



Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-17-0317**

Antimón - kritický prvok a nebezpečný kontaminant ovplyvňujúci biodiverzitu na lokalitách s ťažobnými odpadmi

Zodpovedný riešiteľ **prof. RNDr. Edgar Hiller, PhD.**

Prijemca **Univerzita Komenského v Bratislave - Prírodovedecká fakulta**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
Slovenské národné múzeum, Vajanského nábrežie 2, 81006 Bratislava
EL spol. s r.o., Radlinského 17A/1575, 05201 Spišská Nová Ves
GEOTest, a.s. organizačná zložka, Stavbárska, 821 00 Bratislava - mestská časť Vrakuňa

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Katedra geoenvironmentálnych vied, Česká zemědělská univerzita v Prahe, Česká republika
Envit Ltd., a spin out SME from University of Ljubljana, Slovinsko
Institute of Geosciences, Friedrich-Schiller University, Jena, Nemecko
Bioactive Microbial Metabolites group, University of Veterinary Medicine, Vienna, Institute of Food Safety, Food Technology and Veterinary Public Health, Tulln, Rakúsko

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

0

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

Jurkovič Ľ., Majzlan J., Hiller E., Klimko T., Voleková B., Méres Š., Gottlicher J., Steininger R. (2019): Natural attenuation of antimony and arsenic in soils at the abandoned Sb-deposit Poproc, Slovakia. Environmental Earth Sciences, 78, 24 (2019), 1-13, Art. No. 672. wos-jcr - Q3 <https://link.springer.com/article/10.1007/s12665-019-8701-6>

Osacký, M., Pálková, H., Hudec, P., Czímerová, A., Galusková, D., Vítková, M. (2020): Effect of alkaline synthesis conditions on mineralogy, chemistry and surface properties of phillipsite, P and X zeolitic materials prepared from fine powdered perlite by-product. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 294, Article number 109852 wos-jcr – Q1 <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181119307097>

Hiller, E., Filová, L., Jurkovič, Ľ., Mihaljevič, M., Lachká, L., Rapant, S. (2020): Trace elements in two particle size fractions of urban soils collected from playgrounds in Bratislava. Environmental Geochemistry and Health. Vol. 42, 11, 3925-3947 wos-jcr – Q1 <https://link.springer.com/article/10.1007/s10653-020-00656-6>

Hiller, E., Jurkovič, Ľ., Faragó, T., Vítková, M., Tóth, R., Komárek, M. (2021): Contaminated soils of different natural pH and industrial origin: The role of (nano) iron- and manganese-based amendments in As, Sb, Pb, and Zn leachability. Environmental Pollution. Vol. 285

(2021), art. no. 17268 (IF - JCR: 2020 - 8.071, wos-jcr -- Q1 [Environmental sciences] - 2020)
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749121008502>
 Hiller, E., Jurkovič, Ľ., Majzlan, J., Kulikova, T., Faragó, T. (2021): Environmental availability of trace metals (Mercury, chromium and nickel) in soils from the abandoned mine area of Merník (Eastern Slovakia). *Polish Journal of Environmental Studies*, 30(6), 5013–5025 (IF - JCR: 2020 - 1.699, wos-jcr -- Q4 [Environmental sciences] -- 2020)
<http://www.pjoes.com/Environmental-Availability-of-Trace-Metals-n-Mercury-Chromium-and-Nickel-in-Soils,133721,0,2.html>
 Lalinská-Voleková, B., Majerová, H., Kautmanová, I., Brachtýr, O., Szabóová, D., Arendt, D., Brčeková, J., Šottník, P. (2022): Hydrous ferric oxides (HFO's) precipitated from contaminated waters at several abandoned Sb deposits – Interdisciplinary assessment. *Science of the Total Environment*, 821 (2022), 1-19, art. no. 153248 IF - JCR: 2021 - 10.754, wos-jcr -- Q1 [Environmental sciences] -- 2021
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153248>
 Veselská V., Šillerová H., Hudcová B., Ratié G., Ľacina P., Lalinská-Voleková B., Trakal L., Šottník P., Jurkovič Ľ., Pohořelý M., Vantelon D., Šafařík I., Komárek M. (2022): Innovative in situ remediation of mine waters using a layered double hydroxide-biochar composite. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 42415, Feb. 2022, Article number 127136, IF - JCR: 2021 - 14.224, wos-jcr -- Q1 [Environmental sciences] – 2021, Q1 [Engineering, environmental] -- 2021 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127136>
 Osacký, M., Binčík, T., Hudcová, B., Vítková, M., Pálková, H., Hudec, P., Bačík, P., Czímerová, A. (2022): Low-cost zeolite-based sorbents prepared from industrial perlite by-product material for Zn²⁺ and Ni²⁺ removal from aqueous solutions: synthesis, properties and sorption efficiency. *Heliyon [elektronický dokument]*. - Roč. 8, č. 12 (2022), s. [1-12], art. no. e12029, IF - JCR: 2021 - 3.776, wos-jcr -- Q2 [Multidisciplinary sciences] – 2021
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12029>
 Hiller E., Pilková Z., Filová, L., Mihaljevič, M., Špirová, V., Jurkovič, Ľ. (2022): Metal(loid) concentrations, bioaccessibility and stable lead isotopes in soils and vegetables from urban community gardens. *Chemosphere*, 305 (2022) 135499, IF - JCR: 2021 - 8.943, wos-jcr -- Q1 [Environmental sciences] -- 2021
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135499>
 Osacký M., Binčík T., Paľo T., Uhlík P., Madejová J., Czímerová A. (2019): Mineralogical and physico-chemical properties of bentonites from the Jastraba Formation (Kremnicke vrchy Mts., Western Carpathians). *Geologica Carpathica*. Roč. 70, č. 5 (2019), 433-445 wos-jcr -- Q3 <http://www.geologicacarthica.com/browse-journal/volumes/70-5/article-925/>
 Kautmanová, I., Brachtýr, O., Gbúrová Štubňová, E., Szabóová, D., Šottník, P., Lalinská-Voleková, B. (2020). Potentially toxic elements in macromycetes and plants from areas affected by antimony mining. *Biologia*. - Roč. 76, č. 7 (2021), s. 2133-2159. IF - JCR: 2020 - 1,350, wos-jcr -- Q4 [Biology] – 2020 <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85107934428&origin=resultlist>
 Jurkovič Ľ., Juhásová J., Kulikova T., Faragó T., Méres Š., Klimko T., Šottník P., Hiller E., Nemček L., Bujdoš M. (2019): Geochemicko-mineralogický prieskum pôd ovplyvnených banskou činnosťou v oblasti opusteného Sb-ložiska Čučma. *Mineralia Slovaca*, 52 (2019), 16 s. Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086
 Gbúrová-Štubňová, E., Arendt, D., Szaboová, D., Kautman, J., Lalinská-Voleková, B., Brachtýr, O., Kautmanová, I. 2019: Biodiverzita makroorganizmov v oblastiach ovplyvnených ťažbou antimónových rúd na Slovensku. *Acta Rer. Nat. Mus. Nat. Slov.*, 64,
 Májeková Z., Juhásová J., Kulikova T., Faragó T. (2020): Štúdium potenciálnej bioprístupnosti antimónu a arzénu v pôdach opusteného banského areálu Čučma. *Phytopedon*, Roč. 19, č. 2 (2020), s. 8-13
 Kautmanová I., Červenka J., Szabóová D., Voleková B. (2020): Fungal diversity at the areas affected by antimony (Sb) mining in Slovakia. *Acta Rer. Natur. Mus. Nat. Slov.*, 66.
 Kautmanová, I., Červenka, J., Szabóová, D., Lalinská-Voleková B., Šottník, P. (2020). Diversity of macromycetes in the areas affected by antimony mining in Slovakia. *Acta. Rer. Natur. Mus. Nat. Slov.*, 56: 3 – 21.

Uplatnenie výsledkov projektu

V rámci projektu boli zhodnotené dve lokality Čučma a Dúbrava ako potenciálne zdroje kritickej suroviny - antimón. Počas riešenia projektu bol vykonaný mineralogicko - geochemický výskum zameraný na zhodnotenie uloženého ťažobného odpadu na týchto lokalitách. Zároveň bola vykonaná aj gravitačná separácia ťažkej frakcie z týchto materiálov, ktorá stanovila podiel a množstvo minerálnych fáz obsahujúcich antimón, ktoré je možné touto technológiou získať. Prepojením týchto výsledkov s výpočtom zásob, ktorý bol rovnako v rámci projektu realizovaný, je možné stanoviť využiteľné množstvo kritickej suroviny uloženej na skúmaných úložiskách ťažobných odpadov.

Počas riešenia projektu boli testované aj metodiky bioleachingu a biominingu, ktoré by mohli byť použité ako doplnkové metodiky pri získavaní antimónu z odkaliskových kalov, nakoľko, bolo výskumom preukázané, že cca 33% uloženého materiálu je vo veľmi jemnej frakcii, ktorú nie je možné oddeliť gravitačnými postupmi. Kombi nácia týchto dvoch technologických postupov by mohla priniesť úspešné a efektívne získavanie antimónu z ťažobných odpadov do budúcnosti.

V rámci vykonanej analýzy rizika na modelovej lokalite Čučma boli stanovené environmentálne a zdravotné riziká vyplývajúce z ťažobnej činnosti v minulosti a prítomnosti ťažobných odpadov na lokalite. Záverom analýzy rizika je aj odporúčenie opatrení potrebných na zamedzenie vplyvu EZ na obyvateľstvo a zhoršovanie kvality životného prostredia. Zároveň boli v rámci projektu testované sanačné postupy založené na princípoch stabilizácie alebo sorpcie, ktoré by pri ich aplikácii na lokalitách po ťažbe nerastných surovín, mohli výrazne prispieť k obmedzeniu mobility potenciálne toxických prvkov. Sledovaním biodiverzity a koncentrácie potenciálne toxických prvkov v rastlinách a živočíchoch, žijúcich v oblastiach ovplyvnených ťažbou nerastných surovín, je možné predchádzať negatívnym dopadom na ľudské zdravie a prispieť k eliminácii nekarcinogénnych ale aj karcinogénnych zdravotných rizík vyplývajúcich z konzumácie kontaminovaných produktov. Mikrobiologický výskum zameraný na úlohu baktérii pri vzniku oxyhydroxidov Fe vznikajúcich z banských drenážnych vôd, môže výrazne prispieť k pochopeniu procesov mobilizácie, transportu a akumulácie potenciálne toxických prvkov, čo môže následne viesť aj k vytvoreniu návrhov sanačných technológií založených na mikrobiologických princípoch a postupoch.

Tieto dosiahnuté výsledky projektu majú výrazné využitie pre projekty prieskumu a sanácie pravdepodobných alebo potvrdených environmentálnych záťaží, ktoré sú kontaminované potenciálne toxickými prvkami. Zároveň je výsledky možné uplatniť aj ako odporúčania pre obyvateľov žijúcich v oblastiach ovplyvnených ťažbou nerastných surovín, aby bolo možné predchádzať negatívnym dopadom environmentálnych a zdravotných rizík vyplývajúcich z kontaminácie jednotlivých zložiek životného prostredia. Neodporúčame konzumáciu jedlých húb ani zber liečivých bylín zo skúmaných oblastí, pretože môžu predstavovať riziko intoxikácie ľudského organizmu. Výsledky výskumu využitia ťažobných odpadov ako zdroja kritickeho prvku antimón je možné využiť nie len ako ekonomicky zaujímavú metódu na získavania antimónu ale zároveň aj ako metódu znižovania kontaminácie v deponovaných odkaliskových kaloch, ktoré predstavujú environmentálne riziko.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Cieľ 1: Pre naplnenie cieľa boli odoberané a analyzované vzorky flotačných kalov z kopaných sond v odkaliskách, nových vrtov realizovaných v odkalisku na lokalite Čučma, Čučma, Dúbrava a Medzibrod a taktiež analyzované archívne vzorky odobraté počas výskumných prác v minulosti. S použitím týchto údajov bolo vypracované geochemické a mineralogické hodnotenie flotačných kalov uložených na študovaných lokalitách a taktiež bol vykonaný výpočet zásob Sb v odkaliskách na lokalitách Dúbrava a Čučma.

Cieľ 2: Diverzita vyšších húb založená na terénnom výskume a zbere plodníc bola prekvapivo vysoká aj na tých najkontaminovanejších biotoch. Celkovo bolo zozbieraných 435 vzoriek a určených 255 druhov vyšších húb, z toho v Medzibrode 63, v Dúbrave 126 a v Čučme 106. Rastlinné spoločenstvá rastúce na starých banských haldách a odkaliskách sa výrazne odlišujú od spoločenstiev vyskytujúcich sa na nekontaminovanom substráte. Sú druhovo chudobnejšie a na niektorých jedincoch sú dokonca viditeľné poruchy vo fyziologických procesoch. Najrozsiahljšou skupinou dominujúcou vo všetkých vzorkách z kontaminovaných lokalít boli baktérie. Z analýzy sekvenačných dát vyplýva dominancia proteobaktérií (62 do 96 %) , ktoré tvoria hlavný bakteriálny kmeň na týchto lokalitách

Cieľ 3: Takmer všetky sledované potenciálne toxické prvky prekročili odporúčané maximálne koncentrácie v rastlinách. Počas trvania projektu sme identifikovali dva druhy vyskytujúce sa na všetkých študovaných plochách. Na odkaliskách zarastených smrekom, smrekovcom a borovicou sa masliaky hojne vyskytujú a sú pravidelne zbierané miestnymi hubármi. Pritom jediná plodnica masliaka smrekovcového z Dúbravy o hmotnosti 20 g môže obsahovať až 6 mg antimónu. Pravidelná a opakovaná konzumácia takýchto húb teda predstavuje veľmi vysoké zdravotné riziko. Zo svaloviny ulovených vzoriek rýb sa pomocou metódy atómovej absorpčnej spektrometrie AAS určila koncentrácia vybraných potenciálne toxických prvkov, ktorá sa porovnávala s koncentráciou v referenčných vzorkách.

Cieľ 4: Štúdium potenciálnej bioprístupnosti Sb a As v kontaminovaných pôdach bývalého banského areálu Čučma bolo realizované pomocou extrakčných experimentov a analýzou biomasy. Výsledky extrakčného experimentu poukázali na skutočnosť, že napriek pomerne nízkym hodnotám Sb a As vo výluhoch, kontaminácia pôd má za následok uvoľňovanie významných množstiev týchto kontaminantov do pôdneho roztoku (najmä v prípade Sb). Taktiež odobratá vegetácia z územia bývalého ložiska vykazovala vysoké koncentrácie Sb. Za účelom využitia získaných poznatkov o mikrobiálnych procesoch v prírodných silne kontaminovaných substrátoch pre účel urýchlenia remediačných procesov, boli z banskej vody kultivované baktérie, u ktorých je predpoklad na rezistenciu voči zvýšeným koncentráciám Sb. Séria experimentov venovaná bioleachingu - biologicky indukovanému vymývaniu (lúhovaniu) potenciálne toxických kovov z pôdy a odkaliskového materiálu 2 banských lokalít. Oba aplikované prístupy, biostimulácia aj bioaugmentácia preukázali sľubný efekt pri remediácii pôd/odkaliskových materiálov kontaminovaných As a Sb, a potenciálne aj pri biominingu.

Cieľ 5: V rámci prác na projekte sa realizovala analýza rizika na vybranej lokalite Čučma podľa Smernice MŽP SR 1/2015 – 7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. Z výsledkov projektu získaných na lokalitách Dúbrava, Medzibrod a Čučma boli realizované výpočty vplyvu banských vôd na povrchové vody v zmysle hodnotenia environmentálnych rizík podľa Smernice MŽP SR 1/2015 – 7, Príloha č. 6b. Výsledky analýzy rizika na lokalite Čučma potvrdili, že na lokalite je prítomné environmentálne riziko znečistenia zemín v kontaktnej (biologickej) zóne arzénom, antimónom, ďalej je prítomné environmentálne riziko zo šírenia sa znečistenia podzemnou vodou arzénom a antimónom, ktoré predstavuje aj riziko pre povrchové vody. Pre hodnotené územie bolo stanovené ohrozenie zdravia ľudí (obyvateľstva, lesných pracovníkov, turistov) pretože na lokalite je prítomné zdravotné riziko identifikované vo viacerých expozičných scenároch (dermálny kontakt s vodami a zeminami a ingescia znečistenej vody a znečistených látok zo zeminy) a to riziko karcinogénnych aj nekarcinogénnych účinkov pre jednotlivca aj populáciu. Teoreticky existuje riziko ohrozenia zdravia ľudí pri konzumácii lesných plodov a doma vypestovanej zeleniny/ovocia

Cieľ 6: Jednou z možností ako znížiť transfer antimónu (Sb) a ďalších rizikových prvkov z pôdy do potravinového reťazca je ich chemická imobilizácia prostredníctvom aplikácie určitej dávky rôznych tuhých chemických zlúčenín do pôdy. Preukázali sme, že účinnosť imobilizácie As a Sb v pôdach s pridanými činidlami nezávisí len od pH (účinnosť sa znižuje s rastúcim pH), ale je komplikovaná stabilitou činidla. Ďalšia časť výskumu v rámci tejto etapy bola zameraná na možnosti využitia syntetického zeolitu pri úprave banských vôd. Z perlitového odpadu nasyntetizovali rôzne typy zeolitov a vzorky sme následne testovali na sorpciu zinku a niklu. V rámci projektu bola pripravená technologická vzorka syntetického zeolitu, ktorá bola použitá na dlhodobý pilotný terénny poloprevádzkový pokus.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

Objective 1: In order to fulfill the goal, samples of flotation sludge from dug probes in tailings ponds, new wells realized in the tailings pond at the Čučma, Čučma, Dúbrava a Medzibrod site were taken and analyzed, as well as archival samples taken during research works in the past were analyzed. With the use of these data, a geochemical and mineralogical evaluation of the flotation sludge deposited at the studied locations was developed, and a calculation of Sb reserves in tailings ponds at the Dúbrava and Čučma locations was also performed.

Objective 2: The diversity of higher fungi based on field research and fruiting body collection was surprisingly high even in the most contaminated biota. A total of 435 samples were collected and 255 species of higher fungi were determined, of which 63 in Medzibrod, 126 in

Dúbrava and 106 in Čučme. Plant communities growing on old mining heaps and tailings are significantly different from communities occurring on uncontaminated substrate. They are poorer in species, and some individuals even have visible disturbances in physiological processes. The most extensive group dominating in all samples from contaminated sites were bacteria. The analysis of sequencing data shows the dominance of proteobacteria (62 to 96%), which form the main bacterial strain at these locations

Objective 3: Almost all monitored potentially toxic elements exceeded the recommended maximum concentrations in plants. During the duration of the project, we identified two species occurring on all studied areas. Buttercups can be found in abundance on sludge ponds overgrown with spruce, larch and pine and are regularly collected by local mushroom pickers. At the same time, a single fruiting body of larch buttercup from Dúbrava weighing 20 g can contain up to 6 mg of antimony. Therefore, regular and repeated consumption of such mushrooms represents a very high health risk. From muscle-caught fish samples, the concentration of selected potentially toxic elements was determined using the AAS atomic absorption spectrometry method, which was compared with the concentration in the reference samples.

Objective 4: The study of the potential bioavailability of Sb and As in the contaminated soils of the former Čučma mining area was carried out using extraction experiments and biomass analysis. The results of the extraction experiment pointed to the fact that despite the relatively low values of Sb and As in the leachates, soil contamination results in the release of significant amounts of these contaminants into the soil solution (especially in the case of Sb). Vegetation taken from the territory of the former deposit also showed high concentrations of Sb. In order to use the acquired knowledge about microbial processes in natural strongly contaminated substrates for the purpose of speeding up remediation processes, bacteria were cultured from the mine water, in which there is a prerequisite for resistance to increased concentrations of Sb. A series of experiments dedicated to bioleaching - biologically induced leaching (leaching) of potentially toxic metals from the soil and tailings material of 2 mine sites. Both applied approaches, biostimulation and bioaugmentation, showed a promising effect in the remediation of soils/tailing materials contaminated with As and Sb, and potentially also in biomining.

Objective 5: As part of the work on the project, a risk analysis was carried out at the selected location of Čučma according to the Directive of the Ministry of the Interior of the SR 1/2015 – 7 on the development of a risk analysis of a polluted area. From the results of the project obtained at the locations of Dúbrava, Medzibrod and Čučma, calculations of the impact of mine waters on surface waters were carried out in terms of environmental risk assessment according to the Directive of the Ministry of the Interior of the Slovak Republic 1/2015 – 7, Appendix no. 6b. The results of the risk analysis at the Čučma location confirmed that there is an environmental risk of soil contamination in the contact (biological) zone with arsenic and antimony, and there is also an environmental risk from the spread of groundwater pollution with arsenic and antimony, which also represents a risk for surface water. A threat to human health (residents, forest workers, tourists) was determined for the evaluated territory, because the location presents a health risk identified in several exposure scenarios (dermal contact with water and soil and ingestion of polluted water and polluted substances from the soil), namely the risk of carcinogenic and non-carcinogenic effects for the individual and the population. In theory, there is a risk of endangering people's health when consuming forest fruits and home-grown vegetables/fruits

Objective 6: One of the possibilities to reduce the transfer of antimony (Sb) and other risk elements from the soil to the food chain is their chemical immobilization through the application of a certain dose of various solid chemical compounds to the soil. We have shown that the efficiency of As and Sb immobilization in soils with added agents does not depend only on pH (the efficiency decreases with increasing pH), but is complicated by the stability of the agent. Another part of the research within this stage was focused on the possibilities of using synthetic zeolite in the treatment of mine waters. Different types of zeolites were synthesized from perlite waste, and the samples were subsequently tested for zinc sorption