

# Environmentálne aspekty transformácie nízko-sulfidického postflotačného kalu na antropogénnu pôdu (Smolník, Slovensko)

Kristína Mangová & Otilia Lintnerová

Department of Economic Geology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava; kristina.mangova@gmail.com, lintnerova@fns.uniba.sk

## AGEOS Environmental aspects of the low-sulphide post-flotation tailings transformation into anthropogenic soil (Smolník, Slovakia)

**Abstract:** An anthropogenic soil developed on the mine tailing impoundment in Smolník was studied to document a transformation of post flotation mud (tailings) to the soil. The tailing can be characterised as fine sand to silt grain size milled wall rock mineral matter composed by quartz, mica, chlorite, and siderite with low pyrite content. Surface of the tailing impoundment have been covered by a 10–15 cm thick layer of wood-waste material and forested by pine-plants. Two soil horizons A-topsoil (humus) and B-subsoil horizons have been recognised above the post flotation mud (tailings). Oxidation of pyrite and “acid” generation, leach and dissolution of the minerals and precipitation of iron oxy-hydroxides have been main processes beginning the tailings alteration. The processes were indicated by yellowish colours and raised homogeneity of the subsoil tailings. Variegated and relative high content of organic matter (TOC  $\approx$  3–15 wt. %), neutral to low acid pH (6.01–7.25), decreased amount of carbonates but a saturation with the bases (CEC: 20–80 mmol.100 g<sup>-1</sup>), especially with Ca<sup>2+</sup> characterised A horizon. Contents of 0.5 M HCl extractable fractions of Cu, Pb, Zn and As were locally higher as in the sub-soils, respective as in the tailings/substrate. There were favourable conditions to Fe oxide precipitation as indicated contents of oxalate extractable Fe oxide (Fe<sub>ox</sub> in range 1.3–6.1 wt. %) in the soil profile. Besides the iron oxide precipitation the remobilization of metals has been limited by other factors, mainly by organic matter accumulation and by humus formation which actively “aggregated” mineral particles in A horizon. Indicated mixed-layered vermiculite-chlorite or vermiculite-illite minerals formation also suggested a role of organic matter in the soil-pH decrease and primary phyllosilicates transformation. Soil-forming process was positively “accelerated” by fine-milled character and primary mineralogy (pyrite < 5 wt. %) of the tailings but also by horizontal morphology and favourable (wet and cold) climate, which have supported bio-production and organic matter accumulation. Nevertheless the ongoing migration of the potentially toxic elements from the waste/substrate into the soil horizons must be evaluated as long term risk factor of the following soil development and suggested anthropogenic pollution and environmental in-stability of the mine tailings impoundment in the area.

**Key words:** acidity, pyrite, metal pollution, iron oxy-hydroxides, organic matter, clay mineralogy

### 1. ÚVOD

Riziko tvorby kyslých bankých vôd (Acid Mine Drainage, AMD) patrí k najzávažnejším problémom, ktoré sa riešia v spojitosti s ťažbou sulfidických rúd a rekultiváciou územia po ich ťažbe (Jambor & Blowes, 1994; Lintnerová, 2002; Younger et al., 2002; Lintnerová et al., 2010). Riziko tvorby AMD bolo definované po uzatvorení Cu-pyritového ložiska Smolník (Jaško et al., 1996; Lintnerová, 1996; Šucha et al., 1996; Šottník & Šucha, 2001) a územie sa ďalej skúmalo z hľadiska dlhodobého vplyvu tvorby AMD na životné prostredie (Lintnerová et al., 2010). Odkalisko pri Smolníckej Hute, ako trvalé úložisko odpadu z úpravy rudy z ložiska Smolník, predstavuje významný zdroj kontaminácie povrchových vôd. Proces oxidácie pyritu po vysušení postflotačného kalu bol študovaný ako z hľadiska potenciálnej dlhobovej tvorby kontaminantov, ktoré sú transportované drenážnymi vodami z odkaliska, tak aj z hľadiska rekultivácie a vývoja antropogénnych pôd (Lintnerová et al., 2003, 2006, 2011). V dôsledku zvetrávania pyritu sa tvoria oxyhydroxidy Fe, ktoré počas vyzrážania z roztokov akumulujú

kovy a iné environmentálne rizikové prvky (Jambor & Blowes, 1994; Bigam et al., 1996; Lee et al., 2002). Oxyhydroxidy Fe sú základnou minerálnou zložkou pôd, a preto významne ovplyvňujú vlastnosti pôd (McCarthy et al., 2008; Anda et al., 2009; Wagai et al., 2009; Hiemstra et al., 2010; Wilson et al., 2013). V špecifických pôdach vyvinutých v bankých odpadoch sú oxyhydroxidy Fe tvorené vo väčšom množstve, a tak musia ešte výraznejšie ovplyvňovať jej vývoj, respektíve hrať významnejšiu úlohu pri transformácii substrátu na pôdu (Dubíková et al., 2002; Šucha et al., 2002; Lintnerová et al., 2007; Lindsay et al., 2009; Uzarowicz & Skiba, 2011; Lalinská-Voleková et al., 2012; Marzouk et al., 2013). Antropogénne pôdy bankých hald boli študované ako analógia vývoja kyslých sulfátových pôd na nízko metamorfovaných staro-paleozoických horninách s pyritom nachádzajúce sa v okolí dlhodobo ťaženého ložiska (Lintnerová et al., 2007, 2010, 2011). Pri transformácii odpadu na pôdu zohrávajú významnú úlohu aj ostatné minerálne fázy, osobitne ťavé minerály, ktoré spolu s organickou hmotou napomáhajú aj tvorbe pôdnej štruktúry (Dubíková et al., 2002; Wagai & Mayer, 2007; Hillel,

2008; Malamoud et al., 2009; Uzarowicz & Skiba, 2011; Čurlík & Jurkovič, 2012). Všetky uvedené fázy pôdy ovplyvňujú migráciu prvkov alebo obsah prvku v mobilizovateľnej forme, ktorá sa často využíva na charakterizáciu miery antropogénneho znečistenia územia (Tesier et al., 1979; Kubová, 2000; Sutherland 2002; Bacon & Davidson, 2008) V povrchovej vrstve odkaliska je mobilizácia prvkov rôzne ovplyvňovaná prítomnosťou a množstvom chemicky málo stabilných fáz, takých ako pyrit a iné sulfidy, ktoré vstupujú do oxidačno-redukčných, acidobázických a iných reakcií a tvoria nové minerálne fázy (Lintnerová et al., 2011). Priebeh reakcií je limitovaný vlastnosťami horninových minerálov a ostatných zložiek pôd, ako aj vonkajšími podmienkami, rýchlosťou a trvaním procesov (Hillel, 2008; Čurlík & Jurkovič, 2012). Biologická aktivita a transformácia organickej hmoty v pôdnom profile vedie k akumulácii biogénnych prvkov, ale aj potenciálne toxických prvkov z geologického prostredia, osobitne ak ich migrácia bola urýchlená v dôsledku využívania ložiska (Lintnerová et al., 2007; Zhao et al., 2007; Covelo et al., 2008; Hiller et al., 2009; Reimann et al., 2009; Dere et al., 2013; Marzouk et al., 2013; Houle et al., 2014).

Cieľom práce je skúmať transformáciu postflotačného kalu na pôdu, ktorá sa uskutočnila vo veľmi krátkom čase. Postflotačný odpad bol prekrytý len tenkou vrstvou dreveného odpadu a následne bol zalesnený, čo umožnilo transformáciu minerálneho materiálu na pôdu priamo študovať. Vývoj antropogénnej pôdy je dokumentovaný z opisu pôdneho profilu a geochemických vlastností pôdnych horizontov, ako aj z charakteristiky novoutvorených oxidov Fe a ťvových minerálov. Na základe geochemických vlastností sú indikované environmentálne riziká vývoja antropogénnej pôdy na banskom odpade, aj v spojitosti s použitým postupom rekultivácie.

## 2. OPIS LOKALITY A VÝCHODISKOVÉ POZNATKY

Ložisko Smolník sa nachádza v juhovýchodnej časti Slovenského rudohoria a banská aktivita bola ukončená v roku 1994. Odkalisko bolo umiestnené do bočného lavostranného údolia ústiaceho do doliny potoka Smolník pri obci Smolnícka Huta (Obr. 1A, 48°44'28,03"S, 20°46'40,53"V). Povrchová plocha odkaliska sa nachádza v nadmorskej výške 577 m n. m. a ustupujúca hrádza odkaliska má výšku cca 85 m (Obr. 1). Územie má vlhkú až veľmi vlhkú a chladnú horskú klímu. Priemerné júlové teploty sú 16–18 °C, v januári -4 až -5 °C, priemerná ročná teplota je 2–7 °C. Ročný priemer zrážok je 800 až 1000 mm, priemerne prší viac ako 120 dní a snehová pokrývka pretrváva viac ako 160 dní (Hrnčárová, 2002).

V odkalisku boli uložené cca 3 milióny ton odpadu z ťažby a úpravy rúd Cu-pyritového ložiska Smolník (Bartalský, 1994; Lintnerová et al., 2010). Flotačnou úpravou sa získaval pyritový a medený koncentrát a na odkalisko sa transportoval kal s prevažne nízkym podielom pyritu (Bartalský, 1994). Okrem vysokej hrádzky a množstva uloženého odpadu, dokumentovaným environmentálnym rizikom tohto trvalého úložiska banského odpadu je pretrvávajúca tvorba drenážnych vôd s nadlimitnými obsahmi síranov, železa a nerozpustných látok a so zvýšenými obsahmi Cu, As a iných potenciálne toxických prvkov. Zo slabo kyslých až

neutrálnych drenážnych vôd sa vyzrážajú oxyhydroxidy Fe, ktoré akumulujú potenciálne toxické prvky, čím reálne znižujú množstvo rozpustených látok vo vode (Lintnerová, 1996; Lintnerová et al., 1999; Petrák et al., 2011; Lalinská-Voleková et al., 2012; Hiller et al. 2013). Avšak, vznikajúce jemnozrnné zrazeniny sú vo veľkej miere drenážnymi vodami ďalej transportované vo forme suspenzií, a tak zvyšujú znečistenie povodia potoka Smolník a tiež rieky Hnilec (Jaško et al., 1996; Lintnerová et al., 2003, 2006).

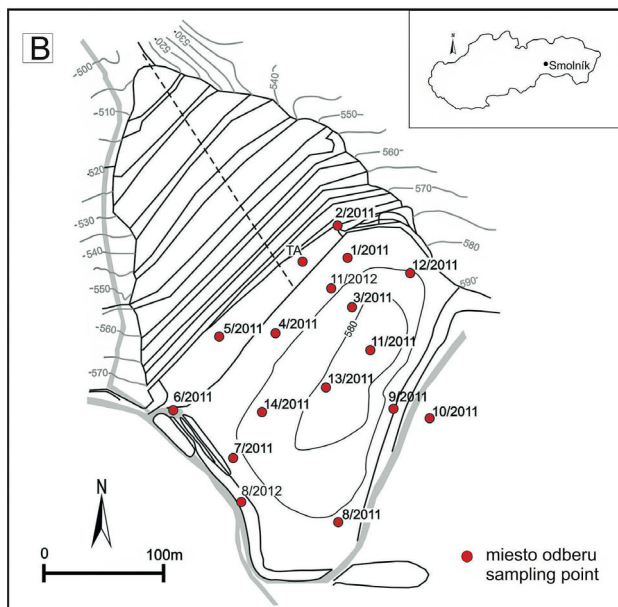
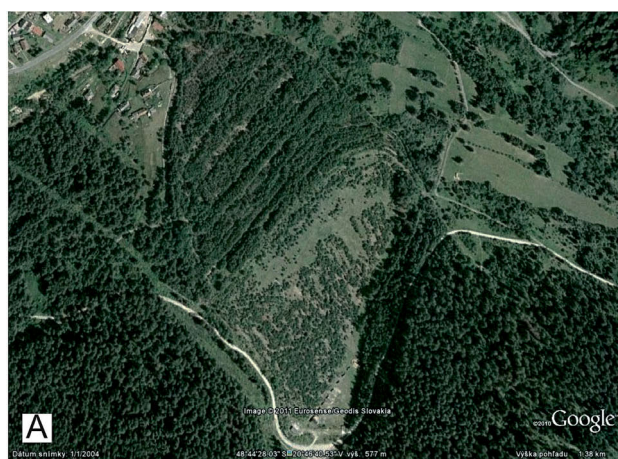
V povrchovej vrstve postflotačného kalu dochádzalo k zvetrávaniu sulfidov, acidifikácii a vylúhovaniu síranov, Fe a iných kovov a následne k tvorbe sekundárnych minerálov, najmä sadrovca, jarositu, ferrihydritu a schwertmannitu (Lintnerová et al., 1999, 2006, 2010). Rekultivácia suchého povrchu odkaliska sa uskutočnila v rokoch 1998–1999. Povrch bol pokrytý cca 10–15 cm vrstvou drevenej štiepky a pilín a zároveň bol zalesnený. Postup rekultivácie nebol v súlade s odporúčanými postupmi pre sulfidické odkaliská (Younger et al., 2002; Frankovská et al., 2010), ale zato zhodný s tradičnými metódami rekultivácie používanými v lokalite, kde banská činnosť prebiehala niekoľko storočí (Bartalský, 1994; Lintnerová et al., 2010). Rast vysadenej borovice bol pomalý, ale po zakorenení náletových tráv sa stav zlepšoval a v období štúdia (2008–2012) bol povrch odkaliska takmer úplne obsadený lesným a lúčnym porastom (Lintnerová et al., 2010, 2011; Mangová & Mangová, 2012; Mangová et al., 2012).

Postflotačný kal pod vznikajúcou pôdou bol skúmaný do hĺbky cca 1 metra (Lintnerová et al., 2011). Je to jemnozrnný piesok až prach (63 do 630 μm), tvorený kremeňom, muskovitom (illitom), chloritmi, sideritom a pyritom (Tab. 1). V prvej etape výskumu celkové chemické analýzy vzoriek flotačného kalu boli robené z hĺbky cca 0,5 až 1 m (Lintnerová et al., 2010, 2011). Analýzy potvrdili relatívne nízke celkové obsahy potenciálne toxických prvkov v postflotačnom kale (v rozsahu pre Cu: 180–527, Pb: 12–120, Zn: 55–194, As 86–173 mg·kg<sup>-1</sup>), ktoré sú porovnateľné s obsahom v okolitých horninách (Vozárová & Ivanička, 1993), ale aj s obsahmi prvkov v banských odpadoch v študovanej ložiskovej oblasti (Lintnerová et al., 2007, 2010). Celkové obsahy prvkov v horninách, alebo v pôdach sú často jediným dostupným, aj keď nie dostatočným údajom pre hodnotenie geochemického rizika banských odpadov alebo znečisteného územia (Čurlík & Šefčík, 1999; Lindsay et al., 2009; Hiller et al., 2013). Za vhodnejšie sú považované najmä mobilizovateľné frakcie rizikových prvkov, obsah sulfidickej síry a neutralizačný potenciál materiálu. Veľký rozsah hodnôt celkového neutralizačného potenciálu povrchovej vrstvy (NNP: od -87 do +200 g CaCO<sub>3</sub> na 1 kg materiálu, Lintnerová et al., 2011) je dávaný do spojitosti s obsahom karbonátov (Tab. 1). Negatívne hodnoty NPP potvrdzujú riziko tvorby acidity z pyritu. Je možné predpokladať, že v hlbších častiach odpadu, kam oxidačné procesy nezasahujú, budú obsahy pyritu vyššie. Okrem karbonátov alebo tvorby tzv. skrytej acidity z novoutvorených síranov (Jambor & Blowes, 1994; Lintnerová, 2002; Younger et al., 2002) pre vývoj acidifikácie (ako aj pre vlastné stanovenie NNP) museli byť dôležité aj „technologické látky“ postflotačného kalu, ktoré sa používali na udržanie silno alkalického reakcie počas flotácie (napr. vápno). Poukazovala na to tvorba sadrovca na povrchu odkaliska, alebo obsah Ca v drenážnych vodách (Lintnerová et al., 2003, 2006; Šoltés, 2007). Tieto poznatky boli významné aj

**Tab. 1. Mineralogické zloženie post-flotačného kalu z povrchovej vrstvy identifikované a kvantifikované rtg. difrakčnou analýzou s použitím programu RockJock (Eberl, 2003), prevzaté z Mangová et al., (2012).**

**Tab. 1. Mineralogical composition of the uppermost part of the post flotation mud identified and quantified by X-ray diffraction analysis using RockJock software (Eberl, 2003), according to Mangová et al., (2012).**

Vzorky (Samples)	SM 2	SM 8	SM 10	SM 6	SM 18	SM 23	SM 29	Rozsah (Range)
Minerály (Minerals)	(wt %)							
kremeň (quartz)	43,0	46,0	42,9	50,8	45,8	45,8	56,3	43–56
dolomit a siderit (dolomite and siderite)	21,3	11,9	14,6	0,3	16,8	8,3	1,6	0–21
pyrit (pyrite)	1,7	0,9	1,0	4,2	3,1	2,6	3,0	0,9–4,2
illit a muskovit (illite and muscovite)	12,9	27,4	23,4	5	16,6	15,3	8,5	5–27
chlority (chlorite)	18,6	12,7	17,5	38,8	17,5	27,1	30,3	13–39
Spolu (Total)	97,6	98,8	99,4	99,0	99,8	99,1	99,6	



**Obr. 1. A – Letecká snímka odkaliska Smolník (Google Earth, 2011) dokumentuje vegetačné pokrytie odkaliska. B – Lokalizácia pôdných sond na ploche odkaliska odobratých v rokoch 2011–2012.**

**Fig. 1. A – Aerial photograph of the tailing impoundment shows a vegetation cover (Google Earth 2011). B – Localization of the soil probes on the tailing impoundment collected in 2011 and 2012.**

pre pochopenie transformácie kalu na pôdu. „Mobilita“ prvkov v postflotačnom kale bola hodnotená na základe plošnej a hĺbkovej (do 1 m) distribúcie potenciálne rizikových prvkov v oblasti, ktoré boli stanovované po rozpúšťaní v roztoku HCl o koncentrácii 0,5 M. Zriedená kyselina sa používa, pretože rozpustí len prvky, ktoré nie sú pevne viazané v štruktúre primárnych silikátových mineráloch a sulfidov, ale skôr v rozpustných síranoch, karbonátoch a oxidoch Fe, alebo sú adsorbované minerálnymi a inými fázami (Tesier et al., 1979; Kubová, 2000; Sutherland, 2002; Bacon & Davidson, 2008; Lintnerová et al., 2011). Koncentrácie prvkov sú potom interpretované ako maximálna miera mobilizácie, pretože v rôznych metodikách rizikových analýz sa používajú len vodné výluhy alebo roztoky solí.

### 3. ODBER VZORIEK A METODIKA

Vzorky boli odobrané z troch kopaných a 13 kombinovaných, kopaných a vrtaných sond (Obr. 1B), ktoré boli lokalizované na základe poznatkov o zložení postflotačného kalu (Lintnerová et al., 2011). Pri odbere boli profily/vzorky zo sond označené ako pôdny, humusový horizont A, podložný alebo prechodný horizont B a horizont C - substrát alebo postflotačný kal a ďalej bola zaznamenaná poloha sond (Obr. 1B), charakter vegetácie, hrúbka profilov a bol urobený opis profilov. V roku 2012 boli odobraté vzorky z troch kopaných sond TA, 8/2012 a 11/2012 (Obr. 1B). Celkovo z odkaliska bolo odobratých 34 vzoriek. Ďalších 5 vzoriek bolo odobratých z antropogénnych pôd z okolia odkaliska (10/2011, Obr. 1B) a sondy Rv lokalizovanej v nive potoka Smolník ako doplnenie staršieho porovnávacieho súboru vzoriek pôd z tohto banského regiónu (Lintnerová et al. 2007; Lintnerová et al., 2010).

Všetky vzorky boli sušené pri laboratórnej teplote a sitované na jemnozeme (frakcia pod 2 mm), podiel homogenizovanej vzorky bol pulverizovaný na analytickú jemnosť a použitý na chemické analýzy.

Farba suchých a vlhkých horizontov bola priradená na základe porovnania vzoriek s *Munsell*-ových tabuliek. Zrntosť v horizontoch bola stanovená tradičnou pipetovacou metódou ako obsah troch frakcií: piesok (2 - 0,05 mm), prach (0,05 - 0,002



mm), íl (< 0,002 mm) (Fiala et al., 1999). Aktívne a výmenné pH bolo stanovené potenciometricky v zmesi 10 g vzorky a 25 ml destilovanej vody a v roztoku 1M KCl. Elektrická vodivosť bola stanovená v prefiltrovanom vodnom výluhu.

Obsah TC, TOC a TIC boli stanovené v laboratóriu GÚ SAV v Banskej Bystrici (C-MAT 550 spektrometer). Hodnoty TIC odpovedajú uhlíku v karbonátových mineráloch a kvôli jednoduchšiemu porovnaniu boli prepočítané na stechiometrický  $\text{CaCO}_3$ , hoci identifikované boli siderit (?ankerit)  $\pm$  dolomit (Tab. 1).

Hodnoty CEC boli stanovené podľa metodiky Gillman (1979). Navážka vzorky 0,1 g a 10 ml 0,1 M roztoku  $\text{BaCl}_2$ , sa homogenizovala pomocou ultrazvuku. Po usadení vzorky sa roztok odliat a ešte 5-krát vymyl re-destilovanou vodou. Po 24 hodinách sa zmes prefiltrovala, doplnila na objem 250 ml a v alikvotných častiach sa metódou AAS stanovili koncentrácie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{mg.l}^{-1}$ , obsah  $\text{Na}^+$  bol veľmi nízky), ktoré boli prepočítané na mmol iónekivalent prvků na 100 g pôdy.

Celkový obsah Fe vo voľných oxidoch železa sa stanovoval v roztokoch získaných po ditioničitan-citrát-bikarbonátovej (DCB) extrakcii podľa metodiky Tessier et al. (1979). Obsah Fe v nestabilných, amorfných alebo v reaktívnejších frakciách voľných oxidov bol stanovený extrakciou v kyslom roztoku šťavelanu amónneho (index OX z anglického „oxalate“, Van Reeuwijk, 1995; Poulton & Canfield, 2005). Na obidve extrakcie bola použitá samostatná 1g - návažka pulverizovanej vzorky. DCB a OX frakcie Fe uvádzame pre vzorky z A horizontov a OX frakciu aj pre vzorky z B a C horizontov. Stanovenia boli opakované dvakrát, alebo viackrát, tak aby diferenciacia stanovenia nebola väčšia ako 20%. Uvedené sú priemerné obsahy. Rozdiel alebo podiel hodnôt ( $\text{Fe}_{\text{DCB}} - \text{Fe}_{\text{OX}}$  alebo  $\text{Fe}_{\text{OX}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$ ) relatívne kvantifikuje podiel nestabilných oxidov Fe z celkového obsahu Fe v oxidoch, čo sa často využíva pri mineralogických alebo pedologických štúdiách (Jambor & Blowes, 1994; Bigham et al., 1996; Hiemstra et al. 2010).

Obsahy Fe, As, Cu, Mn, Zn a Al boli stanovené po extrakcii 1g vzorky v 50 ml 0,5 M HCl počas 16 hodín pri teplote 60 °C. Metodika tzv. nereziiduálneho obsahu prvků bola preberaná z práce Sutherland (2002) a v modifikovanej forme s vyššou teplotou počas extrakcie bola viackrát použitá (Lintnerová et al., 2007; 2010). Je to menej selektívna analýza, ako rôzne sekvencné postupy, ale je vhodná pre monitorovanie stupňa antropogénneho znečistenia (Kubová, 2000; Sutherland, 2002; Bacon & Davidson, 2008). Pri porovnávaní relatívnej miery znečistenia sa údaj vzťahuje k celkovým obsahom prvků vo vzorke (kontrast), alebo priemerného obsahu v hornine, sedimente alebo v pôde a umožňuje porovnávať antropogénne znečistenia územia alebo jeho častí (Sutherland, 2002; Lintnerová et al., 2011). Analýzy prvků vo výluhoch boli robené štandardnými metodikami AAS a ICP na Ústave laboratórneho výskumu geomateriálov PriFUK v Bratislave.

Hrudky pôdy boli stmelené stabilnou živicom po odčerpaní vzduchu a po vytvrdnutí boli pripravené výbrusy na mikroskopický výskum, ktorý bol robený s použitím polarizačného mikroskopu Olympus BX. Ílové minerály boli študované rtg. difrakčnou metódou vo vyseparovanej ílovej frakcii vzoriek pôd po odstránení karbonátov, Fe oxidov a organickej hmoty (Šucha et al., 1991). Identifikácia minerálov bola robená zo

záznamov z orientovaných preparátov ílovej frakcie upravenej na Na-iónovú formu a po jej sýtení etylénglykolom (EG, 60 °C, hodín). Odlíšenie expandujúcich fáz bolo robené v pozitívnych vzorkách (4A, 11A, 2A, 8A) po sýtení ílovej frakcii  $\text{Mg}^{2+}$  a nasýtení získanej Mg formy glycerínom (100 °C, 24 hodín), a potom žíhaním vzoriek pri 330 °C počas jednej hodiny (Douglas, 1989; Šucha et al., 1991; Šucha, 2001; Dubíková et al., 2002; Uzarowicz & Skiba, 2011). Analýzy boli robené na difraktometri Philips PW 1710 (GÚ SAV, Bratislava) pri nasledujúcich podmienkach: CuK $\alpha$  žiarenie, napätie 40 kV, prúd 20 mA, krok 0,02° 2 $\theta$ , expozičný čas 1s/krok s použitím grafitového monochromátora, interval merania bol 2-50° 2 $\theta$ .

## 4. VÝSLEDKY

### 4.1. Opis pôdy a pôdných horizontov

V čase odberu vzoriek bol povrch odkaliska čiastočne zalesnený a pokrytý trávnatou vegetáciou (Obr. 1A). Vegetačné lysisiny boli



Obr. 2. Antropogénna pôda na odkalisku: A – Vzorka z bodu 11/2011 dokumentuje dobre vyvinutý pôdny profil pod trávnatou vegetáciou. B – Vzorka 7/2011 dokumentuje veľmi slabou vyvinutú pôdu bez vegetácie.

Fig. 2. Anthropogenic soil on the tailing impoundment: A – Sample 11/2011 documents well evolved soil profile under grassland. B – Sample 7/2011 documents very weakly evolved soil profile without vegetation.

Tab. 2. Zoznam a charakteristiky vzoriek zo sond odobratých z odkaliska v roku 2011 a porovnávej sondy 10 z pôdy na halde pri odkalisku (Obr. 1B). Farba pôdneho horizontu je uvedená z vlhkých vzoriek.  $pH_{H_2O}$  – aktívne  $pH$ ,  $pH_{HCl}$  – výmenné  $pH$ .

Tab. 2. List and characteristics of samples from soil probes taken from tailing impoundment in 2011, and samples from the rock-dump soil (probe 10, Fig. 1B). Colours of the moist soils are presented.  $pH_{H_2O}$  active,  $pH_{HCl}$  – exchangeable.

Vzorka Sample	Hĺbka Depth (cm)	Farba Colour (wet)	TOC Váh. (wt %)	CaCO <sub>3</sub> (wt %)	$pH_{H_2O}$	$pH_{HCl}$	EC ( $\mu S.cm^{-1}$ )
1/A	0–10	10 YR 3/3	0,95	st.	7,67	7,7	343
1/B	10–40	2,5 Y 4/6	0,1	10,91	8,09	8,15	291
2/A	0–10	10 YR 4/3–4	5,51	st.	6,28	6,84	337
2/B	10–20	2,5 Y 4/4–6	0,73	1,83	6,12	6,01	791
3/A	0–10	10 YR 4/3–4	4,8	st.	6,54	6,97	362
3/B	10–35	2,5 Y 4/4–6	0,52	17,5	7,64	6,17	480
3/C	35–45	2,5 Y 6–5/6	0,16	2,75	7,44	7,44	213
4/A	0–10	10 YR 2/3	9,98	st.	6,5	6,68	405
4/B	10–40	10 YR 4/6	0,35	20,08	6,48	6,37	389
4/C	40–50	2,5 Y 6/6	0,13	58,99	8,3	8,74	303
5/A	0–20	10 YR 3/3	4,79	st.	7,3	7,34	274
5/B	20–60	5 Y 4/4	0,09	st.	7,08	6,7	295
6/A	0–20	10 YR 3/2–3	6,49	st.	6,84	6,77	234
6/B	20–60	5 Y 5–4/4	0,09	st.	7,55	7,25	136
7/A	0–5	5 Y 3/2	0,47	6,67	7,23	7,8	629
7/C	5–20	5 Y 4/2	0,09	1,25	7,3	7,27	596
8/A	0–10	2,5 Y 3/3	2,93	st.	6,25	5,94	452
8/B	20–40	2,5 Y 4/6	0,48	15,08	8,5	8,44	321
9/A	0–10	10 YR 2/3	9,81	st.	6,92	6,82	413
9/B	20–40	10 YR 3/4	0,58	7,33	7,01	7,32	519
9/C	40–50	2,5 Y 5–4/6	0,49	22,08	7,02	8,01	323
11/A	0–12	10 YR 2/3	15,34	st.	7,76	6,7	353
11/B	12–25	2,5 Y 4/4	0,39	8,58	6,73	7,94	367
12/A	0–10	10 YR 2/3	5,3	st.	6,76	6,71	289
12/B	20–30	2,5 Y 3/3	4,08	17,99	7,28	7,3	397
12/C	30–50	2,5 Y 4/4	0,47	32,66	8,01	8,11	372
13/A	0–10	10 YR 2/3	5,4	st.	6,81	7,06	341
13/B	10–30	2,5 Y 3/3	1,61	13,08	7,17	7,2	351
13/C	30–50	2,5 Y 4/6	0,28	13,83	7,7	7,37	216
14/A	0–10	10 YR 3/3–4	4,21	11,08	6,46	6,69	584
14/B	10–20	2,5 Y 3/4	1,26	9,08	6,8	7,52	395
14/C	20–30	2,5 Y 4/6	0,24	9,00	7,1	7,82	450
10/A	0–5	10 YR 2/3	6,37	st.	4,8	4,19	251
10/B	10–30	10 YR 4/6	2,41	st.	5,27	4,04	152

ojedinelé, najväčšiu dokumentuje sonda 7. Vegetácia pokrýva približne 90 % plochy odkaliska (Obr. 1A), plošne prevažujú náletové druhy lúčnych tráv, v zalesnenej ploche pod borovicami sú časté machorasty, ktoré spolu s opadankou z ihličnanov tvoria základ biomasy. Väčšia časť vzoriek bola odobratá z pôdy s trávnaným porastom s dobre vyvinutým povrchovým horizontom (sondy 1, 2, 4, 5, 6, 8, 11, 13 a 14 z roku 2011, Obr. 1B). Povrchové horizonty sú stredne prekorenené s tenko až stredne hrubými korenkami trávnej vegetácie (Obr. 2A). Vzorky z časti sond

boli odobrané v blízkosti stromov, kde je pokrytie vegetáciou redšie (sondy 3, 9, 12 z roku 2011, 8/2012) a kde sú povrchové horizonty vyvinuté len v hrúbke cca 5 cm (Tab. 2, 3, Obr. 2B). Drevný odpad (štiepka, piliny), ktorým bola plocha odkaliska prekrytá, bol v rôznom štádiu rozkladu. Na povrchu v sonde 7 (Obr. 2B) bol takmer nezmenený, čiastočne rozložený odpad sa nachádzal vo vzorkách zo sond 3, 5, 6, 8, 12, 13 a 14 (označené /2011). Vo vzorkách zo sond 1, 2, 4 a 9 štruktúra dreveného odpadu takmer zanikla, v 11 a TA už len prítomnosť vláknitej hmoty

**Tab. 3.** Charakteristiky vzoriek z kopaných sond z roku 2012, odoberaných z povrchu a z hrádze odkaliska (Obr. 1B) a zo sondy R<sub>v</sub> z nivy potoka Smolník.

**Tab. 3.** The samples characteristics from dug soil probes collected in 2012, taken from dam site part of the tailing impoundment (Fig. 1B) and from R<sub>v</sub> soil-probe located in floodplain of the Smolník stream.

Vzorka/Sample Hĺbka/Depth (cm)	Farba/Colour (wet)	Piesok/Sand (wt %)	Prach/ Dust (wt %)	Íl/Clay (wt %)	pH <sub>KCl</sub>	pH <sub>H2O</sub>	EC ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	TOC (wt %)	CaCO <sub>3</sub> (wt %)
8/0–6	10YR 3/3	48	46	5	7,58	6,77	497	5,18	4,25
8/6–8	10YR 3–4/3	51	46	3	6,19	7,01	296	0,62	11,08
8/8–195	2,5Y 7/6	51	47	2	5,96	6,21	1248	0,28	3,5
11/0–10	10YR 2–3/3	48	46	6	5,72	6,53	179	7,82	st.
11/10–55	5Y 5/4	60	38	2	7,04	6,42	1709	0,36	8,58
11/55–95	5Y 6/3	23	69	8	6,6	7,31	1455	0,38	12,16
TA/0–35	10YR 4/3	74	23	3	7,21	7,39	185	0,57	12,91
TA/35–70	2,5Y 4-5/6	73	25	3	7,48	7	1693	0,56	32,41
TA/70–100	7,5X 5/3	81	17	2	7,42	6,57	583	0,20	2,67
R <sub>v</sub> / 0–14	10YR 4/3–4	43	51	6	4,05	5,42	157	2,40	st.
R <sub>v</sub> /14–54	2,5Y 6/4	51	41	8	3,72	4,93	59	0,98	1,33
R <sub>v</sub> /54–115	10YR 6/4–6	84	10	6	3,28	4,7	39	0,29	st.

**Tab. 4.** Výsledky analýz kationovo výmennej kapacity (CEC) vzoriek z A horizontov analyzovaných pôd. Výsledky sú vyjadrené ako CEC<sub>T</sub> – celková (total) suma CEC iónov, ako CEC<sub>Ca</sub>, CEC<sub>Mg</sub>, CEC<sub>K</sub> – CEC jednotlivých alkalických iónov, ako CEC<sub>Fe,Al</sub> – suma CEC trojmocných iónov Fe<sup>3+</sup> a Al<sup>3+</sup>, ako CEC<sub>B</sub> – suma CEC bázičných iónov (B = Ca + Mg + K) a ako CEC<sub>CaB</sub> – percentuálny podiel Ca z CEC<sub>B</sub>.

**Tab. 4.** Results of the Cation Exchangeable Capacity (CEC) analyses of the samples from A horizons of soil. Results are expressed as CEC<sub>T</sub> – sum (total) CEC of the ions, as CEC<sub>Ca</sub>, CEC<sub>Mg</sub>, CEC<sub>K</sub> – CEC of individual alkali ions, as CEC<sub>Fe,Al</sub> – sum of trivalent ions Fe<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup>, as CEC<sub>B</sub> – sum CEC of base (B) ions (B = Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> + K<sup>+</sup>) and as CEC<sub>CaB</sub> – Ca percentage content of the CEC<sub>B</sub>.

Vzorka Sample	CEC <sub>T</sub>	CEC <sub>Ca</sub>	CEC <sub>K</sub>	CEC <sub>Mg</sub> (mmol.100 g <sup>-1</sup> )	CEC <sub>Fe,Al</sub>	CEC <sub>B</sub>	CEC <sub>CaB</sub> (wt %)
1/A (0–10)	30,9	17,3	0,1	0,4	13,1	17,8	97
2/A (0–10)	24,6	12,6	0,3	1,9	9,8	14,8	85
3/A (0–10)	23,3	15,6	0,4	1,3	6,2	17,3	90
4/A (0–10)	41,9	33,5	0,4	2,8	5,2	36,7	91
5/A (0–20)	38,2	33,5	0,4	0,0	4,3	33,9	98
6/A (0–20)	30,9	24,4	0,2	0,7	5,6	25,3	96
7/A (0–5)	19,6	9,5	0,1	2,7	7,3	12,3	77
8/A (0–10)	15,5	8,2	0,3	0,8	6,2	9,3	88
9/A (0–10)	32,2	25,2	0,3	1,5	5,2	27	93
11/A (0–12)	80,2	64,8	0,2	9,6	5,6	74,6	86
12/A (0–10)	36,9	27,1	2,0	2,3	5,5	31,4	86
13/A (0–10)	27,6	21,3	0,4	1,6	4,3	23,3	91
14/A (0–10)	23,5	13,8	0,8	1,2	7,7	15,8	87
TA/0–35	9,4	7,4	0,3	0,3	1,4	8	92
TA/35–70	60,7	43,8	0,2	14,1	2,6	58,1	75
TA/70–100	10,2	8,4	0,2	0,7	0,9	9,3	90
R <sub>v</sub> / 0–14	12,6	8,1	0,3	0	6,8	5,8	90
R <sub>v</sub> /14–54	7	5,2	0,6	0	4,1	2,9	90
R <sub>v</sub> /54–115	19,2	2,6	0,3	0	6,5	12,7	100
10/A (0–5)	18,8	12,7	0	0	10,4	8,4	96

dokumentovala pôvodnú štruktúru dreva. Sfarbenie horizontov A v tmavohnedej až tmavosivej farby (Obr. 2A) smerom do hĺbky prechádzalo do žltých odtieňov (Tab. 2). Pôdy pod trávnatou vegetáciou mali pedálne – štruktúrne usporiadanie, čo znamenalo prítomnosť granulárnych až hrudkovitých agregátov s veľkosťou približne 2–3 mm v horizonte (Čurlík & Šurina, 1998). V menej rozvinutých horizontoch pokrytých ihličnatou opadankou a tiež v miestach bez vegetácie, agregáty mali slabé zastúpenie, v pôde prevládala zrnitá (apedálna) štruktúra. Vo vzorkách z A horizontov prevládala piesok (22–64 hm. %) a prach (30–75 hm. %), obsah ílovej frakcie bol nízky (3–8 hm. %). Špecifický bezskeletový pôdny horizont sa zrnitostne stále podobal postflotačnému kalu, čo bolo overené údajmi z hlbokých horizontov kopaných sond 8, 11 a TA (Tab. 3).

Pre horizont B bolo typické najmä svetlohnedé až žlté sfarbenie (Tab. 2, 3). Žltohnedé sfarbenie tohto podložného horizontu indikovalo oxidačné podmienky a prevzdušnenie materiálu, ale aj nízky obsah organickej hmoty (Tab. 2). Rozhranie medzi horizontmi A a B bolo výrazné, bez znakov mechanického alebo biologického transportu (jemnozrnného) materiálu pôdy medzi horizontmi. V kopaných sondách v B horizonte sa nachádzali ružovkasté, žlto-hnedé a sivé vrstvičky, škvrnny precipitátov a nátekov, ktoré dokumentovali mobilizáciu Fe roztokmi a tvorbu oxidov a síranov na rozhraní minerálnych zŕn. Prenikanie korieňov a iná biologická aktivita z A horizontu zlepšila prestup a transport vzduchu a vody do hĺbky, čo prispelo k homogenizácii minerálneho materiálu a k zániku horizontálneho usmernenia. Znaky skôr redukčného/glejového alebo oxidačného prostredia sú potom výsledkom rôzneho nasýtenia vodou alebo prevzdušnenia substrátu (Obr. 2B, Tab. 2, 3).

Horizont C alebo substrát bol obvykle svetlý, sivý, hnedosivý so zachovaným horizontálnym rozvrstvením, ktoré sa vytvorilo sedimentáciou postflotačného kalu. Usmernený charakter oddeľoval substrát od prechodného pôdneho horizontu, ohraňoval dosah koreňov rastlín a pôdnej biologickej aktivity. Aj v substráte boli dokumentované prejavy zvetrávania, najmä ako lokálna acidifikácia kalu (pokles pH) a vznik oxyhydroxidov  $\text{Fe}^{3+}$ , ktorých žlto-okrové sfarbenie skôr zväzňovalo usmernenu štruktúru sedimentu (Lintnerová et al., 2011).

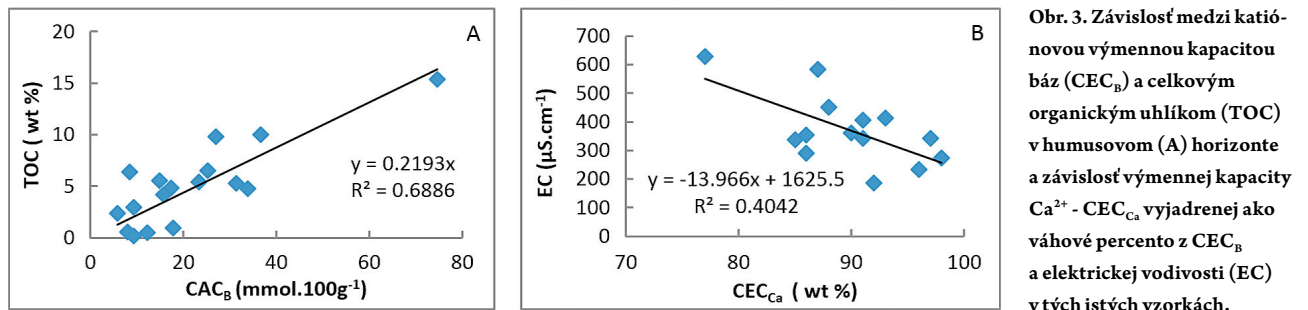
#### 4.2. Geochemická charakteristika pôdnych horizontov

Obsah organického uhlíka v A horizontoch pôd bol relatívne vysoký, aj keď nerovnomerne zastúpený v jednotlivých sondách (od 0,97 do 15,54 %), čo je typický znak „nezrelého“ humusového horizontu mladých pôd (Tab. 2). V B horizonte bol nízky, ale tiež variabilný obsah TOC (0,3 až 1,6 %). Zvýšený obsah TOC v B horizonte sa nachádzal pod dobre vyvinutým A horizontom na lúke v strede odkaliska (14A, 13A, 12A). Pôdne horizonty sa dajú odlíšiť aj podľa obsahu sideritu (Tab. 2 a 3). Karbonát v A horizonte obsahuje len vzorka zo sondy 7 so slabou vyvinutými pôdnymi horizontmi (Tab. 2). Mierny pokles pH v A horizonte sond pravdepodobne bol prejavom premeny organickej hmoty na humus (Tab. 2). Väčší rozdiel medzi aktívnym a výmenným pH v jednotlivých vzorkách A horizontu indikuje vylúhovanie a potenciálne nižšiu výmennú kapacitu ako v B horizonte.

Obdobne, väčšie rozdiely v koncentráciách iónov v pórových roztokoch odzrkadľovali hodnoty elektrickej vodivosti v A (289–584  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a B (136–791  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) horizontoch. V sonde 7, kde sa A horizont takmer nevyvinul (Tab. 2), pH a EC hodnoty boli podobné, ale EC celkovo vyššie. V C horizonte sa pH pohybovalo v neutrálnom až slabom alkalickom intervale pri zvýšenom obsahu karbonátov. Lokálne zaznamenaná len mierna (v porovnaní so sondou Rv) acidifikácia v sonde 8 (Tab. 3) indikuje oxidáciu sulfidov a rovnováhu po neutralizácii (Fe, Mg) karbonátmi (Tab. 2, Obr. 1). Okrem pH aj zmeny v hodnotách EC v rôznych hĺbkach indikovali neutralizáciu kyslosti a tvorbu solí. Fyzikálne vlastnosti (hustota, pórovitosť, priepustnosť) tohto špecifického substrátu zrejme významne ovplyvnili vývoj a vlastnosti antropogénnych pôd, vrátane vzniku zasolených horizontov. Vznikajúce soli limitovali vývoj A horizontu a rozvoj vegetácie najmä v počiatočných štádiách tvorby pôdy (Lintnerová et al., 2011). Porovnanie TOC a iných vlastností v A–B horizontoch sond z odkaliska s údajmi z pôd z okolia (sondy Rv a 10, Tab. 2 a 3, vzorky z práce Lintnerová et al., 2007) odzrkadľuje najmä dlhodobější vývoj pôdnych horizontov na kyslých sulfátových substrátoch, ale naznačuje možné zmeny vlastností antropogénnych pôd odkaliska v nasledujúcom období.

#### 4.3. Kationová výmenná kapacita (CEC) humusového horizontu

Celková výmenná kapacita iónov –  $\text{CEC}_T$  skoro vo všetkých vzorkách z A horizontu pôd dosahovala hodnotu nad 20  $\text{mmol}\cdot 100\text{g}^{-1}$  (Tab. 4). V takýchto relatívne dobre nasýtených pôdach (Astera, 2007) prevládala  $\text{Ca}^{2+}$  a tvoril viac ako 90 % (Tab. 4) bázičných kationov  $\text{CEC}_B$  (suma  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+$ ). Pomerne stály podiel  $\text{CEC}_T$  tvorili okrem bázičných kationov aj  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  (Tab. 4). Nedostatočné nasýtenie bázami, znížený podiel  $\text{Ca}^{2+}$  a relatívne vysoký podiel  $\text{CEC}_{\text{FeAl}}$  sa prejavil najmä vo vzorkách 7A a 8A (Tab. 4). Vyšší podiel  $\text{Mg}^{2+}$  v  $\text{CEC}_B$  vo vzorke 7A ale aj v 4A, 11A alebo 12A (2,7  $\text{mmol}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ) poukázal na zvýšenú mobilizáciu Mg, čo sa prejavilo na hodnotách EC (Tab. 2; Obr. 3). Hodnoty EC boli nižšie pri nasýtení výmenného komplexu  $\text{Ca}^{2+}$  (Obr. 3B). Je to možné považovať za prejav „stabilizačného“ vplyvu vápnika na zložky pôdy (Anda et al., 2009; Astera, 2007). Bázami najviac nasýtené boli vzorky s najvyšším obsahom organického uhlíka ( $R^2 = 0,58$ ), respektíve ešte vyššia závislosť ( $R^2 = 0,68$ ) sa prejavila medzi TOC a  $\text{Ca}^{2+}$  (Obr. 3A). Vo vzorkách bol zaznamenaný viac menej rovnaký podiel vymeniteľných  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , čo poukázovalo na proces mobilizácie  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  v dôsledku oxidácie sulfidov a acidifikácie substrátu (Lintnerová et al., 1999; Lintnerová, 1996). Z mineralógie postflotačného kalu je možné dedukovať, že zdrojom  $\text{Ca}^{2+}$  mohlo byť rozpúšťanie karbonátov (najmä dolomitu, Tab. 1), ale nemožno prehliadať, že vápnik pochádza aj z technologických látok (vápno), ktorými sa udržiavala silno alkalická reakcia flotačného kalu. Indikujú to hodnoty pH substrátu vyššie ako 8 (Tab. 2), ktoré sa pri neutralizácii sideritom nedosahujú. Z veľmi nízkych hodnôt  $\text{CEC}_T$ ,  $\text{CEC}_B$  a selektívneho poklesu  $\text{Ca}^{2+}$  vo vzorkách z relatívne hlbokého (0–35 cm) A horizontu v sonde TA (Tab. 4, Obr. 1) vyplynulo, že na okraji hrádze odkaliska už dochádzalo k výraznejšiemu



Obr. 3. Závislosť medzi katiónovou výmennou kapacitou báz ( $CEC_B$ ) a celkovým organickým uhlíkom (TOC) v humusovom (A) horizonte a závislosť výmennej kapacity  $Ca^{2+}$  -  $CEC_{Ca}$  vyjadrenej ako váhové percento z  $CEC_B$  a elektrickej vodivosti (EC) v tých istých vzorkách.

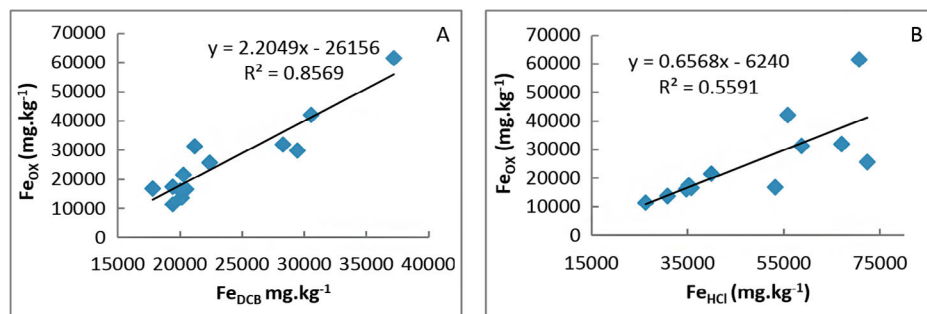
Fig. 3. Correlation of the base cation exchange capacity  $CEC_B$  with total organic carbon content (TOC) in the humus soil (A) horizon and between the  $Ca^{2+}$  cation exchange capacities expressed in wt. % of the  $CEC_B$  ( $CEC_{Ca}$ ) and electric conductivity (EC) of the same samples.

Tab. 5. Obsahy sledovaných prvkov extrahovateľných 0,5 M HCl z pôdných horizontov antropogénnych pôd. Podiel Fe je prepočítaný na goethit pre ilustráciu množstva oxidov Fe potenciálne vyzrážaných v pôde.

Tab. 5. Contents of monitored elements extractable with 0.5 M HCl from soil horizons. Fe is expressed as goethite content to illustrate a volume of Fe-oxides potentially precipitate in the soil.

Vzorka (Sample)	Fe	Al	Pb	As	Zn	Cu	FeOOH (wt %)
			(mg.kg <sup>-1</sup> )				
2/A (0-10)	67050	11100	25,5	124,5	99,75	187,75	10,66
3/A (0-10)	58700	13400	33	41,25	117,75	270,2	9,33
3/C (35-45)	49900	15150	65,5	30,7	113	243,3	7,93
4/A (0-10)	35200	9450	56	31,0	130,65	172,75	5,6
4/B (10-40)	52650	9850	35,5	44,1	94,4	302,25	8,37
4/C (40-50)	60950	850	16	28,4	35,4	270,75	9,69
5/A (0-20)	70650	13600	262,5	76,0	2216,5	1331,5	11,23
5/B (20-60)	57600	5400	34,5	35,3	128,65	353	9,16
6/A (0-20)	55850	12800	125	64,0	845	707,5	8,88
6/B (20-60)	38000	13250	6	23,4	43,9	57,8	6,04
7/A (0-5)	53150	16200	38	49,1	70	123,5	8,45
8/A (0-10)	30750	11800	22,5	11,55	70,4	88,5	4,88
8/B (20-40)	49250	7650	35,5	48,05	58,15	222,4	7,83
9/A (0-10)	39900	1000	62,5	30,9	289	293,75	6,34
9/B (10-40)	60100	8900	34	77,5	80,15	300,5	9,55
9/C (40-50)	48350	4775	16	33,45	40,15	443,65	7,69
11/A (0-12)	35750	8600	32,5	32,75	154,9	201,1	5,68
11/B (10-25)	51300	7600	34	58,0	60,75	218,85	8,15
12/A (0-10)	72400	12350	26	138,5	106	195,2	11,51
12/B (20-30)	49000	7300	74	43,95	163,15	374,4	7,79
12/C (30-50)	37450	13600	50	66,0	51,25	74,65	5,95
13/A (0-10)	34700	12450	41,5	23,3	155,25	147,4	5,51
13/B (10-30)	52950	9800	38	58,5	101,15	225,1	8,42
13/C (30-50)	58750	9450	36,5	80,5	92,4	304,4	9,34
14/A (0-10)	57600	14500	32	52,5	116,25	238,75	9,15
10/A (0-5)	26300	13750	126	20,15	134,4	122,05	4,18
10/B (10-30)	28950	15250	50,5	6,2	70	84,75	4,6
RA (0-5)	33650	2975	352	195	33	5,35	5,35





Obz. 4. Závislosti medzi frakciami oxidov Fe v pôdnom A horizonte: A – Fe<sub>ox</sub> vs Fe<sub>DCB</sub>; B – Fe<sub>ox</sub> vs Fe<sub>HCl</sub>.  
Fig. 4. Relations between oxide Fe fractions in A soil horizon: A – Fe<sub>ox</sub> vs Fe<sub>DCB</sub>; B – Fe<sub>ox</sub> vs Fe<sub>HCl</sub>.

vylúhovaniu vápnika. Hodnoty CEC však stále dokumentovali výrazne vyššie nasýtenie bázami pôd odkaliska v porovnaní s nasýtením pôd z okolia – zo sondy 10A a Rv (Tab. 2, 3 a 4).

#### 4.4. Nereziduálny obsah Fe a potenciálne toxických prvkov

Analýzy extraktov po lúhovaní roztokom 0,5 M HCl (Tab. 5) dokumentujú vysoké obsahy Fe a Al a pomerne vysoký obsah Cu vo všetkých vzorkách, ale tiež mimoriadne vysoký obsah Cu, Pb, Zn a As v A horizonte sond 5 a 6. V B horizonte sledovaných vzoriek sú obsahy Cu, Pb, Zn a As porovnateľné, ale aj výrazne nižšie ako v A horizonte. Pozorované podmienky v pôdach (nasýtené bázami, blízko neutrálna reakcia, Tab. 3, 5) by mali byť priaznivé pre spoluvyžrážanie alebo sorpciu Cu, Zn a Pb oxidmi Fe, ako aj pre ich ďalšiu stabilizáciu v pevnej fáze v rámci transformácie reaktívnejších oxidov na goethit (Bigham et al., 1990, 1996; Acero et al., 2006). Predpoklad, že obsahy prvkov sa menia v závislosti na obsahu Fe sa potvrdil len čiastočne.

Bi-variačná analýza koncentrácie jednotlivých prvkov s ďalšími sledovanými parametrami poukazuje na pôsobenie viacerých parametrov (pH, EC, TOC) na sorpciu, alebo zachytávanie prvkov v rôznych pôdnych zložkách (Covelo et al., 2008; Hiemstra et al., 2010; Lintnerová et al., 2011). Rastúci obsah organickej hmoty musel mať významný vplyv na aktivitu týchto Fe minerálnych fáz, a tak aj na distribúciu mikroprvkov v oxyhydroxidoch Fe (Wagai & Mayer, 2007; Zhao et al., 2007).

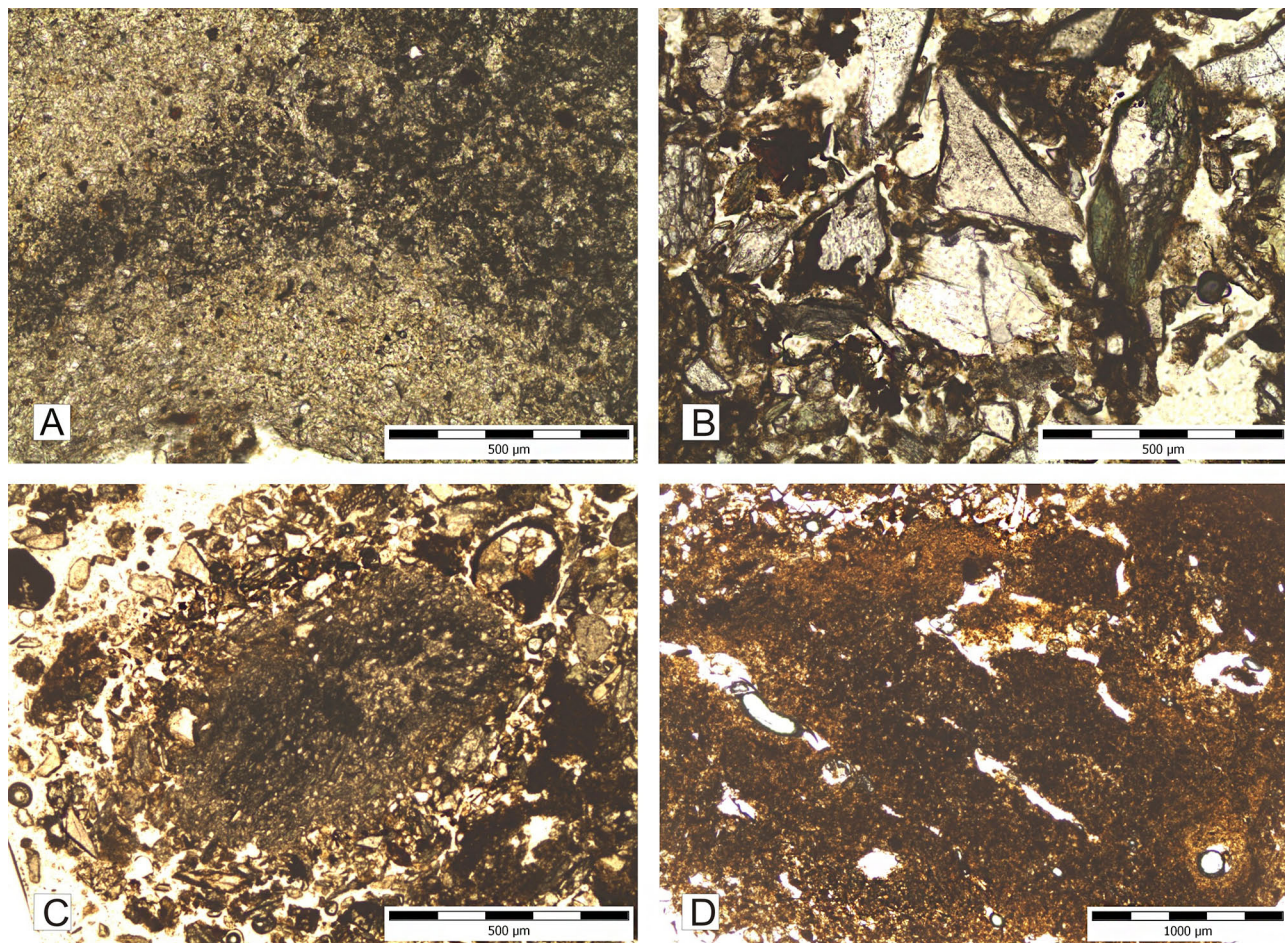
#### 4.5. Obsah Fe vo forme oxidov

Celkový obsah Fe vo voľných oxidoch Fe v A horizonte, ktorý bol stanovený po extrakcii vzoriek DCB (Fe<sub>DCB</sub>) sa pohyboval v rozsahu od 17800 do 37200 mg.kg<sup>-1</sup> a obsah Fe v ich oxalátovej frakcii (Fe<sub>ox</sub>) v rozsahu 17400 až 61600 mg.kg<sup>-1</sup> (Tab. 6). Podiel Fe viazaného v aktívnych (menej stabilných, novoutvorených) fázach oxidov (Fe<sub>ox</sub>) bol tak v niektorých vzorkách vyšší, ako Fe<sub>DCB</sub>, čo sa odrazilo na rozsahu hodnôt pomeru Fe<sub>ox</sub>/Fe<sub>DCB</sub> (Tab. 6). Najvyššie hodnoty Fe<sub>ox</sub> boli vo vzorkách 5A a 6A, v ktorých boli

Tab. 6. Distribúcia Fe v rôznych oxidoch, resp. v oxyhydroxidoch Fe. Fe<sub>DCB</sub> – celkový obsah voľných Fe-oxidov, stanovený po extrakcii ditioničitan-citár-bikarbonátom sodným (DCB), Fe<sub>ox</sub> – obsah Fe vo viac reaktívnych a slabovo vykryštalizované Fe-oxidov, stanovený po extrakcii kyslým oxalátom amónnym (ox).

Tab. 6. Distribution of Fe in Fe oxides respective in Fe oxyhydroxides. Fe<sub>DCB</sub> – total content of free Fe-oxides, Fe-content analysed in the sodium dithionite-citrate-bicarbonate extract (DCB), Fe<sub>ox</sub> – Fe content in the more reactive or poorly crystalline Fe-oxides, analysed in acid ammonium oxalate (OX) extract.

Vzorka/Sample A horizont/A horizon	Fe <sub>DCB</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Fe <sub>ox</sub>	Fe <sub>ox</sub> / Fe <sub>DCB</sub>	Vzorka B horizont	Fe <sub>ox</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )
1/A (0-10)	29450	29900	1,02	1/B (10-40)	35950
2/A (0-10)	28300	31900	1,13	2/B (10-20)	42900
3/A (0-10)	21200	31350	1,48	3/B (10-35)	34750
4/A (0-10)	19400	17400	0,9	4/B (10-40)	39500
5/A (0-20)	37200	61600	1,66	5/B (20-60)	13350
6/A (0-20)	30550	42050	1,38	6/B (20-60)	17750
7/A (0-5)	17800	16750	0,94	7/C (<20)	13900
8/A (0-10)	20150	13750	0,68	8/B (20-40)	16900
9/A (0-10)	20300	21600	1,06	9/B (10-40)	26350
11/A (0-12)	20500	16550	0,81	11/B (10-25)	33550
12/A (0-10)	22400	25700	1,15	12/B (20-30)	20100
13/A (0-10)	20050	16250	0,81	13/B (10-30)	29050
10/A (0-5)	19400	11400	0,59	10/B (10-30)	15950



Obr. 5. Mikrofotografie z optického mikroskopického výskumu vzorky z horizontu A, zo sondy TA. A – výrazný podiel tmavosivej organickej hmoty (OM) v mikrokryštalickej minerálnej základnej hmote (sľuda, chlorit, kremeň, siderit) pôdy; B – tmavohnedé agregáty štruktúrnej (rastlinné vlákna?) OM a Fe-oxyhydroxidov (Fe-oxidov) medzi zrnami minerálnej matrix; C – zaoblený agregát OM je prestúpený minerálnymi mikročasticami; D – tmavosivá OM a mikrokryštalickej minerálna základná hmota je „nasýtená“ vyzrážanými okrovými Fe-oxidmi.

Fig. 5. Microphotographs from the light-microscopic study of TA probe sample, A horizon. A – significant content of the dark-grey organic matter (OM) in the microcrystalline mineral matrix (mica, chlorite, quartz, and siderite); B – dark brown aggregates of structured OM (plant fibers?) and Fe-oxyhydroxides between the particles of a grainy mineral matrix; C – rounded OM aggregate is interpenetrated by mineral micro particles; D – dark-grey OM and microcrystalline mineral matrix is saturated by the Fe-oxide precipitates.

stanovené extrémne vysoké obsahy mobilizovateľných kovov (rozpuštné 0,5 M roztokom HCl, Tab. 5). Zdá sa, že navýšenie  $Fe_{OX}$  ( $Fe_{OX}/Fe_{DCB} > 1$ ) v A horizonte je ovplyvnené skôr prítomnosťou Pb, Zn a Cu ako vplyvom  $Fe^{2+}$  potenciálne uvoľneného zo sideritu (van Reeuwijk, 1995; Bigham et al., 1996), najmä ak bolo preukázané, že siderit vo vzorkách z A horizontu prakticky nebol prítomný, resp. vo vzorke 7A s nižším obsahom sideritu je pomer  $Fe_{OX}/Fe_{DCB}$  nižší ako 1 (Tab. 6). Uvedený predpoklad vychádza aj z porovnania výsledkov všetkých troch stanovení Fe hodnôt (Obr. 4A, B). Frakcie  $Fe_{DCB}$  a  $Fe_{OX}$  v A horizonte sú podstatne nižšie ako  $Fe_{HCl}$  (Tab. 5, 6), ale celkovo bola potvrdená významná pozitívna korelácia medzi stanovenými Fe frakciami (Obr. 4A, B). V horizontoch B a C, obsahy  $Fe_{OX}$  (13900 do 42900 mg·kg<sup>-1</sup>) dosahovali porovnateľne vysoké hodnoty, aj keď v niektorých sondách bola frakcia  $Fe_{OX}$  nižšia ako v A horizonte (Tab. 6).

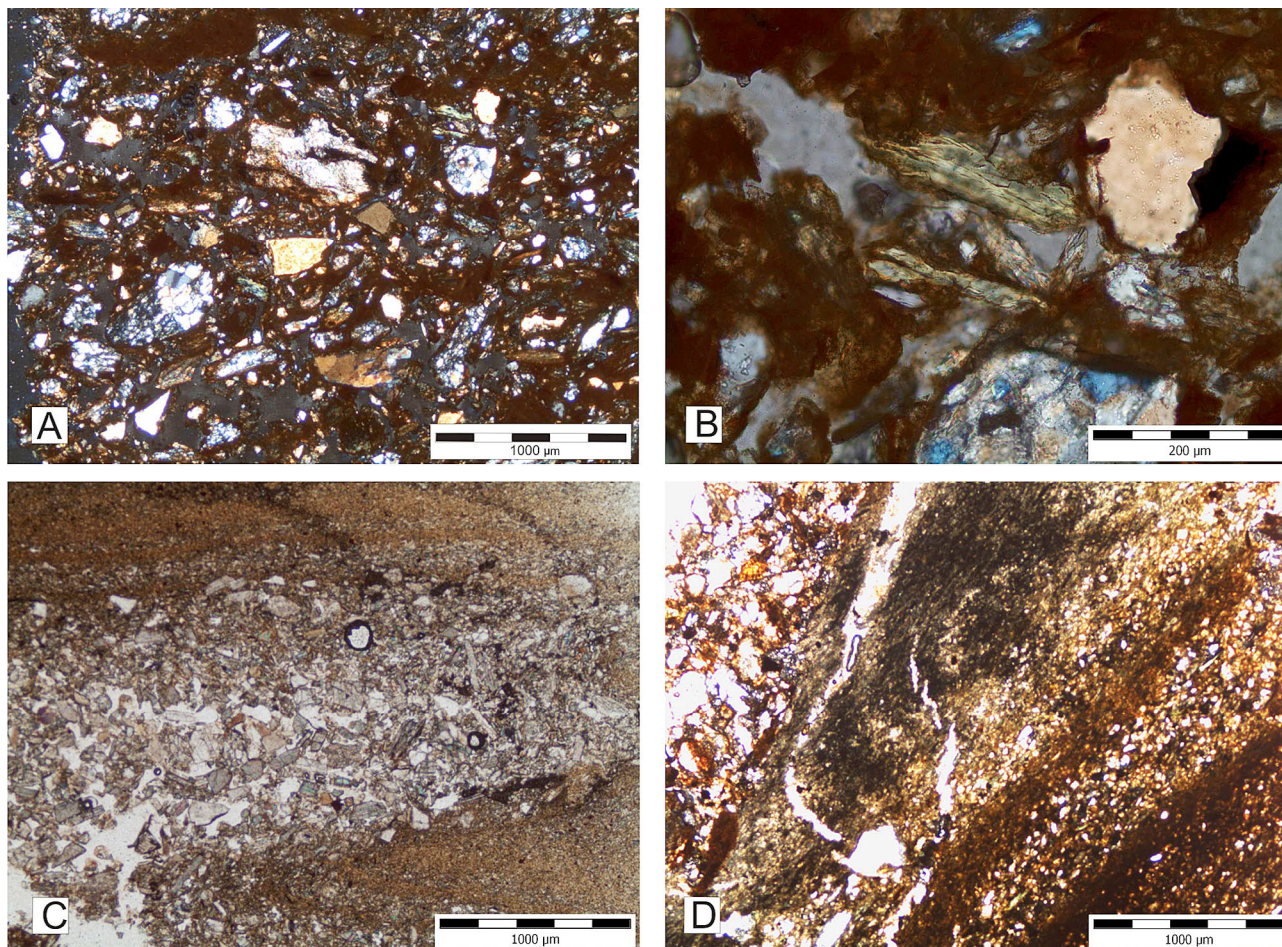
Hodnoty  $Fe_{OX}$  potvrdili prítomnosť novoutvorených, slabovo vykryštalizovaných fáz typu ferrihydrit v pôde. Aj po vylúčení

hodnôt  $Fe_{OX}/Fe_{DCB} > 1$ , hodnoty pomeru (0,7–1,0) potvrdzujú dominanciu novoutvorených fáz v A horizonte (Jambor & Blowes, 1994; Bigham et al., 1990, 1996).

#### 4.6. Mikroskopický výskum

Mikroskopický výskum vzoriek pôdneho profilu bol zameraný na doplnenie poznatkov o vzťahoch medzi hlavnými zložkami v pôde, najmä o distribúciu organickej hmoty (OM) a novoutvorených oxidov Fe (Wilson et al., 2013; Malamoud et al., 2009; Čurlík & Šurina, 1998). Na obr. 5 je zobrazená mikroštruktúrna organická hmota humusového horizontu, ktorá spolu s amorfnou OM a minerálnymi mikročasticami tvorila hlavnú časť základnej hmoty pôdy. Mikrofotografie dokumentujú, že nerovnomerne rozptýlená OM z rastlinných vlákien (Obr. 5A, B) ale najmä homogénnejšia OM v mikro-agregátoch bola prestúpená menšími časticami, najmä ílovými minerálmi a Fe oxidmi,





Obr. 6. Mikrofotografie z optického mikroskopického výskumu vzorky z B horizontu sondy TA. A – vysoký podiel novoutvorených Fe-oxihydroxidov (Fe-oxidy) v minerálnej matrix; B – detail z obr. 6.A dokumentuje vyzrážanie oxihydroxidov Fe v póroch a na povrchoch minerálnych zŕn (chlorit, slúda, kremeň); C – zrnitostné vytriedenie materiálu zvyrazňuje prednostnú akumuláciu oxidov Fe v jemnozrnejšom materiáli. Okrové laminy sú pretínané tmavosivou organickou hmotou (OM), pripomína vlasovité korene; D – mikro-agregáty štruktúrnej (vláknitej) OM v zrnnejšom minerálnom materiáli, jemnozrnný materiál je impregnovaný vyzrážanými Fe-oxidmi.

Fig. 6. Microphotographs from the light-microscopic study of TA probe sample, B horizon. A – significant content of newly formed Fe oxyhydroxides (Fe oxides) in the mineral matrix; B – detail view of Fig. 6A documented the Fe oxides precipitated in inter-grain pores and on other mineral grains (chlorite, mica, quartz); C – the grain-size separation of particles underlines a preferential accumulation of Fe oxides in fine-grained matrix. The ochre laminas are crossed by dark OM which look like as fine-roots; D – micro-aggregates of the structured (fibrous) OM accumulated in the grainy mineral matter, fine-grained matrix is impregnated by Fe-oxides.

ktoré napomáhali k jej stabilizácii v pôdnej štruktúre (Obr. 5C). V humusovom horizonte hojne zastúpené oxidy Fe boli nahromadené v póroch, na rozhraní minerálnych zŕn (Obr. 5B), pričom aj prekryli alebo prestúpili poréznejšiu organickú hmotu (Obr. 5D). Vo výbrusoch bolo možné odlišiť rôzne fázy oxidov Fe, od amorfných po viac vykryštalizované, čo dokumentovalo novotvorbu a čiastočne aj premenu rôzne aktívnych minerálnych fáz. V prechodnom B horizonte, kde organická hmotu bola v menšom množstve, sa dali novoutvorené oxidy Fe dobre odlišiť od primárneho goethitu, prípadne hematitu, ktoré vystupovali spolu s hlavnými minerálmi chloritom, kremeňom, slúdou a karbonátmi (sideritom, dolomitom). Ojedinele boli identifikované aj zrná K živca (Obr. 6A, B), ale aj malé, zvyškové kryštály pyritu, čo potvrdili výsledky z kvantitatívnej rgt. difrakčnej analýzy (Tab. 1). Rôzne okrovo sfarbené rozhrania na gravitačne

vytriedených zrnách v kale, naznačili vyzrážanie oxidov Fe z pôdnych roztokov. Obohatenie sa často viazalo na jemnozrnejšiu základnú hmotu (Obr. 6C, D). V prechodnom horizonte bola tiež pozorovaná mikroagregácia minerálov a štruktúrnej organickej hmoty (Obr. 6D), ktorá sa akumulovala v hrubozrnejšej matrix, miestami aj v usmerných póroch (Obr. 6C).

#### 4.7. Transformácia silikátov

Zo zrnitostných analýz nebolo možné indikovať nárast ílovej frakcie v A horizonte v porovnaní so substrátom (Tab. 1, 2). Citlivejším indikátorom týchto zmien v pôdnom profile sa ukázalo zloženie ílových minerálov. Výskum ílových minerálov bol robený zo 6 vzoriek (2A, 4A, 5A, 7A, 8A, 11A) z humusového horizontu. V ílovej frakcii vzoriek boli identifikované hlavné

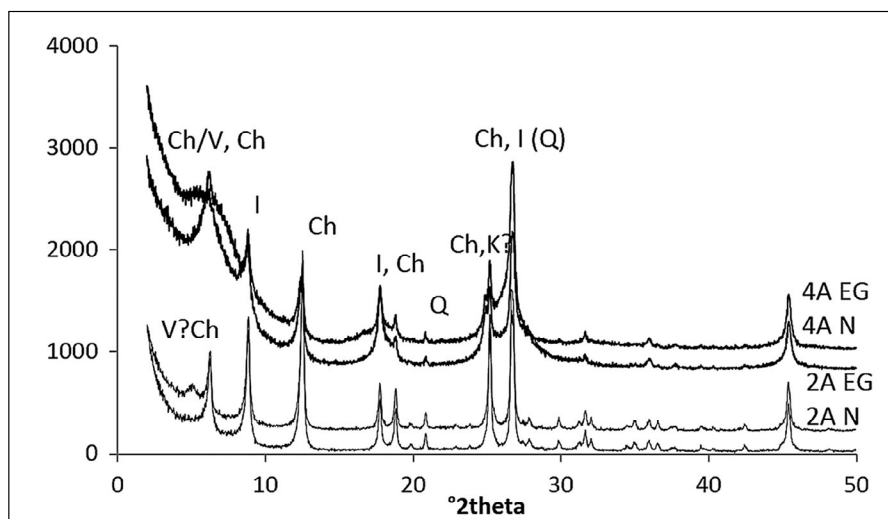
minerály illit a chlorit a tiež malá prímies kremeňa. Po sýtení EG v rtg. zázname zostali nezmenené bazálne reflexy illitu (001 ~ 1 nm, 002 ~ 5,0 nm, 003 ~ 3,3 nm) a chloritu (001 ~ 1,43 nm, 002 ~ 0,47 nm, 003 ~ 0,35 nm) ako neexpandujúcich minerálov. Avšak vo vzorkách 2A, 4A, 5A a 11A boli v oblasti 1,2–1,5 nm zaznamenané posuny v pozícii bazálnych reflexov, ktoré indikovali prítomnosť novoutvorených expandujúcich minerálnych fáz. Vo vzorkách 2A a 4A sa po sýtení v EG objavil nový reflex v oblasti 5 až 7° 2θ, respektíve došlo k posunutiu a rozšíreniu reflexu chloritu v oblasti od 4 až 9° 2θ (Obr. 7), čo potvrdilo prítomnosť expandujúcej fázy. Podobné, aj keď menej výrazné zmeny boli odlišiteľné aj vo vzorke 11A a 5A, ale takmer žiadne vo vzorke 7A a 8A. Následné sýtenie ílovej frakcie Mg<sup>2+</sup> a glykolovanie však nepotvrdilo existenciu samostatnej expandujúcej fázy – smektitu alebo vermikulitu (Douglas, 1989). Avšak prítomnosť zmiešanovrstevnatej štruktúry chlorit-vermikulitu, respektíve illit-vermikulitu alebo illit-smektitu z týchto výsledkov bolo možné interpretovať (Obr. 8) aj pri vysokom obsahu chloritu a illitu. V oblasti ich bazálneho reflexu 001 (~ 1,43 nm, resp. ~ 1,00 nm) sú nové fázy viditeľné ako rozšírenie reflexu,

obdobne v oblasti 16–18° a 25–26° 2θ, teda medzi ďalšími bazálnymi reflexami chloritu a illitu. Po žiňaní vzoriek pri 330 °C sa uvedené rozšírené pásy okolo bazálnych reflexov takmer úplne stratili, a tak sa potvrdil kolaps expandujúcej zložky (vermikulitovej alebo smektitovej) na illitovú a prítomnosť zmiešano-vrstevnatých fáz (Obr. 8). Rozšírenie, alebo čiastočné rozdelenie reflexu okolo 12,5° a 25° 2θ okrem prítomnosti chloritu upozornilo aj na možnú prítomnosť kaolinitu.

## 5. DISKUSIA

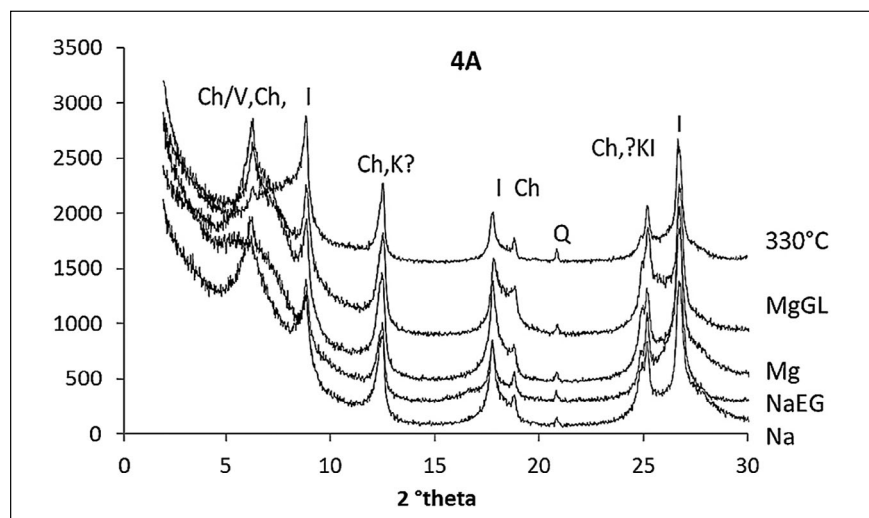
### 5.1. Transformácia minerálneho substrátu

Výsledky ukázali, že v obidvoch pôdnych (A, B) horizontoch nachádzame aktívne novoutvorené fázy oxidov Fe v kvantitatívne významnom množstve (Obr. 5, 6, Tab. 5, 6). Z výsledkov (pH pôdy, obsah a mikroštruktúrne usporiadanie Fe oxidov, hodnota Fe<sub>OX</sub>/Fe<sub>DCB</sub> ≤ 1) vyplnilo, že v pôdach dochádzalo k tvorbe nestabilných oxyhydroxidových fáz typu ferrihydrit,



Obr. 7. Rtg difrakčné záznamy vzoriek 2A a 4A v Na<sup>+</sup> forme (Na) a po sýtení etylénglykolom (EG). Ch – chlorit, I – illit, Ch/V – chlorit-vermikulit, Q – kremeň. Fig. 7. X-ray diffraction patterns of samples 2A and 4A in Na<sup>+</sup> form and after ethylene glycol saturation (EG). Ch – chlorite, I – illite, Ch/V – chlorite-vermiculite, Q – quartz.

Obr. 8. Porovnanie rtg difrakčných záznamov vzorky 4A v Na<sup>+</sup> forme (Na), po sýtení etylénglykolom (EG), v Mg<sup>2+</sup> forme (Mg), po sýtení glycerínom (GL) a po vyžíňaní pri 330°C. Ch – chlorit, I – illit, V/Ch – vermikulit-chlorit, K – kaolinit, Q – kremeň. Fig. 8. Comparison of X-ray diffraction patterns of the sample 4A: Na<sup>+</sup> form (Na), after EG saturation, in Mg<sup>2+</sup> form (Mg) and after glycerine saturation (GL) and after heating at 330°C. Ch – chlorite, I – illite, V/Ch – vermiculite-chlorite, K – kaolinite, Q – quartz.



ktoré sa mohli rôzne transformovať na goethit, prípadne aj lepidokrokit (Bigham et al., 1990, 1996; Jambor & Blowes, 1994; Lintnerová, 1996; Lintnerová et al., 1999). Výsledky sú porovnateľné so skoršími určeníami oxidov Fe v substráte, resp. v kale (Tab. 1, Lintnerová et al., 2011). Mobilizovateľný obsah Fe v rozsahu niekoľkých hmotnostných % ( $Fe_{Ox}$  2–3 hm. %, resp. až  $Fe_{HCl}$  až 3–7 hm. %) indikuje, že Fe bolo uvoľňované nielen zo sulfidov, ale aj zo sideritu prípadne z chloritov. K prvým zmenám dochádzalo po vysušení kalu, kedy sa evaporizáciou roztokov vytváral sadrovec, rozpustné sírany Fe a oxyhydroxidy Fe. Možno predpokladať, že vznikajúca acidita z oxidácie pyritu bola eliminovaná najmä technologickými látkami (Jambor & Blowes, 1994; Bigham et al., 1996; Lintnerová, 2002). Časť solí sa vyplavovala a prechádzala do drenážnych vôd, ako indikovali chemické analýzy vôd a zrazenín, ktoré sa tvorili vo veľkom množstve (Lintnerová et al., 2006). Ak tvorba acidity ( $H_2SO_4$ ) pokračovala, do neutralizačných reakcií mohli vstupovať aj karbonáty (dolomit, siderit) a prispievali aj k tvorbe oxyhydroxidov Fe. Žlté až okrové sfarbenie a zvýšená homogenita materiálu v B horizonte potvrdzujú významný rozsah tvorby oxyhydroxidov Fe. Postupnosť alebo mechanizmus procesov vo vznikajúcich pôdach je možné len odhadovať, pretože boli ovplyvnené nielen minerálnou, ale aj fyzikálnou homogenitou materiálu, nasýtením vodou a inými faktormi. Avšak zvýšené obsahy Al v HCl-rozpustnej forme (Tab. 5) prípadne hodnoty  $CEC_{AlFe}$  potvrdzujú, že dochádzalo k okysleniu (pH 3–4), ktoré uvoľňovalo aj Al z prítomných fylosilikátov (Bigham et al., 1990, 1996; Jambor & Blowes, 1994; Šucha, 2001; Lintnerová 2002; Šucha et al., 2002; Dere

et al., 2013). Rozpúšťanie fylosilikátov a uvoľňovanie prvkov mohlo byť aj mechanicky iniciované jemnozrnným rozomletím hornín a miešaním v alkalickom prostredí počas separácie rudy. Štúdium ílovej frakcie zo vzoriek substrátu však ešte priamo nepotvrdilo premenu fylosilikátov v kale. Prítomnosť zmiešanovrstevnatého minerálu typu chlorit-vermikulit v humusovom horizonte je pravdepodobne výsledok premeny minerálov v podmienkach slabo okysleného pôdneho horizontu ako dôsledku „dozrievania“ organickej hmoty na humus a tvorby organických kyselín. Prítomnosť mikro-vermikulitu v pôdach je častá, najmä v pôdach so slabo kyslou reakciou (Dubíková et al., 2002; Uzarowicz & Skiba, 2011). Chlorit sa môže meniť na trioktaedrický vermikulit a illit na dioktaedrický vermikulit a obidva sa prejavujú výraznou schopnosťou zachytávať do medzivrstevných priestorov katióny, vodu alebo aj organické molekuly (Moore & Reynolds, 1997). Pri premene dochádza k uvoľňovaniu K zo sludy alebo Fe, a Mg prípadne aj Al z chloritov a k formovaniu novej zmiešano-vrstevnatej štruktúry s obsahom expandujúceho vermikulitu (Šucha, 2001). Zmeny indikované hodnotami CEC, sa týkali vzoriek 4A a 11A, v ktorých nové štruktúry boli identifikované. Tvorba vermikulitu, resp. zmiešano-vrstevnatých fáz s chloritom alebo illitom bola opísaná v pôdach na banských odpadoch z relatívne slabo kyslou reakciou (Uzarowicz & Skiba, 2011). Silno kyslé prostredie generované zvetrávaním sulfidov a tvorbou kyseliny sírovej posúva premenu až na kaolinit, prípadne halloyzit (Šucha 2001; Šucha et al., 2002; Dubíková et al., 2002). Výskum oxidov Fe vyzrážaných z banskej vody okrem prítomnosti jarositu a schwertmannitu v extrémne kyslých podmienkach (pH 3–4)

**Tab. 7. Rozsah hodnôt a priemerná hodnota nereziduálnych obsahov kovov (podiel rozpustný v 0,5 M HCl) A, B a C horizontoch antropogénnych pôd vzorkovaných v 2011 a ich orientačné porovnanie s identickými údajmi dokumentovanými zo siedmych sond odobratých v 2008 zo študovaneého odkaliska (Lintnerová et al., 2011). \* Počet vzoriek**

**Tab. 7. Content ranges and average values of the nonresidual content of the metals (a fraction extracted by 0.5 M HCl) in A, B and C horizons of the anthropogenic soil sampled in 2011 and their informative comparison with sets of identical data documented in the seven probes taken in 2008 from the studied tailing impoundment (Lintnerová et al., 2011). \* Number of samples.**

Prvok (Element)	Cu	Pb	Zn	As	Fe	Al
Jednotka (Unit)	(mg.kg <sup>-1</sup> )			(wt %)		
A /2011	89–1332	22–263	70–2217	11–138	2,63–7,24	0,10–1,62
Priemer A (Average A) (13)*	313	68	346	53	4,99	1,16
B/2011	58–374	6–50	43–163	6–58	2,89–6,01	0,5–1,52
Priemer B (Average B) (9)	238	38	89	44	4,88	0,94
C /2011	75–443	16–65	35–92	28–80	3,74–6,09	0,08–1,55
Priemer C (Average C) (5)	267	37	66	48	5,11	0,87
Priemer B + C (Average B+C) (14)	252	37	77	46	4,99	0,91
10–20 cm/2008	91–718	14–57	21–230	14–32	2,15–6,74	0,02–0,49
Priemer (Average) (7)	300	40	62	20	3,67	0,26
40–50 cm/2008	63–369	12–54	22–57	2–101	1,70–4,35	0,19–0,33
Priemer (Average) (7)	168	27	35	29	3,25	0,26
60–80 cm/2008	25–896	14–54	23–50	11–43	1,13–4,53	0,22–0,55
priemer (Average) (7)	236	28	43	16	2,97	0,35

\* Priemer vzoriek/ Number of sample



tiež indikoval, že dochádza k transformácii sludy alebo chloritov na kaolinit alebo halloyzit (Lintnerová, 1996). Prvé údaje z výskumu ílových minerálov z pôdy (Obr. 8), ale aj zo sondy Rv prítomnosť kaolinitu nevylučujú.

## 5.2. Mobilizácia prvkov

Nereziduálne obsahy prvkov Cu, Zn, Pb a As v A horizonte môžu byť aj vyššie, ako obsahy v prechodnom B horizonte, ako dokumentovali najmä extrémne vysoké obsahy sledovaných prvkov sond 5 a 6, ale aj predchádzajúca analýza mobilných podielov prvkov v substráte (Tab. 5, 6, 7; Mangová et al., 2012). Ukázalo sa však, že podiel mobilizovateľných, potenciálne toxických prvkov nie je vždy úmerný obsahu Fe v pôdach a v substráte. Pretože rôzne fázy oxyhydroxidov Fe môžu byť tvorené vo veľkom množstve a v širokom rozsahu povrchových podmienok, možno predpokladať, že prednostne riadia migráciu kovov v substrátoch a pôdach, a to aj v dôsledku ich vysokej chemickej a povrchovej aktivity (Acero et al., 2006; Anda et al., 2009; Bolanz et al., 2013; Marzouk et al., 2013). Rastúcu mobilizáciu a akumuláciu Fe dokumentovali množstvá voľných a menej stabilných oxidov Fe v pôdnom horizonte. Z analýz vyplynulo, že pri vysokom obsahu potenciálne toxických prvkov (Cu, Zn, Pb, As) možno očakávať významnejšiu koreláciu s obsahom oxidov Fe pravdepodobne ako dôsledok ich spoločného zdroja – sulfidov. Vlastnosti Fe oxidov v pôdach sú významne ovplyvňované prítomnosťou organických látok, napríklad humusových kyselín (Wagai & Mayer, 2007; Covelo et al., 2008; Hiemstra et al., 2010; Wilson et al., 2013), čo muselo byť dôležité aj pre akumuláciu prvkov, ale aj ich remobilizáciu pri transformácii menej stabilných oxyhydroxidov Fe na stabilnejší goethit (Acero et al., 2006; Bolanz et al., 2013). Je možné predpokladať, že v prvých fázach premeny postflotačného kalu (sulfidov) tvorba oxidov Fe bola rozhodujúca pre mobilizáciu kovov. Ako obsah OM (TOC) v A horizonte rástol, prítomná OM pravdepodobne preberala stále väčšiu úlohu pri ich akumulácii. Organická hmota v pôde je prirodzená geochemická bariéra, akumuluje a stabilizuje biogénne prvky, ale zároveň ako povrchovo-aktívna fáza, môže kovy a ďalšie prvky z vonkajších zdrojov sorpcne viazať a ovplyvňovať vlastnosti minerálnych fáz (Reimann et al., 2009). Nielen akumulácia organickej hmoty, ale aj biologická činnosť v pôde môže významne diferencovať prvky (Lindsay et al., 2009; Reinmann et al., 2009; Brun et al., 2010; Houle et al., 2014). Ak v humusovom horizonte dochádzalo k prirodzenej akumulácii prvkov, tak je ľahko možné nadhodnotiť antropogénne znečistenie územia (Reinmann et al., 2009; Brun et al., 2010; Houle et al. 2014). Na druhej strane môžu byť významné z hľadiska bio-remediácie potenciálu rastlín (Šottník & Šucha, 2001; Banášová et al., 2003). Pri mobilizácii prvkov ako aj akumulácii/stabilizácii OM úlohu zrejme zohralo aj nasýtenie  $\text{Ca}^{2+}$  a prispelo k celkovej transformácii substrátu na pôdu (Astera, 2007; Hillel, 2008). Antropogénne pôdy na odkalisku sú aj vďaka obsahu Ca (báz) odlišné od okolitých pôd, ale z dlhodobého hľadiska stabilný prínos Ca z hlbších častí je menej pravdepodobný. Ako ukázali výsledky zo sond z okraja odkaliska a analogického vývoja pôd na haldách, postupne prevládnu pedogénne procesy riadené

viac klimatickými a sezónnymi podmienkami, ktoré smerujú k vylúhovaniu báz.

Prenos látok, najmä potenciálne toxických kovov z odpadu do pôdy prostredníctvom pórových systémov a/alebo biologickými procesmi sa považuje za rizikový faktor pre vývoj pôdy na odkalisku. Malo by to platiť aj pre Ca, hoci na študovanom odkalisku zohral skôr pozitívnu úlohu pri stabilizácii pôdných zložiek. Avšak nie je úplne predvídateľné, ako geochemická, biochemická a vegetačná aktivita, klimatické a iné vonkajšie faktory posunú „stabilitu“ študovaného systému odpad – pôda.

## 5.3. Hodnotenie antropogénneho znečistenia a rekultivácie

Z výsledkov stanovenia tzv. nereziduálneho podielu prvkov vyplynulo, že dochádzalo k obohateniu A a B pôdných horizontov v porovnaní s postflotačným kalom (C – horizont) o sledované potenciálne toxické prvky. Mobilizovateľné podiely prekračujú celkové obsahy prvkov v bežných, prirodzene vyvinutých pôdach a celé územie opusteného ložiska Smolník býva charakterizované ako geochemicky/geogénne kontaminované alebo rizikové (Čurlík & Šefčík, 1998). Mobilizácia prvkov je dôsledok prirodzeného zvetrávania sulfidov ložiskovej oblasti s vysokým potenciálom tvorby kyslých bankských vôd, ako aj dlhodobej ťažby ložiska (Lintnerová et al., 2010). Preto je potrebné vyhodnotiť mieru antropogénneho znečistenia bankského územia, či už z hľadiska environmentálneho (znečistenie vôd, biomedicínske riziko a pod.), alebo z hľadiska rekultivácie územia. Miera antropogénneho znečistenia bola pre časti študovaného bankského územia už hodnotená na základe nereziduálneho obsahu potenciálne toxických prvkov, ktoré boli vzťahované k celkovým obsahom prvku v substráte alebo v pôde (pomer označený ako kontrast-K, Sutherland, 2002; Lintnerová et al., 2007, 2011; Šoltés, 2007). Antropogénne znečistenie limituje hodnota pomeru vyššia ako 1 – to znamená nereziduálny obsah kovu prevyšuje celkový obsah prvku v lokálnom štandarde, čo signalizuje, že tak vysoká mobilizácia prvkov/kovov nebýva výsledkom prirodzeného zvetrávania, ale práve výsledkom antropogénnej činnosti. Pre postflotačný kal bol ako porovnávací údaj znečistenia použitý celkový obsah prvkov v priemernej vzorke z bodu 9/2008 z hĺbky 40 až 50 cm, ale zohľadnili sa aj celkové analýzy ďalších vzoriek z odkaliska a okolitých pôd (Lintnerová et al., 2007, 2010). Pre povrchovú vrstvu odkaliska bola indikovaná relatívne nízka miera antropogénneho znečistenia: kontrast-K pre Pb, Zn, As a Cu bol v rozsahu 0,1–0,5 a len pre Cu boli lokálne vyššie ako 1 (Lintnerová et al., 2011). Výsledky z tohto štúdia (Tab. 5, 7) dokumentujú porovnateľné hodnoty nereziduálneho obsahu prvkov v pôdnom horizonte, aj keď s rastúcim trendom k obohacovaniu A horizontu v porovnaní so substrátom (Tab. 7). Hodnotenie v zmysle relatívne nízkej, prípadne stabilizovanej (porovnanie 2008–2011) miery antropogénneho znečistenia nie je však jednoznačné, vzhľadom na extrémne obsahy sledovaných prvkov zo sondy 5 a 6 (Tab. 5, 7). Tieto hodnoty upozornili na potenciálny rast kontaminácie, zrejme ako dôsledok použitej „bezbarierovej“ rekultivácie. Suché prekrytie bankského odpadu so sulfidmi, osobitne vo vlhkých klimatických podmienkach, by malo byť viac

zložkové (napr. spodná drenážna a tesniaca vrstva, vonkajšia drenážna vrstva a úrodná zemina pre vegetáciu), aby bol odpad dostatočne izolovaný (Younger et al., 2002; Frankovská et al., 2010). Podľa použitého materiálu (prírodný, geomembrány), prekrytie môže byť hrubé niekoľko desiatok centimetrov až meter a malo by zaručiť riešenie aj potenciálnych rizík vyplývajúcich zo zloženia odpadu (Younger et al., 2002; Anda et al., 2009; Frankovská et al., 2012). Z hľadiska prirodzeného vývoja pôd študovaná, rýchlo (počas 12–13 rokov) vzniknutá, pôda predstavuje stále len počiatočné (primitívne) štádium vzniku pôdy, aj keď s rastúcou bioprodukciami a stabilizáciou organickej hmoty v humusovom horizonte. Určitým indikátorom stavu premeny technogénneho substrátu na pôdy môže byť biologická aktivita pôdy, najmä pôdotvorných organizmov (Pey et al., 2013). Takými sú napríklad panciernici (Acari, Oribatida), ktorých množstvo v pôde býva závislé najmä na množstve a štruktúre organickej hmoty. Aktivita týchto panciernikov v antropogénnej pôde odkaliska bola mnohonásobne nižšia, ako v okolitých kyslých pôdach (Mangová & Mangová, 2012). Príčinou môže byť vyššia mobilizácia, a tak aj bio-dostupnosť potenciálne toxických prvkov v dôsledku „bezbariérovej rekultivácie“ a akumulácia prvkov v rastlinách (Šottník & Šucha, 2001; Banášová et al., 2003; Hiller et al., 2009).

## 6. ZÁVER

V antropogénnej pôde na povrchu odkaliska boli charakterizované dva pôdne horizonty, vlastný humusový (A) a prechodný (B), ktoré sa jasne odlišovali od pôvodného kalu, a tak dokumentovali rozvíjajúci sa pedogénny proces. Iniciálny vývoj antropogénnej pôdy bol pozitívne ovplyvnený nízkym obsahom pyritu v substráte (v banskom odpade), celkovým minerálnym a zrnitostným zložením kalu, polohou a klimatickými podmienkami, ktoré ovplyvnili oxidáciu sulfidov a bioprodukcii.

Transformácia minerálneho substrátu na pôdu viedla od oxidácie sulfidov a neutralizačného rozpúšťania karbonátov ku kvantitatívne významnej tvorbe voľných oxidov Fe, ktoré svojimi fyzikálno-chemickými vlastnosťami pozitívne prispeli k distribúcii makro- a mikroprvkov. Zvýšené množstvo a aktivita týchto fáz prispela k tvorbe pôdnych agregátov.

Rozklad organického odpadu použitého pri rekultivácii, ale najmä vlastná bioprodukciami bola rozhodujúca pre vývoj pôd. V študovanom štádiu vývoja pôdy organická hmota už bola rozhodujúcim faktorom pedogénneho procesu. Dokumentovala to aj tvorba nových zmiešano-vrstevnatých minerálnych fáz typu vermikulit-chlorit alebo vermikulit-illit v slabokyslých podmienkach humusového horizontu.

Geochemické charakteristiky indikujú prenos látok z odpadu do pôdy a ich prednostné hromadenie v humusovom horizonte. Humusový horizont bol nasýtený vápnikom a lokálne bol extrémne obohatený o mobilné potenciálne toxické prvky z odpadu – Cu, Zn, Pb a As. Prenos látok z odpadu do pôdy musíme považovať za pedologický a environmentálne rizikový faktor pre ďalší vývoj antropogénnych pôd, napriek pozitívnemu vplyvu vápnika na vývoj pôdy. Použitý „bezbarierový“ rekultivačný postup preto potenciálne môže zvyšovať antropogénne znečistenie odkaliska a banského územia.

**Podakovanie:** Chceme poďakovať za pomoc a podporu pri rtg-difrakčných analýzach L. Puškelovej (GUSAV) a P. Uhlíkovi, P. Matúšovi za asistenciu pri sekvenčnej analýze Fe oxidov, za kolegiálnu pomoc pri príprave pôdnych výbrusov L. Jurkovičovi, ako aj J. Brčekovej za asistenciu pri mikroskopovaní a pomoc s grafickými prácami. Ďakujeme tiež H. Pošvancovej a G. Zatloukalovej za pomoc v laboratóriu pri separácii flovej frakcie a príprave preparátov. Výskum bol realizovaný v rámci projektu VEGA 1/0904/11 a tento príspevok vznikol aj vďaka podpore v rámci OP Výskum a vývoj pre dopytovo-orientovaný projekt: Univerzitný vedecký park Univerzity Komenského v Bratislave, ITMS 26240220086 spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

## Literatúra

- Acero P., Ayora C., Torrentó C. & Nieto J.-M., 2006: The behaviour of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 16, 4130–4139.
- Anda M., Siswanto A.B. & Subandiono R.E., 2009: Properties of organic and acid sulfate soils and water of „reclaimed“ tidal backswamp in Central Kalimantan, Indonesia. *Geoderma*, 149, 1–2, 54–65.
- Astera M., 2007: Cation Exchange Capacity in Soils, The Ideal Soil. A Handbook for the new Agriculture. USDA National Organic Program 387 p.
- Bacon J.R. & Davidson C.M. 2008: Is there a future for sequential chemical extraction? *The Analyst*, 133, 1, 25–46.
- Banášová V., Pišút I. & Lintnerová O., 2003: Poznámky ku špecifickej vegetácii na haldách trosky pri Smolníku (Slovenské Rudohorie). *Bulletin Slovenskej Botanickéj Spoločnosti*, 25, 135–141.
- Bartalský J., 1994: Smolník - mesto medenorudných baní. Mineralia Slovaca, Monografie, Bratislava, (Slovakia) 368 p.
- Bigham J.M., Schwertmann U., Carlson L. & Murad E., 1990: A poorly crystallized oxyhydroxysulphate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 10, 2743–2758.
- Bigham J.M., Schwertmann U., Traina S.J., Winland R.L. & Wolf M., 1996: Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 12, 2111–2121.
- Bolanz R.M., Acemann S., Ciobota V., Röscher P., Tarcea N., Popp J., & Majzlan J., 2013: The effect of antimonate, arsenate and phosphate on the transformation of ferrihydrite to goethite, hematite, feroxyhate and triphuyite. *Clays and Clay Minerals*, 61, 11–25.
- Brun, Ch.B., Peltola P., Åström M.E., & Johansson M-B., 2010: Spatial distribution of major, trace and ultra trace elements in three Norway spruce (*Picea abies*) stands in boreal forests, Forsmark, Sweden. *Geoderma*, 159, 252–261.
- Covelo E.F., Matias J.M., Vega F.A., Reigosa M.J. & Andrade M.L., 2008: A tree regression analyses of factors determining the sorption and retention of heavy metals by soil. *Geoderma*, 147, 75–85.
- Čurlík J. & Šurina B., 1998: Príručka terénneho prieskumu a mapovania pôd. Výskumný ústav pôdnej úrodnosti v Bratislave, Bratislava, 134 p.
- Čurlík J. & Ševčík P., 1999: Geochemický atlas SR. Pôdy. MŽPSR a VUPU, Bratislava.
- Čurlík, J., & Jurkovič, L., 2012: Pedogeochemia. Univerzita Komenského v Bratislave, 228p.
- Dere A.L., White T.S., April R.H., Reynolds R.C.JR., Miller T.E., Knapp E.P., McKay L.D. & Brantley S.L., 2013: Climate dependence of feldspar weathering in shale soils along a latitudinal gradient. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 122, 101–126.

- Douglas, L. W. 1989: Vermiculites. In: Minerals in Soil Environments, J. B. Dixon a S. B. Weed (eds.), Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA, 635–674.
- Dubíková, M., Cambier, P., Šucha, V., & Čaplovičová, M., 2002: Experimental soil acidification. *Applied Geochemistry*, 17, 245–257.
- Eberl D.D., 2003: User Guide to RockJock - A Program for Determining Quantitative Mineralogy from X-Ray Diffraction Data. Open-File Report, Series Number, 2003-78.
- Fiala K., Kobza J., Matúšková L., Brečková V., Makovnicková J., Barančíková G., Búrik, V., Litavec, T., Housková, B., Chromaničová, A., Váradiová, D., Pechová, B., 1999: Závazné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém – pôda. Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, Bratislava, 142p.
- Frankovská J., Slaninka I., Kordík J., Jurkovič L., Greif V., Šottník P., Nananj I., Mikita S., Dercová K. & Jánová V., 2010: Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží. ŠGUDŠ, v Bratislave, 359 p.
- Gillman, G.P., 1979: A proposed method for the measurement of exchange properties in highly weathered soils. *Australian Journal of Soil Research*, 17, 129 – 139.
- Hiemstra, T., Antelo J., Rahnemaie, R., & Van Riemsdijk, W.H., 2010: Nanoparticles in natural system I: The effective surface area of the natural oxide fraction in field samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 41-58.
- Hillel D., 2008: Soil in the Environment- Crucial of Terrestrial Life. Academic Press, New York, 307 p.
- Hiller E., Jurkovič L., Kordík J., Slaninka I., Jankulár M., Majzlan J., Göttlicher J., & Steininger R. 2009: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments – Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia, *Applied Geochemistry* 24, 11, 2175–2185
- Hiller E., Petrák M., Tóth R., Lalinská-Voleková B., Jurkovič L., Kučerová G., Radková A., & Šottník P., 2013: Geochemical and mineralogical characterization of a neutral low-sulfide /high carbonate tailing impoundment, Markušovce, eastern Slovakia. *Environmental Science and Pollution Research*, 20,11, 7627-7642.
- Houle D. Marty Ch., Duchesne L. & Gagnon Ch. 2014: Humus layer is the main locus of secondary SO<sub>4</sub> production in boreal forests. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 126, 1, 18-29.
- Hrnčárová, T., 2002: Atlas krajiny Slovenskej republiky. Bratislava, Banská Bystrica: Ministerstvo životného prostredia SR, Slovenská agentúra životného prostredia, 342 p.
- Jambor, J.L. & Blowes, D., W., 1994: Environmental geochemistry of sulfide mine-waste. Mineralogical Association of Canada, Waterloo, 22, 438p.
- Jaško V., Cicmanová S., Bajtoš P., Pramuka S., Šesták P., Bašista J., Gajdoš V., Rozimant K., Lintnerová O., Hornung L., & Galajda J., 1996: Smolník - komplexné hydrogeologické a hydrochemické posúdenie ložiska Cu Fe rúd. Aquipur a.s., Geofond, Bratislava. 124 p.
- Kubová, J., 2000: Utilization of selective extraction techniques for element speciation in soils and sediments. Critical evaluation of the contemporary state. *Slovak Geological Magazine*, 6, 43-52.
- Lalinská-Voleková B., Majzlan J., Klimko T., Chovan M., Kučerová, J., Michňová J., Hovorič, R., Göttlicher J., & Steininger R., 2012: Mineralogy of weathering products of Fe-As-Sb mine waste and soils at several Sb deposits in Slovakia. *Canadian Mineralogist*, 59, 481-500.
- Lee G., Bigham J.M., Faure G., 2002: Removal of trace elements by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducttown mining district, Tennessee. *Applied Geochemistry*, 17, 569-581.
- Lindsay M. B.J., Condon P. D., Jambor J. L., Lear K. G., Blowes D.W. & Ptacek C. J., 2009: Mineralogical, geochemical, and microbial investigation of a sulfide-rich tailings deposit characterized by neutral drainage. *Applied Geochemistry*, 24, 2012-2221
- Lintnerová O., 1996: Mineralogy of Fe-ochre deposits formed from acid mine drainage water in Smolník mine (Slovakia). *Geologica Carpathica, Clays*, 5, 55-63.
- Lintnerová O., 2002: Vplyv ťažby nerastných surovín na životné prostredie. Univerzita Komenského Bratislava, ISBN 978-80-223-2764-0, 160p.
- Lintnerová O., Šucha V. & Streško V., 1999: Mineralogy and geochemistry of acid mine Fe precipitates from the main Slovak mining regions. *Geologica Carpathica*, 50, 395 – 404.
- Lintnerová O., Šoltés S. & Šottník P., 2003 : Stream sediment and suspended solids in the Smolník mining area (Slovakia). *Slovak Geological Magazine*, 9, 2-3, 201-203.
- Lintnerová O., Šoltés S. & Šottník P., 2006: Dissolved matter and suspended solids in the Smolník Creek polluted by acid mine drainage (Slovakia). *Geologica Carpathica*, 57, 311-324.
- Lintnerová O., Feriančíková L. & Španek P., 2007: Nereziduálny obsah Fe, Mn, Cu, Zn, Al a As v pôdach v okolí opusteného ložiska Smolník. *Mineralia Slovaca*, 39, 153-164.
- Lintnerová O., Šoltés S. & Šottník P., 2010: Environmentálne riziká kyslých bankských vôd na opustenom ložisku Smolník. Univerzita Komenského, Bratislava, 157 p.
- Lintnerová O., Mangová K., Líška L., & Španek P., 2011: Geochemická charakteristika vývoja pôd na povrchu rekultivovaného odkaliska pri Smolníckej Hute. *Mineralia Slovaca*, 43, 95-110.
- Malamoud, K., Mc Bratney, A. B., Minansni, B. & Field, D.J., 2009: Modelling how carbon affects soil structure. *Geoderma*, 149, 19-26.
- Mangová B., & Mangová K., 2012: Pancierniky (Acari, Oribatida) ako indikátory bankského znečistenia – odkalisko Cu-pyritového ložiska Smolník. Těžba a jej dopady na životní prostředí IV. Hustopeče 18-19. 9. 2012. Vodní zdroje Ekomonitor, Chudim, ISBN 978-80-86832-67-8, 122-124.
- Mangová K., Lintnerová O. & Kořenková L., 2012: Fyzikálno morfológické a chemické parametre antrozemu na povrchu rekultivovaného nízko-sulfidického odkaliska pri uzavretom ložisku Smolník. *Geochémia* 2012, ISBN978-80-89343-72-0, 109-111.
- Marzouk E.R., Chenery S.R. & Young S.D., 2013: Predicting the solubility and lability of Zn, Cd, and Pb in soils from a minespoil-contaminated catchment by stable isotopic exchange. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 123, 1-16.
- McCarthy J.F., Ilavský J., Jastrow J.D., Mazer L.M., Perfect E., & Zhuang J., 2008: Protection of organic carbon in soil microaggregates via restructuring of aggregate porosity and filling of pores with accumulating of organic mater. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 72, 4725-4744.
- Moore D. M., & Reynolds R. C. JR., 1997: X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, 332 p.
- Petrák M., Kučerová G., Tóth R., Voleková B., Šottník P., Jurkovič L., Hiller E. & Vozár J., 2011: Mineralogické a geochemické hodnotenie odkaliska Markušovce. *Mineralia Slovaca*, 43, 395-408.
- Pey B., Cortet J., Wallean F., Cheyner K. & Swartz C. 2013: Structure of earth worm burrows related to organic mater of a constructed technosol. *Geoderma*, 202-203, 103-111.
- Poulton, S.W. & Canfield, D.E., 2005: Development of sequential extraction procedure for iron: implication for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology*, 214, 209-22.
- Reimann C., Englmaier P., Flem B., Gough L., Lamothe P., Nordgulen R. & Smith D., 2009: Geochemical gradients in soil O-horizon samples from southern Norway: Natural or anthropogenic? *Applied Geochemistry*, 24, 1, 62–76.

- Sutherland R. A., 2002: Comparison between non – residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released on three step sequential extraction procedure and dilute hydrochloric acid leach from soil and road deposited sediment. *Applied Geochemistry*, 17, 4, 353 – 365.
- Šoltés S., 2007: Environmentálne riziká kyslých banských vôd a banských odpadov v povodí potoka Smolník. Dizertačná práca, Manuskript, (PhD Thesis ) PRIF UK Bratislava 157 p.
- Šottník P. & Šucha V., 2001: Možnosti úpravy kyslého banského výtoky ložiska Banská Belá, Štiavnica-Šobov. *Mineralia Slovaca*, 33, 53-60.
- Šucha V., 2001: Íly v geologických procesoch, Monografická séria, Acta Geologica Universitatis Comenianae Bratislava, 139 p.
- Šucha V., Šrodoň J., Zatkálková V. & Franců J., 1991 : Zmiešanovrstevnatý minerál typu illi/smektit: separácie, identifikácie, využitie. *Mineralia Slovaca*, 23,3,267-274.
- Šucha V., Banášová V., Dlapa P., Chovan M., Lintnerová O., Miadoková E., Rojkovič I., Trtíková S. & Zlocha M., 1996: Čiastková záverečná správa - komplexný model environmentálnych účinkov ťažby rudných nerastných surovín v typových oblastiach Slovenskej republiky. PriF UK, Bratislava, 118 p.
- Šucha V., Dubíková M., Cambier P., Elsass F. & Pernes M., 2002: Effect of acid mine drainage on the mineralogy of a dystric cambisol. *Geoderma*, 110, 151-16.
- Tessier A., Cambell P.G.C. & Bisson M., 1979: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 54, 844 – 851.
- Uzarowicz L. & Skiba S., 2011: Technogenic soils on mine spoils containing iron sulphides: Mineral transformations as an indicator of pedogenesis. *Geoderma*, 163, 95-108.
- Van Reeuwijk L.P., 1995: Procedures for soil analysis. ISRIC, Netherlands, 197 p.
- Vozárová A., & Ivanička J., 1993: Litogeochemia sedimentov staršieho paleozoika v južnom gemeriku. Západné Karpaty, ser. Minerológia, petrografia, geochemia, metalogenéya 16, 119-148, GÚDŠ, Bratislava.
- Wagai, R. & Mayer, L.M., 2007: Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 25-35.
- Wagai R., Mayer, L.M & Kitayama K., 2009: Extent and nature of organic coverage of soil mineral surface assessed by a gas sorption approach. *Geoderma*, 149, 152-160.
- Wilson C.A., Cloy J.M., Graham M.C. & Hamlet L.E., 2013: A microanalytical study of iron, aluminium and organic matter relationship in soils with contrasting hydrological regimes. *Geoderma*, 202-203, 71-81.
- Younger P.L. Banwarrt S.A. & Hedin R.S., 2002: Mine water. Hydrology, Pollution, Remediation. Environmental pollution. Kluwer Academic Publisher. 436 p.
- Zhao L.Y.L, Schulin R., Weng L. & Nowack B., 2007: Coupled mobilization of dissolved organic matter and metals (Cu and Zn) in soil columns. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 3407-3418.

**Summary:** Low sulphide waste after Cu-pyrite-ore processing was deposited into tailing impoundment until 1995 (Fig. 1). It had been located in the valley side of the Smolník creek in the vicinity of the Smolník deposit. Tailings are fine milled rock material consisting of quartz, mica, chlorite, siderite with relative low content of pyrite (< 5 wt. %, Tab. 1) and rests of used technologic chemical admixtures (e.g., lime). Dried tailings were weathered and variously acidified due to pyrite oxidation and typical minerals – gypsum, jarosite, schwertmannite and ferrihydrite were identified there (Lintnerová et al., 2010, 2011). Tailing impoundment producing polluted drainage water and together with the acid mine

waters from flooded mine and other mine spoils increasing pollution of the Smolník creek catchment along and under abandoned mine area (Bartalský, 1994; Lintnerová et al., 2010; 2011). The tailing impoundment was recovered by 10–15 cm thick wood-waste layer and forested by the pine-plants in 1998–1999. This simple reclamation technique was commonly used in the mining areas. However, it is not in compliance with present environmental requirements (Younger et al., 2002; Frankovská et al., 2010). Goals of study were investigated the transformation of the post flotation mud to anthropogenic soil which occurred in very short time interval (1999–2011) and characterised transformation of the primary minerals and potential geochemical and environmental risk factors of the mine waste to soil transformation.

Soil samples were located on the base of previous results of the post flotation mud study of this impoundment (Lintnerová et al., 2011, Mangová et al., 2012). Totally 41 samples were collected from 4 dig probes and 13 hand auger taken probes from the impoundment face (Fig. 1B) and from his vicinity (10/2011 and Rv/2012). Field and lab soil profile (A – humus, B – subsoil, C – substrate horizons) descriptions (Tabs. 2 and 3) and next characteristics of the soil horizons samples were presented: grain size distribution of soil/subsoil matter (Tab. 3), total organic carbon (TOC) and CaCO<sub>3</sub> contents, pH (active-pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, exchangeable pH<sub>KCl</sub>) and electric conductivity of soils (EC, Tab. 3), non-residual contents of Fe, Al, Cu, Pb, Zn and As (determined in 0.5 M HCl leaches, Tab. 5) and contents of total free Fe-oxide (Fe<sub>DCB</sub>, determined in dithionite-citrate-bicarbonate leaches) and active Fe-oxides (Fe<sub>ox</sub>, determined in acid ammonium oxalate, Tab. 6). Cation exchangeable capacity (CEC, determined as sum of K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup>, Tab. 4) of all A-samples and mineral analyses of clay fraction were analysed in selected samples of the humus horizon. The organic matter and the Fe oxides distributions in the soil were especially documented by microscopic study of slides. Two soil horizons A topsoil humus and B subsoil or transitive horizons were documented on the post flotation mud (tailings) on the base of visible horizontal differences in colour, homogeneity and aggregated particles, wood waste destruction, organic matter accumulation and thickness of (A, B) horizons. Despite of very short time period of the soil formation the brown and/or dark grey humus soil horizons accumulated and partially stabilised of organic matter (Fig. 2A, Tabs. 2 and 3). Better developed A horizon occurred under grassland with higher bio production in comparison with soil under the planted pine trees. The “forest” soils resembled sandy-dust substrate, where clay-size grains covered only 3–5 wt. % generally (Tab. 3). This have resulted into high but variegate content of TOC (3–15 %) in A horizon. Neutral to slight acid soil reaction (pH from 6.1 to 7.6, Tab. 2), minimal content of carbonates, good saturation to Ca<sup>2+</sup> (Tab. 4), increased content of Fe oxy-hydroxides (Tabs. 5 and 6), and rises content of mine-derived metals (Cu, Pb, Zn, As, Tab. 5) have been determined in the samples of A-humus horizon. Grey-yellow to ochre-yellow coloured subsoil – B horizon was more homogenous without horizontal orientation of the mineral mud typical to substrate (tailings) but only slightly enriched to organic matter (TOC > 1 wt. %) (Figs. 2B and 6, Tabs. 2 and 3). Besides increased content of Fe oxy-hydroxides subsoil has been locally enriched to siderite and equilibrated to near neutral pH. The horizontally bedded soil substrate (tailings, C horizon) have been slightly acidified locally due to pyrite oxidation (Lintnerová et al., 2011). The pyrite oxidation and the acidity generation have indicated rises EC data. Increased „salinity“ of the substrate (as indicated EC values) probable limited a depth of plant roots penetrations to the tailing and/or soil bioactivity. Contents of the acid-leachable

(0.5 M HCl) metals (Cu, Pb, Zn, As, Al, and Fe) in A horizon have been approximately same or higher as in the subsoil or in the substrate. At the beginning probable new minerals like nano-crystalline or amorphous iron oxy-hydroxides generated in relative large amount (Tab. 6) directed the metals mobilization in the altered tailing. Fe-oxyhydroxides have been able to co-precipitate or absorb volumes contents of (metal) ions dissolved in pore-water which were conditioned in wide range of pH or sulphate content. It can be suggested that micro- and nano-size Fe oxyhydroxide particles stabilised the organic matter (humus) and help to build up the soil structure (Figs. 5 and 6). Documented  $\text{Ca}^{2+}$  saturation of the soil samples (Tab. 3) indicated that technological additives (e.g., lime) could play positive role in the process of the tailing transformation to the soil. The metals mobilization has been more complex, when content of the organic matter and probable bio-activity increased in the soils. Clay minerals fraction study indicated formation of the “more expandable” minerals, mixed-layered structure of chlorite-vermiculite or illite-vermiculite types in the A horizon where in comparison to B horizons relative increased acidity (Tabs. 2 and 3). Slight acidic condition

have been favourable to transformation of phyllosilicates, especially when previous processes, like fine-grain milling of the ore/rock or latter acid leaching of tailing minerals violated chlorite and/or mica grains. Decrease pH and CEC saturation indicated formation of appropriate conditions to phyllosilicate alteration in the A horizon probable connected with humid climate of the area.

The development of the soil has been positively affected by low content of the pyrite in the waste, mineral grain size and composition, the horizontal morphology and favourable wet and mild cold to cold climatic conditions, which increased not only pyrite weathering/dissolution but also the soil bio-production and a potential to organic matter accumulation and stabilization in the soils. The presented data indicated that some compounds including potentially toxic metals could be removed from waste to soil by different paths, probable also by bioaccumulation. The (geochemical) mine waste-soil continual connection increasing pollution of the anthropogenic soil and must be assessed as environmental risk factor in the tailing impoundment and abandoned mine area.