

## Opustené Sb ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy

LUBOMÍR JURKOVIČ<sup>1</sup>, PETER ŠOTTNÍK<sup>2</sup>, RENÁTA FLAKOVÁ<sup>3</sup>, MICHAL JANKULÁR<sup>1</sup>,  
ZLATICA ŽENIŠOVÁ<sup>3</sup> a MAREK VACULÍK<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Katedra geochemie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina,  
842 15 Bratislava, jurkovic@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského,  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

<sup>3</sup>Katedra hydrogeológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského,  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

<sup>4</sup>Katedra fyziológie rastlín, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského,  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

### Abandoned Sb-deposit Poproč: Source of contamination of natural constituents in Olšava river catchment

Antimony and arsenic are specific environmental problems in Slovakia and until recent a very small attention was focused on these threats. The presence of elevated levels of antimony and arsenic (Zn, Pb, Ni, Fe) on the surface, in groundwater, stream sediments and soils became the issue of environmental concern. This contribution is aimed at evaluation of potentially toxic elements in environmental constituents (natural water, soils, stream sediments, plants) of Olšava river catchment and their relative mobility. We found out, that waters, soils, stream sediments and plants are primarily affected by point sources of contamination (drainage from old mine, tailing impoundments, waste dumps). The portion of water extractable fraction of Sb in soil ranges from 0.5 to 3.06 % and in stream sediments from 0.08 to 7.15 %. This, however, points to low mobility of Sb, but due to very high total content leaching of soils and stream sediments may cause a water pollution.

**Key words:** antimony, arsenic, pollution, abandoned mine, Poproč

### Úvod

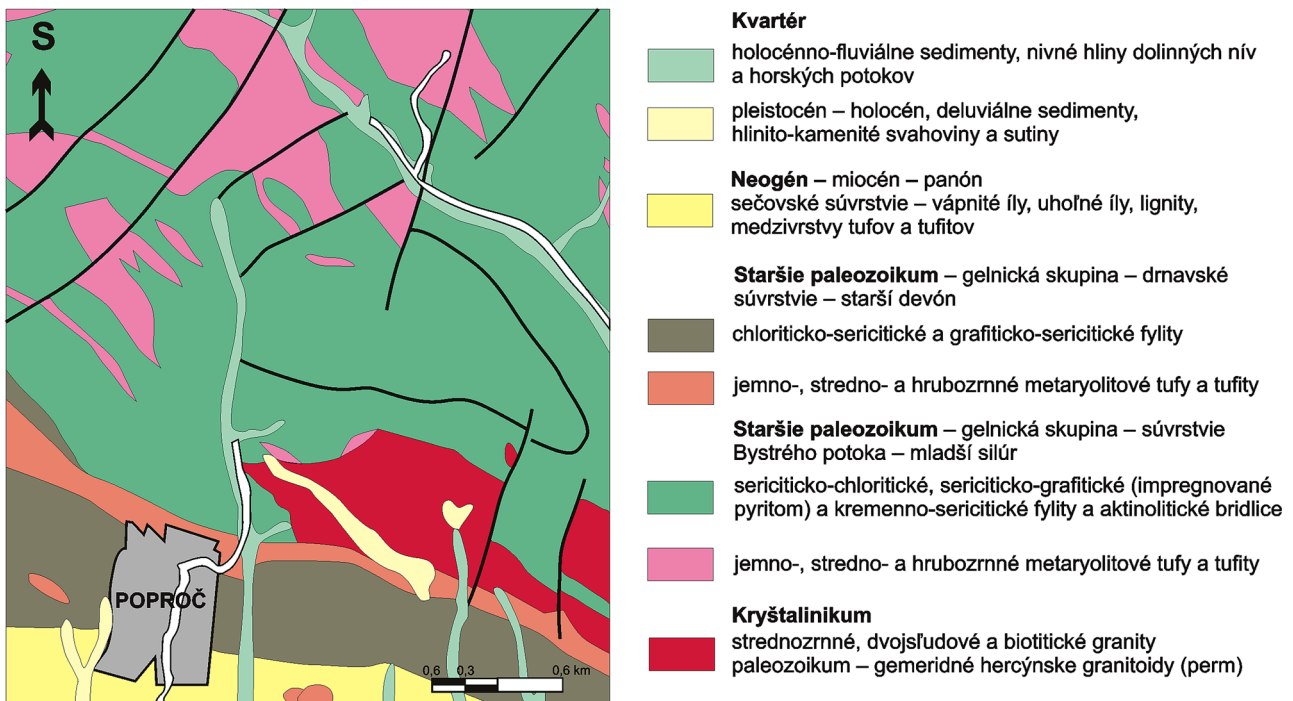
Problematika štúdia kontaminácie území v okolí Sb ložísk širokou škálou potenciálne toxických prvkov so zameraním na Sb a As, spôsob ich migrácie, väzba na koloidné zložky a potenciál vstupovať do potravinového reťazca prináša možnosť aplikácie poznatkov jednotlivých geologických odborov. Antimón ako prirodzene sa vyskytujúci chemický prvok v prírodnom prostredí s toxickými účinkami sa v súčasnosti stal cieľom mnohých vedeckých prác, napriek tomu mnohé aspekty správania Sb v prírodnom prostredí sú stále nepoznané (Filella et al., 2009).

Táto štúdia predstavuje výsledky hydrogeologického, mineralogicko-geochemického a botanického výskumu v okolí opusteného Sb ložiska Poproč, ktoré sa získali s pomocou Agentúry na podporu výskumu a vývoja v rámci riešenia projektu APVV č. 0268-06 *Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu*.

Sb mineralizácie na Slovensku sú známe vo variskom kryštaliniku – v tatickej tektonickej jednotke (Pezinok, Pernek, Dúbrava, Medzibrod, Magurka) a v gemerickej tektonickej jednotke (Čučma, Poproč), pričom tieto regióny patrili k najvýznamnejším zdrojom Sb rúd v Európe. Antimonit sa začal ťažiť v polovici 17. storočia

a ťažba pokračovala s drobnými prerušeniami do konca 20. storočia. Pred 2. svetovou vojnou bolo bývalé Česko-Slovensko na 6. mieste v produkcii Sb na svete (Chovan – ed., 1994).

Ťažba a spracovanie polymetalických rúd však prinášali aj významný zásah do kvality životného prostredia súvisiaci s vysokou produkciou banského a úpravničkeho odpadu s relatívne nízkou účinnosťou vtedajších flotačných technológií, a najmä s nevhodným nakladaním s odpadom. Komplexné štúdium vplyvu opustených Sb ložísk a rizika kontaminácie prostredia sa realizovalo v prípade ložiska Pezinok (Chovan et al., 2006). V rámci uvedenej štúdie sa potvrdila rozsiahla kontaminácia pôd arzénom a antimónom v okolí Sb ložísk v Malých Karpatoch (Veselský et al., 2003) a boli publikované viaceré výsledky štúdia väzby As a Sb na Fe okre (Trtíková et al., 1999; Majzlan et al., 2007). Predmetom záujmu bola aj problematika experimentálneho štúdia a dizajnu geochemickej bariéry (Lalinská a Šottník, 2007) a štúdia vplyvu ložiska Pezinok na kvalitu povrchových a podzemných vôd od kóty Čmele (ložisko Trojárová) až po ložisko Kolársky vrch (Flaková et al., 2005). Tematicky orientovaný prieskum materiálu odkalísk a vplyvu ťažby a úpravy rúd na jednotlivé zložky životného prostredia sa realizoval aj na Sb ložisku Dúbrava (Arvensis et al., 1994). Výskyt antimónu



Obr. 1. Schematická geologická mapa študovanej oblasti Poproč (upravené podľa Káčera et al., 2005).

Fig. 1. Schematic geological map of studied area (surrounding of Poproč, modified after Káčer et al., 2005).

a arzénu vo vodách Slovenska, poznatky o jeho formách a distribúcii a jeho vzťah k rudným ložiskám na Slovensku boli podrobne charakterizované v práci Ženišovej et al. (2009a). Viacerými štúdiami sa preukázal významný vplyv kontaminácie jednotlivých zložiek životného prostredia dlhodobou banskou činnosťou s potenciálnym vplyvom na kvalitu zdravotného stavu obyvateľstva v Spišsko-gemerskom rudohorí (Rapant et al., 2006, 2009).

#### Charakteristika okolia opusteného Sb ložiska Poproč

Študované územie sa nachádza v jv. časti Spišsko-gemerského rudohoria v oblasti Petrovej doliny v katastri obce Poproč. Odvodňuje ho potok Olšava, ktorý je ľavostranným prítokom rieky Bodva. Opustené Sb ložisko Poproč patrí spolu s ložiskami Betliar, Čučma, Spišská Baňa a Zlatá Idka k významným historicky ťaženým rudným ložiskám južnej časti Slovenského rudohoria, ktoré prevažne sledujú štruktúry tvorené gemerickými granitmi (Rozložník et al., 1987). Na geologickej stavbe tejto oblasti sa podieľajú horniny staršieho paleozoika gemerika, gelnická skupina s telesom granitu, izolovaný výskyt permu a sedimenty neogénu a kvartéru (obr. 1). Rudné žily s antimonitom a zlatom sa nachádzajú v Petrovej doline 2,5 km severne od Poproč v staropaleozoických chloritických fylitoch (Grecula – ed., 1995). Vystupujú v blízkosti popročského granitového telesa a patria k Sb-Au typu hydrotermálnej mineralizácie. V území je známych 7 hlavných šošovkovitých žíl a indícií zrudnenia, viazaných na tektonické zóny v-z. smeru, ktoré sú konformné s bridličnatosťou. Najvýznamnejšia žilná štruktúra je Anna-

-Agneška. Jej zrudnená časť ma dĺžku 1 300 m, hĺbkový dosah 220 m a priemernú hrúbku 1,5 – 2 m. Šošovky kremeňa s masívnym antimonitom miestami dosahujú hrúbku až 20 m. Vo východnej časti bola žilná štruktúra Anna-Agneška otvorená štôľňou Agneška, vyššie bola Dolná a Horná Lukáčka, Dolná a Horná Berta, Sv. Trojica a Sv. Štefan. Západnú časť štruktúry tvorila štôľňa Anna a vyššie Nová Anna (Grecula – ed., 1995). Vo výplni žíl sa okrem antimonitu, kremeňa a karbonátov zistila prítomnosť pyritu, arzenopyritu, kobaltínu, galenitu, sfaleritu, tetraedritu, Sb sulfosolí a zriedkavo aj zlata (Chovan – ed., 1994). Potvrdil sa pomerne častý výskyt Pb-Zn-Bi sulfosolí – berthieritu, zinkenitu, jamesonitu, chalkostibitu – a bol opísaný nový minerál z kremeňovo-antimonitových žíl na lokalite Poproč – fülöppit (Klimko et al., 2009). Východne od obce Poproč sa nachádza baňa Rúfus, v ktorej sa ťažila sideritová železná ruda.

Ložisko Poproč je východným zakončením južného ťahu antimonitových výskytov gemerika. Začiatky baníctva v Poproči sa datujú do polovice 18. storočia. Väčšia ťažba sa začala od r. 1790, najväčší rozmach ťažby nastal v 19. storočí. V r. 1939 bola postavená úpravňa. Ťažba pokračovala až do r. 1965, keď sa prevádzka zastavila a postupne sa likvidovala. Celkové množstvo vyťaženej a spracovanej rudy v rokoch 1931 – 1965 bolo 10,3 kt antimónu a 80 kg zlata (Grecula – ed., 1995). Po banskej a úpravnickej činnosti zostali v okolí Poproč haldy banskej hlušiny a odkaliská s deponovaným materiálom z flotačnej úpravne.

Haldy malého rozsahu sú situované pred ústiami starých banských diel. Ich materiál pozostáva z jaloviny, ruda je zriedkavá. Tento materiál sa často používal na

výstavbu lesných ciest a zväžnic (Kaličiaková et al., 1996). Výrazne väčšie rozmery mala halda bane Agnes pred ústím štôlne, kde v dôsledku využívania materiálu boli vyťažené asi 2/3 jej pôvodného objemu. Ďalšia väčšia halda bola pri zásobníkoch rudy na flotačnú úpravu v bočnom údolí na pravej strane Petrovej doliny.

Na ložisku Poproč boli v priebehu ťažby Sb rudy vybudované tri odkaliská, ktoré sú situované v pravej časti Petrovej doliny 0,5 – 1 km od obce. Odkaliská sú situované v alúviu potoka Olšava. Ani z jednej strany nie sú spevnené hrádzou a ich materiál sa voľne rozplavuje do prostredia. Popročské odkaliská sa detailne študovali s cieľom definovať Fe(Sb) oxidické minerálne fázy ako produkty oxidácie sulfidov v materiáli odkalísk (Klimko a Lalinská, 2009). Materiál z odkalísk a hald používali a dodnes používajú obyvatelia obce Poproč pri stavbe a úprave svojich obydli.

V oblasti opusteného Sb ložiska Poproč sa zistilo výrazné znečistenie povrchových vôd, pôd a riečnych sedimentov v povodí toku Olšava (Kaličiaková et al., 1996). V niektorých vzorkách pôd bola prekročená limitná hodnota C (rozhodnutie MP SR č. 531/1994-540) pri arzéne až 400-násobne, obsah antimónu dosahoval hodnotu až 12 161 mg · kg<sup>-1</sup>. Vo všetkých meraných vzorkách riečnych sedimentov bola prekročená limitná hodnota C v prípade arzénu aj antimónu (rozhodnutie MP SR č. 531/1994-540). V povrchových vodách potoka Olšava bol nameraný obsah Sb až 520 – 650 µg · l<sup>-1</sup>, teda 100-násobne viac ako je najvyššia medzná hodnota pre vodu určenú na ľudskú spotrebu (nariadenie vlády SR č. 354/2006 Z. z.). Dôležitým zdrojom znečistenia v študovanej lokalite sú banské vody, ktoré predstavujú zvláštnu skupinu podzemných vôd. Banské diela umelo zvýšili priepustnosť horninového prostredia, ale tento efekt je len lokálny. V minulosti sa vody niektorých banských diel využívali ako zdroje pitnej vody. Chemické zloženie vôd poukazuje na drenážnu funkciu štôlní a na plytký obeh podzemných vôd. Výnimkou je štôlna Agnes, kde vyššia teplota vody, mineralizácia a typ vody poukazujú na hlbší obeh vôd (Bačová et al., 1998). Mineralizácia banských vôd sa pohybuje v širokom intervale, od 64 do 2 384 mg · l<sup>-1</sup>. Pre banské vody je typický zvýšený obsah stopových prvkov As, Sb, Fe, Mn a Ni (Méryová et al., 2005).

### Metodika práce

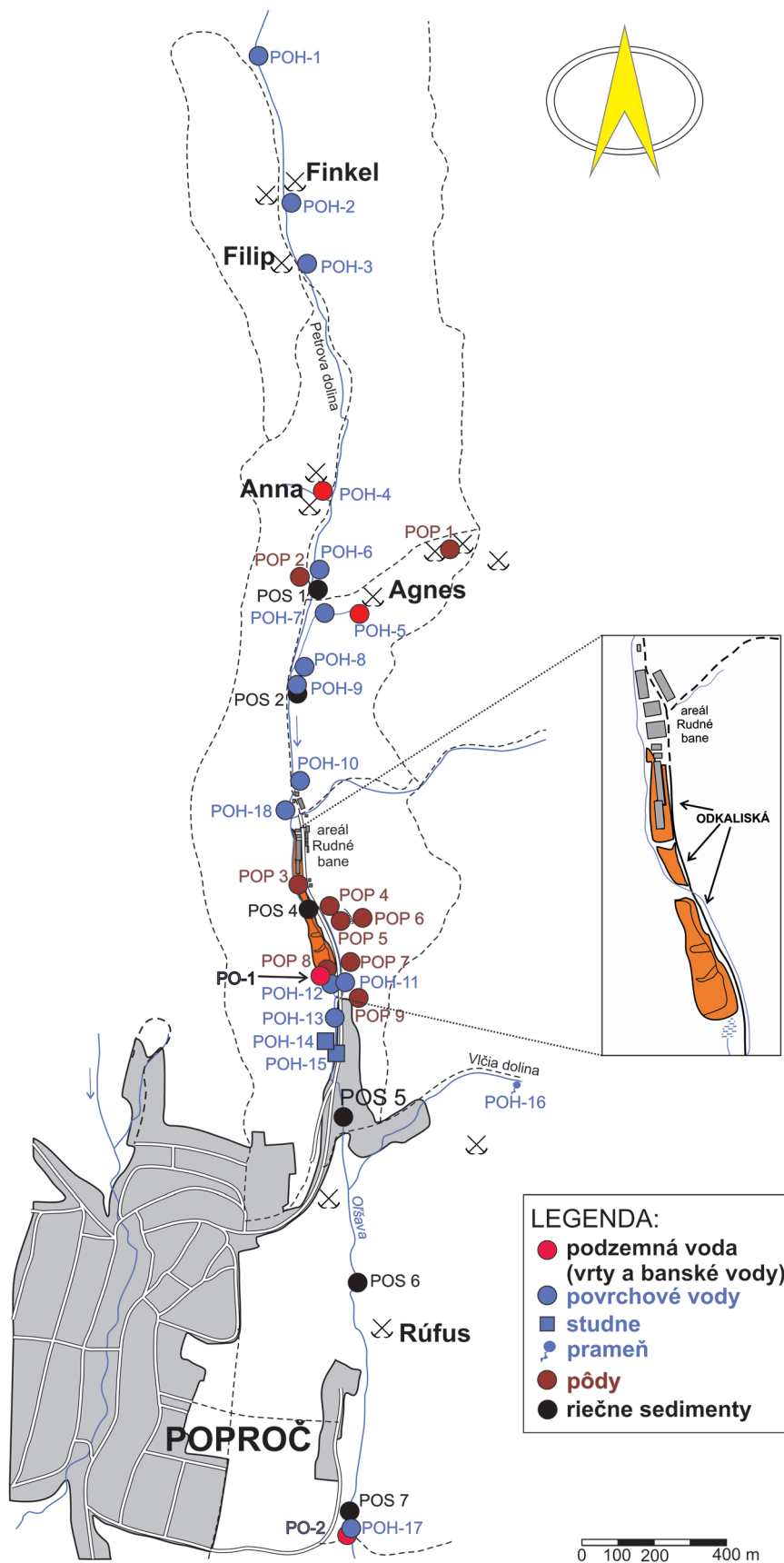
S cieľom definovať a charakterizovať rozsah kontaminácie v študovanom území povodia Olšavy sa realizovali terénne odbery vzoriek jednotlivých médií prostredia (pôdy, prírodné vody a riečne sedimenty) a vybraných druhov rastlín štandardnými metódami. Lokalizácia odberov vzoriek (obr. 2) sa zamerala na blízke okolie potenciálnych bodových zdrojov kontaminácie As a Sb – výtoky zo štôlní, okolie hald hlušiny a neriadené odkaliská.

V rámci hydrogeologických prác sa na lokalite Poproč v rámci projektu APVV monitorovalo 18 miest – potok Olšava na 10 profiloch, výtok zo štôlne Agnes (POH-5) a zo štôlne Anna (POH-6), výtok pod odkaliskom (POH-9)

a dve domové studne priamo v obci v alúviu pod odkaliskom (POH-14, POH-15). Monitoroval sa aj pravostranný prítok Olšavy v mieste pod sútokom s výtokom zo štôlne Agnes (POH-7) a ľavostranný prítok Olšavy v areáli Rudných baní, ktorý vyteká pod štôľňou Marianna (POH-18). V tejto lokalite sa v roku 2008 realizovali 2 prieskumné vrty v alúviu potoka Olšava (obr. 2). Vrt PO-1 sa nachádza v severnej časti obce Poproč v mieste pod odkaliskom. Vrt PO-2 je situovaný pri južnom okraji obce v alúviu na pravej strane od potoka Olšava pod areálom bane Rúfus. Na všetkých monitorovacích miestach sa vykonali terénne merania základných fyzikálno-chemických ukazovateľov vôd. V roku 2007 sa odobralo 14 vzoriek vôd. Chemické analýzy vôd sa realizovali v geoanalytických laboratóriách (GAL) ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi v tomto rozsahu: Na, K, Ca, Mg, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Si, Fe, Mn, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Zn. Jednotlivé parametre sa stanovili štandardnými analytickými metódami. Antimón a arzén sa stanovil metódou AAS, technikou generácie hydridov (Mackových a Šoltýsová, 2003) na prístroji AAS-Spectr AA 220 firmy Varian. Vzorky vôd na stanovenie stopových prvkov sa pri odbere filtrovali cez papierové filtre s veľkosťou oka 1 µm a následne v laboratóriu cez membránové filtre s veľkosťou oka 0,45 µm (zn. Milipore).

Odbery pôd a riečnych sedimentov sa realizovali systematicky zo S na J v smere toku Olšavy. Vzorky pôd sa odoberali ručným vrtákom (hĺbka 20 – 40 cm, zhruba 2 kg) a vzorky riečnych sedimentov plastovým naberačom (hmotnosť zhruba 3 kg). Laboratórne spracovanie vzoriek pôd a riečnych sedimentov sa robilo štandardným postupom. Vzorky sa vysušili pri laboratórnej teplote, homogenizovali a sitovali na frakciu menšiu ako 1 mm. Základné charakteristiky pôd a riečnych sedimentov (pH, vodivosť) sa zmerali vo vodných a 1 M výluhoch KCl podľa metodiky pre pôdy a zeminy (VanReeuwijk, 1995; Fiala et al., 1999). Celkový obsah chemických prvkov v pevných fázach pôd a riečnych sedimentov sa stanovil v akreditovaných laboratóriách ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver (Canada), metódami ICP-ES, resp. ICP-MS.

Extrakčné experimenty na stanovenie extrahovateľného, resp. bioprístupného podielu As a Sb v pôdach a riečnych sedimentoch sa vykonali v laboratóriách Katedry geochemie a Katedry ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave (PriF UK). Z hľadiska zabezpečenia homogenity výsledkov sa všetky extrakcie robili duplicitne. Jednoduchá extrakcia pôdných vzoriek destilovanou H<sub>2</sub>O sa urobila z vodnej suspenzie v pomere pevná fáza : roztok 1 : 20 (w/v) počas 16 hodín pri laboratórnej teplote 21 ± 2 °C (Kubová et al., 2008), extrakcia v 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> zo suspenzie v pomere pevná fáza : roztok 1 : 2,5 (w/v) v trvaní 2 hodiny (Itanna et al., 2008). Pre riečne sedimenty sa použila 3-stupňová sekvenčná analýza (Rauret et al., 1999). Táto metóda umožňuje vyčleniť tri rôzne fyzikálno-chemické špecie prvkov: *frakcia 1 – rozpustná vo vode* (podiel stopových prvkov rozpustných vo vodnej fáze vo forme prevažne anorganických solí), *frakcia 2 – ionovýmenná a karbonátová* (podiel stopových prvkov adsorbovaných na anorganických



Obr. 2. Lokalizácia odberov vzoriek.

Fig. 2. Location of samples.



soliach a viazaných v karbonátoch, ktoré sa uvoľňujú do vodného prostredia pri zmene neutrálnych podmienok na mierne kyslé, *frakcia 3 – redukovateľná* (podiel prvkov viazaných na oxidy/oxyhydroxidy Fe a Mn, ktoré sú termodynamicky nestabilné a uvoľňujú stopové prvky do vodného prostredia pri zmene Eh potenciálu). Extrakcie v každom kroku sa vykonali na laboratórnom multitrotátore počas 16 hodín, počet výkyvov 30/min. (vychýlenie tuby 90° „end to end“), pri laboratórnej teplote  $20 \pm 2$  °C. Po skončení extrakcie sa roztoky odstredili (15 min/3 000 rpm) a následne sa extrakty vákuovo filtrovali cez membránový filter (0,45  $\mu\text{m}$ , zn. Milipore).

Odbery vzoriek biologického materiálu sa uskutočnili vo vegetačnom období rokov 2007 – 2008 s cieľom floristicky zmapovať výskyt rastlinných druhov. Vybrané rastlinné druhy sa podrobili analýze obsahu As a Sb. Korene rastlín odobraných priamo z hál a odkalísk sa viackrát premývali pod tečúcou vodou a následne sa premyli v destilovanej vode. Korene a nadzemné časti odobraných vzoriek sa sušili 2 týždne pri laboratórnej teplote a rozomleli sa na jemný prach. Obsah sledovaných kovov sa stanovoval v nadzemných a podzemných častiach bylín a drevín metódou AAS v GAL ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi.

Všetky získané terénne a analytické údaje o vzorkách prírodných médií sa spracovali do databáz (MS Access) a vizualizovali sa v prostredí GIS (MapInfo 8.0, ArcViewGis 3.2).

## Výsledky

### Kontaminácia povrchových a podzemných vôd v povodí Olšavy

V povrchových vodách sledovanej oblasti za prirodzený možno považovať obsah Sb a As do  $3 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (tab. 1). Takýto obsah As a Sb sa zistil v hornej časti toku Olšavy (dokumentačný bod POH-1) a v prameni Vlčia dolina (POH-16), ktorý sa nachádza v jv. časti obce Poproč (obr. 2). Povrchová voda v rieke Olšava je kontaminovaná banskou vodou vytekajúcou zo štôlne Agnes, v ktorej sa zistila koncentrácia Sb  $380 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  a As  $2\,400 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Vzhľadom na pomerne veľký prietok vytekajúcej banskej vody, ktorý počas odberu dosahoval  $6,85 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ , je tento zdroj kontaminácie veľmi významný. Vo vode zo štôlne Anna, ktorá je zachytená betónovou skružou (POH-4), dosahuje koncentrácia Sb  $180 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Z ostatných stopových prvkov má v bankských vodách významné zastúpenie Ni a Zn, resp. Co ( $101 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) (tab. 1). Najvyššia koncentrácia Sb sa zistila v pravostrannom prítoku Olšavy pod sútokom s výtokom zo štôlne Agnes (POH-7). Je to pravdepodobne pôvodom banská voda zo štôlne Anna pretekajúca cez haldový materiál, ktorý je tiež zdrojom antimónu. Ďalším zdrojom kontaminácie vôd je neriadené odkalisko v areáli Rudných baní nad obcou Poproč. Vo vytekajúcej vode pod odkaliskom sa zistila koncentrácia Sb  $400 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  a As  $1\,950 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (tab. 1).

V obci Poproč v doline pod odkaliskom sa zistila kontaminácia podzemných vôd v domových studniach (tab. 1). Obsah Sb prekročoval najvyššiu medznú hodnotu ( $5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )

podľa nariadenia vlády SR č. 354/2006 Z. z. Táto časť obce nemá iný zdroj pitnej vody, ako sú domové studne.

V mieste pod odkaliskom sa preukázala kontaminácia povrchovej vody (tab. 1). Jej kvalita nevyhovuje všeobecným požiadavkám pre kvalitu povrchovej vody podľa nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z. z., lebo má vysoký obsah As, Co, Mn, Fe, Ni, Zn a síranov. Voda toku Olšavy výrazne redukuje znečistenie zriedovaním. Napriek tomu v povrchovej vode v mieste pod baňou Rúfuv pod obcou Poproč sa v roku 2008 zistila zvýšená koncentrácia arzénu ( $27 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) a antimónu ( $440 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

### Pôdy

Pôdne vzorky, účelovo odoberané v profile pozdĺž toku Olšavy, boli zamerané na zhodnotenie rozsahu kontaminácie spôsobenej dlhodobým výtokom kontaminovaných vôd zo štôlni a rozplavovaním materiálu hál a odkalísk, ako aj okrov štôlne Agnes. Vysoký celkový obsah vybraných stopových prvkov v pôdnych vzorkách tejto oblasti dokumentuje významné znečistenie pôd toxickými prvkami, najmä v bezprostrednom okolí bývalých štôlní, hál a odkalísk (tab. 2). Za referenčnú vzorku možno považovať vzorku POP-2 situovanú na protilahlom svahu štôlne Agnes s hodnotami As  $36,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  a Sb  $13,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Odoberané pôdne vzorky možno priradiť k dvom pôdnym typom: pôdy odobrané v okolí banských diel predstavujú rankery – iniciálne pôdy so silikátovým horizontom A zo skeletových zvetranín pevných a spevnených silikátových hornín, resp. aluviálne pôdy – fluvizeme – iniciálne pôdy (s ochrickým horizontom A z holocénnych fluvialných sedimentov) (VÚPOP, 2000). Pôdne vzorky v Poproči majú typickú kyslú pôdnu reakciu (okrem POP-3 silno kyslá, s  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 3,04$ ) a charakterizuje ich vysoký podiel hrubozrnnnej frakcie. Vzhľadom na rozsiahlu banksú aktivitu v území je často zložitá rozlíšiť vyvinutý pôdny profil od antropogénne ovplyvneného pôdneho profilu kombinovaného s navážkami a rozplaveným haldovým materiálom. Uvedenú skutočnosť reprezentuje extrémna hodnota Sb stanovená vo vzorke POP-1 (Sb =  $6\,786 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Vzorky fluvizemí pod štôľňou Agnes v smere toku Olšavy sú intenzívne postihnuté prítomnosťou redeponovaného jemnozrnného materiálu z neriadeného ukladania flotačných kalov v svahoch a alúviu toku Olšavy v okolí závodu Rudné bane, š. p., Banská Bystrica. Vzorka POP-3 situovaná pod závodom vykazuje vysoký obsah As a Sb z analyzovaného materiálu pôd (As =  $1\,714 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , Sb =  $3\,079 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). V smere toku Olšavy so vzdialenosťou od bodových zdrojov kontaminácie v území (staré štôlne a neriadené odkaliská) sa obsah As a Sb v pôdnych vzorkách znižuje. Výnimkou je vzorka fluvizeme POP-8 z alúvia pod bývalým odkaliskom, kde sa zaznamenala opäť vysoká hodnota Sb ( $1\,989,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Z prospekčného hľadiska je zaujímavý zvýšený obsah zlata v pôdach v okolí banských diel (POP-1 =  $226 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , POP-3 =  $713 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , POP-8 =  $284 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

Výsledky jednoduchých extrakčných analýz vybraných vzoriek pôd vo výluhoch sú uvedené v tab. 3. Najvyššie celkové extrahované množstvo As a Sb sa stanovilo vo

Tab. 1  
Chemické zloženie vôd na lokalite Poproč (august 2007)  
Chemical composition of water in the Poproč mining area (August 2007)

Miesto odberu	EC	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe	Sb	As	Ni	Zn
	(mS · m <sup>-1</sup> )		(mg · l <sup>-1</sup> )	(mg · l <sup>-1</sup> )	(µg · l <sup>-1</sup> )	(µg · l <sup>-1</sup> )	(µg · l <sup>-1</sup> )	(µg · l <sup>-1</sup> )
Olšava, nad haldami POH-1	9,2	7,17	19,5	0,333	3	3	< 2	9
Štôlna Anna POH-4	38,8	7,04	18,5	<b>4,400</b>	<b>180</b>	<b>12</b>	7	12
Olšava, nad výtokom zo štôlne Agnes POH-6	14,6	7,58	26	0,569	250	175	< 2	21
Štôlna Agnes POH-5	74,6	6,52	<b>272</b>	<b>51,50</b>	<b>380</b>	<b>2 400</b>	<b>68</b>	793
Pravostranný prítok Olšavy POH-7	26,2	7,07	48,2	0,199	870	4	3	14
Olšava, pod sútokom s výtokom zo št. Agnes POH-9	35,8	7,08	104	3,520	340	350	17	145
Výtok pod odkaliskom POH-12	77,4	6,37	278	12,80	400	1 950	70	232
Olšava, pod odkaliskom POH-13	33,2	7,59	97,2	0,667	410	100	5	48
Domová studňa POH-14	34,0	7,02	31,9	0,074	<b>8</b>	1	< 2	17
Domová studňa POH-15	49,2	7,24	21,1	0,104	<b>23</b>	4	2	12
Prameň Vlčia dolina POH-16	17,4	6,07	38,2	0,067	3	2	< 2	5
<b>NV č. 354/2006 Z. z.</b>	<b>125</b>	<b>6,5 – 8,5</b>	<b>250</b>	<b>0,200</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>3 000</b>
<i>NV č. 296/2005 Z. z.</i>	–	6 – 8,5	200	2	–	30	20	100

Poznámka: **boldom** je vyznačená koncentrácia, ktorá prekračuje limit nariadenia vlády SR č. 354/2006 Z. z., *italicom* je vyznačená koncentrácia, ktorá prekračuje limit nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z. z.

Concentration marked by **bold font** exceeds the limited value of the Act of the Government of the Slovak Republic, Law Collection No. 354/2006, concentration marked by *italic font* exceeds the Act of the Government of the Slovak Republic, Law Collection No. 296/2005.

vzorkách POP-4 a POP-8. Hodnota extrahovaného podielu Sb v bioprístupnej frakcii (rozpusťná vo vode) bola v rozmedzí 0,50 – 3,06 % z celkového obsahu Sb vo vzorkách pôd. Napriek relatívne nízkemu percentuálnemu podielu Sb vo frakcii rozpustnej vo vode stanovené extrahované množstvo poukazuje na schopnosť mobilizácie Sb z kontaminovaných pôd študovanej oblasti a podieľa sa na kontaminácii povodia Olšavy.

#### Riečne sedimenty

Výsledky chemických analýz jemnej frakcie riečnych sedimentov (tab. 4) z lokality Poproč ukazujú, že v miestach výskytu priamych zdrojov znečistenia (haldy, opustené štôlne a odkaliská) nastáva kontaminácia riečnych sedimentov ťažkými kovmi. V riečnych sedimentoch v hornej časti toku pod prítokom zo štôlne Agnes a pod odkaliskom sme pozorovali vysoký obsah As (>5 500 mg · kg<sup>-1</sup>) a Sb (>1 200 mg · kg<sup>-1</sup>), ale aj Co a Pb.

Hodnoty pH vzoriek riečnych sedimentov z povodia toku Olšavy poukazujú na trend postupného zvyšovania hodnôt pH v smere toku. Namerané hodnoty pH sa pohybujú v rozmedzí 6,85 – 7,9. Výnimku tvorí vzorka POS-9

(reprezentujúca vplyv bane Rúfus), v ktorej bola stanovená hodnota pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 5,83, resp. pH<sub>KCl</sub> = 5,35. Hodnoty mernej vodivosti (EC) riečnych sedimentov sa pohybujú v rozpätí od 152 µS/cm až do 275 µS/cm. Väčšiu vodivosť preukázali riečne sedimenty odobrané priamo pod prítokom zo štôlne Agnes (POS-2 = 489 µS/cm) a riečne sedimenty odobrané pod opustenou baňou Rúfus (POS-9 = 995 µS/cm). Tieto výsledky spolu s vysokým obsahom síranov vo vodnom výluhu zo vzorky POS-9 jednoznačne poukazujú na to, že banké drenážne vody bane Rúfus (ložisko metamorfnohydrotermálnej žilnej sideritovo-sulfidickej mineralizácie, vyťažene a ťažba skončená v roku 1962) reprezentujú lokálny zdroj acidifikácie prostredia.

Výsledky trojstupňovej sekvenčnej extrakčnej analýzy riečnych sedimentov prinášajú údaje o podiele relatívne mobilizovateľných frakcií As a Sb z ich totálneho obsahu v riečnych sedimentoch. Z hodnotenia trojkrokového sekvenčnej analýzy vyplýva, že v študovanom území je možné extrahovať z bioprístupných foriem približne 5 – 22 % antimónu (pričom podiel obsahu Sb vo frakcii rozpustnej vo vode sa pohybuje v rozmedzí 0,08 – 7,15 %, v ionovýennej a karbonátovej frakcii v rozmedzí 0,09

Tab. 2  
Analytické hodnoty vybraných ukazovateľov v pôdach lokality Poproč (obsah v  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )  
Analytical values of selected indicators in soil of locality Poproč (concentrations in  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Sb	Hg
POP-1	4,48	3,50	1,0	14,7	21,0	21,0	109,3	85	539,6	6 786,0	0,19
POP-2	4,44	3,42	0,2	11,6	14,9	25,2	26,0	60	36,7	13,4	0,15
POP-3	3,04	2,75	0,4	1,9	12,1	0,8	683,0	11	1 714,0	3 079,0	0,19
POP-4	6,36	6,15	1,1	21,3	30,5	26,6	92,3	407	315,5	693,6	0,15
POP-5	4,04	3,48	0,3	3,4	7,8	4,3	52,8	65	107,5	143,0	0,10
POP-6	3,68	3,16	0,2	5,4	5,2	4,4	31,3	31	27,8	33,0	0,11
POP-7	4,67	4,04	0,2	7,8	22,7	15,9	24,9	45	57,2	40,1	0,13
POP-8	4,39	3,89	0,4	7,8	15,1	15,0	203,2	40	154,5	1 989,3	0,41
POP-9	4,45	3,94	0,3	11,4	20,4	25,2	34,0	65	65,2	50,6	0,12

Tab. 3  
Celkový obsah ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) a extrahovaný podiel antimónu a arzenu v roztoku ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )  
prepočítaný na suchú hmotu ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) vo vzorkách pôd  
Total amounts ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) and leached portion of antimony and arsenic in solution ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )  
recalculated to dry soil mass ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

Vzorky	Celkový obsah [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]		Extrahovaný obsah [ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ]		Prepočítaný celkový obsah [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	
	Sb	As	Sb	As	Sb	As
POP-2 POP 02 H	13,4	36,7	0,007	0,009	0,14	0,18
POP-2 POP 02 N			0,006	0,003	0,02	0,008
POP-4 POP 04 H	693,6	315,5	0,343	0,079	6,85	1,58
POP-4 POP 04 N			0,556	0,062	1,39	0,15
POP-4 POP 05 H			0,089	0,042	1,78	0,83
POP-5 POP 05 N	143	107,5	0,057	0,017	0,14	0,04
POP-5 POP 08 H			0,500	0,034	10,00	0,67
POP-8 POP 08 N	1 989,3	154,5	0,183	0,012	0,46	0,03
POP-8 POP 09 H			0,078	0,012	1,55	0,24
POP-9 POP 09 N			0,053	0,005	0,13	0,01

Poznámka: POP 02 H – extrakcia v H<sub>2</sub>O, POP 02 N – extrakcia v NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.  
POP 02 H – extraction in H<sub>2</sub>O, POP 02 N – extraction in NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

až 1,80 % a v redukovateľnej frakcii 3,35 – 12,74 %) a 44–73 % arzenu (podiel obsahu As vo frakcii rozpustnej vo vode sa pohybuje od 0,35 do 0,86 %, v ionovymennej a karbonátovej frakcii medzi 0,63 – 3,72 % a v redukovateľnej frakcii od 39,5 do 71,5 %). Výnimku tvorí vzorka POS-2, z ktorej sa extrahovalo iba 7,87 % As, z toho 7,63 % sa viaže na redukovateľnú frakciu (obr. 3). Na celkové uvoľnené množstvo sledovaného prvku má významný vplyv celkový obsah sledovaného prvku, napr. zo vzorky POS-4 (pod odkaliskom) sa uvoľnilo len 9,9 % Sb. To však pri vysokom obsahu Sb (1 360  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) predstavuje 3x viac uvoľneného Sb ako pri vzorke POS-9 (214  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), z ktorej sa uvoľnilo percentuálne najviac Sb (až 22 % z celkového extrahovaného podielu).

V prípade arzenu bola stanovená prirodzená prednostná väzba arzenu na oxyhydroxidy Fe, ktorá je typická pre riečne sedimenty a pôdy a zabraňuje vysokej a priamej kontaminácii povrchových a podzemných vôd arzénom vo vzdialenejších monitorovacích bodoch.

### Obsah As a Sb vo vybraných rastlinných druhoch

Pri hodnotení stavu životného prostredia v okolí toku Olšavy je dôležité zistenie miery biopristupnosti vybraných stopových prvkov do nadzemných pletív vyšších rastlín. Pre vybrané rastlinné druhy rastúce na lokalite bývalého ložiska Poproč sa sledovala miera kontaminácie predovšetkým arzénom a antimónom. Zvýšený obsah As (45,8  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) sme zistili pri druhu praslička močiarna (*Equisetum palustre*) rastúcom v okolí výtoku bankských vôd zo štôlne Agnes. Pri príbuznom druhu praslička roľná (*Equisetum arvense*) obsah As dosahoval 10,1  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Vysoké hodnoty obsahu As (49,8  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) sme zaznamenali aj pri púpave lekárskej (*Taraxacum officinale*) a pri čisti lesnom (*Stachys sylvatica*), kde celkový obsah As dosahoval až takmer 70  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  suchej hmotnosti. Pri ostatných sledovaných rastlinných druhoch študovanej lokality sa celkový obsah As pohyboval v rozmedzí 2,9 až 5,9  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , resp. celkový obsah Sb v telách vyšších rastlín v rozmedzí 0,7 – 1,8  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Tab. 4  
Obsah vybraných chemických prvkov v riečnych sedimentoch (v  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )  
Content of selected chemical elements in stream sediments ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

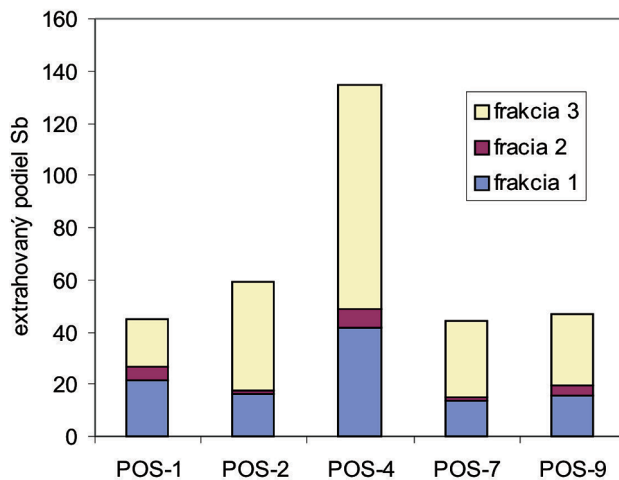
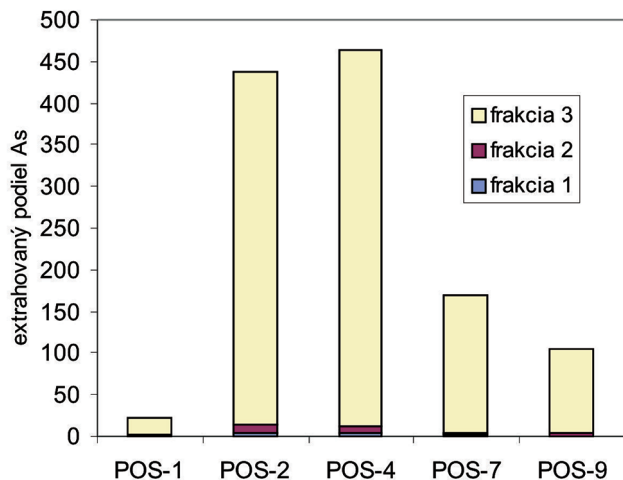
	Co	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Au	Hg
POS-1	13,9	11,0	26,2	44	22,7	51,9	0,1	372,7	14,1	0,04
POS-2	69,7	15,9	44,2	609	40,2	5 560,0	1,9	1 244,0	25,0	0,09
POS-4	40,5	15,4	128,8	338	24,1	633,7	1,2	1 360,0	84,9	0,10
POS-7	24,0	30,2	45,8	212	23,5	292,0	0,5	245,2	22,8	0,70
POS-9	22,9	28,6	58,0	291	25,3	170,6	1,0	214,5	37,6	0,80

### Diskusia

Distribúcia hlavných sledovaných kontaminantov (As a Sb) vo všetkých študovaných médiách lokality Poproč v kontexte s geologickými poznatkami dokumentuje, že najvyššia koncentrácia týchto prvkov je typická pre oblasti s výskytom rudných formácií a asociácií najmä v Slovenskom rudohorí, Nízkych Tatrách a Malých Karpatoch (Lintnerová et al., 2003; Rapant et al., 2006; Majzlan et al., 2007). Vlastnosti prostredia – hodnoty pH, chemické zloženie prírodných vôd, fyzikálno-chemické vlastnosti a minerálne zloženie sedimentov a pôd – potom určujú, ktoré z uvedených procesov najviac ovplyvňujú mobilizáciu As a Sb (Filella et al., 2009; McComb et al., 2006; Hiller, 2003).

Najväčším zdrojom kontaminácie vôd v okolí ložiska Poproč je banská voda vytekajúca zo štólne Agnes, pred ktorou bola ešte v roku 2004 vrstva Fe okrových precipitátov na ploche asi  $200 \text{ m}^2$  vysoká asi 2 m. Pre okrové precipitáty je charakteristický vysoký obsah Sb ( $<10\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) a As ( $<56\,900 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Tvoria ich dominantne ferrihydrit, ktorý v procese starnutia prechádza do stabilnejšieho goethitu (Lalinská et al., 2009). Takto vytvorená nádrž bola mechanicky odstránená prebagovaním a okre sa vyplavili vodou vytekajúcou zo štólne (Lalinská et al., 2007). V súčasnosti je banská voda zo štólne čiastočne zvedená žlabom a vteká do potoka Olšava. Pred ústím štólne a v koryte pozdĺž toku sa neustále tvoria okrové nánosy (obr. 4). Najvyššia koncentrácia arzénu ( $2\,400 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )

sa zistila v banskej vode zo štólne Agnes a v presakujúcej vode z odkaliska ( $1\,950 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Najvyššia koncentrácia antimónu sa zistila vo vode zo štólne Anna, ktorá preteká haldovým materiálom ( $840 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ), v banskej vode zo štólne Agnes ( $380 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) a v presakujúcej vode z odkaliska ( $400 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Zistený vysoký obsah As a Sb v prírodných vodách povodia Olšavy vysoko prekračuje fónový obsah As a Sb v neznečistených podzemných vodách. V prípade antimónu v podzemných vodách sa za prirodzenú považuje koncentrácia do  $1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Pitter, 1999; Filella et al., 2002; Appelo a Postma, 2005). Pre podzemné vody Západných Karpát bola stanovená priemerná koncentrácia Sb  $0,8 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , pričom najvyššia koncentrácia Sb sa viaže na vody kryštalinika z granitoidov so zrudnením s priemernou hodnotou  $351 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  a maximom  $2\,350 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Rapant et al., 1996). Za prirodzený obsah arzénu v podzemných vodách sa považuje koncentrácia do  $5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Pitter, 1999), resp. koncentrácia do  $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Smedley a Kinniburgh, 2002). Pre podzemné vody Západných Karpát je typické široké rozmedzie koncentrácie As, v granitoch so zrudnením  $8,5$  až  $887 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , resp. v kryštalických bridliciach so zrudnením  $0,5$  –  $820 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Rapant et al., 1996). Vysoký obsah As a Sb v prírodných vodách je typický najmä v blízkosti banských oblastí. Príkladom je oblasť Endeavour Inlet v Marlborough, kde banská voda obsahuje  $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  Sb, resp.  $1\,650 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  As (Wilson et al., 2004), a preukázaný vplyv opustených banských diel na kvalitu vody v rieke Flumendosa (Sardínia), kde obsah Sb vo vode je  $9\,600$



Obr. 3. Extrahovaný podiel As a Sb ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) v jednotlivých frakciách z celkového extrahovaného množstva.

Fig. 3. Leached portion of As and Sb ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) in fractions from total leached amount.



$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  a obsah As  $3\,500 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Cidu et al., 2008). Podobný typ kontaminácie prírodných vôd sa zistil aj na opustených ložiskách Slovenska – Pernek-Križnica, Pezinok-Kolársky vrch, Dúbrava, Medzibrod, Čučma a Zlatá Idka (Ženišová et al., 2009a). Najvýznamnejším zdrojom kontaminácie na všetkých lokalitách je vytekajúca banská voda z opustených štôlní, pričom najvyššia stanovená koncentrácia antimónu v banskej vode bola zo štôlne Samuel ( $9\,300 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) na ložisku Dúbrava (Ženišová et al., 2009b). Najvyššia koncentrácia arzénu sa zistila v banskej vode vytekajúcej zo štôlne Agnes ( $2\,400 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) na študovanom opustenom ložisku Poproč a zo štôlne Gabriela na ložisku Čučma ( $1\,350 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Povrchové vody na všetkých lokalitách riedia znečistenie, ich kvalita je relatívne dobrá, no na lokalitách Zlatá Idka, Poproč, Medzibrod a Pezinok aj v povrchovej vode v mieste pod zdrojmi kontaminácie je zvýšená koncentrácia arzénu a antimónu. Najviac kontaminovaný je potok Oľšava, kde v mieste pod obcou Poproč je koncentrácia Sb  $440 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , a Borovský potok na lokalite Medzibrod, kde povrchová voda asi 100 m pod štôľňou Murgaš a odkaliskom obsahovala  $135 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  As a  $175 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  Sb (Ženišová et al., 2009a). Vysoká koncentrácia Sb ( $260 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) sa zistila aj v potoku Laz v obci Čučma v mieste pod sútokom s Čučmianskym potokom. Potok Ida pretekajúci obcou Zlatá Idka je kontaminovaný od profilu pod zaústením banskej vody zo štôlne Breuner (Cicmanová a Baláž, 2007).

Dôležitým zdrojom kontaminácie prírodných vôd sú haldy, odkaliská a skládky v opustených závodoch na spracovanie rúd a ich okolí. Presakujúca voda z odkalísk sa vyznačuje extrémnou koncentráciou kontaminantov. Na ložisku Pezinok-Kolársky vrch sa zistila koncentrácia Sb

$1\,450 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , resp. koncentrácia As  $24\,680 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Flaková et al., 2005). Výtok pod odkaliskom v obci Poproč obsahoval  $1\,950 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  As a voda z vrtu PO-1 pod odkaliskom obsahovala  $1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  Sb.

Medzi najvýznamnejšie faktory ovplyvňujúce formy výskytu antimónu a arzénu vo vodách patria hodnota pH a oxidačno-redukčný potenciál (Eh). Vo všetkých vzorkách vody sa stanovili neutrálne hodnoty pH (tab. 1) a hodnoty Eh vyššie ako 205 mV. Na základe nameraných hodnôt pH a Eh vo vodách na ložisku Poproč je možné predpokladať, že arzén sa vyskytuje vo vode vo forme  $\text{As}^{+5}$  a prevládajú formy  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  a  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Rovnako je možné predpokladať prítomnosť päťmocného antimónu s dominantnou formou  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  (Appelo a Postma, 2005).

Stanovený totálny obsah vybraných polutantov As a Sb v pôdach je podstatne vyšší ako priemerný obsah v pôdach Slovenska (priemerný obsah As je  $7,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  v horizonte A a  $6,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  v horizonte C, priemerný obsah Sb je  $0,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  v horizonte A a  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  v horizonte C; Čurlík a Šefčík, 1999). Zdrojom vysokého obsahu As a Sb v pôdach študovanej oblasti je kombinácia rozptylu znečisťujúcich látok do prostredia z banskej činnosti v popročskom rudnom poli (výtoky z banských diel, zvetrávanie haldového materiálu, mechanický znos rudných minerálov do alúvia) a uvoľňovania znečisťujúcich látok z deponovaných materiálov na odkaliskách. Fluvizeme v alúviu toku Oľšavy, ako aj pôdy v okolí starých banských diel predstavujú potenciálny zdroj mobilizovateľných foriem As a Sb, ktoré sa v procesoch zvetrávania a vymývania zrážkovou činnosťou dostávajú do povrchových a podzemných vôd s potenciálom vstupovať do živých organizmov.

Pre riečne sedimenty Slovenska bola podľa *Geochemického atlasu SR* stanovená priemerná koncentrácia Sb v riečnych sedimentoch  $3 \pm 50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Bodiš a Rapant – eds., 1999). Maximálna hodnota Sb sa zaznamenala vo vzorke POS-4 ( $1\,360 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) a vo vzorke POS-2 ( $1\,244 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Hodnoty ostatných vzoriek sa pohybujú v rozmedzí 214,5 – 372,7  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Predstavuje to niekoľkonásobné prevýšenie hodnôt v celej skúmanej oblasti. Maximálna hodnota As nameraná vo vzorke POS-2 ( $5\,560 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), ako aj interval obsahu As vo všetkých odobraných vzorkách (51,9 – 633,7  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) niekoľkonásobne prekračuje priemernú koncentráciu As v riečnych sedimentoch Slovenska  $11 \pm 49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Bodiš a Rapant – eds., 1999).

Najviac Sb z celkového extrahovaného podielu v riečnych sedimentoch sa nachádza v redukovateľnej fáze (41 až 70 %). Môžeme to interpretovať ako väzbu na oxyhydroxidy Fe (prípadne na oxyhydroxidy Al a Mn). Oxyhydroxidy Fe predstavujú v oxidačných podmienkach pomerne stabilnú minerálnu fázu (Cornell a Schwertmann, 2003). V prípade, že riečny sediment/pôda obsahuje dostatok oxyhydroxidov Fe, nastáva účinná adsorpcia na tieto častice. Táto adsorpcia závisí od hodnoty pH. Ak sa rozpustený Sb vyskytuje ako oxyanión, adsorpcia na oxyhydroxidy Fe je účinnejšia pri nízkych hodnotách pH a desorpcia nastane pri zvyšovaní hodnôt pH (McComb et al., 2007). Pri zmene oxidačno-redukčných podmienok však môže nastať rozpúšťanie



**Obr. 4.** Fe okrové precipitáty vo výtoku zo štôlne Agnes (foto M. Jankulár, máj 2008).

**Fig. 4.** Fe ochres precipitating from the adit Agnes outflow (photo: M. Jankulár, May 2008).

týchto minerálnych fáz a spätné uvoľňovanie sorbovaných polutantov do prostredia.

Vážny problém v prípade študovaných pôd a riečnych sedimentov na lokalite Poproč predstavuje vysoký totálny obsah As a Sb. Uvoľňovanie relatívne nízkych percentuálnych podielov týchto prvkov (viazaných na frakciu rozpustnú vo vode) z vysoko kontaminovaných pevných materiálov poukazuje na príčinu vysokého obsahu As a Sb v povrchových, ale aj podzemných (domové studne) vodách. Relatívne nízky podiel As vo frakcii rozpustnej vo vode je typický pre mnohé lokality s rôznym typom kontaminácie na Slovensku (Hiller a Šutriepka, 2008; Hiller et al., 2009).

Rastliny rastúce na kontaminovaných územiach v dôsledku aktívnej baníckej činnosti v minulosti sa vyznačujú zvýšeným obsahom rôznych prvkov, ktoré sú pre ne neesenciálne (Bergqvist et al., 2009; Vaculík et al., 2009). Stanovené hodnoty As a Sb v nadzemnej časti vyšších rastlín na lokalite Poproč sú len mierne zvýšené oproti hodnotám obsahu Sb v rastlinách rastúcich na nekontaminovaných lokalitách (Coughtrey et al., 1983; Kabata-Pendias a Pendias, 2001). V prípade výskytu Sb v mobilnejšej forme môže nastať akumulácia rastlinami a to môže ovplyvniť ich rast (Flynn et al., 2003). Určité nebezpečenstvo môže predstavovať zvýšená akumulácia As v nadzemnej časti niektorých rastlín, ktoré sa zberajú a využívajú v tradičnom ľudovom liečiteľstve. Podobne niektoré druhy vyšších rastlín akumulujúce vo väčšom množstve As môžu byť potenciálne nebezpečné pre herbivorné živočíchy.

### Záver

Obec Poproč a jej okolie sú výrazne zaťažené bývalou banskou činnosťou. Tento vplyv je spojený s priamym pôsobením bodových zdrojov znečistenia, ktorými sú opustené štôlne, drenáže banské vody, haldy a odkaliská. Prírodné vody na lokalite Poproč sú znečistené drenážnymi vodami štôlne Agnes a presakovaním z odkaliska v areáli Rudných baní.

Hlavné znečisťujúce látky vo všetkých sledovaných prírodných zložkách životného prostredia sú arzén a antimón a lokálne aj zvýšený obsah Pb, Zn a Cu.

Pôdy a riečne sedimenty na lokalite Poproč vykazujú veľmi vysoký celkový obsah As a Sb (pôdy:  $As_{\max} 1\ 714\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $Sb_{\max} 6\ 786\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; riečne sedimenty:  $As_{\max} 5\ 560\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $Sb_{\max} 1\ 360\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Napriek relatívne nízkemu percentuálnemu podielu antimónu vo frakcii pôd rozpustnej vo vode (rozsah 0,5 – 3,06 %) a riečnych sedimentov (rozsah 0,08 – 7,15 %) sa bodové zdroje môžu významnou mierou podieľať na znečistení prírodných vôd, a to vzhľadom na vysoký celkový obsah Sb v sledovaných médiách.

Hodnoty As a Sb v nadzemnej časti vyšších rastlín na lokalite Poproč sú len mierne zvýšené oproti hodnotám v rastlinách rastúcich na nekontaminovaných lokalitách. Vysoké hodnoty obsahu As ( $49,8\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) sa zaznamenali v listoch púpavy lekárskej (*Taraxacum officinale*) a v čistci lesnom (*Stachys sylvatica*), kde celkový obsah As dosahoval až takmer  $70\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Z hľadiska zdravotného rizika pre obyvateľstvo sú alarmujúce fakty, že sa používa kontaminovaná voda z domových studní, odkaliskový materiál na stavebné účely (výsypka pod plynové potrubia) a kontaminované pôdy na pestovanie kultúrnych rastlín.

*Podakovanie.* Táto práca vznikla s pomocou Agentúry 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 APVV-VVCE-0033-07 *Výskumno-vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálovú technológiu (Centrum excelentnosti APVV – SOLIPHA).*

### Literatúra

- APPELO, C. A. J. & POSTMA, D., 2005: Geochemistry, groundwater and pollution. 2nd ed. Rotterdam, A. A. Balkema Publishers, 649 p.
- ARVENŠIS, M., TUPÝ, P., KUPCOVÁ, Z., FODOROVÁ, V., MUDRÁKOVÁ, M., ČECHOVSKÁ, K., ČAMAJ, P. & KLAČAN, J., 1994: Dúbrava – odkaliská, orientačný prieskum. *Spišská Nová Ves, Geologický prieskum, 188 s., 27 príl.*
- BAČOVÁ, N., KOMOŇ, J., UJPÁL, Z., KROTÝ, A., KOBULSKÝ, J. & KAROLI, S., 1998: Banské vody v oblasti Medzev, Poproč, Nováčany, ich využitie na pitné účely. Záverečná správa. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*
- BERGQVIST, C., LUX, A., VACULÍK, M., LALINSKÁ, B., ŠOTTNÍK, P., JURKOVIC, L. & GREGER, M., 2009: Risk of arsenic accumulation in plant shoots from mining areas. *Frontiers in trace elements, research and education. In: 10th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Chihuahua, Mexico.*
- BODÍŠ, D. & RAPANT, S. (eds.), 1999: Geochemický atlas SR, časť VI: Riečne sedimenty. *Bratislava, GS SR – Vyd. D. Štúra, 145 s.*
- CICMANOVÁ, S. & BALÁŽ, P., 2007: Historická ťažba rúd a kvalita prírodného prostredia v okolí obce Zlatá Idka. *In: Podzemná voda, 12, 89 – 99.*
- CIDU, R., FANFANI, L., FRAU, F., BIDDIAU, R., CABRAS, R. & DA PELO, S., 2008: The abandoned antimony mines of SE Sardinia: Impact on surface waters. *In: Rapantova, N. & Hrkal, Z. (eds.): Mine water and the Environment, 10th IMWA Congress, Karlovy Vary, Česká republika, 127 – 130.*
- CORNELL, R. M. & SCHWERTMANN, U., 2003: The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Second completely revised and extended edition. *Weinheim, Wiley-WCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 664 p.*
- COUGHTREY, P. J., JACSON, D. & THORNE, M. C., 1983: Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems. *Vol. 3 A. A. Balkema, Rotterdam.*
- ČURLÍK, J. & ŠEFČÍK, P., 1999: Geochemický atlas SR, časť V – Pôdy. Bratislava, VÚPOP, 100 s., 83 map.
- FIALA, K., KOBZA, J., MATUŠKOVÁ, L., BREČKOVÁ, V., MAKOVNÍKOVÁ, J., BARANČIKOVÁ, G., BÚRIK, V., LITAVEC, T., HOUŠKOVÁ, B., CHROMANIČOVÁ, A., VÁRADIOVÁ, D. & PECHOVÁ, B., 1999: Závazné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém – pôda. *Bratislava, VÚPOP, 142 s.*
- FILELLA, M., BELZILE, N. & CHEN, Y. W., 2002: Antimony in the environment: A review focused on natural waters I. Occurrence. *In: Earth Sci. Rev. (Amsterdam), 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. *In: Sci. total Environment (Amsterdam), ol. 407, 24, 6 205 – 6 216.*
- FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., DROZDOVÁ, Z. & MILOVSKÁ, S., 2005: Distribúcia arzénu v povrchových a podzemných vodách rudnej oblasti Kolársky vrch (Malé Karpaty). *In: Podzemná voda, 11, 90 – 103.*



- FLYNN, H. C., MEHARG, A. A., BOWYER, P. K. & PATON, G. I., 2003: Antimony bioavailability in mine soils. In: *Environmental Poll. (London)*, 124, 93 – 100.
- GRECULA, P. (ed.), 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria, zv. 1. Bratislava, Geocomplex (ISBN 80-967018-2-7), 834 s.
- HILLER, E., 2003: Adsorpcia arzeničnanov na pôdach: štúdium rýchlosti adsorpcie a adsorpčných izoterm. In: *J. Hydrol. Hydromech.*, 51, 4, 288 – 297.
- HILLER, E. & ŠUTRIEPKA, M., 2008: Effect of drying on the sorption and desorption of cooper in bottom sediments from water reservoirs and geochemical partitioning of heavy metals and arsenic. In: *J. Hydrol. Hydromech.*, 56, 1, 4 5 – 58.
- 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. In: *Appl. Geochem.*, 24, 11, 2 175 – 2 185.
- CHOVAN, M., HÁBER, M., JELEŇ, S. & ROJKOVIČ, I., 1994: Ore textures in the Western Carpathians. Bratislava, Slovak Academic Press, 219 s.
- CHOVAN, M., ANDRÁŠ, P., ČERŇANSKÝ, S., DLAPA, P., FLAKOVÁ, R., HUDÁČEK, M., KRČMÁŘ, D., KUŠNIEROVÁ, M., LALINSKÁ, B., LUX, A., MAJZLAN, J., MILOVSKÁ, S., MORAVANSKÝ, D., ŠEVC, J., ŠIMONOVICHOVÁ, A., ŠLESÁROVÁ, A., ŠOTTNIK, P., UHLÍK, P., URÍK, M. & ŽENIŠOVÁ, Z., 2006: Stanovenie rizika kontaminácie okolia Sb, Au, S ložiska Pezinok a návrh na remediáciu: toxicita As a Sb, acidifikácia. Záverečná správa úlohy aplikovaného výskumu MŠ SR, reg. č. AV/901/2002 (VTP25). Manuskript. Bratislava, archív PrIF UK, 225 s.
- ITANNA, F., BREUER, J. & OLSSON, M., 2008: The fate and bio-availability of some trace elements applied to two vegetable farms in Addis Ababa. In: *African J. Agricult. Res.*, 3, 11, 797 – 807.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H., 2001: Trace Elements in soil and plants. Boca Raton, CRC Press, 315 p.
- KÁČER, Š., ANTALÍK, M., LEXA, J., ZVARA, I., FRITZMAN, R., VALACHOVIČ, J., BYSTRICKÁ, G., BRODIŠKA, M., PODFAJ, M., MADARÁS, J., NAGY, A., MAGLAY, J., IVANIČKA, J., GROSS, P., RAKÚS, M., VOZÁROVÁ, A., BUČEK, S., BOOROVÁ, D., ŠIMON, L., MELLO, J., POLÁK, M., BEZÁK, V., HÓK, J., TĚTÁK, F., KONEČNÝ, V., KUČERA, M., ŽEC, B., ELEČKO, M., HRAŠKO, L., KOVÁČIK, M. & PRISTAŠ, J., 2005: Digitálna geologická mapa Slovenskej republiky v M 1 : 50 000 a 1 : 500 000. Záverečná správa. Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.
- KALIČIAKOVÁ, E., PACINDOVÁ, N., REPČIAK, M., SELIGA, J. & VOLKO, P., 1996: Poproč – haldy, skládky, odkaliská – VP životné prostredie, stav k 31. 1. 1994. Záverečná správa. Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.
- KLIMKO, T., CHOVAN, M. & HURAIJOVÁ, M., 2009: Hydrotermálna mineralizácia na antimonitových žilách Spišsko-gemerského rudohoria. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, 41, 115 – 132.
- KLIMKO, T. & LALINSKÁ, B., 2009: Mineralógia a geochemia Fe (Sb) oxidických minerálnych fáz ako produktov oxidácie sulfidov v materiáli odkalísk na opustených Sb ložiskách Dúbrava a Poproč. In: *Cambelove dni 2009, Zborník z konferencie (Jurkovič, L., ed.), Banská Štiavnica 2009. Bratislava, Univerzita Komenského (ISBN 978-80-223-2720-6)*, 25 – 29.
- KUBOVÁ, J., MATUŠ, P., BUJDOŠ, M., HAGAROVÁ, I. & MEDVEĎ, J., 2008: Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands. In: *Talanta*, 75, 4, 1 110 – 1 122.
- LALINSKÁ, B., JURKOVIČ, L., ŠOTTNIK, P., LINTNEROVÁ, O., ŠUTRIEPKA, M. & VACULÍK, M., 2007: Predbežné výsledky mineralogicko-geochemického výskumu životného prostredia okolia opusteného Sb-ložiska Poproč. In: *Zborník referátov z konferencie Geochemia 2007. Bratislava, ŠGÚDŠ*, 61 – 64.
- LALINSKÁ, B. & ŠOTTNIK, P., 2007: As and Sb removal by zerovalent iron: implication for in situ groundwater remediation. In: *Životní prostředí a úpravnictví, VŠB Ostrava*.
- 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: *International Symposium on Mineralogy, Environment and Health. Champs sur Marne, Université Paris-Est Marne-La-Vallée, 2009, 97 – 98*.
- LINTNEROVÁ, O., ŠOTTNIK, P. & ŠOLTĚS, S., 2006: Dissolved matter and suspended solids in the Smolník Creek polluted by acid mine drainage (Slovakia). In: *Geol. Carpath. (Bratislava)*, 57, 311 – 324.
- MACKOVÝCH, D. & ŠOLTÝSOVÁ, H., 2003: Optimalizácia metodiky stanovenia Sb a As využitím sekvenčnej extrakcie metódou AAS technikou generácie hydridov. In: *Chem. Listy*, 97, 613 – 614.
- 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). In: *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 71, 4 206 – 4 220.
- MCCOMB, K., CRAW, D. & MCQUILLAN, J., 2007: ATRIR spectroscopic study of antimonite adsorption to iron oxide. In: *Langmuir*, 23, 12 125 – 12 130.
- MÉRYOVÁ, E., URBANÍK, J. & MÉRY, V., 2005: Hydrogeologická mapa južnej časti Spišsko-gemerského rudohoria. Záverečná správa. Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 145 s.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 296/2005 Z. z. z 21. júna 2005, ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd (účinnosť od 1. júla 2005).
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z. z 10. mája 2006, ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu (účinnosť od 1. júna 2006).
- PITTER, P., 1999: Hydrogeochemie. Praha, Vysoká škola chemicko-technologická, 568 s.
- RAPANT, S., VRANA, K. & BODIŠ, D., 1996: Geochemický atlas Slovenska, Časť I, Podzemné vody. Bratislava, GS SR – Vyd. D. Štura, 127 s.
- RAPANT, S., DIETZOVÁ, Z. & CICMANOVÁ, S., 2006: Environmental and health risk assessment in abandoned mining area Zlatá Idka, Slovakia. In: *Environmental Geol. (Berlin – New York)*, 51, 387 – 397.
- RAPANT, S., CVEČKOVÁ, V., DIETZOVÁ, Z., KHUN, M. & LETKOVIČOVÁ, M., 2009: Medical geochemistry research in Spišsko-gemerské rudohorie Mts., Slovakia. In: *Environmental Geochem. Health*, 31, 1, 11 – 25.
- RAURET, G., LÓPEZ-SÁNCHEZ, 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. In: *J. Environmental Monitoring*, 1, 57 – 61.
- Rozhodnutie MP SR č. 531/1994-540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok. In: *Vest. MP SR, XXVI, 1, 3 – 10*.
- ROZLOŽNÍK, L., HAVELKA, J., ČECH, F. & ZORKOVSKÝ, V., 1987: Ložiská nerastných surovín a ich vyhľadávanie. Bratislava, ALFA – Praha, SNTL, 696 s.
- SMEDLEY, P. L. & KINNIBURGH, D. G., 2002: A review of source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. In: *Appl. Geochem.*, 17, 517 – 568.
- TRTIKOVÁ, S., MADEJOVÁ, J., KUŠNIEROVÁ, M. & CHOVAN, M., 1999: Precipitation and chemical composition of iron ochres in the pyrite and stibnite in the Malé Karpaty Mts. In: *Slovak Geol. Mag. (Bratislava)*, 5, 179 – 186.
- VACULÍK, M., LUX, A., LALINSKÁ, B., JURKOVIČ, L., ŠOTTNIK, P. & CHOVAN, M., 2009: Arzén v rastlinách rastúcich na niektorých starých banských lokalitách Slovenska. In: *Vliv abiotických a biotických stresorů na vlastnosti rostlin, Praha, VURV*, 348 – 351.

- VANREEUWIJK, L. P., 1995: Procedures for soil analysis, Technical paper. *ISRIC, FAO, Netherland*.
- VESELSKÝ, J., ĎURŽA, O., JURKOVIČ, L., KHUN, M. & STREŠKO, V., 2003: Environmentálnogeochemický prieskum chránenej krajinej oblasti Malé Karpaty a jej okolia. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, 35, 131 – 136.
- VÚPOP, 2000: Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska. Bazálna referenčná taxonómia. *Bratislava, Výskumný ústav pôdoznavectva a ochrany pôdy*, 76 s.
- WILLSON, N. J., CRAW, D. & HUNTER, K., 2004: Contribution of discharges from a historic antimony mine to metalloid content of rivers waters, Marlborough, New Zeland. In: *J. geochem. Explor. (Amsterdam)*, 84, 127 – 139.
- ŽENIŠOVÁ, Z., FLAKOVÁ, R., JAŠOVÁ, I. & CÍCMANOVÁ, S., 2009a: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. In: *Podzemná voda*, 15, 100 – 117.
- ŽENIŠOVÁ, Z., FLAKOVÁ, R., JAŠOVÁ, I. & KRČMÁŘ, D., 2009b: Znečistenie podzemných vôd na lokalite Dúbrava zo starých banských záťaží. In: *Flaková, R., Ženišová, Z., Jašová, I. & Ďuričková, A. (eds.): Hydrogeochémia '09. Bratislava, Slovenská asociácia hydrogeológov*, 66 – 68.

Rukopis doručený 1.2.2010

Revidovaná verzia doručená 17.2.2010

Rukopis akceptovaný red. radou 17.2.2010

## Abandoned Sb-deposit Poproč: Source of contamination of natural constituents in Olšava river catchment

Abandoned Sb-deposit Poproč is located in the Gemic tectonic unit and hydrothermal mineralization occurs here in the form of veins mainly in phyllites (Rozložník et al., 1987). Stibnite is the most abundant ore mineral, pyrite, arsenopyrite and few other Pb-Sb-Zn-Cu sulphides are also common (Klimko et al., 2009).

Natural water, soil, stream sediments and plants in investigated areas of abandoned Sb-deposits Poproč are primarily affected by point sources of contamination (drainage from old mine, tailing impoundments, waste dumps). Weathering of open adits, dumps and non-isolated tailing impoundments cause many problems such as water, soil and stream sediments contamination mainly by arsenic and antimony in the area.

Extremely high concentrations of Sb and As were observed in natural constituent in the catchments of Olšava river (waters:  $As_{max} 2\,400\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $Sb_{max} 410\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ; soils:  $As_{max} 1\,714\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $Sb_{max} 6\,786\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; stream sediments:  $As_{max} 5\,560\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $Sb_{max} 1\,360\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), but relatively high values of Fe, Pb, Zn, Mn, Al,  $SO_4^{2-}$  were monitored (Tabs. 1, 2 and 4).

Portion of water extractable fraction of Sb in soil ranges from 0.5 to 3.06 % and in the stream sediments

from 0.08 to 7.15 % (Tab. 3, Fig. 3). This, however, points to low mobility of Sb, but due to a very high total content leaching of soils and stream sediments may cause water pollution.

Concentration of As and Sb in plants on locality Poproč are slightly increased, compared to values in plant growing on unaffected localities. High arsenic concentration was observed in leaves of *Taraxacum officinale* ( $49.8\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) and *Stachys sylvatica* ( $70\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

Contamination of natural constituents of environment in locality of abandoned Sb-deposit Poproč is a result of several processes – mechanical redistribution of solid phases from spoil material, weathering of waste dump materials, occurrence of Fe-ochre layers with extreme content of antimony and arsenic, distribution of dissolved contaminants by surface waters from old adits and spoils, and their mobilization from the waste material stored on impoundments.

From the point of view of the population health risk, utilization of contaminated water from home wells, usage of impoundment material for construction purposes (embedding for gas pipeline) as well as contaminated soils for agriculture, are highly alarming facts.