

Distribúcia potenciálne toxických prvkov v riečnych sedimentoch na lokalitách opustených Sb ložísk Dúbrava a Medzibrod (Nízke Tatry)

Marián Petrák, Vladimír Čavajda & Peter Šottník

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

AGEOS The distribution of potentially toxic elements in stream sediments at localities of the abandoned Sb deposits Dúbrava and Medzibrod (Nízke Tatry Mts.)

Abstract: This paper is focused on distribution of contamination in stream sediments surrounding of the abandoned Sb deposits of Dúbrava and Medzibrod. Our work aimed to define the accumulation of the mine-derived potential toxic elements (As, Sb) in stream sediments and to characterize their relatively mobility. Method of three step sequence analyses was used for better understanding physical - chemical processes of fixation, mobility and transportation of metals. We compared results from extraction with total contents of these elements for detection of potential values of migration in investigated element. Main pollutants of stream sediments are antimony and arsenic, with relatively higher concentrations of Fe, SO_4^{2-} . The highest amounts of arsenic and antimony in stream sediments were estimated in Fe oxides, oxyhydroxides. Antimony may also form water-soluble compounds fractions in sulphates.

Key words: antimony, arsenic, abandoned Sb deposit, stream sediments, sequence analyse, Dúbrava, Medzibrod

1. ÚVOD

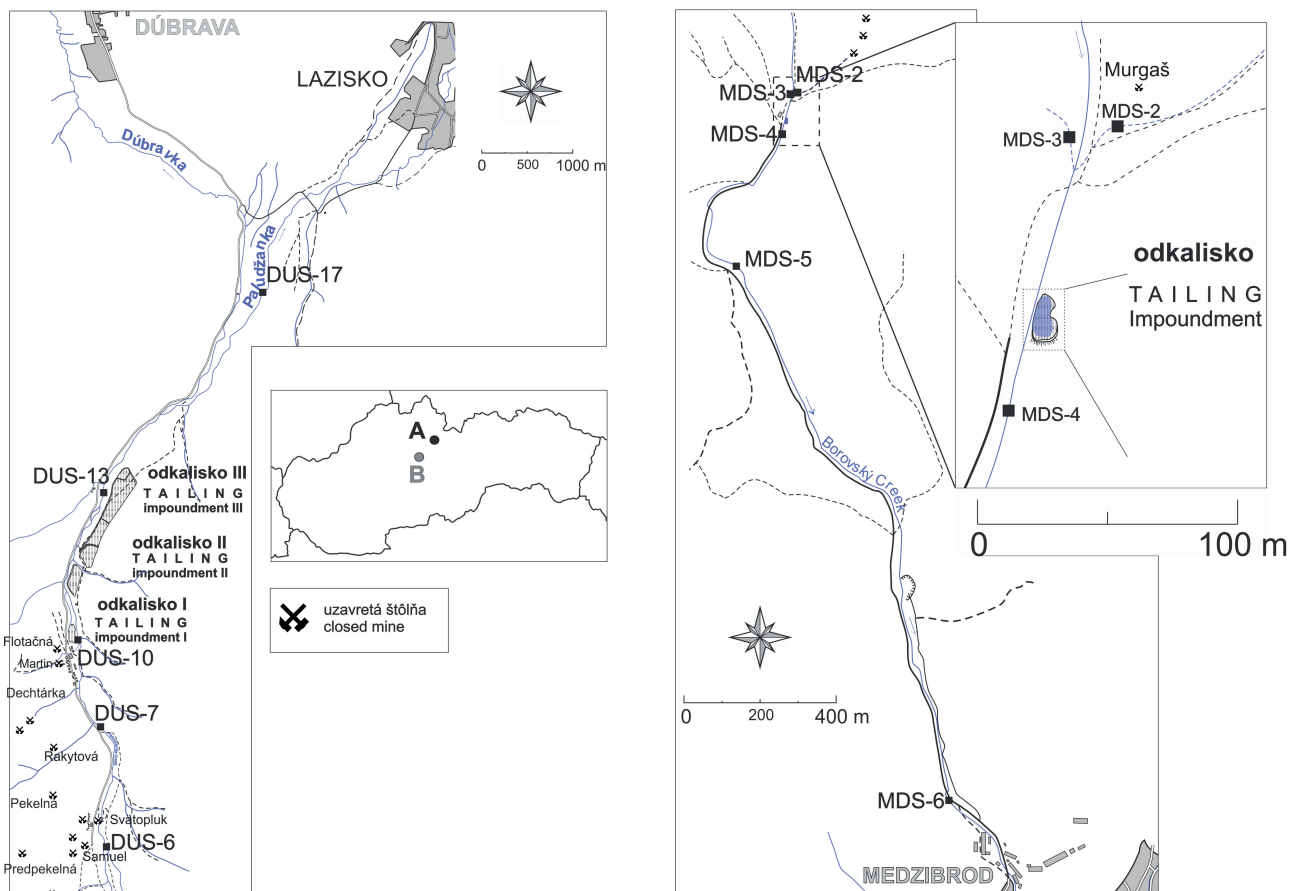
Antimónové rudy boli na Slovensku v minulosti intenzívne ťažené na viacerých lokalitách, medzi najvýznamnejšie patria Dúbrava, Medzibrod, Kolársky vrch pri Pezinku, Čučma a Poproč. Problematika mobility antimónu ako aj jeho výskyt v riečnych sedimentoch na týchto lokalitách neboli doposiaľ predmetom detailného štúdia. Vyššie koncentrácie antimónu v zložkách životného prostredia je špecifickým problémom na Slovensku z dôvodu pomerne hojného výskytu bankských lokalít, kde v minulosti prebiehala ťažba a spracovanie antimónových rúd a vzhľadom na vysoké hodnoty geochemického pozadia antimónu v materských horninách Západných Karpát.

Cieľom predkladanej štúdie bola charakteristika a zhodnotenie distribúcie, migrácie a fixácie potenciálne toxických prvkov As a Sb v prostredí riečnych sedimentov na lokalitách ovplyvnených ťažbou antimónových rúd.

Zvýšená pozornosť mobilite antimónu je odôvodnená jeho popísanými toxickými účinkami, pričom všeobecne platí, že zlúčeniny Sb sú menej toxické ako zlúčeniny arzenu. V prírodných vodách sa Sb vyskytuje v oxidačných stupňoch III a V. V oxidačných podmienkach je dominantnou formou Sb(V), ktorá je vo väčšine podmienok pH prítomná ako $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. Elementárny antimón je toxickejší ako jeho soli, a zlúčeniny Sb(III) sú 10-krát toxickejšie ako zlúčeniny Sb(V) (Smichowski, 2008). Formy výskytu rozpusteného antimónu v prírodných vodách, hlavne Sb(V), nie sú stále ešte dostatočne preskúmané (Filella et al., 2002). Podľa práce Ashley et al. (2003) rozpúš-

ťanie antimonitu v oxidačných podmienkach vo vodách s hodnotami pH blízkymi neutrálnym hodnotám prebieha dvojakou cestou: priamo oxidačným rozpúšťaním ktorého produktom je $\text{Sb}^{(\text{V})}\text{O}_3^-$ prípadne tvorbou oxidu Sb(III). Druhou cestou je prechodné nahradenie alebo nepomerné rozpúšťanie, pri ktorom prichádza k čiastočnému rozpúšťaniu a oxidácii s tvorbou iónov $\text{Sb}^{(\text{V})}\text{O}_3^-$. Pri pôsobení vzdušného kyslíka za prítomnosti vodných roztokov na primárne minerály antimónu dochádza k jeho oxidácii a následne k formovaniu oxidov, hydroxidov a síranov antimónu. Väzba arzenu a antimónu na precipitované oxidy a oxyhydroxidy železa je známym fenoménom, ktorým sa zaoberalo množstvo autorov (napr. Bowell, 1994; Lintnerová & Šefčíková, 2002; Casiot et al., 2007; Majzlan et al., 2007; Filella et al., 2009). Prítomnosť antimónu vo vodorozpustnej frakcii v pozitívnej korelácii so síranovým aniónom signalizuje afinitu k síranom, avšak výskyt sekundárnych minerálov antimónu vo forme síranov je pomerne vzácny. Na švajčiarskom antimonitovom ložisku Goesdorf boli opísané sekundárne minerálne fázy antimónu so síranmi (Filella et al., 2009). Hlavné identifikované sekundárne minerály antimónu supergénneho prostredia zastupujú: valentinit (70 %), senarmontit (15 %), sírany (12 %) (coquandit $\text{Sb}_6\text{O}_8\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, klebelsbergit $\text{Sb}_4\text{O}_4\text{SO}_4(\text{OH})_2$, peretait $\text{CaSb}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a zvyšok (3 %).

Pre účely experimentálneho štúdia mobility stopových prvkov existuje množstvo viackrokových extrakčných procedúr, ktoré sú aplikované pre analýzy distribúcie kovov v pevných matriciach (napr. Tessier et al., 1979; Jones et al., 1997;



Obr. 1. Schematická mapa bodových vzoriek riečnych sedimentov: A – lokalita Dúbrava, B – lokalita Medzibrod

Fig. 1. Schematic map of sampling points of stream sediments: A – Dúbrava locality, B – Medzibrod locality.

Quevauviller, 1998; Rauret et al., 1999, 2000; Mackových et al., 2000). Tieto metódy sú navrhnuté na simuláciu uvoľňovania kontaminantov z pevnej fázy do vodného roztoku, ich mobility a foriem výskytu. Pôvodne navrhnutá schéma podľa Tessiera et al. (1979), modifikovaná viacerými autormi využíva rôzne typy extrakčných činidiel za účelom modelovania distribúcie kovov medzi rôznymi frakciami. Sekvenčná extrakčná analýza (podľa SM&T Standards, Measurements and Testing programme) je založená na postupnom pôsobení lúhujúcich činidiel so vzrastajúcou extrakčnou silou. Uvedené extrakčné metódy boli vypracované pod záštitou SM&T, predtým (Community Bureau of Reference – BCR).

2. VYMEDZENIE LOKALITY A GEOLOGICKÁ STAVBA LOŽÍSK

2.1. Dúbrava

Ložisko antimónových rúd Dúbrava sa nachádza 7 km južne od obce Dúbrava v okrese Liptovský Mikuláš. Okolie ložiska je budované biotitickými granodioritmi a tonalitmi, menej sú zastúpené granity, aplity a pegmatity (Michálek & Chovan 1998). Hlavné kremenné žily s antimónovou mineralizáciou

majú S–J smer a sú sprevádzané mnohými diagonálnymi žilkami (Chovan et al., 1994). Vzniku žilnej hydrotermálnej mineralizácie na ložisku Dúbrava predchádzal proces hydrotermálnej premeny okolitých hornín. Hlavné minerály kremenných žíl sú antimonit a pyrit, sprevádzané arzenopyritom, sulfosolami olova a antimónu menej bizmutu, sfaleritom, tetradritom, bouronitom, chalkostibitom, zlatom, scheelitom, Fe dolomitom a baritom (Michálek & Chovan 1998).

2.2. Medzibrod

Opustené antimónové ložisko Medzibrod je situované asi 4,5 km severne od obce Medzibrod v doline Močiar. Ložisko vystupuje v komplexe intenzívne metamorfovaných hornín. Hlavný rudný minerál je antimonit, s hojným výskytom berthieritu, jamesonitu a pyritu, nerudné minerály zastupuje kremeň, v menšej miere karbonáty (Michálek et al., 1999). Mineralizácia je viazaná na zóny mylonitizácie, zrudnenie má stratiformný charakter a je prechodným typom medzi Sb a Pb–Zn zrudnením (Lalinská & Chovan, 2006). Michálek et al. (1988) uvádza ako zdroj primárnej a sekundárnej kontaminácie východy žíl a žilníkov na povrch, ktoré predstavujú zdroj Sb, Pb, Zn, As, Cu, Bi, W, Ag, Hg a Mo.

3. MATERIÁL A METÓDY

Vzorky riečnych sedimentov boli systematicky odoberané v smere vodných tokov plastovým naberáčom (hmotnosť vzorky cca 3 kg). Na lokalite Dúbrava bolo odobraných 22 vzoriek riečnych sedimentov. Vzorky boli odobrané z celého profilu toku Paludžanky, z miest v blízkosti bodových zdrojov znečistenia a tiež z miest nepostihnutých kontamináciou (Obr. 1A). Pozdĺž toku Borovského potoka na lokalite Medzibrod bolo odobraných 8 vzoriek riečnych sedimentov, od miesta bývalej ťažby (Obr. 1B) až po sútok potoka s riekou Hron. Vzorky boli sušené a homogenizované v laboratóriách Katedry ložiskovej geológie PRIF UK v Bratislave, vysušené pri laboratórnej teplote a presitované na frakciu menšiu ako veľkosť zrna 1 mm. V takto získanej frakcii boli potenciometricky stanovené hodnoty aktívneho a výmenného pH. Tieto parametre boli stanovené aj vo vodných výluhoch, ako aj výluhoch s 1M roztokom KCl v zmysle metodiky podľa van Reeuwijka (1995).

Pre účely predkladanej štúdie bolo vybraných z každej lokality 5 vysušených, homogenizovaných reprezentatívnych vzoriek na chemickú analýzu v laboratóriách ACME Analytical Laboratories Ltd. Vancouver (Canada). Na základe minerálneho zloženia hornín boli stanovené koncentrácie vybraných prvkov (Fe, Ca, Mg, Al, As, Sb, Cu, Pb a Zn), štandardnými metódami AAS, AES-ICP a AAS-HG.

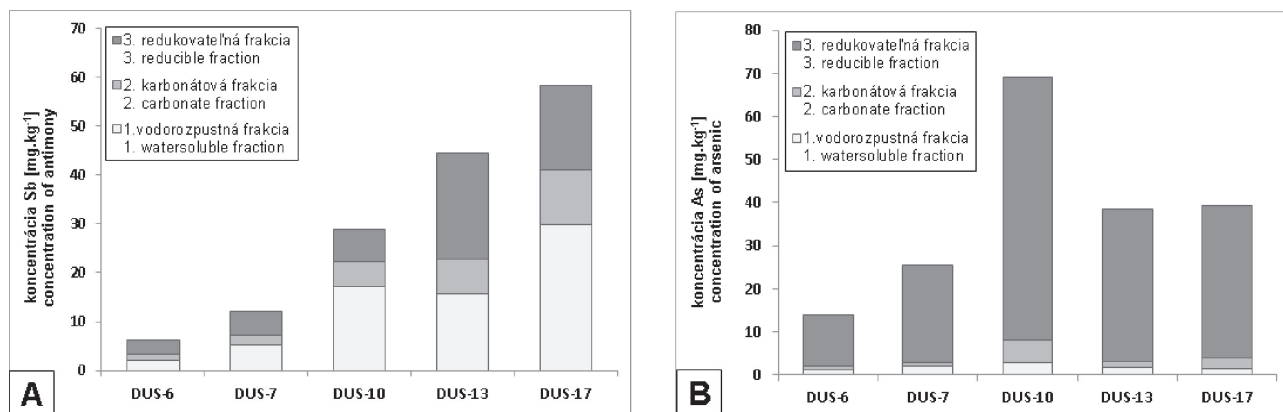
Na stanovenie potenciálne mobilných foriem sledovaných prvkov (As, Sb) bola použitá metóda sekvenčnej extrakcie. Na sekvenčnú extrakciu vzoriek riečnych sedimentov boli použité prvé tri kroky sekvenčnej extrakcie (*sensu* Rauret et al., 1999). Každá vzorka bola trikrát paralelne extrahovaná kvôli minimalizovaniu prípadných chýb. Extrakcie v každom kroku boli vykonané na laboratórnom multitrotátore počas 16 hodín, počet výkyvov 30/min (uhol vychýlenia 90°), pri laboratórnej teplote 20±2 °C. Po skončení doby extrakcie boli výluhy odstredené (15 min/3000 otáčok), následne boli extrakty vákuovo odfiltrované membránovým filtrom (0,40±0,6 µm, zn. Pragopor). Chemické analýzy výluhov boli vykonané v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o. v Spišskej Novej Vsi. Koncentrácie As, Sb, Fe, Mn, Al, Pb, Zn a SO₄²⁻ boli stanovené štandardnými analytickými metódami.

4. VÝSLEDKY

Hodnoty pH riečnych sedimentov na lokalite Dúbrava sú prezentované v tab. 1. Pri aktívnom pH boli namerané neutrálne až slabob alkalické hodnoty, hodnoty výmenného pH boli stredne kyslé až neutrálne. Lokálne zníženia hodnôt pH sú ovplyvnené výtokmi z hald a odkalísk. Hodnoty aktívneho pH na lokalite Medzibrod varírovalo v rozmedzí neutrálnych až stredne alkalických hodnôt (Tab. 1), avšak hodnoty pH sa v smere toku výrazne nezvyšujú ani neznižujú.

Koncentrácie vybraných prvkov (v hm. %, mg.kg⁻¹) sú prehľadne zhrnuté v tab. 1. Najvyššie koncentrácie takmer všetkých sledovaných kovov a metaloidov na lokalite Dúbrava boli stanovené vo vzorkách DUS-10 a DUS-17. Obsahy sledovaných prvkov vo vzorke DUS-10 reprezentujú vplyv starého „nemeckého“ odkaliska. Staré odkalisko je tvorené hlavne striedavými polohami hnedého a sivého flotačného kalu so značným obsahom železných okrov (Chovan et al., 2010^a). Smerom od miesta odberu vzorky DUS-10 dochádza k postupnému narastaniu koncentrácií antimónu v riečnych sedimentoch v smere toku Paludžanky.

Výsledky chemických analýz jemnej frakcie riečnych sedimentov na lokalite Medzibrod poukazujú na priame zdroje znečistenia riečnych sedimentov potenciálne toxickými prvkami, ktorými sú opustená štôlna Murgaš a neriadené odkalisko. Vo vzorkách MDS-2 (štôlna Murgaš), MDS-4 (odkalisko) boli stanovené anomálne vysoké hodnoty sledovaných prvkov. Celkové obsahy arzénu a antimónu vykazujú postupný pokles v závislosti od vzdialenosti zdroja znečistenia, kedy dochádza k výraznému rozptylu znečistenia (Tab. 1). Všeobecne na lokalite Medzibrod môžeme vyčleniť tri skupiny sledovaných prvkov. Prvá skupina, reprezentovaná hlavne makroprvkami Fe, Ca, Mg a Al, dosahuje kvantitatívne najvyššie zastúpenie, ktoré odráža charakter a zloženie materských hornín. Druhú skupinu tvoria najmä potenciálne toxické prvky (arzén a antimón) s vysokou lokálnou koncentráciou v závislosti od lokalizácie a charakteru odberového miesta. Tretiu skupinu prvkov (Cu, Zn a Pb) charakterizujú relatívne nízke koncentrácie bez významnejšieho vplyvu ložiskového charakteru prostredia.



Obr. 2. Extrahované množstvá antimónu (A), arzénu (B) z riečnych sedimentov v jednotlivých frakciách z celého extrahovaného množstva v mg.kg⁻¹ (Dúbrava).

Fig. 2. Leached portions of antimony (A), arsenic (B) from stream sediments in particular fractions from total leached values in mg.kg⁻¹ (Dúbrava locality).

Tab. 1. Koncentrácie vybraných prvkov (hm. %, mg.kg⁻¹) vo vzorkách riečnych sedimentov.Tab. 1. Concentrations of chosen elements (in wt. %, mg.kg⁻¹) in stream sediment samples.

	pH _{H2O}	pH _{KCl}	Fe	Ca	Mg	Al	As	Sb	Cu	Pb	Zn
	% hm. / in wt. %						mg.kg ⁻¹				
DUS-6	7,23	6,03	1,12	0,14	0,41	0,71	25	45,6	3,2	14,1	39
DUS-7	6,68	5,91	1,19	0,16	0,43	0,7	45	71,6	5,3	21,7	41
DUS-10	6,78	5,86	1,92	0,42	0,58	1	140	326,3	23,7	53,6	74
DUS-13	7,31	6,17	1,66	0,33	0,55	0,85	84	547	7,1	52,6	60
DUS-17	6,81	6,31	1,69	0,64	0,62	0,86	99	644,2	8,1	66,8	60
MDS-2	7,07	7,00	4,50	2,52	1,32	0,54	9180	890,3	26,1	34,3	42
MDS-3	7,79	6,56	0,84	12,94	7,60	0,57	30	31,8	15,3	26,9	68
MDS-4	8,01	7,49	2,00	1,17	0,44	0,51	648	299,3	16,7	35,6	34
MDS-5	7,91	7,64	1,95	1,80	0,47	0,51	513	268,4	16,8	35,4	40
MDS-6	7,8	7,71	1,31	6,02	3,10	0,35	199	93,4	8,8	20,1	38

Vo všeobecnosti sa predpokladá, že celkové množstvo extrahovaného prvku z 3-krokovej extrakcie predstavuje maximálnu potenciálnu koncentráciu daného prvku v bioprístupnej forme. Z výsledkov realizovanej sekvenčnej analýzy (Obr. 2A) vyplýva, že na lokalite Dúbrava bolo možné vyextrahovať v bioprístupných formách 8–16 % antimónu z jeho celkového obsahu (z toho podiel obsahu antimónu vo vodorozpustnej frakcii bol v intervale 2,9–7,2 %). V iónovýmennej a karbonátovej frakcii sa podiel antimónu pohyboval intervale 1,3–2,7 % a v redukovateľnej frakcii 2,0–7,0 % z celkového obsahu antimónu. Podiel relatívne mobilizovateľného arzenu z celkového obsahu (Obr. 2B) predstavuje 39–56 % (pričom podiel jeho obsahu vo vodorozpustnej frakcii predstavoval 1,6–4,4 %). V iónovýmennej a karbonátovej frakcii sa podiel arzenu pohyboval v intervale 1,6–3,8 % a v redukovateľnej frakcii 35,7–50,4 % z jeho celkového obsahu.

Na Obr. 3 sú zobrazené uvoľnené podiely arzenu a antimónu v relatívne mobilizovateľných frakciách riečnych sedimentov lokality Medzibrod. Antimón v bioprístupnej forme (Obr. 3A) predstavoval 10–26 % z celkového obsahu antimónu (podiel jeho obsahu vo vodorozpustnej frakcii sa pohyboval v intervale 1,6–6,6 %). V iónovýmennej a karbonátovej frakcii sa podiel antimónu pohyboval intervale 1,9–4,7 % a v redukovateľnej frakcii 5,9–16 % z jeho celkového obsahu. Podiel relatívne mobilizovateľného arzenu z totálneho obsahu (Obr. 3B) predstavoval 14–97 % (pričom podiel jeho obsahu vo vodorozpustnej frakcii predstavoval 1,1–3,2 %). V iónovýmennej a karbonátovej frakcii sa podiel arzenu pohyboval v rozmedzí 0,5–1,9 % a v redukovateľnej frakcii 69,3–98,4 % z jeho celkového obsahu. Pre vysoké

uvoľnené množstvo sledovaného prvku má veľmi významný vplyv jeho celkový obsah, napr. podiel antimónu vo vodorozpustnej frakcii predstavoval len 5,7 %, avšak z celkového obsahu 890,3 mg.kg⁻¹, to predstavuje až 50,5 mg.kg⁻¹ vo vodorozpustnej frakcii. Forma výskytu arzenu v 3. (redukovateľnej) frakcii (14–97 %) reprezentuje jeho vystupovanie v relatívne stabilných fázach, pravdepodobne oxidoch a oxyhydroxidoch železa a mangánu. V tejto frakcii je kvantitatívne zastúpené takmer celkové množstvo extrahovaného arzenu.

V prípade vzoriek z lokality Dúbrava dosahuje množstvo uvoľneného antimónu v 1. vodorozpustnej frakcii hodnoty 2,9–7,2 %. Forma vystupovania antimónu v riečnych sedimentoch na lokalite Dúbrava vykazuje odlišné chovanie ako na lokalite Medzibrod, kde jeho najvyššie extrahované množstvo sa vyskytlo v 3. redukovateľnej frakcii. Pre hodnotenie bioprístupnosti a potenciálnej toxicity arzenu, ale hlavne antimónu je potrebné zdôrazniť, že 3. frakcia predstavuje oveľa stabilnejšiu formu vystupovania stopového prvku ako 1. (vodorozpustná) frakcia, preto je v prípade antimónu väčšie riziko mobilizácie, hoci je jeho celkové extrahované množstvo nižšie.

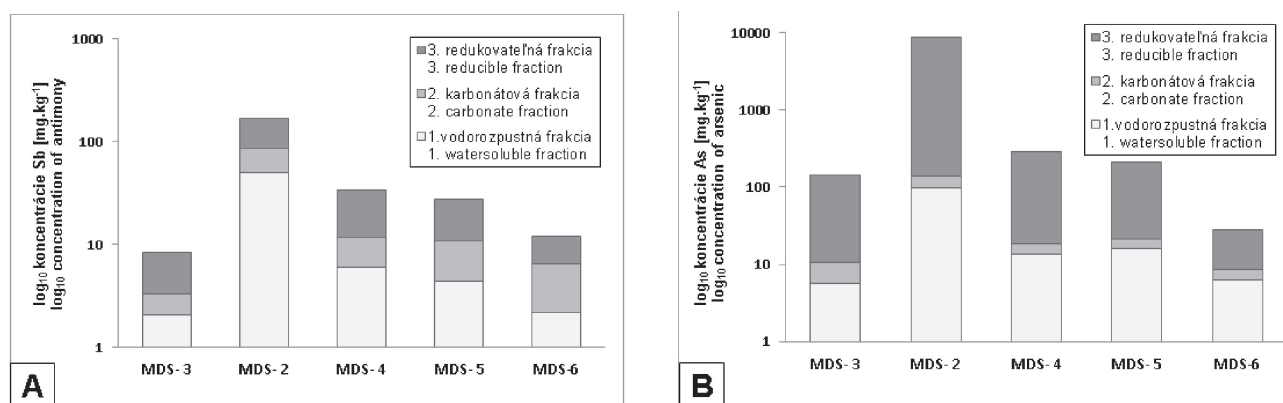
5. DISKUSIA

Hlavné prvky znečisťujúce zložky životného prostredia na lokalitách Dúbrava a Medzibrod predstavujú metaloidy arzén a antimón. Geochemický atlas riečnych sedimentov (Bodiš et al., 1999) uvádza pre ložiskovú oblasť Nízkych Tatier priemerné

koncentrácie antimónu 1–32 mg.kg⁻¹. Koncentrácie antimónu v dúbravských riečnych sedimentoch sa pohybovali v intervale 45,6–644,2 mg.kg⁻¹. Zistené koncentrácie antimónu prekročovali maximálne požadové hodnoty pre dané územie až 20-krát. Vzorka DUS-10, ktorá obsahovala najvyššie koncentrácie takmer všetkých sledovaných prvkov, odráža vplyv starého „nemeckého“ odkaliska, ktorá sa nachádza tesne pod areálom bývalého banského závodu. Chovan et al. (2010³) uvádza pri tomto odberovom mieste interval obsahu antimónu 761,5–3462 mg.kg⁻¹ vo flotačných kaloch odkaliska, kde boli stanovené maximálne koncentrácie pre odkaliská opusteného antimónového ložiska Dúbrava. Príčinou vysokých koncentrácií kovov a metaloidov v „starom“ odkalisku boli neefektívne technológie úpravy antimonitového koncentráту v minulosti. Hodnoty obsahu Sb v riečnych sedimentoch lokality Medzibrod varírovali od 31,8 do 890,3 mg.kg⁻¹. Najnižšie zistené obsahy antimónu dosiahli maximálne požadové hodnoty stanovené pre dané územie (cf.

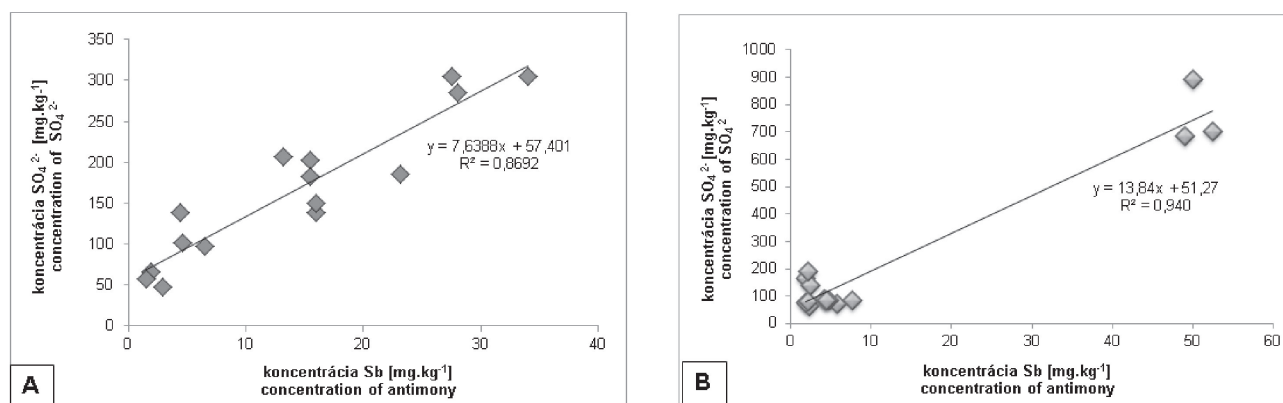
Bodiš et al., 1999). Najvyššie hodnoty prekročovali požadové hodnoty viac ako 27-krát.

Výsledky sekvenčnej analýzy poukazujú na pomerne vysoké extrahované podiely arzénu a antimónu vo vzorkách riečnych sedimentov. Najväčšie množstvo antimónu sa zo vzorky pochádzajúcej z lokality Dúbrava uvoľnilo v 1. (vodorozpustnej) frakcii. Vysoký obsah antimónu (v intervale 100–1000 µg.l⁻¹) stanovený v povrchových a podzemných vodách pri ústí potoka Paludžanka do Liptovskej kotliny indikuje významnú mobilitu antimónu vo vodnom prostredí (Chovan et al., 2010⁴). Celkové chemické analýzy pevných fáz sedimentov a extrakčných výluhov ukazujú nárast obsahov antimónu v smere toku Paludžanky. Podobné zistenia pri štúdiu riečnych sedimentov v alúviu Paludžanky dosiahol aj Arvensis et al. (1994), podľa ktorého koncentrácie antimónu dosahujú 400 mg.kg⁻¹, avšak pri ústí potoka Paludžanka do kotliny dosahujú až 1000 mg.kg⁻¹. Extrémne koncentrácie arzénu a antimónu boli popísané



Obr. 3. Koncentrácie antimónu (A), arzénu (B) v extraktách zo vzoriek riečnych sedimentov v jednotlivých frakciách z celkového extrahovaného množstva v mg.kg⁻¹ (Medzibrod).

Fig. 3. Concentrations of antimony (A), arsenic (B) in extracts from stream sediment samples in particular fractions from total leached values in mg.kg⁻¹ (Medzibrod locality).



Obr. 4. Závislosť extrahovaných podielov koncentrácií antimónu a SO₄²⁻ v 1. vodorozpustnej frakcii: A – koncentrácie v extrahovaných podieloch v mg.kg⁻¹ vo vzorkách riečnych sedimentov z lokality Dúbrava; B – koncentrácie v extrahovaných podieloch v mg.kg⁻¹ vo vzorkách z riečnych sedimentov z lokality Medzibrod.

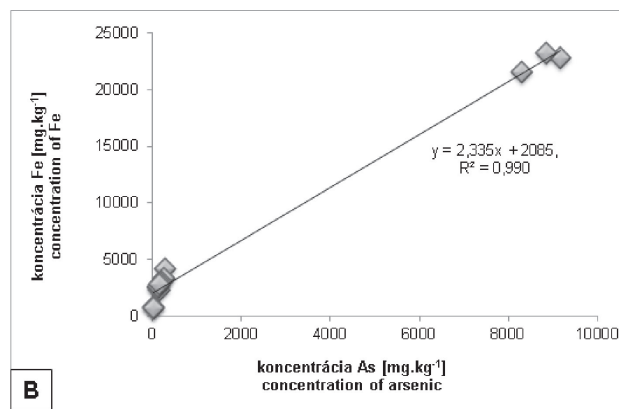
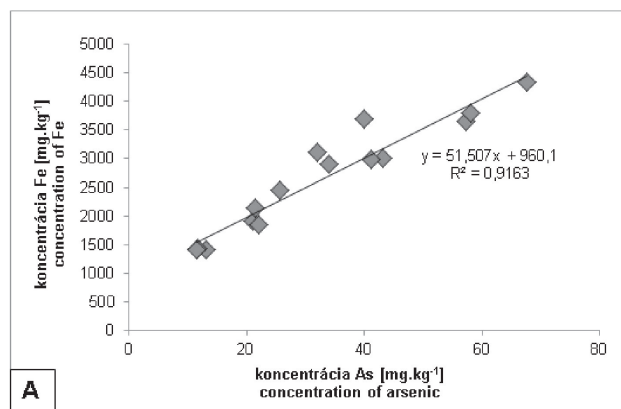
Fig. 4. Dependence of leached concentration portions of antimony and SO₄²⁻ in 1st water-soluble fraction: A – concentrations in leached portions determined in mg.kg⁻¹ from stream sediment samples from the Dúbrava locality; B – concentrations in leached portions determined in mg.kg⁻¹ from stream sediment samples from the Medzibrod locality.

aj pre fluviálne sedimenty toku Paludžanka, kde bola stanovená maximálna koncentrácia Sb 9619 mg.kg⁻¹ (Jankulár et al., 2010). Príčinou zvyšovania obsahu antimónu v riečnych sedimentoch v smere toku je viacero faktorov, medzi ktoré patrí spomaľovanie rýchlosti toku potoka Paludžanka a následná akumulácia Sb v pevnej fáze sedimentov ako aj vysoké prirodzené geochemické pozadie tohto prvku v horninovom prostredí. Podobný trend nárastu koncentrácií v smere toku Paludžanky bol pozorovaný aj pre extrahované podiely síranov vo výluhoch riečnych sedimentov. Ženišová et al. (2010) uvádzajú najvyššie zistené obsahy síranov v banskej vode vychádzajúcej zo štólne Ignác 267 mg.l⁻¹. Vysoká pozitívna korelácia extrahovaného podielu Sb a SO₄²⁻ (r² = 0,869) na lokalite Dúbrava (Obr. 4A), resp. r² = 0,940 na lokalite Medzibrod (Obr. 4B) poukazuje na významnú afinitu antimónu k síranom vo vodorozpustných frakciách pevných fáz. Uvedený vzťah potvrdzuje štúdia Filelly et al. (2009), v ktorej sa opisuje prítomnosť sekundárnych minerálov antimónu, ktoré boli identifikované na povrchu primárneho antimonitu v bani Goesdorf. Ich identifikácia môže potvrdiť, prítomnosť antimónu v asociácii so síranmi.

V 3. (redukovateľnej) frakcii dosiahli vo výluhoch vysoké koncentrácie hlavne železo a arzén. Arzén vystupuje ako dominantný kontaminant, keďže je schopný uvoľniť viac ako 50 % zo svojho celkového obsahu v pevnej matrix, avšak vysoká pozitívna korelácia s Fe (r² = 0,9163) na lokalite Dúbrava (Obr. 5A) a r² = 0,990 na lokalite Medzibrod (Obr. 5B) poukazuje na jeho stabilitu v danom prostredí väzbou na nízkokryštalické oxidy a oxyhydroxidy železa. Majzlan et al. (2007) potvrdzuje, že väčšina antimónu je v prírodných vodách prítomná v rozpustenej forme, len jeho malý podiel je viazaný na suspendované tuhé častice na rozdiel od arzénu, ktorého dominantná časť sa vo vodnom prostredí zvyčajne viaže na suspendované častice. Ženišová et al. (2010) udáva, že obsahy arzénu sa v smere toku Paludžanky nezvyšujú, zostávajú na takmer rovnakej úrovni vo všetkých sledovaných profiloch v rozmedzí 6–10 µg.l⁻¹. Nízky stanovený podiel arzénu vo vodorozpustnej frakcii bol potvr-

dený aj na iných lokalitách (Šottník & Lintnerová, 2006; Hiller et al., 2009^a; Jurkovič et al., 2010). Naopak antimón sa na danej lokalite prejavuje ako omnoho mobilnejší prvok, čo potvrdzujú výsledky sekvenčnej extrakcie ako aj pozitívna korelácia so síranovým aniónom. Uvedené zistenia dokazujú pomerne vysokú mobilizáciu Sb vo vodnom prostredí a tým pádom aj jeho zvýšenú potenciálnu biopristupnosť v prostredí.

Pre hodnotenie distribúcie sledovaných kontaminantov na lokalite Medzibrod je dôležitá skutočnosť tvorby okrových precipitátov z banskej vody pod štólňou Murgaš, pričom v povrchovej vode vznikajúceho „okrového jazierka“ boli stanovené vysoké koncentrácie antimónu (500 µg.l⁻¹) a arzénu (180 µg.l⁻¹) (Ženišová et al., 2009). Znečistenie povrchových vôd sa znižuje v dôsledku riedenia vodou Borovského potoka, avšak v dolnej časti údolia, asi 80 m pod odkaliskom, je koncentrácia arzénu a antimónu relatívne vysoká (Sb 110 µg.l⁻¹, As 100 µg.l⁻¹). Banská voda zo štólne Murgaš má vysokú mineralizáciu, vysoký obsah síranov (267 mg.l⁻¹), arzénu (500 µg.l⁻¹) a antimónu (180 µg.l⁻¹) (Ženišová et al., 2009). Vyššie koncentrácie antimónu ako arzénu vo vodách potvrdzujú vyššiu schopnosť mobilizácie antimónu vo vodnom prostredí. Dôležitý faktor ovplyvňujúci distribúciu a uvoľňovanie antimónu a arzénu do prírodného prostredia predstavuje práve prítomnosť železných okrov. Markantné je to v prípade lokality Medzibrod, kde železné okre nahromadené pred štólňou Murgaš sú postupne mechanicky rozptyľované do toku Borovského potoka (Chovan et al., 2010^b). Arzén, ktorý sa dominantne viaže na slabokryštalické oxyhydroxidy železa, dosahoval v predmetných Fe okroch maximálnu koncentráciu 202,5–205,88 g.kg⁻¹, obsah Sb je rádovo nižší (do 10 294 mg.kg⁻¹). Pri ich rozpúšťaní v destilovanej vode bola pozorovaná významná desorpcia arzénu (12,38 g.kg⁻¹) (Lalinská et al., 2009). Na základe Rtg. difrakčnej analýzy a IR spektroskopie boli tieto precipitáty identifikované ako zmes ferihydrítu a goethitu. V IR spektrách boli tiež identifikované vibračné pásy prislúchajúce aniónom AsO₄³⁻, SO₄²⁻, prítomnosť organickej zložky sa vo všetkých vzorkách prejavila vibráciou COO- pri 1400 cm⁻¹.



Obr. 5. Závislosť extrahovaných podielov koncentrácií arzénu a železa v 3. redukovateľnej frakcii: A – koncentrácie v extrahovaných podieloch v mg.kg⁻¹ vo vzorkách riečnych sedimentov z lokality Dúbrava; B – koncentrácie v extrahovaných podieloch v mg.kg⁻¹ vo vzorkách z riečnych sedimentov z lokality Medzibrod.

Fig. 5. Dependence of leached concentration portions of arsenic and iron in 3rd reducible-soluble fraction: A – concentrations in leached portions determined in mg.kg⁻¹ from stream sediment samples from the Dúbrava locality. B – concentrations in leached portions determined in mg.kg⁻¹ from stream sediment samples from the Medzibrod locality.

Tab. 2. Sb/As distribučné koeficienty analyzovaných hodnôt uvoľneného antimónu a arzénu (TC – celková koncentrácia).

Tab. 2. Sb/As distributing coefficients of analyzed portions of released antimony and arsenic (TC – total concentration).

	Sb – TC	As – TC	koeficient TC coefficient TC	Sb _{ex}	As _{ex}	Sb _{ex} /As _{ex}
	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	Sb/As pomer Sb/As ratio	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	Sb/As pomer Sb/As ratio
DUS-6	45,60	25,00	1,82	2,12	1,10	1,92
DUS-7	71,60	45,00	1,59	5,18	1,95	2,66
DUS-10	326,30	140,00	2,33	17,27	2,88	5,99
DUS-13	547,00	84,00	6,51	15,83	1,77	8,96
DUS-17	644,20	99,00	6,51	29,83	1,57	19,04
MDS-2	31,80	30,00	1,06	2,11	5,58	0,38
MDS-3	890,30	9180,00	0,10	50,50	98,00	0,52
MDS-4	299,30	648,00	0,46	6,06	13,63	0,44
MDS-5	268,40	513,00	0,52	4,40	15,93	0,28
MDS-6	93,40	199,00	0,47	2,18	6,28	0,35

Výsledky experimentálneho stanovovania potenciálnej mobility stopových prvkov (najmä arzénu a antimónu) a štúdium ich distribúcie v zložkách životného prostredia prinášajú v mnohých štúdiách rozdielne výsledky v závislosti od konkrétnych lokálnych podmienok (Belzile et al., 2001; Filella et al., 2002; Wilson et al., 2004; Tighe et al., 2005; Gál et al., 2006; Hiller et al., 2009^a). Výsledky 5 krokovej sekvenčnej analýzy riečnych sedimentov v okolí opusteného Cu sulfidického vulkanicko-sedimentárneho ložiska Smolník dokumentujú väzbu arzénu na oxyhydroxidy železa a pomerne slabú schopnosť väzby arzénu na 1. (vodorozpustnú) a 2. (iónovýmennú a karbonátovú) frakciu (Šottník & Lintnerová, 2006). Rapant et al. (2006) uvádza frakcionáciu arzénu a antimónu v riečnych sedimentoch ovplyvnených ťažbou Au-Sb rúd na lokalite Zlatá Idka, kde vo vodorozpustnej frakcii sa dosiahol vyšší extrahovaný podiel antimónu (4,79 %) ako arzénu (2,04 %) z celkového vyextrahovaného množstva. Podiel uvoľnených metaloidov v redukovateľnej frakcii predstavoval až 38,30 % extrahovaného arzénu a len 2,24 % extrahovaného antimónu z ich celkového obsahu. Hiller et al. (2010) pri štúdiu dnových sedimentov vo vodných nádržkách Ružín a Veľké Kozmálovce udáva podobne vyšší extrahovaný podiel antimónu vo vodorozpustnej frakcii (až 7,14 %) ako arzénu (do 2,93 %) z celkového extrahovaného množstva. V prípade 3. redukovateľnej frakcie boli stanovené podiely maximálne do 3,49 % extrahovaného arzénu a 4,22 % pre antimón z celkového extrahovaného množstva sledovaných prvkov.

Pre dokonalejšiu predstavu intenzity migrácie antimónu a arzénu bol v rámci predkladanej štúdie vypočítaný pomer ich extrahovateľných podielov vo vodnom prostredí (Tab. 2). Pomer Sb/As > 1 poukazuje na schopnosť antimónu sa rozpúšťať intenzívnejšie v kompetícii s arzénom.

Pomer Sb/As > 1 indikuje vyššiu rozpustnosť antimónu ako arzénu v podmienkach experimentu podľa práce Ashleyho et al. (2003). Táto rozpustnosť je zásadne ovplyvnená primárnym zložením a koncentráciou antimonitu. V prípade riečnych sedimentov je situácia odlišná. Na lokalite Medzibrod antimón v sedimentoch nedosahuje výraznú migračnú schopnosť vo vodorozpustnej frakcii v závislosti od celkového extrahovaného množstva (Tab. 2). Na druhej strane na lokalite Dúbrava je pomer distribúcie Sb/As evidentne vyšší. Pomer extrahovaných podielov Sb_{ex}/As_{ex} (Tab. 2) dosiahol hodnoty 1,92–19,04, čo potvrdzuje vyššiu potenciálnu migračnú schopnosť antimónu vo vodnom prostredí v porovnaní s arzénom, čo je v súlade s výsledkami prác Hiller et al. (2009^b) a Lalinská et al. (2010).

Pre výslednú mobilitu týchto prvkov v okolí opustených antimónových ložísk je dôležitá ich väzba na oxyhydroxidy železa resp. na iné minerálne fázy s rôznou stabilitou v prostredí. Zvýšenú mobilitu antimónu v porovnaní s arzénom významne ovplyvňuje nižšia afinita antimónu k sorpcii na oxyhydroxidy železa v porovnaní s arzénom, ktorá bola potvrdená na opustenom antimónovom ložisku Pezinok (Lalinská et al., 2009; Majzlan et al., 2011) alebo Bournac vo Francúzsku (Casiot et al., 2007). Na druhej strane antimón môže vstupovať do síranových

minerálnych fáz, tie sa však vyskytujú veľmi vzácne a podmienky vzniku nie sú zatiaľ známe. Stabilita takýchto síranov musia zodpovedať oxidačno-redukčné podmienky, za ktorých by bol skôr stabilnejší antimón v oxidačnom stupni III ako v oxidačnom stupni V (Filella et al., 2009). Identifikácia možných vyššie spomínaných sekundárnych minerálov antimónu je predmetom ďalšieho štúdia.

6. ZÁVER

Riečne sedimenty na lokalitách ovplyvnených ťažbou a úpravou antimónových rúd Dúbrava a Medzibrod vykazujú primárne ovplyvnenie bodovými zdrojmi znečistenia, ktorými sú výtoky banských vôd z opustených štôlní, neriadené odkaliská s flotačným kalom a haldy. Riečne sedimenty nevykazujú ovplyvnenie kyslými bankskými vodami, hodnota pH sa mení od 6,13 do 8,01, lokálne zníženia hodnôt pH sú prítomné len pred vyústením banských vôd na povrch, kde banká voda obsahuje vysoký podiel síranov. Hlavné kontaminanty v pevných fázach riečnych sedimentov sú arzén a antimón (Dúbrava: As_{max} 140 mg.kg⁻¹, Sb_{max} 644 mg.kg⁻¹, Cu_{max} 23,7 mg.kg⁻¹, Pb_{max} 66,8 mg.kg⁻¹, Zn_{max} 74 mg.kg⁻¹; Medzibrod: As_{max} 9180 mg.kg⁻¹, Sb_{max} 890 mg.kg⁻¹, Cu_{max} 26,1 mg.kg⁻¹, Pb_{max} 35,6 mg.kg⁻¹, Zn_{max} 68 mg.kg⁻¹). Najvyššie extrahované množstvo antimónu zo vzoriek pochádzajúcich z lokality Dúbrava sa viaže na vodorozpustnú frakciu (2,9–7,2 % z celkového Sb), kde vystupuje pravdepodobne so síranmi. V riečnych sedimentoch opusteného antimónového ložiska Medzibrod sa najväčšie množstvá vylúhovaných podielov antimónu (5,9–16,0 %) a arzénu (69,3–98,4 %) viažu prednostne na 3. redukovateľnú frakciu, pre ktoré je charakteristická väzba na oxidy a oxyhydroxidy železa (resp. hliníku a mangánu).

Experimentálne stanovené extrahované podiely hlavných kontaminantov v predmetných lokalitách (antimón a arzén) prinášajú dôležité poznatky o ich distribúcii v zložkách životného prostredia najmä z pohľadu ich potenciálnej mobilizácie do podzemných a povrchových vôd a následnej kontaminácie životného prostredia.

Podakovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0268-06 "Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu" a VEGA grantom 1/0219/10.

Literatúra

Arvensis M., Tupý P., Kupcová Z., Fodorová V., Mudráková M., Čechovská K., Camaj P. & Klačan J., 1994: Dúbrava – odkaliská, orientačný prieskum geofaktorov životného prostredia. Záverečná správa, Geofond, Bratislava, 188 p.

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 Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, 77, 1, 1-14.

Belzile N., Chen Y. & Wang Z., 2001: Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chemical Geology*, 174, 4, 379-387.

Bodiš D. & Rapant S. (Eds.), Khun M., Klukanová A., Lexa J., Mackových D., Marsina K., Pramuka S. & Vozár J., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky – Riečne sedimenty. GS SR, Bratislava, 145 p.

Bowell R.J., 1994: Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9, 3, 279-286.

Casiot C., Ujevic M., Munoz M., Seidel J.L. & Elbaz-Poulichet F., 2007: Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). *Applied Geochemistry*, 22, 4, 788-798.

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

Filella M., Philippo S., Belzile N., Chen Y. & Quentel F., 2009: Natural attenuation processes applying to antimony: A study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. *Science of the Total Environment*, 407, 24, 6205-6216.

Gál J., Hursthouse A.S. & Cuthbert S.J., 2006: Chemical availability of arsenic and antimony in industrial soils. *Environmental Chemistry Letters*, 3, 4, 149-153.

Hiller E., Jurkovič L., Kordík J., Slaninka I., Jankulár M., Majzlan J., Gottlicherd J. & Steininger R., 2009^a: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments: Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *Applied Geochemistry*, 24, 11, 2175-2185.

Hiller E., Jurkovič L., Lalinská B., Jankulár M., Hovorič R., Šottník P., Flaková R., Ženišová Z., Jašová I. & Chovan M., 2009^b: Komplexné štúdium znečistenia životného prostredia antimónom a arzénom v okolí opustených antimonitových ložísk na Slovensku. In: Jurkovič L., Slaninka I. & Ďurža O. (Eds.): *Geochémia 2009*. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 41-44.

Hiller E., Jurkovič L. & Šutriepka M., 2010: Metals in the Surface Sediments of Selected Water Reservoirs, Slovakia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 84, 5, 635-640.

Chovan M., Háber M., Jeleň S. & Rojkovič I., 1994: Ore textures in the Western Carpathians. Slovak Academic Press, Bratislava, 219 p.

Chovan M., Lalinská B., Šottník P., Jurkovič L., Ženišová Z., Flaková R., Krčmář D., Lintnerová O., Hiller E., Klimko T., Jankulár M., Hovorič R., Jašová I., Lux A., Vaculík M., Hudáček M., Michňová J., Petrák M., Andráš P., Milovská S. & Majzlan J., 2010^a: Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu. Záverečná správa o riešení projektu, Manuskript, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, 358 p.

Chovan M., Lalinská B., Šottník P., Hovorič R., Petrák M. & Klimko T., 2010^b: Mineralogická a geochemická charakteristika zdrojov znečistenia na opustenom ložisku Sb-Au rúd Medzibrod. *Mineralia Slovaca*, 42, 1, 95-108.

Jankulár M., Jurkovič L. & Klimko T., 2010: Distribúcia stopových prvkov v pôdach na opustených Sb ložiskách Dúbrava a Poproč. *Acta Geologica Slovaca*, 2, 1, 59-67.

Jones C.A., Inskip W.P. & Neuman D.R., 1997: Arsenic transport in contaminated mine tailings following liming. *Journal of Environmental Quality*, 26, 2, 433-439.

Jurkovič L., Šottník P., Flaková R., Jankulár M., Ženišová Z. & Vaculík M., 2010: Opustené ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy. *Mineralia Slovaca*, 42, 1, 109-120.

Lalinská B. & Chovan M., 2006: Hydrotermálna mineralizácia na lokalite Medzibrod a Sopotnícká dolina. *Mineralia Slovaca*, 38, 3, 261-272.

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: Rose J., Sarret G. & Fuchs Y. (Eds.): International Symposium on Mineralogy, Environment and Health. Champs sur Marne. Université Paris-Est Marne-La-Vallée, 97-98.
- Lalinská B., Chovan M., Kučerová G., Šottník P. & Petrák M., 2010: Procesy oxidácie sulfidov a migrácia As a Sb v odkalisku na opustenom Sb-Au ložisku Čučma. *Mineralia Slovaca*, 42, 1, 79-94.
- Lintnerová O. & Šeříková B., 2002: Zachytávanie a uvoľňovanie (sorpcia/desorpcia) kovov a síranov oxyhydroxidmi železa v sulfidických bankských odpadoch. *Mineralia Slovaca*, 34, 3-4, 219-232.
- Mackových D., Nováková N., Šoltýsová H. & Lučivjanský P., 2000: Determination of some toxic elements specific forms in soils and sediments after sequential extraction. In: 4th European Furnace Symposium and XVth Slovak Spectroscopic Conference. Podbankské, p. 125.
- Majzlan J., Lalinská B., Chovan M., Jurkovič L., Milovská S. & Göttlicher J., 2007: The formation, structure, and ageing of as-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 17, 4206-4220.
- Majzlan J., Lalinská B., Chovan M., Bläss U., Brecht B., Göttlicher J., Steiniger R., Hug K., Ziegler S. & Gescher J., 2011: A mineralogical, geochemical, and microbiological assessment of the antimony- and arsenic-rich neutral mine drainage tailings near Pezinok, Slovakia. *American Mineralogist*, 96, 1, 1-13.
- Michálek J., Arvensis M., Hauerová J., Mudráková M., Linkešová M., Halášová A., Dvoršťák J. & Minko J., 1988: Nízke Tatry – Záverečná Správa, surovina antimonit – Au, vyhladávací prieskum. Manuskript, Archív Geofond, Bratislava, 163 p.
- Michálek J. & Chovan M., 1998: Štruktúrno-geologické a mineralogické zhodnotenie Sb ložiska Dúbrava. *Mineralia Slovaca*, 30, 1, 25 – 35.
- Michálek J., Chovan M. & Határ J., 1999: Nízke Tatry – zlato, vyhladávací prieskum. Manuskript, Archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 126 p.
- Quevauviller P.H., 1998: Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *Trends in Analytical Chemistry*, 17, 5, 289-298.
- Rapant S., Dietzová Z. & Cicmanová S., 2006: Environmental and health risk assessment in abandoned mining area, Zlata Idka, Slovakia. *Environmental Geology*, 51, 3, 387-397.
- Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A. & Quevauviller P., 1999: Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 1, 57-61.
- Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Muntau H. & Quevauviller P., 2000: Indicative Values for Extractable Contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment (CRM 601) following the modified BCR sequential extraction (three-step) procedures (addendum to EUR Report 17127 EN), EUR 19503 EN. *European Commission BCR information reference Materials*, Luxembourg, 22 p.
- Smichowski P., 2008: Antimony in the environment as a global pollutant: A review on analytical methodologies for its determination in atmospheric aerosols. *Talanta*, 75, 1, 2-14.
- Šottník P. & Lintnerová O., 2006: Sequence analyses on the Smolník creek streams sediments contaminated by acid mine drainage from abandoned mine (Western Carpathians, Slovakia). *Slovak Geological Magazine*, 12, 1, 25-30.
- Tessier A., Campbell P.G.C. & Bisson M., 1979: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 7, 844-851.
- Tighe M., Ashley P., Lockwood P. & Wilson S., 2005: Soil, water, and pasture enrichment of antimony and arsenic within a coastal floodplain system. *Science of The Total Environment*, 347, 1-3, 175-186.
- van Reeuwijk L.P., 1995: Procedures for soil analysis. International Soil Reference and Information Centre (ISRIC) and FAO OSN. Technical report 9. Wageningen, Netherland, 4. 1.
- Wilson N.J., Craw D. & Hunter K., 2004: Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand. *Environmental Pollution*, 129, 2, 257-266.
- Ženišová Z., Flaková R., Jašová I. & Cicmanová S., 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených bankou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *Podzemná voda*, 15, 1, 100-117.
- Ženišová Z., Flaková R., Jašová I. & Krémár D., 2010: Kontaminácia vôd antimónom a arzénom v okolí opusteného ložiska Dúbrava. *Podzemná voda*, 16, 1, 1-19.

Summary: This paper is focused on distribution of contamination in stream sediments situated in surrounding areas of the abandoned Sb deposits Dúbrava and Medzibrod. These deposits were exploited for gold and stibnite mainly. Stibnite belongs to the most abundant mineral; tetrahedrite, jamesonite, berthierite, and chalcopyrite occur in fewer. The main non-metallic minerals are represented by quartz and carbonates.

Mine waste (drainage from pits, tailing impoundments and dumps drainages) contaminates the environment. Oxidation of sulphides is characterized by processes of sulphide minerals weathering. Mine waters containing high level of sulphates, Fe, As, Sb, Zn, Al and metalloids such as Sb and As cause extensive contamination of water, stream sediments, and surrounding soils in the Borovský and Paludžanka creek catchments. This process affects quality of waters in the Borovský and Paludžanka creeks.

The aim of this study was to define accumulation of the mine-derived elements (As, Sb, Al, Fe, Pb) and SO_4^{2-} anions in stream sediments and to characterize its relative mobility. The stream sediment samples were taken along the Paludžanka and Borovský creeks. Values of pH (distilled water, 1M KCl solution) in stream sediments were provided. Three-step sequence procedure was used for better understand physical-chemical processes of fixation, mobility of metals and metalloids. By this way, migration ability of the elements in particular fractions of sequence analyses in chosen representative samples was detected. These leached values with values obtained by chemical analyses of sediment solids for detecting potential values of migration in each studying element were compared. Analyses of stream sediments showed primary influence of contamination points (drainage from old mine pits, tailing impoundments, dumps). Stream sediments are not affected by acid mine drainage - AMD, but at places where the pit drainage reaches the land cover, locally lower pH values were obtained. Antimony and arsenic are the main pollutants in stream sediments. They mostly form oxides phases such as Fe oxyhydroxides. Antimony may also participate on water soluble fraction such as sulphate secondary minerals.