

Experimentálne odstraňovanie antimónu z banských vôd (opustené Sb ložisko Poproč, východné Slovensko)

Tomáš Klimko¹, Silvie Heviánková¹, Peter Šottník², Ľubomír Jurkovič³,
Eva Lacková¹ & Jaroslav Vozár⁴

¹VŠB - Technická Univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika; tomas.klimko@vsb.cz

²Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15, Bratislava, Slovensko; sottonik@fns.uniba.sk

³Katedra geochemie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15, Bratislava, Slovensko

⁴EL spol. s r. o., Radlinského 17/A, 052 01 Spišská Nová Ves, Slovensko

AGEOS Experimental removal of antimony from mine waters (abandoned Sb deposit Poproč, eastern Slovakia)

Abstract: In the process of experimental testing of antimony elimination from mine water that was sampled at the abandoned Sb deposit at the Eastern Slovakia, three remediation techniques in the form of column experiments were used: removal of Sb by activated carbon; GEH sorbent (granulated Fe(OH)₃ with content of β-FeOOH and H₂O) and the ion exchange resin process with the use of single strongly acidic catex Amberlite IR-120 (Na⁺ cycle) and a combination of catex and weakly basic annex Purolite A-100 (OH⁻ cycle). Poproč village, which is located near the abandoned Sb deposit, is currently suffering from a lack of a permanent source of drinking water. However, if the decontaminated mine water was adequately treated it could serve as an alternative source of drinking water at the Poproč locality. Sample of tested mine water contained 120 µg.l⁻¹ of Sb that represents 24 times more than is the limit for Sb concentration (5 µg.l⁻¹) in drinking water as determined by SR Government Regulation No. 496/2010 Coll. Activated carbon in the process of Sb elimination from the tested mine water showed the lowest effectiveness (20%). Using of the single catex resulted in the 41 % efficiency and using of combination of the catex and annex resulted in 98 % efficiency in the process of Sb removal from the tested mine water. The GEH sorbent showed also high ability (efficiency 98 %) of Sb elimination. Treated mine water (after use of GEH sorbent) was hygienically stabilised with the use of disinfection reagent in the form of 0.3 % ClO₂ solution and the water analysis were performed in the range corresponding to the drinking water analysis. From the obtained experimental results it can be concluded that the present mine water after adequate treatment can be potentially suitable and serve as a source of drinking water at studied locality.

Key words: experimental testing, mine water, Sb, removal, drinking water, Poproč

1. ÚVOD

Všeobecne platí, že kvantitatívne zastúpenie banských vôd (BV) je v porovnaní so všetkými vedľajšími alebo odpadovými produktmi ťažby a spracovania nerastných surovín najväčšie. Banské vody často obsahujú vysoké koncentrácie kovových prvkov ako sú Fe, Al, Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Co a Cr. Môžu obsahovať aj zvýšené koncentrácie ďalších prvkov, ako sú As, Sb, Mo, U a F. Taktiež hodnota pH banských vôd môže byť extrémne nízka. V prípade prieniku banských vôd do vodných tokov, jazier a morí dochádza k významnému znehodnoteniu kvality vody a života v nej (Nordstrom, 2011). Práve zvýšené koncentrácie kovov a polutantov spolu s nízkymi hodnotami pH banských vôd predstavujú hrozbu ich negatívneho dopadu na životné prostredie.

Banské vody vytekajúce z opustených štôlní, hald a odkalísk opusteného Sb ložiska Poproč na východnom Slovensku sa vyznačujú vysokými koncentraciami As a Sb (Flaková et al., 2009; Hiller et al., 2012). Z hľadiska chemických vlastností a toxicity je antimón veľmi podobný arzénu (World Health

Organization, 1996; Fillela et al., 2002). Má schopnosť viazať sa na rastliny a môže byť fyto toxický (Foy et al., 1978) a z hľadiska vplyvu na ľudské zdravie sa prejavujú jeho karcinogénne účinky (Uexküll et al., 2005). Existuje veľké množstvo technologických postupov používaných pri odstraňovaní As z kontaminovaných vôd ako napríklad precipitácia, koagulácia, iónová výmena a adsorpcia s použitím rôznych materiálov (DeMarco et al., 2003), avšak na druhej strane o možnostiach eliminácie Sb z banských vôd je známych pomerne málo informácií.

V predloženom článku sa zaoberáme možnosťami odstraňovania Sb z banskej vody adsorpčnými procesmi s použitím aktívneho uhlia, iónomeničov pracujúcich na báze syntetických živíc a komerčného sorbentu GEH. Cieľom štúdie bolo overenie funkčnosti jednotlivých testovaných materiálov, pričom doba trvania experimentov bola prispôbená danému cieľu. Na lokalite Poproč pretrvávajú akútny nedostatok pitnej vody a využitie banskej vody ako potenciálneho zdroja pitnej vody je možnou alternatívou pre riešenie daného problému. Preto sme sa v práci zamerali na sledovanie koncentrácie Sb v jednotlivých

výstupných roztokoch z dynamických kolónových experimentov s ohľadom na limitné koncentrácie v pitnej vode, ktoré stanovuje nariadenie vlády Slovenskej republiky číslo 496/2010 Z.z.

Prvé informácie o možnostiach adsorpcie kovových iónov na **aktívne uhlie** (AU) boli prezentované v prácach Watanabe & Ogawa (1929) a neskôr Huang (1978). Problematikou odstraňovania ťažkých kovov z vôd s použitím AU sa zaoberalo veľké množstvo autorov (napr.: Koshima & Onishi, 1986; Marzal et al., 1996; Toles et al., 1997; Mohan & Chander, 2001). Aktívne uhlie sa ako adsorbent ďalej využíva napríklad na elimináciu Sb a As z elektrolytických Cu roztokov (Navarro & Alguacil, 2002). **Iónová výmena** je často využívaná na odstraňovanie ťažkých kovov z odpadových vôd z dôvodu jej vysokej účinnosti, efektívnosti a rýchleho priebehu (Kang et al., 2004). Podobne účinne je možné túto metódu aplikovať pri remediácii banských vôd. Pri procese úpravy prírodných a antropogénnych vôd sa ako iónomeneče používajú aj prírodné, ale vo väčšej miere syntetické materiály, ktoré sa prejavujú vyššou účinnosťou pri odstraňovaní ťažkých kovov (Alyüz & Veli, 2009). Pri úprave vôd sa najčastejšie používajú ionexy, t.j. meniče iónov, ktoré majú charakter organických polymérnych látok a vyrábajú sa na báze kopolymérov styrénu, kyseliny akrylovej, kyseliny metakrylovej a polyetylamínov (Jelínek, 2009). Pri eliminácii ťažkých kovov a polutantov z prírodných roztokov sa najčastejšie používajú silne kyslé katexy so sulfónovou skupinou ($-SO_3H$) a slabo kyslé katexy s karboxylovou skupinou ($-COOH$) (Fu & Wang, 2011). Účinnosť iónovýmienných membrán je ovplyvnená hodnotou pH upravovaného roztoku, teplotou, počiatočnou koncentráciou kovov (a iných prvkov) a napríklad tiež dobou kontaktu roztoku s ionexom (Gode & Pehlivan, 2006). Okrem iónomenečov na báze syntetických živíc je možné na odstraňovanie nežiaducich prvkov z roztokov použiť prírodné materiály ako sú zeolity a iné silikátové minerály (Chmielewská, 2003; Hiller & Tóth, 2010). Zeolity sa v procese eliminácie ťažkých kovov z roztoku vyznačujú dobrou schopnosťou výmeny katiónov pri rozdielnych experimentálnych podmienkach (Motsi et al., 2009). V súčasnosti sa pri odstraňovaní kontaminantov z vôd a roztokov často aplikujú inovatívne bioremediačné postupy zamerané na procesy biosorpcie prvkov s využitím biomasy a špecifických mikroorganizmov (napr. Gadd, 2000; Čerňanský et al., 2007; Vojtková et al., 2012)

V posledných rokoch je pri odstraňovaní ťažkých kovov a polutantov z roztokov rôzneho pôvodu všeobecne rozšírený trend aplikovania prírodných materiálov, ako aj odpadov z priemyslu, ktoré môžu v niektorých prípadoch predstavovať cenovo dostupné sorbenty (Bailey et al., 1999; Heviánková et al., 2014^{a,b}). Stále viac sú využívané sorbenty na báze hydroxidov a oxihydroxidov železa, o čom svedčí veľké množstvo vo svete realizovaných štúdií (napr.: Chen & Li, 2010; Fan et al., 2005). Ako veľmi účinný sorbent Sb a As sa prejavil komerčne dostupný **granulovaný hydroxid železitý (GEH)**, ktorý sa vyznačuje veľkosťou merného povrchu $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ čo je výrazne viac ako pri tiež komerčne využívanom goethite (Kosmulski et al., 2004). Technológia čistenia roztokov použitím sorbentu GEH je založená na absorpcii kontaminantov na granulovaný hydroxid železitý v kolóne, ktorou preteká testovaná voda. Progresívnosť tejto metódy spočíva najmä vo vysokej sorpčnej kapacite sorbentu

GEH, ktorý je schopný upraviť 50–100 tisíc násobok objemu náplne v závislosti na konkrétnych podmienkach.

Z dôvodu možnosti budúceho využitia banskej vody z lokality Poproč ako potenciálneho zdroja vody na pitné účely boli na vybranej vzorke upravenej banskej vody testované dezinfekčné účinky ClO_2 . Oxid chloričitý je oxidačné činidlo, ktoré je často využívané pri dezinfekcii pitnej vody a k hygienickej stabilizácii vody v úpravniach pitnej vody (napr.: Junli et al., 1997; Korn et al., 2002; Schmidt, 2004). Hygienická stabilizácia vody použitím ClO_2 je vysoko účinný spôsob eliminácie mikrobiologickej kontaminácie v pitnej vode (Besner et al., 2002; Williams & Braun-Howland, 2003), môže sa ale prejavovať zvýšením koncentrácie chloridov a chloritanov (Sorlini et al., 2014), ktoré nepriaznivo pôsobia na ľudské zdravie (World Health Organization, 2011). Preto je potrebné presné stanovenie účinnej a zároveň z hľadiska ľudského zdravia bezpečnej dávky ClO_2 .

2. ZÁKLADNÁ CHARAKTERISTIKA ANTIMÓNOVÉHO LOŽISKA POPROČ

Opustené Sb ložisko Poproč je situované v JV časti Spišsko-gemerského rudohoria, presnejšie v Petrovej doline SV a S od obce Poproč (Obr. 1). Ťažba Sb rudy tu začala pravdepodobne už v 17. storočí a definitívne bola ukončená v roku 1965. V okolí Popročského granitového telesa sa vyskytujú Sb indície a žily, ktorých pozícia nesúvisí s ostatnými antimonitovými pruhmi geologickej jednotky gemerika (Grecula et al., 1995). Antimónové výskyty na ložisku Poproč boli predmetom intenzívneho kutania a ťažby najmä v 19. storočí a začiatkom 20. storočia. Na študovanom území je známych 7 žíl a indícií Sb zrudnenia. Žily sa viažu na strmo sklonené až zvislé zlomové štruktúry smeru V–Z, ktoré sú konformné s bridličnatosťou. Všetky žily ležia v ultramylonite alebo tektonickom íle. Šošovky kremeňa s antimonitom sú miestami hrubé až 20 m priemerne však iba okolo 1,5–2 m. Najvýznamnejším žilným pásmom popročskej oblasti je žilné pásmo Anna-Agneška (Grecula et al., 1995). Ruda obsahovala 1,85 % Sb, 12,6 % Fe, 0,12 % Cu, 0,01 % Zn, 0,19 % As a 0,4 % Pb s obsahom 3–6 $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ Au v koncentrácii (Rozložník, 1980). Ruda bola spracovaná flotáciou a odpad (flotačné kaly a piesky) bol deponovaný na tri odkaliská v Petrovej doline nad obcou Poproč.

Územie ložiska Poproč odvodňuje potok Olšava, ktorý je lavostranným prítokom rieky Bodva. V blízkosti ložiska bolo pozorované znečistenie povrchových vôd, pôd a riečnych sedimentov povodia toku Olšava (Kaličiková et al., 1996; Hiller et al., 2012). Hlavným zdrojom kontaminácie toku Olšava (koncentrácia Sb $520\text{--}650 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) sú banské vody vytekajúce z opustených štôlní, z hald a odkalísk (Jurkovič et al., 2010). Celková mineralizácia BV je veľmi variabilná s hodnotami v rozsahu $64\text{--}2384 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ so zvýšenými koncentraciami As, Sb, Fe, Mn a Ni (Méryová et al., 2005). Na znečistení povrchových vôd na Sb ložisku Poproč sa najviac podieľajú výtoky zo štôlne Agnes (Obr. 1) s koncentraciou Sb $380 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ a As $2400 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (Ženišová et al., 2009) Podobne významným zdrojom znečistenia sú tiež výtoky z odkalísk s koncentraciou Sb $400 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ a As $1950 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (Ženišová et al., 2009). V obci Poproč v doline pod odkaliskami sa zistila kontaminácia

podzemných vôd v domových studniach, pričom koncentrácia Sb ($8\text{--}23\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) prekračovala najvyššiu medznú hodnotu $5\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ stanovenú nariadením vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z. z. (Jurkovič et al., 2010). Keďže táto časť obce nemá iný zdroj pitnej vody ako domové studne, predstavuje táto kontaminácia značné riziko pre občanov. V údolí pod odkaliskami bola rovnako preukázaná kontaminácia povrchovej vody, pričom jej kvalita nevyhovovala všeobecným požiadavkám pre kvalitu povrchovej vody podľa nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z. z., vzhľadom na vysoké koncentrácie As, Co, Mn, Fe, Ni, Zn a síranov (Ženišová et al., 2009). Napriek významnému zriedovaciemu efektu vody Olšavy, ktorý výrazne redukuje znečistenie, v povrchovej vode v mieste pod baňou Rúfus pod obcou Poproč bola zistená zvýšená koncentrácia As ($27\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) a Sb ($440\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) (Jurkovič et al., 2010).

3. METODIKA PRÁCE

3. 1. Odber vzoriek

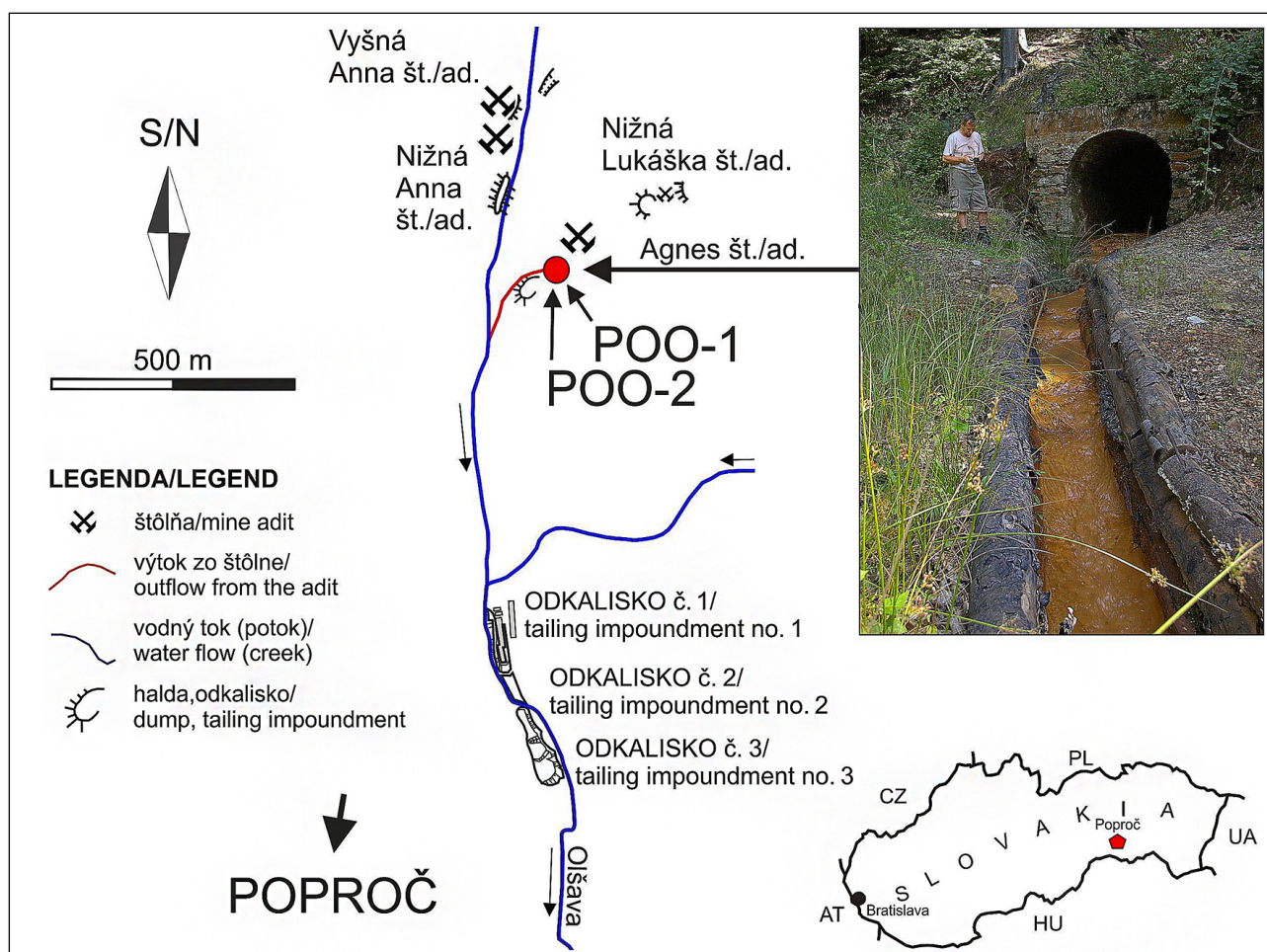
Vzorky banskej vody boli odobrané v septembri 2013 na výtoku z ústia štólne Agnes (jedna vzorka POO-1, objem 50 l)

a na odtoku zo sedimentačnej nádrže (jedna vzorka POO-2, objem 50 l) umiestnenej pod ústím štólne Agnes na opustenom antimónovom ložisku Poproč na východe Slovenska (Obr. 1). Sedimentačná nádrž je napájaná banskou vodou vytekajúcou z ústia štólne Agnes a bola na lokalitu Poproč inštalovaná v rámci projektu APVV-0344-11.

Meranie základných fyzikálnych a chemických parametrov (pH, merná elektrolytická vodivosť (EC), teplota) bolo realizované priamo na mieste odberu s použitím prístroja HACH-HQ30D flexi pH EC meter. Vzorky boli do laboratória prepravené v plastových PVC kanistroch (50 l) za stabilných teplotných podmienok ($20\ ^\circ\text{C}$). V teréne in situ a po realizácii experimentov bola meraná hodnota zákalu BV pomocou prenosného prístroja Turbidimetre HACH 2100Q.

3. 2. Chemická analýza vzoriek banských vôd

Celkové chemické zloženie vzoriek banskej vody odobranej na výtoku zo štólne Agnes (POO-1) bolo stanovené v nasledujúcom rozsahu: Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Mn, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn a Cu (AES-ICP). Antimón a arzén boli stanovené metódou AAS na prístroji AAS-Spectra A 220 firmy Varian. Koncentrácia Hg v banskej vode odobranej na výtoku zo štólne Agnes (POO-1)



Obr. 1. Situačná mapa Sb ložiska Poproč s vyznačenými miestami odberu vzoriek banskej vody (POO-1 a POO-2) (september 2013).

Fig. 1. Situation map of the Poproč Sb deposit with sampling sites of the mine water samples (POO-1 and POO-2) indicated (September 2013).

bola stanovená metódou AAS-AMA. Vo vzorkách vody odobraných na odtoku zo sedimentačnej nádrže (POO-2) a vo vzorkách upravenej banskej vody (POO-2a–d) boli stanovené nasledovné ukazovatele: Mg, Mn, Ni, Cd, Co, Cu, Ca, Cr, Zn, Fe a Pb použitím metódy AAS (Varian AA 280FS); Al použitím metódy AES-ICP (SPECTRO VISION EOP); As a Sb boli stanovené metódou elektrotermickej AAS; Hg metódou AAS (analyzátor AMA 254). Koncentrácia síranov vo všetkých študovaných vzorkách BV bola stanovená spektrofotometricky pri vlnovej dĺžke 450 nm pomocou prístroja UV-VIS spektrofotometer (HACH 2000/DR) s použitím činidla SulphaVer 4; celkový fosfor bol stanovený spektrofotometricky podľa metodiky STN EN ISO 6878. Všetky analýzy chemického zloženia banských vôd a výstupných roztokov z experimentov boli realizované v akreditovanom laboratóriu Aqualia infraestructuras inženýring, s.r.o. Ostrava (CZ).

3. 3. Kolónové experimenty – odstraňovanie Sb zo vzoriek banských vôd

Vzorky banskej vody odobrané na odtoku zo sedimentačnej nádrže (POO-2) boli testované v laboratórnych podmienkach na VŠB-TU Ostrava s použitím troch odlišných technologických postupov. Jednotlivé technológie boli testované vždy s rovnakou vzorkou banskej vody.

V prvom zvolenom postupe bola testovaná vzorka BV (objem 10 l) privádzaná na kolónu naplnenú aktívnym uhlím (objem náplne 300 ml). V druhom zvolenom postupe bola vzorka BV privádzaná na kolónu naplnenú iónomeničom na báze syntetických živíc pracujúcim v Na⁺ cykle – Amberlite IR 120 (objem náplne 200 ml). Na aktiváciu ionexu bola kolóna preliata 5 % roztokom NaCl (500 ml) a následne prelievaná demineralizovanou vodou do doby ustálenia hodnoty elektrolytickej konduktivity (EC) výstupného roztoku. V treťom zvolenom postupe bola vzorka BV (POO-2) privádzaná na systém kolón tvorený silne kyslým Na⁺ katexom (Amberlite IR 120–200 ml – prvá kolóna) a slabobázickým OH⁻ anexom Purolite A-100 (objem náplne 200 ml – druhá kolóna). Ako posledný bol testovaný sorbent GEH – zrnitý (granulovaný) hydroxid železitý s obsahom 52–57 % p_{FeOOH} a 43–48 % H₂O. Kolóna bola naplnená 500 ml sorbentu. V priebehu testovania jednotlivých technologických postupov bola vo vzorkách upravenej BV (POO-2a–d) stanovovaná hodnota pH, hodnota elektrolytickej konduktivity a koncentrácia sledovaných prioritných kontaminantov Sb a As (elektrotermická AAS). Rovnako bol v niektorých prípadoch stanovený obsah Fe, Mn, Ca a Mg (AAS). V rámci jednotlivých experimentov bolo realizovaných 10 meraní, vždy po každom preliatom litri upravovanej BV.

3. 4. Mikrobiologická kontaminácia a hygienická stabilizácia upravenej banskej vody

Vzorky banskej vody odobrané na odtoku zo sedimentačnej nádrže a vzorky upravenej banskej vody boli z hľadiska biologickej a mikrobiologickej kontaminácie analyzované v akreditovaných laboratóriách Aqualia infraestructuras inženýring, s.r.o. Ostrava použitím metódy STN EN ISO 9308-1 (*Escherichia coli* a kolidiformné baktérie) a STN EN ISO 6222 (počet bakteriálnych kolónií pri 36 a 22 °C).

Vzorky banskej vody upravenej použitím sorbentu GEH boli v konečnej fáze pokusov hygienicky stabilizované pridaním dávky 0,2 ml·l⁻¹ 0,3 % roztoku ClO₂. Na prípravu 0,3 % roztoku ClO₂ bolo použité dvojzložkové činidlo TwinOxide[®] (reakčná zložka A – NaClO₂ a reakčná zložka B – NaHSO₄). Dávka ClO₂ odporúčaná výrobcom na dezinfekciu vody pre vodárenské účely je 0,035 ml·l⁻¹ (0,3 % roztok ClO₂). Použitá dávka ClO₂ (0,2 ml·l⁻¹) predstavovala približne 5-násobok odporúčanej dávky. Táto dávka bola zvolená s ohľadom na fakt, že banská voda nie je typický zdroj pitnej vody a súčasne pri tejto dávke nedochádza k prekročeniu limitnej koncentrácie chloritanov, chloridov a voľného chlóru v testovanej vode.

4. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vzorka banskej vody odobraná z ústia štólne Agnes na lokalite Poproč (POO-1) sa vyznačovala hodnotou pH v neutrálnej oblasti (pH 6,9), hodnotou elektrickej konduktivity 44,5 mS·m⁻¹ a hodnotou zákalu 3 ZF. Vo vzorke banskej vody odobranej na odtoku zo sedimentačnej nádrže (POO-2) bola stanovovaná hodnota pH 7,3, hodnota el. konduktivity 46,5 mS·m⁻¹ a hodnota zákalu 1,2 ZF.

Vzorka BV odobraná z ústia štólne Agnes (POO-1) obsahovala zvýšené koncentrácie Fe (25,4 mg·l⁻¹), ktoré v dôsledku precipitácie v podmienkach neutrálnej až alkalického pH vypadáva z roztoku v podobe Fe oxidov, hydroxidov a oxihydroxidov (Blowes et al., 2003; Jambor, 2003). Práve precipitácia sekundárnych železitých minerálnych fáz v oxidických podmienkach je hlavnou príčinou nízkeho obsahu Fe vo vode odobranej zo sedimentačnej nádrže (POO-2, tab. 1).

Antimón, ale predovšetkým arzén sa prejavujú vysokou afinitou k Fe oxihydroxidom, ktoré sú v prostredí rudných ložísk najčastejšie reprezentované goethitom α-FeO(OH) a ferrihydritom Fe₂O₃·0,5H₂O (Schwertmann & Murad, 1990; Bigham et al., 1994; Lalinská-Voleková et al., 2012). Daná skutočnosť je potvrdená výrazným znížením koncentrácie sledovaných prvkov (Sb a As) vo vzorke BV odobranej na odtoku zo sedimentačnej nádrže (POO-2, tab. 1) v porovnaní s koncentraciami týchto prvkov vo vzorke BV odobranej na výtok z ústia štólne Agnes (POO-1, tab. 1). Vysokú efektivitu sorpcie Sb a As na Fe oxihydroxidy takisto potvrdzuje extrémne vysoký obsah daných prvkov (>10 000 mg·kg⁻¹ Sb a > 56 900 mg·kg⁻¹ As) v množstve okrových precipitátov hojne sa vyskytujúcich v ústí štólne Agnes a v koryte odvodňovacieho kanála (Obr. 1). Tieto minerálne fázy sú na lokalite Poproč dominantne tvorené ferrihydritom, ktorý v procese starnutia prechádza do stabilnejšej formy goethitu (Lalinská et al., 2009).

Koncentrácia Sb a As v banskej vode vytekajúcej zo štólne Agnes na Sb ložisku Poproč sa v priebehu času pomerne významne mení. Napríklad v roku 2010 bola v BV pri prietoku 6,9 l·s⁻¹ stanovovaná koncentrácia 380 µg·l⁻¹ Sb a koncentrácia 2400 µg·l⁻¹ As (Jurkovič et al., 2010). Z výsledkov chemickej analýzy vzoriek banskej vody POO-1 a POO-2 vyplýva, že v banskej vode odtekajúcej zo sedimentačnej nádrže došlo k významnému zníženiu koncentrácie Fe, Mn, Sb a As. Ostatné parametre BV sú porovnateľné v prípade oboch analyzovaných vzoriek (Tab. 1). Zadržanie BV v oxidických podmienkach sedimentačnej nádrže

Tab. 1. Fyzikálne a chemické parametre vzorky banskej vody odobranej na Sb ložisku Poproč a limity pre pitnú vodu stanovené nariadením vlády SR č. 496/2010 Z. z. POO-1 – vzorka BV odobraná na výtok z ústia štólne Agnes; POO-2 – BV odobraná na odtoku zo sedimentačnej nádrže na Sb ložisku Poproč. EC – elektrolytická konduktivita.

Tab. 1. Physical and chemical parameters of the MW sample collected at the Poproč Sb deposit and limits for drinking water as determined by SR Government Regulation No. 496/2010 Coll. (SK). EC – electrolytical conductivity. POO-1 – MW sample collected at the outflow of the Agnes adit exit; POO-2 – MW collected at the outflow of the sedimentation tank at the Poproč Sb deposit.

parameter	POO-1	POO-2	limit	jednotky/ units
pH	6,9	7,3	6,5–9,5	
EC	44,5	46,5	125	mS.m ⁻¹
zákal/turbidity	0,7	0,6	5	ZF
CHSKMn	0,6	0,6	3	mg.l ⁻¹
Na ⁺	5,9	9,5	200	mg.l ⁻¹
K ⁺	< 1	< 1		mg.l ⁻¹
Mg ²⁺	27,6	29,4	10–30	mg.l ⁻¹
Ca ²⁺	37,5	36,8	> 30	mg.l ⁻¹
H ₂ SiO ₃	19,7	19,8		mg.l ⁻¹
Fe	25,4	< 0,1	0,2	mg.l ⁻¹
Mn	1	0,14	0,05	mg.l ⁻¹
Li	0,01	0,01		mg.l ⁻¹
Al	0,04	0,04	0,2	mg.l ⁻¹
As	440	9,3	10	µg.l ⁻¹
Cd	< 0,002	< 0,002	0,005	mg.l ⁻¹
Co	< 0,002	< 0,002		mg.l ⁻¹
Cr	< 0,002	< 0,002	0,05	mg.l ⁻¹
Hg	< 0,0001	< 0,0001	0,001	mg.l ⁻¹
Sb	240	120	5	µg.l ⁻¹
Ni	< 0,01	< 0,01	0,02	mg.l ⁻¹
Pb	< 0,01	< 0,01	0,01	mg.l ⁻¹
Zn	0,4	0,4	3	mg.l ⁻¹
Cu	< 0,005	< 0,005	2	mg.l ⁻¹
F ⁻	0,3	0,2	1,5	mg.l ⁻¹
Cl ⁻	2,3	2,3	250	mg.l ⁻¹
NO ²⁻	0,08	0,07	0,5	mg.l ⁻¹
NO ³⁻	0,7	0,8	50	mg.l ⁻¹
SO ₄ ²⁻	151,1	154,1	250	mg.l ⁻¹
HCO ³⁻	103,7	102,4		mg.l ⁻¹
CO ₃ ²⁻	< 2	< 2		mg.l ⁻¹
CO ₂	11,7	12,1		mg.l ⁻¹
PO ⁴⁻	0,15	0,14		mg.l ⁻¹

¹ Limit – limit pre pitnú vodu stanovený nariadením vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z. z.

¹ Limit – limit for drinking water as determined by SR Government Regulation No. 496/2010 Coll.

malo za následok predovšetkým zrážanie iónov Fe a vznik železi-
tého kalu so schopnosťou absorpcie ďalších rozpustených kovov
a polutantov. To sa prejavilo ako vysoko účinná metóda prvotnej
úpravy daného typu BV, pričom je možné pozorovať zníženie
koncentrácie As pod limitnú hodnotu pre pitnú vodu stanovenú
nariadením vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z.z. (Tab. 1).

Prakticky všetky stanovené parametre vzorky banskej vody
odobranej na odtoku zo sedimentačnej nádrže splňovali požado-
vané limity. Táto skutočnosť neplatila iba v prípade koncentrácie
Sb a Mn, kedy boli limity pre pitnú vodu prekročené (Tab. 1).

4. 1. Kolónové experimenty

Testovaná vzorka banskej vody POO-2 obsahovala podlimitné
koncentrácie Fe a As a nadlimitné koncentrácie Sb a Mn v zmysle
nariadenia vlády Slovenskej republiky číslo 496/2010 Z.z.
(Tab. 1). Hlavným cieľom experimentálneho testovania jednot-
livých technologických postupov bolo zníženie koncentrácie Sb
v banskej vode, ktorá prekračovala stanovené limity pre pitnú
vodu 24 krát. Koncentrácia Mn v banskej vode bola v porovnaní
s koncentráciou Sb podstatne nižšia (Tab. 1), pričom v prípade
Mn bol limit pre pitnú vodu prekročený 2,8 krát.

4. 1. 1. Aktívne uhlie

Aktívne uhlie (AU) bolo testované ako sorbent Sb (As) pre-
dovšetkým z dôvodu jeho nízkej ceny a jednoduchej aplikácie.
Vlastnosti ako veľký reakčný povrch (500–1500 m².g⁻¹), dobre
vyvinuté systémy mikropórov a široké spektrum funkčných
skupín na povrchu častíc aktívneho uhlia, z neho robia efektívny
sorbent veľkého množstva organických a anorganických polu-
tantov (Rivera-Utrilla et al., 2011). Aktívne uhlie sa osvedčilo
napríklad pri eliminácii Fe, Mn, Ca a Zn z banskej vody (Mo-
han & Chander, 2001). Problematika odstraňovania Sb (As)
z banskej vody s použitím aktívneho uhlia je však vo svete stále
pomerné málo preskúmaná. Testovaním možnosti využitia AU
ako sorbentu Sb a As z Cu elektrolytických roztokov sa zaoberali
napr. Navarro & Alguacil (2002). V ich prípade sa AU prejavilo
vysokou účinnosťou pri eliminácii Sb a As z roztoku.

Výsledky našich experimentov nepotvrdili významnú účin-
nosť AU pri eliminácii Sb, prípadne As z testovanej banskej vody
(Tab. 2). Koncentrácie sledovaných prvkov sa prakticky nemenili
v priebehu celého experimentu (Tab. 2). Prišlo iba k miernemu
zníženiu koncentrácie Sb z pôvodných 120 µg.l⁻¹ na priemerne
96 µg.l⁻¹, čo predstavuje 20 percentnú účinnosť odstraňovania.
Metóda sorpcie kontaminantov na AU sa prejavila ako účinná
v prípade eliminácie Mn, kedy konečné koncentrácie v jednotli-
vých dávkach (litroch) upravenej BV (0,04–0,05 mg.l⁻¹) splňovali
limit pre pitnú vodu (0,05 mg.l⁻¹) stanovený nariadením vlády
Slovenskej republiky č. 496/2010 Z.z.

4. 1. 2. Iónová výmena

Remediačné technológie a metódy založené na princípe iónovej
výmeny sa vo svete často používajú napríklad na odstraňovanie
Sb a As z elektrolytických Cu roztokov (Ando & Tsuchida, 1997;
McKevitt & Dreisinger, 2009). Vzorka banskej vody POO-2 bola
testovaná na kolóne naplnenej silne kyslým katexom Amberlite
IR 120. Daný spôsob úpravy sa však prejavil ako nedostatočne

účinný pri eliminácii Sb z testovanej BV (Tab. 3). Koncentrácia sledovaných prvkov (Sb a As) sa prakticky nemenila v priebehu celého experimentu, pričom účinnosť použitého ionexu bola v priemere 41% v prípade Sb a 25% v prípade As. V dôsledku použitia daného typu ionexu prišlo k uvoľneniu Na^+ do roztoku a naopak k výraznému zníženiu koncentrácie Ca, Mg a Mn v roztoku (Tab. 3).

V prípade eliminácie veľkého množstva rôznych kovov (Fe, Ce, Co, Pb, Cr) sa použité silne kyslé katexy (PYROLITE C 100, Amberlite IRN 77) prejavilo vysokou účinnosťou (Abo-Farha et al., 2009; Kang et al., 2004). Nízka účinnosť použitého katexu pri odstraňovaní Sb (As) z testovanej banskej vody je pravdepodobne spôsobená formou výskytu Sb (As) v testovanej vzorke BV. Je známe, že Sb a As tvoria v prírodných roztokoch oxoanióny typu SbO_3^- respektíve $\text{Sb}_2\text{O}_6^{2-}$ (Vink, 1996; Ashley et al., 2003) a AsO_4^{3-} (O'Neill, 1990; Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Naopak Fe, Pb, Cu a podobné prvky sa v banských vodách vyskytujú predovšetkým v podobe kationov, a preto je ich eliminácia možná s použitím samostatného katexu.

Tab. 2. Hodnota pH, elektrolytickej konduktivity (EC) a koncentrácie sledovaných prvkov v jednotlivých vzorkách (litroch) testovanej banskej vody po použití aktívneho uhlia (POO-2a).

Tab. 2. The value of pH, electrolytical conductivity (EC) and concentrations of observed elements in individual samples (litres) of the tested MW after the use of activated carbon (POO-2a).

liter	pH	EC	Mn	Fe	As	Sb
		$\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$			$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
1.	8,7	45,3	0,05	< 0,1	9,3	96,2
2.	8,7	45,2	0,05	< 0,1	9,3	96,2
3.	8,8	45,3	0,04	< 0,1	9,4	96,3
4.	8,8	45,6	0,04	< 0,1	9,4	96,3
5.	8,9	45,2	0,05	< 0,1	9,4	96,3
6.	8,9	44,8	0,05	< 0,1	9,4	96,2
7.	8,8	44,9	0,05	< 0,1	9,2	96,4
8.	8,9	44,6	0,04	< 0,1	9,2	96,2
9.	8,9	44,8	0,04	< 0,1	9,3	96,3
10.	8,9	44,9	0,05	< 0,1	9,3	95,9

Tab. 3. Hodnota pH, elektrolytickej konduktivity (EC) a koncentrácie sledovaných prvkov v jednotlivých vzorkách (litroch) testovanej banskej vody po použití samostatného katexu (POO-2b).

Tab. 3. The value of pH, electrolytical conductivity (EC) and concentrations of observed elements in individual samples (litres) of the tested MW after the use of individual catex (POO-2b).

liter	pH	EC	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Mn	Fe	As	Sb
		$\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$			$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$				$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
1.	7,6	51,2	88,2	3,2	1,7	< 0,025	< 0,1	7,1	69,6
2.	7,8	54,2	89,1	3,2	1,7	< 0,025	< 0,1	6,9	69,5
3.	7,9	55,1	88,9	3,1	1,6	< 0,025	< 0,1	7,2	69,7
4.	7,9	55,4	88,4	3,1	1,7	< 0,025	< 0,1	7,1	71,2
5.	8,1	55,8	88,6	3,2	1,6	< 0,025	< 0,1	6,9	71,4
6.	8,1	55,9	88,9	3,2	1,6	< 0,025	< 0,1	6,9	71,3
7.	8,1	56,2	89,2	3,2	1,7	< 0,025	< 0,1	6,8	69,8
8.	8,1	56,1	89,1	3,1	1,6	< 0,025	< 0,1	7,0	70,1
9.	8,0	55,2	89,2	3,2	1,7	< 0,025	< 0,1	7,1	70,6
10.	8,1	55,1	88,9	3,2	1,7	< 0,025	< 0,1	7,0	70,5

Z dôvodu predpokladaného výskytu Sb (As) v testovanej vzorke banskej vody v podobe predovšetkým aniónových komplexov, bola vzorka POO-2 testovaná aj systémom kolón tvoreným silne kyslým katexom a slabobázickým anexom. Koncentrácia Sb a As vo vzorke POO-2c bola po preliatí systémom kolón znížená pod hodnotu detekcie (2 respektíve $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) v prípade všetkých testovaných dávok (1.–10. liter) banskej vody (Tab. 4). V prípade Sb predstavuje táto hodnota eliminačnú účinnosť 98 % a v prípade As 73 %. Koncentrácie všetkých ostatných stanovených prvkov boli blízke hodnotám nameraným po úprave BV použitím samostatného katexu (Tab. 3 a 4). Zapojenie slabobázického anexu Purolite A-100 do systému kolón sa prejavilo vysokou účinnosťou pri odstraňovaní As, ale predovšetkým Sb z upravovanej BV.

4. 1. 3. Sorbent GEH

Odstraňovanie Sb a As s použitím sorbentov na báze Fe oxidov, hydroxidov a oxihydroxidov z vôd rôzneho pôvodu je veľmi účinný a mnohokrát preverený postup (Chen & Li, 2010; Fan et al., 2005; Kolbe et al., 2011). Kolektív autorov Barloková et al. (2007) testoval možnosti využitia sorbentu GEH na povrchovej vode pretekajúcej banskou oblasťou Dúbrava v Nízkych Tatrách (Slovensko) so stanoveným obsahom Sb $62,5\text{--}65,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Pri experimentoch použili kolónu naplnenú sorbentom GEH v objeme $565,4 \text{ cm}^3$. Koncentrácia Sb v testovanej vode stúpila nad limit $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ po čase 50,8 hodín. Za túto dobu pretieklo kolónou $0,728 \text{ m}^3$ vody, čo je 1288 násobok objemu použitého množstva sorbentu. Sorpčná kapacita materiálu bola úplne vyčerpaná po pretečení $2,4 \text{ m}^3$ vody kolónou.

V prípade nášho experimentu bola koncentrácia Sb znížená pod limitnú hodnotu pre pitnú vodu okamžite po preliatí prvého litra testovanej vody s účinnosťou 98 %. Koncentrácie Sb ($< 2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) a As ($< 2,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) boli pri všetkých realizovaných meraniach pod hranicou detekcie (Tab. 5). Rovnako koncentrácia Fe ($< 0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) vo vzorke upravenej BV bola pod hodnotou detekčného limitu v priebehu celého experimentu (Tab. 5). Daný technologický postup sa neprejavil ako účinný pri eliminácii Mn z banskej vody. Konečná koncentrácia $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Mn prekračovala limit pre pitnú vodu ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) stanovený nariadením vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z.z. (Tab. 1).

Použitie sorbentu GEH pri odstraňovaní Sb (As) z banskej vody sa prejavilo ako veľmi účinná a efektívna metóda.

Tab. 4. Hodnota pH, elektrolytickej konduktivity (EC) a koncentrácie sledovaných prvkov v jednotlivých vzorkách (litroch) testovanej banskej vody po použití katexu a anexu (POO-2c)

liter	pH	EC	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn	Fe	As	Sb
		mS.m ⁻¹							
1.	9,5	51,2	89,1	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
2.	9,5	47,1	88,9	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
3.	9,4	47,1	88,9	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
4.	9,5	47,8	88,8	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
5.	9,4	46,7	88,9	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
6.	9,4	46,7	88,7	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
7.	9,5	46,6	88,7	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
8.	9,5	46,5	88,9	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
9.	9,5	46,5	88,6	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2
10.	9,4	46,5	88,7	< 1,5	0,5	< 0,025	< 0,1	< 2,5	< 2

Tab. 4. The value of pH, electrolytical conductivity (EC) and concentrations of observed elements in individual samples (litres) of the tested MW after the use of catex and annex (POO-2c).

Tab. 5. Hodnota pH, elektrolytickej konduktivity (EC) a koncentrácie sledovaných prvkov v jednotlivých vzorkách (litroch) testovanej banskej vody po použití sorbentu GEH (POO-2d).

liter	pH	EC	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn	Fe	As	Sb
		mS.m ⁻¹							
1.	6,5	77,3	9,4	36,7	29,5	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
2.	6,6	62,1	9,3	36,8	29,4	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
3.	6,7	55,2	9,4	36,5	29,5	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
4.	6,7	51,2	9,4	36,6	29,4	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
5.	6,7	48,2	9,4	36,7	29,4	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
6.	6,7	46,3	9,3	36,8	29,5	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
7.	6,8	46,5	9,3	36,6	29,4	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
8.	6,8	46,1	9,3	36,6	29,4	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
9.	6,9	45,7	9,4	36,7	29,4	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2
10.	7,0	45,8	9,4	36,7	29,5	0,1	< 0,01	< 2,5	< 2

Tab. 5. The value of pH, electrolytical conductivity (EC) and concentrations of observed elements in individual samples (litres) of the tested MW after the use of GEH sorbent (POO-2d).

Predmetom našej práce nebolo stanovenie sorpčnej kapacity použitého množstva sorbentu (500 ml), ale overenie jeho funkčnosti v prípade úpravy testovaného typu banskej vody.

4. 2. Hygienická stabilizácia upravenej banskej vody

Vo vzorke banskej vody odobranej na odtoku zo sedimentačnej nádrže na ložisku Poproč (POO-2) boli stanovené nadlimitné koncentrácie počtu bakteriálnych kolónií (pri 22 a 36°C) v zmysle limitov pre pitnú vodu definovaných nariadením vlády SR č. 496/2010 Z.z. (Tab. 6). Použité technologické postupy nemali na charakter biologickej a mikrobiologickej kontaminácie testovanej vody žiadny vplyv.

Pre testovanie možnosti odstránenia mikrobiologického znečistenia bola použitá vzorka upravenej banskej vody po použití sorbentu GEH. Daná vzorka (POO-2d) obsahovala prijateľné koncentrácie Ca (36,7 mg.l⁻¹) a Mg (29,5 mg.l⁻¹) v zmysle kvality pitnej vody a koncentrácie všetkých sledovaných prvkov (Fe, As, Sb) s výnimkou Mn boli pod limitnými hodnotami pre pitnú vodu definovanými nariadením vlády SR č. 496/2010 Z.z. Hygienická stabilizácia bola dosiahnutá aplikovaním dávky 0,2 ml.l⁻¹ 0,3 % roztoku ClO₂. Oxid chloričitý je bežne používaný na dezinfekciu pitnej vody (Junli et al., 1997; Korn et al., 2002; Schmidt, 2004). V dôsledku nesprávneho dávkovania môže však prísť k zvýšeniu koncentrácie chloridov a chloritanov (Ufermann et al., 2011; Sorlini et al., 2014). Koncentrácie chloridov,

chloritanov a voľného chlóru v testovanej vzorke upravenej BV (POO-2d) spĺňali v prípade použitej dávky ClO₂ požiadavky kladené na kvalitu pitnej vody definovaných nariadením vlády SR č. 496/2010 Z.z. (Tab. 6).

Banská voda upravená použitím sorbentu GEH a aplikovaním dávky ClO₂ spĺňala požiadavky kladené na kvalitu pitnej vody v prípade koncentrácie všetkých sledovaných prvkov okrem Mn. Rovnako neboli prekročené limitné hodnoty koncentrácie bakteriálnych kolónií pri 22 a 36°C. Daná vzorka banskej vody sa vyznačovala optimálnou koncentráciou Ca a Mg vhodnou na pitné účely. V budúcnosti bude potrebné zamerať sa na možnosti testovania eliminácie Mn z daného typu banskej vody.

5. ZÁVER

Banská voda môže byť v niektorých prípadoch použitá ako alternatívny zdroj vody pitnej v závislosti na jej chemických a fyzikálnych vlastnostiach. V prípade vzorky BV z antimónového ložiska Poproč odobranej na odtoku zo sedimentačnej nádrže boli stanovené nadlimitné koncentrácie Sb (120 µg.l⁻¹) a Mn (140 µg.l⁻¹) v zmysle limitných koncentrácií v pitnej vode (5 µg.l⁻¹ Sb a 50 µg.l⁻¹ Mn) definovaných nariadením vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z.z. Koncentrácie ostatných stanovených prvkov a anorganických solí vrátane Ca, Na, Mg,

Tab. 6. Fyzikálne, chemické a mikrobiologické parametre vzorky banskej vody odobranej na odtoku zo sedimentační nádrže (POO-2) a vzorky banskej vody upravenej použitím sorbentu GEH (POO-2d) po aplikácii dávky 0,3 % roztoku ClO_2 , a porovnanie s limitnými hodnotami pre pitnú vodu. EC – elektrolytická konduktivita.

Tab. 6. Physical, chemical and microbiological parameters of mine water sample collected at the outflow of the sedimentation tank (POO-2) and mine water sample treated using GEH sorbent (POO-3d) after application of a dose of 0.3 % ClO_2 solution and comparison with limit values for drinking water. EC – electrolytical conductivity.

parameter	POO-2	POO-3d	¹ limit	jednotky
dávka ClO_2		0,2		ml.l^{-1}
farba	4,9	4,6	20	mgPt.l^{-1}
pH	7,3	6,8	6,5–9,5	
el. konduktivita	46,5	69	125	mS.m^{-1}
zákal	0,6	1,3	5	ZF
ChSK-Mn	0,6	2,7	3	mg.l^{-1}
voľný Cl		0,1	0,3	mg.l^{-1}
Ca	36,8	36,7	> 30	mg.l^{-1}
Mg	29,4	29,5	10–30	mg.l^{-1}
chloritany		0,1	0,2	mg.l^{-1}
chloridy	2,3	3,1	250	mg.l^{-1}
sírany	154,1	154,4	250	mg.l^{-1}
fluoridy	0,2	0,2	1,5	mg.l^{-1}
dusičnany	0,8	1,1	50	mg.l^{-1}
dusitany	0,07	< 0,01	0,5	mg.l^{-1}
amónne ióny		0,1	0,5	mg.l^{-1}
Fe	0,08	< 0,01	0,2	mg.l^{-1}
Mn	0,14	0,1	0,05	mg.l^{-1}
As	9,3	< 2,5	10	$\mu\text{g.l}^{-1}$
Sb	120	< 25	5	$\mu\text{g.l}^{-1}$
<i>Escherichia coli</i>	0	0	0	KTJ.100ml^{-1}
koliformné baktérie	0	0	0	KTJ.100ml^{-1}
<i>Clostridium pefringens</i>	0	0	0	KTJ.100ml^{-1}
počty kolónii pri 22 °C	> 300	16	200	KTJ.ml^{-1}
počty kolónii pri 36 °C	> 300	16	20	KTJ.ml^{-1}
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0	0	0	KTJ.250ml^{-1}

¹ Limit – limit pre pitnú vodu stanovený nariadením vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z. z.

¹ Limit – limit for drinking water as determined by SR Government Regulation No. 496/2010 Coll.

Fe a SO_4^{2-} boli nižšie ako limity pre pitnú vodu. Koncentrácie As s hodnotou $9,3 \mu\text{g.l}^{-1}$ sa blížila definovanému limitu pre pitnú vodu ($10 \mu\text{g.l}^{-1}$). Koncentrácia Mn ($140 \mu\text{g.l}^{-1}$) presahovala limit v porovnaní s koncentráciou Sb v testovanej BV len v nepatrnej miere.

Proces sedimentácie Fe kalu priamo na lokalite sa prejavil ako vysoko účinný pri eliminácii pôvodne zvýšenej koncentrácie Fe ($25,4 \text{mg.l}^{-1}$), Mn (1mg.l^{-1}), As ($440 \mu\text{g.l}^{-1}$) a Sb ($240 \mu\text{g.l}^{-1}$) zo vzorky BV vytekajúcej z ústia štôlne Agnes, ktorá bola privádzaná do sedimentační nádrže.

Testovaná vzorka banskej vody bola upravovaná použitím vybraných remediačných techník za účelom zníženia koncentrácie Sb s ohľadom na dosiahnutie podlimitnej koncentrácie stanovenej pre pitnú vodu. V prípade aktívneho uhlia ako prvého testovaného materiálu bola pozorovaná iba 20 % úspešnosť pri odstraňovaní Sb. Naopak, v prípade Mn bolo pozorované zníženie koncentrácie na úroveň limitnej hodnoty. Vyššou účinnosťou pri odstraňovaní Sb sa prejavilo použitie iónovýmienných membrán na báze syntetických živíc. Použitie samostatného silne kyslého katexu Amberlite IR 120 sa prejavilo 46 % účinnosťou pri odstraňovaní Sb. Podstatne vyššia účinnosť (98 %) bola dosiahnutá použitím kombinovaného systému kolón tvoreného silne kyslým katexom Amberlite IR 120 a slabobázickým anexam Purolite A-100. Iónová výmena sa prejavila ako účinná aj v prípade eliminácie Mn z banskej vody. Ako posledný bol testovaný granulovaný hydroxid železitý s obsahom $\beta\text{-FeOOH}$ a H_2O s komerčným názvom GEH, ktorý sa prejavil 98 % úspešnosťou eliminácie Sb z testovanej banskej vody. Na záver všetkých experimentov boli koncentrácie ostatných stanovených prvkov (napr. Fe a As) nižšie ako limity pre pitnú vodu. Táto skutočnosť neplatila len v prípade Mn po použití sorbentu GEH. Pri hygienickej stabilizácii banskej vody (po úprave sorbentom GEH) sa použitie 0,3 % roztoku ClO_2 (dávka $0,2 \text{ml.l}^{-1}$) prejavilo vysokou účinnosťou, pričom boli v upravenej BV zachované podlimitné koncentrácie chloridov, chloritanov a voľného chlóru.

Predmetom práce nebolo stanovenie sorpčnej kapacity použitých materiálov, ale overenie ich funkčnosti pri eliminácii Sb z banskej vody pričom za najvhodnejšie možno považovať použitie sorbentu GEH. Na rozdiel od iónomeničov nedochádzalo k zníženiu koncentrácií dôležitých prvkov pre pitnú vodu, ako sú Ca a Mg a proces bol realizovaný iba v jednej kolóne. Jedinou nevýhodou bolo nedostatočné odstránenie Mn z banskej vody. Upravená banská voda po hygienickej stabilizácii vo všetkých ďalších ukazovateľoch spĺňala požiadavky kladené na kvalitu pitnej vody v SR.

Podakovanie: Práce vznikla s podporou projektu Příležitost pro mladé výzkumníky, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/30.0016, podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky, projektu Ministerstva zemědělství č. QI 112A 132 – Výzkum opatření k zajištění zásobování pitnou vodou v období klimatických změn a s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0344-11 „Pilotná realizácia sanácie banských vôd na vybranom opustenom Sb ložisku“.

Literatúra

- Alyüz B. & Veli S., 2009: Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1–3, 482–488.
- Abo-Farha S.A., Abdel-Aal A.Y., Ashour, I.A. & Garamon S.E., 2009: Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1–3, 190–194.
- Ando K. & Tsuchida N., 1997: Recovering Bi and Sb from electrolyte in copper electrorefining. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 49, 12, 49–51.

- Ashley P.M., Craw D., Graham B.P. & Chappell D.A., 2003: Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, 77, 1, 1–14.
- Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M. & Adrian D.D., 1999: A review of potentially low-costs sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33, 11, 2469–2479.
- Barloková D., Ilavský J. & Munka K., 2007: Porovnanie sorpčných materiálov GEH a Bayoxide 33 pri odstraňovaní antimónu z vody. In: Voda Zlín 2007, Zlín, 187–192.
- Besner M.-C., Gauthier V., Servais P. & Camper A., 2002: Explaining the occurrence of coliforms in distribution systems. *Journal - American Water Works Association*, 94, 8, 95–109.
- Bigham J.M., Carlson L. & Murad E., 1994: Schwertmanite, a new oxyhydroxy-sulphate from Pyhasalmi, Finland, and others localities. *Mineralogical Magazine*, 58, 4, 641–648.
- Blowes D.W., Ptacek C.J. & Jurjovec J., 2003: Mill tailings: Hydrogeology and Geochemistry. In: Jambor J.L., Blowes D.W. & Ritchie A.I.M. (Eds.): Environmental Aspects of Mine Wastes. Mineral Association of Canada, Short Course 31, 95–116.
- Čerňanský S., Urik M., Ševc J., Littera P. & Hiller E., 2007: Biosorption of arsenic and cadmium from aqueous solutions. *African Journal of Biotechnology*, 6, 16, 1932–1934.
- DeMarco M.J., SenGupta A.K. & Greenleaf J.E., 2003: Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent. *Water Research*, 37, 1, 164–176.
- Fan M., Boonfueng T., Xu Y., Axe L. & Tyson T.A., 2005: Modeling Pb sorption to microporous amorphous oxides as discrete particles and coatings. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 1, 39–48.
- Fillela M., Belzile N. & Chen Y.W., 2002: Antimony in the environment: a review focused on natural waters. II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews*, 59, 1–4, 265–285.
- Flaková R., Ženišová Z., Jašová I. & Krčmář D., 2009: Kontaminácia vód arzénom a antimónom v okolí opusteného ložiska Poproč. *Podzemná voda*, 15, 2, 132–148.
- Foy C.D., Chaney R.L. & White M.C., 1978: The physiology of metal toxicity in plants. *Annual Review of Plant Physiology*, 29, 511–566.
- Fu F. & Wang Q., 2011: Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 3, 407–418.
- Gadd G.M., 2000: Bioremediation potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. *Current Opinion in Biotechnology*, 11, 3, 271–279.
- Gode F. & Pehlivan E., 2006: Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 2, 330–337.
- Grecula P., (Ed.) Abonyi A., Abonyiová M., Antaš J., Bartalský B., Bartalský J., Dianiška I., Drzik E., Ďuda R., Gargulák M., Gazdačko L., Hudáček J., Kobulský J., Lörincz 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, zväzok 1. Geokomplex, Bratislava, 834 p.
- Heviánková S., Bestová I. & Kyncl M., 2014^a: The application of wood ash as a reagent in acid mine drainage treatment. *Minerals Engineering*, 56, 109–111.
- Heviánková S., Špakovská B., Klimko T., Kyncl M., Bílská Z. & Kučerová L., 2014^b: Acid mine drainage treatment by ash from wooden chip combustion: study of mine water composition in dependence on the ash dose and duration of mutual interaction. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 9, 2, 159–170.
- Hiller E. & Tóth R., 2010: Sorpcia arzénu a antimónu na modifikované zeolity, aplikácia na vody znečistené banskou činnosťou. In: Halousková O. (Ed.): Inovatívni sanační technologie ve výzkumu a praxi III., Beroun, Vodní zdroje Ekomonitor, 145–147.
- Hiller E., Lalinská B., Chovan M., Jurkovič L., Klimko T., Jankulár M., Hovorič R., Šottník P., Flaková R., Ženišová Z. & Ondrejková I., 2012: Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry*, 27, 3, 598–614.
- Huang C.P., 1978: Chemical interactions between inorganics and activated carbon. In: Cheremisinoff P.N. & Ellerbusch F. (Eds.): Carbon Adsorption Handbook, 281–329.
- Chen Y.H. & Li F.A., 2010: Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano-photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 347, 2, 277–281.
- Chmielewska E., 2003: Adsorption of arsenate and chromate from waters on hydrophobized zeolitic media. *Turkish Journal of Chemistry*, 27, 5, 639–648.
- Jambor J.L., 2003: Mine-waste mineralogy and mineralogical perspectives of acid-base accounting. In: Jambor J.L., Blowes D.W. & Ritchie A.I.M. (Eds.): Environmental Aspects of Mine Wastes. Mineral Association of Canada, Short Course, 31, 117–145.
- Jelínek L., 2009: Desalinační a separační metody v úpravě vody. VŠCHT Praha, 1 vyd., 170 p.
- Junli H., Li W., Nanqi R., Ma F. & Li J., 1997: Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water. *Water Research*, 31, 3, 607–613.
- Jurkovič L., Šottník P., Flaková R., Jankulár M., Ženišová Z. & Vaculík M., 2010: Opustené Sb ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy. *Mineralia Slovaca*, 42, 1, 109–120.
- Kang S.Y., Lee J.U., Moon S.H. & Kim K.W., 2004: Competitive adsorption characteristics of Co²⁺, Ni²⁺ and Cr³⁺ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, 56, 2, 141–147.
- Kabata-Pendias A. & Pendias H., 1992: Trace elements in soils and plants. CRC Press, London, 2nd edition, 365 p.
- Kaličiková E., Pacindová N., Repčiak M., Seliga J. & Volko P., 1996: Poproč – haldy, skládky, odkaliská, VP – životné prostredie. Záverečná správa. Manuskript, Geologická služba Slovenskej Republiky, Bratislava, 76 p.
- Kolbe F., Weiss H., Morgenstern P., Wennrich R., Lorenz W., Schurk K., Stanjek H. & Daus B., 2011: Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite. *Journal of Colloid and Interface science*, 357, 2, 460–465.
- Koshima H. & Onishi H., 1986: Adsorption of metal ions on activated carbon from aqueous solutions at pH 1–13. *Talanta*, 33, 5, 391–395.
- Kosmulski M., Durand-Vidal S., Mączka E. & Rosenholm J.B., 2004: Morphology of synthetic goethite particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, 2, 261–269.
- Korn C., Andrews R.C. & Escobar M.D., 2002: Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment. *Water Research*, 36, 1, 330–342.
- Lalinská B., Piliarová L., Homolová K. & Milovská S., 2009: Mineralogy and chemistry of iron ochres precipitated from mine drainages at various abandoned Sb deposits (Slovakia). In: Hullebush E. & Conticelli S. (Eds.): International Symposium on Mineralogy, Environment and Health. Paris, Champus sur Marne, Université Peris-Est Marne-La-Vallée, 97–98.
- Lalinská-Voleková B., Majzlan J., Klimko T., Chovan M., Kučerová G., Michňová J., Hovorič R., Göttlicher J. & Steininger R., 2012: Mineralogy of weathering products of Fe-As-Sb mine wastes and soils at several Sb deposits in Slovakia. *Canadian Mineralogist*, 50, 2, 481–500.

- Marzal P., Seco A., Gabaldon C. & Ferrer J., 1996: Cadmium and zinc adsorption onto activated carbon: Influence of temperature, pH and metal/carbon ratio. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66, 3, 279–285.
- McKevitt B. & Dreisinger D., 2009: A comparison of various ion exchange resins for the removal of ferric ions from copper electrowinning electrolyte solutions Part II: Electrolytes containing antimony and bismuth. *Hydrometallurgy*, 98, 1–2, 122–127.
- Méryová E., Urbaník J. & Méry V., 2005: Hydrogeologická mapa južnej časti Spišsko-gemerského rudohoria. Záverečná správa. Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 145 p.
- Mohan D. & Chander S., 2001: Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, 2–3, 183–196.
- Motsi T., Rowson N.A. & Simmons M.J.H., 2009: Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 92, 1–2, 42–48.
- 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. 496/2010 Z.z., z 8. decembra 2010, ktorým sa mení a dopĺňa 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.
- Navarro P. & Alguacil F.J., 2002: Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon. *Hydrometallurgy*, 66, 1–3, 101–105.
- Nordstrom D.K., 2011: Mine waters: Acidic to Circumneutral. *Elements*, 7, 6, 393–398.
- O'Neill P., 1990: Arsenic. In: Alloway B.J., (Ed.): Heavy metals in soils. Blackie and Son Ltd., Glasgow and London, 83–100.
- Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Gómez-Serrano V., Álvarez P.M., Alvim-Ferraz M.C.M. & Dias J.M., 2011: Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 1–3, 1–23.
- Rozložník O., 1980: Problémy genézy a vyhľadávania antimonitových ložísk v oblasti Poproč a Zlaté Idky. In: Ilavský J. (Ed.): Antimónové rudy Československa. Bratislava, Geologický Ústav Dionýza Štúra, 141–146.
- Schmidt W., 2004: Using chlorine dioxide for drinking water disinfection by the application of the chlorine/chlorite process. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 32, 1, 48–60.
- Schwertmann U. & Murad E., 1990: The influence of Aluminium on iron oxides; XIV, Al-substituted magnetite synthesized at ambient temperatures. *Clays and Clay Minerals*, 38, 2, 196–202.
- Sorlini S., Gialdini F., Biasibetti M. & Collivignarelli C., 2014: Influence of drinking water treatment on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation. *Water Research*, 54, 1, 44–52.
- Toles C.A., Marshall W.E. & Johns M.M., 1997: Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds. *Carbon*, 35, 9, 1407–1414.
- Uexküll O., Skerfving S., Doyle R. & Braungart M., 2005: Antimony in brake pads-a carcinogenic component? *Journal of Cleaner Production*, 13, 1, 19–31.
- Ufermann P., Petersen H. & Exner M., 2011: Disinfection aboard cruise liners and naval units: Formation of disinfection by-products using chlorine dioxide in different qualities of drinking water. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 215, 1, 86–90.
- Vink B.W., 1996: Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical Geology*, 130, 1–2, 21–30.
- Vojtková H., Mašlaňová I., Sedláček I., Švandová P. & Janulková R., 2012: Removal of heavy metals from wastewater by a *Rhodococcus sp.* bacterial strain. In: Sabotinov N. (Ed.): 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2012, Albena, BG, vol. V, 685–691.
- Watanabe T. & Ogawa K., 1929: Activated carbon for purifying copper electrolytes. *Collected Lectures Chem. Inst. Kyoto*, 24, 10376.
- World Health Organization, 1996: Guidelines for Drinking Water Quality: Health Criteria and Other Supporting Information, vol. 2. World Health Organization, Geneva, 147–156.
- World Health Organization, 2011: Guidelines for Drinking Water Quality, fourth ed. 1. Potable water - standards. 2. Water - standards. 3. Water quality - standards. 4. Guidelines. I. World Health Organization, Geneva, 541p.
- Williams M.M. & Braun-Howland E.B., 2003: Growth of *Escherichia coli* in model distribution system biofilms exposed to hypochlorous acid or monochloramine. *Applied and Environmental Microbiology*, 69, 9, 5463–5471.
- 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.

Resumé: Three remediation techniques were used in experimental testing (column experiments) of possible Sb removal from mine water (MW) collected at the antimony deposit Poproč in Eastern Slovakia: adsorption on activated carbon, Sb removal using GEH sorbent (granulated Fe(OH)₃ containing β-FeOOH and H₂O), and the ion exchange process, while a strongly acidic catex, Amberlite IR 120 (Na⁺ cycle) was used alone, and a combination of the catex and a weakly basic annex, Purolite A-100 (OH⁻ cycle). The community of Poproč, found near the Sb deposit, currently feels the lack of a permanent source of drinking water, and it is precisely the mine water that could be used for drinking purposes after an adequate treatment.

Mine water flowing from abandoned adits, from below dumps and tailing impoundments at the Poproč Sb deposit is characterized by high concentrations of As and Sb (Flaková et al., 2009). In terms of chemical properties and toxicity, antimony is very similar to arsenic (World Health Organization, 1996; Fillela et al., 2002). It can bind to plants and is phytotoxic (Foy et al., 1978). In terms of its effect on human health, it is highly carcinogenic (Uexküll et al., 2005).

The tested mine water was collected at the outflow from the sedimentation tank and at the pH value of 7.3, contained 120 µg.l⁻¹ of Sb, thus exceeding 24 times the limit for drinking water (5 µg.l⁻¹) as determined by SR Government Regulation No. 496/2010 Coll. Concentrations of other determined elements and compounds including Ca, Na, Mg, Fe and SO₄²⁻ in tested mine water specimen (POO-2) were lower than limits for drinking water. Concentration of As having the value of 9.3 µg.l⁻¹ approached the determined limit for drinking water (10 µg.l⁻¹). Concentration of Mn (140 µg.l⁻¹) exceeded the determined limit only slightly compared to Sb concentration in the tested specimen.

The Fe sludge sedimentation process directly at the locality, implemented as part of the project APVV-0344-11, prove to be highly efficient for elimination of the originally elevated concentrations of Fe (25.4 mg.l⁻¹), Mn (1 mg.l⁻¹), As (440 µg.l⁻¹) and Sb (240 µg.l⁻¹) from mine water flowing out from the Agnes adit exit, i.e. MW taken from the sedimentation tank. The mine water sample collected at the outflow from the sedimentation tank at the Poproč deposit was treated using selected remediation

techniques in order to eliminate Sb concentrations with regard of achieving below-limit concentrations as determined for drinking water. There are many methods of removing As from contaminated water, such as precipitation, coagulation, ion exchange and adsorption using various sorption materials (DeMarco et al., 2003). On the other hand, quite little information is available about potential Sb elimination from water.

Only 20% efficacy of Sb removal from MW was observed for activated carbon (AC) as the first tested material. On the contrary, Mn concentration was reduced below the limit value. The problems of water treatment to remove heavy metals using AC have been addressed by many authors (Koshima and Onishi, 1986; Marzal et al., 1996; Toles et al., 1997; Mohan and Chander, 2001). Furthermore, activated carbon is used as a sorbent, for example, to eliminate Sb and As from electrolytic Cu solutions (Navarro and Alguacil, 2002).

Higher efficacy of Sb removal from tested MW was seen using ion exchange resin technique. The efficacy of Sb removal from MW using a column formed by the strongly acidic catex Amberlite IR 120 alone was 46%. Substantially higher efficacy (98%) was achieved using a combined column system formed by the strongly acidic catex Amberlite IR 120 and the weakly basic annex Purolite A-100. Ion exchange proves to be efficient also for Mn elimination from tested mine water. It is known that strongly acidic catexes with the sulfonic group ($-SO_3H$) and weakly acidic catexes with the carboxyl group ($-COOH$) are used most commonly to eliminate heavy metals and pollutants from natural solutions (Fu and Wang, 2011).

In recent years, the trend has generally spread of applying natural materials as well as waste materials from industries, which may provide sorbents of affordable prices in some cases, in removing heavy metals and pollutants from solutions of various origins (Bailey et al., 1999; Heviánková et al., 2014^{a,b}). Sorbents based on iron hydroxides and oxyhydroxides have been used ever more, witnessed by a large number of studies worldwide (for example: Chen and Li, 2010; Fan et al., 2005). The

commercially available granulated ferric oxyhydroxide (GEH) has been seen as a highly efficient Sb and As sorbent, which is characterized by the size of specific surface area of $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, thus a value much higher than in goethite, also commercially used (Kosmulski et al., 2004).

Granulated ferric sorbent GEH was tested as last, which manifested 98% efficacy of Sb removal from tested MW. At the end of all experiments, the concentrations of other determined elements (Ca, Na, Mg, Fe, Mn and As) were lower than limits for drinking water. This was not true only for Mn after the use of GEH sorbent.

As for hygiene assurance of the mine water (after treatment using GEH sorbent), the use of 0.3% ClO_2 solution (dose of $0.2 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}$) prove high efficacy, while below-limit concentrations of chlorides, chlorites and free chlorine were maintained in the tested MW. Disinfection using ClO_2 is a highly efficient method of eliminating microbiological contamination from drinking water (Besner et al., 2002; Williams and Braun-Howland, 2003).

The technology of ion exchange membranes based on synthetic resins (combination of the strongly acidic catex and of the weakly basic annex) and remediation using GEH sorbent prove to be highly efficient for Sb removal from the tested mine water.

The subject of our study was not to determine the sorption capacity of the used materials, but instead to verify their function for Sb elimination from mine water, while the use of GEH sorbent can be considered as most advantageous. Unlike ion exchangers, concentrations of elements important in terms of drinking water composition, such as Ca and Mg, were not decreased, and the process was implemented only in a single column. Insufficient removal of Mn from mine water was the only disadvantage. This can be addressed using a combination of GEH with an additional material in the column to ensure efficient manganese removal, which will be the subject of subsequent research. Upon hygiene assurance in terms of all other indicators, the mine water complied with requirements imposed on drinking water quality in the Slovak Republic.