

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta

Katedra fyzickej geografie a geoinformatiky

**Antimón – kritický prvok pre EÚ, alebo nebezpečný
kontaminant?**

doc. RNDr. Peter Šottník, PhD.

*Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie,
Prírodovedecká fakulta UK v Bratislave*

TEXT K PREDNÁŠKE

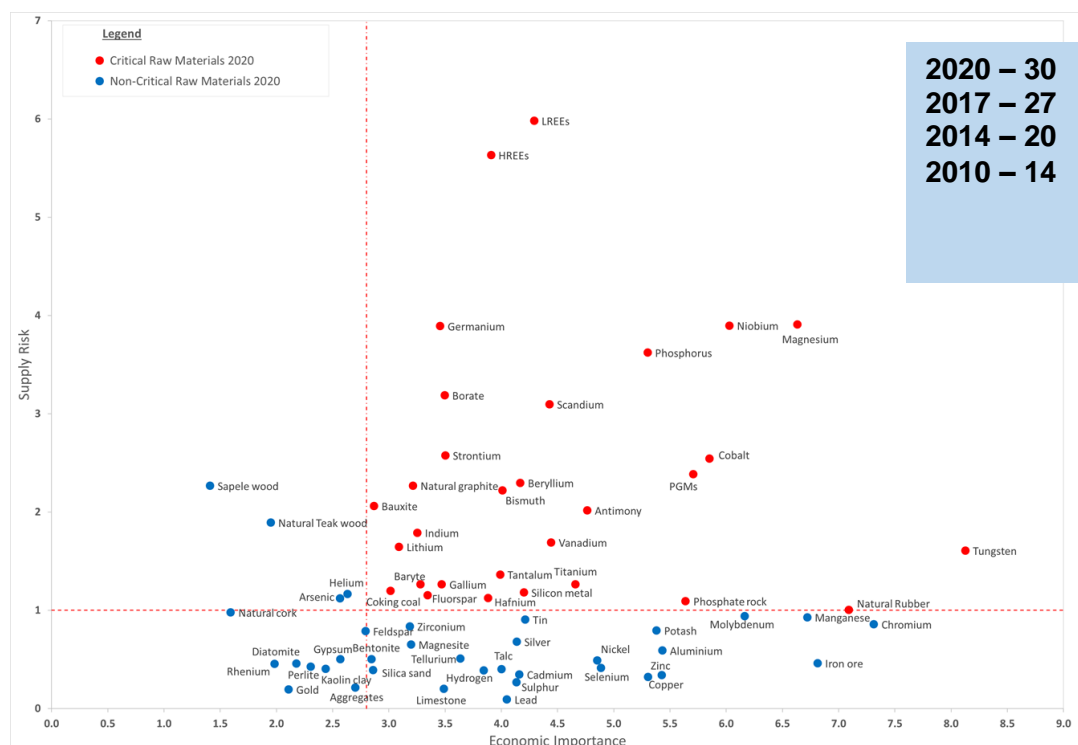
2022

Realizované v rámci projektu KEGA 065UK-4/2021

Kritické suroviny pre EÚ

Kritickými surovinami sa nazývajú tie suroviny, ktoré majú pre krajiny Európskej únie veľký strategický a ekonomický význam a zároveň sú spojené s vysokým rizikom ohrozenia ich dodávok. Tieto suroviny sa nenazývajú kritickými kvôli ich nedostatočným zásobám ale kvôli ich významnej úlohe v dôležitých ekonomických odvetviach (spotrebná elektronika, technológie na ochranu životného prostredia, automobilový a letecký priemysel, zdravotníctvo a iné); kvôli riziku ich dodávok a vysokej závislosti na dovoze často z krajín mimo EÚ a taktiež kvôli nedostatku (alebo úplnej absencii) vhodných náhrad s potrebnými kvalitatívnymi vlastnosťami (COM/2020/474 final)

Pre sledovanie a zabezpečenie spoľahlivého a nenarušeného prístupu k týmto kritickým surovinám vydala Európska komisia zoznam kritických surovín, ktorý je pravidelne (každé 3 roky) aktualizovaný (ec.europa.eu; rmis.jrc.ec.europa.eu). Posledná a najaktuálnejšia verzia tohto zoznamu bola zverejnená 3. 9. 2020 a obsahuje 30 kritických surovín (COM/2020/474 final, Obr.1).



Obr.1. Kritické prvky pre EU a ich zvyšujúci sa počet.

Antimón ako kritická surovina pre EÚ

Antimón (Sb) je mäkký striebro-šedý lesklý polokov stabilný pri izbovej teplote. Po zahriatí však reaguje so vzdušným kyslíkom za vzniku oxidu antimonitého (Sb_2O_3). Antimón má hustotu $6,697 \text{ g/cm}^3$ a relatívne nízku teplotu topenia $630 \text{ }^\circ\text{C}$. Jeho výskyt v zemskej kôre je zriedkavý, dosahuje množstvo $0,4 \text{ ppm}$ vo vrchnej kôre (Latunussa et al., 2020; Rudnick a Gao, 2003)

Antimón sa vyskytuje vo viac ako 100 rôznych minerálnych fázach, často v asociácii s prvkami ako ortuť, striebro a zlato. Základným rudným minerálom antimónu je antimonit (Sb_2S_3) (COM/2020/474 final).

Na zozname kritických surovín pre EÚ sa antimón drží od jeho prvého zverejnenia v roku 2011 (aktualizovaný v 2014, 2017 a 2020) (Latunussa et al., 2020).

Antimón je prirodzene sa vyskytujúci chalkofilný prvok, geochemicky veľmi príbuzný s arzénom a bizmutom. Najbežnejším oxidačným stavom v zlúčeninách v prírodnom prostredí je +5, +3 a -3 (vystupuje najmä ako Sb^{3+} , zriedkavejšie Sb^{5+}). Sb vystupuje najmä v sulfidoch - primárny minerál antimonit (Sb_2S_3), spolu s ďalšími sulfosolami antimónu (bournonit, boulangerit, zinkerit, pyrargyrit, tetraedrit, jamensonit). Na území SR sa nachádza 9 ložísk rúd antimónu (Spišsko-gemerské Rudohorie, Malé Karpaty, Nízke Tatry), ktoré do ukončenia ťažby (r. 1992) patrili k významným zdrojom Sb v Európe.

V roku 2011 boli svetové zásoby antimónu odhadnuté na 5 miliónov ton (BIO by Deloitte, 2015). Najväčšie identifikované svetové zásoby sa nachádzajú v Austrálii, Bolívii, Číne, Mexiku, Rusku, Južnej Afrike a Tadžikistane (USGS, 2021). V Európe je známych 6 krajín so zásobami antimónu – Francúzsko, Nemecko, Švédsko, Fínsko, Slovensko a Grécko. Väčšina odhadov zdrojov v Európe je založená na historických údajoch a v súčasnej dobe nemajú ekonomický význam (Latunussa et al., 2020; Minerals4EU, 2021).

Spotreba a použitie antimónu v EÚ

V období 2012 – 2016 bolo v rámci krajín EÚ spotrebovaných približne 649 ton antimónových rúd a koncentrátov ročne na výrobu spomaľovačov horenia (43 %), olovo-kyselinových batérií (32 %), olovených zliatin (14 %), výrobu plastov (Sb ako katalyzátor a stabilizátor) (6 %) a výrobu skla a keramiky (5 %) (Eurostat, 2019). Všetok spotrebovaný antimón za toto obdobie pochádzal z dovozu, najmä z Turecka (62 %), Bolívie (20 %) a Guatemaly (7 %) (Latunussa et al., 2020).

Približne 43 % antimónu (vo forme oxidu antimonitého – Sb_2O_3) sa v krajinách EÚ spotrebuje na výrobu spomaľovačov horenia v kombinácii s halogénovanými (brómovanými a chlórovanými) chemickými zlúčeninami. Halogénované antimónové zlúčeniny fungujú ako účinné činidlá zabraňujúce vznieteniu a pyrolýze tuhých látok, kvapalín a plynov. Taktiež podporujú vytvorenie povrchovej vrstvy bohatej na uhlík, ktorá znižuje dostupnosť kyslíka a tvorbu prchavých plynov (Schwarz-Schampera, 2014). Spomaľovače horenia na báze antimónu sa používajú pri výrobe plastov, izolačných vrstiev elektrických vodičov, čalúneného nábytku, autosedačiek, tkanín a domácich spotrebičov (International Antimony Association, 2014).

Ďalším dôležitým priemyselným odvetvím spotrebúvajúcim 32 % antimónu je výroba tvrdých zliatin olova používaných najmä pri výrobe olovených batérií. Pridanie 1 – 15 % antimónu do olovených zliatin zlepšuje ich pevnosť v ťahu a tým zlepšuje charakteristiky nabíjania batérií s použitím takýchto zliatin. Antimón-olovené zliatiny s obsahom 1 – 3 % Sb sa ľahko odlievajú do rôznych tvarov a používajú sa tak

na výrobu mriežok, pásov a koncoviek v olovených batériách (Grund et al., 2006; Schwarz-Schampera, 2014; Tercero Espinoza et al., 2018).

Približne 14 % antimónu sa v EÚ spotrebúva na výrobu ostatných olovených zliatin. Príkladom ich použitia je výroba nízko záťažových ložísk používaných v automobilovom priemysle a výroba tlačových matric. Antimón sa do týchto zliatin pridáva kvôli zníženiu teploty tavenia, zvýšeniu tvrdosti a zníženiu miery zmršťovania pri nízkych teplotách. Ďalej sa takéto zliatiny používajú na výrobu rôznych predmetov a doplnkov do domácností (vázy, čajníky, svietniky, stojany, atď.), pri ktorých sa vďaka antimónu dá leštením dosiahnuť vysoký lesk. Zliatina cínu, olova a antimónu sa vo veľkej miere používajú pri spájkovaní pri výrobe elektroniky (Grund et al., 2006; Schwarz-Schampera, 2014; Tercero Espinoza et al., 2018).

Asi 6 % Sb vo forme oxidu antimonitého (Sb_2O_3) sa spotrebuje pri výrobe polyetylén tereftalátu (PET) ako katalyzátor. PET sa používa najmä na výrobu fliaš na balenú vodu a potravinových obalov. Oxid antimonitý sa taktiež používa ako tepelný stabilizátor pri výrobe polyvinyl chloridu (PVC) (Schwarz-Schampera, 2014).

Antimón vo forme hexahydroxiantimonitanu sodného $[NaSb(OH)_6]$ sa používa pri výrobe vysokokvalitného číreho skla. Na tento účel sa v EÚ spotrebuje cca 5 % Sb. Zlúčeniny antimónu sa pri výrobe skla používajú ako odplyňovací prostriedok, ktorého úlohou je počas chladenia odstrániť bublinky plynu uviaznuté v skle. Taktiež slúžia na odstránenie znečisťujúcich prímiesí (napr. železo), ktoré spôsobujú neželané zafarbenie skla (Schwarz-Schampera, 2014).

Antimón v životnom prostredí

Antimón sa do životného prostredia dostáva z prírodných a antropogénnych zdrojov. Prírodné zdroje zahŕňujú vstupy zo zvetrávania geologického materiálu. Medzi najdôležitejšie antropogénne zdroje patrí banská a upravárenská činnosť, produkcia odpadov a skládkovanie, exhaláty so spaľovania fosílnych palív a poľnohospodárske vstupy (Fergusson, 1990). Vyššie koncentrácie Sb v prírodnom prostredí zväčša súvisia so sulfidickým zrudením, kde Sb môže vystupovať vo forme vlastných minerálov alebo ako prímies v galenite, sfalerite a pyrite. (Reimann a de Caritat, 1998). Antimón môže byť sorbovaný ílovými minerálmi, aktívnymi formami oxidov a hydroxidov Fe a Al a organickou hmotou. V prírodných vodách sa vyskytuje najmä vo forme Sb^{5+} (menej ako Sb^{3+}) (Fergusson, 1990), vytvára komplexy s OH^- , CO_3^{2-} a $C_2O_4^{2-}$ (Rapant et al., 1996). Rozpustné ióny Sb majú tendenciu dobrej mobility vo vode, kým menej rozpustné formy sú adsorbované na ílovité a pôdne častice.

Antimón je neesenciálnym prvkom pre rastliny a pre živočíchy (WHO, 2003). Napriek značnej toxicite je výskyt priemyselných otráv zriedkavý. Akútne (krátkodobé) expozície inhalovaním sa prejavujú u ľudí

najmä poškodením kože a očí (poškodenie očných spojiviek), zatiaľ čo orálna expozícia vyvoláva gastrointestinálne efekty (ATSDR, 1992).

Akútne antimónové otravy sa môžu prejavíť zvracaním, hnačkami a zriedka končia smrťou, sú však veľmi zriedkavým javom (WHO, 2003). Chronická expozícia antimónom sa prejavuje najmä respiračnými problémami (zápal pľúc, chronické bronchitídy), kardiovaskulárnymi problémami (zvýšený krvný tlak, zmenené EKG hodnoty, poškodenie srdcového svalu) a gastrointestinálnymi poruchami (poruchy tráviaceho traktu). Pri štúdiách na zvieratách (potkanoch) bola popísaná rakovina pľúc spôsobená inhaláciou trioxidu antimónu Sb_2O_3 (WHO, 2003).

Z hľadiska toxicity antimónu je veľmi dôležitá skutočnosť, že expozícia antimónom je v praxi často kombinovaná s expozíciou As, Pb, Si a podobne. Najmä toxikologická podobnosť Sb a As je vážnym problémom (Bencko et al., 1995). Experimentálne údaje o karcinogenite Sb sú obmedzené, nakoľko v priebehu expozície je väčšina subjektov vystavená aj iným karcinogénnym zlúčeninám. Informácie o mutagénnom a teratogénnom účinku Sb zlúčenín sú aj v súčasnej literatúre zatiaľ ojedinelé. Počet zdrojových štúdií ekotoxicity Sb je nízky a ich dĺžka negarantuje platnosť údajov podľa súčasných výskumných štandardov.

Modelová lokalita Dúbrava

V rámci viacerých APVV projektov boli na Slovensku monitorované a študované viaceré lokality po ťažbe Sb. V rámci tohto textu uvádzame niektoré výsledky z modelovej lokality Dúbrava (Tab.1.). Najvyššie koncentrácie rozpusteného Sb niekoľkonásobne prekračujúce stanovený limit boli namerané v banských vodách vytekajúcich zo štôlní Hlavný dopravný prekop-HDP, Samuel, Svätopluk a ďalej vo vzorkách, ktoré predstavujú zmiešané banské vody zo štôlní Ignác, Martin a Flotačná. Najvyššie koncentrácie Sb boli namerané vo vzorkách banských vôd zo štôlne Samuel. Kvôli veľmi nízkemu prietoku túto štôľňu nepovažujeme za najvýznamnejší zdroj kontaminácie antimónom na lokalite Dúbrava. Za jeden z najdôležitejších zdrojov kontaminácie antimónom na tejto lokalite môžeme pokladať štôľňu Svätopluk, s prietokom banskej vody 15,8 – 31,55 l/s.

Tab.1. Obsahy vybraných prvkov v banských vodách na lokalitách Dúbrava, Medzibrod a Čučma.

Vzorka	Fe	SO ₄ ²⁻	Cu	Pb	Zn	As	Sb	Q
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	l/s
Štôľňa HDP	0,028	68,4	<DL	<DL	<DL	0,006	1,976	9,077
Štôľňa Samuel	0,447	-	0,009	<DL	<DL	0,005	9,600	0,006
Štôľňa Svätopluk	0,068	18,8	<DL	<DL	0,007	0,012	1,023	30,682
Štôľňa Rakytová	0,06	47,7	<DL	<DL	<DL	0,006	0,458	29,287
Štôľne Martin, Ignác, Flotačná	0,024	-	<DL	<DL	<DL	0,006	0,950	-
	0,078	-	<DL	<DL	<DL	0,005	1,183	-
	0,077	-	<DL	0,01	<DL	0,011	0,850	22,259
	0,017	-	<DL	<DL	<DL	0,020	0,745	-
Okrové jazierko	0,126	110,1	<DL	<DL	<DL	0,002	0,554	0,294
Štôľňa Murgaš - Medzibrod	1,25	88,2	<DL	<DL	<DL	0,213	0,523	1,051
Štôľňa Gabriela - Čučma	0,092	-	0,022	<DL	0,437	0,235	0,168	0,757
Pod haldou - Čučma	0,108	51,7	<DL	<DL	<DL	0,270	0,760	1,194

Vzorky okrov, ktoré vznikajú v Dúbrave pod odkaliskom, predstavujú jednu z hlavných ciest ako sa môže antimón v pevnej fáze transportovať a následne akumulovať v riečnych sedimentoch.

Vzorky DU-Oker a DU-OkerB boli odobraté z Okrového jazierka tvoriaceho sa z priesakovej vody pod Starým odkaliskom na lokalite Dúbrava (Obr.2.). Vzorka DU-OkerB bola odobratá bližšie k hrádzi odkaliska a teda aj bližšie k miestu, na ktorom vychádza priesaková voda spod hrádzky odkaliska. Vzorky POD-SVK-1, POD-SVK-2 a POD-SVK-3 boli odobraté v mieste akumulácie flotačného kalu (za hlavnou cestou medzi obcami Svätý Kríž a Galovany), ktorý sa rozliaval po povodí toku Paludžanka po pretrhnutí hrádzky Odkaliska č. 2, ku ktorému došlo v novembri 2019.

Na základe údajov z Tab.2. **Chyba! Nenašiel sa žiaden zdroj odkazov.** môžeme konštatovať, že študované okrové zrazeniny sú veľmi dobrým adsorbentom potenciálne toxických prvkov As a Sb, pretože obsahujú veľmi vysoké koncentrácie týchto polokovov. Aj keď boli vzorky DU-Oker z júna 2020 a DU-OkerB odobraté v tom istom čase z rovnakého miesta výskytu okrových zrazenín (niekoľko metrov od seba), koncentrácia Sb v týchto vzorkách je značne odlišná.



Obr.2. Okrové zrazeniny vznikajúce pod starým odkaliskom v Dúbrave.

Tab.2. Zloženie okrových zrazenín z lokality Dúbrava.

Vzorka	Vzorkovacie obdobie	Fe	Mn	Al	As	Sb
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
DU-Oker	Okt. 2018	308 013	15 823	537	7 399	1 925
	Máj 2019	357 094	3 280	1 086	10 305	1 254
	Aug. 2019	370 436	1 666	578	7 313	249
	Jún 2020	381 787	10 373	739	10 103	3 093
DU-OkerB	Jún 2020	325 456	2 115	709	10 558	655
POD-SVK-1	Jún 2020	243 324	4 266	2 010	29 188	1 596
POD-SVK-2	Jún 2020	130 457	12 576	4 914	9 893	697
POD-SVK-3	Jún 2020	251 276	13 879	1 543	14 812	839

Kontaminácia rastlín, húb a rýb na lokalitách po ťažbe Sb.

Na študovaných plochách rastú aj druhy, ktoré sa využívajú v tradičnej ľudovej medicíne, preto sme vybrali druhy, ktoré už boli skúmané aj z iných kontaminovaných území pre porovnanie a zhodnotenie miery kumulácie arzénu a antimónu.

V štúdií od Antosiewicz a kol. (2008) v oblasti Rychlebské hory (Poľsko) sa zamerali na množstvo arzénu a možnosti fyto-remediácie. Napríklad druh jahoda lesná (*Fragaria vesca*), ktorý sa využíva do čajových zmesí mal koncentráciu v rozmedzí od 5,00 do 45,00 mg.kg⁻¹ v nadzemnej časti. Na nami študovanej ploche MDZ sme namerali v nadzemnej časti koncentráciu As 47,80 mg.kg⁻¹.

Ďalším často sa vyskytujúcim liečivým druhom je kyslička obyčajná (*Oxalis acetosella*), ktorá dosahuje v rámci publikovaných údajov koncentráciu 14,00 – 34,00 mg.kg⁻¹ (Antosiewicz et al., 2008). V obdobných vzorkách z lokality MDZ, bola nameraná koncentrácia v nadzemnej časti 40,00 mg.kg⁻¹, v prípade vzorky z lokality DU bola hodnota výrazne nižšia a to 16,6 mg.kg⁻¹.

Baroni a kol. (2004) sa vo svojej štúdií zamerali na porovnanie literárnych údajov a korelácií obsahu arzénu v pôde a rastlinách v oblasti južného Toskánska (Taliansko). Najvyššiu koncentráciu As zaznamenali v mäte vodnej (*Mentha aquatica*) a to až 216,35 mg.kg⁻¹. Veľmi podobnú hodnotu sme zmerali na blízko príbuznom druhu mäta dlholistá (*Mentha longifolia*) na lokalite CU - 202,30 mg/kg. Predbežné údaje biogeochemického prieskumu týkajúceho sa prenosu antimónu z pôdy do rastlín v opustenej oblasti ťažby Sb zo severného Toskánska (Taliansko) sú prezentované v štúdií Baroni a kol. (2000). Jedným z druhov, u ktorých zaznamenali vysokú kumuláciu Sb je najznámejšia liečivá rastlina skorocel kopijovitý (*Plantago lanceolata*), v nadzemnej časti sa vyskytovalo 28,45 až 569,64 mg.kg⁻¹ Sb. Z lokality CU sme zanalyzovali dva druhy skorocelov. Skorocel kopijovitý mal pomerne nízku koncentráciu Sb (23,90 mg/kg), ale naopak skorocel väčší (*Plantago major*) obsahoval až 228,08 mg.kg⁻¹ antimónu. Na základe týchto predbežných výsledkov neodporúčame zber predmetných liečivých druhov rastlín, pretože môžu predstavovať riziko intoxikácie organizmu.

Huby: V predchádzajúcich rokoch boli spomedzi sledovaných druhov húb najvyššie hodnoty obsahu antimónu v plodniciach zistené u troch druhov masliakov: masliaka smrekovcového (*Suillus grevillei*), masliaka obyčajného (*Suillus luteus*) a masliaka zrnitého (*Suillus granulatus*). Preto v roku 2020 bol zber cielený na získanie ďalších plodníc masliakov spolu so vzorkami pôdy. Zároveň boli zbierané aj masliaky na nekontaminovaných územiach Slovenska, za účelom získania porovnávacích vzoriek pre stanovenie obsahu antimónu v nezaťažených oblastiach. Ďalšie vzorky (24) z územia Slovenska boli získané z mykologických zbierok SNM PM. Tab 1. uvádza porovnanie obsahu As a Sb vo plodniciach masliakov zo sledovaných území a z území nezaťažených kontamináciou. Zatiaľ čo obsah arzénu nevykazuje výrazné odchýlky medzi kontaminovanými a nekontaminovanými lokalitami obsah antimónu v plodniciach rastúcich na odkaliskách je rádovo vyšší.

Ryby: Zo svaloviny ulovených vzoriek sa pomocou metódy atómovej absorpčnej spektrometrie AAS zisťovala prítomnosť potenciálne toxických prvkov, ktorá sa porovnávala s obsahmi kovov zistených v referenčných vzorkách.

Pstruh ako vrcholový predátor vykazoval vyššie koncentrácie sledovaných potenciálne toxických prvkov, nižší obsah bol zaznamenaný len u zinku. Najvyššie prípustné množstvo v mg.kg⁻¹ v rybách ako potravinách podľa výnosu MP SR z 13. 2. 2003 č.: 414/2003-100 prekračuje u pstruha koncentrácia olova (Pb) u hlaváča je zvýšená koncentrácia zaznamenaná len na toku Paludžanka (pod Ďobákom), kde zistené koncentrácie u oboch druhov korelujú. Ďalším prvkom, u ktorého koncentrácia v svalovine prekračuje normu, je antimón (Sb). U pstruha potočného bola na lokalite Paludžanka (pod odkaliskom) zaznamenaná tiež zvýšená koncentrácia arzénu (As). Z predbežných výsledkov vyplýva, že v krátkom období medzi haváriou odkaliska a odberom vzoriek nedošlo k výraznému zvýšeniu koncentrácie sledovaných potenciálne toxických prvkov v svalovine rýb.

Sekundárne zdroje kritických surovín v EÚ

Za sekundárne zdroje surovín sa dajú považovať odpady rôzneho pôvodu. Môže sa jednať o odpady pochádzajúce z ťažby primárnych nerastných surovín vo forme hlušiny alebo časti vyťaženeho materiálu bez obsahu primárnej cieľovej zložky; alebo o odpady pochádzajúce zo spracovania primárnych nerastných surovín. Za sekundárne zdroje surovín sa ďalej dajú pokladať aj odpady pochádzajúce z priemyselnej výroby, prípadne zložky triedeného odpadu.

Z údajov zverejnených v dokumente JRC (spoločné výskumné centrum EÚ) „Zhodnocovanie kritických a iných surovín z banského odpadu a skládok“ od autorov Blengini et al., 2019 vyplýva, že zhodnocovanie kritických a iných surovín zo skládok a z ťažobného odpadu nie je momentálne v EÚ veľmi rozšíreným postupom. Autori však uvádzajú niekoľko príkladov demonštrujúcich potenciál a dostupnosť technológií na využitie týchto materiálov. Zhodnocovanie ťažobných a priemyselných odpadov môže byť komplikované, avšak má mimoriadne vysoký potenciál prispieť k udržateľnému a bezpečnému zásobovaniu kritickými (a inými) surovinami (Blengini et al., 2019).

Sekundárne zdroje Sb – ťažobné odpady

Výpočet zásob Sb v odkaliskách na lokalite Dúbrava bol vykonaný pre Staré odkalisko a Odkalisko č. 2, pretože disponujeme údajmi koncentrácie Sb v odkaliskovom kale len z týchto odkalísk. Keďže v každom odkalisku máme údaje iba z jedného vrtu, rozhodli sme sa nerozdeľovať odkaliská do viacerých blokov (či už hĺbkových alebo plošných). Pre výpočet sme použili celkové priemerné koncentrácie Sb v rámci jednotlivých vrtov.

Plocha Starého odkaliska bola stanovená na 10 599,527 m² a jeho objem na 137 793,851 m³. Ak počítame s objemovou hustotou kalu 2 t/m³, potom je množstvo uloženého kalu v Starom odkalisku rovné hodnote 275 587,702 t. Celkové množstvo Sb v Starom odkalisku sme vypočítali na 604,020 t.

Odkaliska č. 2 sa rozprestiera na ploche 37 227,591 m² a jeho objem sme vypočítali na 688 710,434 m³. Pri objemovej hustote kalu na úrovni 2 t/m³, je v Odkalisku č. 2 uložených 1 377 420 867 t flotačných kalov. Celkové množstvo Sb v Odkalisku č. 2 sme vypočítali na 1 520,356 t. V novembri 2019 došlo k havárii na Odkalisku č. 2 (Obr.3.) pri ktorej došlo k uvoľneniu značného množstva flotačných kalov (odhadom až do 10 000 m³ – podľa www.envigeo.eu), ktoré boli po rekultivácii havárie vrátené späť do odkaliska (marec 2021).



Havária odkaliska Dúbrava, letecký snímok z výšky 100 m.

Obr.3. Havária odkaliska Dúbrava (www.envigeo.eu).

Vo vyseparovanej ťažkej frakcii (Obr.4.) z odkaliskových kalov z Dúbravy z Odkaliska č. 2 boli stanovené nasledujúce rudné mineráli: pyrit (15,15 %), antimónit (3,20 %), zinkenit (0,87 %), arzenopyrit (0,19 %). Pri potenciálnom opätovnom spracovaní flotačného kalu metódou gravitačnej separácie treba prihliadať na výsledky stanovenia zrnitosťného zloženia flotačných kalov, pretože asi 40 % z celkového množstva flotačných kalov z lokality Dúbrava tvorí frakcia $<63 \mu\text{m}$. Častice tejto frakcie sú pravdepodobne príliš jemné na to, aby ich bolo možné zachytiť použitím gravitačnej separácie.



Obr.4. Ťažká frakcia z odkaliskového kalu Odkaliska č. 2 v Dúbrave.

Záver

- opustené Sb ložiská na Slovensku predstavujú významný zdroj kontaminácie pre podzemné a povrchové vody, ako aj pre ostatné zložky životného prostredia
- pri hodnotení kontaminácie povrchových vôd je potrebné venovať pozornosť aj pevnej fáze obsiahnutej v banských vodách forme suspenzii, ktorá je prevažne reprezentovaná oxyhydroxidmi Fe (prípadne Mn, Al).
- opustené úložiská ťažobných odpadov môžu do budúcnosti predstavovať významný zdroj nerastných surovín a to z dôvodu zlepšenia úpravárenských technológií a v kombinácii s novými požiadavkami na surovinovom trhu (požiadavky na nové úžitkové zložky, ktoré v minulosti neboli predmetom ťažby)
- hodnotenie odkalísk ako sekundárnych zdrojov nerastných surovín je komplikované z pohľadu výraznej nehomogenity uloženého materiálu a preto je potrebné pri prieskume vhodne zvoliť spôsob a objem vzorkovacích prác
- so zreteľom na možné budúce využitie odkalísk ako ložísk nerastných surovín, je potrebné realizovať aj navrhované sanácie hald a odkalísk, aby v prípade ekonomickej využiteľnosti uloženého materiálu v budúcnosti, bolo možné ho znovu ťažiť bez výrazných finančných strát.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu APVV-17-0317 „Antimón - kritický prvok a nebezpečný kontaminant ovplyvňujúci biodiverzitu na lokalitách s ťažobnými odpadmi“.

Literatúra:

1. Antosiewicz, J., Ziolkowski, W., Siddhartha, K., Powolny, A., Shivendra, V.S. (2008): Role of Reactive Oxygen Intermediates in Cellular Responses to Dietary Cancer Chemopreventive Agents, *Planta Med* 2008; 74(13): 1570-1579. DOI: 10.1055/s-2008-1081307
2. ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1992): Toxicological Profile for Cobalt. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA
3. Baroni, F., Boscagli, A., Di Lellaa, L.A., Protano, G., Riccobono, F. (2004): Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy). *Journal of Geochemical Exploration* Volume 81, Issues 1–3, January 2004, Pages 1-14
4. BIO by Deloitte (2015): Study on Data for a Raw Material System Analysis: Roadmap and Test of the Fully Operational MSA for Raw Materials. Prepared for the European Commission, DG GROW
5. Bencko, V., Cikrt, M., Lener, J. (1995): Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. GRADA Publishing. Praha. 282 pp.
6. Blengini, G.A., Mathieux, F., Mancini, L., Nyberg, M., Viegas, H.M. (Editors); Salminen, J., Garbarino, E., Orveillon, G., Saveyn, H., Mateos Aquilino, V., Llorens González, T., García Polonio, F., Horckmans, L., D'Hugues, P., Balomenos, E., Dino, G., de la Feld, M., Mádaí, F., Földessy, J., Mucsi, G., Gombkötő, I., Calleja, I. (2019): Recovery of critical and other raw materials from mining waste and landfills: State of play on existing practices, EUR 29744 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, ISBN 978-92-76-08568-3, <https://doi.org/10.2760/600775>

7. COM/2020/474 final – Oznámenie Komisie Európskeho parlamentu, Rade, Európskemu hospodárskemu a sociálnemu výboru a Výboru regiónov: Odolnosť v oblasti kritických surovín: zmapovanie cesty k väčšej bezpečnosti a udržateľnosti. V Bruseli 3. 9. 2020
8. Fergusson, J. A. (1990): The heavy elements, chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press, Oxford, 614 pp.
9. Grund, S. C., Hanusch, K., Breunig, H. J., Wolf, H. U. (2006): Antimony and Antimony Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 4, 11–42. https://doi.org/10.1002/14356007.a03_055.pub2
10. International Antimony Association (2014): Antimony trioxide factsheet [online]. Dostupné na: <http://www.antimony.com/en/publications.aspx> (citované 25. 1. 2021)
11. Latunussa, C. E. L., Georgitzikis, K., Torres de Matos, C., Grohol, M., Eynard, U., Wittmer, D., Mancini, L., Unguru, M., Pavel, C., Carrara, S., Mathieux, F., Pennington, D., Blengini, G. A. (2020): Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020), Critical Raw Material Factsheets (Final), Luxembourg: Publications Office of the European Union, ISBN 978-92-76-21053-5. <https://doi.org/10.2873/92480>
12. Minerals4EU (2021). European Minerals Yearbook [online]. Dostupné na: http://minerals4eu.brgm-rec.fr/m4eu-yearbook/theme_selection.html (citované 25. 1. 2021)
13. Rapant, S., Vrana, K., Bodiš, D. (1996): Geochemický atlas Slovenska. Časť 1 – Podzemné vody. ŠGÚDŠ, Bratislava, 127 pp.
14. Reimann, C., de Caritat, P. (1998): Chemical Elements in the Environment. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 398 pp. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-72016-1>
15. Rudnick, R. L., Gao. S. (2003): 3.01 - Composition of the Continental Crust. Treatise on Geochemistry. 3, 1-64. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
16. Schwarz-Schampera, U. (2014): 4 Antimony. In: Gunn, G. (Editor), Critical Metals Handbook, John Wiley & Sons. 70-98. ISBN: 978-1-118-75521-1
17. USGS (2021): Mineral Commodity Summary. Antimony [online]. Dostupné na: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-antimony.pdf> (citované 25. 1. 2021)
18. WHO (2003): Antimony in Drinking-water. WHO/SDE/WSH/03.04/74. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 22 pp.
19. Tercero Espinoza, L., Stotz, H., Deubzer, O., Barros García, R., Rodríguez Lepe, G., Bilewska K., Osadnik, M., Mazur, J., Sundqvist Ökvist, L., Eriksson J., Hu, X. (2018): Critical Raw Materials Substitution Profiles [online]. Dostupné na: <http://screen.eu/wp-content/uploads/2018/05/SCREEN-D5.1-CRM-profiles.pdf> (citované 26. 1. 2021)
20. <https://envigeo.eu/havaria-odkaliska-dubrava/>