KONTAMINÁCIA VÔD ANTIMÓNOM A ARZÉNOM V OKOLÍ OPUSTENÉHO LOŽISKA DÚBRAVA

WATER CONTAMINATION BY ANTIMONY AND ARSENIC IN THE VICINITY OF ABANDONED DEPOSIT DÚBRAVA

Zlatica Ženišová, Renáta Fľaková, Ivana Jašová, David Krčmář

ABSTRACT

Antimony and arsenic occur only in trace concentration in surface water and groundwater in natural conditions. These toxic elements are strictly limited in drinking water. The limit value for Sb is 0.005 $mg \cdot L^{-1}$ and for arsenic 0.01 $mg \cdot L^{-1}$. The results of antimony and arsenic distribution in water in abandoned deposit Dúbrava are introduced in the article. This mining area belongs to significant ore deposits in Slovakia. The mining water from mine adits is the main source of antimony in this locality. The highest content of Sb (9 300 $\mu g \cdot L^{-1}$) was detected in the Samuel adit outflow, predominantly as Sb(V). The antimony is attenuated by dilution and adsorption on ferric iron minerals in stream sediments and soils in the Paludžanka brook, with resulting concentration 128 $\mu g \cdot L^{-1}$ in the surface water at the north site boundary of mining area. Speciation modelling has been performed using the PHREEQC-2. The positive values of saturation indexes for amorphous $Fe(OH)_3$ and goethit FeO(OH) were calculated.

KEY WORDS

Antimony, arsenic, water contamination, abandoned deposit Dúbrava

KĽÚČOVÉ SLOVÁ

Antimón, arzén, kontaminácia vody, opustené ložisko Dúbrava

ÚVOD

Antimón a arzén sú významnými kontaminantmi životného prostredia, znečisťujú povrchové a podzemné vody a kumulujú sa hlavne v pôdach a sedimentoch. Viac informácií je o formách výskytu arzénu (Smedley, Kinniburgh, 2002; Sracek et al., 2004), ale predmetom štúdia sa stáva v ostatnom období aj antimón (Filella et al., 2002).

Najvýznamnejším zdrojom antimónu a arzénu vo vodách Slovenska sú prirodzene vysoké ložiskové koncentrácie týchto prvkov v horninovom prostredí. Výskyt antimónu a arzénu vo vodách Slovenska, poznatky o jeho formách a distribúcii, jeho vzťah k rudným ložiskám na Slovensku bol podrobne charakterizovaný v práci Ženišová et al. (2009a). Najvyššie koncentrácie antimónu a arzénu v povrchových a podzemných vodách sú sústredené do oblastí s výskytom rudných formácií a asociácií, samozrejme aj v Nízkych Tatrách, kde je najproblematickejšou lokalitou práve opustené ložisko Dúbrava. Z dôvodu prekročenia limitnej hodnoty pre antimón v oblastiach ovplyvnených ťažbou a spracovaním antimónu, sú problémy so zabezpečením pitnej vody aj v obciach, ktoré boli napojené na Dúbravský skupinový vodovod.

Koncentrácie arzénu a antimónu vo vode sú legislatívne limitované. Nariadenie vlády Slovenskej republiky 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, uvádza odporúčanú hodnotu pre arzén 30 $\mu g \cdot l^{-1}$, ale obsah antimónu pre tento druh vody nie je limitovaný. V Nariadení vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu, je zadefinovaná najvyššia medzná hodnota pre Sb 5 $\mu g \cdot l^{-1}$ a pre As 10 $\mu g \cdot l^{-1}$. Antimón je limitovaný v pitnej vode od roku 1998.

doc. RNDr. Zlatica Ženišová, PhD., RNDr. Renáta Fľaková, PhD., Mgr. Ivana Jašová, RNDr. David Krčmář, PhD.
Katedra hydrogeológie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava,
zenisova@fns.uniba.sk, rflakova@fns.uniba.sk, jasova@fns.uniba.sk, krcmar@fns.uniba.sk

Kontaminácia všetkých zložiek životného prostredia antimónom bola riešená v rámci projektu podporovaného Agentúrou na podporu výskumu a vývoja č. 0268-06 „Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu“ (ďalej projekt APVV) na opustených ložiskách Dúbrava, Medzibrod, Pernek, Poproč a Čučma (Fľaková et al., 2009; Hiller et al., 2009a; Chovan et al., 2009; Chovan et al., 2010a; Chovan et al., 2010b; Jašová et al., 2009; Jankulár et al., 2008; Jurkovič et al., 2010; Lalinská et al., 2010; Ženišová et al., 2009a). Hydrogeologická časť projektu bola zameraná na identifikáciu znečistenia povrchových a podzemných vôd a zistenie rozsahu kontaminácie vodnej zložky.

Územie opusteného ložiska Dúbrava leží v ochrannom pásme Národného parku Nízke Tatry (NAPANT). Ložisko Dúbrava patrilo k najvýznamnejším ložiskám antimónu v strednej Európe, čo sa prejavilo aj intenzitou znečistenia prírodného prostredia antimónom, ktorá je najväčšia zo všetkých antimónových ložísk na Slovensku. Znečistenie je rozsiahle, znečistené sú podzemné a povrchové vody, pôdy a riečne sedimenty, na čo poukazujú aj prieskumné a výskumné práce venované v minulom období tejto lokalite. Významný vplyv pozostatkov banskej činnosti sa prejavuje aj na kvalite vodných zdrojov Močidlo, Brdáre a Škripeň, ktoré patrili k Dúbravskému skupinovému vodovodu (Svrbický, Slovíková, 2009; Ilavský et al., 2009) a nachádzajú sa v blízkom okolí opusteného ložiska Dúbrava.

METODIKA PRÁCE

Dúbrava je obec v strednej časti Liptovskej kotliny pod severnými svahmi Nízkych Tatier vo výške asi 640 m n. m., ktorá je vzdialená 9 km JZ od Liptovského Mikuláša. Obec patrí do okresu Liptovský Mikuláš a je súčasťou Žilinského samosprávneho kraja. Z historického hľadiska patrí do regiónu Liptov. Samotné ložisko leží asi 6 km južne od obce v nadmorskej výške 900 až 1400 m n. m.

V rámci projektu APVV boli na lokalite realizované aj hydrogeologické práce, boli vybrané vhodné miesta na monitorovanie kvalitatívnych a kvantitatívnych vlastností povrchových a podzemných vôd. V rokoch 2007 a 2008 bolo vykonané vzorkovanie vôd s cieľom zistiť rozsah kontaminácie vodnej zložky a identifikovať najväčšie zdroje znečistenia. V roku 2007 bolo odobraných 13 vzoriek vody a v roku 2008 18 vzoriek (tab. 1).

Na lokalite Dúbrava bolo v rámci APVV projektu monitorovaných 28 miest (obr. 1, tab. 1). Banské vody sú reprezentované 7 výtokmi zo štôlní, priesaková voda z odkaliska bola monitorovaná na 1 mieste, povrchová voda Paludžanky na 4 miestach, na jednom mieste bol monitorovaný potok Dúbravka a na 4 miestach povrchová voda v okolí odkaliska 2. Monitorovacie miesta boli neskôr doplnené aj o 6 nových vrtov, ktoré boli realizované v rámci projektu APVV. Vrt DU-1 je situovaný v areáli závodu Rudných baní, je hlboký 13,5 m a je suchý. Vrt DU-2 je situovaný v alúviu potoka Paludžanka pri hornom limnigrafe, je hlboký 7,5 m, do hĺbky 0,9 m sa nachádza ílovito hlinitá pôda, pod pôdou do 7,5 m sa strieda štrkovito-piesčitý sediment s balvanmi granitu. Vrt DU-3 je situovaný v odkalisku 2, je hlboký 20 m. Vrty DU-4, DU-5 a DU-6 tvoria profil v alúviu potoka pod dolným odkaliskom 3. Vrt DU-4 je situovaný na pravej strane toku Paludžanka, je hlboký 12 m, v profile vrtu sa striedajú ílovito-piesčité sedimenty s valúnmi granitu. Hladina podzemnej voda vo vrte bola narazená v 7,9 m a ustálená v 7,5 m. Vrt DU-5 je hlboký 10 m, pod vrstvou pôdy s hrúbkou 0,5 m sa striedajú polohy ílovito-hlinitých sedimentov s polohami valúnov granitu, v polohách od 7,5 m sa v sedimentoch nachádza väčšie množstvo úlomkov ílovitých bridlíc a v polohe pod 8,5 m je v sedimente značné množstvo okrových zhlukov hrdzavohnedej farby. Hladina podzemnej vody bola narazená v hĺbke 3,5 m. Vrt DU-6 je situovaný na ľavom brehu Paludžanky, je hlboký 5 m. Hladina vody bola narazená v hĺbke 0,5 m. V rámci monitoringu bol sledovaný aj prameň Teplica a vrt s prelivom (NTK-1) pri horárni Hluché v doline Križianka.

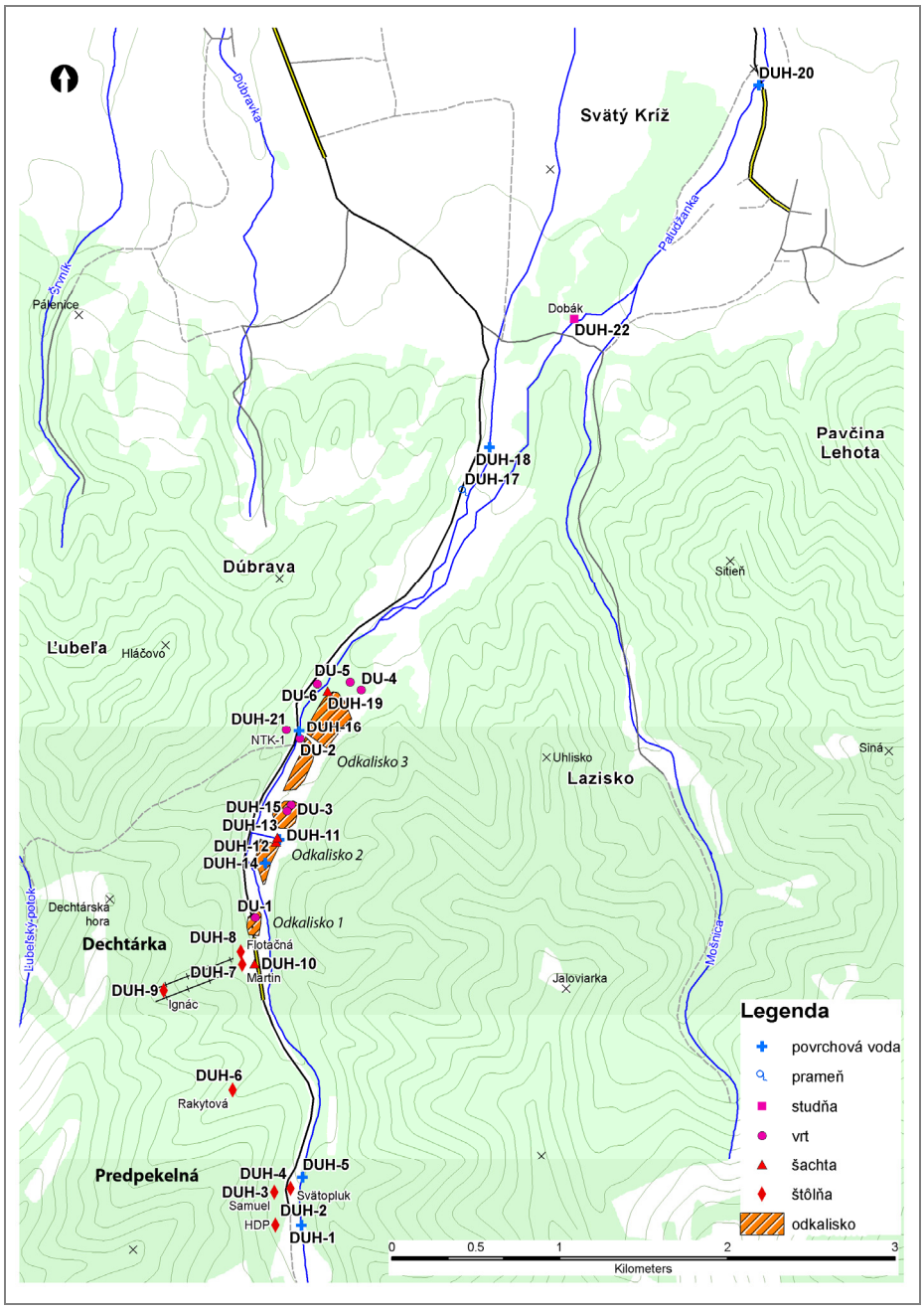
Banské priestory sú odvodňované sústredeným gravitačným odtokom banských vôd nad miestnou bázou odvodnenia (Paludžanka), viaceré ústia štôlní boli zlikvidované. Počas rokov 2007 a 2008 sme však zaznamenali čistenie, opravu a uzatvorenie ústí štôlne Hlavný dopravný prekop, Samuel, Svätopluk (odvodňuje ložiskovú časť Predpekelná), Rakytová (odvodňuje západnú časť ložiska) a Martin (odvodňuje ložiskovú časť Dechtárka).

Na všetkých monitorovacích miestach boli vykonané terénne merania základných fyzikálno-chemických ukazovateľov: teplota vzduchu, teplota vody, elektrická vodivosť (EC) prenosným prístrojom WTW Multi 350i s elektródou TetraCon^{R}325, pH prenosným prístrojom WTW Multi 350i s elektródou SenTix^{R}41, oxidačno-redukčný potenciál (Eh) prenosným prístrojom WTW pH 340i s elektródou SenTix^{R}ORP, rozpustený kyslík a kyslíkové nasýtenie prenosným prístrojom WTW Oxi 340i/SET s elektródou DurOx^{R}325-3. Pri odbere boli titračne stanovené ukazovatele $ZNK_{8,3}$ a $KNK_{4,5}$ za účelom zistenia koncentrácie voľného CO_2 a iónu HCO_3^-. Namerané údaje Eh boli prepočítané na štandardnú vodíkovú elektródu (Pitter, 2009). Taktiež boli merané výdatnosti prameňov, výtokov zo štôlní, prietoky na povrchových tokoch a hĺbky hladiny podzemnej vody vo vrtoch.

Chemické analýzy vôd boli urobené v Geoanalytických laboratóriách (GAL) ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi v rozsahu: Na, K, Ca, Mg, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Si, Fe, Mn,

Al, As, Co, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn (v roku 2007 aj Cd, Cr, Hg), jednotlivé parametre boli stanovené štandardnými analytickými metódami. Antimón a arzén bol stanovený metódou AAS technikou generácie hydridov (Mackových, Šoltýsová, 2003) na prístroji AAS-Spectr AA 220 fy Varian. Metodika odberu vzoriek vody bola konzultovaná s GAL ŠGÚDŠ na lokalite Pezinok (Fľaková et al., 2006) s ohľadom na špecifiká banských vôd. Vzorky vody na stanovenie stopových prvkov boli filtrované pri odbere cez papierové filtre 1 µm a následne v laboratóriu cez membránové filtre 0,45 µm. Vzorky boli pri odbere aj konzervované konc. HNO_3 (0,5 ml / 100 ml).

Špeciačným modelovaním programom PHREEQC-2 (Parkhurst, Appelo, 1999) a na základe doplnenia databázy programu pre minerály arzénu (Sracek et al., 2004) boli vypočítané indexy nerovnovážnosti (*I*) pre kalcit ($CaCO_3$), rodochrozit ($MnCO_3$), sadrovec ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), amorfné $Al(OH)_3$ a $Fe(OH)_3$, ďalej pre goethit ($FeO(OH)$), siredit ($FeCO_3$) a pre skorodit ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$).



Obr. 1: Monitorovacie miesta na lokalite Dúbrava
Fig. 1: Location of monitoring sites in the Dúbrava area

Tab. 1: Monitorovacie miesta na lokalite Dúbrava
Tab. 1: Location of monitoring sites in the Dúbrava area

Označenie	Druh vody	Opis monitorovacieho miesta	Dátum vzorkovania
DUH-1	Povrchová voda	Paludžanka, oproti haldám pod HDP, 1 000 m SZ od kóty 1 422	19.9.2007 23.4.2008
DUH-2	Banská voda	Hlavný dopravný prekop (HDP)	19.9.2007 24.4.2008
DUH-3	Banská voda	Štôlňa Samuel	19.9.2007 24.4.2008
DUH-4	Banská voda	Štôlňa Svätopluk	19.9.2007 24.4.2008
DUH-5	Povrchová voda	Paludžanka, 50 m pod vyústením štôlne Svätopluk, JZ od kóty 1 023	-
DUH-6	Banská voda	Štôlňa Rakytová	19.9.2007 24.4.2008
DUH-7	Banská voda	Štôlňa Martin	19.9.2007 23.4.2008
DUH-8	Banská voda	Štôlňa Flotačná	19.9.2007 23.4.2008
DUH-9	Banská voda	Štôlňa Ignác spodný	19.9.2007
DUH-10	Zmes vôd	Šachta pod štôlňou Martin, zvádza vody od štôlne Ignác a Martin	-
DUH-11	Povrchová voda	Pravostranný prítok Paludžanky, medzi odkaliskami, 800 m SZ od kóty Kamenisté	-
DUH-12	Povrchová voda	Odkalisko 2, šachta na zvedenie povrchovej vody	-
DUH-13	Povrchová voda	Odkalisko 2, šachta na zvedenie povrchovej vody pri domčeku	-
DUH-14	Povrchová voda	Odkalisko 2, močiar v depresii, trigonometrický bod	-
DUH-15	Podzemná voda	Odkalisko 2, starý vrt	-
DUH-16	Povrchová voda	Paludžanka, oproti horárni Hluché, pri starom limnigrafe	20.9.2007 23.4.2008
DUH-17	Podzemná voda	Prameň Teplica, pri limnigrafe, na pravej strane cesty	20.9.2007 24.4.2008
DUH-18	Povrchová voda	Dúbravka, pri limnigrafe	20.9.2007 23.4.2008
DUH-19	Priesaková voda	Odkalisko 3, vyústenie drenážne do Paludžanky	20.9.2007 23.4.2008
DUH-20	Povrchová voda	Paludžanka, pod obcou Lazisko, pod mostom, pravý breh	20.9.2007 23.4.2008
DUH-21	Podzemná voda	Vrt s prelivom, pri horárni Hluché, NTK-1	23.4.2008
DUH-22	Podzemná voda	Domová studňa, chata pod Dobákom	26.11.2008
DU-1	Podzemná voda	Vrt, odkalisko 1, pod závodom	-
DU-2	Podzemná voda	Vrt, pod odkaliskom 3, v alúviu potoka Paludžanka po pravej strane	23.4.2008
DU-3	Podzemná voda	Vrt, odkalisko 2, na mieste starého vrtu	-
DU-4	Podzemná voda	Vrt, pod odkaliskom 3, v alúviu potoka Paludžanka na pravej strane	23.4.2008
DU-5	Podzemná voda	Vrt, pod odkaliskom 3, v alúviu potoka Paludžanka po pravej strane	23.4.2008
DU-6	Podzemná voda	Vrt, v alúviu potoka Paludžanka po ľavej strane	23.4.2008

CHARAKTERISTIKA OPUSTENÉHO LOŽISKA DÚBRAVA

V severozápadnej časti Nízkych Tatier (ďumbierske antiklinórium) je Sb-Au mineralizácia najrozšírenejším typom zrudnenia a na niektorých miestach (Magurka, Dúbrava, Medzibrod, Lom ai.) tvorí ložiskové akumulácie. Ložisko Dúbrava bolo predmetom záujmu geológov už v 18. storočí. Najvýznamnejším obdobím záujmu geológov o ložisko sú roky po 2. svetovej vojne (Andrusov et al., 1951). Geologicko-prieskumným prácam na ložisku Dúbrava sa venovali Michálek et al. (1988), Arvensis (1991, 1992) a Michálek (1993). Z týchto ložísk sa do nedávnej minulosti intenzívne ťažil antimón, predtým zlato z aluviálnych sedimentov (od 13. storočia) a v menšej miere striebro, neskôr železné a medené rudy v 18. a 19. storočí (Chovan, Hurai, 1993; Chovan et al., 1996; Michálek, Chovan, 1988).

Ložisko Dúbrava sa nachádza v severnej časti Nízkych Tatier na obidvoch stranách doliny Križianka a patrí medzi stredne veľké svetové ložiská antimónu. Sledované širšie okolie Dúbravy je zo severu ohraničené Liptovským Mikulášom a obcou Ľubela, zo západu Partizánskou Ľupčou, z východu Demänovskou dolinou a obcami Jasenie a Dolná Lehota na juhu. Žilný systém pokrýva plochu 5 x 2 km, žily majú priemernú hrúbku 0,4 m (Rozložník et al., 1987). Vertikálny rozsah banských prác je cca. 370 m, od 1 300 do 930 m n. m. Dúbravský Sb-žilník leží v kryštalickom jadre ďumbierskeho antiklinória, ktoré je zastúpené granitoidmi a migmatitmi viacerých petrografických a genetických typov (Chovan, 1990; Chovan Eds., 1994). Mineralizácia ložiska vystupuje v dvoch etapách: staršej scheelitovej a mladšej sulfidickej so 4 periódami (pyritovo-arzenopyritovou, antimonitovou, tetraedritovou, barytovou). Hlavným rudným minerálom je antimonit, menej pyrit, vedľajšími minerálmi sú scheelit, molibdenit, rutil, bizmutín, arzenopyrit, Pb-Sb-Bi sulfosoli, sfalerit, tetraedrit, bournonit, chalkostibit, zlato, galenit, hematit, magnetit, markazit. Obsahy Sb v rude kolíšu od 1,5 do 5,0 %. Z nerudných minerálov sú prítomné kremeň, Fe dolomit, barit, stroncianit, kalcit, aragonit, illit, kaolinit, smektit, montmorillonit (Bakoš et al., 2004; Chovan et al., 1996; 1998a; 1998b; Michálek, Chovan, 1998).

Ťažba antimónových rúd sa uskutočňovala v banských úsekoch Predpekelná a Dechtárka. Najstarší písomný údaj o ložisku pochádza z roku 1711. Od polovice 18. storočia do roku 1908 boli v Dúbrave bane na železnú rudu a antimón. Novodobé obdobie ložiska Dúbrava trvalo od roku 1915 do ukončenia ťažby v roku 1993 a bolo hlavným producentom antimónu v Československu. Na ložisku Dúbrava sa v rokoch 1753 – 1985 vyťažilo 1 046 kt antimónovej rudy, z toho 1 033 kt po roku 1945, z celkovo vyťaženej rudy bolo získaných 27 kt kovu. Najproduktívnejšie obdobie tohto ložiska bolo v rokoch 1943 – 1991, kedy bola na lokalite vybudovaná aj flotačná úpravňa antimónových rúd. Z nej bol odpad ukladaný na odkaliská, nachádzajúce sa v blízkosti areálu Rudných baní Banská Bystrica, ktoré sa stali po ukončení ťažby v roku 1991 environmentálnou záťažou a predstavujú tak potenciálne riziko pre zdroje pitnej vody aj v súčasnosti. Prvá flotačná úpravňa bola postavená v roku 1947, požiar ju zničil v roku 1975. Druhá úpravňa začala prevádzku v roku 1977 a v roku 1992 bola jej prevádzka ukončená.

Na lokalite Dúbrava boli vybudované 3 odkaliská. Najstaršie odkalisko je situované najvyššie v doline Križianka, s plochou 24 000 m^2, v mieste závodu Rudných baní Dúbrava, odkalisko 2 je situované pod odkaliskom 1 s plochou 27 500 m^2 a odkalisko 3 severne od odkaliska 2 s plochou 104 000 m^2, ktoré bolo uvedené do prevádzky v roku 1989 (obr. 1). Na odkalisku 3 bolo uložených približne 50 000 ton kalov a pieskov (Arvensis et al., 1994). Produktami sulfidickej oxidácie odkaliskového materiálu sa zaoberali Klimko et al. (2008). V odkaliskovom materiáli boli zistené zvýšené obsahy toxických prvkov, predovšetkým Sb a As, ktoré môžu po oxidácii najmä sulfidických minerálov ľahko migrovať do okolitého prostredia a predstavujú vážny environmentálny problém.

Hydrogeologická a hydrogeochemická charakteristika širšieho okolia opusteného ložiska Dúbrava

Územie je budované dvomi hlavnými geologickými komplexmi, a to horninami kryštalinika, kde kryštalické jadro buduje hlavný hrebeň Nízkych Tatier a v hornej časti nesie zreteľné stopy po pleistocénnom zaľadnení a karbonátmi chočského a krížňanského príkrovu, ktoré tvoria strednú a spodnú časť údolia Križianky. Kvartérny pokryv je vyvinutý na celom skúmanom úseku, môžeme ho rozdeliť na tri hlavné komplexy, a to svahové sute, náplavové kužele (bočné údolia a svahy) a glaciofluviálne sedimenty, ktoré vypĺňajú hlavné údolie. Ložisko Dúbrava je vyvinuté v horninách kryštalinka, v priestore ložiska sa pretínajú dva hlavné puklinové systémy (SSZ-JJV a SV-JZ (VSV-ZJZ). Podľa štruktúrno-ložiskovej schémy ložiska Dúbrava (Chovan et al., 1998a) na ložisku Dúbrava centrálny blok rozdeľuje zlom Predpekelnej a v úrovni štôlne Rakytová prebieha ľubeľský prešmyk.

Z hľadiska klimatického sa oblasť vyznačuje nevyrovnaným priebehom zrážok s najväčšími úhrnmi v máji až septembri (90 – 150 mm) a najnižšími úhrnmi v januári až apríli (32 – 105 mm). Zrážky ovplyvňujú infiltráciu a akumuláciu podzemných vôd. Priemerná ročná teplota je 4,2 °C. Snehová pokrývka je významným zdrojom doplňovania podzemných vôd. Priemerná hrúbka snehovej pokrývky je 100 – 150 cm s priemer-

nou dobou trvania 180 – 200 dní v roku. Výpar priamo ovplyvňuje infiltráciu. Hodnota výparu sa pohybuje okolo 400 – 600 mm, čo predstavuje 45 – 50 % z úhrnu zrážok (Kolektív autorov, 2002).

Hydrologicky patrí územie k povodiu Váhu. Tok Paludžanka patrí k bývalým ľavostranným prítokom Váhu, dnes sa vlieva do vodnej nádrže Liptovská Mara. Je typickým bystrinným tokom severných svahov Nízkych Tatier, s kolísavými vodnými stavmi, s typom režimu odtoku snehovo – dažďovým, s najvyššími vodnými stavmi v apríli až júli a najnižšími v januári a februári, s priemerným ročným základným odtokom 15 až 20 $l \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$. Paludžanka na dolnom toku bifurkuje a časť jej vôd odteká tokom Dúbravka. V priestore styku kvartérnych sedimentov v doline Križianka a sedimentov Liptovskej kotliny dochádza k výraznému úniku vôd z toku Paludžanka v množstve asi 70 $l \cdot s^{-1}$ (Méryová, 1990). Významným pravostranným prítokom Paludžanky je Mošnica, ktorá vteká do Paludžanky medzi obcami Lazisko a Svätý Kríž. Obidva potoky sú typické bystrinné toky. V dôsledku geologickej stavby (najmä krasové javy) dochádza na tokoch k výrazným zmenám prietokov, ktoré sú spôsobené skrytým prestupom podzemných vôd do tokov, alebo infiltráciou povrchových vôd do horninového prostredia. SHMÚ má vodomerné stanice na toku Paludžanka pri horárni Hluché (č. 5660) a pri Liptovskom Svätom Kríži (č. 5680). Podľa údajov SHMÚ zo stanice č. 5660 (Hluché) na toku Paludžanka za roky 2000 – 2005 je priemerný prietok 0,61 $m^3 \cdot s^{-1}$, minimálny prietok 0,093 $m^3 \cdot s^{-1}$ a maximálny prietok 3,808 $m^3 \cdot s^{-1}$. Dlhodobé minimum za obdobie 1977 až 1998 je 0,028 $m^3 \cdot s^{-1}$ a maximum 14,09 $m^3 \cdot s^{-1}$. Minimálne prietoky bývajú najmä v zimných mesiacoch, kedy sú zrážky viazané vo forme snehu a nepodieľajú sa okamžite na hydrologickom režime. Zvýšené prietoky sa pravidelne opakujú v jarných mesiacoch počas topenia snehu, aj keď úplné maximá bývajú počas prívalových dažďov v letných mesiacoch, prípadne začiatkom jesene.

Podľa hydrogeologickej rajonizácie patrí územie do hydrogeologického rajónu MG 017 Mezozoikum a kryštalinikum SZ svahov Nízkych Tatier (Šuba et al., 1984). Podľa vymedzenia útvarov podzemných vôd (Kuníková et al., 2005, Kullman ml. et al., 2006) patrí územie k útvaru SK 200360FK (Puklinové a krasovo-puklinové podzemné vody SV Nízkych Tatier oblasti povodia Váh), ktorý tvoria vápence a dolomity, kremence, zlepence, pieskovce, bridlice, sliene, granity, granodiority, svory, bazalty. Zvodnené súvrstvia sú v horninách mezozoika a paleozoika a majú krasovo-puklinovú a puklinovú priepustnosť. Priaznivé podmienky pre akumuláciu vody sú hlavne v mezozoických horninách. V hydrogeologických kolektoroch útvaru prevažuje krasovo-puklinová a puklinová priepustnosť. Priemerný rozsah hrúbky zvodnencov je 30 až 100 m, hodnota koeficientu filtrácie sa pohybuje rádovo $>11.10^{-3}$ $m.s^{-1}$ (Malík et al., 2005). Dominantné krasovo-puklinové hydrogeologické štruktúry sú odvodňované prevažne prameňmi na obvode štruktúr, prípadne na okraji pohoria, v menej priepustných súvrstviach a horninách kryštalinika je smer prúdenia konformný so sklonom terénu. V danej oblasti neboli doposiaľ podrobnejšie stanovené smery prúdenia podzemných vôd na základe hydrogeologických prieskumných prác (Malík et al., 2005).

Hydrogeologické pomery sú pomerne komplikované, nakoľko je územie tvorené tromi hlavnými geologickými jednotkami. V rámci kryštalinika sú zaujímavé tektonické oblasti a banské diela, ktoré drénujú veľké oblasti a vody vytekajúce z banských diel sa v najväčšej miere podieľajú na znečistení oblasti. Podľa Arvenzisa (1994) ložisko pokrýva plochu 10 km^2. Pramene kryštalinika v povodí Paludžanky a jej prítokov sú prevažne sutinové a puklinové a dosahujú malé výdatnosti (od 0,1 do 1 $l \cdot s^{-1}$) (Hanzel et al., 1990; Méryová, 1990). Mezozoikum predstavuje v tejto oblasti najvýznamnejší kolektor podzemnej vody. Hlavnou stavebnou jednotkou je krížňanský príkrov tvorený vápencami a dolomitmi triasu. Krížňanský príkrov tvorí v oblasti pruh o šírke až 6 km. Údolie Paludžanky je zarezané v dolomitovom komplexe. V území vystupujú tri pramene viazané na tento komplex – Škripeň, Močidlo a Brdáre s výdatnosťami od 4 do 15 $l \cdot s^{-1}$, ktoré boli v minulosti vodárensky využívané. Na výdatnostiach prameňov Močidlo a Brdáre sa podieľajú aj vody aluviálnych náplavov. Ovplyvnenie podzemných vôd v prameňoch povrchovým tokom bolo potvrdené aj stopovacími skúškami (Stolečan in Cahlíková, Cahlík, 1993; Stuchlíková, 1991). Kvartér je tvorený tromi komplexami, a to komplexom deluviálnym, proluviálnym a glacifluviálnym, ktoré sa vzájomne prekrývajú. V údolí je najviac zastúpený glacifluviálny komplex, ktorého materiál je nevytriedený, s veľkými balvanmi (až 1 m^3). Hlinito piesčitej výplne je málo. Hrúbka komplexu je 15 m (Cahlíková, Cahlík, 1993), avšak Arvenzis (1992) dokumentuje vo vrte VOD7 až 70 m hrúbku kvartérnych sedimentov. Kvartérny pokryv je charakterizovaný ako silne priepustný s minimálnymi sorpčnými vlastnosťami a vhodný pre akumuláciu podzemných vôd (Arvenzis, 1992). Významnú kategóriu tvoria antropogénne sedimenty, ktorými sú navážky a haldy vrátane sedimentov odkalísk, ktoré vznikli počas banskej činnosti a sú významným zdrojom znečistenia.

V rámci vyhľadávacieho prieskumu v Liptovskej kotline boli v doline Križianka pri kóte Dobák odvŕtané hydrogeologické vrty v náplavoch Paludžanky na overenie ich zvodnenia (Tužinský, 1972). V rámci hydrogeologického prieskumu mezozoika SZ svahov Nízkych Tatier Kullman (1976) odvŕtal hydrogeologický vrt NTK-1 v doline Križianka v blízkosti horárne Hluchý. Minimálny špecifický odtok z kryštalinika Západných

Karpát zhodnotil Dovina (1984), venoval sa aj hodnoteniu hydrogeologických pomerov kryštalinika Nízkych Tatier (Dovina, 1985).

Podzemné vody na lokalite Dúbrava je možné charakterizovať ako vody s petrogénnou mineralizáciou (Gazda, 1974). Hlavnými mineralizačnými procesmi sú hydrolytický rozklad silikátov a oxidácia sulfidov. Dominantné sú vody so silikátogénnou a silikáto-sulfidogénnou mineralizáciou. Chemické zloženie podzemných vôd je samozrejme ovplyvnené aj procesmi, ktoré súvisia s pozostatkami banskej činnosti, ako je vyluhovanie haldového materiálu pri priesaku zrážkových vôd a pod. Podzemné vody kryštalinika majú nízku mineralizáciu (80 – 100 $mg \cdot l^{-1}$), ktorá je podmienená nízkou hydrogeochemickou aktivitou silikátových hornín, nízkymi priemernými ročnými teplotami a veľkou rýchlosťou odtoku podzemných vôd. Vody sú Ca-HCO_3, Ca-Mg-HCO_3 typu, v prípade, keď sa vody dostávajú do styku so sulfidickou mineralizáciou, typ sa mení prevažne na Ca-Mg-HCO_3-SO_4 resp. Ca-Mg-SO_4 typ, s vysokými obsahmi stopových prvkov, predovšetkým antimónu a arzénu (Vrana et al., 1984).

Za prirodzené pozadie v podzemnej vode je možné považovať koncentrácie antimónu nižšie ako 1 $\mu g \cdot l^{-1}$ a koncentrácie arzénu nižšie ako 5 $\mu g \cdot l^{-1}$ (Pitter, 2009). Na základe vyhodnotenia 43 chemických analýz z Geochemického atlasu (Rapant et al., 1996) v podzemných vodách širšieho okolia ložiska Dúbrava boli zistené zvýšené hodnoty mineralizácie, ale taktiež obsahy síranov a niektorých stopových prvkov, hlavne Sb, As a Al (Ženišová et al., 2009b). V podzemných vodách boli viackrát prekročené najvyššie medzné hodnoty pre antimón, arzén a hliník. Až v 11 prípadoch bol zaznamenaný obsah Sb vyšší ako 0,005 $mg \cdot l^{-1}$ a v 8 prípadoch obsah As vyšší ako 0,01 $mg \cdot l^{-1}$. Taktiež najvyššia medzná hodnota pre Al (0,2 $mg \cdot l^{-1}$) bola prekročená. Prekročenie medznej hodnoty bolo zistené aj pre mangán, kadmium a olovo (Ženišová et al., 2009b).

Problematikou ovplyvnenia kvality hydrosféry novobudovaným odkaliskom 3 sa zaoberal Stolečňan (1984). Hydrogeologický posudok na možnosť ovplyvnenia prameňov skupinového vodovodu Dúbrava banskou činnosťou vypracovala Méryová (1987). Hodnoteniu hydrogeologických pomerov kryštalinika Nízkych Tatier sa venoval Dovina (1985). Méryová (1990) sa zaoberala hydrogeologickými pomermi dolín Križianka a Mošnica. Letko (1990) a Letko et al. (1992) sa venovali znečisteniu podzemných a povrchových vôd a inžinierskogeologickým pomerom v okolí odkalísk Rudných baní Dúbrava. V rokoch 1992 a 1993 boli vykonané režimové pozorovania kvality vôd prameňov skupinového vodovodu Dúbrava so zameraním na obsahy stopových prvkov vo vodách (Cahlíková, Cahlík, 1993).

Vplyv niekdajšej ťažby na okolie ložiska bol dokumentovaný v rozsiahlej práci Arvensisa et al. (1994). Mineralogickému a environmentálnemu hodnoteniu odkalísk sa venovali Maruška et al. (2000). Návrh monitoringu na lokalite Dúbrava v rámci Systému zisťovania a monitorovania škôd na životnom prostredí vznikajúcich banskou činnosťou spracovali Vrana et al. (2005).

VÝSLEDKY

Kontaminácia povrchových a podzemných vôd na opustenom ložisku Dúbrava

Významným zdrojom kontaminácie povrchových a podzemných vôd na opustenom ložisku Dúbrava sú výtoky zo štôlní (tab. 2, tab. 3). Ďalším významným zdrojom kontaminácie sú aj odkaliská, ktoré predstavujú veľkú banskú záťaž v tejto oblasti a obsahujú taktiež zvýšené obsahy arzénu, antimónu a iných stopových prvkov. Najvyššie obsahy síranov boli zistené v štôlni Ignác (267 $mg \cdot l^{-1}$). Koncentrácie Sb v banských vodách zo štôlní dosahovali enormne vysoké hodnoty (tab. 3). Koncentrácie nad detekčný limit boli ešte zistené vo výtokoch štôlní ojedinele pre olovo, meď, zinok a hliník (tab. 4).

Mineralizácia povrchovej vody v Paludžanke sa zvyšuje v smere toku, v profile nad štôlňami (DUH-1) má hodnotu 36,58 resp. 46,56 $mg \cdot l^{-1}$, v profile pod odkaliskami (DUH-16) narastá na 53,81 resp. 71,04 $mg \cdot l^{-1}$ a v profile pod obcou Lazisko (DUH-20) sú hodnoty mineralizácie 73,6, resp. 103,04 $mg \cdot l^{-1}$ (tab. 3). Najnižšie koncentrácie Sb v povrchových vodách sledovanej oblasti (8 $\mu g \cdot l^{-1}$) boli zistené v hornej časti sledovaného územia nad závodom Rudných baní (DUH-1). Postupne v povrchovej vode v smere toku obsah Sb narastá hlavne vplyvom vôd vytekajúcich zo štôlní a tiež vplyvom priesakových vôd z odkalísk. V toku Paludžanka pod odkaliskami (DUH-16) dochádza k zvyšovaniu obsahu Sb na 79 $\mu g \cdot l^{-1}$ resp. 121 $\mu g \cdot l^{-1}$, v závislosti od ročného obdobia a prietoku v povrchovom toku. Tok Paludžanka pod odkaliskami bifurkuje a tok sa rozdeľuje na Paludžanku a Dúbravku. V Dúbravke (DUH-18) boli obsahy Sb 76 $\mu g \cdot l^{-1}$ resp. 125 $\mu g \cdot l^{-1}$, teda podobné ako v profile DUH-16. V záverečnom sledovanom profile Paludžanky pod obcou Lazisko (DUH-20) boli obsahy Sb 76 $\mu g \cdot l^{-1}$ resp. 128 $\mu g \cdot l^{-1}$, takmer rovnaké, ako boli v profile pod odkaliskami. Obsahy As sa v smere toku Paludžanky nezvyšujú, zostávajú na takmer rovnakej úrovni vo všetkých sledovaných profiloch, (6 – 10 $\mu g \cdot l^{-1}$).

Banské vody zo štôlní sú vody so silikátogéno-sulfidogénnou mineralizáciou (Gazda, 1974). Celková mineralizácia vôd zo štôlní sa pohybuje v rozmedzí od 157,4 $mg \cdot l^{-1}$ (štôlňa Svätopluk) do 486,4 $mg \cdot l^{-1}$ v štôlni Ignác (tab. 3). Práve vo vodách štôlní boli zistené najvyššie obsahy niektorých stopových prvkov, najmä antimónu a arzénu.

Tab. 2: Obsahy As a Sb vo vodách na ložisku Dúbrava (Vrana et al. 1984; 2002; Arvensis et al., 1994)
Tab. 2: Contents of As and Sb in water in the Dúbrava deposit (Vrana et al., 1984; 2002; Arvensis et al., 1994)

Miesto odberu	**Dátum** (rok)	**Sb** ($\mu g \cdot l^{-1}$)	**As** ($\mu g \cdot l^{-1}$)
Povrchový tok z doliny Chabenec (1 275 m n. m.)	17.8.1982[1]	10	< 30
Ľavostranný prítok Paludžanky (1 210 m n. m.)	17.8.1982[1]	10	< 30
Paludžanka (1 230 m n. m.)	17.8.1982[1]	< 10	< 30
Paludžanka (Križianka)	1992[2]	8	3
- nad závodom RB	1993[2]	2	10
	15.8.2003[3]	23	5
Štôlňa HDP	7.4.1982[1]	2740	200
	1992[2]	2900	60
Štôlňa Samuel	7.4.1982[1]	2360	310
Štôlňa Svätopluk	7.4.1982[1]	2000	340
Štôlňa Rakytová	7.4.1982[1]	2550	310
	2/1993[2]	2000	310
Štôlňa Martin	7.4.1982[1]	2330	210
	1993[2]	2100	65
Štôlňa Flotačná	7.4.1982[1]	420	90
	1993[2]	2000	5
Pod výtokom zo štôlní Martin a Ignác	8.4.1982[1]	2330	210
Vrt VOD-4	1992[2]	1	10
(hrádza odkaliska 1, hĺbka 25 m)	1993[2]	2240	42
Vrt VOD-1	1992[2]	60	10
(hrádza odkaliska 2, hĺbka 21 m)	1993[2]	2500	56
Vrt NTK-1	1992[2]	14	-
(Kullman, 1976, hĺbka 106 m)	1993[2]	200	2
Paludžanka	1992[2]	140	4
- pod odkaliskami	1993[2]	130	3
	15.8.2003[3]	190	8

Poznámka: [1]Vrana et al., 1984; [2]Arvensis et al., 1994; [3]Vrana et al., 2002

Vo vodách zo všetkých štôlní obsah Sb a aj As vysoko prekračuje najvyššie medzné hodnoty Nariadenia vlády SR č. 354/2006 Z.z (tab. 3). Minimálna koncentrácia antimónu 830 $\mu g \cdot l^{-1}$ bola zistená v štôlni Martin a maximálna koncentrácia 9 300 $\mu g \cdot l^{-1}$ v štôlni Samuel. Koncentrácie As v banskej vode boli od 4 $\mu g \cdot l^{-1}$ (Flotačná štôlňa) do 62 $\mu g \cdot l^{-1}$ (štôlňa Samuel) a vo vodách sledovaného územia sú nízke. V porovnaní so staršími analýzami banských vôd (tab. 2) dochádza k zvyšovaniu koncentrácie Sb v banských vodách zo štôlne Samuel.

Najvyšší odnos Sb do povrchových vôd zo sledovaných štôlní bol zistený v jarnom období zo štôlne HDP (66 124,8 $\mu g \cdot s^{-1}$, čo je 171,395 kg v mesiaci apríl 2008), a bol spôsobený vysokými koncentráciami Sb vo vode a zo štôlne Svätopluk (61 528,5 $\mu g \cdot s^{-1}$, čo je 159,482 kg v mesiaci apríl 2008), kde bola v apríli 2008 výdatnosť 37,29 $l \cdot s^{-1}$ (tab. 5).

Tab. 3: Chemické zloženie vôd na opustenom ložisku Dúbrava (Chovan et al., 2010)
Tab. 3: Water chemical composition in the Dúbrava deposit (Chovan et al., 2010)

Miesto odberu **Číslo dok. bodu**	**Dátum odberu**	**M** ($mg \cdot l^{-1}$)	**pH**	**Eh** (mV)	**Sb** ($\mu g \cdot l^{-1}$)	**As** ($\mu g \cdot l^{-1}$)	**SO_4^{2-}** ($mg \cdot l^{-1}$)	**Chem. typ vody** (> 20 c·z %)
Paludžanka, oproti haldám **DUH-1**	19.9.07 23.4.08	46,56 36,58	7,60 7,30	518 530	**8** **10**	8 9	9,2 5,3	Ca-Mg-HCO_3-SO_4 Ca-Mg-HCO_3-SO_4
Hlavný dopravný prekop **DUH-2**	19.9.07 24.4.08	282,19 293,02	7,98 7,96	503 484	**2630** **3280**	5 **34**	101,0 100,0	Ca-Mg-SO_4-HCO_3 Ca-Mg-SO_4-HCO_3
Štôlňa Samuel **DUH-3**	19.9.07 24.4.08	448,49 382,75	8,30 8,24	466 464	**8500** **9300**	10 **62**	171,0 142,0	Mg-Ca-SO_4-HCO_3 Mg-Ca-SO_4-HCO_3
Štôlňa Svätopluk **DUH-4**	19.9.07 24.4.08	157,39 173,24	7,85 7,59	415 457	**1580** **1650**	8 **57**	48,3 48,8	Ca-Mg-HCO_3-SO_4 Ca-Mg-HCO_3-SO_4
Štôlňa Rakytová **DUH-6**	19.9.07 24.4.08	395,08 332,05	7,94 8,05	504 463	**1740** **1300**	8 **39**	179,0 137,0	Ca-Mg-SO_4-HCO_3 Ca-Mg-SO_4-HCO_3
Štôlňa Martin **DUH-7**	19.9.07 23.4.08	333,92 323,97	8,39 8,15	472 504	**900** **830**	**11** **34**	102,0 93,1	Ca-Mg-HCO_3-SO_4 Ca-Mg-HCO_3-SO_4
Štôlňa Flotačná **DUH-8**	19.9.07 23.4.08	351,47 340,00	8,22 8,15	470 483	**1460** **133**	4 **16**	129,0 119,0	Ca-Mg-SO_4-HCO_3 Ca-Mg-SO_4-HCO_3
Štôlňa Ignác **DUH-9**	19.9.07	486,43	7,99	457	**1550**	6	**267,0**	Ca-Mg-SO_4-HCO_3
Paludžanka, pri horárni Hluché **DUH-16**	20.9.07 23.4.08	71,04 53,81	7,66 7,62	502 466	**121** **79**	7 10	18,6 11,1	Ca-Mg-HCO_3-SO_4 Ca-Mg-HCO_3-SO_4
Vrt DU-2 pod odkaliskom 3	23.4.08	347,23	6,43	375	**107**	3	196,0	Ca-Mg-SO_4
Vrt DU-4 pod odkaliskom 3	23.4.08	134,79	6,39	408	**30**	3	33,60	Ca-Mg-HCO_3-SO_4
Vrt DU-5 pod odkaliskom 3	23.4.08	410,85	6,39	415	4	3	144,0	Ca-Mg-SO_4-HCO_3
Vrt DU-6 pod odkaliskom 3, ľavý breh Paludžanky	23.4.08	270,66	7,10	348	**45**	4	65,4	Mg-Ca-HCO_3-SO_4
Prameň Teplica **DUH-17**	20.9.07 24.4.08	388,40 367,4	7,90 8,02	533 448	2 4	1 2	16,1 12,8	Mg-Ca-HCO_3 Ca-Mg-HCO_3
Dúbravka, pri limnigrafe **DUH-18**	20.9.07 23.4.08	77,18 53,63	7,75 7,44	537 496	**125** **76**	7 10	18,4 10,5	Ca-Mg-HCO_3-SO_4 Ca-Mg-HCO_3-SO_4
Odkalisko 3, vyústenie drenáže **DUH-19**	20.9.07 23.4.08	376,99 337,04	7,50 7,95	426 378	**77** **104**	7 **16**	88,9 48,4	Ca-Mg-HCO_3-SO_4 Ca-Mg-HCO_3-SO_4
Paludžanka, pod obcou Lazisko **DUH-20**	20.9.07 23.4.08	103,86 73,60	7,81 7,44	509 474	**128** **76**	6 7	19,7 12,5	Ca-Mg-HCO_3-SO_4 Ca-Mg-HCO_3-SO_4
Vrt NTK-1, pri horárni Hluché **DUH-21**	23.4.08	300,94	7,75	259	**20**	7	85,8	Ca-Mg-HCO_3-SO_4
Domová studňa **DUH-22**	26.11.08	182,54	7,37	-	**126**	< 1	22,2	Ca-Mg-HCO_3-SO_4
NV č. 354/2006 Z.z.	-	-	-	-	**5**	**10**	**250**	-
NV č. 296/2005 Z.z.	-	-	*6-8,5*	-	-	*30*	*200*	-

Poznámka: **tučným písmom** sú vyznačené koncentrácie, ktoré prekračujú limit Nariadenia vlády SR č. 354/2006 Z.z., *šikmým písmom* sú vyznačené koncentrácie, ktoré prekračujú limit Nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z.z.

Tab. 4: Stopové prvky vo vodách na ložisku Dúbrava (Chovan et al., 2010)
Tab. 4: Trace elements in water in the Dúbrava deposit (Chovan et al., 2010)

Miesto odberu **Číslo dok. bodu**	**Dátum odberu**	**Fe** ($mg \cdot l^{-1}$)	**Mn** ($mg \cdot l^{-1}$)	**Al** ($\mu g \cdot l^{-1}$)	**Ni** ($\mu g \cdot l^{-1}$)	**Pb** ($\mu g \cdot l^{-1}$)	**Zn** ($\mu g \cdot l^{-1}$)
Paludžanka, oproti haldám **DUH-1**	19.9.07 23.4.08	0,011 0,040	0,006 0,02	90 < 20	< 2 < 2	< 5 < 5	8 2
Hlavný dopravný prekop **DUH-2**	19.9.07 24.4.08	0,027 0,051	0,016 0,022	70 < 20	6 < 2	< 5 < 5	8 5
Štôlňa Samuel **DUH-3**	19.9.07 24.4.08	0,042 0,046	0,014 0,004	80 < 20	4 < 2	< 5 < 5	6 6
Štôlňa Svätopluk **DUH-4**	19.9.07 24.4.08	0,02 0,504	0,006 0,024	80 180	< 2 <2	< 5 **11**	6 6
Štôlňa Rakytová **DUH-6**	19.9.07 24.4.08	0,023 0,039	0,012 0,004	60 20	< 2 < 2	< 5 < 5	7 5
Štôlňa Martin **DUH-7**	19.9.07 23.4.08	0,034 0,145	0,011 0,008	60 < 20	< 2 < 2	< 5 < 5	4 2
Štôlňa Flotačná **DUH-8**	19.9.07 23.4.08	0,030 0,041	0,010 0,005	70 < 20	< 2 < 2	< 5 < 5	< 2 2
Štôlňa Ignác **DUH-9**	19.9.07	0,025	0,012	70	< 2	< 5	8
Paludžanka, pri horárni Hluché **DUH-16**	20.9.07 23.4.08	0,025 0,034	0,021 0,003	80 < 20	< 2 < 2	< 5 < 5	9 4
Vrt DU-2 pod odkaliskom 3	23.4.08	**0,695**	**0,129**	**450**	< 2	< 5	15
Vrt DU-4 pod odkaliskom 3	23.4.08	**0,303**	0,013	**250**	< 2	< 5	23
Vrt DU-5 pod odkaliskom 3	23.4.08	**0,306**	**0,070**	**240**	< 2	< 5	5
Vrt DU-6 pod odkaliskom 3, ľavý breh Paludžanky	23.4.08	0,184	0,013	40	< 2	< 5	5
Prameň Teplica **DUH-17**	20.9.07	0,200	0,030	90	< 2	< 5	6
Dúbravka, pri limnigrafe **DUH-18**	20.9.07	0,023	0,015	80	4	< 4	7
Odkalisko 3, vyústenie drenáže **DUH-19**	20.9.07	**0,376**	**1,360**	60	5	< 5	37
Paludžanka, pod obcou Lazisko **DUH-20**	20.9.07 23.4.08	0,033 0,034	0,012 0,004	70 < 20	2 < 2	< 5 < 5	9 < 2
Vrt NTK-1 pri horárni Hluché **DUH-21**	23.4.08	**0,211**	**0,103**	< 20	< 2	< 5	< 4
Domová studňa **DUH-22**	26.11.08	0,035	0,042	< 20	< 2	< 5	0,103
NV č. 354/2006 Z.z.	-	**0,200**	**0,050**	**200**	**20**	**10**	**3 000**
NV č. 296/2005 Z.z.	-	*2*	*0,3*	*200*	*20*	*20*	*100*

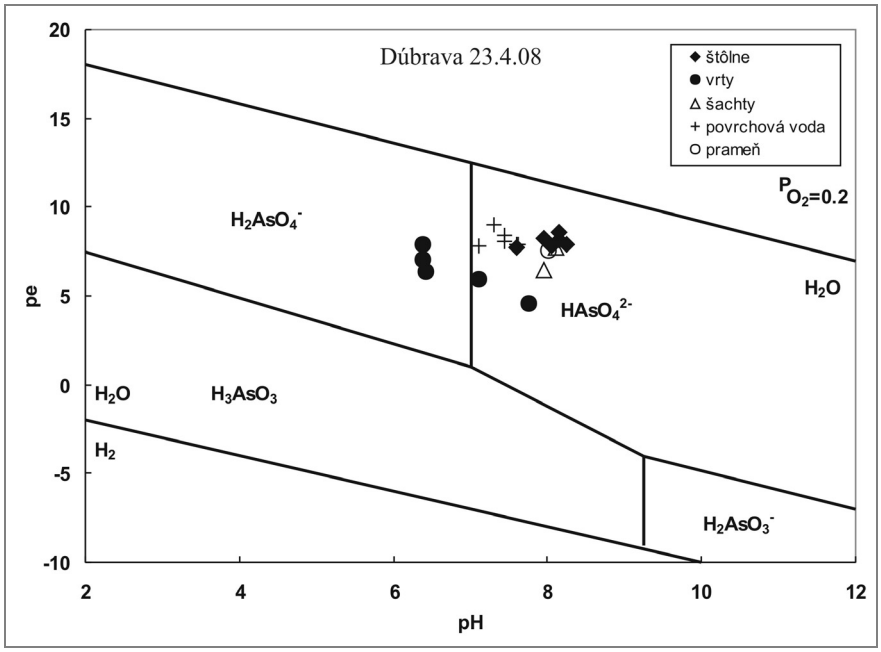
Poznámka: **tučným písmom** sú vyznačené koncentrácie, ktoré prekračujú limit Nariadenia vlády SR č. 354/2006 Z.z., *šikmým písmom* sú vyznačené koncentrácie, ktoré prekračujú limit Nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z.z.

Tab. 5: Odnos antimónu a arzénu v banskej vode
Tab. 5: Transport of antimony and arsenic in the mine water

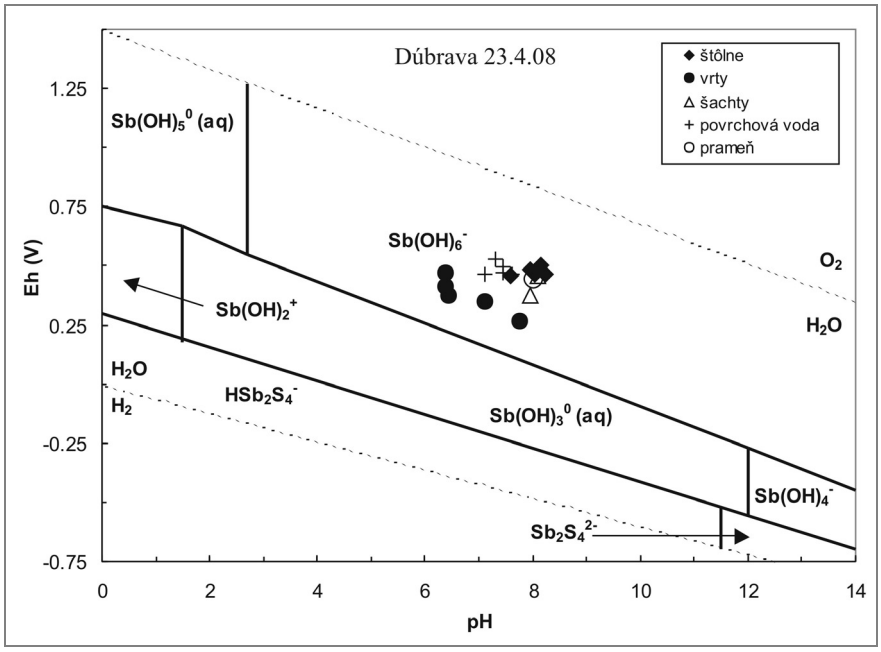
Štôlňa	Dátum	Q ($l \cdot s^{-1}$)	As ($\mu g \cdot l^{-1}$)	Sb ($\mu g \cdot l^{-1}$)	odnos As ($\mu g \cdot s^{-1}$)	odnos Sb ($\mu g \cdot s^{-1}$)	odnos As (kg za mesiac)	odnos Sb (kg za mesiac)
HDP	19.9.2007	4,48	5	2 630	22,40	11 782,4	0,058	30,540
	23.4.2008	20,16	34	3 280	685,40	66 124,8	1,777	171,395
Štôlňa Samuel	19.9.2007	0,56	10	9 300	5,60	4 760,0	0,015	12,338
	23.4.2008	1,60	62	8 500	99,20	14 880,0	0,257	38,569
Svätopluk	19.9.2007	13,52	8	1 580	108,16	21 361,6	0,208	55,369
	23.4.2008	37,29	57	1 650	2 125,53	61 528,5	5,509	159,482
Rakytová	19.9.2007	7,24	8	1 740	57,92	12 597,6	0,150	32,653
	23.4.2008	7,36	39	1 300	287,04	9 568,0	0,744	24,800
Flotačná	19.9.2007	3,75	4	1 460	15,00	5 475,0	0,039	14,191
	23.4.2008	4,19	16	1 330	67,04	5572,7	0,174	14,444

Odkaliská predstavujú environmentálnu záťaž v tejto oblasti, keďže obsahujú vysoké obsahy arzénu, antimónu a iných stopových prvkov, o čom svedčí vysoký obsah Sb (104 $\mu g \cdot l^{-1}$) zvýšený obsah As (16 $\mu g \cdot l^{-1}$) v priesakových vodách z drenáže pod odkaliskom 3 (DUH-19).

Vo vrtoch pod odkaliskom 3 (DU-2, DU-4, DU-5, DU-6) boli zistené koncentrácie Sb v podzemnej vode od 4 do 107 $\mu g \cdot l^{-1}$, obsahy As boli nízke, od 3 do 4 $\mu g \cdot l^{-1}$. Znečistenie sa prejavuje hlavne v aluviálnych sedimentoch na pravej a ľavej strane alúvia Paludžanky. Vyššie koncentrácie Sb boli zistené vo vode z vrtov situovaných na pravej strane Paludžanky, kde sa nachádzajú odkaliská a vysoké koncentrácie Sb sa dostávajú do geologického prostredia z materiálu odkalísk. Vysoké koncentrácie Sb v podzemnej vode boli zistené aj v domovej studni pri chate pod Dobákom, kde obsah Sb vo vode bol 126 $\mu g \cdot l^{-1}$ (tab. 3). Za podzemnú vodu, ktorá nie je ovplyvnená znečistením z banskej činnosti, je môžné považovať vodu z prameňa Teplica, ktorý sa nachádza na ľavom brehu Paludžanky (DUH-17), kde obsah Sb bol 2 resp. 4 $\mu g \cdot l^{-1}$ (tab. 3). Podobne nízky obsah Sb je aj vo vrte NTK-1 (DUH-21), kde bol obsah Sb 20 $\mu g \cdot l^{-1}$.



Obr. 2: Čiastkový pe-pH stabilitný diagram pre rozpustné formy arzénu vo vode na ložisku Dúbrava, apríl 2008 (podľa Appelo, Postma, 2005)
Fig. 2: Partial pe-pH stability diagram of arsenic dissolved species in water at the Dúbrava deposit, April 2008 (according to Appelo, Postma, 2005)



Obr. 3: Eh-pH diagram pre dominantné formy antimónu vo vodnom prostredí pri 25 °C a koncentrácii rozpusteného Sb 2,9·10^{10} mg·l^{-1}, apríl 2008 (upravené podľa Krupka, Serne, 2002)

Fig. 3: Eh-pH Diagram showing dominant aqueous species of antimony at 25 °C and a concentration of 2.9·10^{10} mg·L^{-1} dissolved antimony, Apríl 2008 (adapted according Krupka, Serne, 2002)

Distribúcia antimónu a arzénu vo vode na opustenom ložisku Dúbrava

Medzi najvýznamnejšie faktory ovplyvňujúce formy výskytu antimónu a arzénu vo vodách patria pH a oxidačno-redukčný potenciál (Eh). V stabilitných grafoch a termodynamických výpočtoch sa hodnota Eh nahrádza hodnotou pe, pričom pre 25 ºC platí vzťah Eh = 0,059·pe (Appelo, Postma, 2005; Brookins, 1988). Počas sledovaného obdobia boli hodnoty pH od 6,28 do 8,39, hodnoty Eh od 318 do 517 mV. Acidifikácia prostredia sa neprejavila. Na základe vyhodnotenia pH a Eh vo vode na opustenom ložisku Dúbrava v roku 2008 je možné predpokladať, že sa arzén vo vode vyskytuje iba vo forme As(V) a prevláda forma $HAsO_4^-$. Na základe meraní v roku 2008 (obr. 2) je vo vode dominantnou formou $HAsO_4^-$, iba v podzemnej vode z 3 vrtov v alúviu Paludžanky je dominantná forma $H_2AsO_4^{2-}$ vzhľadom na nižšie pH podzemnej vody vo vrtoch (6,28 – 6,55). Tieto hodnoty pH sú najnižšími z celého monitorovania sledovanej lokality a je možné konštatovať, že prejavy acidifikácie v okolí opusteného ložiska Dúbrava nie sú prítomné. Hodnoty Eh a pH v stabilitnom diagrame z apríla 2008 (obr. 3) dokazujú rovnako ako pri arzéne prítomnosť päťmocného antimónu v povrchovej a podzemnej vode na sledovanej lokalite. Dominantnou formou je $Sb(OH)_6^-$.

Podľa hydrogeologických a hydrogeochemických podmienok, ktoré sú v okolí opusteného ložiska Dúbrava a na základe chemických analýz vôd bola spracovaná priestorová analýza znečistenia vôd. Transport kontaminantov je uskutočňovaný v prevažnej miere vodným roztokom. S uvedenou situáciou úzko súvisí aj dosahovanie rovnováhy vo vodách pri ich vytekaní z banských diel, prípadne z odkalísk. Na základe špeciačného modelovania programom PHREEQC-2 boli vypočítané indexy nerovnovážnosti (*I*) pre kalcit, rodochrozit, sadrovec, amorfné $Al(OH)_3$ a $Fe(OH)_3$, ďalej pre goethit, siredit a skorodit (tab. 6, tab. 7). Vo všetkých sledovaných vzorkách vôd boli zistené kladné hodnoty indexov nerovnovážnosti pre amorfné $Fe(OH)_3$ a tiež kladné hodnoty *I* pre goethit (tab. 6, tab. 7). Pre dané prostredie, podľa mineralogických výskumov minerálnych fáz v okroch (Trtíková, 1999; Trtíková et al., 1997), je bežnejší vznik goethitu transformáciou a zretím metastabilných fáz, ako sú Fe oxihydroxidy, Fe hydroxidy a ferrihydrit. Jediným minerálom obsahujúcim arzén v databáze modelu je skorodit, avšak všetky vzorky sú voči tomuto minerálu nenasýtené. Nasýtenie vzhľadom na skorodit nie je dosiahnuté kvôli relatívne nízkym koncentráciám Fe(+III). Avšak voda je presýtená voči amorfnému $Fe(OH)_3$ a goethitu, čo umožňuje predpokladať, že tieto minerálne fázy sú adsorbentom rozpusteného arzénu.

Tab. 6: Výsledky špeciačného modelovania (september 2007)
Tab. 6: Results of speciation modeling (September 2007)

	I_{kalcit}	$I_{rodochrozit}$	$I_{sadrovec}$	$I_{am.Al(OH)3}$	$I_{am.Fe(OH)3}$	$I_{goethit}$	$I_{siderit}$	$I_{skorodit}$
Banská voda (štôlne):								
HDP	-0,17	-1,14	-1,76	-0,91	2,53	7,68	-6,14	-7,45
Samuel	0,46	-0,87	-1,45	-1,20	2,72	7,88	-5,79	-7,61
Svätopluk	-0,75	-1,83	-2,25	-0,71	2,39	7,53	-4,74	-7,10
Rakytová	-0,06	-1,30	-1,44	-0,99	2,38	7,57	-6,21	-7,32
Martin	0,32	-0,91	-1,83	-1,45	2,55	7,76	-6,30	-7,87
Flotačná	0,21	-1,10	-1,63	-1,23	2,48	7,69	-6,05	-8,06
Ignác	-0,05	-1,36	-1,22	-0,96	2,45	7,62	-5,72	-7,50
Povrchová voda:								
DUH-1	-1,97	-2,48	-3,35	-0,40	2,07	7,21	-6,83	-6,89
DUH-16	-1,59	-1,73	-2,91	-0,50	2,47	7,59	-6,10	-6,69
DUH-18	-1,38	-1,75	-2,85	-0,59	2,45	7,58	-6,85	-6,88
DUH-20	-0,98	-1,55	-2,78	-0,84	2,44	7,68	-6,30	-7,05
Podzemná voda:								
DUH-17	0,31	-0,63	-2,48	-0,80	3,28	8,49	-5,33	-7,24
Priesaková voda:								
DUH-19	-0,18	0,61	-1,69	-0,66	3,35	8,63	-2,80	-5,53

Tab. 7: Výsledky špeciačného modelovania (apríl 2008)
Tab. 7: Results of speciation modeling (April 2007)

	I_{kalcit}	$I_{rodochrozit}$	$I_{sadrovec}$	$I_{am.Al(OH)3}$	$I_{am.Fe(OH)3}$	$I_{goethit}$	$I_{siderit}$	$I_{skorodit}$
Banská voda:								
HDP	-0,13	-1,00	-1,73	-1,74	2,80	7,95	-5,49	-6,31
Samuel	0,29	-1,49	-1,55	-1,99	2,82	7,94	-5,59	-6,60
Svätopluk	-0,94	-1,45	-2,21	-0,09	3,74	8,87	-3,56	-4,41
Rakytová	-0,03	-1,70	-1,58	-1,55	2,66	7,83	-5,49	-6,57
Martin	0,10	-1,21	-1,84	-1,97	3,21	8,40	-5,70	-6,26
Flotačná	0,13	-1,46	-1,66	-1,98	2,66	7,85	-5,95	-7,14
Povrchová voda:								
DUH-1	-2,53	-3,45	-3,63	-0,98	2,64	7,69	-6,02	-5,75
DUH-16	-1,90	-2,79	-3,21	-1,31	2,65	7,73	-5,39	-6,28
DUH-18	-2,01	-2,96	-3,17	-1,16	2,59	7,68	-5,61	-6,00
DUH-20	-1,65	-2,58	-3,02	-1,19	2,53	7,65	-5,04	-6,22
Podzemná voda:								
DUH-17	0,40	-1,56	-2,58	-1,86	2,59	7,79	-4,84	-7,86
DUH-21	-0,37	-0,44	-1,90	-1,57	3,19	8,37	-0,97	-6,19
vrt DU-2	-2,02	-2,19	-1,34	0,66	2,09	7,27	-1,81	-5,44
vrt DU-4	-2,35	-3,01	-2,42	0,42	2,53	7,76	-2,77	-4,89
vrt DU-5	-1,41	-1,90	-1,45	0,36	2,15	7,38	-1,75	-5,31
vrt DU-6	-1,00	-1,94	-1,99	-0,34	2,77	7,91	-1,41	-5,67
Priesaková voda:								
DUH-19	0,25	-0,14	-1,94	-1,19	3,38	8,59	-2,84	-6,02

DISKUSIA

Banská voda a priesakové vody z odkalísk znečisťujú povrchovú vodu v Paludžanke, podzemnú vodu a tiež aluviálne náplavy, riečne sedimenty a pôdy. Potvrdzujú to aj údaje z minulých rokov (tab. 2), kde v Paludžanke pod odkaliskami boli v rokoch 1992 a 1993 zistené koncentrácie antimónu v povrchovej vode 130 až 140 $\mu g \cdot l^{-1}$, v roku 2003 bola koncentrácia antimónu 190 $\mu g \cdot l^{-1}$ a podobné koncentrácie v Paludžanke pod obcou Lazisko boli zistené aj v roku 2008 (128 $\mu g \cdot l^{-1}$) (tab. 3). Vysoké koncentrácie antimónu sú aj v banských vodách zo štôlní opusteného ložiska Dúbrava. Toto znečistenie pretrváva, najvyššie koncentrácie antimónu v banských vodách ložiska Dúbrava podľa literárnych údajov boli zistené v štôlni HDP v rokoch 1982 a 1992 (2 740 resp. 2 900 $\mu g \cdot l^{-1}$). Tieto koncentrácie sa v banskej vode nezmenili, keďže v roku 2007 bola koncentrácia antimónu vo vode 2 630 $\mu g \cdot l^{-1}$ a v roku 2008 3 280 $\mu g \cdot l^{-1}$. V banskej vode zo štôlne Samuel bolo zistené zvýšenie koncentrácie antimónu, v roku 1982 koncentrácia antimónu v banskej vode bola 2 360 $\mu g \cdot l^{-1}$, v rokoch 2007 a 2008 boli koncentrácie výrazne vyššie (8 500 a 9 300 $\mu g \cdot l^{-1}$). Obsahy antimónu v banskej vode z ostatných štôlní sa za obdobie od 1982 do 2008 výraznejšie nezmenili.

Problémy s vysokými obsahmi antimónu vo vode majú aj obce ležiace pod dolinou Križianka (Dúbrava, Lazisko, Svätý Kríž ai.), ktoré boli v minulosti zásobované pitnou vodou z Dúbravského skupinového vodovodu. Tento skupinový vodovod bol zásobovaný z prameňov Škripeň, Močidlo a Brdáre ležiacich v doline Križianka. V roku 1998 bol do hodnotenia kvality pitnej vody pridaný aj antimón (s najvyššou medznou hodnotou 5 $\mu g \cdot l^{-1}$) a voda prestala mať parametre pitnej vody. Pitnou vodou z týchto prameňov boli obce zásobované až do roku 2000, kedy bol vydaný zákaz používať vodu tohto vodovodu ako vodu pitnú. Okrem prameňa Škripeň, ktorý nemá vo vode vysoké obsahy antimónu, všetky ostatné pramene majú vysoký obsah Sb (v roku 2004 podľa údajov Liptovskej vodárenskej spoločnosti, a.s. boli koncentrácie 76 až 80 $\mu g \cdot l^{-1}$). Pramene Močidlo a Brdáre sú krasové pramene situované v mezozoických komplexoch, ale existuje hydraulické prepojenie medzi horninami kryštalinika a mezozoika, ktoré umožňuje transport kontaminácie podzemnou vodou. Maximálne koncentrácie Sb v prameňoch Močidlo a Brdáre boli 120 až 150 $\mu g \cdot l^{-1}$ (Cahlíková, Cahlík, 1993). To sú koncentrácie, aké sú bežné aj v súčasnosti v podzemných vodách znečistených pozostatkami banskej činnosti v tejto oblasti.

Vysoké koncentrácie arzénu a antimónu v pitnej vode, vzhľadom na ich toxicitu a karcinogénne účinky, sú závažným zdravotným problémom vo viacerých častiach sveta, najmä v ázijských krajinách. Vysoké koncentrácie týchto prvkov môžu byť antropogénneho, ale aj prirodzeného pôvodu. V Argentíne bol zistený zvýšený obsah prirodzene sa vyskytujúceho As v podzemnej vode v provinciách Cordoba, Salta, La Pampa, Santa Fe, Tucuman, Santiago del Estero, San Luis a niektorých častiach Buenos Aires (Smedley, Kinniburgh, 2002). Najtypickejším príkladom z nich je Cordoba, kde už v roku 1930 boli zistené vysoké obsahy arzénu v pitnej vode (2 000 $\mu g \cdot l^{-1}$) a neskôr boli zistené v podzemnej vode v provincii La Pampa koncentrácie As 5 280 $\mu g \cdot l^{-1}$ (Smedley et al., 2002). Vysoké obsahy As a Sb je možné nájsť aj v blízkosti banských oblastí s výskytom zlata a antimonitu na Novom Zélande (Ashley et al., 2003). Príkladom je oblasť Endeavour Inlet v Marlborough, kde banská voda obsahuje 200 $\mu g \cdot l^{-1}$ Sb a 1 650 $\mu g \cdot l^{-1}$ As (Wilson et al., 2004).

Najzávažnejšie problémy s kontamináciou prírodného prostredia, najmä vôd, majú štáty Ázie. Vo väčšine prípadoch sa jedná o arzén, ktorého zdrojom nie je antropogénna činnosť, ale jeho prirodzený výskyt. V roku 1998 v 41 oblastiach zo 64 v Bangladéši, od Padma-Meghna až po oblasť Starej Brahmaputry, bola zistená prítomnosť prirodzene sa vyskytujúceho arzénu v podzemných vodách prekračujúca 50 $\mu g \cdot l^{-1}$ (Chakraborti et al., 2004 in Naidu et al., 2006). V Nepále boli zistené koncentrácie As v podzemnej vode 2 620 $\mu g \cdot l^{-1}$ (Tandukar et al., 2001 in Naidu et al., 2006). V poľnohospodárskych oblastiach vo Vietname boli zistené koncentrácie As 3 050 $\mu g \cdot l^{-1}$ (Berg et al., 2001). Au zrudnenie v banskej oblasti Yata v Číne je bohaté na As a Sb. V potoku Yata, ktorý drénuje banské diela bola zistená koncentrácia As 1 140 $\mu g \cdot l^{-1}$ a koncentrácia Sb 370 $\mu g \cdot l^{-1}$ (Zhang et al., 2006). V juhovýchodnej Sardínii bol preukázaný vplyv opustených banských diel na kvalitu vody v rieke Flumendosa (Cidu et al., 2008), kde obsah Sb vo vode je 9 600 $\mu g \cdot l^{-1}$ a obsah As 3 500 $\mu g \cdot l^{-1}$. V oblasti veľkého vyťaženého ložiska zlata v Hillgrove v Autrálii bola zistená kontaminácia riečnych sedimentov a povrchových vôd (1 800 $\mu g \cdot l^{-1}$ Sb, 300 $\mu g \cdot l^{-1}$ As) (Ashley et al., 2003).

Kontaminácia vôd samozrejme súvisí s kontamináciou pôd a riečnych sedimentov. Z geochemických štúdií je zrejmé, že antimón sa ľahšie uvoľňuje do vodnej fázy ako arzén a že je mobilnejší (Ashley et al., 2003, Hiller et al., 2009b). Z pohľadu mobility je nebezpečnejším antimón, ktorého podstatná časť v pôdach a sedimentoch je viazaná na vodorozpustnú frakciu a koncentrácie vo vode môžu byť veľmi vysoké.

Riečne sedimenty a pôdy na lokalite Dúbrava vykazujú priame ovplyvnenie bodovými zdrojmi znečistenia, ktorými sú haldy, odkaliská a opustené štôlne (Šottník et al., 2008, Chovan et al., 2009). Hlavnými kontaminantmi v pôdach sú arzén a antimón, pozorované sú aj zvýšené obsahy Pb, Zn a Cu. V pôdnych vzorkách horizontu A dosahujú koncentrácie Sb maximálnu hodnotu 9 616 $mg \cdot kg^{-1}$ a koncentrácie As

maximálnu hodnotu 844 $mg \cdot kg^{-1}$ v pôdnom profile pod odkaliskom 3, v alúviu potoka Paludžanka. Pôdy v okolí starých banských diel a najmä fluvizeme v alúviu potoka Paludžanka sú potenciálnym zdrojom mobilizovateľných foriem As a Sb a ďalších prvkov, ktoré sa v procesoch zvetrávania a vymývania zrážkovou činnosťou môžu dostávať do vôd a tiež do živých organizmov (Hiller et al., 2009; Jankulár et al., 2010).

ZÁVER

Opustené ložisko Dúbrava patrí k lokalitám s najvyšším znečistením antimónom na Slovensku. Najvýznamnejším zdrojom kontaminácie je vytekajúca banská voda z opustených štôlní. Zo všetkých sledovaných banských vôd boli zistené najvyššie koncentrácie antimónu v banskej vode zo štôlne Samuel (9 300 $\mu g \cdot l^{-1}$) na ložisku Dúbrava (Ženišová et al., 2009b), čo sa približuje k najvyšším hodnotám antimónu v banských vodách uvádzaným aj v zahraničnej literatúre. Vo vode opustených štôlní na ložisku Dúbrava bola zistená najnižšia hodnota antimónu v štôlni Martin (830 $\mu g \cdot l^{-1}$). Druhým zdrojom kontaminácie sú haldy, odkaliská a skládky v opustenom závode na spracovanie rudy a v jeho okolí.

Podobná kontaminácia vôd, ako bola zistená na opustenom ložisku Dúbrava, bola zistená aj na opustených ložiskách Poproč, Čučma, Zlatá Idka, Medzibrod, Pernek-Križnica a Pezinok-Kolársky vrch (Fľaková et al., 2005, Ženišová et al., 2009a). V porovnaní s ostatnými ložiskami, na lokalite Dúbrava boli zistené najvyššie koncentrácie antimónu v banskej vode a najvyššia kontaminácia povrchového toku antimónom pod obcou Lazisko.

Význam hodnotenia znečistenia na tejto lokalite je evidentný aj z práce Vrana et al. (2005), ktorí navrhli monitoring na lokalite Dúbrava v rámci „Systému zisťovania a monitorovania škôd na životnom prostredí vznikajúcich banskou činnosťou“. V časti hydrogeologické a vodohospodárske aspekty sa monitoring sústreďuje na 5 monitorovacích miest, a to štôlne Martin, Svätopluk a Rakytová (v rozsahu monitorovaných parametrov teplota vody, vodivosť, pH, $KNK_{4,5}$, $ZNK_{8,3}$, SO_4^{2-}, Sb a As 2-krát ročne v mesiacoch apríl a september) a povrchovú vodu Križnianky v mieste nad závodom Rudné bane a pod odkaliskami (v rozsahu teplota vody, vodivosť, pH, $KNK_{4,5}$, $ZNK_{8,3}$,Cu, NEL, $CHSK_{Cr}$, SO_4^{2-}, Sb a As 2-krát ročne v mesiacoch apríl a september).

V budúcnosti by bolo potrebné vykonávať monitoring kvality vôd v rozsahu: HDP, Samuel, Svätopluk, Rakytová, Martin, Flotačná, Dúbravka pod odkaliskom 3 pri limnigrafe (DUH-18), parametre: EC, pH, Eh, $ChSK_{Mn}$, SO_4^{2-}, As, Sb, Fe, Mn, Al, dvakrát ročne v apríli a septembri.

POĎAKOVANIE

Publikácia vznikla s podporou projektu Agentúry na podporu výskumu a vývoja č. APVV-0268-06 a projektu VEGA č. 1/0785/08 financovaných Ministerstvom školstva SR.

LITERATÚRA

ANDRUSOV, D., KOUTEK, J., ZOUBEK V. 1951: Výsledky základního a montanisticko-geologického výskumu v jižní a jihozápadní části nízkotatranského krystalického jádra v roce 1950. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava

APPELO, C. A. J., POSTMA, D. 2005: *Geochemistry, groundwater and pollution*, *2nd edition*. Vyd. Rotterdam, A. A. Balkema Publishers 2005. s. 649, ISBN 04-1536-428-0

ARVENSIS, M. 1991: Dúbrava – Ľubelská, Sb, Au. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava, arch. č. 84789

ARVENSIS, M. 1992: Dúbrava – Kamenisté, Sb. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava

ARVENSIS, M., TUPÝ, P., KUPCOVÁ, Z., FODOROVÁ, V., MUDRÁKOVÁ, M., ČECHOVSKÁ, K., ČAMAJ, P., KLAČAN, J. 1994: Dúbrava – odkaliská, orientačný prieskum. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava, arch. č. 80937, 188 s.

ASHLEY, P. M., CRAW, D., GRAHAM, B. P., CHAPPELL, D. A. 2003: Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *J. Geochem. Explor.*, ročník 77, č. 1, s. 1-14, ISSN 0375-6742

BAKOŠ, F., CHOVAN, M., BAČO, P., BAHNA, B., FERENC, Š., HVOŽĎARA, P., JELEŇ, S., KAMHÁLOVÁ, M., KAŇA, R., KNÉSL, J., KRASNEC, Ľ., KRIŽÁNI, I., MAŤO, Ľ., MIKUŠ, T., PAUDITŠ, P., SOMBATHY, L., ŠÁLY, J. 2004: *Zlato na Slovensku*. Vyd. Bratislava, Slovenský skauting 2004. s. 298, ISBN 80-89136-21-4

BERG, M., TRAN, H. C., NGUYEU, T. C., PHAM, M. V., SCHERTEULEIB, R., GIGER, W. 2001: Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat. *Environ. Sci. Technol.,* ročník 35, č. 13, s. 2621-2626, ISSN 1520-5951

BROOKINS, D. G. 1988: *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Vyd. Berlin, Springer-Verlag 1988. s. 176, ISBN 0-387-18485-6

CAHLÍKOVÁ, Z., CAHLÍK A. 1993: Dúbrava – režimné sledovanie vôd, hydrogeologický prieskum. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava, arch. č. 78679, 64 s.

CIDU, R., FANFANI, L., FRAU, F., BIDDAU, R., CABRAS, R., DA PELO, S. 2008: The abandoned antimony mines of SE Sardinia: Impact on surface waters. In: *N. Rapantova a Z. Hrkal (Eds.): Mine water and the Environment, 10th IMWA Congress*, Karlove Vary 06/2008, Vyd. VŠB-TU Ostrava, 2008, s. 127-130, ISBN 978-80-248-1767-5

DOVINA, V. 1984: Zhodnotenie minimálneho špecifického odtoku z kryštalinika Západných Karpát. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava

DOVINA V. 1985: Zhodnotenie hydrogeologických pomerov kryštalinika Nízkych Tatier. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava

FILELLA, M., BELZILE, N., CHEN, Y. W. 2002: Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, ročník 57, č. 1-2, s. 125-176, ISSN 1135-1052

FĽAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., DROZDOVÁ, Z., MILOVSKÁ, S. 2005: Distribúcia arzénu v povrchových a podzemných vodách rudnej oblasti Kolársky vrch (Malé Karpaty). *Podzemná voda,* ročník 11, č. 1, s. 90-103, ISSN 1135-1052

FĽAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., JAŠOVÁ, I., KRČMÁŘ, D. 2009: Kontaminácia vôd arzénom a antimónom v okolí opusteného ložiska Poproč. *Podzemná voda,* ročník 15, č. 2, s. 132-148, ISSN 1135-1052

FĽAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., MACKOVÝCH D., BEINROHR, E., STŘELEC, M. 2006: Špecifiká stanovenia arzénu v banských vodách. In: *P. Hucko (Ed.): Hydrochémia 2006,* Bratislava 05/2006, Vyd. VÚVH Bratislava, 2006, s. 251-257, ISBN 80-89062-45-8

GAZDA, S. 1974: Chemizmus podzemných vôd Západných Karpát a jeho genetická klasifikácia. In: *B. Leško (Ed.): Materiály z III. celoslovenskej geologickej konferencie, II. časť*, Vyd. Slovenský geologický úrad, Bratislava, 1974, s. 43-50

HANZEL, V., DOVINA, V., KULLMAN, E., MALÍK, P., VRANA., K. 1990: Vysvetlivky k hydrogeologickej mape Nízkych Tatier v mierke 1:50 000. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava

HILLER, E., JURKOVIČ, Ľ., LALINSKÁ, B., JANKULÁR, M., KLIMKO, T., HOVORIČ, R., ŠOTTNÍK, P., FĽAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., JAŠOVÁ, I., CHOVAN, M. 2009a: Komplexné štúdium znečistenia životného prostredia antimónom a arzénom v okolí opustených antimonitových ložísk na Slovensku. In: *Ľ. Jurkovič, I. Slaninka a O. Ďurža (Eds.): Geochémia 2009,* Bratislava 12/2009, Vyd. ŠGÚDŠ, Bratislava, 2009, s. 41-44, ISBN 978-80-89343-06-5

HILLER, E., JURKOVIČ, Ľ., KORDÍK, J., SLANINKA, I., JANKULÁR, M., MAJZLAN, J., GÖTTLICHERD, J., STEININGERD, R. 2009b: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments – Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *Applied Geochemistry*, ročník 24, č. 11, s. 2175-2185, ISSN 0883-2927

CHOVAN, M. 1990: Mineralogical – paragenetical relations on the Dúbrava Sb-deposits and their significance for metalogenesis of the Nízke Tatry Mts. *Acta geologica et geographica Universitatis Comenianae,* ročník 45, s. 89-101, ISBN 80-08-00746-X

CHOVAN, M., HÁBER, M., JELEŇ, S., ROJKOVIČ, I. (ed.) 1994: *Ore textures in the Western Carpathians*. Vyd. Bratislava, Slovac Academic Press 1994. s. 219, ISBN 80-85665-24-7

CHOVAN, M., HURAI, V. 1993: Minerálne asociácie a fyzikálnochemické podmienky vzniku Sb-Au mineralizácie v Nízkych Tatrách. *Mineralia Slovaca,* ročník 25, s. 249-350, ISSN 0369-2086

CHOVAN, M., LALINSKÁ, B., KLIMKO, T., ŠOTTNÍK, P., JURKOVIČ, Ľ., JANKULÁR, M. 2009: Evaluation of contaminated areas affected by Sb mining (Slovakia). In: *Contaminated areas*, Bratislava 06/2009, Vyd. Ekotoxikologické centrum Bratislava, s. 177-182, ISBN 978-80-969958-4-4

CHOVAN, M., SLAVKAY, M., MICHÁLEK, J. 1996: Ore mineralization of the Ďumbierske Tatry Mts. (Western Carpathians, Slovakia), *Geol. Carpath*., ročník 47, č. 5, s. 371-382, ISSN 1335-0552

CHOVAN, M., MAJZLAN, J., RAGAN, M., SIMAN, P., KRIŠTÍN, J. 1998a: Pb-Sb and Pb-Sb-Bi sulfosalts and associated sulphides from Dúbrava antimony deposit, Nízke Tatry Mts. *Acta Geologica Universitatis Comenianae*, ročník 53, s. 37-49, ISBN 80-223-0845-5

CHOVAN, M., SLAVKAY, M., MICHÁLEK, J. 1998b: Metalogenéza ďumbierskej časti Nízkych Tatier. *Mineralia Slovaca*, ročník 30, č. 1, s. 3-8, ISSN 0369-2086

CHOVAN, M., LALINSKÁ, B., ŠOTTNÍK, P., JURKOVIČ, Ľ., ŽENIŠOVÁ, Z., FĽAKOVÁ, 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. 2010: Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu. Záverečná správa o riešení projektu APVV-0268-06. Manuskript – Prírodovedecká fakulta UK v Bratislave, Ministerstvo školstva SR, Ministerstvo životného prostredia SR, 352 s.

CHOVAN, M., LALINSKÁ, B., ŠOTTNÍK, P., HOVORIČ, R., PETRÁK, M., KLIMKO, T. 2010b: Mineralogická a geochemická charakteristika zdrojov znečistenia na opustenom ložisku Sb-Au rúd Medzibrod. *Mineralia Slovaca*, ročník 42, č. 1, s. 95-108, ISSN 0369-2086

ILAVSKÝ, J., BARLOKOVÁ, D., HLAVÁČ, M. 2009: Nové možnosti využitia vodného zdroja Dúbrava. In: *J. Buchlovičová (Ed.): Modernizácia a optimalizácia úpravní vôd v SR*, Stará Lesná 02/2009, Vyd. Hydrotechnológia Bratislava s.r.o., 2009, s. 173-180, ISBN 978-80-969974-1-1

JANKULÁR, M., KLIMKO, T., JURKOVIČ, Ľ., LALINSKÁ, B., ŠOTTNÍK, P., LINTNEROVÁ, O., ŠUTRIEPKA, M. 2008: Examination of Abandoned Sb deposits by mineralogical methods in Poproč (Slovakia). *Chem. Listy*, ročník 102, č. 14, s. 380-382, ISSN 1803-2389

JANKULÁR, M., JURKOVIČ, Ľ., KLIMKO, T. 2010: Distribúcia stopových prvkov v pôdach na opustených Sb ložiskách Dúbrava a Poproč. *Acta Geologica Slovaca*, ročník 2, č. 1, s. 59-67, ISSN 1135-1052

JAŠOVÁ, I., ŽENIŠOVÁ, Z., FĽAKOVÁ, R. 2009: Kontaminácia povrchových a podzemných vôd v oblasti opusteného ložiska Pernek. *Acta Geologica Slovaca,* ročník 1, č. 1, s. 39-46, ISSN 1338-0044

JURKOVIČ Ľ., ŠOTTNÍK P., FĽAKOVÁ R., JANKULÁR M., ŽENIŠOVÁ Z., VACULÍK M. 2010: Opustené Sb-ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy. *Mineralia Slovaca*, ročník 42, č. 1, s. 109-120, ISSN 0369-2086

KLIMKO, T., CHOVAN, M., LALINSKÁ, B. 2008: Produkty sulfidickej oxidácie odkaliskového materiálu na opustenom antimonitovom ložisku Dúbrava v Nízkych Tatrách. In: *Ľ. Jurkovič, O. Ďurža, I. Slaninka (Eds.): GEOCHÉMIA 2008*, Bratislava, 12/2008, Vyd. ŠGÚDŠ Bratislava, s. 61-63, ISBN 978-80-89343-19-5

KOLEKTÍV AUTOROV 2002: *Atlas krajiny Slovenskej republiky*. Vyd. Banská Bystrica, Ministerstvo životného prostredia SR, Slovenská agentúra životného prostredia 2002. s. 344, ISBN 80-88833-27-2

KULLMAN, E. 1976: Základný hydrogeologický výskum mezozoika SZ svahov Nízkych Tatier. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava

KULLMAN, E. ml., HORNÁČKOVÁ PATSCHOVÁ, A., MALÍK, P., BODIŠ, D., HOLUBEC, M. 2006: Vymedzenie útvarov podzemných vôd, ich klasifikácia a vyhodnotenie dopadov ľudskej činnosti na ich stav. In: *Seminár rámcová smernica o vode, stav implementácie v podmienkach SR*, Rajecké Teplice, 18 s.

KUNÍKOVÁ, E., HUCKO, P., ADÁMKOVÁ, J., MAKOVINSKÁ, J., BORUŠOVIČ, Š., CHRIAŠTEĽ, R., KULLMAN, E., VODNÝ, J. 2005: Správa Slovenskej republiky o stave implementácie Rámcovej smernice o vode spracovaná pre Európsku komisiu v súlade s článkom 5, prílohy II a prílohy IIIa článkom 6, prílohy IV RSV. Manuskript – MŽP SR, VÚVH, SHMÚ, SVP, 207 s.

KRUPKA, K. M., SERNE, R. J. 2002: *Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments*. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, USA, DE-AC06-76RL01830

LALINSKÁ, B., CHOVAN, M., KUČEROVÁ, G., ŠOTTNÍK, P., PETRÍK, M. 2010: Procesy oxidácie sulfidov a migrácia As a Sb v odkalisku na opustenom Sb-Au ložisku Čučma. *Mineralia Slovaca*, ročník 42, č. 1, s. 79-94, ISSN 0369-2086

LETKO, V. 1990: Prieskum znečistenia horninového prostredia z odkaliska RB Dúbrava – orientačný prieskum. Manuskript – Katedra inžinierskej geológie PriF UK Bratislava

LETKO, V., SERGEJEV, V. I., SIMKO, T. G. 1992: Prieskum znečistenia geologického horninového prostredia z odkaliska RB Dúbrava – orientačný hydrogeologický prieskum. Manuskript – Katedra inžinierskej geológie PriF UK Bratislava

MACKOVÝCH, D., ŠOLTÝSOVÁ, H. 2003: Optimalizácia metodiky stanovenia Sb a As využitím sekvenčnej extrakcie metódou AAS technikou generácie hydridov. *Chem. Listy,* ročník 97, s. 613-614, ISSN 1213-7103

MALÍK, P., ŠVASTA, J., ČERNÁK, R. 2005: Charakterizácia útvarov podzemných vôd kvartérnych a predkvartérnych hornín z hľadiska tvorby, odvodňovania a smerov prúdenia podzemných vôd. Manuskript – Slovenská asociácia hydrogeológov Bratislava, 121 s.

MARUŠKA, M., CHOVAN, M., ŠEVC, J. 2000: Mineralogical and environmental evaluation of the setting ponds at the deposit Dúbrava in Nízke Tatry Mts.. *Slovak Geol. Mag.*, ročník 6, č. 1, s. 61-69, ISSN 1335-96

MÉRYOVÁ, E. 1987: Dechtárka – Kamenisté. Hydrogeologický posudok. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava

MÉRYOVÁ, E. 1990: Mezozoikum severozápadných svahov Nízkych Tatier. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava

MICHÁLEK, J., ARVENSIS, M., HAUEROVÁ, J., MUDRÁKOVÁ, M., LINKEŠOVÁ, M., HALÁSOVÁ, A., DVORŠŤÁK, J., MINKO, J. 1988: Nízke Tatry, záverečná správa, surovina antimonit – Au, vyhľadávací prieskum. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava, 163 s.

MICHÁLEK, J., CHOVAN, M. 1998: Štruktúrno-geologické a mineralogické zhodnotenie Sb ložiska Dúbrava. *Mineralia Slovaca*, ročník 30, č. 1, s. 25-35, ISSN 0369-2086

NAIDU, R., SMITH, E., OWENS, G., BHATTACHARYA, P., NADEBAUM, P., 2006: Managing Arsenic in the Environment From Soil to Human Health. *CSIRO Publishing,* 664.

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)

PARKHURST, D. L., APPELO, C. A. J. 1999: *User´s guide to PHREEQ-C (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations.* U. S. Geological Survey Water – Resources Investigation Report 99-4259, s. 312

PITTER, P. 2009: *Hydrogeochemie*. Vyd. Praha, VŠCHT 1999. s. 579, ISBN 978-80-7080-701-9

RAPANT, S., VRANA, K., BODIŠ, D. 1996: *Geochemický atlas Slovenska, Časť I, Podzemné vody*. Vyd. Bratislava, Geologická služba Slovenskej republiky 1996. s. 127, ISBN 80-85314-67-3

ROZLOŽNÍK, L., HAVELKA, J., ČECH, F., ZORKOVSKÝ, V. 1987: *Ložiská nerastných surovín a ich vyhľadávanie*. Vyd. ALFA Bratislava, SNTL Praha, s. 696

SMEDLEY, P. L., KINNIBURGH, D. G. 2002: A review of source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, ročník 17, č. 5, s. 517-568, ISSN 0883–2927

SMEDLEY, P. L., NICOLLI, H. B., MACDONALD, D. M. J., BARROS, A. J. TULLIO, J. O., 2002: Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry,* ročník 17, č. 5, s. 259-284, ISSN 0883-2927

SRACEK, O., BHATTACHARYA, P., JACKS, G., GUSTAFSSON, J. P., BRÖMSSEN VON M. 2004: Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry*, ročník 19, č. 2, s. 169-180, ISSN 0883-2927

STUCHLÍKOVÁ, B. 1991: Dúbrava – Močidlo, hydrogeologický prieskum. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava, arch. č. 77228, 10 s.

STOLEČŇAN, J. 1984: Dúbrava – odkalisko. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava, arch. č. 58457

SVRBICKÝ, V., SLOVÍKOVÁ, E. 2009: Voda na Liptove. In: *J. Buchlovičová (Ed.): Modernizácia a optimalizácia úpravní vôd v SR*, Stará Lesná 02/2009, Vyd. Hydrotechnológia Bratislava s.r.o., 2009, s. 83-86, ISBN 978-80-969974-1-1

ŠOTTNÍK, P., JURKOVIČ, Ľ., LALINSKÁ, B. 2008: Kontaminácia riečnych sedimentov a pôd na lokalitách Dúbrava a Poproč. In: *Ľ. Jurkovič, O. Ďurža, I. Slaninka (Eds.): GEOCHÉMIA 2008*, Bratislava, 12/2008, Vyd. ŠGÚDŠ Bratislava, s. 147-149, ISBN 978-80-89343-19-5

ŠUBA, J., BUJALKA, P., CIBUĽKA, Ľ., FRANKOVIČ, J., HANZEL, V., KULLMAN, E., PORUBSKÝ, A., POPSÍŠIL, P., ŠKVARKA, L., ŠUBOVÁ, A., TKÁČIK, P., ZAKOVIČ, M. 1984: *Hydrogeologická rajonizácia Slovenska*. Vyd. Bratislava, SHMÚ 1984. s. 310.

TRTÍKOVÁ, S. 1999: *Okre železa – produkty zvetrávacieho procesu na Fe a Sb-Au-As ložiskách Malých Karpát*. Dizertačná práca, Prírodovedecká fakulta UK v Bratislave, s. 102

TRTÍKOVÁ, S., CHOVAN, M., KUŠNIEROVÁ, M. 1997: Oxidation of pyrite and arsenopyrite in the mining wastes (Pezinok-Malé Karpaty Mts.). *Folia Fac. Sci. nat. Univ. Mas. Brun. Geologia*, ročník 39, s. 159-167

TUŽINSKÝ, A. 1972: Liptovská kotlina – hydrogeologický prieskum. Vyhľadávací hydrogeologický prieskum. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava

VRANA, K., RAPANT, S., DOVINA, V. 1984: K charakteristike vplyvu banských vôd kryštalinika Nízkych Tatier na kvalitu podzemných vôd. In: *Puklinové a krasové vody a problémy ich ochrany. Zborník referátov 8. celoštátnej hydrogeologickej konferencie*, GÚDŠ Bratislava

VRANA, K., VOJTAŠKO, I., ŽÁK. D., PIOVARČI, M., KÚŠIKOVÁ, PUCHNEROVÁ, M., LANC, J., NAŠTICKÝ, J. 2005: Systém zisťovania a monitorovania škôd na životnom prostredí vznikajúcich banskou činnosťou. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava, arch. č. 86550, 620 s.

WILSON, N.J., CRAW, D., HUNTER, K. 2004: Contributions of discharges from a historic antimony mine to metalloid content of rives water. Marlborough, New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, ročník 84, č. 3, s. 127-139, ISSN 0375-6742

ZHANG, G., LIU, C., LIU, H., HU, J., HAN, G. 2006: Arsenic and antimony contamination in the vicinity od Yata gold mine, Guizhou, China. *Chinese Journal of Geochemistry,*ročník 25, č. 1, s. 35-36, ISSN 1993-0364

ŽENIŠOVÁ, Z., FĽAKOVÁ, R., JAŠOVÁ, I., CICMANOVÁ, S. 2009a: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *Podzemná voda*, ročník 15, č. 1, s. 100-117, ISSN 1135-1052

ŽENIŠOVÁ, Z., FĽAKOVÁ, R., JAŠOVÁ, I., KRČMÁŘ, D. 2009b: Znečistenie podzemných vôd na lokalite Dúbrava zo starých banských záťaží. In: *R. Fľaková, Z. Ženišová, I. Jašová, A. Ďuričková (Eds.): Hydrogeochémia ´09*, Bratislava 06/2009, Vyd. SAH Bratislava, 2009, s. 66-68, ISBN 978-80-969342-5-6

SUMMARY

The abandoned Sb deposit Dúbrava belongs to the localities with the highest antimony contamination in Slovakia (Tab. 1, Tab. 2, Tab. 3, Fig. 1). The most substantial source of this pollution is the outflow from mine adits. The highest concentration of antimony (9 300 $\mu g \cdot L^{-1}$) was detected in the mining water from the Samuel adit, Dúbrava deposit (Ženišová et al., 2009b) which corresponds to the highest antimony contents presented in the literature. Moreover, the mining water from the Martin adit is enriched in Sb with the minimal value of (830 $\mu g \cdot L^{-1}$). In addition, tailings, disposal sites and other dumps in the vicinity of abandoned ore mill represent the second source of antimony.

The high natural antimony and arsenic concentrations in the rock is considered to be the most significant source of these elements in the water of Slovakia. The exploitation, enhancement and former mining activities such as tailings and outflows are increasing the arsenic and antimony concentration in the soils, stream sediments and water at some localities.

The TDS of surface water in Paludžanka brook is increasing progressively in flow direction with the value of 36.58 or 46.56 $mg \cdot L^{-1}$ (uppermost profile), 53.81 or 71.04 $mg \cdot L^{-1}$ (tailing profile) and 73.6 or 103.04 $mg \cdot L^{-1}$ (Lazisko profile). The lowest antimony concentration (8 $\mu g \cdot L^{-1}$) in the studied surface water is above the ore mill Rudné Bane. On the other hand, the concentration of antimony is increasing up to 79 $\mu g \cdot L^{-1}$ or 121 $\mu g \cdot L^{-1}$ (tailing profile) depending on season and flow (Tab. 3).

The water contamination is clearly related to the soil and stream contamination. The geochemical studies confirm that antimony is more easily releasing to the fluid phase and has a higher mobility in comparison to arsenic (Ashley et al., 2003; Hiller et al., 2009) therefore is more dangerous. The most of antimony in soils and sediments is fixed to water-soluble fraction, where the concentrations could reach a high value.

The stream sediments and soils on the Dúbrava locality (Šottník et al., 2008) are affected by abandoned adits and tailings as the main contamination sources. The main contaminants are arsenic and antimony as well as lead, zinc and

copper. The soil samples of A horizont contain up to 9 616 $mg \cdot kg^{-1}$ of antimony and up to 844 $mg \cdot kg^{-1}$ of arsenic (Paludžanka alluvium profile 3).

From the partial pe-pH stability diagram of arsenic dissolved species (Fig. 2) is clearly evident that from the medium to high pe values is arsenic stable as As(V), where the $H_2AsO_4^-$ is dominant in low pH (< 6.9), while $HAsO_4^{-2}$ predominates in higher pH values. Moreover As(III) is dominant in low pe values and $H_3AsO_3^0$ prevail in pH < 9.2 (Appelo, Postma, 2005). The hydrolytic form of $Sb(OH)_6^-$ is dominant in oxidation conditions and in broad range of pH and Eh values (Fig. 3). Trivalent Sb is stable in moderate reduction conditions, whereas $Sb(OH)_2^+$ prevails in low pH, $Sb(OH)_3^0$ in pH from 2 to 12 and $Sb(OH)_4^-$ in pH > 12 (Krupka, Serne, 2002).

The probability of As(V) and Sb(V) occurrence was confirmed by speciation modelling in PHREEQC-2 Interactive (Parkhurst, Appelo, 1999) using the renew database with As minerals (Sracek et al., 2004), (Tab. 6, Tab. 7).

Similar examples of water contamination were documented also in Poproč, Čučma, Zlatá Idka, Medzibrod, Pernek – Križnica and Pezinok – Kolársky vrch areas (Fľaková et al., 2005; Ženišová et al., 2009a). In comparison to other deposits, the highest amounts of antimony were detected in mining water (Dúbrava) and the highest contamination of surface water was observed below the Lazisko village in Dúbrava area as well.

According to monitoring of drinking water quality in Slovakia, Sb and As were frequently exceeding the limit values from the whole inorganic parameters in 2005. Analogous situation was observed in 2006 (Author's team, 2006, 2007). From this point of view, the drinking water sources Močidlo and Brdárka in Dúbrava were excluded from operation.