0,1	<b>39</b>	< 5	18
PER-H-11	0,095	0,011	< 20	1	11	< 0,3	< 2	< 2	< 0,1	17	< 5	11
PER-H-12	0,124	0,016	< 20	1	9	< 0,3	< 2	< 2	< 0,1	5	< 5	7
PER-H-13	0,043	0,009	< 20	2	3	< 0,3	< 2	< 2	< 0,1	< 2	< 5	3
OH	2	0,3	200	30	-	5	20	100	0,2	20	20	100

Vysvetlivky: \* banská voda (výtok zo zavalenej štólne);  
 OH – odporúčaná hodnota podľa Nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z.z.  
 54 – prekročená odporúčaná hodnota pre daný parameter

Legend: \* mining water (outflow from mine adit); OH – recommended value according to Regulation of Slovak Republic government no. 296/2005;  
 54 – recommended value exceeded for specific parameter.

Na Slovensku patrí medzi najväčší zdroj znečistenia prostredia arzénom a antimónom antropogénna činnosť. Ložisko Pernek patrilo medzi významné antimónové ložiská Slovenska, kde po skončení ťažby zostali staré banské zátáže vo forme hald a štólní. Ich nepriaznivý vplyv na prostredie sa prejavuje najmä zmenou chemického zloženia prírodných vôd a zvýšenými obsahmi niektorých kovov a iných stopových prvkov a aj hlavných iónov nielen vo vodách, ale aj v pôdach a riečnych sedimentoch.

V povrchovej a banskej vode boli zistené zvýšené obsahy síranov, železa, mangánu, antimónu, niklu a zinku. Najväčším prínosom znečistenia do povrchových tokov je výtok zo zavalenej štólne Pavol, kde boli zaznamenané vysoké obsahy Fe (6,94 mg.l<sup>-1</sup>), Zn (161 µg.l<sup>-1</sup>), Ni (189 µg.l<sup>-1</sup>), ale taktiež maximálna koncentrácia síranov (488 mg.l<sup>-1</sup>). Koncentrácia Sb bola 14 µg.l<sup>-1</sup> a As 5 µg.l<sup>-1</sup>. Za miesto s požadovými koncentraciami je možné považovať hornú časť pravostranného prítoku Kostolného potoka nad haldami, v ktorom sú hodnoty arzenu, antimónu a iných prvkov nízke. Povrchový tok v oblasti pod haldami vykazuje už zvýšené koncentrácie antimónu, s maximálnou zistenou koncentraciou 31 µg.l<sup>-1</sup>. Významným činiteľom sú na monitorovanej lokalite aj Fe-okre, ktoré sa tvoria pozdĺž povrchového toku pod starými banskými zátážami. V smere pozdĺž Kostolného potoka dochádza k riedeniu znečistenia a nad obcou Pernek je voda v Kostolnom potoku relatívne čistá. Avšak kontamináciu vody je nutné dať do vzťahu aj s kontamináciou riečnych sedimentov a pôd, ktorá je výrazná (Chovan et al., 2009).

Obsahy arzenu v povrchových vodách neboli vysoké, pohybovali sa v intervale od < 1 do 5 µg.l<sup>-1</sup>. Koncentrácie antimónu kolísali od 1 do 31 µg.l<sup>-1</sup>. Na základe analytických stanovení a stabilitných diagramov je zrejmé, že arzén sa rovnako ako antimóm nachádza v prírodných vodách na lokalite Pernek len v päťmocnej forme, ktorá je menej toxická ako trojmocná forma (Pitter, 1999).

Na základe štúdia dostupných informácií o chemickom zložení vôd na sledovanej lokalite a tiež vlastných odberov povrchových vôd a banskej vody bola zistená kontaminácia vôd na sledovanej lokalite, ktorú možno dokázať aj porovnaním hodnôt z chemických analýz s platnou legislatívou.

**Podakovanie:** Táto práca vznikla s podporou projektu APVV č. 0268-06 a grantu VEGA č. 1/0785/08 financovaných MŠ SR.

## Literatúra

Appelo C. A. J. & Postma D., 1994: Geochemistry groundwater and pollution. A. A. Balkema, Rotterdam, 649 s.

Brookins D. G., 1988: Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, 176 p.

Filella M., Belzile N. & Chen Y. W., 2002: Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 57, 125-176.

Flaková R., Hudáček M. & Ženišová Z., 2003: Vplyv banských vôd z ložiskovej oblasti Pezinok na kvalitu povrchových vôd. *Podzemná voda*, 9, 2, 28-33.

Flaková R., Ženišová Z., Drozdová Z. & Milovská S., 2005: Distribúcia arzenu 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: Špecifická stanovenia arzenu v banských vodách. In: Hucko P. (Ed.): *Hydrochémia 2006*, VÚVH, Bratislava, 251-257.

Hanzel V., Vrana K. & Čimborová S., 1993: Podzemné vody západných svahov Devínskych a Pezinských Karpát, Čiastková záverečná správa projektu: Hydrogeologický výskum vybraných regiónov Slovenska. GÚDŠ, Bratislava.

Hudáček M., Flaková R., Ženišová Z. & Drozdová Z., 2004: Vplyv banskej činnosti na kvalitu podzemných a povrchových vôd v okolí Pezinka. In: Ides D. (Ed.): *Hydrogeochémia '04*, VIII. ročník, VŠB-TU Ostrava, 17-20.

Chovan M., Rojkovič I., András P. & Hanas P., 1992: Ore mineralization of the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians, Slovakia), *Geologica Carpathica*, 43, 5, 275-286.

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 s.r.o., Bratislava, 177-182.

Jašová I., 2007: Distribúcia arzenu v podzemných a povrchových vodách v okolí ložiska Pezinok. Diplomová práca, Manuskript, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, 113 s.

Jašová I., Ženišová Z. & Flaková R., 2007: Distribúcia arzenu a antimónu v okolí ložiska Pezinok. In: Flaková R. & Ženišová Z. (Eds.): *Hydrogeochémia '07*. SAH, Bratislava, 157-164.

Krčmář D., Ženišová Z. & Flaková R., 2007: Hydraulický model a transport znečistenia v okolí ložiska Pezinok. *Podzemná voda*, 13, 1, 29-43.

Krupka K. M. & Serne R. J., 2002: Geochemical factors affecting the behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in vadose sediments. Technical Reports, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, USA, 95 s.

Mackových D. & Šoltýsová H., 2003: Optimalizácia metodiky stanovenia Sb a As využitím sekvenčnej extrakcie metódou AAS technikou generácie hydridov. *Chemické Listy*, 97, 8, 613-614.

Malík P., Hanzel V. & Vrana K., 1999: Hydrogeologická a hydrogeochemická mapa Pezinských Karpát v mierke 1:50 000 – textové vysvetlivky. Čiastková záverečná správa. MŽP SR, Bratislava, 179 s.

Mašlár E., Daniel J., Mašlárová I., Hrbatý J. & Miháľ F., 2001: Zhodnotenie nepriaznivých účinkov starej banskej zátáže na životné prostredie v oblasti Malých Karpát. Uranpres, Spišská Nová Ves, 312 s.

Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 296/2005 Z.z. z 21. júna 2005, 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. z 10. mája 2006, ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu.

Pitter P., 1999: *Hydrogeochemie*. Vydavateľstvi VŠCHT, Praha, 568 s.

Rozložník L., Havelka J., Čech F. & Zorkovský V., 1987: Ložiská nerastných surovín a ich vyhľadávanie. ALFA – Bratislava, SNTL – Praha, 696 s.

Smedley P. L. & Kinniburgh D. G., 2002: A review of source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.

Sracek O., Bhattacharya P., Jacks G., Gustafsson J.P. & Brömssen von M., 2004: Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry*, 19, 2, 169-180.

Ženišová Z., Flaková R., Krčmář D. & Hudáček M., 2005: Arsenic contamination of groundwater in mining zone Pezinok – Malé Karpaty Mts. In: Kowalczyk A. & Rubin H. (Eds.): *Hydrogeologia obszarów zurbanizowanych*, Prace Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego, Sosnowiec, 181-188.

**Summary:** A natural presence but also anthropogenic activity are the sources of arsenic and antimony in the environment. Higher amounts of these elements cause the contamination of atmosphere, surface and groundwater, soils and stream sediments, which makes a serious environmental problem in several countries.

Anthropogenic activity, especially mining activity is the main source of As, Sb contamination in Slovakia. The highest concentrations of these pollutants are concentrated to the ore bearing areas (Slovenské rudohorie, Nízke Tatry and Malé Karpaty Mts.) which belonged to the main source of Sb in Europe (Rozložník et al., 1987).

Many mine tailings and mine adits have left abandoned when the mining activity had stopped (Fig. 1). The changes in chemical composition and elevated concentrations of some elements in water, soils and stream sediments are the results of their negative influence on environment. There are 13 documentary points to be monitoring on the Pernek locality (Fig. 2). The antimony shows an elevated concentration ranging from 1 to 31  $\mu\text{g.l}^{-1}$  together with elevated concentrations of Ni, Zn, Fe and sulphates. On the other hand the concentration of arsenic in the surface water is lower, ranging from < 1 to 5  $\mu\text{g.l}^{-1}$ .

The stream situated above mine tailings is considered to be a reference stream with background values of the studied elements concentrations. This consideration is confirmed by a relatively low concentration of Fe, As, Sb, Ni and Zn. The highest amount of As, Ni, Zn, Fe, Mn and sulphates was detected in the mine adit outflow (Pavol).