

## Speciácia antimónu ako indikátora toxicity na opustených ložiskách medi v Ľubietovej a Španej Doline

*Andráš, P., Dirner, V., Krnáč, J., Turisová, I., Kharbish, S., Buccheri, G.: Antimony Speciation as a Indicator of Toxicity at Abandoned Cu-Deposits in Ľubietová and Špania Dolina Villages. Životné prostredie, 2012, 46, 2, p. 81 – 83.*

The environment in the mining territory of abandoned Cu-deposits, at first in the surrounding of dump-fields and tailings in Ľubietová and Špania Dolina villages are contaminated by Sb released from ore minerals. The degree of antimony toxicity is controlled by its speciation, which depend first of all on pH/Eh values. It is the reason why pH/Eh stabilite diagrams enable probable determination of Sb forms present in country components. In sediments and in soil at Ľubietová village prevail antimony in less toxic degree  $Sb^{5+}$  and is present in  $SbO_3^-$  form, while in dump-field and in tailing at Špania Dolina village one part of samples characterised by  $Eh < 0,1$  values is concentrated in  $Sb^{3+}$  stabilite fields of valentinite ( $Sb_2O_3$ ) and antimonite ( $Sb_2S_3$ ).

Sb content in groundwater from both studied localities exceed the Regulation of the Slovak Republic No. 296/2005 Coll. but these water is used for human consumption only very rarely.

The samples from Špania Dolina are in comparison with those from Ľubietová shifted to negative Eh values and indicate more reducing conditions.

**Key words:** copper deposits, dump-fields, toxicity, Cu, As and Sb

Okolie banských diel, predovšetkým však haldových polí v Ľubietovej a Španej Doline, reprezentuje územie zreteľne zmenené historickou exploataciou medených rúd. Skúmané depóniá nie sú stabilné a prebiehajú v nich abiotické, aj biogénne procesy (Andráš et al., 2008). Zmeny acidity (pH) a oxidačno-redukčného potenciálu (Eh) technogénnych sedimentov spôsobujú uvoľnenie ťažkých kovov (predovšetkým Cu, Fe, Cd, As, Sb, Pb, Zn, Mn, Ni, Co) z tuhej fázy, kde sa nachádzajú vo forme ťažšie rozpustných minerálov alebo v sorpčnom komplexe, do podzemnej a povrchovej vody (Lee et al., 2005; Alloway, 1995). Mobilitu ťažkých kovov v roztokoch a komplexných zlúčeninách dokazuje skutočnosť, že obsah mnohých ťažkých kovov v technogénnych sedimentoch a pôdach a v produktoch oxidácie sulfidov v oblasti odvalov je

niekedy nižší ako ich obsah v pôdach pod haldovým poľom, ako aj vznik početných sekundárnych minerálov (predovšetkým Cu-minerálov): karbonátov, fosforečnanov, síranov a oxidov (Andráš et al., 2008). Tieto sekundárne minerálne fázy vznikali predovšetkým v procese precipitácie z roztokov cirkulujúcich v technogénnych sedimentoch a pôdach, ale aj v dôsledku oxidácie primárnych minerálov. Ich vznik kontroluje a spomaľuje migráciu ťažkých kovov, čo je dôsledkom ich stability v povrchových podmienkach (Ashley et al., 2003).

Z hľadiska environmentálneho rizika sú podľa Andráša et al. (2008) na študovanej lokalite najdôležitejšími toxickými kovmi arzén (As) a antimón (Sb). Poznanky o rôznej miere toxických účinkov a o kvalitatívne rozdielnych vplyvoch jednotlivých zlúčenín toxických



Obr. 1. Haldové pole Maximilián v Španej Doline (2011).  
Foto: Peter Andráš

kovov na živé organizmy viedli k snahám o špecifikáciu ich formy. Z hľadiska životného prostredia predstavujú As i Sb vážne nebezpečenstvo v dôsledku vysokotoxického povahy svojich zlúčenín.

Zlúčeniny Sb sú o niečo menej toxické ako zlúčeniny As. Svojím účinkom sa Sb podobá As, avšak otravy antimónom bývajú ľahšie hlavne preto, že sa jeho zlúčeniny pomalšie vstrebávajú. Rozpusťné zlúčeniny v tráviacom trakte hydrolyzujú, nerozpusťné sú málo toxické. Ako uvádzajú Melicherčík, Melicherčíková (1997), medzi najtoxickejšie zlúčeniny Sb patrí vínan antimonylodraselný, ktorý je rovnako toxický ako oxid arzenitý a prejavuje sa aj podobnými príznakmi ochorenia. Antimón vyvoláva prechodný stav pripomínajúci infarkt. Inhibuje niektoré enzýmy, ovplyvňuje metabolizmus bielkovín a sacharidov, zabraňuje tvorbe glykogénu v pečeni, vyvoláva hypoglykemické stavy. Akútna otrava sa prejavuje podráždením tráviaceho traktu, dilatáciou kapilár, krvavými hnačkami a úporným zvracaním, ktoré vedú k dehydratácii. Dochádza k poklesu krvného tlaku, čo môže vyústiť až do kolapsu. Takisto sa môžu prejavovať bronchiálne spazmy a úporný kašeľ. Klesá hladina krvného cukru a na akútnu otravu môžu nadviazať príznaky poškodenia pečene (Kafka, Puncóchárová, 2002). Podobne ako As, aj Sb môže do ľudského organizmu vstupovať rôznymi cestami, a to ingesciou, inhaláciou alebo priamym kontaktom s kožou. Toxická dávka je 150 mg, pri chronickej otrave stačí 1 mg (Marhold, 1980).

### Odber vzoriek na opustených ložiskách medi v Ľubietovej a Španej Doline

Z povrchu haldových polí Podlipa a Reiner v Ľubietovej sa v roku 2011 odobralo po celej ploche v pravidelnej sieti 90 vzoriek pôdy a technogénnych sedimentov.

Z haldového poľa Maximilián v Španej Doline (obr. 1) sa odobralo 62 vzoriek a z odkaliska ďalších 19 vzoriek. Každá vzorka vznikla homogenizáciou 8 – 10 vzoriek, spomedzi ktorých mala každá hmotnosť približne 2 kg následným rozkvarovaním takto získaného materiálu. Výsledná vzorka mala hmotnosť asi 3 kg.

Vzorky povrchovej a drenážnej vody v oblasti Ľubietovej a Španej Doliny boli odobrané z horských potokov, močiarov a jazierok v blízkosti ťažobných odvalov, ako aj z potoka pretekajúceho obcou. Vzorky podzemnej vody v oblasti Ľubietovej boli odobrané zo studní súkromných domov a v Španej Doline bola analyzovaná banská voda. V povrchových vodách širšieho okolia haldového poľa sa stanovili pH a Eh, ako aj v drenážnych vodách perkolujúcich cez haldové sedimenty „*in situ*“ priamo pri odbere vzoriek.

Koncentrácie Sb v technogénnych sedimentoch, pôde, podzemnej, povrchovej a drenážnej vode na študovaných ložiskách sú značne variabilné. Kolišiu v hodnotách 6,8 – 138 g.kg<sup>-1</sup> (Ľubietová) a 46,3 – 1403 g.kg<sup>-1</sup> (Špania Dolina). Táto nepravidelnosť obsahov je spôsobená nerovnomernou distribúciou sulfidických minerálov a sekundárnych minerálov, ktoré vznikli z degradovaných primárnych minerálov v procese zvetrávania.

Obsahy Sb sa v podzemnej vode z Ľubietovej pohybujú v rozmedzí koncentrácií 0 – 61 µg.l<sup>-1</sup> a v Španej Doline 25 – 216,4 µg.l<sup>-1</sup>. V povrchovej vode sú tiež značne variabilné: < 1,0 – 61,5 µg.l<sup>-1</sup> (Ľubietová) a 1,04 – 70,00 µg.l<sup>-1</sup> (Špania Dolina).

Podmienky podzemnej i povrchovej vody na oboch lokalitách indikujú prevažne prítomnosť Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub> a Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foriem, čiže toxickejšieho Sb<sup>3+</sup>, pričom vzorky zo Španej Doliny sú voči vzorkám z Ľubietovej posunuté k zápornejším hodnotám Eh.

### Spracovanie výsledkov

Arzén a antimón patria k významným kontaminantom životného prostredia. V porovnaní s arzénom disponujeme nateraz pomerne obmedzenou kapacitou informácií o formách výskytu antimónu v jednotlivých zložkách životného prostredia vo všeobecnosti i konkrétne v oblasti študovaných opustených ložísk medi v okolí Banskej Bystrice.

Už Andráš et al. (2008) poukázali na to, že antimón na predmetných ložiskách pomerne rýchlo precipituje a je imobilizovaný skôr, než drenážne vody dosiahnu miestnu vodnú sieť. Koncentrácie antimónu vo vode sú legislatívne limitované len čiastočne. Nariadenie vlády SR č. 296/2005 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd, limity pre obsah Sb v povrchovej vode neuvádza. Uvádza len požiadavky na vodu určenú pre ľudskú spotrebu (0,005 mg.l<sup>-1</sup>, čiže 5 µg.l<sup>-1</sup>). Skutočnosť,

že obsahy Sb sa v podzemnej vode z Ľubietovej pohybujú v rozmedzí koncentrácií 0 – 61  $\mu\text{g.l}^{-1}$  a v Španej Doline 25 – 216,4  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , zaraďuje väčšinu sledovaných vodných zdrojov medzi zdroje, ktoré citovanému nariadeniu nevyhovujú a výrazne prekračujú povolený limit. Na druhej strane, ani jeden zo sledovaných zdrojov nie je pravidelne využívaný pre ľudskú spotrebu. Voda zo súkromných studní v Ľubietovej i voda z grantov uprostred obce Špania Dolina sa využívajú prevažne len na technické účely, a preto možno považovať riziko, ktoré predstavujú pre ľudské zdravie, za limitované.

Vo vodách má podľa pH/Eh diagramov prevahu toxickejšia forma  $\text{Sb}^{3+}$ . Túto formu vystupovania Sb možno očakávať predovšetkým v podzemných vodách a vo vodách s nižšími hodnotami Eh (< 0,1). Treba však konštatovať, že výsledky pH/Eh diagramov majú len informatívny charakter, pretože sú vypracované pre ideálne podmienky uzavretých systémov, ktoré v prírode nenachádzame. Preto je potrebné tieto predbežné výsledky ešte presnúť ďalším výskumom.

\* \* \*

Speciáciu As a Sb v sedimentoch a vo vode v okolí opustených Cu-baní umožňujú orientačne indikovať pH/Eh diagramy.

Technogénne sedimenty/pôda i voda na lokalitách Ľubietová a Špania Dolina sú kontaminované antimónom. V sedimentoch a v pôde na lokalite Ľubietová prevláda antimón v menej toxickom oxidačnom stupni  $\text{Sb}^{5+}$  a vystupuje vo forme  $\text{SbO}_3^-$ , kým v haldovom poli a odkalisku na Španej Doline menšia časť vzoriek charakterizovaných hodnotami Eh < 0,1 spadá aj do stabilných polí  $\text{Sb}^{3+}$ , t. j. polí sekundárnych oxidov antimónu, minerálov valentinitu a antimonitu.

V podzemnej i povrchovej vode na obidvoch lokalitách indikujú pH/Eh stabilné diagramy prevažne výskyt Sb vo formách  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  a  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , čiže toxickejšieho  $\text{Sb}^{3+}$ .

Celkovo možno konštatovať, že formy Sb sú na lokalite Špania Dolina voči lokalite Ľubietová posunuté pomerne výrazne smerom k nižším hodnotám Eh.

Vo výskume sa pokračuje a na základe získaných výsledkov sa prikróčí k sanačným opatreniam v oblasti haldových polí (pravdepodobne k inštalovaniu geochemických bariér) a k vypracovaniu odporúčení pre obyvateľov predmetných obcí, ako pristupovať k využívaniu existujúcich zdrojov vody. Predovšetkým je potrebné obmedziť ľudskú spotrebu vody z podzemných zdrojov (vrátane banskej vody, ktorá sa v obci využíva v súkromných vodovodných potrubniach a niektorých obecných vodných zdrojoch), v ktorých je zvýšený podiel toxickejšej formy antimónu ( $\text{Sb}^{3+}$ ).

Práca vznikla v rámci riešenia grantov VEGA 2-0065-11 a APVV-0663-10.

## Literatúra

- Alloway, B. J.: Soil Processes and the Behaviour of Metals. In: Alloway, B. J. (ed.): Heavy Metals in Soils. Glasgow: Blackie, 1995, p. 7 – 28.
- Andráš, P., Lichý, A., Rusková, J., Matúšková, L.: Heavy Metal Contamination of the Landscape at the Ľubietová Deposit (Slovakia). Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology, 34, Venice, Italy, 2008, p. 97 – 100.
- Ashley, P. M., Craw, D., Graham, B. P., Chappel, D. A.: Environmental Mobility of Antimony around Mesothermal Stibnite Deposits, New South Wales Australia and Southern New Zealand. Journal of Geochemical Exploration, 2003, 77, p. 1 – 14.
- Bencko, V., Cikrt, M., Lener, J.: Toxické kovy v životnom prostredí a pracovnom prostredí človeka. Praha: Grada Publishing, 1995, 282 s.
- Kafka, Z., Punčochářová, J.: Ťžké kovy v prírode a jejich toxicita. Chemické listy, 2002, 96, s. 611 – 617.
- Lee, J., Chon, H., Kim, J.: Human Risk Assessment of As, Cd, Cu, and Zn in the Abandoned Metal Mine Site. Environmental Geochemistry and Health, 2005, 27, p. 185 – 191.
- Marhold, J.: Přehled průmyslové toxikologie – Anorganické látky. Praha: Avicenum – Zdravotnické nakladatelství, 1980, 510 s.
- Melicherčík, M., Melicherčíková, D.: Bioanorganická chémia – Chemické prvky a ľudský organizmus. Bratislava: Príroda, 1997, 188 s.

**Prof. RNDr. Peter Andráš, PhD.,**

*peter.andras@umb.sk, andras@saoba.sk*

**Katedra životného prostredia Fakulty prírodných vied Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica;**

**Geologický ústav SAV so sídlom v Bratislave, detašované pracovisko, Dumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica**

**Prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc.,**

*vojtech.dirner@vsb.cz*

**Vysoká škola báňská – Technická Univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava**

**RNDr. Jozef Krnáč, *krny13@gmail.com***

**RNDr. Ingrid Turisová, PhD., *ingrid.turisoval@umb.sk***

**Katedra životného prostredia Fakulty prírodných vied Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica**

**Dr. Sherif Kharbush, *sherifkharbush@hotmail.com***

**Geology Department, Faculty of Science, Suez Branch, Suez Canal University, El Salam, Egypt**

**Dr. Giuseppe Buccheri, *giubuc@gmail.com***

**National Institute for Insurance against Work Diseases, ex ISPESL, Via Urbana 167, 001 84 Rome, Taliansko**