

KONTAMINÁCIA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA ŤAŽKÝMI KOVMI NA HALDOVÝCH POLIACH OPUSTENÝCH Cu LOŽÍSK CAPORCIANO (MONTECATINI VAL DI CECINA) A LIBIOLA, TALIAANSKO

HEAVY METAL CONTAMINATION OF ENVIRONMENT ON DUMP-FIELDS OF ABANDONED CU-DEPOSITS CAPORCIANO (MONTECATINI VAL DI CECINA) AND LIBIOLA, ITALY

Peter Andráš¹, Giuseppe Buccheri,¹Ingrid Turisová¹, Peter Andráš Jr.^{2,3}, Jiří Kupka³

¹prof. RNDr. Peter Andráš, CSc., Dr. Giuseppe Buccheri, doc. RNDr. Ingrid Turisová, PhD., Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, Banská Bystrica; peter.andras@umb.sk; giubuc@gmail.com; ingrid turisova@umb.sk

²Ing. Peter Andráš, Štátna ochrana prírody SR, Tajovského, 974 01 Banská Bystrica; paand4@gmail.com

³Ing. Jiří Kupka, PhD., Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Česká republika; jiri.kupka@vsb.cz

Abstrakt:Environmentálna štúdiu venuje dvom opusteným Cu ložiskám v Taliansku: Libiolo a Caporciano v Montecatini Val di Cecina. Sledovala sa kontaminácia krajinných zložiek (voda, pôda, haldové sedimenty, rastliny). V pôdach sa zistil vyšší obsah Fe, Mn, Pb, As, Sb, Mn, Ni, Co, V a Cr v Libiolo a v Caporciano zase vyšší obsah Cu, Zn, Th, U a Bi. As⁵⁺ a Sb⁵⁺. Povrchová voda v Caporciano má nižšie obsahy ťažkých kovov ako voda v Libiolo a mierne alkalické pH. V Libiolo majú banské vody buď neutrálne, alebo acidné pH. Kým na lokalite Libiola sa v pôde zistil výskyt As a Sb len v menej toxických formách As⁵⁺ a Sb⁵⁺, na haldovom poli Caporciano sa lokálne potvrdili aj vysoko toxické formy As³⁺ a Sb³⁺. Vo všeobecnosti sú obsahy ťažkých kovov v rastlinných pletivách vyššie na ložisku Libiola. Biokoncentračný faktor (BCF) < 1 v študovaných rastlinách indikuje, že prevažne ide o exklúduj, takže tieto druhy sú pre fyto-remediáciu účely nevhodné. Mierne výraznejšie obohatenie rastlinných pletív stanovené pomocou translokačného faktora (TF) na haldových poliach oproti referenčným plochám sa potvrdilo len u *Pinus* sp. v Caporciano pre Cd (TF = 42,59) a u *Juncus* sp. v Libiolo pre Cu (TF = 13,94).

Kľúčové slová: pôda, voda, rastliny, biokoncentračný faktor, translokačný faktor, enrichment faktor

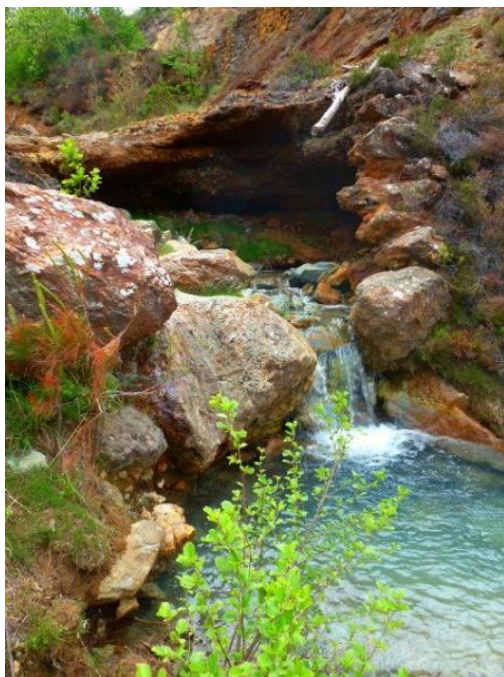
Abstract: This article reports an environmental study concerning some abandoned copper mines located in Italy: Libiola and Caporciano (Montecatini Val di Cecina). The environmental matrices (water, soil, dump sediments, plants) of the studied mining sites were investigated in order to evaluate their environmental status. In soils was the Fe, Mn, Pb, As, Sb, Mn, Ni, Co, V and Cr content higher at Libiola and of Cu, Zn, Th, U and Bi at Caporciano. Surface water in Caporciano has moderately alkaline character and lower contents of heavy metals as surface water at Libiola. The As and Sb is in the surrounding of Libiola deposit present in form of less toxic forms As⁵⁺ and Sb⁵⁺, at Caporciano are present both these less toxic forms as well as the very toxic forms of As³⁺ and Sb³⁺ species. Generally higher metal contents were described in plant tissues at Libiola dump-field. Bioconcentration factor calculated for plants < 1 at both deposits show that they are predominantly excluders and not suitable for phytoremediation purposes. Moderately higher contents of heavy metals in plants from dump-fields vs. reference areas was proved only for Cd in *Pinus* sp. at Caporciano (TF = 42.59) and for Cu in *Juncus* sp. at Libiola (TF = 13.94).

Key words: soil, water, plants, bioconcentration factor, translocation factor, enrichment factor

Úvod

Cu-ložisko Libiola v údolí potoka Gromolo (obr. 1) blízko Sestri Levante (Ligúria) je od roku 1962 opustené. Ide o mineralizáciu stratiformného charakteru asociovanú s vulkano-sedimentárnymi masívnymi sulfidickými rudami (Terenzi, 1988). Ložisko malo v minulosti značný ekonomický význam. Rudné pole má rozlohu 4 km² a dĺžka podzemných banských diel dosahuje 30 km (Klemm, Wagner, 1982). Okrem toho sa ťažba rúd uskutočňovala aj v troch veľkých povrchových dobývkach (obr 2). Z podzemných banských diel (štôlní) vytekajú dva typy banskej vody: typická kyslá banská voda (AMD, resp. ARD) oranžovej farby (pH 2,4 – 3,5) a blízko neutrálne modré vody (pH 6,5 – 6,7; obr 1; Dinelli et al., 2001).

Ložisko Caporciano v Montecatini Val di Cecina ťažili už v 10. až 11. storočí pr. Kr. Etruskovia (Riparbelli, 1980; De Michele et al., 1987; Schneider, 1890). V 19. storočí sa stalo najvýznamnejším Cu-ložiskom Európy. V roku 1855 tu bolo vytŕažených 2 700 t medi (Orlandi, 2006). Od roku 1907 je baňa zatvorená a navštíviť možno len tunajšie Banské múzeum (otvorené roku 2003). Zdrojom kovov sú magmatické horniny. Mezotermálne zrudnenie situované v ofiolitoch tvorených efuzívnymi bazaltovými horninami vzniklo remobilizáciou rúd (Klemm, Wagner, 1982). Ekonomicky najvýznamnejšími minerálmi boli chalkopyrit – CuFeS₂, bornit – Cu₅FeS₄ a chalkocit – Cu₂S (Mazzuoli, 1883; Lotti, 1884).



Obr 1 Potok Gromolo drenujúci dobývky na rudnom poli Libiola

Fig 1 Gromolo brook which overruns through the ore-field Libiola

Stáročia ťažby zanechali v okolí Cu baní Libiola a Caporciano zreteľné stopy po dobývaní, úprave a spracovaní rúd (obr 3). Najzreteľnejším prejavom ťažobných aktivít v baníckych regiónoch sú pozostatky banských hald, predstavujúcich skládky rozpojených hornín, jemne rozomletých rúd, chemických látok používaných pri ich dobývaní a úprave.

Banské depóniá predstavujú multikomponentný abioticko-biotický systém s veľkým reakčným medzifázovým povrchom. Spúšťačom medzifázových reakcií je zrážková voda a roztoky, ktoré vznikli chemickými reakciami. O mobilite produktov medzifázových reakcií prebiehajúcich v depóniách existujú doposiaľ len neúplné informácie, vychádzajúce z výsledkov experimentálnej mineralógie. Všeobecnou príčinou migrácie kovov a iných prvkov v procese zvetrávania je transformácia minerálov s vysokou energiou mriežky,

stabilných v podmienkach primárneho vzniku (endogénnych procesov) na minerály s nízkou energiou mriežky, stabilných v subaerickom, resp. subaquatickom prostredí (exogénnych podmienkach).

Banskými vodami a priesakovými vodami sú z depónií vynášané ťažké kovy spravidla v sulfidickej forme a pri vodnom transporte sa iba mechanicky zjemňujú. Usadzujú sa spravidla v blízkosti zdroja. Na väčšie vzdialenosti sú povrchovými vodami transportované najmä Fe, Mn, Cu, Al, Sb vo forme roztokov a koloidov. Na geochemických bariérach iónové a komplexné roztoky flokulujú a gély koagulujú, čím sa dostávajú do sedimentov.



Obr 2 Libiola, jedna z povrchových dobývok

Fig 2 Libiola: one of the surface mines



Obr 3 Haldy banskej hlušiny na ložisku Caporciano s náletom borovic (*Pinus* sp.)

Fig 3 Dumps of the mining waste at Caporciano deposit with *Pinus* sp. Vegetation

Ťažké kovy a rôzne iné polutanty, ktoré sa uvoľňujú v procese zvetrávania depónií, znečisťujú povrchové i podzemné vody. Ich substrát je ďalej roznášaný do okolia jednak vetrom a jednak antropicky. Uvoľnené ťažké kovy a iné chemické látky vstupujú do potravného reťazca živočíchov a človeka prostredníctvom rastlín a vody.

Uvedené procesy zasahujú flóru i faunu v kontaminovanom biotope. Prejavuje sa to zmenou druhového zloženie rastlinného krytu hald a ich okolia, nahrádzaním menej odolných rastlín rezistentnejšími druhmi, vznikom tolerantných ekotypov, pomalou sukcesiou v oblastiach najvýraznejšieho environmentálneho zaťaženia. V haldách dochádza k populačnej explózii niektorých chemolitotrofných baktérií, plesní, húb a rias. V konečnom štádiu dochádza k mutáciám a vymieraniu vyšších organizmov.

Metodika

Na ložisku Libiola sa odobralo 6 vzoriek pôdy z kontaminovaných oblastí (vzorky označené SL), 1 vzorka pôdy z referenčnej plochy (SL-7), 1 vzorka banskej vody z ústia zatvorenej štôlne (vzorka W-1; obr 4), 3 vzorky povrchovej vody z potoka Gromolo (vzorky W-2 až W-4) a 6 vzoriek rastlín (po 3 jedince *Juncus* sp. a *Pinus* sp.) a 2 rastlinné vzorky (*Pinus* sp. a *Quercus* sp.) z referenčnej plochy. Vzorky rastlín sú označené rovnako ako vzorky pôdy, odobraté spod ich koreňov (obr 5).

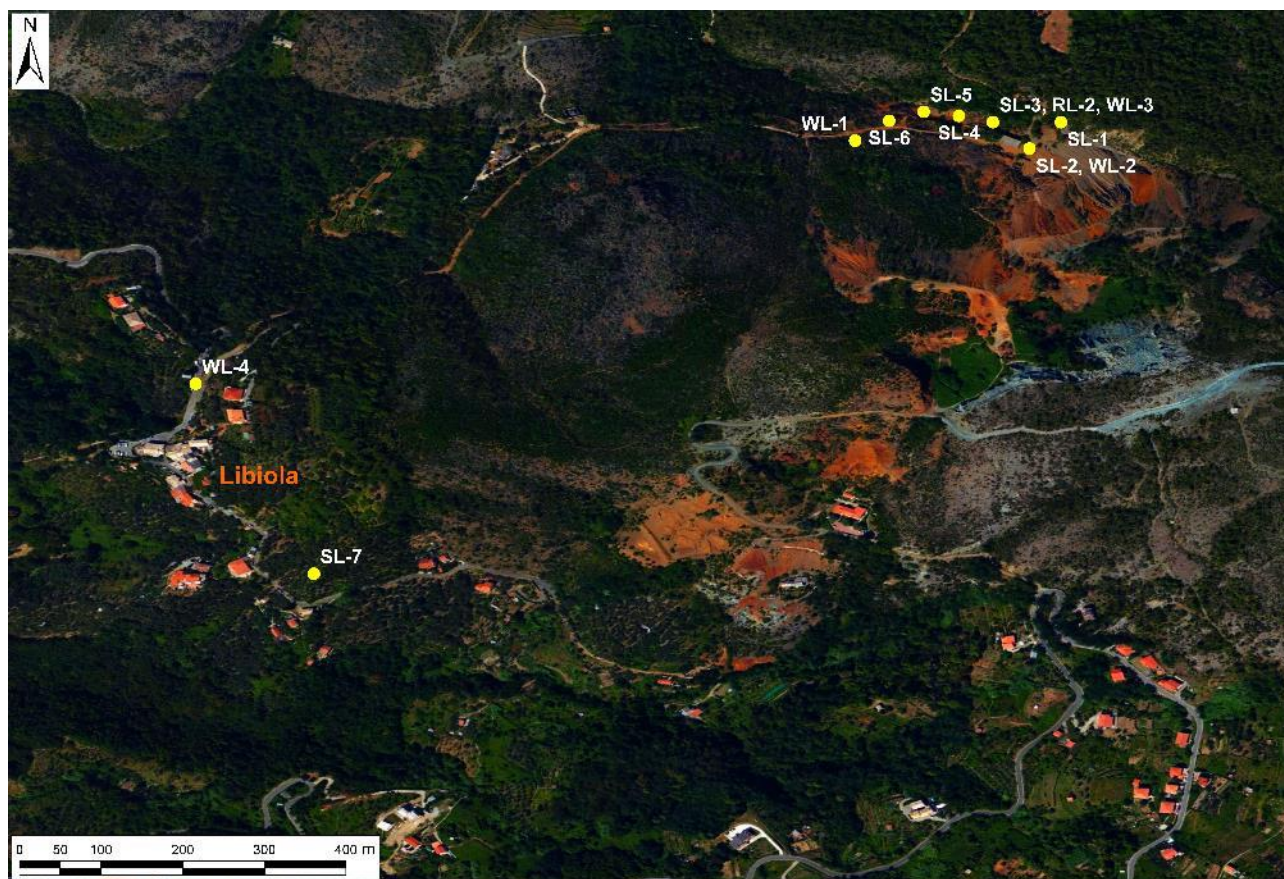


Obr 4 Libiola, ústie zatvorenej banskej štólne, odberové miesto W-1

Fig 4 Libiola: mouth of the closed gallery, place where the W-1 sample was taken

Na lokalite Caporciano sa odobralo 12 vzoriek pôdy (zmiešaný horizont A/B) z haldy a z jej bezprostrednej blízkosti a 1 vzorka (MTC-13) z referenčnej plochy (u vzoriek MTC-4 a MTC-5 sú zvlášť odobraté všetky tri horizonty pôdy: A, B a C). Odoberali sa aj 2 vzorky podzemnej vody (MTC-W1, MTC-W2) a 1 vzorka povrchovej vody (MTC-W3; obr 6). Výber rastlinných druhov bol obmedzený ich výskytom. Odoberali sa najmä dominantné druhy rastlín, u ktorých bolo možné predpokladať toleranciu voči ťažkým kovom až ich akumuláciu a zároveň také rastliny, ktoré sú všeobecne rozšírené na medených haldách, aby u nich bolo možné porovnať biokoncentračné vlastnosti medzi viacerými európskymi lokalitami. Na haldovom poli sa odobrali 3 vzorky *Pinus* sp., 7 vzoriek *Quercus* sp., 1 vzorka *Juncus* sp. a 2 vzorky (*Pinus* sp., *Quercus* sp.) z referenčnej plochy, nachádzajúcej sa juhozápadne od banskej oblasti, v blízkosti obce Libiola, vysoko na svahu nad údolím potoka Gromolo (obr. 6). U všetkých vzoriek sa samostatne odobrali korene, stonky (konáre), listy a pôda (resp. technogénny sediment) koreňového balu každej rastliny (označená totožným kódom s rastlinou).

Vzorky vody sa na obidvoch lokalitách odobrali do 500 ml PET fliaš a konzervovali 5 ml HCl. Na mieste odberu sa vo vode zmerali hodnoty pH a Eh pH metrom EUTECH Instruments a následne sa prepočítali na vodíkovú elektródu.



Obr 5 Libiola, lokalizácia odberových miest vzoriek pôdy/technogénnych sedimentov (SL), vody (WL) a rastlín (SL)
Fig 5 Libiola: localization of the samples of soil/technogenous sediments (SL), water (WL) and plants (SL)

Koncentrácia As a Sb vo vzorkách vody bola stanovená atómovou absorpčnou analýzou s generovaním hydridov. Plameňovou atómovou absorpčnou analýzou boli stanovené koncentrácie Cu, Fe, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Sb a Zn v laboratóriách Vodohospodárskeho ústavu v Bratislave.

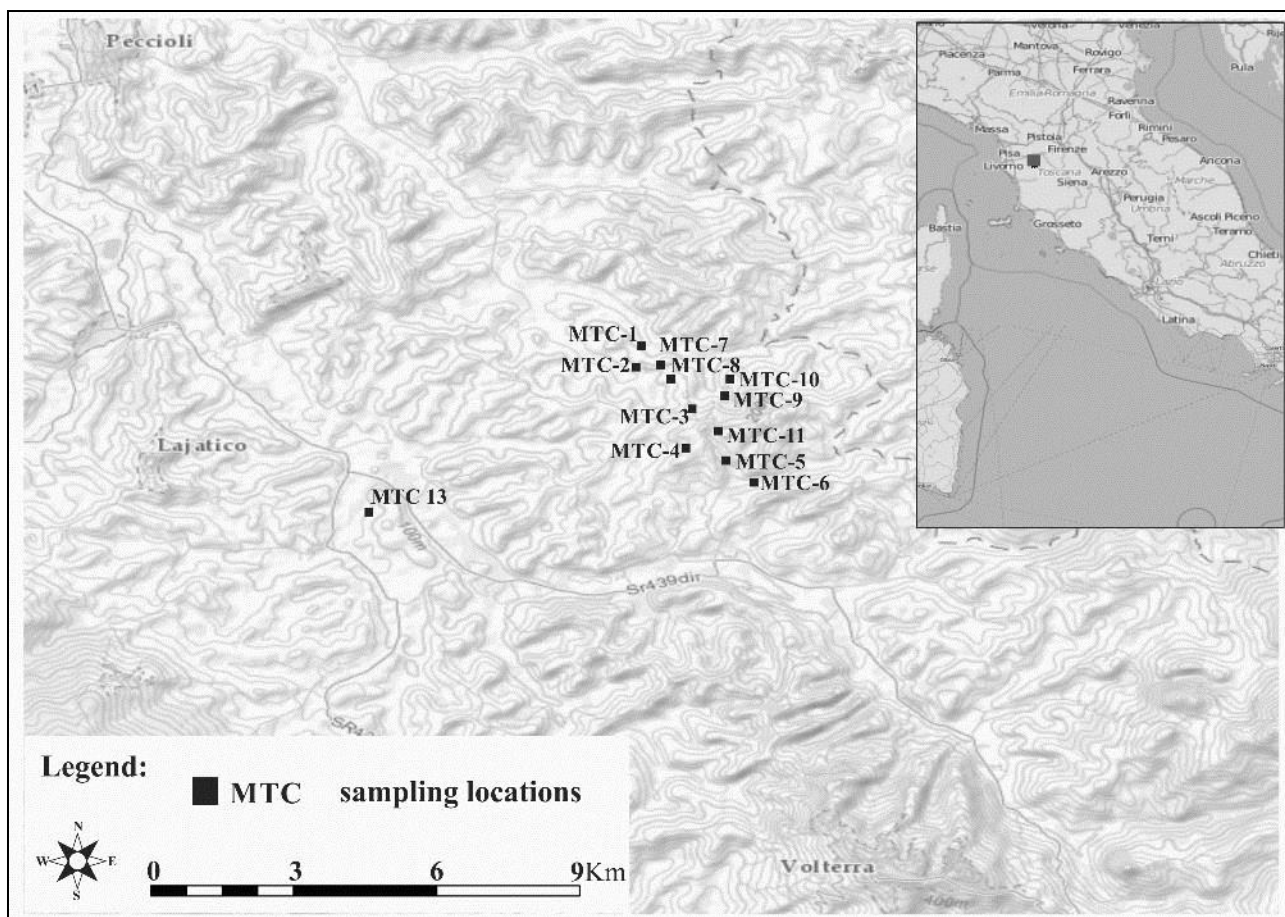
Vzorky pôdy a technogénnych sedimentov boli vysušené pri laboratórnej teplote. Aktívne a výmenné pH/Eh sa stanovilo podľa metodiky opísanej Sobekom et al. (1978). Aktívne pH bolo stanovené v pôdnej suspenzii destilovanej vody a výmenné pH/Eh v suspenzii 1M KCl (64 g KCl/1000 ml H₂O). Do 10 g vzorky sa pridalo 20 ml destilovanej vody alebo 1M roztoku KCl a po dvoch hodinách miešania elektromagnetickým miešadlom bolo stanovené pH/Eh pH metrom WTW Multi 3420 s redox-elektrodou typu SenTix ORP s referenčným systémom Ag/AgCl (elektrolyt 3 M KCl). Namerané hodnoty boli prepočítané na štandardnú vodíkovú elektrodu podľa Pittera (2009).

Stanovenie obsahu uhlíka v pôde (celkového uhlíka – C_{tot.}, organického uhlíka – C_{org.} a anorganického uhlíka – C_{inorg.}) sa realizovalo na Geologickom ústave Slovenskej akadémie vied v Banskej Bystrici na IR spektroskope Ströhlein C-MAT 5500.

Keďže Eh závisí aj od pH pôdneho roztoku, aby bolo možné získať zrovnateľné hodnoty Eh pri rozličnom pH, využil sa výpočet faktora rH₂:

$$rH_2 = Eh/30 + 2pH$$

Podľa Richtera a Hlúška (2003) kolíše faktor rH₂ v rozmedzí od 28 do 34, v neprevzdušnenej, resp. oglejenej pôde má hodnotu <20.



Obr 6 Caporciano, lokalizácia odberových miest vzoriek technogénnych sedimentov a rastlín

Fig 6 Caporciano: localization of the samples of soil/technogenous sediments and plants

Hodnota rozdielu aktívneho pH a výmenného (pufračného) pH pôdy/technogénnych sedimentov umožňuje zistiť charakter sorpčného komplexu a kationovú výmennú kapacitu (McNeill, 1992): $D_{pH} = pH_{H_2O} - pH_{KCl}$. Pozitívne hodnoty D_{pH} indikujú výskyt pôdných koloidov s negatívnym nábojom. Negatívne hodnoty D_{pH} , naopak, zodpovedajú výskytu pôdných koloidov s kladným nábojom.

ICP-MS analýzy pôdy a technogénnych sedimentov sa realizovali v laboratóriách ACME Laboratory (Vancouver, Kanada). Vzorky boli homogenizované a rozomleté na analytickú jemnosť na Geologickom ústave Slovenskej akadémie vied v Banskej Bystrici. Analýza sa uskutočnila z navážky 2 g. Vzorka bola do sucha odparená na pieskovom kúpeli v roztoku $H_2O-HF-HClO_4-HNO_3$ pripravenom v pomere: 2 : 2 : 1 : 1. Po pridaní 10 ml 50 % HCl sa vzorka za neustáleho miešania zahriala na vodnom kúpeli. Vychladnutý roztok sa doplnil na presný objem HCl a bol analyzovaný pomocou ICP-MS.

Speciácia Cu, As a Sb bola stanovená na základe pH/Eh diagramov, ktoré vypracovali Faithorne et al. (1997), Salzsauler et al. (2005), Pokrovski et al. (2002) a Ryu et al. (2002).

Obsahy ťažkých kovov v rastlinách boli porovnané s limitmi povolenými talianskymi zákonnými normami (Zákon 152/2006) pre obývané oblasti a pre priemyselné/komerčné zóny (tab 1).

Tab 1 Povolené limity koncentrácie ťažkých kovov vo vegetácii podľa talianskych právnych noriem (Zákon 152/2006) pre obývané oblasti (A) a pre priemyselné/komerčné zóny (B)

Tab 1 Limits for heavy metal concentration in vegetation according to the Italian Law (Law decree 152/2006) for inhabited regions (A) and for industrial zones (B)

Prvok	A	B
	mg.kg ⁻¹	
Cu	120	600
Pb	100	1000
Zn	150	1500
Ni	120	500
Co	20	250
Cd	2	15

Prvok	A	B
	mg.kg ⁻¹	
As	20	50
Sb	10	30
V	90	250
Cr	150	800
Sn	1	350
Be	2	10

Biokoncentračný faktor (BCF) sa stanovil podľa vzorca:

$$BCF = \frac{\text{Obsah ťažkého kovu v nadzemnej časti rastliny (alebo v listoch)}}{\text{Obsah ťažkého kovu v pôde}}$$

Výpočet BCF z obsahu vybraných ťažkých kovov v nadzemnej časti rastliny sa uplatnilo pri *Juncus* sp., pri drevinách sa vychádzalo z obsahu ťažkých kovov v asimilačných orgánoch.

Na základe stanovenia BCF rozoznáva Baker (1981) nasledovné rastlinné stratégie:

- ak je hodnota BCF < 1, ide o **exklúder**, u ktorých dochádza k imobilizácii kovov v koreni;
- ak je hodnota BCF = 1, ide o **indikátory**, t.j. rastliny, v ktorých obsah kovov odráža obsah externého prostredia;
- ak je hodnota BCF > 1, ide o **akumulátory** až **hyperakumulátory**, u ktorých sa prejavuje aktívna koncentrácia kovov v nadzemných častiach, najmä vo vakuolách v listoch. Pre hyperakumulátory je charakteristická 100- až 1 000-násobne vyššia hodnota koncentrácie kovov sústredená v nadzemných častiach než v koreňoch a v pôdach.

Pre zistenie, v ktorých orgánoch, resp. častiach, rastlina dominantne akumuluje sledovaný ťažký kov, sa stanovil **translokačný faktor (TF)** (Singh et al., 2010). Ten vyjadruje pomer chemickej koncentrácie sledovaných prvkov alebo látok v listoch (alebo v nadzemných častiach) rastliny voči ich koncentrácii v koreňoch rastlín.

$$TF = \frac{\text{Obsah ťažkého kovu v listoch (nadzemných častiach)}}{\text{Obsah ťažkého kovu v koreňoch}}$$

Na študovaných lokalitách Libiola a Caporciano bol vypočítaný z pomeru kontaminantu v listoch (pri *Juncus* sp. z pomeru v celej nadzemnej časti) voči obsahu kontaminantu v koreňoch.

Pre stanovenie rizika kontaminácie stanoviska sa vypočítal aj enrichment faktor („faktor obohatenia“, enrichment factor, **EF**; Kisku et al., 2000; Singh et al., 2010), ktorý vyjadruje pomer kontaminantu v pôde, koreni, nadzemnej časti rastliny alebo v listoch z kontaminovanej plochy voči obsahu kontaminantu v pôde, koreni, nadzemnej časti rastliny alebo v listoch toho istého rastlinného druhu z referenčnej plochy. Stanovuje sa podľa nasledovného vzorca:

$$EF = \frac{\text{Obsah ťažkého kovu v pôde alebo rastlinnej časti z kontaminovanej plochy}}{\text{Obsah ťažkého kovu v pôde alebo rastlinnej časti z nekontaminovanej plochy}}$$

V príspevku bol EF vypočítaný ako a) pomer obsahu ťažkého kovu v pôde z kontaminovanej plochy voči obsahu ťažkého kovu v pôde z referenčnej plochy; b) pomer obsahu ťažkého kovu v

listoch danej rastliny z kontaminovanej plochy voči obsahu kovu v listoch rastliny z referenčnej plochy.

Výsledky

Analytické údaje vyjadrujúce koncentráciu vybraných kovov v pôde z oblasti študovaných haldových polí (a referenčných plôch) na lokalitách Libiola a Caporciano sú prezentované v tab 2a (ďalej sa porovnávajú len haldové polia a nezohľadňujú sa obsahy kovov zistené na referenčných plochách).

Tab 2a ICP-MS analýzy vzoriek pôdy a haldového materiálu z lokalít Libiola a Caporciano

Tab 2a ICP-MS soil and dum-material analyses from Libiola and Caporciano

Vzorka	Pôdny horizont	Fe	Al	Mn	Cu	Pb	Zn	As	Sb	Mo
		%		mg.kg ⁻¹						
Libiola										
SL-1	A/B	15,90	7,37	960	946	75	411	11	4,0	7,8
SL-3	A/B	14,22	3,61	600	2 992	17	228	7	0,6	10,7
SL-4	A	11,89	4,47	3 380	11 300	49	606	8	1,7	5,9
	B	15,09	4,70	4 610	12 120	70	691	15	3,1	11,6
	C	9,28	0,14	1 380	7 346	31	436	12	1,9	4,9
SL-5	A/B	10,82	6,01	1 010	5 639	34	435	9	4,8	5,6
SL-6	A/B	19,08	4,44	750	3 239	114	265	15	7,7	14,7
x		13,75	4,39	1 812	6226	56	439	11	3,4	8,7
referenčná plocha										
SL-7	A/B	9,87	5,49	0,122	1628	18	952	7	1,5	4,7
Caporciano										
MTC-1	A/B	6,02	6,56	810	6 389	13	767	3	0,5	2,8
MTC-2	A/B	5,90	6,54	790	8 291	28	698	4	0,5	3,6
MTC-3	A/B	6,34	7,02	800	6 664	13	541	2	0,7	2,0
MTC-4	A/B	6,27	7,77	700	9 326	27	939	2	0,5	2,6
MTC-5	A/B	6,08	6,53	670	9 247	22	89	3	0,5	2,6
MTC-6	A	3,99	4,46	530	5 011	70	173	3	1,0	3,1
	B	6,40	6,34	830	6 360	17	102	3	0,5	3,7
	C	6,28	6,79	840	8 619	19	119	3	0,5	3,3
MTC-7	A/B	5,31	6,19	730	6 379	25	718	1	0,5	1,8
MTC-8	A/B	5,65	6,72	800	5 137	13	675	0,9	0,4	1,9
MTC-9	A/B	4,68	5,52	1250	5 021	27	589	3	0,6	1,8
MTC-10	A/B	5,72	6,70	820	8 451	23	883	2	0,4	2,8
MTC-11	A/B	6,43	6,72	890	11 324	24	1064	3	0,5	2,6
MTC-12	A/B	6,02	6,68	860	5 985	12	784	2	0,4	2,8
x		5,79	6,47	809	7 300	24	582	3	0,5	2,7
referenčná plocha										
MTC-13	A/B	3,11	4,45	0,055	876	14	53	< 1	0,1	2,2

Na lokalite Libiola klesá v pôde obsah kovov poradí: Fe>Cu>Mn>Cr>Ni>Zn>Co>V>Pb>As>Mo>Sb>Cd>Ag>U>Th>Bi (tab. 2b). Najvyššie obsahy potvrdili s výnimkou obsahov Fe (Fe: 3,99 – 19,08 %) u Cu. Kolíšu v rozmedzí 946 vo vzorke SL-1 po 12 120 mg.kg⁻¹ vo vzorke SL-4, odobratej z brehu potoka Gromolo pri malom vodopáde pod haldami povrchovej dobývky. Aj najvyššie obsahy Ni (1 115 mg.kg⁻¹) boli zistené v C horizonte tej istej vzorky SL-4. V pôdach skúmaných haldových polí sa potvrdil aj vysoký obsah Zn (228 – 691 mg.kg⁻¹ v pôde a 952 mg.kg⁻¹ v riečnom sedimente) a (značne premenlivý) vysoký obsah Cr (222 – 1 374 mg.kg⁻¹ v pôde a 1 411 mg.kg⁻¹ v riečnom sedimente). Zaujímavý je

pomerne vysoký obsah V (99 – 281 mg.kg⁻¹). Obsahy As, Sb, U, Th a Ag sú veľmi nízke (tab 2 a,b).

Tab 2b ICP-MS analýzy vzoriek pôdy a haldového materiálu z lokality Libiola a Caporciano

Tab 2b ICP-MS soil and dum-material analyses from Libiola and Caporciano

Vzorka	Pôdny horizont	Ni	Co	Th	U	Cd	Bi	V	Ag	Cr
		mg.kg ⁻¹								
Libiola										
SL-1	A/B	81	34	0,3	1,0	1,0	0,1	282	1,6	222
SL-3	A/B	511	62	0,1	1,8	9,5	0,5	139	2,3	702
SL-4	A	1023	462	0,5	1,6	2,2	0,2	143	1,4	1118
	B	908	541	1,1	3,7	2,7	0,4	151	3,2	830
	C	1115	197	0,5	1,5	1,4	0,1	99	1,2	1158
SL-5	A/B	714	109	0,4	1,2	3,6	0,1	142	1,1	1374
SL-6	A/B	668	82	0,6	1,7	0,5	0,6	196	3,4	1145
x		717	212	0,5	1,8	3,0	0,3	165	2,0	936
referenčná plocha										
SL-7	A/B	65	22	0,1	0,5	1,0	0,1	30	0,2	54
Caporciano										
MTC-1	A/B	111	34	0,5	2,5	3,1	1,2	145	1,6	147
MTC-2	A/B	113	32	0,4	2,7	3,2	0,9	143	2,2	148
MTC-3	A/B	159	36	0,9	1,9	2,4	0,5	153	1,6	206
MTC-4	A/B	131	36	0,7	3,1	4,0	1,1	143	2,3	175
MTC-5	A/B	124	34	0,9	2,8	4,1	0,9	148	2,4	159
MTC-6	A	82	26	1,2	2,2	4,0	0,7	86	1,4	122
	B	112	35	0,4	3,1	2,8	0,7	143	2,3	142
	C	117	36	0,4	3,1	3,4	0,9	148	2,4	145
MTC-7	A/B	97	27	0,5	2,1	3,7	0,6	151	1,7	102
MTC-8	A/B	106	30	0,3	2,0	2,7	0,5	160	1,4	104
MTC-9	A/B	145	32	2,9	2,1	3,7	0,5	118	2,5	105
MTC-10	A/B	97	30	0,4	2,4	4,5	0,7	169	2,3	132
MTC-11	A/B	107	33	0,2	2,6	4,1	1,1	165	3,2	112
MTC-12	A/B	112	31	0,3	2,6	2,5	0,5	164	1,8	101
x		115	32	0,7	2,2	3,0	0,8	145	2,0	136
referenčná plocha										
MTC-13	A/B	54	20	0,3	2,1	0,8	0,2	38	0,9	8

Na lokalite Caporciano klesá obsah ťažkých kovov v pôde v poradí: Fe>Cu>Mn>Zn>Cr>V>Ni>Co>Pb>As>Cd>Mo>U>Ag>Bi>Th>Sb (tab 2a,b). Porovnanie priemerných obsahov ťažkých kovov na haldovom poli Libiola s haldovým poľom Caporciano ukázalo, že v Caporciano sú obsahy Fe, Mn, Ni, Co a Cr voči Libiole výrazne nižšie. Mierne zvýšené obsahy Zn v Caporciano sú spôsobené výskytom Zn sulfidu sfaleritu (ZnS). Prekvapivo vysoký obsah Zn na referenčnej ploche v Libiole pravdepodobne súvisí s jeho vysokou mobilitou a selektívnou precipitáciou na vhodnej geochemickej bariére. Naopak, na referenčnej ploche je až 1 000 násobne nižší obsah Mn ako na haldovom poli.

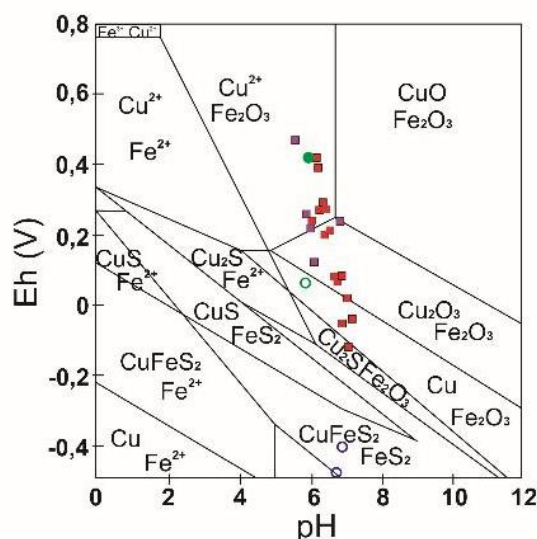
Porovnanie obsahov kovov v pôdach s limitmi talianskej legislatívnej normy podľa Zákona 152/06 (tab 1 a 2a,b) ukazuje, že v Libiole obsahy Cu, Ni ($\pm$ Co, Cd, V, Cr) presahujú dokonca menej prísnu časť normy, ktorá platí pre priemyselné a komerčné plochy. V Caporciano tieto limity presahuje len obsah Cu. V prípade uplatnenia prísnejšej časti normy (pre verejné parkové plochy), presahujú v Libiole povolený limit aj Zn a Sn (v niekoľkých vzorkách aj Pb). V Caporciano presahujú povolený limit Zn, Sn, Ni, Co, Cd, V a Cr (tab 1 a tab 2a,b).

Aktívne $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ v pôdach z ložiska Libiola kolíše od 4,01 to 6,07 (v priemere 5,27) a výmenné $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ od 4,09 po 6,18 (v priemere 5,57). Aktívne $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ v pôdach z haldy na ložisku Caporciano vykazuje o čosi vyššie hodnoty: 5,98 – 7,14 (v priemere 6,53). Aj výmenné $\text{pH}_{(\text{KCl})}$ je posunuté bližšie k neutrálnym hodnotám (4,94 – 7,01; v priemere 5,88) ako v Libiole (tab 3).

Hodnota faktora $r\text{H}_2$ (v Libiole 12,51 – 13,47 a v Caporciano 8,79 – 14,79) potvrdzuje na obidvoch lokalitách, že pôda je zle prevzdušnená. V hodnotách D_{pH} sú medzi ložiskami isté rozdiely: v Libiole majú prevažne záporné hodnoty (v priemere -0,19) a v Caporciano kladné (v priemere 0,64). Tieto hodnoty na ložisku Libiola indikujú výskyt pôdnych koloidov s kladným povrchovým nábojom a na ložisku Caporciano reflektujú výskyt pôdnych koloidov s negatívnym nábojom.

Speciácia Cu v pôde a sedimentoch, realizovaná za pomoci využitia pH/Eh diagramu pre systém Cu-Fe-S-H₂O potvrdila, že Cu sa na haldovom poli v Libiole vyskytuje vo forme Cu^{2+} , prípadne spadá do poľa stability Cu_2O_3 (obr 7). V Caporciano časť vzoriek spadá okrem stabilitných polí Cu^{2+} a Cu_2O_3 aj do polí stability elementárnej Cu^0 , prípadne do polí CuFeS_2 (chalkopyritu) a FeS_2 (pyritu).

Vzorka podzemnej vody z Libioly spadá mimo stabilitných polí, zobrazených na pH/Eh diagrame (obr 7) a vzorky z Caporciana poukazujú na výskyt Cu v podzemnej vode vo forme Cu^{2+} . Vzorky povrchovej vode z Libioly poukazujú na výskyt mikro-častíc chalkopyritu (CuFeS_2) a vzorky z Caporciana na výskyt Cu v elementárnej forme (Cu^0).



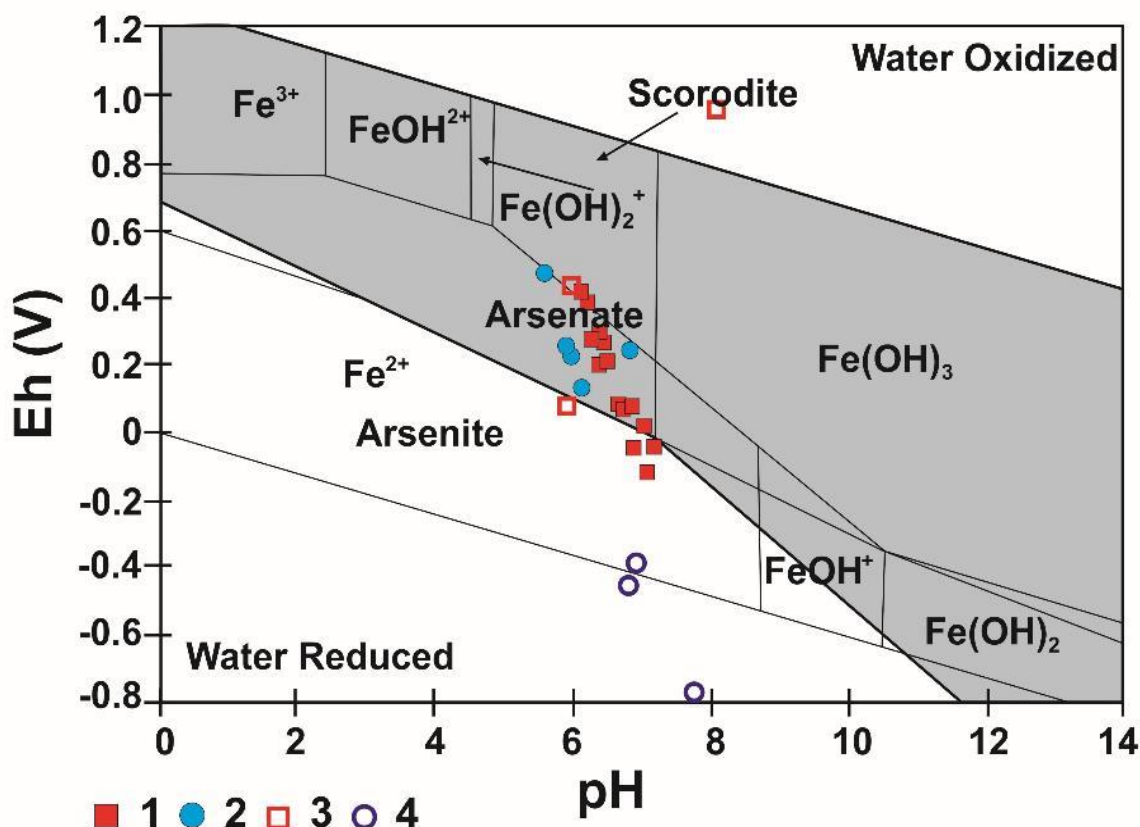
Vysvetlivky k obr. 7 – 9:

Pôda/technogénny sediment: Libiola ■ ; Caporciano ■
Podzemná voda: Libiola ● ; Caporciano ●
Povrchová voda: Libiola ○ ; Caporciano ○

Obr 7 pH/Eh stabilitný diagram pre Cu-Fe-S-H₂O systém (upravené podľa Faithorne et al., 1997)

Fig 7 pH/Eh stability diagram for Cu-Fe-S-H₂O system (according to Faithorne et al., 1997)

Prevažná väčšina vzoriek pôdy z obidvoch ložísk spadá v pH/Eh stabilitnom diagrame do poľa stability arzenátov, resp. do poľa skoroditu ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), čiže arzén je v nich prítomný vo forme As^{5+} . Len tri vzorky pôdy z haldy v Caporciano zodpovedajú stabilitnému poľu arzenitov (a Fe^{2+}), čiže arzén vo forme As^{3+} . Vo vodách z ložiska Libiola i Caporciano tvorí arzén arzenidy, v ktorých je prítomný vo vysoko toxickej forme As^{3+} (obr 8).

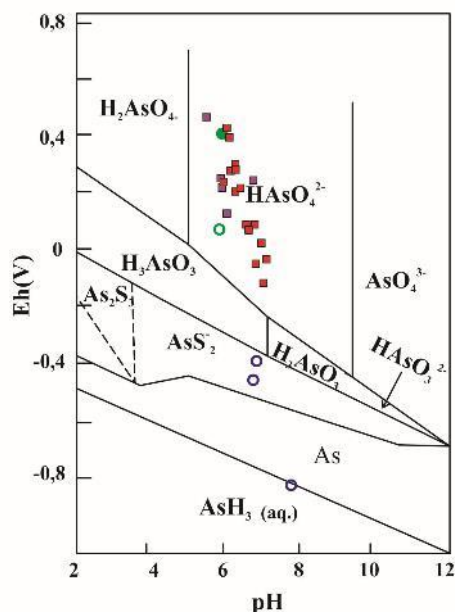


Obr 8 pH/Eh stabilitný diagram pre mobilitu As v produktoch zvetrávania arzenopyrit obsahujúcich rúd (Salzsauler et al., 2005); Vysvetlivky: 1 – pôda/technogénny sediment z ložiska Caporciano, 2 – pôda/technogénny sediment z ložiska Libiola, 3 – vzorky vody z ložiska Caporciano, 4 – vzorky vody z ložiska Libiola

Fig 8 pH/Eh stability diagram for As mobility in weathering products of As-ore containing material (Salzsauler et al., 2005); explanations: 1 – soil/technogenous sediment from Caporciano deposit, 2 – soil/technogenous sediment from Libiola deposit, 3 – water samples from Caporciano deposit; 4 – water samples from Libiola deposit

Všetky vzorky pôdy a technogénnych sedimentov, ako aj podzemnej a povrchovej vody spadajú v pH/Eh diagrame, vypracovanom pre systém As-Fe-O-S do stabilitného poľa HAsO_4^{2-} , čiže As sa tu vyskytuje v pomerne málo toxickej špeciácii As^{5+} (obr 9).

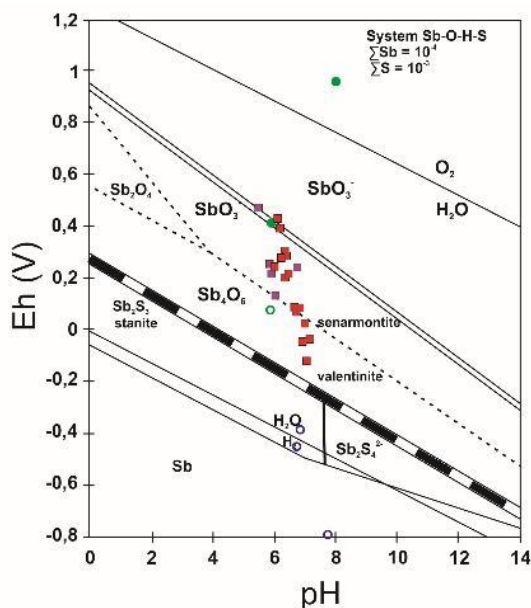
Sb sa v pôdach a technogénnych sedimentoch haldových polí v Libiole vyskytuje podľa pH/Eh diagram pre Fe-H₂O-S systém (obr 10) vo forme málo toxického Sb^{5+} (SbO_3^-) a v Caporciano rovnako aj v menej toxickej forme (Sb^{5+}), ako aj vo forme vysokotoxického Sb^{3+} (Sb_4O_6).



Obr 9

Obr 9 pH/Eh stabilitné diagramy systému As-Fe-O-S (Pokrovski et al., 2002)

Fig 9 pH/Eh stability diagram for As-Fe-O-S system (Pokrovski et al., 2002)



obr 10

Obr 10 pH/Eh stabilitné diagramy systému Fe-H₂O-S (Ryu et al., 2002)

Fig 10 pH/Eh stability diagram for As-Fe-O-S system (Pokrovski et al., 2002)

V podzemnej vode v oblasti Libioly sa potvrdil vo vode výskyt antimonitu (Sb_2S_3) a elementárneho Sb^0 (obr 10). V Caporciano bol vo vode potvrdený len výskyt menej toxickéj formy Sb^{5+} v podobe iónu SbO_3^- . Sb v povrchovej vode z locality Libiola nespadá do stabilitných polí prezentovaných na pH/Eh diagrame. Sb v povrchovej vode z Caporciana je prítomné ako Sb^{5+} (SbO_3^-), ale aj ako vysoko toxické Sb^{3+} (vo forme Sb_4O_6).

Tab 3 Hodnoty pH/Eh a obsah vybraných prvkov v banskej a povrchovej vode z lokalít Libiola a Caporciano

Tab 3 pH/Eh values and content of selected elements in mining water and surface water from Libiola and Caporciano localities

Prvok	Jednotka	Libiola				Caporciano		
		W-1	W-2	W-3	W-4	W-1	W-2	W-3
Fe	mg.L ⁻¹	146,00	0,36	0,45	5,07	0,16	0,18	0,24
Mn		3,00	0,01	0,01	0,07	0,00	0,00	0,07
Cu		42,00	0,05	0,04	1,06	0,01	0,00	0,03
Zn		15,00	0,21	0,15	2,11	0,02	0,03	0,03
Pb	μg.L ⁻¹	2	2,48	0,99	2	0,12	0,09	0,21
Cd		12	0,05	0,06	0,17	0,04	0,03	0,25
As		29	1,02	4,27	7,18	0,26	0,32	1,04
Sb		46	7,00	0,61	3,51	0,02	0,02	0,16
Ni		1958	24,70	101,07	44,78	0,58	1,06	3,82
Co		955	0,78	2,83	16,06	0,13	0,13	0,41
pH		3,00	7,78	6,89	6,77	8,07	6,02	5,89
Eh(mV)		212	-84	-40	-47	97	42	7

pH a Eh, ako aj obsah ťažkých kovov vo vzorkách podzemnej i povrchovej vody z oblasti obidvoch študovaných ložísk je prezentovaný v tab 3. Výtok kyslej banskej vody (pH 3; Eh 212) zo štôlne na ložisku Libiola (vzorka W-1) obsahuje až 146 mg.L⁻¹Fe, 42 mg.L⁻¹ Cu, 15

mg.L⁻¹ Zn, 1958 µg.L⁻¹ Ni a 955 µg.L⁻¹ Co (tab 3). Vzorky z potoka Gromolo (W-2 až W-4), drenujúceho staré dobývky, vykazujú hodnoty pH blízke neutrálnym hodnotám a obsahujú len zvýšené obsahy Ni (24,70 – 101,07 µg.L⁻¹).

V porovnaní so vzorkami vody z Libioly, obsahujú vzorky vody z ložiska Caporciano podstatne nižšie obsahy ťažkých kovov. pH týchto vôd je v dvoch prípadoch mierne kyslé (5,89 – 6,02) a v jednom prípade alkalické 8,07 (vzorka W-1).

Tab 4 Charakteristika pôdy a technogénnych sedimentov z lokalít Libiola a Caporciano

Tab 4 Characteristic of soil and technogenous sediments from Libiola and Caporciano localities

Vzorka	H ₂ O		1M KCl		D _{pH}	rH ₂	S _{tot.}	S _{SO4}	S _s	C _{tot.}	C _{org.}	AP (S _{tot})	AP (S _s)
	pH	Eh _(mV)	pH	Eh _(mV)			%						
Libiola													
SL-1	4,27	130	3,96	148	0,31	13,47	1,22	0,29	0,93	0,48	0,47	37,82	31,24
SL-4A	5,92	23	6,19	4	-0,27	12,51	0,11	0,08	0,04	1,40	1,34	3,14	0,94
SL-4B	6,07	13	6,18	4	-0,11	12,51	0,12	0,06	0,07	4,15	4,13	3,75	1,89
SL-4C	5,89	25	5,87	26	0,02	12,61	0,31	0,00	0,29	1,61	1,61	9,39	9,06
SL-6	4,01	147	4,09	140	-0,08	12,93	0,13	0,06	0,07	0,75	0,73	3,75	1,89
SL-7	5,54	47	6,62	-26	-1,08	12,37	0,12	0,00	0,12	0,39	0,36	3,76	3,44
referenčná plocha													
SL-8	6,79	24	6,90	27	-0,11	14,48	0,14	0,03	0,04	0,76	0,72	3,44	1,90
Caporciano													
MTC-1	6,85	8	6,25	46	0,61	14,13	0,17	0,00	0,17	0,52	0,48	5,31	5,31
MTC-2	7,14	-4	6,73	38	0,41	14,73	0,30	0,00	0,30	0,74	0,71	9,38	9,38
MTC-3	5,98	24	5,51	89	0,47	14,16	0,24	0,00	0,24	1,01	0,98	7,50	7,50
MTC-4	6,18	39	5,14	97	1,04	13,51	0,06	0,00	0,06	1,64	1,63	1,88	1,88
MTC-5	6,22	27	5,47	85	0,75	8,79	0,56	0,00	0,56	0,38	0,35	17,5	17,5
MTC-6A	6,37	20	6,16	74	0,21	14,79	0,31	0,01	0,30	13,2 5	13,2 2	9,69	9,38
MTC-6B	6,67	8	6,73	22	-0,06	14,19	0,18	0,01	0,17	0,43	0,40	5,63	5,31
MTC-6C	6,88	-5	7,01	-4	-0,13	14,07	0,26	0,00	0,26	0,23	0,21	8,13	8,13
MTC-7	6,73	7	6,03	46	0,70	14,79	0,19	0,00	0,15	0,53	0,45	5,40	5,29
MTC-8	7,05	-12	6,13	41	0,92	13,63	0,28	0,00	0,27	0,69	0,70	8,78	8,62
MTC-9	6,35	29	5,29	91	1,06	13,61	0,20	0,00	0,20	1,03	0,89	6,99	6,50
MTC-10	6,13	42	4,94	111	1,19	13,58	0,05	0,01	0,04	1,55	1,44	1,86	1,64
MTC-11	6,37	28	5,41	83	0,96	13,59	0,52	0,01	0,51	0,32	0,63	15,77	15,51
MTC-12	6,49	21	5,56	75	0,93	13,62	0,30	0,00	0,29	9,27	9,12	9,79	9,34
referenčná plocha													
MTC-13	7,02	2	6,98	22	0,04	14,69	0,60	0,01	0,04	0,32	0,64	7,67	1,52

Celková tvorba acidity (AP) odpovedá množstvu kyseliny, ktorú potenciálne môže materiál depónia vyprodukovať. Na lokalite Libiola sa AP (vypočítaná z celkového obsahu síry S_{tot.}) pohybuje v rozmedzí 3,14 – 37,82 (v priemere 10,27; tab. 4) a na lokalite Caporciano od 1,86 do 15,77 (v priemere 8,12). Pokiaľ sa táto hodnota vypočíta z obsahu sulfidickej síry (S_s), sú hodnoty trochu odlišné. Pre Libiolu je to v priemere 8,07 a pre Caporciano v priemere 15,60.

Rastliny sú na obidvoch študovaných haldových poliach vystavené environmentálnemu stresu pod vplyvom zvýšených obsahov ťažkých kovov, čo je výrazne viditeľné aj pri porovnaní s obsahom kontaminantov v pôde a v troch študovaných rastlinných druhoch na referenčných plochách, kde sú obsahy kovov viacnásobne nižšie (tab 5 a tab 6).

Tab 5 Obsah ťažkých kovov v rastlinách z kontaminovaných stanovišť v Libiole (a – koreň, b – konár/stonka, c – ihličie, d – nadzemná časť)

Tab 5 Heavy metal content in plants from contaminated sites at Libiola (a- root, b – branch/steem, c – needles, d – shoot)

Vzorka	Rastlina	Časť rastliny	Fe	Mn	Mg	Al	Cu	Pb	Zn	Cd
			mg.kg ⁻¹							
SL-1	Pinus sp.	a	2540	32	1360	1000	69	3,1	32	0,69
		b	250	13	2190	99	18	0,7	28	0,09
		c	480	15	2160	86	19	0,6	38	0,09
SL-6		a	1320	140	390	98	224	45,1	363	2,40
		b	560	148	680	82	56	12,3	331	4,86
		c	190	216	1630	75	18	4,3	337	0,64
x		a	1930	86	870	549	147	24,1	198	1,55
		b	405	81	1435	91	37	6,5	180	2,48
		c	335	116	1895	81	19	2,5	188	0,37
x	Pinus sp.	Σ	890	94	1401	240	68	11.0	189	1.47
SL-3	Juncus sp.	a	8123	44	1769	900	284	2,0	66	0,10
		d	1200	30	3210	800	204	1,0	42	0,12
SL-5		a	1236	38	1864	712	443	3,1	86	1,36
		d	190	40	1480	100	19	0,6	50	0,34
x		a	4680	39	1817	806	364	2,6	76	0,73
		d	695	35	2345	450	112	0,8	46	0,23
x	Juncus sp.	Σ	2687	37	2081	628	238	1,7	61	0,48
referenčná plocha										
SL-7	Pinus sp.	a	760	21	214	422	24	2,8	22	0,38
		b	68	8	347	90	20	0,5	19	0,08
		c	113	11	468	75	14	0,4	24	0,08
x	Pinus sp.	Σ	314	13	343	196	19	1,2	22	0,18
SL-7	Juncus sp.	a	112	28	226	522	127	1,0	55	1,23
		d	65	25	179	218	8	0,4	21	0,12
x	Juncus sp.	Σ	89	27	203	370	68	0,7	38	0,68

Vysvetlivky: Σ – priemerná koncentrácia ťažkého kovu v celej rastline

Obsah kovov v *Pinus sp.*, vypočítaný z odobraných vzoriek ako aritmetický priemer obsahu kovov z koreňa, konára a ihličia klesá na ložisku v Libiole v poradí:

Mg>Fe>Al>Zn>Mn>Cu>Pb>Cd,

na lokalite Caporciano v poradí:

Mg>Fe>Al> Cu>Zn>Mn>Cd>Pb.

Pri *Juncus sp.* klesá koncentrácia ťažkých kovov na ložisku v Libiole v rade:

Fe>Mg>Al>Cu>Zn>Mn>Pb>Cd,

na lokalite Caporciano v poradí:

Mg>Fe>Al>Cu>Mn>Zn>Pb>Cd.

Pri *Quercus sp.* je priemerná koncentrácia ťažkých kovov na lokalite Caporciano zostupná v poradí Mg>Fe>Al>Cu>Zn>Mn>Pb>Cd. (tab 6)

Tab 6 Obsah ťažkých kovov v rastlinách v Caporciano (a – koreň, b – konár/stonka, c – list/ihličie, d – nadzemná časť)

Tab 6 Heavy metal content in plants from Caporciano (a- root, b – branch/steem, c – needles, d – shoot)

Vzorka	Rastlina	Časť rastliny	Fe	Mn	Mg	Al	Cu	Pb	Zn	Cd
			mg.kg ⁻¹							
MTC-1	Pinus sp.	a	280	10	1070	200	138	0,2	50	2,87
		b	350	23	1480	200	163	0,9	93	8,82
		c	120	52	2020	70	23	0,2	122	2,75
MTC-6		a	770	25	1570	600	435	0,7	80	2,29
		b	360	28	1360	200	122	0,7	86	3,36
		c	580	59	2220	400	81	0,6	119	0,88
MTC-7		a	910	17	2050	700	265	0,6	52	2,35
		b	510	18	1480	300	184	0,6	77	6,53
		c	300	55	2020	200	44	0,6	143	2,54
MTC-12		a	620	22	1560	400	347	0,5	26	0,23
		b	280	71	1670	100	60	1,5	66	0,36
		c	520	137	3930	300	80	1,5	73	0,06
x		a	645	19	1563	475	296	0,5	52	1,94
		b	375	35	1498	200	132	0,9	81	4,77
		c	380	76	2548	243	57	0,7	114	1,56
x	Pinus sp.	Σ	467	43	1869	306	162	0,7	82	2,75
MTC-5	Juncussp.	a	1820	59	3860	1900	249	0,9	64	0,25
		d	240	77	1200	100	29	0,4	41	0,03
x	Juncus sp.	Σ	1030	68	2530	1000	139	0,7	53	0,14
MTC-2	Quercus sp.	a	967	28	1879	753	217	0,4	51	1,23
		b	470	55	1640	200	22	0,9	61	0,19
		c	120	99	2390	75	19	0,3	45	0,12
MTC-3		a	1270	44	2790	1100	511	1,5	48	0,49
		b	840	71	2310	600	174	2,1	148	0,46
		c	560	121	3520	500	78	1,5	43	0,17
MTC-4		a	12400	225	18710	9900	3288	7,8	545	9,18
		b	870	57	4040	700	181	0,6	87	4,56
		c	490	133	8220	300	80	0,3	81	1,09
MTC-8		a	2100	59	3840	150	1446	2,1	92	0,86
		b	300	71	2000	100	37	1,1	77	0,22
		c	280	135	3020	100	17	0,8	75	0,08
MTC-9		a	150	19	790	75	33	1,0	23	0,43
		b	130	26	1070	70	9	0,6	36	0,59
		c	130	130	1590	70	6	0,3	63	0,23
MTC-10		a	690	96	3830	300	95	1,0	32	0,62
		b	240	166	2340	69	11	0,8	55	0,43
		c	260	431	3500	50	8	1,1	39	0,08
MTC-11		a	620	22	1560	400	347	0,5	26	0,23
		b	280	71	10	100	60	1,5	66	0,36
		c	520	137	1670	300	80	1,5	73	0,06
x		a	2599	70	4771	1811	848	2,0	117	1,86
		b	447	74	1915	248	71	1,1	76	0,97
		c	337	169	3416	199	41	0,9	60	0,30
x	Quercussp.	Σ	1128	104	3367	753	320	1,3	84	1,03
referenčná plocha										
MTC-13	Pinussp.	a	98	10	420	40	20	0,3	20	0,10
		b	100	15	510	50	20	0,8	41	0,09
		c	40	24	780	61	10	1,0	52	0,04
x	Pinus sp.	Σ	79	16	570	50	17	0,7	38	0,08
MTC-13	Quercussp.	a	98	10	280	76	48	0,2	21	0,09
		b	78	16	11	52	7	0,4	28	0,28
		c	56	21	426	48	5	0,1	36	0,22

x	Quercus sp.	Σ	77	16	239	59	20	0,2	28	0,20
----------	--------------------	----------	-----------	-----------	------------	-----------	-----------	------------	-----------	-------------

Vysvetlivky: **Σ** – priemerná koncentrácia ťažkého kovu v celej rastline

Len pri *Juncus* sp. a *Pinus* sp. sa potvrdil vyšší obsah Pb (v *Juncus* sp. aj obsah Cu) na ložisku Libiola ako v týchto rastlinných druhoch na ložisku Caporciano, čo pravdepodobne odráža lokálny obsah Pb (a Cu) v pôde jednotlivých stanovišť.

Na haldových poliach sú v oboch drevinách v porovnaní s bylinným zástupcom *Juncus* sp. efektívnejšie akumulované Zn, Cd, Mg a naopak, *Juncus* sp. obsahuje výrazne viac Fe než *Pinus* sp. a *Quercus* sp.

Tab 7 Biokoncentračný faktor (BCF) v rastlinách z Libioli a Caporciana.

Tab 7 Bioconcentration factor (BCF) in plants from Libiola and Caporciano.

Vzorka	Rastlina	Fe	Mn	Al	Cu	Pb	Zn	Cd
Libiola								
haldové pole								
SL-1	Pinus sp.	30,189	0,016	11,669	0,020	0,008	0,092	0,090
SL-6		9,958	0,288	16,892	0,006	0,038	1,272	1,280
x		20,073	0,152	14,280	0,013	0,023	0,682	0,685
SL-3	Juncus sp.	84,388	0,050	221,607	0,068	0,059	0,184	0,013
SL-5		17,560	0,040	16,639	0,003	0,018	0,115	0,094
x		50,974	0,045	119,123	0,036	0,038	0,150	0,054
referenčná plocha								
SL-7	Pinus sp.	11,449	90,164	13,661	0,009	0,022	0,025	0,080
SL-7	Juncus sp.	6,586	204,918	39,709	0,005	0,022	0,022	0,12
Caporciano								
haldové pole								
MTC-1	Pinus sp.	19,934	0,064	10,671	0,004	0,015	0,159	0,887
MTC-6		145,363	0,111	89,686	0,016	0,009	0,688	0,220
MTC-7		56,497	0,075	32,310	0,007	0,024	0,199	0,686
MTC-12		86,379	0,159	44,910	0,013	0,125	0,093	0,024
x		77,043	0,103	44,394	0,010	0,043	0,285	0,454
MTC-5	Juncus sp.	39,474	0,115	15,314	0,003	0,018	0,461	0,007
MTC-2	Quercus sp.	20,339	0,125	11,468	0,002	0,011	0,064	0,038
MTC-3		88,328	0,151	71,225	0,012	0,115	0,079	0,071
MTC-4		78,150	0,190	38,610	0,009	0,011	0,086	0,273
MTC-8		49,558	0,169	14,881	0,003	0,062	0,111	0,030
MTC-9		27,778	0,104	12,681	0,001	0,011	0,107	0,062
MTC-10		45,455	0,526	7,463	0,001	0,048	0,044	0,018
MTC-11		80,871	0,154	44,643	0,007	0,063	0,069	0,015
x		55,783	0,203	28,710	0,005	0,046	0,080	0,072
referenčná plocha								
MTC-13	Pinus sp.	12,862	436,364	13,708	0,011	0,071	0,981	0,050
MTC-13	Quercus sp.	18,006	381,818	10,787	0,006	0,007	0,679	0,275

Efektívnosť akumulácie ťažkých kovov na haldových poliach v nadzemnej alebo podzemnej časti analyzovaných rastlinných druhov väčšinou varíruje aj v rámci jedného druhu na ten

istej lokalite (napr. obsah Mg pri *Quercus* sp. sa v 7 vzorkách na lokalite Caporciano pohybuje v rozmedzí 790 – 18 710 mg.kg⁻¹). Nedá sa preto úplne jednoznačne na základe tabuľkových hodnôt s nameranými obsahmi ťažkých kovov stanoviť, ako klesá vhodnosť jednotlivých druhov napr. pre fytoremediáciu kontaminovaných plôch. Presnejšie sme túto schopnosť rastlín vyjadrili pomocou **biokoncentračného** (tab 7) a **translokačného faktora** (tab 8).

Na oboch haldových poliach má BCF pre všetky rastliny z každého odberu hodnotu BCF < 1, takže tieto možno v zmysle Bakerovej (1981) klasifikácie považovať za exklúдеры, t.j. za rastliny, u ktorých dochádza k imobilizácii kovu v koreňoch. Ide o druhy viac metalotolerantné ako o skutočné metalofyty (t.j. druhy vyžadujúce si zvýšenú koncentráciu ťažkých kovov v pôde), nakoľko sa bežne vyskytujú aj na nekontaminovaných pôdach.

Tab 8 Translokačný faktor (TF) v rastlinách z Libiola a Caporciana

Tab 8 Translocation factor (TF) in plants from Libiola and Caporciano

Vzorka	Taxón	Fe	Mn	Mg	Al	Cu	Pb	Zn	Cd
Libiola									
haldové pole									
SL-1	Pinus sp.	0,189	0,469	1,588	0,086	0,275	0,194	1,188	0,130
SL-6		0,144	1,543	4,179	0,765	0,080	0,095	0,928	0,267
x		0,166	1,006	2,884	0,426	0,178	0,144	1,058	0,199
SL-3	Juncus sp.	0,148	0,682	1,815	0,889	0,718	0,500	0,636	1,200
SL-5		0,154	1,053	0,794	0,140	0,043	0,194	0,581	0,250
x		0,151	0,867	1,304	0,515	0,381	0,347	0,609	0,725
referenčná plocha									
SL-7	Pinus sp.	0,149	0,524	2,187	0,178	0,583	0,143	1,091	0,211
SL-7	Juncus sp.	0,580	0,893	0,792	0,418	0,063	0,400	0,382	0,098
Caporciano									
haldové pole									
MTC-1	Pinus sp.	0,429	5,200	1,888	0,350	0,167	1,000	2,440	0,958
MTC-6		0,753	2,360	1,414	0,667	0,186	0,857	1,488	0,384
MTC-7		0,330	3,235	0,985	0,286	0,166	1,000	2,750	1,081
MTC-12		0,839	6,227	2,519	0,750	0,231	3,000	2,808	0,261
x		0,588	4,256	1,702	0,513	0,187	1,464	2,371	0,671
MTC-5	Juncus sp.	0,132	1,305	0,311	0,053	0,116	0,444	0,641	0,120
MTC-2	Quercus sp.	0,124	3,536	1,272	0,100	0,088	0,750	0,882	0,098
MTC-3		0,441	2,750	1,262	0,455	0,153	1,000	0,896	0,347
MTC-4		0,040	0,591	0,439	0,030	0,024	0,038	0,149	0,119
MTC-8		0,133	2,288	0,786	0,667	0,012	0,381	0,815	0,093
MTC-9		0,867	6,842	2,013	0,933	0,182	0,300	2,739	0,535
MTC-10		0,377	4,490	0,914	0,167	0,084	1,100	1,219	0,129
MTC-11		0,839	6,227	1,071	0,750	0,231	3,000	2,808	0,261
x		0,403	3,818	1,108	0,443	0,110	0,938	1,358	0,226
referenčná plocha									
MTC-13	Pinus sp.	0,408	2,400	1,857	1,525	0,500	3,333	2,600	0,400
MTC-13	Quercus sp.	0,571	2,100	1,521	0,632	0,104	0,500	1,714	2,444

Rastlinným orgánom prednostnej akumulácie ťažkých kovov je jednoznačne koreňová (podzemná) sústava rastlín, čo môžeme podoprieť stanovením translokačného faktora alebo zistiť na základe grafických výstupov na obr 11 a obr 12. Všeobecne preukazné je to najmä pri Fe, Al, Cu, Pb. Vo viacerých prípadoch sa Mn a Mg prednostne akumuluje v nadzemnej časti rastlín (a to tak na haldách ako aj na referenčnej ploche pri všetkých troch druhoch). Najvyššia hodnota TF pre Mn sa zistila vo vzorke *Pinus* sp. (TF = 5,455; v priemere na lokalite Caporciano zo 4 vzoriek TF = 4,06). Zn je približne rovnako zastúpený vo všetkých rastlinných častiach, na lokalite Caporciano bol jeho obsah zvýšený pri *Pinus* sp. v asimilačných orgánoch (TF = 2,315). Pri *Quercus* sp. prevažuje akumulácia Zn v konároch, v niektorých vzorkách tohto druhu prechádzal vo vyššej miere do asimilačných orgánov (priemerná hodnota TF zo 7 vzoriek bola 1,182). Cd má veľmi kolísajúce zastúpenie v jednotlivých rastlinných častiach v rámci každého skúmaného druhu.

Pomocou enrichment faktora (EF) sme potvrdili, že tak pôda z haldových polí (tab 9) ako aj rastliny haldových polí (tab 10) boli výrazne ovplyvnené ťažkými kovmi, v porovnaní s referenčnou plochou, kde bola ich koncentrácia nižšia. Výnimkou bol len obsah Zn a čiastočne Al v pôde na referenčnej ploche v Libiole. Vzhľadom k pravdepodobnej analytickej chybe pri stanovení obsahu Mn v pôde na referenčnej ploche pri Libiole sme pre tento prvok nestanovovali EF.

Tab 9 Enrichment faktor stanovený pre obsah ťažkých kovov v pôde

Tab 9 Enrichment factor determined for heavy metals in soil

Vzorka	Taxón	Fe	Al	Cu	Pb	Zn	Cd
Libiola							
SL-1	Pinus sp.	1,61	1,34	0,58	4,17	0,43	1,00
SL-6		1,93	0,81	1,99	6,33	0,28	0,50
x		1,772	1,076	1,285	5,250	0,355	0,750
SL-3	Juncus sp.	1,44	0,66	1,84	0,94	0,24	9,50
SL-5		1,10	1,09	3,46	1,89	0,46	3,60
x		1,268	0,876	2,651	1,417	0,348	6,550
Caporciano							
MTC-1	Pinus sp.	1,94	1,47	7,29	0,93	14,47	3,88
MTC-6		1,28	1,00	5,72	5,00	3,26	5,00
MTC-7		1,71	1,39	7,28	1,79	13,55	4,63
MTC-12		1,94	1,50	6,83	0,86	14,79	3,13
x		1,715	1,342	6,782	2,143	11,519	4,156
MTC-5	Juncus sp.	1,95	1,47	10,56	1,57	1,68	5,13
MTC-2	Quercus sp.	1,90	1,47	9,46	2,00	13,17	4,00
MTC-3		2,04	1,58	7,61	0,93	10,21	3,00
MTC-4		2,02	1,75	10,65	1,93	17,72	5,00
MTC-8		1,82	1,51	5,86	0,93	12,74	3,38
MTC-9		1,50	1,24	5,73	1,93	11,11	4,63
MTC-10		1,84	1,51	9,65	1,64	16,66	5,63
MTC-11		2,07	1,51	12,93	1,71	20,08	5,13
x		1,883	1,509	8,841	1,582	14,526	4,393

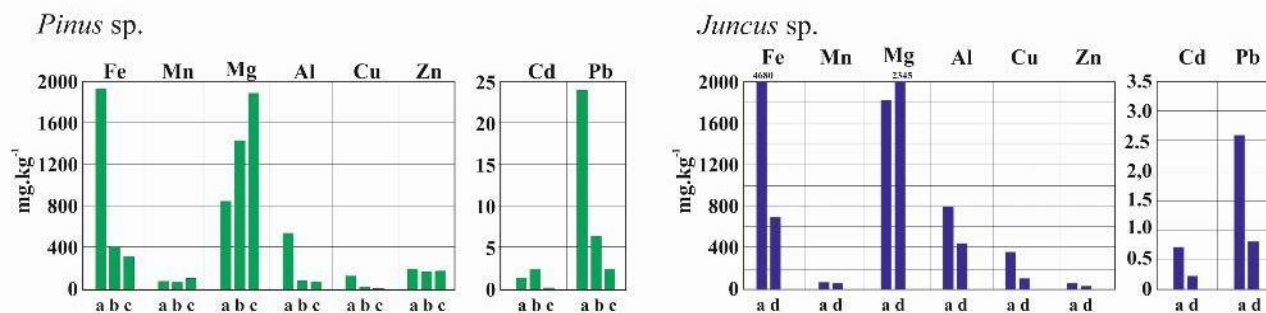
Všetky porovnávané vzorky asimilačných orgánov rastlín mali vyšší obsah ťažkých kovov na haldových poliach, len v ihliciach *Pinus* sp. na haldovom poli v Caporciano bolo oveľa menej Pb než v ihliciach toho istého druhu na referenčnej ploche.

Tab 10 Enrichment faktor stanovený pre obsah ťažkých kovov v rastlinách

Tab 10 Enrichment factor determined for heavy metals in plants

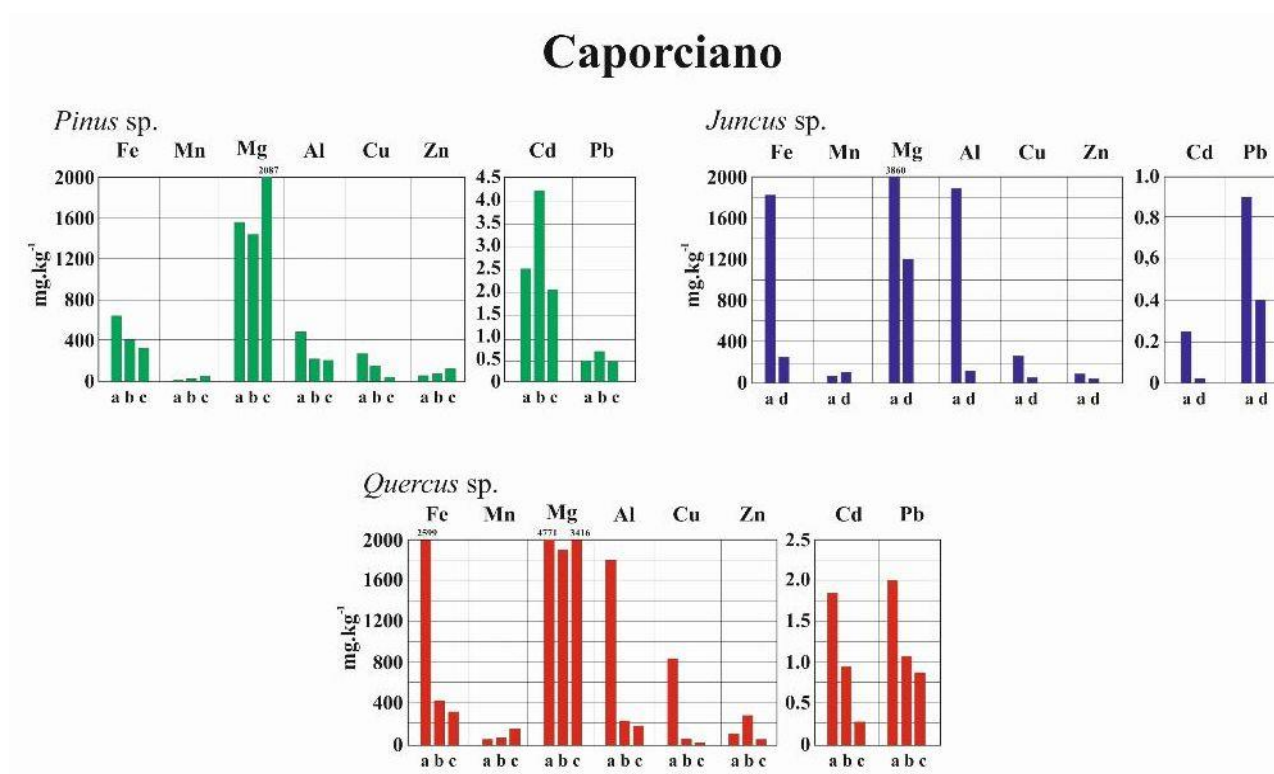
Vzorka	Taxón	Fe	Mn	Mg	Al	Cu	Pb	Zn	Cd
Libiola									
SL-1	Pinus sp.	4,248	1,364	4,615	1,147	1,357	1,500	1,583	1,125
SL-6		1,681	19,636	3,483	1,000	1,286	10,750	14,042	8,000
x		2,965	10,500	4,049	1,073	1,321	6,125	7,813	4,563
SL-3	Juncus sp.	18,462	1,200	17,933	3,670	25,500	2,500	2,000	1,000
SL-5		2,923	1,600	8,268	0,459	2,375	1,500	2,381	2,833
x		10,692	1,400	13,101	2,064	13,938	2,000	2,190	1,917
Caporciano									
MTC-1	Pinus sp.	3,000	2,167	2,590	1,148	2,300	0,200	2,346	68,750
MTC-6		14,500	2,458	2,846	6,557	8,100	0,600	2,288	22,000
MTC-7		7,500	2,292	2,590	3,279	4,400	0,600	2,750	63,500
MTC-12		13,000	5,708	5,038	4,918	8,000	1,500	1,404	1,500
x		9,500	3,156	3,266	3,975	5,700	0,725	2,197	38,938
MTC-2	Quercus sp.	2,143	4,714	5,610	1,563	3,800	3,000	1,250	0,545
MTC-3		10,000	5,762	8,263	10,417	15,600	15,000	1,194	0,773
MTC-4		8,750	6,333	19,296	6,250	16,000	3,000	2,250	4,955
MTC-8		5,000	6,429	7,089	2,083	3,400	8,000	2,083	0,364
MTC-9		2,321	6,190	3,732	1,458	1,200	3,000	1,750	1,045
MTC-10		4,643	20,524	8,216	1,042	1,600	11,000	1,083	0,364
MTC-11		9,286	6,524	3,920	6,250	16,000	15,000	2,028	0,273
x		6,020	8,068	8,018	4,152	8,229	8,286	1,663	1,188

Libiola



Obr 11 Priemernéobsahy ťažkých kovov v jednotlivých častiach rastlín na kontaminovaných stanovištiach v Libiole (a – koreň, b – konár/stonka, c – list/ihličie, d – nadzemná časť)

Fig 11 Average heavy metal contents in individual parts of plants on contaminated sites at Libiola (a – root, b – branch/steem, c – leaves/needles, d – shoot)



Obr 12 Priemerné obsahy ťažkých kovov v jednotlivých častiach rastlín na kontaminovaných stanovištiach v Caporciano (a – koreň, b – konár/stonka, c – list/ihličie, d – nadzemná časť)

Fig 12 Average heavy metal contents in individual parts of plants on contaminated sites at Caporciano (a – root, b – branch/steem, c – leaves/needles, d – shoot)

Diskusia

Najvyššie obsahy spomedzi ťažkých kovov na ložisku Libiola sa podľa očakávania potvrdili s výnimkou obsahov Fe u Cu. Na Cu-ložisku je to prirodzené. Zaujímavý je však vysoký obsah V, dosahujúci lokálne až 281 mg.kg⁻¹. Podobne prekvapivo vysoký obsah Zn na referenčnej ploche pravdepodobne súvisí s vysokou mobilitou Zn a s jeho selektívnou precipitáciou na vhodnej geochemickej bariére. V Caporciano sú obsahy Fe, Mn, Ni, Co a Cr voči Libiole výrazne nižšie. Mierne zvýšené obsahy Zn sú spôsobené výskytom sfaleritu. V zmysle limitov talianskej legislatívnej normy podľa Zákona 152/06 prekračujú v Libiole obsahy Cu, Ni ($\pm$ Co, Cd, V, Cr) aj menej prísnu časť normy pre priemyselné a komerčné plochy, kým v Caporciano tieto limity presahuje len obsah Cu.

Keďže hodnoty D_{pH} na ložisku Libiola indikujú výskyt pôdnych koloidov s kladným povrchovým nábojom a na ložisku Caporciano reflektujú výskyt pôdnych koloidov s negatívnym nábojom, možno vysloviť predpoklad, že schopnosť precipitácie kationov kovov bude na týchto ložiskách odlišná, avšak vzhľadom na pomerne vysoké hodnoty pH bude migrácia ťažkých kovov v krajine čiastočne limitovaná. Istý stupeň environmentálneho nebezpečenstva predstavuje len výskyt Sb^{3+} a As^{3+} vysoko toxických (a značne mobilných) foriem týchto toxických prvkov vo vode (v Caporciano lokálne aj v pôde) obidvoch ložísk.

Baker a Walker (1990) uvádzajú, že väčšinu rastlín na banských haldách možno zaradiť do skupiny so stratégiou exklúderov alebo indikátorov, čo sa potvrdilo aj u skúmaných rastlinných zástupcov na talianskych Cu-ložiskách. S podobným zistením, že kovy sa prednostne akumulujú v koreňoch vyšších rastlín, sa možno stretnúť aj v prácach mnohých ďalších autorov (napr. Mehes-Smith et al. 2013; Tomaškin et al. 2013). Je všeobecným pravidlom, že koncentráciakovov v listoch je pomerne variabilná v rámci rôznych druhov z

toho istého stanovišťa (Remon et al., 2013), avšak v zhode s našim zistením potvrdzujú aj niektorí autori (González, González-Chávez 2006; Nazir et al. 2011) vyššie akumulácie Zn v nadzemných orgánoch niektorých skúmaných druhov (napr. *Xanthium strumarium*, *Brachiaria reptans*) než v koreňovej sústave.

Jednoznačné priradenie rastliny k určitej stratégii na kontaminovaných pôdach si vyžaduje pomerne bohatý vzorkový materiál ideálne zozbieraný z celého telesa haldového poľa, aby bola reprezentatívne zachytená vysoká premenlivosť obsahu ťažkých kovov vyplývajúca z prítomnosti mnohých minerálov, v ktorých sa nachádzajú ťažké kovy v rôznych speciáciách. Tieto majú priamy vplyv na biodostupnosť pre cievnaté rastliny, do ktorých sa dostávajú vo forme vodných roztokov koreňovým systémom. Vysokú variabilitu v priestorovej distribúcii jednotlivých ťažkých kovov na haldových poliach slovenských Cu-ložísk (na Cu-haldách Podlipa v Ľubietovej a Maximilián v Španej Doline) prezentovali napr. Krnáč et al. (2014), Andráš et al. (2014, 2014a). Je zrejmé, že už výber rastlinných druhov spĺňajúcich podmienku rovnomerného rozšírenia na telese haldy (na povrchu haldových polí), je ťažko realizovateľný.

Mimoriadne vysoké biokoncentračné faktory na referenčnej ploche, ktoré sa zistili v Libiole pre obsah Mn v *Juncus* sp. (BCF=204,92) a *Pinus* sp. (BCF=90,164) možno vysvetliť pravdepodobne analytickou chybou pri stanovení koncentrácie Mn v pôde, keďže na obidvoch haldových poliach ako aj na referenčnej ploche pri lokalite Caporciano je hodnota BCF pri týchto druhoch aj 1 000- až 10 000-krát nižšia.

Jednoznačné priradenie rastliny k určitej stratégii na kontaminovaných pôdach si vyžaduje pomerne bohatý vzorkový materiál ideálne zozbieraný z celého telesa haldového poľa, aby bola reprezentatívne zachytená vysoká premenlivosť obsahu ťažkých kovov vyplývajúca z prítomnosti mnohých minerálov, v ktorých sa nachádzajú ťažké kovy v rôznych speciáciách. Tieto majú priamy vplyv na biodostupnosť pre cievnaté rastliny, do ktorých sa dostávajú vo forme vodných roztokov koreňovým systémom. Vysokú variabilitu v priestorovej distribúcii jednotlivých ťažkých kovov na haldových poliach slovenských Cu-ložísk (na Cu-haldách Podlipa v Ľubietovej a Maximilián v Španej Doline) prezentovali napr. Krnáč et al. (2014), Andráš et al. (2014). Z toho vyplýva, že už výber rastlinných druhov spĺňajúcich podmienku, že tieto sú rozšírené rovnomerne na telese haldy, je veľmi obmedzený.

Hoci ťažké kovy inhibujú metabolizmus rastlín a vyvolávajú environmentálny stres, niektoré kovy ako Cu, Zn, Co, Fe, Mn vstupujú do početných proteínov a enzýmov v živých organizmoch, preto sú pre udržanie optimálneho metabolizmu rastlín nevyhnutné (Hall, 2002). Ako ich nedostatok, tak aj prebytok má priamy vplyv na životné funkcie v rastlinách.

V odbornej literatúre sa uvádza približne 400 druhov rastlín, ktoré sú schopné vo svojich pletivách akumulovať ťažké kovy. Najviac zastúpené sú z čeľadí Asteraceae, Brassicaceae, Caryophyllaceae, Cunoniaceae, Cyperaceae, Fabaceae, Euphorbiaceae, Lamiaceae, Flacourtiaceae, Poaceae a Violaceae (Prasad, Freitas, 2003). Najčastejším hyperakumulujúcim kovom je Ni (Boyd, Martens, 1998), ktorý však na talinských ložiskách nebol súčasťou výskumu. Komplikovaná situácia v stanovení efektívnych fytoakumulátorov na talianskych Cu ložiskách je porovnateľná so situáciou na slovenských Cu-ložiskách Ľubietová, Špania Dolina, Staré Hory a Slovinky (Andráš et al., 2007, 2012, 2014a; Fečko et al., 2011). Predstavuje však cestu ekonomicky a environmentálne prijateľného spôsobu dekontaminácie zaťažených území. Podobne efektívne sa môže využiť aj mikrobiálna degradácia, ktorej sa venuje v súčasnosti zvýšená pozornosť (napr. Fečko et al., 2011a; Kučerová et al., 2011; Stefanowicz et al., 2012).

Záver

Porovnanie priemerných obsahov ťažkých kovov na haldovom poli Libiola s haldovým poľom Caporciano ukázalo, že v Caporciano sú obsahy Fe, Mn, Ni, Co a Cr voči Libiole výrazne nižšie. Kým v Libiole obsahy Cu, Ni ($\pm$ Co, Cd, V, Cr) presahujú dokonca menej prísnu časť normy, ktorá platí pre priemyselné a komerčné plochy, v Caporciano tieto limity presahuje len obsah Cu. Hodnoty aktívneho i výmenného pH v pôde vykazujú na ložisku Libiola acidný charakter, kým v Caporciano sú voči ložisku Libiola posunuté bližšie k neutrálnym hodnotám. Pôda je na oboch ložiskách zle prevzdušnená. Pôdne koloidy majú v Libiole kladný povrchový náboj a na ložisku Caporciano negatívny náboj.

Cu sa na haldovom poli v Libiole vyskytuje prevažne vo forme Cu^{2+} a na haldách v Caporciano jednak vo forme Cu^{2+} a Cu_2O_3 , ale aj ako Cu^0 . V pôdach oboch ložísk prevládajú menej toxické formy As^{5+} a Sb^{3+} , avšak v pôdach z hald v Caporciano a vo vode z oboch lokalít sa lokálne potvrdil aj výskyt vysoko toxické formy As^{3+} a Sb^{3+} .

Na lokalite Libiola sa AP pohybuje okolo priemernej hodnoty 8,07 a na lokalite Caporciano je priemerná hodnota AP 15,60. Pokiaľ sa táto hodnota vypočíta z obsahu sulfidickej síry (Ss), sú hodnoty trochu odlišné.

Na oboch ložiskách sa vo vegetačnom kryte uplatňujú metalotolerantné druhy, z drevín predovšetkým borovice (*Pinus* sp.) a duby (*Quercus* sp.), ktoré sme skúmali z hľadiska ich bioakumulačných vlastností. Oba taxóny vykazujú stratégiu exklúderov voči Mn, Cu, Pb, Zn a Cd, t.j. ťažké kovy kumulujú prednostne v koreňovej sústave, a akumulátorov pre Fe a Al. Táto vlastnosť by sa po potvrdení analýzami z viacerých vzoriek prípadne zo vzoriek z ďalších haldových polí s podobným mineralogickým zložením, mohla využiť pri fytoremediácii území so zvýšeným obsahom Fe a Al. Veľmi podobné výsledky sme potvrdili aj u zástupcu vlhkomilných stanovišť – sitine (*Juncus* sp.), pri ktorej sme stanovili aj vôbec najvyšší BCF ≈ 222 (pre Al). Výskum rastlín, ktorý má za cieľ špecifikovať druhy, ktoré by boli perspektívne využiteľné pre fytosanačné účely, je v súčasnosti veľmi aktuálny a rozšírený, nakoľko podporuje environmentálne priaznivé spôsoby ozdravenia krajiny, k čomu aspoň čiastočne prispieva ja predkladaný príspevok.

Podakovanie

Príspevok bol finančne podporený grantami APVV-0663-10 a VEGA 1/0538/15.

Literatúra

- Andráš, P. – Turisová, I. – Šlesárová, A. – Lichý, A., 2007. Influence of the dump sites on development of selected plants in the Ľubietová area (Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, roč. 2, č. 2, s. 5-20. ISSN 1842-4090.
- Andráš, P. – Turisová, I. – Krnáč, J. – Dirner, V. – Voleková-Lalinská, B. – Buccheri, G. – Jeleň, S. 2012. Hazards of heavy metal contamination at Ľubietová Cu-deposit (Slovakia). *Procedia Environmental Sciences*, roč. 14, s. 3-21. ISSN 1878-0296.
- Andráš, P. – Dirner, V. – Turisová, I. – Vojtková, H. 2014. *Remnants of old activity at abandoned Cu-deposits*. Ostrava : Ekomonitor, 440 s. ISBN 978-80-86832-75-3.
- Andráš, P. – Krnáč, J. – Dadová, J. 2014a. Environmental problems at ore field of Cu-Ag mine Špania Dolina. Košice : Technická univerzita v Košiciach. 103 s. ISBN 978-80-553-1798-4.
- Baker, A. J.M. 1981. Accumulators and excluders – strategies in the response of plant to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, roč. 3, č. 1-4, s. 643-654.
- Baker A. J. M. – Walker P. L. 1990. Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants, s.156-177. In Shaw, A.J. (ed.): *Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects*. CRC Press.
- Boyd R. S. – Martens S. N. 1998. The significance of metal hyperaccumulation for biotic interactions. *Chemoecology*, roč. 8, s. 1-7.

- De Michele, V. – Ostroman, A. 1987. Mineral processing at Montecatini deposit from 1888 to 1938. Milano : Museo Civico Storia Naturale, s. 1-38.
- Dinelli, E. – Lucchini, F. – Fabbri, M. – Cortecchi, G. 2001. Metal distribution and environmental problems related to sulfide oxidation in the Libiola copper mine area (Ligurian Apennines, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, roč. 74, s. 141-152. ISSN 0375-6742.
- Fečko, P. – Raclavská, H. – Kučerová, R. – Havelek, R. – Lyčková, B. – Király, A. – Konstantin, B. 2011. Application of segregation roasting and flotation by recovery of Cu from waste materials from ZB Slovinky. In 11th International Multidisciplinary Scientific Geo-Conference and Expo â SGEM 2011 (Surveying Geology & Mining Ecology Management) : Conference Proceedings, vol. iii, s. 793-798. ISSN 1314-2704.
- FEČKO, P. – PERTILE, E. – LYČKOVÁ B. – VOJTKOVÁ, H. – JANÁKOVÁ, I. – TORA, M. 2011a. Biodegradace nebezpečných odpadů [Biodegradation of hazardous pollutants]. *Inžinieria Mineralna*, roč. 11, č. 1-2, s. 41-48. ISSN 1640-4920.
- González, R. C. – González-Chávez, M.C.A. 2006. Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. *Environmental Pollution*, roč. 144, č. 1, s. 84-92. ISSN: 0269-7491.
- HALL, L. 2002. Cellular mechanism for heavy metals detoxification and tolerance. *Journal of Experimental Biology*, roč. 53, č. 366, s. 1-11. ISSN 0022-0957.
- Kisku G.C. – Barman S.C. – Bhargava S.K. 2000. Contamination of soil and plants with potentially toxic elements irrigated with mixed industrial effluent and its impact on the environment. *Water, Air and Soil Pollution*, roč. 120, č. 1-2, s. 121-137.
- Klemm D.D. – Wagner J. 1982. Copper deposit in ophiolites of southern Tuscany. *Ofioliti*, roč. 7, s. 331-336. ISSN 0391-2612.
- Krnáč, J. – Andráš, P. – Blišťan, P. 2014. Stanovenie rizika kontaminácie krajiny ťažkými kovmi v oblasti haldových polí Podlipa a Reiner na opustenom Cu-ložisku Ľubietová. *Mineralia Slovaca*, roč. 46, č. 1, s. 1-22. ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086.
- Lotti, B. 1884. *Miniera di Montecatini in Val di Cecina*. Boll. R. Comit. Geologico Italiano, XV: 359-394 (in Italian).
- Mazzuoli, L. 1883. *Appunti geologici sul giacimento cuprifero di Montecatini*. R. Comitato Geologico d'Italia. Bollettino, 9, 10, 44-52 (in Italian).
- McNeill, J. D. 1992. Rapid, accurate mapping of soil salinity by electromagnetic ground conductivity meters. In Topp G.C. et al. (eds): *Advances in measurement of soil physical properties: Bringing theory into practice*. SSSA Spec. Publ. 30. SSSA, Madison WI, s. 209-229.
- Mehes-Smith, M. – Nkongolo, K.K. – Narendrula, R. – Cholewa, E. 2013. Mobility of heavy metals in plants and soil: a case study from a mining region in Canada. *American Journal of Environmental Science*, roč. 9, č. 6, s. 483-493.
- Nazir, A. – Malik, R. N. – Ajaib, M. – Khan, N. – Siddiqui, M.F. 2011. Hyperaccumulator of heavy metals of industrial areas of Islamabad and Rawalpindi. *Pak. J. Bot.*, roč., 43, č. 4, s. 1925-1933.
- Orlandi, 2006. Siti di interesse minerario e mineralogico del territorio della Provincia di Pisa. Piano Territoriale di Coordinamento approvato con Deliberazione di Consiglio Provinciale n. 100 del 27/07/2006.
- Pitter, P. 2009. *Hydrogeochemia*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 579 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- Pokrovski, G. S. – Kara, S. – Roux, J. 2002. Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 66, č. 13, 1, s. 2361-2378.
- Prasad M.N.V. – Freitas H.M.D. 2003. Metal hyperaccumulation in plants – Biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electronic Journal of Biotechnology*, roč. 6, s. 285-321.
- Remon, E. – Bouchardon, J.L. – Le Guédard, M. – Bessoule, J.J. – Conord, C. – Faure, O. 2013. Are plants useful as accumulation indicators of metal bioavailability? *Environmental Pollution*, roč. 175, s. 1-7.
- Richter, R. – Hlúšek, J. 2003. *Půdní úrodnost*. Praha: Ústav zemědělských a potravinářských informací, Ministerstvo zemědělství, 36 s.
- Riparbelli, A. 1980. *Storia di Montecatini Val di Cecina e delle sue miniere*. Firenze : Tipografia Giuntina, 44 s.
- Ryu, J. – Gao, S. – Dahlgren, R. A. – Ziernberg, R. A. 2002. Arsenic distribution, speciation and solubility in shallow groundwater of Owens Dry Lake, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 66, č. 17, s. 2981-2994.
- Schneider, A. 1890. *La miniera cuprifera di Montecatini V.C.* Firenze : Tipografia G.Barbera, 52 s.

- Singh, R. – Singh, D.P. – Kumar, N. – Bhargava, S.K. – Barman, S.C. 2010. Accumulation and translocation of heavy metals in soil and plants from fly ash contaminated area. *Journal of Environmental Biology*, roč. 31, s. 421-430.
- Sobek, A.A. – Schuller, W.A. – Freeman, J. R. & Smith, R.M., 1978. *Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils*, U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Protection Technology, EPA 600/2-78-054, 203 s.
- Stefanowicz, A. M. – Kaputa, P. – Szarek-Lukaszewska, G. – Grodzińska, K. – Niklińska, M. – Vogt, R. D. 2012. Soil fertility and plant diversity enhance microbial performance in metal-polluted soils. *Science of the Total Environment*, roč. 439, s. 211-219. ISSN 0048-9697.
- Terenzi, A. 1988. *La miniera cuprifera di Montecatini in Val di Cecina (PI)*. Rivista Mineralogica Italiana, 12 1. ISSN 0391-9641, s. 19-26.
- Tomaškin, J. – Tomaškinová, J. – Kmeťová, J. – Drimal, M. 2013. The concentration of heavy metals in grassland ecosystems of the Central Slovakia national parks. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, roč. 8, č. 4, s. 35-40. ISSN 1842-4090.
- ZÁKON 152/2006 (Law Decree 152/2006 Regulation on environmental matters; Taliansko).