

KONTAMINÁCIA HALDOVÝCH POLÍ PODLIPA A REINER V ĽUBIETOVEJ ARZÉNOM A ANTIMÓNOM

Arsenic and Antimony contamination of PODLIPA and reiner dump-fields
at ĽUBIETOVÁ

Jozef Krnáč¹ – Jana Dadová² – Peter Andráš Jr.^{2,3}

¹Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica, Slovenská republika, krny13@gmail.com

²Hornicko-geologická fakulta, VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15 708 33 Ostrava-Poruba, jana.ruskova72@gmail.com, paand4@gmail.com

³Štátna ochrana prírody Slovenskej republiky, Tajovského 28B, 974 09 Banská Bystrica

Abstrakt: Predmetom štúdia bola distribúcia As a Sb na haldovom poli Podlipa a Reiner v oblasti Cu-ložiska Ľubietová (Slovensko). Distribúcia oboch ťažkých kovov je na jednotlivých lokalitách rozdielna. Obsah As a Sb závisí od mineralogických podmienok, geochemických vlastností, schopností migrácie a spôsobov ich resorpcie na povrch prirodzených sorbentov ako ílové minerály a/alebo hydrogoethit. Korelácia As a Sb s ďalšími ťažkými kovmi je na uvedených dvoch lokalitách rozdielna. Na haldovom poli Podlipa je významná korelácia As/Fe ale korelácia As/Sb nebola preukázaná. Naopak, na haldovom poli Reiner korelácia As/Sb ako aj As/Fe ($\pm$ Sb/Cd) bola preukázaná.

Kľúčové slová: haldy, arzén, antimón, distribúcia ťažkých kovov, mobilita

Abstract: Distribution of As and Sb at the dump-fields Podlipa and Reiner at abandoned Cu-deposit Ľubietová (Slovakia) was studied. The distribution of both metals differ at the individual localities. The As and Sb content depend on the mineralogical association, geochemical properties, migration ability and kinetics of their sorption on surface of the natural sorbents as clay minerals or hydrogoethite. The correlation of As and Sb with another heavy metals is at the mentioned two localities variable. At Podlipa important As/Fe correlation at but no As/Sb correlation was proved. On the other hand at Reiner dump-field As/S as well as As/Fe ($\pm$ Sb/Cd) correlations were described.

Key words: dumpf-fields, arsenic, antimony, heavy metal distribution, mobility

Úvod

Územie Ľubietovej sa rozkladá v centrálnej časti Západných Karpát. Južná časť územia leží podľa geomorfologického členenia Slovenska v oblasti Slovenského stredohoria v celku Poľana (oddiel Vysoká Poľana), západná časť v oblasti Slovenského stredohoria vo Zvolenskej kotline (v severozápadných okrajoch Bystrickej vrchoviny a Povrazníckej brázdy) a severovýchodná časť v oblasti Slovenského rudohoria vo Veporských vrchoch (Mazúr a Lukniš, 1980).

Obec Ľubietová a jej okolie patrili v minulosti medzi významné medenorudné banské regióny. Rudná medená mineralizácia v okolí obce Ľubietová je vyvinutá na troch ložiskách: Podlipa na východnom okraji obce, Svätodušná a Kolba v závere doliny Peklo, asi 5 km východne od obce, kde sa okrem medi a železa výraznejšie uplatňuje aj kobalt, striebro a nikel. Na území okolo obce Ľubietová, zahrňujúceho povodie Hutného potoka a potoka drenujúceho dolinu Peklo východne od obce, sa od skončenia ťažby na konci 19. storočia už nerealizovali žiadne banícke a len zanedbateľné prospekčné aktivity (Ilavský et al., 1994).

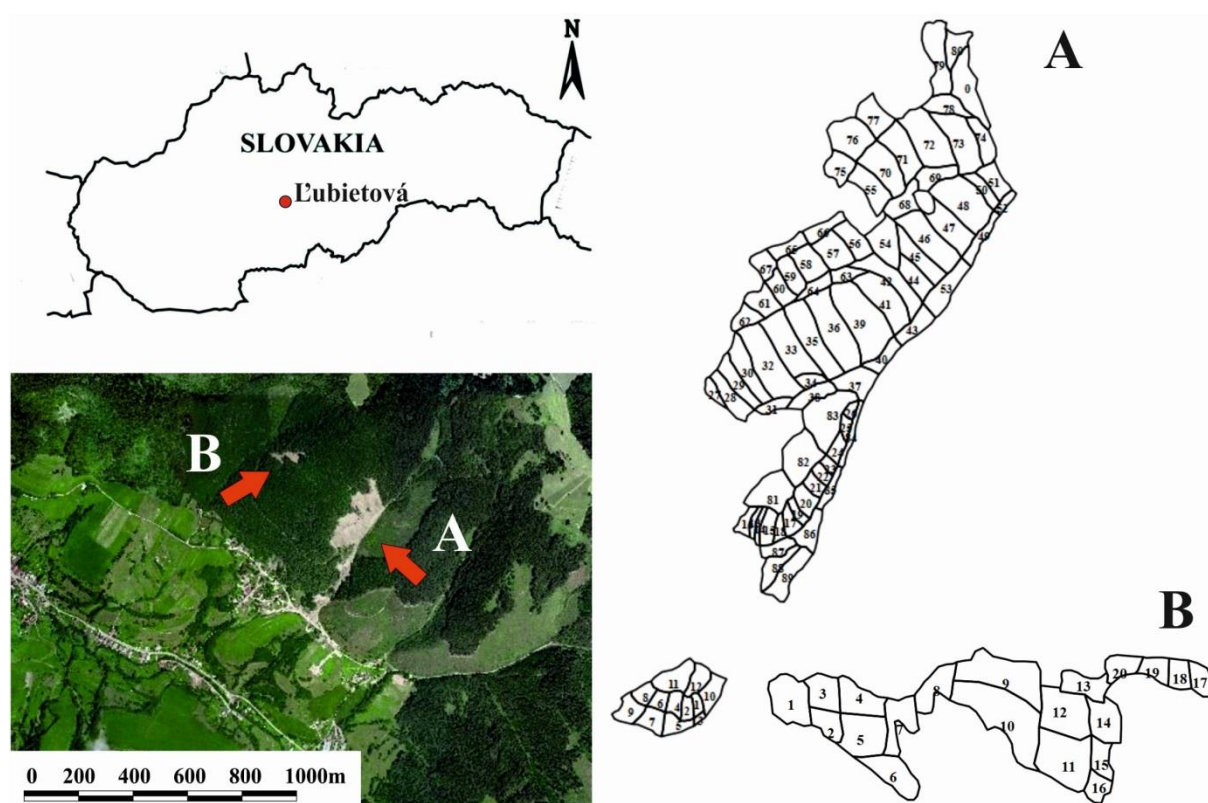
Stáročia banskej a hutníckej činnosti vytvorili z okolia Ľubietovej nevšednú montánnu krajinu. Členité, svažité a zalesnené horské prostredie dotvára množstvo pozostatkov bývalých štôlní, šacht, stúp a hút, banských ciest, vodných jarkov a menších odvalov i veľkých hald. Banská činnosť značne zmenila pôvodný výzor časti obce a jej okolia (Križáni et al., 2002).

Ťažké kovy, vynášané do povrchových recipientov podzemnými vodami, banskými vodami a priesakovými vodami z hald, majú rôznu mobilitu a na ich značnú kontamináciu poukazuje hojný výskyt sekundárnych minerálov, ktorých značná časť je metastabilná (vodorozpustná), jednak v pripovrchových častiach rudných telies a takisto v haldách odpadových produktov po ťažbe medených a kobaltovo-niklových rúd (Dirner et al., 2012). Na miestach výtokov haldových drenážnych vôd na povrch precipitujú sekundárne minerály (Križáni et al., 2002; Andráš et al., 2009, 2012). Rieuwerts et al. (1998) zdôrazňuje dôležitosť mobility kovov, aby bolo možné odhadnúť ich koncentrácie v pôdnom roztoku, v povrchových, drenážnych a podzemných vodách. Celková koncentrácia kovov závisí od obsahu kovov v roztoku, ktorý zase závisí od sorpcie na prírodné sorbenty (napr. ílové minerály, hydrogoethit, zeolity...) a uvoľňovania tohto kovu do pôdneho roztoku (Sterckeman et al., 2000). Niektoré koloidné zložky v pôdnom roztoku môžu mať v závislosti od pH kladné alebo záporné náboje, čo významným spôsobom ovplyvňuje kinetiku sorpčných procesov v pôdach, ióno-výmenné reakcie a teda aj mobilitu kovov (Čurlík et al., 2003; Andráš 2012a).

V práci sa venujeme distribúcii a mobilitě dvoch dôležitých toxických kovov As a Sb, ktoré sa na študovaných haldových poliach Podlipa a Reiner vyskytujú vzhľadom na zloženie rudných žíl v pomerne vysokých koncentráciách.

Metodika práce

Odber technogénnych sedimentov a pôdy z haldového materiálu sa uskutočnil v októbri 2010, pričom vzorky sa z jednotlivých hald odobrali v štvorcovej sieti 10 x 10 m tak, aby každá vzorka (o hmotnosti cca 1000 g) reprezentovala v bode odberu profil do hĺbky 30 cm. Odoberala sa len tá časť sedimentov, ktorej zrnitosť nepresahovala 1,5 cm, pretože táto jemnozrnná časť sedimentov predstavuje ich najreaktívnejšiu časť (väčšie úlomky hornín a balvany majú malý reakčný povrch a z hľadiska uvoľňovania ťažkých kovov do krajinných zložiek nepredstavujú výraznejšie riziko). Celkovo sa na Podlipe odobralo 683 bodových vzoriek a na lokalite Reiner 259 bodových vzoriek. Bodové vzorky sa spojili tak, aby reprezentovali jeden zo segmentov haldového poľa (v lokalite Podlipa 1 - 90 a Reiner 1 - 20; obr. 1). Následne sa tieto združené vzorky rozkvartovali a zhomogenizovali.



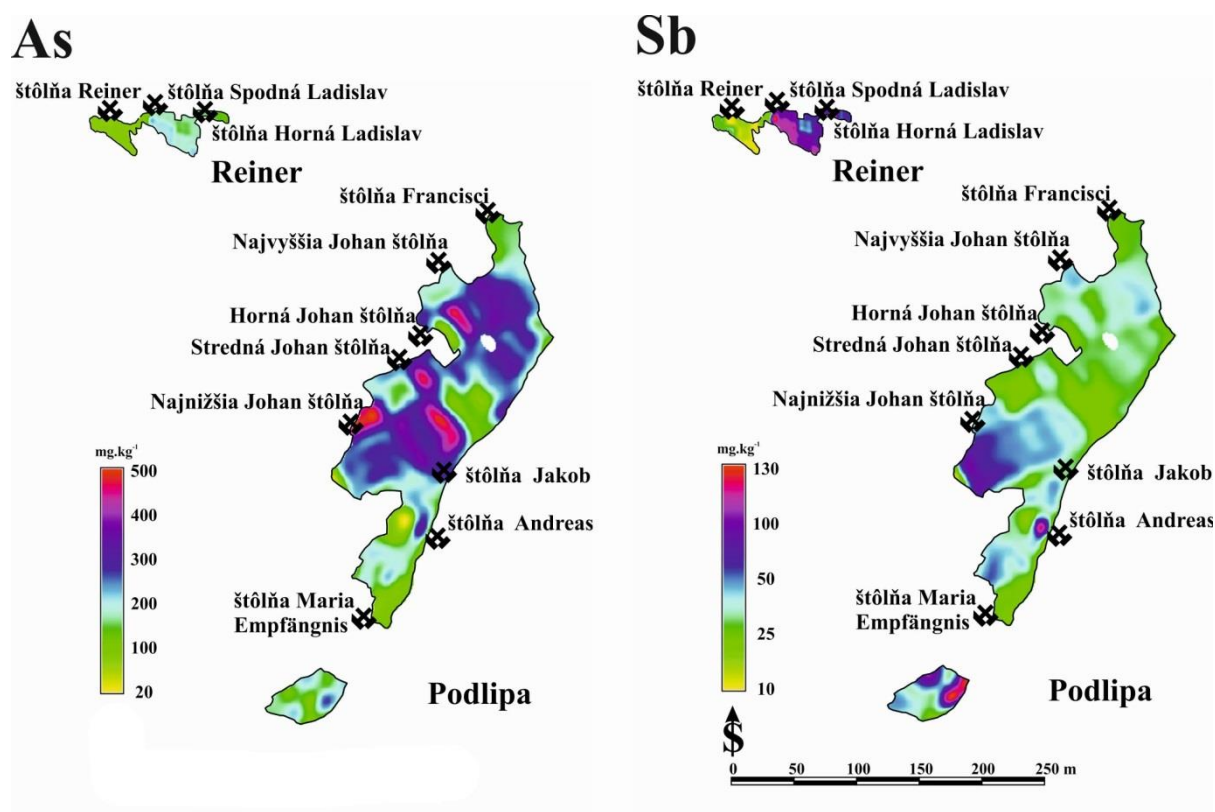
Obr. 1 Lokalizácia vzoriek technogénnych sedimentov a pôdy na haldových poliach A – Reiner, B – Podlipa.

Fig. 1 Location of samples technogenic sediments and soil in heaped fields A - Reiner, B - Podlipa

Vzorkový materiál technogénnych sedimentov a pôd (20 vzoriek z lokality Reiner a 89 vzoriek z lokality Podlipa) sa vysušil a odoslal na analytické spracovanie do laboratórií ACME Analytical Laboratories Vancouver, Kanada. 0,2 g vzorky sa roztavilo za použitia prídavku zmesi metaborátu a tetraborátu Li a následne rozpustilo v zriedenej kyseline dusičnej. As a Sb (medza stanoviteľnosti $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$), ako aj celý rad ďalších prvkov sa stanovili ICP/MS analýzou.

Výsledky a diskusia

Medzi najrizikovejšie ťažké kovy z hľadiska toxicity patria As a Sb. Ich obsahy sa na Podlipe pohybujú v rozmedzí $19 - 504 \text{ mg.kg}^{-1}$ (As) a $9,4 - 131,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Sb), pričom najvyššie hodnoty sa podobne ako pri Cu a Fe zistili v okolí štôlne Spodná Ladislav a na prilahlých svahoch (tab. 1). Najvyššie obsahy Sb potvrdili analytické výsledky na severnom okraji haldy štôlne Maria Empfängnis a o čosi nižšie v ústí štôlne Najnižšia Johan. V okolí štôlní Andreas a Mária Empfängnis boli obsahy Sb mimoriadne nízke. Podobne nízke sú aj obsahy Sb v oblasti ústia štôlne Jakob (obr. 2). Korelácia priestorovej distribúcie As/Sb sa nezistila ($r = 0,304$).



Obr. 2 Priestorová distribúcia As a Sb na haldových poliach Podlipa a Reiner.

Fig. 2 Spatial distribution of As and Sb on heaped fields Podlipa and Reiner.

Na lokalite Reiner sú obsahy As ($22 - 192 \text{ mg.kg}^{-1}$) a Sb ($6,8 - 36,4 \text{ mg.kg}^{-1}$) zvýšené vo vrchnej časti haldového poľa v oblasti vyústenia štôlny Spodná Ladislav (obr. 2; tab. 2).

Korelácia distribúcie As/Sb je na Reineri vysoká ($r = 0,949$) a pomerne významná je aj korelácia As/Fe ($r = 0,622$) a Sb/Cd ($r = 0,652$; v tomto prípade ide o koreláciu vypočítanú z mimoriadne nízkych hodnôt a preto ide o spochybniteľný údaj – vid' tab. 1, 2). Na Podlipi sa potvrdila len korelácia As/Fe ($r = 0,560$).

Tabuľka 1. Obsahy As, Sb, Cd a Fe vo vzorkách technogénnych sedimentov/pôdy na haldovom poli Podlipa
Table 1 The contents of As, Sb, Cd and Fe in samples of technogenic sediment / soil to heaped field Podlipa

Vzorka	As	Sb	Cd	Fe
	mg.kg ⁻¹		%	
1	261	121,3	<0,1	2,74
2	176	50,7	<0,1	2,27
3	121	32,6	0,1	1,96
4	68	33,0	0,1	1,53
5	81	18,1	<0,1	1,55
6	116	34,8	<0,1	2,15
7	181	36,2	<0,1	2,70
8	91	34,4	<0,1	1,91
9	133	50,2	0,1	2,19
10	181	109,8	<0,1	2,42
11	144	60,6	<0,1	2,12
12	113	42,1	<0,1	2,19
13	183	58,0	<0,1	1,49
14	185	55,5	<0,1	1,90
15	75	46,5	0,2	1,96
16	124	39,2	<0,1	1,43
17	154	30,7	<0,1	1,92
18	221	39,9	<0,1	2,28
19	172	46,9	<0,1	2,05
20	146	31,4	<0,1	2,24
21	140	44,3	0,2	2,12
22	180	48,8	<0,1	2,27
23	340	131,8	<0,1	3,48
24	247	36,4	<0,1	2,13
25	127	46,0	<0,1	1,8
26	171	49,2	<0,1	1,87
27	19	9,4	0,2	1,81
28	205	76,1	<0,1	3,10
29	234	76,0	<0,1	3,14
30	251	67,4	<0,1	3,47
31	136	38,3	<0,1	2,47
32	269	58,7	<0,1	3,04
33	265	51,5	<0,1	2,96
34	218	42,6	<0,1	2,70
35	373	44,0	<0,1	2,89
36	300	47,2	<0,1	2,34
37	284	29,8	<0,1	1,99
38	171	20,9	0,1	1,31
39	438	38,4	<0,1	2,77
40	257	25,5	<0,1	1,97
41	97	14,3	0,1	1,31
42	89	11,6	<0,1	2,15
43	102	11,9	<0,1	1,14
44	53	10,8	<0,1	2,55
45	170	19,2	<0,1	1,44

Vzorka	As	Sb	Cd	Fe
	mg.kg ⁻¹		%	
46	249	27,0	<0,1	2,41
47	314	31,6	<0,1	2,50
48	252	27,2	<0,1	2,09
49	178	21,5	0,1	1,45
50	288	28,9	<0,1	2,58
51	143	20,3	<0,1	1,48
52	104	16,5	<0,1	1,23
53	242	23,4	<0,1	2,26
54	255	26,2	<0,1	2,19
55	64	18,1	0,1	1,19
56	239	20,2	<0,1	1,62
57	446	36,4	0,1	2,08
58	143	12,4	<0,1	1,41
59	118	11,3	0,1	1,92
60	226	20,7	<0,1	2,02
61	493	43,7	<0,1	2,96
62	504	42,7	<0,1	2,91
63	325	26,5	<0,1	1,38
64	261	27,3	<0,1	1,38
65	220	19,5	0,1	2,09
66	304	25,2	0,1	2,77
67	178	15,9	<0,1	2,22
68	250	24,8	<0,1	2,41
69	340	34,9	<0,1	2,46
70	446	35,9	<0,1	3,23
71	269	23,1	<0,1	2,21
72	338	34,2	<0,1	2,23
73	300	42,5	<0,1	2,90
74	231	38,4	<0,1	2,60
75	261	31,4	0,1	2,76
76	160	29,6	0,1	2,77
77	170	44,1	<0,1	2,28
78	205	35,5	0,1	2,69
79	105	20,0	<0,1	2,29
80	121	22,1	<0,1	2,26
81	175	44,4	0,4	1,76
82	41	27,4	0,3	2,37
83	182	38,1	0,6	2,29
84	118	26,2	<0,1	1,76
85	84	17,8	<0,1	1,76
86	70	16,4	<0,1	1,56
87	70	17,8	<0,1	1,60
88	38	16,7	<0,1	1,66
89	57	14,3	<0,1	1,41

Pri zvetrávaní sa arzénové rudné minerály (v prípade Ľubietovej hlavne tetraedrit - $(\text{Cu,Fe,Ag,Zn})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ a tennantit - $\text{Cu}_{12}[\text{S}(\text{AsS}_3)_4]$) ľahko oxidujú, pričom As prechádza z formy As^{3+} na As^{5+} , tvoriac zlúčeniny kyseliny arzeničnej (Lin a Puls, 2000). Táto je rozpustná vo vode, ale len zriedka môže migrovať na väčšie vzdialenosti, pretože rýchle reaguje s kationmi ťažkých kovov a As sa viaže vo forme rozličných arzeničnanov (Gibson, 2003; Selhub et al., 2007). As nevytvára v sedimentoch a pôde samostatné kationy ale vystupuje vo forme $[\text{H}_2\text{AsO}_4]^-$ a čiastočne aj v mobilnejšej forme $[\text{H}_3\text{AsO}_3]^0$, čo potvrdzujú aj výsledky, ktoré prezentovala Franková et al. (2012). $[\text{H}_3\text{AsO}_3]^0$ forma je dominantná pri nízkych hodnotách pH a Eh (O'Neill, 1990).

Tabuľka 2. Obsahy As, Sb, Cd a Fe vo vzorkách technogénnych sedimentov/pôdy na haldovom poli Reiner.

Table 2 The contents of As, Sb, Cd and Fe in samples of technogenic sediment / soil to heaped field Reiner.

Vzorka	As	Sb	Cd	Fe	Vzorka	As	Sb	Cd	Fe
	mg.kg ⁻¹		%			mg.kg ⁻¹		%	
1	25	15,8	<0.1	2,35	11	156	32,4	<0.1	2,40
2	31	16,5	<0.1	2,58	12	120	23,5	0,1	1,98
3	22	6,9	<0.1	1,40	13	139	26,0	0,2	2,23
4	31	10,2	<0.1	2,27	14	142	30,2	<0.1	2,76
5	37	8,7	<0.1	2,05	15	150	29,3	<0.1	2,36
6	28	7,0	<0.1	1,47	16	192	36,2	0,2	3,01
7	26	6,8	<0.1	1,34	17	97	26,7	<0.1	2,14
8	53	13,3	<0.1	1,80	18	105	25,4	<0.1	2,03
9	144	32,4	<0.1	2,31	19	135	35,8	<0.1	2,18
10	184	36,4	<0.1	2,40	20	122	27,1	<0.1	2,18

As vo vode vystupuje najčastejšie vo forme $[\text{HAsO}_4]^{2-}$, zriedkavejšie aj ako $[\text{H}_2\text{AsO}_4]^-$ a $[\text{HAsO}_2]^0$ (Greenwood a Earnshaw, 1990) alebo komplexných iónov (Fergusson, 1990). V redukčných podmienkach je mobilita As daná väzbou arzeničnanov a arzenitanov na povrch minerálov, hlavne na Fe-oxyhydroxidy, avšak v sulfidických vodách a v systémoch obsahujúcich sulfidy sa veľká časť rozpusteného As vyskytuje vo forme As-S zlúčenín, ktoré potom zohrávajú významnú úlohu pri rozpúšťaní As-sulfidických minerálov v alkalickom prostredí (Wallschläger a Stadey 2004; Rusková et al., 2009; Andráš et al., 2010).

Sb sa vyskytuje vo vode ako Sb^{5+} a menej ako Sb^{3+} , prípadne vo forme komplexov s organickými kyselinami. Jeho mobilitu kontroluje tvorba chelátových komplexov (Kabata-Pendias a Pendias, 2000). Sb môže byť sorbovaný ílovými minerálmi, aktívnymi formami oxidov a hydroxidov Fe a Al a organickou hmotou.

Sb a As sú dôležitými prvkami určujúcimi zloženie minerálov tetraedrit-tennantitovej série, pričom aj malé rozdiely v pomere Sb/(Sb+As) ovplyvňujú ich charakter (Kharbush, 2007). Je všeobecne dobre známe, že obsah Sb sa v nich vyznačuje negatívnou koreláciou voči As (Johnson et al., 1986; Kharbush et al., 2007). Koncentrácie As a Sb na študovaných haldových poliach vykazujú jednak pozitívnu ale aj žiadnu vzájomnú koreláciu, čo môže byť na jednej strane dôsledkom výskytu odlišných As- a Sb-minerálov (napr. tetraedritu, tennantitu ako aj početných sekundárnych minerálov), kým na druhej strane, grafy pomeru As a Sb vs. Fe (obr. 2) odrážajú pozitívnu vzájomnú koreláciu týchto prvkov, čo naznačuje, že koncentrácia As a Sb nie je závislá len na type As-Sb prítomných minerálov, ale pravdepodobne aj na zložení Fe-minerálov, vyskytujúcich sa v sedimentoch študovaných haldových polí.

Ako upozorňuje už Dubiel et al. (2013), na rozdielnú distribúciu jednotlivých kovov a odlišné korelačné vzťahy majú pravdepodobne vplyv aj špecifické sorpčné schopnosti jednotlivých speciácií študovaných ťažkých kovov. Tak napríklad najintenzívnejšia sorpcia As na ílové minerály nastáva pri pH 4, pričom sa na ne oveľa ľahšie sorbuje menej toxický As^{5+} ako toxickejší As^{3+} (Lin a Puls, 2000). Sb^{3+} sa najlepšie sorbuje pri pH 3 – 12, kým maximálna sorpcia Sb^{5+} nastáva pri pH < 7 (Leus et al., 2006). Pomerne široké rozpätie hodnôt pH na Podlipa a Reineri: 4,2 – 7,93 (Andráš et al., 2009) umožňuje rozličnú intenzitu sorpcie na jednotlivých polygónoch študovaných haldových polí.

Záver

Distribúcia As a Sb na študovaných haldových poliach je nerovnomerná. Závisí na pôvodnej koncentrácii uvedených kovov v technogénnych sedimentoch odvalov, ako aj na ich migračných schopnostiach a sorpčných vlastnostiach.

Koncentrácie As sú vyššie na haldovom poli Podlipa a koncentrácie Sb na haldovom poli Reiner. Tento rozdiel indikuje odlišné kvantitatívne zastúpenie minerálov tetraedrit – tennantitovej skupiny na jednotlivých lokalitách a z toho vyplývajúcu rozdielnú priestorovú distribúciu As a Sb.

Odlišné korelačné vzťahy As a Sb s inými kovmi na lokalite Podlipa a Reiner možno u týchto geochemicky príbuzných prvkov vysvetliť aj ich rozlične intenzívnou sorpciou na prírodné sorbenty (ílové minerály, limonit a pod.), vstupovaním do rôznych metastabilných fáz a sekundárnych minerálov, kontrolované oxidačným stupňom a iónovým polomerom.

Literatúra

- ANDRÁŠ, P. – LICHÝ, A. – KRIŽÁNI, I. – RUSKOVÁ, J. 2009. *The heavy metal sorption on clay minerals and risk of the AMD formation at the Reiner and Podlipa dump-fields at Lubietová deposit (Slovakia)* Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 2009, 4, 2, ISSN-1842-4090, 133-147.
- ANDRÁŠ, P. – RUSKOVÁ, J. – LICHÝ, A. 2010. *Toxicita As a Sb v oblasti Cu-Ag ložiska Lubietová*. Bubeníková, T. (Ed.) Zem v pasci? Analýza zložiek životného prostredia. 3. medzinárodná vedecká konferencia, Vyhne, 27. – 30. 4. 2010, TU Zvolen, ISBN 978-80-228-2094-3, p. 11.
- ANDRÁŠ, P. – TURISOVÁ, I. – MARINO, A. – BUCCHERI, G. 2012. *Environmental Hazards associated with Heavy Metals at Lubietová Cu-deposit (Slovakia)*. Chemical Engineering Transactions, 28, ISSN 1974-9791, 259-264.
- ANDRÁŠ, P. – NAGYOVÁ, I. – SAMEŠOVÁ, D. – MELICHOVÁ, Z. 2012a. *Study of environmental risks at an old spoil dump field*. Polish Journal of Environmental Studies, 21 6, ISSN: 1230-1485, 1529-1538.
- ČURLÍK, J. – BEDRNA, Z. – HANES, J. – HOLOBRADÝ, K. – HRTÁNEK, B. – KOTVAS, F. – MASARYK, Š. – PAULEN, J. 2003. *Pôdna reakcia a jej úprava*. Bratislava, 2003, 249 p. ISBN 80-967696-1-8.
- DIRNER, V. – KRŇÁČ, J. – ČMIELOVÁ, L. – LACKOVÁ, E. – ANDRÁŠ, P. 2012. *Acidification process in the area of the abandoned Lubietová-Podlipa Cu-deposit, Slovakia*. GeoScience Engineering, LVIII, 3, ISSN 1802-5420, 63-72.
- DUBIEL, J. – KRŇÁČ, J. – DADOVÁ, J. – ASCHENBRENER, Š., 2013. *Modelovanie priestorovej distribúcie ťažkých kovov za pomoci nástrojov GIS v lokalite Lubietová*. In: Zborník z konferencie Fórum mladých geoinformatikov, 2.-3.5. 2013. TU vo Zvolene, ISBN 978-80-228-2518-4, p. 22-29
- FERGUSON, J. E. 1990. *The heavy metals, chemistry. Environmental impact and health effect*. Pergamon Press, New Zealand, 614 p.
- FRANKOVÁ, H. – ČMIELOVÁ, L. – KLIMKO, T. – LACKOVÁ, E. – ANDRÁŠ, P. 2012. *Comparative study of Cu, As and Sb toxicity between dump-fields of abandoned Cu-deposits Lubietová and Špania Dolina (Central Slovakia)*. Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 7, 4, ISSN 1842-4090, 79-88.

- GIBON, S. 2003. *Micronutrient intakes, micronutrient status and lipid profiles among young people consuming different amounts of breakfast cereals: further analysis of data from the National Diet and Nutrition Survey of Young People aged 4 to 18 years*. Cambridge University Press, 6, 815-820.
- GREENWOOD, N. N. – EARNSHAW, A. 1990. *Chemie der Elemente*. Würzburg, ISBN 3-527-26169-9, 1707 p.
- ILAVSKÝ, J. – VOZÁROVÁ, A. – VOZÁR, J. 1994. *Lubietová - štruktúrno-vyhľadávacie vrty LU-1, Lu-2 a Lu-3*. Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 7 p.
- JOHNSON, N. E. – CRAIG, J. R. – RIMSTIDT, J. D. 1986. *Compositional trends in tetrahedrite*. Canadian Mineralogist, 24, ISSN 0008-4476, 385-397.
- KABATA-PENDIAS, A. – PENDIAS, H. 2000. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press. Boca Ratón, Florida, EEUU. ISBN 978-0-8493-1575-6, 432 p.
- KHARBISH, S. 2007. *Mineralogical, crystal chemical and spectroscopic investigations of fahlores from Austrian localities*. PhD. Thesis, University Wien, Austria, 157 p.
- KHARBISH, S. – GÖTZINGER, M. – BERAN, A. 2007. *Compositional variations of fahlore group minerals from Austrian localities*. Austrian Journal of Earth Science, 100, ISSN 0812-0099, 44-52.
- Križani, I. – JELEŇ, S. – HÁBER, M. – ANDRÁŠ, P. 2002. *Banické záťaže v bansko-bystrickom regióne*. Geochémia 2002, Bratislava, 15 – 17.
- LEUS, A. K. – MÖNCH, H. – JOHNSON, C. A. 2006. *Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: influence on Sb(III) oxidation and mobilization*. Environmental Science & Technology, 40, 23, 7277-7282.
- LIN, Z. – PULS, R. V. 2000. *Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process*. Environmental Geology, 39, 7, ISSN 0943-0105, 753-759.
- MAZÚR, E. – LUKNIŠ, M. 1978. *Regionálne geomorfologické členenie Slovenska*. Geografický časopis, 30, 2, Veda SAV, Bratislava, 101 – 124.
- O'NEILL, P. 1990. ARSENIC. B.J. Alloway (Ed.), *Heavy metals in soils*, Blackie and Son. Glasgow, 5, ISBN 0 751401986, 83-99.
- RIEUWERTS, J. S. – THORNTON, I. – FARAGO, M. E. – ASHMORE, M. R. 1998. *Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals*. Chem. Spec. Bioavail. 10 (2), 61–75.
- RUSKOVÁ, J. – ANDRÁŠ, P. – HLAVÁČIK, R. – LICHÝ, A., 2009. *Toxicita arzénu a antimónu vo vode v okolí ložiska Lubietová. Toxicity of arsenic and antimony in water in the surrounding of Lubietová*. Acta universitatis Matthiae Belii, roč. 11, č.1, FPV UMB BB, ISBN 978-8083-967-3, p. 63-72.
- SELHUB, J. – MORRIS, M.S. – JACQUES, P. F. 2007. *Vitamin B12 deficiency, higher serum folate is associated with increased total homocysteine and methylmalonic acid concentrations*. Proceedings of the National Academy of Sciences, ISSN 1091- 6490, 104 p.
- STERCKEMAN, T. – DOUAY, F. – PROIX, N. – FOURRIER, H. 2000. *Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in North of France*. Environ. Pollution 107, 377–389.
- WALLSCHLÄGER, D. – STADEY, C. J. 2004. *Arsenic geochemistry in reducing environments – influence of arsenic-sulphide interaction on mobility*. Fate of arsenic, antimony and similar elements in the environment. Goldschmidt 2004, Copenhagen. A513.