

Univerzita Karlova

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji



Matůš Ďurčo

Anomální výskyty antimonu v půdách České republiky

Anomalous occurrences of antimony in soils of Czech Republic

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Doc. Mgr. Petr Drahota, Ph.D.

Praha, 2022

Prehlásenie:

Prehlasujem, že som záverečnú prácu spracoval samostatne a že som uviedol všetky použité informačné zdroje a literatúru. Táto práca, ani jej podstatná časť, nebola predložená k získaniu rovnakého alebo iného akademického titulu

V Prahe, 17.1.2022

Podpis

Podakovanie:

Pri tejto príležitosti by som rád poďakoval svojmu školiteľovi Doc. Mgr. Petrovi Drahotovi, Ph.D. nielen za cenné rady, poskytnuté materiály a odborné konzultácie, ale aj za náležité usmernenie a trpezlivosť.

Abstrakt

V rámci bakalárskej práce je prevedená rešerš z dostupných poznatkov o vlastnostiach antimónu a jeho kontaminácii prostredia. Dôraz je kladený na zhodnotenie anomálneho výskytu v pôdach Českej republiky. Zvýšené koncentrácie antimónu v pôde vznikajú prirodzenými procesmi, najmä zvetrávaním, alebo vplyvom antropogénnej činnosti. Anomálne výskyty Sb sú spojené predovšetkým s baníckou činnosťou a priemyselnou výrobou. Antimón v pôdach ČR obvykle dosahuje hodnoty okolo 1 ppm v horizonte B. Mierne zvýšené koncentrácie sa nachádzajú v oblasti miest a severných Čiech z dôvodu rozmachu cestnej premávky a zvýšenej priemyselnej distribúcie v týchto oblastiach. Koncentrácie Sb v pôdach najviac znečistených oblastí dosahujú v blízkosti zdroja znečistenia hodnoty v rade stoviek a tisíc ppm. Najvýznamnejšou lokálnou anomáliou ČR je oblasť Příbram, kde boli zaznamenané maximálne hodnoty Sb 2058 ppm v humusovej pôdnej vrstve. Hlavným zdrojom kontaminácie tohto ohniska je spracovanie polymetalickej rudy a sekundárne tavenie olova v kovohuti Příbram. Veľká časť geologicky zmapovaných dát o antimóne pochádza z prieskumov iných minerálnych komodít, bolo by preto vhodné robiť častejšie a detailnejšie štúdie pre lepšie poznanie prvku, jeho distribúcie a ďalších vlastností.

Kľúčové slová

Anomálny výskyt, Antimón, Česká Republika, Pôda, Znečistenie (kontaminácia)

Abstract

Within the bachelor thesis, a search of available knowledge about the properties of antimony and its environmental contamination is being done with the emphasis placed on the evaluation of anomalous occurrence in the soils of the Czech Republic. Increased concentrations of antimony in the soil are caused by natural processes, especially weathering or anthropogenic activity. Anomalous occurrences of Sb are mainly associated with various mining activities, industrial production and automotive traffic. Antimony in the soils of the Czech Republic usually reaches a levels of around 1 ppm in horizon B. Slightly increased concentrations are found in the urban areas and northern Bohemia due to the expansion of road traffic and increased industrial distribution in these areas. Concentrations of Sb in the soils of the most polluted areas reach levels of hundreds and thousands ppm. The most significant local anomaly in the Czech Republic is the Příbram area, where maximum values of Sb up to 2058 ppm in the humus soil layer were detected. The main source of contamination of this hot spot is the processing of polymetallic ore and secondary lead smelting in the Příbram smelter. Majority of the geologically mapped data on antimony comes from surveys of other mineral commodities, hence it would be useful to do more frequent and detailed studies for better knowledge of this element, as well as distribution and other properties.

Key words

Anomalous occurrence, Antimony, Czech Republic, Soil, Pollution (contamination)

OBSAH

1. Úvod	1
2. Antimón.....	2
2.1 Fyzikálno-chemické vlastnosti	2
2.2 Mineralógia	4
2.3 Antropogénne zdroje Sb.....	7
2.4 Výskyt Sb v litosfére a ďalších sférach životného prostredia	9
2.5 Väzba Sb v pôdach	10
3. Anomálne koncentrácie antimónu v pôdach.....	12
3.1 Anomálne výskyty Sb v pôdach v Európe	12
4. Lokality v ČR s anomálnym výskytom Sb.....	14
4.1 Antimón v bioindikátoroch a pôdach ČR	15
5. Záver.....	23
6. ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY.....	24

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1. Pomer celosvetovej distribúcie a spotreby antimónu v priemysle (prevzaté z USGS, 2021).

Obr. 2. Svetové rezervy komodity antimónu. Modré stĺpce predstavujú rezervy pod priamou alebo nepriamou kontrolou čínskych alebo ruských záujmov (prevzaté z USGS, 2021).

Obr. 3. (a) Distribúcia depozitov Sb-rúd v EÚ; (b) Geochemická mapa poľnohospodárskej pôdy (prevzaté z Négrel et al., 2019).

Obr. 4. Plošná distribúcia antimónu v A-horizontoch pôd Slovenska (Čurlík a Šefčík, 1999).

Obr. 5. Koncentrácie antimónu v machu na území Českej republiky (prevzaté z Sucharová a Suchara, 2004)

Obr. 6. Koncentrácie antimónu v lesnom nadložnom humuse na území Českej republiky (prevzaté z Sucharová a Suchara, 2004).

Obr. 7. Severojužná distribúcia antimónu na území Českej republiky (prevzaté z Sucharová et al., 2011).

Obr. 8. Koncentrácie antimónu v pôdnom horizonte B1 na území Českej republiky (prevzaté z Sucharová a Suchara, 2004).

Obr. 9. Koncentrácie antimónu v pôdnom horizonte B2 na území Českej republiky (prevzaté z Sucharová a Suchara, 2004).

ZOZNAM TABULIEK

Tab. 1. Zoznam sekundárnych antimónových minerálov (prevzaté z Roper et al., 2012)

1. Úvod

Antimón je historicky významný prvok, ktorý sa používal už v stredoveku, kedy alchymisti verili v jeho schopnosť meniť olovo na zlato. Antimón dokonca údajne využívali Egypťania už 5000 rokov späť v kozmetike v podobe očných tieňov. V zemskej kôre sa vyskytuje vzácne, ale tvorí v nej pestrú škálu minerálov. Vyskytuje sa vo vyše 100 mineráloch, najvýznamnejším a najhojnejšie zastúpeným je práve antimonit. Antimón je spravidla doprovdným polokovom v kovových rudách. Manipulácia s ním je pre jeho fyzické vlastnosti náročná, no v priemysle nachádza pestré využitie. Vyskytuje sa vo všetkých zložkách životného prostredia, príčinou je okrem prirodzených prírodných procesov aj ľudská činnosť. Akumuluje sa vo vrchných vrstvách pôdy a najčastejšie sorbuje na oxidy Fe, Mn, ílové minerály a organický materiál. Jeho ložiská sú rozmiestnené nerovnomerne po celom svete. Je charakteristický svojimi toxickými vlastnosťami, ktoré sú podobné toxickým vlastnostiam arzénu. Vzhľadom k jeho výnimočným vlastnostiam a vzácnosti, je antimón relatívne málo preskúmaný a poznaný prvok.

2. Antimón

2.1 Fyzikálno-chemické vlastnosti

Antimón (Sb) je veľmi krehký, striebrite lesklý polokov, prejavujúci kovový aj nekovový charakter. Vyskytuje v dvoch stabilných izotopových formách ^{121}Sb a ^{123}Sb , prirodzene sa vyskytuje v podobe zmesi oboch. V pevnom skupenstve má podobu kovu, alebo aj sivého prášku. Kovový antimón sa vyskytuje v rôznych alotropných modifikáciách: kovový šedý, žltý kryštalický a čierny explozívny (Seal et al., 2017). Atómové číslo antimónu je 51, teplota topenia $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ a teplota bodu varu $1635\text{ }^{\circ}\text{C}$. Atómová hmotnosť tohto prvku je $121,76\text{ g/mol}$. Jeho hustota pri izbovej teplote je $6,68\text{ g/cm}^3$ (Razeghi, 2012). Antimón je zlý vodič tepla a elektriny, jeho vodivosť je slabšia ako u väčšinu kovov. Ťažko podlieha oxidácii a udržuje si svoj lesk a vlastnosti aj vo vlhkom prostredí a pri teplotách až do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Seal et al., 2017). Ľahko sa láme a manipulácia s ním je náročná, často sa v priemysle pridáva do zliatin, ktorým dodáva pevnosť, tvrdosť a odolnosť voči korózii (Miller, 1973). Antimón disponuje neobvyklou vlastnosťou rozpínania sa pri mrznutí (Hidnert, 1935). V periodickej tabuľke prvkov patrí do skupiny 5a spolu s dusíkom, fosforom, arzénom a bizmutom. Rovnako ako ostatné prvky tejto skupiny, tvorí s vodíkom vysoko toxický plyn stiban (Miller, 1973).

Antimón sa nevyskytuje často ako rýdzi prvok, nakoľko uprednostňuje väzbu so sírou prípadne kovmi ako meď, olovo, striebro. Ku kyslíku má nízku afinitu a podľa Goldschmidtovej geochemickej klasifikácie patrí teda k chalkofilným prvkom (Filella et al., 2002a). Často býva prirovnávaný k arzenu, pod ktorým sa v periodickej tabuľke nachádza. Vďaka ich rovnakému počtu valenčných elektrónov vykazuje s týmto polokovom podobné chemické vlastnosti a prirodzene sa javia v rovnakom rozsahu oxidačných stavov (od -III po V) (Wilson a Webster-Brown, 2009). V zlúčeninách sú najviac stabilné mocenstvá Sb(III) and Sb(V). Antimón (V) obvykle prevláda v oxidačnom prostredí a Sb(III) naopak v prostredí redukčnom (Rakshit et al., 2011).

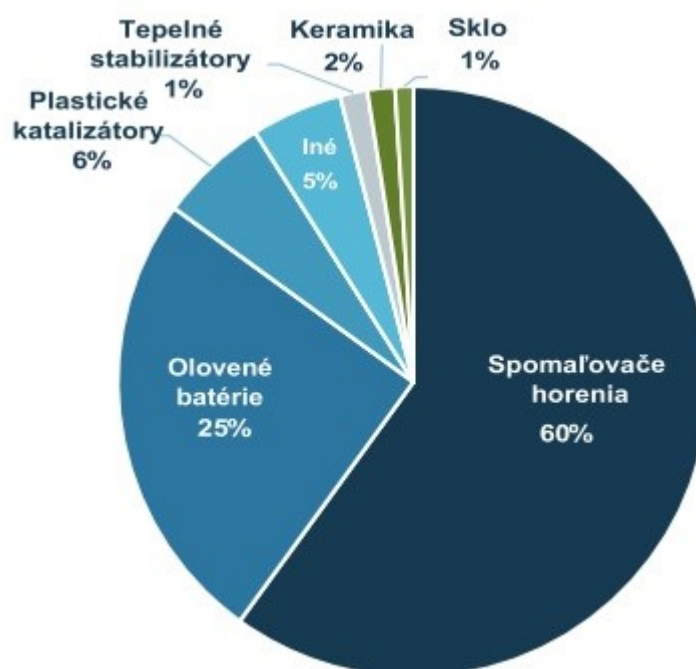
Toxicita antimónu veľmi úzko súvisí od jeho špecie. Zlúčeniny Sb(III) sú 10-krát toxickejšie ako zlúčeniny Sb(V), ale rozpustnosť a mobilita Sb(V) je vyššia ako Sb(III) (Mitsunobu et al., 2010). Podľa Winshipa (1987) je antimón toxickým prvkom a jeho nadmerný príjem môže spôsobiť človeku zdravotné komplikácie. Jedovatosť antimónu tiež demonštrujú štúdie od Kuroda et al. (1991) a Gebel (1997). Každý je denne vystavený určitej miere nízkych dávok Sb zo životného prostredia, do ktorého sa prirodzene uvoľňuje prírodnými procesmi zo zemskej kôry. Bežná populácia sa však len zriedka stretáva s jeho nežiadúcimi účinkami (Gebel, 1997). Pracovná expozícia voči antimónu prináleží priemyselným odvetviám spätých s jeho ťažbou a spracovaním. Pracovníci v tejto sfére sú však okrem antimónu vystavení aj vplyvu ďalších nebezpečných prvkov, ktoré antimón

doprevádzajú. Často je to arzén a olovo a nemožno teda týmto spôsobom presne určiť zdravotné riziká Sb (Cooper et al., 1968). Hlavnými cestami prieniku antimónu do organizmu sú dýchacia sústava a koža. Nežiadúce účinky na zdravie boli pozorované po vdýchnutí rôznych zlúčenín antimónu - $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{s})$, $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{SbH}_3(\text{g})$, $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{s})$ a pod. (Sundar a Chakravarty, 2010). Antimón a jeho zlúčeniny sú Európskou Úniou klasifikované ako prioritne znečisťujúce látky a sú uvedené v zozname zakázaných nebezpečných zlúčenín, špecifikovaných v Bazilejskom dohovore. Stanovený limit indikátorov znečistenia, pre antimón v pitnej vode je podľa nariadení vlády č. 70/2018Sb - 5 $\mu\text{g}/\text{l}$. Fyzikálno-chemické vlastnosti a toxicita zlúčenín antimónu sa líši. Organické zlúčeniny Sb sú spravidla toxickejšie ako anorganické. Toxicita pevných zlúčenín tiež závisí na miere rozpustnosti.

Rozlišujeme dva druhy otravy antimónom: akútnu otravu a chronickú otravu. Akútna sa prejavuje najmä cez gastrointestinálny systém, môže spôsobovať zvracanie, dehydratáciu, problémy s močením, kŕče a svalové bolesti. Ojedinele dokonca spôsobujú cirhózu pečene, nekrózu svalov a nefritídu (Pierart et al., 2015). Chronická otrava vzniká pri dlhodobom pôsobení nízkym koncentráciám antimónu. Javí sa ako bronchitída, tuberkulóza, adhézia a ďalšie zmeny pľúcnych funkcií (Pierart et al., 2015; Belzile et al., 2011). Karcinogénny vplyv antimónu poškodzuje orgány a ich funkcie, vplýva najmä na pečeň, pľúca a kardiovaskulárny systém. (He a Wan, 2004).

Industrializácia a rast populácie sú procesy, ktoré v globálnom merítku ovplyvňujú prirodzený cyklus mnohých prvkov, najmä niektorých kovov v stopových množstvách. Antimón je v priemysle populárne využívanou a dôležitou minerálnou komoditou. Oxid antimonitý (Sb_2O_3) je hospodársky najdôležitejšou zlúčeninou antimónu s pestrým priemyselným využitím. Najčastejšie sa vyrába spaľovaním elementárneho antimónu v oxidačnej peci a pre priemysel hlavne pražením minerálov antimónu zo sulfidických rúd a následnou úpravou dreveným uhlím (Anderson, 2012). Využíva sa ako katalyzátor pri eliminácii vodíku z nenasýtených uhľovodíkov - olefínov (Filella et al., 2002a). Uplatňuje sa v halogénových zmesiach ako spomaľovač horenia v bezpečnostných zariadeniach a výrobkoch pre domácnosť. Ďalej sa tiež používa napríklad v elektronickom priemysle ako dopant kremíku pri výrobe diód, kaliace činidlo pre sklá, keramiku a glazúry, pri výrobe batérií alebo aj ako farbivo (Obr. 1). Čoraz častejšie sa používa ako katalyzátor na výrobu PET materiálov (Anderson, 2012). Väčšina komerčne dostupného oxidu antimonitého obsahuje 99,2% až 99,5% Sb_2O_3 so znečisťujúcim zvyškom prvkov ako As, Fe, Pb (Anderson, 2012). Pre svoje fyzikálno-chemické vlastnosti sa kovový antimón využíva pri spracovaní zliatin, zlepšuje napríklad mechanické vlastnosti olova, odolnosť batérií (Seal et al., 2017). Sulfid antimonitý (Sb_2S_3) je ďalšou priemyselne zaujímavou formou antimónu. Používa sa pri výrobe pyrotechniky, zápaliek, červeného skla, streliva a munície (Oorts et al., 2008). Antimón dlhodobo mal a stále má svoje využitie aj vo farmácii. Používa sa v liekoch proti chorobám tropických prvkov, ako leishmanióza, schistosamiáza alebo

askarióza. V posledných rokoch je však jeho vplyv zastupovaný inými látkami alebo metódami (Filella et al., 2002a).



Obr. 1. Pomer celosvetovej distribúcie a spotreby antimónu v priemysle (prevzaté z USGS, 2021).

2.2 Mineralógia

Vznik osobitných minerálov antimónu a jeho asociácii je podmienený viacerými faktormi ako sú pH prostredia, teplotné podmienky, parciálny tlak kyslíku alebo síry. Mineralógia a geochemia antimónu je relatívne zložitá pre jeho variabilné chemické vlastnosti a rôznorodosť prírodných podmienok, v ktorých sa Sb minerály vyskytujú (Pohl, 2011). Okrem najvýznamnejšieho antimonitu (Sb_2S_3) k dôležitým sulfidom antimónu patrí jamesonit ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$) a tetraedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). K častým oxidačným Sb minerálom patria napr. senarmontit (Sb_2O_3), valentinit (Sb_2O_3), stibikonit ($\text{Sb}_3\text{O}_6(\text{OH})$), roméit ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) (Roper et al., 2012). Niektoré oxidačné minerály (napr. cervantit) tvoria tzv. Sb-okry, ktoré sú bohatým produktom zvetrávania Sb sulfidických minerálov (Litochleb, 1997).

Tab. 1. Sekundárne minerály prvku Sb (prevzaté z Roper, 2012)

Sekundárne minerály	Početnosť výskytu	Chemický vzorec
Biehlit	1	$[(\text{Sb},\text{As})\text{O}]_2\text{MoO}_4$
Bindheimit	394	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$
Bismutostibikonit	6	$\text{BiSb}_2\text{O}_6\text{OH}$
Bottinoit	14	$\text{Ni}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Brandholzit	4	$\text{Mg}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Braithwaiteit	1	$\text{NaCu}_5(\text{Ti},\text{Sb})_2\text{O}_2(\text{AsO}_4)[\text{AsO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Brizziit	1	NaSbO_3
Byströmit	2	MgSb_2O_6
Camerolait	10	$\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{HSbO}_4, \text{SO}_4)\text{CO}_3(\text{OH})_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cervantit	227	$\text{Sb}_3+\text{Sb}_5+\text{O}_4$
Cetineit	6	$(\text{K},\text{Na})_6(\text{Sb}_2\text{O}_3)_6(\text{SbS}_3)_2[(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x]$ ($x = 0.5$)
Klinocervantit	2	$\text{Sb}_3+\text{Sb}_5+\text{O}_4$
Coquandit	7	$\text{Sb}_6\text{O}_8\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Cualstibit	4	$\text{Cu}_2\text{Al}[\text{Sb}(\text{OH})_6](\text{OH})_6$
Kyanofylit	8	$\text{Cu}_2\text{Al}[\text{Sb}(\text{OH})_6](\text{OH})_6$
Joëlbruggerit	1	$\text{Pb}_3\text{Zn}_3\text{Sb}_5+\text{As}_2\text{O}_{13}(\text{OH})$
Keljanit	1	$\text{Hg}_{12}\text{Sb}(\text{Cl},\text{Br})_3\text{O}_6$
Kermezit	201	$\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$
Klebelsbergit	15	$\text{Sb}_4\text{O}_4\text{SO}_4(\text{OH})_2$
Mallestigit	2	$\text{Pb}_3\text{Sb}(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Mammothit	7	$\text{Pb}_6\text{Cu}_4\text{AlSbO}_2(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4(\text{OH})_{16}$
Mopungit	6	$\text{NaSb}(\text{OH})_6$
Nadorit	14	PbSbO_2Cl
Onoratoit	2	$\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$
Ordoñezit	2	ZnSb_2O_6
Ottensit	1	$(\text{Na},\text{K})_3(\text{Sb}_2\text{O}_3)_3(\text{SbS}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Partzit	57	$\text{Cu}_2\text{Sb}_2(\text{O},\text{OH})_7$
Peretait	4	$\text{CaSb}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Richelsdorfit	43	$\text{Ca}_2\text{Cu}_5[\text{Sb}(\text{OH})_6](\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Roméit	32	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$
Rosiait	8	PbSb_2O_6
Sabelliit	3	$\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{AsO}_4, \text{SbO}_4)(\text{OH})_3$
Schafarzkit	11	FeSb_2O_4
Senarmontit	147	Sb_2O_3
Šachovit	6	$\text{Hg}_4\text{SbO}_3(\text{OH})_3$
Stetefeldit	23	$\text{Ag}_2\text{Sb}_2(\text{O},\text{OH})_7$
Stibikonit	373	$\text{Sb}_3+\text{Sb}_5+2\text{O}_6(\text{OH})$
Stibioclaudetit	1	AsSbO_3
Theisit	45	$\text{Cu}_5\text{Zn}_5(\text{AsO}_4, \text{SbO}_4)_2(\text{OH})_{14}$
Thorikosit	4	$\text{Pb}_3(\text{Sb},\text{As})\text{O}_3(\text{OH})\text{Cl}_2$
Tungstibit	1	Sb_2WO_6
Tripuhyt	48	FeSbO_4
Valentinit	296	Sb_2O_3
Zinkalstibit	3	$\text{Zn}_2\text{Al}[\text{Sb}(\text{OH})_6](\text{OH})_6$

Najrozšírenejšou skupinou minerálov antimónu sú sulfosoli. Sulfosoli charakterizuje zložitejší chemizmus a štruktúra (Litochleb, 1997). Minerály tejto skupiny sú kryštalochemicky podobné a bežne sa antimón izomorfne vzájomne nahrádza bizmutom alebo arzénom. Toto zastupovanie býva často neúplné, čím vzniká pestrá škála prechodných fáz neobvyklého zloženia a chemizmu (napr. Bi-jamesonit, Bi-boulangerit, Sb-cosalit, Sb-lillianit) (Litochleb, 1997). Pre sulfosoli je typická tiež tvorba pevných roztokov prechodného zloženia. Napriek tomu, že je sulfidická väzba v Sb mineráloch dominantná, vytvára tento prvok aj oxidické minerály (oxidy a hydroxidy) s prevahou Sb(III) nad Sb(V) a zlúčeniny, kde vystupujú tzv. antimonylové katióny $(SbO)^{1+}$ alebo antimonitany a antimoničnany (Litochleb, 1997). Práve oxidy a ich deriváty výrazne limitujú rozpustnosť Sb v oxidačnom prostredí (Zotov et al, 2003).

Rýdзи antimón často obsahuje malú prímes prvkov ako striebro, železo alebo aj toxický arzén a ortuť (Pohl, 2011). V horninách tvorí Sb jemnozrnné až hrubozrnné, lupenité agregáty s kovovým leskom. Na rozdiel od antimonitu, ktorý kryštalizuje v rombickej sústave, kryštalizuje antimón v sústave trigonálnej a jeho štiepnosť zvyčajne nie je makroskopicky pozorovateľná. Antimón sa v prírode vyskytuje ako rýdзи prvok iba pomerne vzácne, väčšinou sprevádza antimonit na hydrotermálnych ložiskách (Filella et al., 2002a). Antimonit je obvykle najhojnejšie zastúpený minerál antimónovej rudy. Obsahuje približne 72 % antimónu a 28 % síry a ako jediný z rady Sb minerálov nachádza významné hospodárske využitie (Cox a Singer, 1986). Vyskytuje sa vo viacerých typoch ložísk nerastných surovín, kde tvorí kryštály s dĺžkou až do 1m. V kremeni a kalcite tvorí zrnité agregáty. Vyznačuje sa charakteristickým ryhovaním kryštálových plôch a vo vertikálnom smere kryštálov má dokonalú štiepnosť (Litochleb, 1997).

Dôležitú rolu pre mobilitu a transport nebezpečných látok a prvkov v prirodzenom prostredí zohráva tvorba sekundárnych minerálov. Sekundárne minerály antimónu výrazne spomaľujú a tlmia proces transportu Sb v prostredí podzemných a povrchových vôd, najmä v okolí ťažby, baní a ďalších lokalitách s prirodzene alebo antropogénne zvýšenou koncentráciou antimónu (Krupka a Serne, 2002). Každý sekundárny minerál vzniká za špecifických geochemických podmienok. Prítomnosť sekundárnych minerálov indikuje špeciu prvku. Indikuje teda aj geochemické procesy, ktoré sa napr. vo fázach Sb(III) a Sb(V) líšia. Rozpustnosť a termodynamické vlastnosti sekundárnych minerálov antimónu sú málo preskúmané (Zotov et al., 2003). Predpokladá sa, že rozpúšťanie senarmontitu a valentitu významne prispieva k znečisteniu vodných drenáží, v ktorých sa antimonit a tieto produkty jeho oxidácie vyskytujú (Filella et al., 2009). Napríklad pre minerály skupiny roméit, ktoré patria medzi najčastejšie sekundárne minerály Sb, neexistujú štúdie rozpustnosti. Taktiež existuje iba veľmi málo štúdií popisujúcich kinetiku a procesy transformácie sekundárnych Sb minerálov (Roper et al, 2012). Tieto vlastnosti sú poznané najmä u bežnejšie sa vyskytujúcich minerálov. Viaceré

štúdie potvrdili spojitosť medzi rozpustnosťou, absorpciou, zrážaním, oxidačnými procesmi a tvorbou sekundárnych minerálov antimónu (Holland, 1959; Brookins, 1988; Vink, 1996; Krupka a Serne, 2002). Vo svojej štúdií Filella et al. (2009) zaznamenali ako v opustenej antimónovej bani v Luxemburgu (Goesdorf) dominovali sekundárne minerály valentinit a senarmontit so zaznamenaným výskytom 70 % a 15 %, zatiaľ čo sírany tvorili 12 % a ostatné fázy 3 %. Rozsiahly prieskum v Maďarsku uskutočnili Szakall et al. (2000) a v 22 skúmaných lokalitách potvrdili všadeprítomnosť antimonitu, zatiaľ čo senarmontit a valentit sa tu vyskytovali iba ojedinele. Skúmanie sekundárnych minerálov má veľký význam pre poznanie mobility rôznych foriem antimónu v prirodzenom prostredí (Roper et al., 2012).

2.3 Antropogénne zdroje Sb

Človek významne prispieva k šíreniu antimónu vzhľadom na jeho pestré priemyselné využitie. Nárast koncentrácie v atmosférických aerosoloch, pôdach, rastlinách, vodách, ako aj v Alpskom a polárnom snehu a ľadovcoch, značí o šírení kontaminácie týmto prvkom (Sundar a Chakravarty, 2010).

Tiež geologické dáta a záznamy čoraz viac potvrdzujú, že ľudská činnosť závažne ovplyvňuje environmentálnu geochemiu a cyklus antimónu (Shotyk et al., 2005). Najvýznamnejšie antropogénne zdroje antimónu predstavujú ťažba a spracovanie kovov, výroba energie a spaľovanie odpadu (Filella, 2002a). Podľa Shotyk et al. (2005) pozorujeme 50% nárast v koncentrácii antimónu v Arktickom snehu a ľadovcoch, najmä zásluhou činnosti človeka. Človek najviac prispieva ku kontaminácii vôd Sb baníckou a hutníckou činnosťou - metalurgiou kovov, priemyselnou výrobou produktov, manipuláciou s odpadmi, spaľovaním fosílnych palív a pôdnymi úpravami napr. hnojivami (Crecelius et al., 1975). Zdroje a rezervy antimónových zásob sú situované nerovnomerne po celom svete (Obr. 2). Čína má jasne dominantné globálne postavenie v množstve zásob a objeme produkcie Sb (He et al., 2012). Prináleží jej väčšina identifikovaných a poznaných zásob sveta a veľké množstvo antimónu tiež importuje zo zahraničia. Zásadne ovplyvňuje hospodárenie, zásobovací aj dodávací svetový reťazec obchodu s antimónom (USGS, 2021). Čína produkuje a vlastní približne 90% globálnej produkcie ťažby Sb a patrí jej teda väčšina ekonomických rezerv (Anderson, 2012). Čína má taktiež najlepšie zariadenia a vymoženosti pre spracovanie rúd antimonitu a kontrolu. Sledovanie stavu rezerv a hospodárenia s antimónom v Číne má vzhľadom k jej postaveniu význam pre celý svet (Wang et al., 2014).



Obr. 2. Svetové rezervy komodity antimónu. Modré stĺpce predstavujú rezervy pod priamou alebo nepriamou kontrolou čínskych alebo ruských záujmov (prevzaté z USGS, 2021).

Medzi ďalšie krajiny, v ktorých sa nachádzajú významné zdroje antimónu patrí: Bolívia, Juhoafrická Republika, Kanada, Mexiko, Rusko, Tadžikistan a Turecko. Svetové zásoby rezerv antimónu sa odhadujú na 1,8 miliónov ton (Anderson, 2012). Ťažba antimónu ako primárnej komodity ložiska je vzácna a poväčšine sa ťaží ako vedľajší produkt polymetalických rúd (USGS, 2021). Čína pre svoj komplexný vplyv a vďaka svetovým zásobám zásadne rozhoduje o cenách, dostupnosti a vývoji hospodárenia s antimónom na trhu. Spolu s Ruskom a ich politicko-ekonomickým spojencom dominujú a spravujú viac ako 97% globálnej produkcie (USGS, 2021). Svetová kríza, reštrikcie a obmedzenia vzťahujúce sa k nákaze COVID-19 mali významný dopad aj na dovoz antimónových surovín. Čísla importu antimónovej rudy klesli za obdobie od januára do augusta 2020 o 30% oproti zhodnému obdobiu v roku 2019. Dovoz surovej rudy antimónu v roku 2020 v Číne klesol o 83%, tento nedostatok na trhu viedol k významnému nárastu cien antimónu (USGS, 2021). Rastúca popularita antimónu, nenahraditeľnosť jeho vlastností a jeho všestranné využitie v priemysle majú za následok deficitné množstvo zdrojov Sb a zhoršujúcu sa situáciu kontaminácie prostredia antimónom (He et al., 2012). Spotreba a využívanie antimónu presahuje množstvo jeho obnoviteľných zásob. Behom 10-20 rokov hrozí Číne vyčerpanie jej zásob (Wang et al., 2014). Vo svojej štúdii sa Chu et al. (2019) venoval podrobnej analýze distribúcie antimónu (SFA analýza) pomocou modelov toku a zásob v antroposfére, biosfére a litosfére v Číne. Výsledky potvrdili, že priemyselné odvetvie a využívanie antimónu je mimoriadne závislé od dovozu rúd a pomer recyklovania zdrojov je veľmi nízky, Čína by sa preto mala zamerať na kvalitné spracovanie zdrojov, ktorými disponuje a zároveň tým obmedziť dovoz komodity antimónu. Objem zrecyklovaného antimónu kolíše približne pri 1%. Popísaný bol tiež objem emisií vylučovaných do

biosféry v období 2006-2016 na 191.558 miliónov ton, čo znamená výrazný nárast a potrebu venovať sa obmedzovaniu priemyselného znečisťovania (Chu et al., 2019). Štúdiu cyklov antimónu, vplyvu človeka na jeho kolobeh a výskyt sa venuje čoraz viac pozornosti. Je potrebné hľadať nové spôsoby využívania antimónu z komplexných rúd, nakoľko sú už svetové ložiská suroviny dobre známe a nepredpokladá sa značný prírastok nových ložísk. Skúmanie správania Sb v rudách ďalších kovov, inovácie a progres v metódach jeho metalurgického spracovania, môže mať pozitívny vplyv na získavanie a rozšírenie svetových zásob antimónu (He et al., 2012).

2.4 Výskyt Sb v litosfére a ďalších sférach životného prostredia

Zvýšené koncentrácie Sb v pôde a sedimentoch vznikajú v priamom dôsledku ľudskej činnosti alebo prirodzených procesov zvetrávania mineralizovaných podložných hornín (Filella et al., 2002a). Do životného prostredia sa antimón a jeho zlúčeniny uvoľňujú rôznymi prírodnými procesmi ako napr. veternou eróziou, sopečnou činnosťou, morským aerosolom a lesnými požiarimi. Globálne emisie Sb do atmosféry sú približne 6100 t/rok, z ktorých 3500 t ročne vzniká činnosťou človeka (Filella et al., 2002a). Do vodného prostredia a pôd sa antimón dostáva mokrou a suchou depozíciou, zvetrávaním hornín a z antropogénnych zdrojov.

Obsah antimónu rozpusteného v morskej vode a oceánoch činí približne 0,2 µg/l a nekontaminované povrchové vody ho obsahujú menej ako 0,1 µg/l (Filella et al., 2002a). Antimón je bohato prítomný vo vyžrážaných oblastiach termálnych prameňov a v geotermálnych vodách, pri koncentráciách v rozmedzí od 10 µg/l až po 170 µg/l (Stauffer a Thompson, 1984). V sladkej a morskej vode sa antimón vyskytuje v oxidovanej forme Sb (V) a pre anaeróbne prostredie je aj v dôsledku vplyvov človeka častejší vo forme Sb (III) (napr. Sundar a Chakravarty, 2010).

Antimón sa vyskytuje v rozličnom zastúpení v rôznych horninách. V mapovaní Sb v horninách, ktoré previedli Onishi a Sandell (1955) na viacerých druhoch, majú sedimentárne bridlice najvyšší priemerný výskyt 1-2 ppm; ďalšie sledované horniny boli napr. chondrity 0,1 ppm, bazalty 0,15 ppm, karbonáty 0,2 ppm (Filella et al., 2002a). Koncentrácie antimónu v pôdach sú v rádoch niekoľkých ppm. V zemskej kôre predstavuje antimón vzácne sa vyskytujúci prvok s priemernou koncentráciou približne 0,2-0,05 ppm. Antimón sa vo zvýšených koncentráciách často nachádza v jemnozrnných sedimentoch, vápenatých bridlíc a ich metamorfovaných podôb (Faundeen et al., 2013). Koncentrácie Sb v európskych pôdach sa pohybujú od 0,1 do 1,9 ppm (Razeghi, 2012).

Veľká časť geologicky zmapovaných dát o antimóne pochádza z prieskumov inej minerálnej komodity a ložísk nerastov, ako napr. meď, olovo, zlato, striebro. Nakoľko sa antimón zvyčajne vo vysokej koncentrácii vyskytuje spolu arzenom v sulfidických rudách, je často dobrým indikátorom

výskytu. Chalkofilná povaha antimónu bola v minulosti pre tieto účely často zúročovaná (Hawkes a Webb, 1962). Výskyt antimónu zaznamenávame v horninách rôzneho veku. Vzniká v prvotných fázach magmatických procesov a vyskytuje sa hlavne v nízkoteplotných hydrotermálnych žilách ložísk zlata (Miller, 1973; Ashley et al. 2007). Často je tiež doprovodeným kovom v rudách olova, medi a striebra. Ďalej ho tiež možno nájsť v ložiskách porfýrovej medi, molybdénu alebo pegmatitoch. Tektonické trhliny, systémy mezotermálnych žíl v metamorfovaných horninách sú tiež miesta, kde sa spravidla antimón vyskytuje. Bežne ho tu sprevádza vyšší obsah prvkov As, Au, prípadne Hg, W (Groves et al., 1998). Zriedkavejšie mineralizuje na metasomatických ložiskách vo vápencoch, prípadne sa zráža v termálnych prameňoch. V súčasnej dobe sa antimón najčastejšie získava z kremenno-antimonitových hydrotermálnych žíl (Hofstra et al., 2013).

2.5 Väzba Sb v pôdach

V pôdach Sb silno asocjuje s oxidmi kovov, ale tvorba týchto väzieb je významne závislá od podmienok prostredia ako pH, oxidačno-redukčný potenciál, vlhkosť a iónová sila (Wilson et al., 2010). Antimón je podľa väčšiny štúdií málo pohyblivý, ale spravidla sa výskumy pozorovania mobility a správania Sb prevádzajú na kontaminovaných lokalitách, kde sa môže forma antimónu, a tým pádom aj jeho mobilita a miera transportu líšiť (Filella et al., 2009). K poznaniu mobility antimónu v pôde je nutné poznať jeho formu, ktorá závisí aj od pôdneho typu a miery znečistenia. Hammel et al. (1998) svojim výskumom podotkli, že antimón v znečistených pôdach väčšinou ostáva vo forme Sb_2O_3 a je teda v nereaktívnej forme oxidu, ktorý je v prostredí málo mobilný. V inej štúdií naopak viac ako 70% antimónu pridaného do vzorky pôdy vo forme trioxidu Sb_2O_3 bolo po dobu 2 dní prítomných vo forme Sb(V) (Oorts et al., 2008). Vo vápenatých pôdach pri anaeróbných podmienkach Sb(V) intenzívne redukoval na formu Sb(III), ktorý bol pri redukčných podmienkach dominantnou formou prvku. Redukciou Sb(V) na Sb(III) dochádza k oslabeniu pohyblivosti antimónu, nakoľko má Sb(III) silnejšie väzby s Fe. Pri mikrobiálnej redukcii Fe, potom znovu dochádza k uvoľňovaniu formy Sb(III) (Wilson a Webster-Brown, 2009). Redukcia Sb(III) na rýdzi antimón alebo vznik antimonitu prebieha pri nízkych redukčných potenciáloch, aby bol rozpustený sulfid prítomný v potrebnej koncentrácii pre tvorbu sulfidových komplexov (Wilson a Webster-Brown, 2009).

Biologické procesy môžu byť tiež významným faktorom pri pohyblivosti prvkov. Organizmy a mikroorganizmy môžu antimón využívať alebo transformovať v jeho oboch bežne sa vyskytujúcich formách (Filella et al., 2007). Pre pochopenie mobility a geochemického cyklovania antimónu, je potrebné poznať závislosť jeho správania na oxidačno-redukčných podmienkach (Leuz et al., 2006).

Antimón je v znečistených pôdach väčšinou imobilný a veľký podiel Sb ostáva v tomto prostredí vo forme nereaktívnych oxidov (Hammel et al., 1998). V súlade s tým nie je ľahko biologicky dostupný; podľa Ainsworth et al. (1990) nebol pozorovaný žiaden významný nárast koncentrácie Sb u živočíchov, ktoré v strave prijímajú veľké množstvo pôdy, ako napr. niektoré bezstavovce (dážďovky) alebo aj piskor, krt.

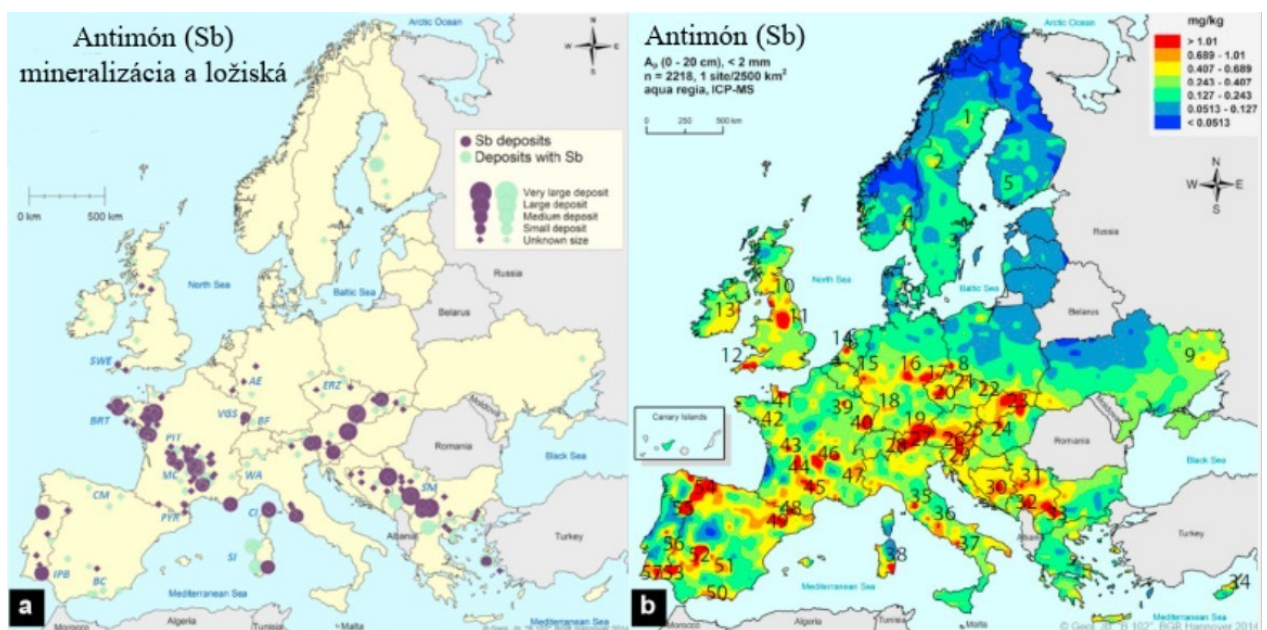
Sorpcia na pôdne substráty je hlavným mechanizmom zadržiavania prvkov v prírodnom prostredí. V sorbčných procesoch zohrávajú podstatnú roľu aj oxidy a hydroxidy. Vo svojej štúdii Rakshit et al. (2011) prvýkrát preukázal, že Sb(V) sa viaže na minerál gibbsit $\text{Al}(\text{OH})_3$, vďaka čomu vieme predvídať správanie Sb(V) v pôdnom prostredí s bohatým zastúpením oxidov hliníku, kde sa gibbsit prevažne nachádza. Antimón sa v pôde tiež často viaže na oxidy železa (Leuz et al., 2006). Niektoré štúdie potvrdili zníženie sorpcie Sb(III) na goethit približne o 30% pri zvýšenom pH (9,9) kvôli oxidácii trojmocnej na päťmocnú formu Sb(V) (Leuz et al., 2006; Xu et al., 2001). Prevalencia Sb(V) formy v pôdach je čiastočne pripisovaná asociácii s oxidmi Fe aj pri redukčných podmienkach (Mitsunobu et al., 2006). Ešte intenzívnejšie sa sorbuje na oxidy mangánu, čo preukázali napríklad Müller et al. (2007) v štúdii na jazerných sedimentoch Nemecka. Väzby Sb(III) a Sb(V) na humínový materiál v sedimentoch sú ovplyvňované hodnotou pH. Najefektívnejšia sorpcia Sb(V) na organickú hmotu (až do 60%) sa javí pri kyslom prostredí v rozmedzí 3,0-3,5 pH a zvyšovaním pH množstvo sorbovaného prvku klesá (Tighe et al., 2005). Iónová sila tiež ovplyvňuje sorpciu antimónu. Vo svojej štúdii opisuje Pilarski et al. (1995) nárast väzby Sb(III) na organickú hmotu vo vzťahu k zvýšeným koncentráciám NaCl. Vodíkové ióny z povrchu organickej hmoty sú vytláčané soľou, čím vzniká miesto pre väzbu s Sb. V prirodzených pôdnych podmienkach sa viaže zhruba 30% Sb(III) v neutrálnej podobe napr. hydroxidu amónitého $\text{Sb}(\text{OH})_3$ na organickú hmotu (Filella et al., 2002b; Buschmann a Sigg, 2004). V pôdach s nižším pH a väčším množstvom organickej hmoty tvorí podľa štúdie Ettler et al., (2007) forma Sb(III) až 34% z celkového antimónu prítomného v pôde a interakcia s organickou hmotou môže výrazne ovplyvniť mobilitu antimónu.

3. Anomálne koncentrácie antimónu v pôdach

3.1 Anomálne výskyty Sb v pôdach v Európe

Négre et al. (2019) mapovali vzorky poľnohospodárskej pôdy v 33 krajinách Európy, v ktorých sledoval hodnoty Sb, W, Li pre zovšeobecnenie kontinentálnej distribúcie prvkov a ich vzťahom k podložíu, pôdnemu typu a mobilite aj v povrchovom prostredí pôd. Genéza hornín, zvetrávanie, história materských hornín a vplyv podnebia zodpovedajú za jasný rozdiel medzi severnou a južnou Európou (Obr. 3). Antimón sa objavuje v stopových množstvách v mafických horninách a ich mineráloch napr. olivíne, kde sa dopĺňa s Fe. V mafických a stredne vulkanických horninách je Sb prítomný v niektorých oblastiach krajín Talianska, Francúzska (centrálny masív) a aj v Českej republike (Český masív).

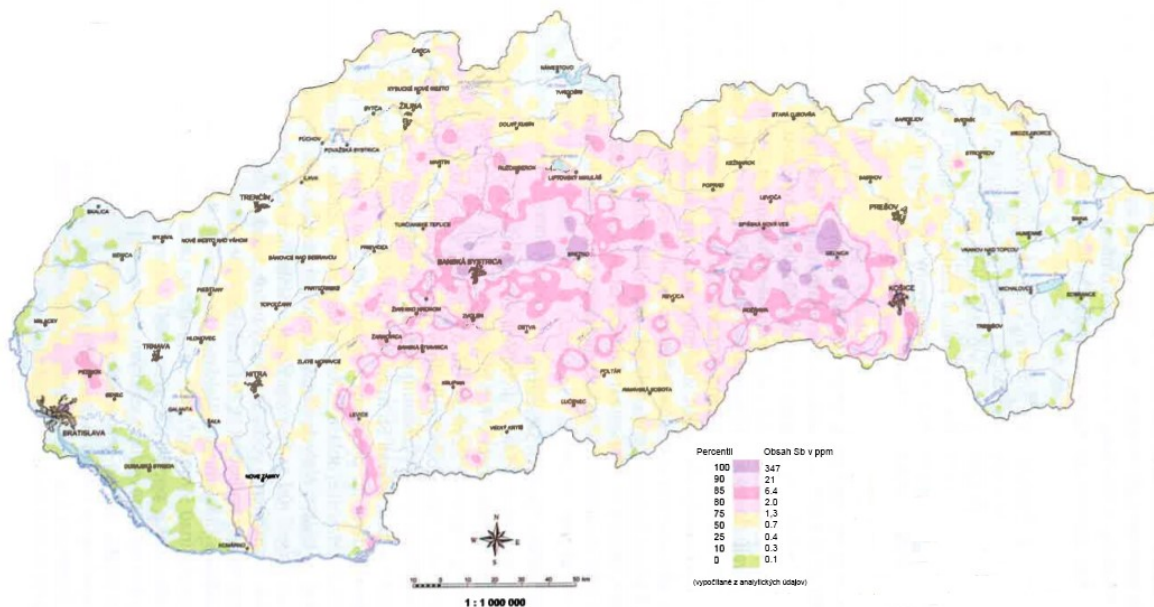
Zvýšené koncentrácie Sb v pôdach sledujeme v oblasti južného Španielska a Portugalska, ktoré sú výraznou anomáliou hydrotermálnej mineralizácie (Pyrenejský pyritový pás). Ďalšími anomáliami so zvýšenou koncentráciou Sb v pôdach sú napríklad Vogézy (francúzsko-nemecké hranice), Ardeny-Eifel (Nemecko), Krušné hory (nemecko-české hranice), Český les a Karpaty (Slovensko). Balkánske krajiny napr. Bosna a Hercegovina, Srbsko, Severné Macedónsko tiež patria medzi krajiny so zvýšeným obsahom Sb v pôde. V pôdnych vzorkách z B horizontu, pri pohorí Kreuzeck (Rakúsko) namerali Reimann et al. (2010) hodnoty Sb až do 3700 ppm.



Obr. 3. (a) Distribúcia depozitov Sb-rúd v EÚ; (b) Geochemická mapa poľnohospodárskej pôdy (prevzaté z Négre et al., 2019).

Slovensko patrí k Európsky najvýznamnejším krajinám s výskytom Sb rúd. V Malých Karpatoch a Nízkych Tatrách sú významné, dnes už neaktívne ložiská Sb rúd. Opustené miesta ťažby, predstavujú veľké riziko kontaminácie okolitého prostredia. Posledné aktívne ložisko, jedno z najväčších v krajine Dúbrava, ukončilo ťažbu v roku 1991 (Hiller et al., 2012). Naprieč celou Slovenskou republikou pozorujeme silné kontrasty výskytu Sb v pôdach (Obr. 4). Kontaminované územia zodpovedajú ťažbe a spracovaniu antimónovej rudy a šíreniu tohto prvku povrchovými a podzemnými vodami do drenážnych úsekov potokov a riek. Tým dochádza k znečisteniu aluviálnych pôd niektorých riek (napr. Hron, Slaná). Pôdy v okolí bývalých či aktuálnych baníckych závodoch a pražiarniach rúd patria medzi významne znečistené lokality (Krompachy, Rožňava, Vajsková). Aluviálne oblasti Hrona, Čiernej vody a Malého Dunaja značia o dobrej migračnej schopnosti Sb v tomto prostredí. Rozptyl antimónu ďaleko od zdroja jeho pôvodu potvrdzuje aj štúdiá aluviálnych oblastí Váhu (Jurkovič et al., 2010). Vysoké koncentrácie antimónu sa vyskytujú v sedimentoch riek v oblastiach poznačených banskou činnosťou v rozsahu 5-32 ppm (maximum až 4880 ppm). Antimón sa prevažne nachádza vo formách sulfidických a oxidických minerálov (Hiller et al., 2002).

Plošná distribúcia antimónu v A-horizontoch pôd Slovenska



Obr. 4 Plošná distribúcia antimónu v A-horizontoch pôd Slovenska (prevzaté z Čurlík a Šefčík, 1999).

Čurlík a Šefčík (1999) svojou prácou zaznamenali priemerné obsahy antimónu v základných pôdných jednotkách Slovenska, v hodnotách 0,7 ppm v A a 0,5 ppm v C horizontoch. Tieto hodnoty sú porovnateľné s priemernými hodnotami pre obsahy v pôdach celosvetovo. Pri porovnaní hodnôt Sb v horizontoch A a C je viditeľne viac obohatený A-horizont, čomu zodpovedá atmosférický prenos prvku z rôznych zdrojov, pochádzajúcich nie len z územia Slovenska. Vplyv na rozsah výskytu antimónu má aj nadmorská výška, čomu nasvedčujú vysoké hodnoty v pôdnom type podzolov v najvyšších polohách krajiny. Na územiach v okolí banského priemyslu a jeho difúzneho rozptylu sa najčastejšie vyskytujú litozeme a rankre, ktoré preto tiež patria k najviac kontaminovaným typom pôdy v krajine prvkom Sb (Čurlík a Šefčík, 1999).

4. Lokality v ČR s anomálnym výskytom Sb

Český masív tvorí asi 80% geologického podlažia Českej republiky. Tvoria ho najmä horniny prekambriického a paleozoického veku. Ložiská Sb- rúd v Českej republike radíme k tzv. variskej žilovej mineralizácii antimónu (Bernard, 1991). V ČR sa Sb vyskytuje v hydrotermálnej zlatonosnej a polymetalickej mineralizácii, najmä v kremenno-antimonitových žilách alebo ako výplň tektonických porúch a trhlín v horninách. Mineralizácia Sb na území Českého masívu tvorí dva pruhy v smere VZ zo severu ohraničené Krásnou Horou a Vlastějovicami a Příbramou na juhu. Najvýznamnejším rudným minerálom Sb s dominantným výskytom v ČR je antimonit (Litochleb, 1991). Hlavným minerálom v oblasti Vlastějovich je výnimočne berthierit (FeSb_2S_4). V ČR je známych viac ako 50 lokalít Sb-mineralizácie majúci spravidla charakter malých ložísk (Litochleb, 1991). Parageneticky radíme antimónové rudy k variskej žilnej minerálnej Sb-asociácie (Bernard, 1992).

Medzi najvýznamnejšie oblasti ťažby antimonitu patrili Krásnohorský, Milešovský rudní revír a ložisko Bohutín pri Příbrame. Krásnohorsko-milešovské ložiská s rozlohou asi 70 km², ktoré sú významnými orogénnymi ložiskami zlata podtypu Sb-Au, sa nachádzajú na hranici stredočeského plutónu a Krásnohorskosedlčanského metamorfovaného ostrova na intenzívne tektonicky narušenom území. Antimón sa tu nachádza v kremenno-antimonitových žilách alebo v podobe nerovnomerne rozptýlených šošoviek v rudách. Ťaženie v baniach a na starých skládkach sa tu rozbehlo v 19. storočí simultánne s rozvojom hutníckeho priemyslu (Němec a Zachariáš, 2018). Historicky sa za obdobie ťažby v tejto oblasti až do roku 1992, kedy bola ukončená, vyťažilo približne 78600 t rúd s kovnosťou 1,88 % Sb a 5,29 g/t Au, čo činí 1480,8 t Sb a 415,94 kg Au (Litochleb, 1991). Ložisko Krásna Hora je skvelým príkladom korelácie Sb s Au v rudonosných žilách. Korelácia je prítomná v celom rozsahu ložiskového telesa (do hĺbky až 400 m) a značí o mladšom veku zlata oproti antimonitu. Distribúcia Au a Sb sa v Krásnej Hore výrazne prekrýva a potvrdzuje vznik týchto

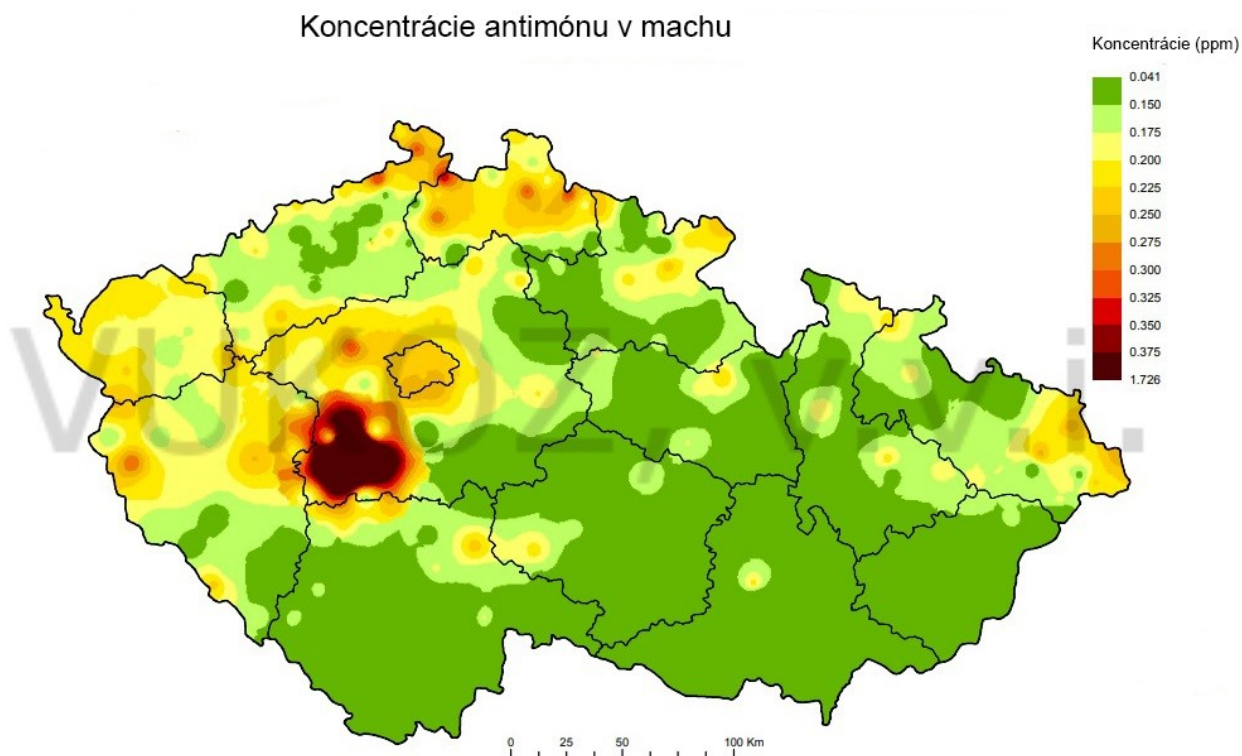
prvkov v rovnakej hydrotermálnej oblasti (Němec a Zachariáš, 2018). Ložisko Bohumín pri Příbrame disponovalo antimónom v podobe vedľajšej zložky ťažby polymetalických rúd. Pri hutníckych procesoch sa dostával antimón do olova a jeho koncentrátov. Selektívnou ťažbou sa teda v Bohumíne získalo len malé množstvo Sb. Získané množstvo antimónu v rudách tejto oblasti za celú históriu ťaženia (ukončená v roku 1979) sa odhaduje na 70300 t (Bambas, 1990). Antimónové zrudnenie sa viaže poväčšine na tektonické uzly.

4.1 Antimón v bioindikátoroch a pôdach ČR

Významné vedecké práce zaoberajúce sa mapovaním niekoľkých rizikových, toxických prvkov v pôde a kontamináciou životného prostredia v pôde a bioindikátoroch na území celej Českej republiky previedol Doc. RNDr. Ivan Suchara, CSc., vedúci oddelenia biomonitoringu Výskumného ústavu Silva Taroucy pre krajinu a okrasné záhradníctvo. V spolupráci s Ing. Júliou Sucharovou, Ph.D. pracujúcej na rovnakom ústave previedli od roku 1995 niekoľko celoštátnych mapovaní prvkov v pôdnych zložkách a bioindikátoroch s cieľom zmapovať ich regionálne rozloženie, preštudovať vplyv a rozsah kontaminácie zo známych potenciálnych zdrojov a vytvoriť distribučné mapy pre vybrané prvky na území Českej republiky. Na 250 monitorovacích miestach rozmiestnených po celej ČR boli odobraté vzorky vybraných zložiek vegetácie a pôd ku sledovaniu obsahu prvkov (vrátane Sb). V roku 2010 bol sledovaný obsah 41 prvkov v lesnej pôde (humusu z horizontu Oh, minerálnych pôd B1 a B2) tiež v biomase (mach – najmä druh *Pleurozium schreberi*, trávy – najmä druh *Avenella flexuosa*, jednoročné a dvojročné ihličie smrekov). Biogeochemický prieskum zohľadňuje faktory ako geologická stavba, geochemia, topografia a klíma lokality, ktoré majú zásadný vplyv na výsledné merané hodnoty v sledovaných vzorkách pôdy a vegetácie (Procházka et al., 2019). K rozsahu kontaminácie rizikovými prvkami podstatne prispieva rozmanité geologické podložie na území ČR. Variabilita prvkov v biomase je závislá tiež od atmosférickej dispozície a prašnosti prostredia. Do procesov atmosférickej depozície vstupuje aj horninový prach z blízkeho okolia. Vysoké hodnoty niektorých kontaminantov pozorujeme zo štúdií prevedených na území ČR, práve v prašných oblastiach severozápadných Čiech a severnej Moravy (Procházka et al., 2019).

Machy sú efektívnym bioindikátorom úrovne atmosférického prachu v celokrajinnom rozsahu. Biomonitoring znečistenia pomocou vzoriek machu je veľmi citlivou a efektívnou metódou na mapovanie malých ohnísk a na určenie absolútneho zaťaženia atmosférickou depozíciou. Nakoľko machy nemajú korene, predpokladá sa, že priamo indikujú vniknuté stopové prvky z

atmosféry (Sucharová et al., 2008). Hodnoty antimónu v machoch mapovaných Sucharovou et al. (2005) na území ČR, sú v rozmedzí 0,041-1,73 ppm (Obr. 5). Najväčším ohniskom výskytu je lokalita Příbram, kde boli zaznamenané najvyššie hodnoty Sb v machu v pozorovanej oblasti (1,73 ppm). Pôvod tejto kontaminácie môžeme takmer s určitosťou pripísať kovohuti Příbram. Vyššie obsahy prvku Sb v machoch boli zaznamenané v Lužických a Jizerských horách na území medzi Prahou a Rakovníkom, pri Náchode v severných Čechách, severnej Morave, pri Příbrami a v okolí Ostravy. Južná časť ČR (Juhomoravský kraj, Juhočeský kraj, Vysočina) bola hodnotami v machu zanalyzovaná ako najmenej znečistená oblasť republiky. Zhruba na 80 % územia ČR hodnoty v machu nepresahovali na regionálnom pozadí úroveň 0,20 ppm. (Sucharová et al., 2008). Štúdia Sucharovej et al. (2008) porovnáva rozdiely analyzovaných hodnôt s 5 ročným časovým odstupom od roku 2000. Počas tohto obdobia došlo k miernemu rozšíreniu kontaminácie v 8 administratívnych krajoch ČR a k zosilneniu vplyvu ohniska Příbram. Zvýšené hodnoty Sb v machu môžu indikovať nárast emisií Sb z topenísk, neželeznej metalurgie a nárastu automobilovej dopravy v oblastiach mestských a priemyselných aglomerácií. Zosilnenie vplyvu znečistenia lokality Příbram je pravdepodobne podmienené zvýšeným množstvom spracovaného Sb v kovohuti v sledovanom období.

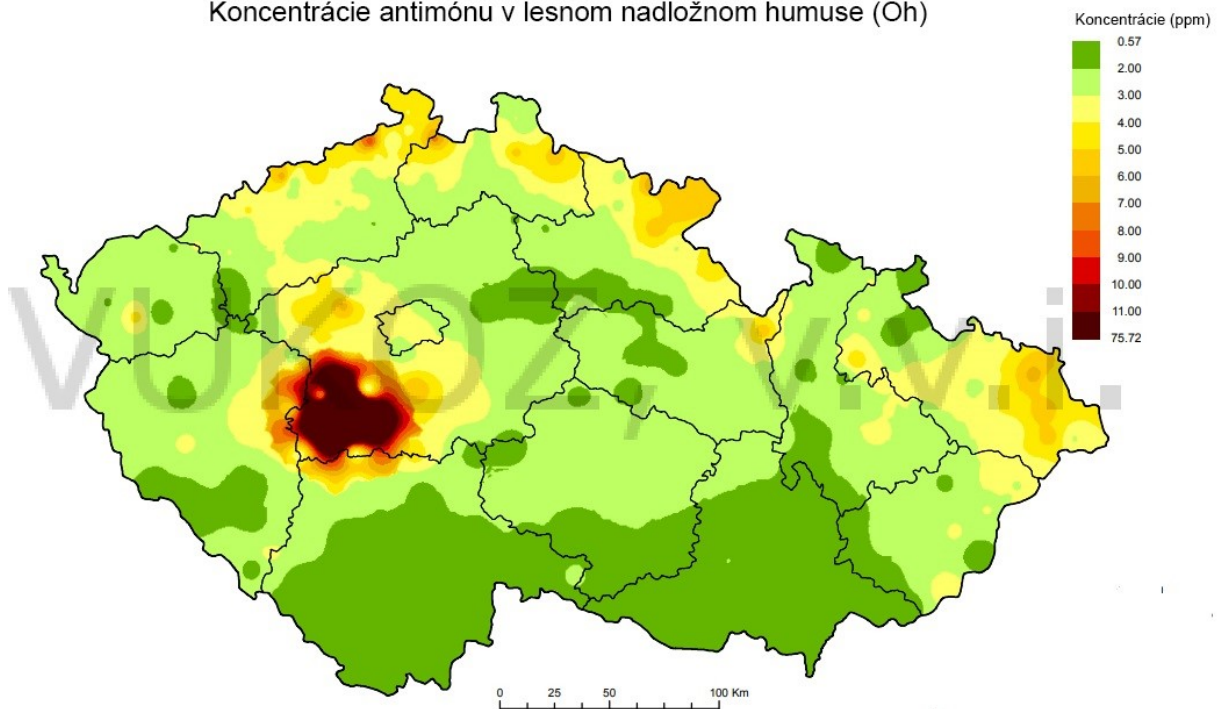


Obr. 5 Koncentrácie antimónu v machu na území Českej republiky (prevzaté z Sucharová a Suchara, 2004).

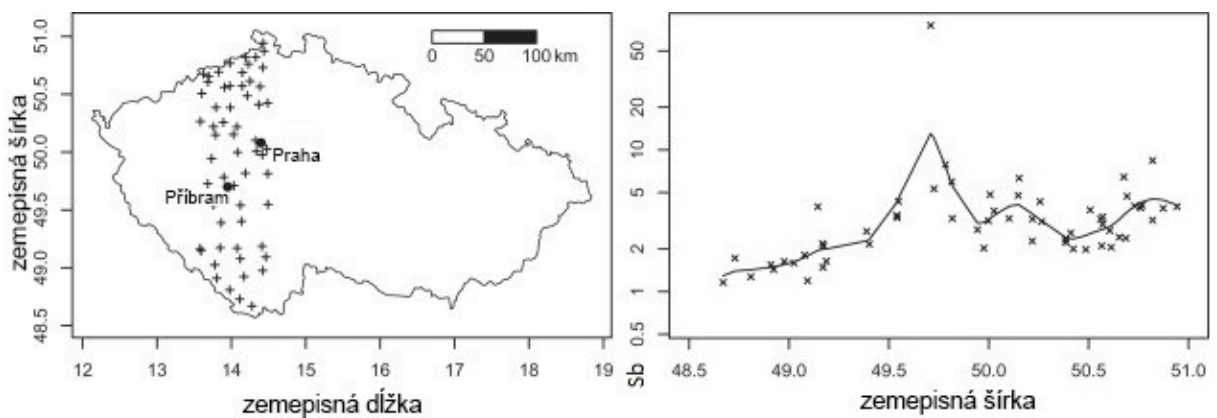
Humus lesného prostredia je známy svojou schopnosťou dobre viazať a zadržiavať katióny kovov (Stevenson, 1994). Humusový horizont definoval ako prvú geochemickú bariéru v pôdotvornom systéme Goldschmidt (1937). Vek humusovej vrstvy v dobre vyvinutých ihličnatých lesoch sa pohybuje v rozmedzí okolo 50-80 rokov, niekedy až niekoľko sto rokov. Lesný nadložný humus zotrúva v ihličnatých lesoch po dobu obmytia. Humus je organickou hmotou, ktorá má významnú absorpčnú schopnosť; po dobu existencie lesa teda zachycuje prvky, čím poskytuje informácie o dlhodobej miere znečistenia kontaminantmi a záťaži atmosférickej depozície. Opadané ihličie, ktoré sa akumuluje v pôdach po predošlom zachytávaní emisií z atmosféry zásadne ovplyvňuje hodnoty prvkov a prispieva k zvýšeným koncentráciám Sb v humusovej pôde. Humus je vhodným materiálom pre mapovanie rozsahu a histórie kontaminácie v merítke celej krajiny (Sucharová et al., 2011).

V štúdiu Sucharovej et al. (2011) bolo analyzovaných 259 vzoriek humusu z lesnej pôdy odobratých po celej Českej republike v hustote približne jedna vzorka na 300 km². Vzorky boli odoberané z miest bez viditeľného narušenia a väčších minerálnych zložiek, nakoľko po premiešaní humusu s minerálnym podložíom môžu byť výsledné hodnoty analýz nepresné. Odbery neboli prevedené na miestach, ktorých kontaminácia mohla byť výrazne ovplyvnená svahovými pohybmi. Predchádzajúce štúdie koncentracii prvkov v humusovej zložke prevedené na území ČR, sú kvôli odlišnému spôsobu odberu vzoriek, či použitiu odlišnej analytickej metódy neporovnateľné s výsledkami tejto štúdie. Neexistujú preto porovnateľné údaje zo starších meraní. Namerané hodnoty vo vzorkách humusu boli 0,56-76 ppm s mediánom 2,4 ppm. Na Obr. 6 sú zachytené koncentrácie Sb v lesnom nadložnom humuse z celoplošného mapovania pôd ČR; Sucharová a Suchara (2004). Na výsledkoch meraní pozorujeme tiež výrazný severojužný trend, kde priemerné koncentrácie Sb v nadložnom humuse na severe sú okolo 5 ppm a na juhu 1,5 ppm (Obr. 7). Severojužný trend výskytu Sb koreluje s priemyselnou distribúciou v krajine. Tento gradient je ovplyvnený kontamináciou a prírodnými procesmi na lokálnej, ale aj národnej úrovni (Sucharová et al., 2011).

Koncentrácie antimónu v lesnom nadložnom humuse (Oh)



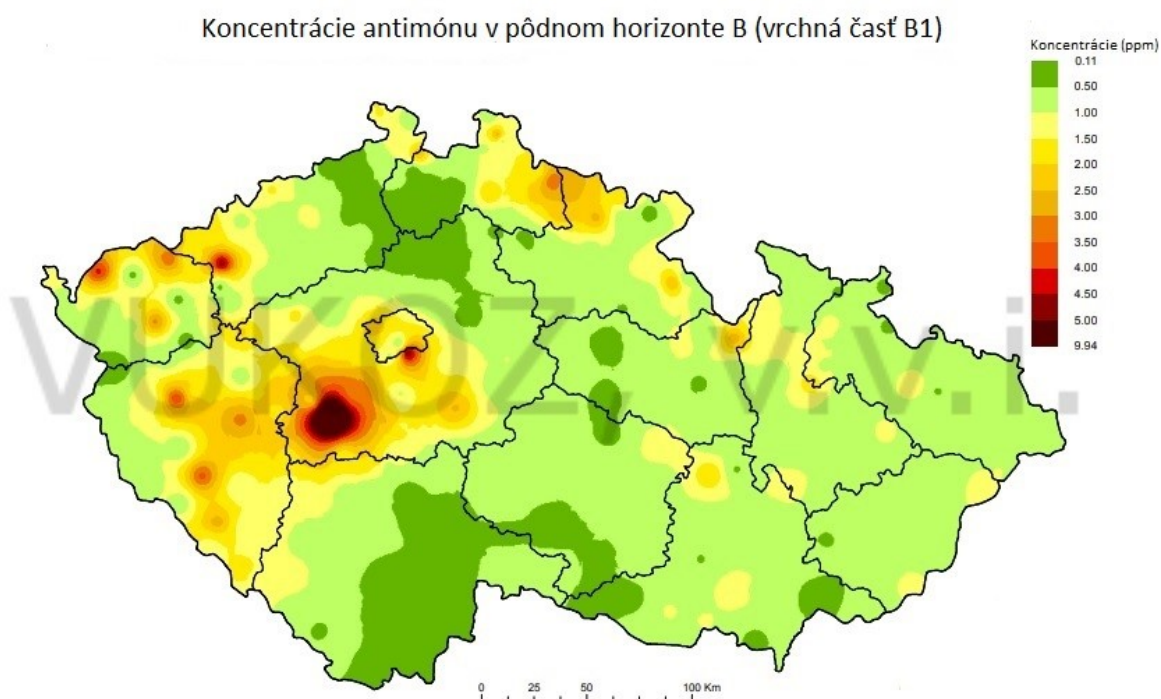
Obr. 6 Koncentrácie antimónu v lesnom nadložnom humuse na území Českej republiky (prevzaté z Sucharová a Suchara, 2004).



Obr. 7 Severojužná distribúcia antimónu na území Českej republiky (prevzaté z Sucharová et al., 2011).

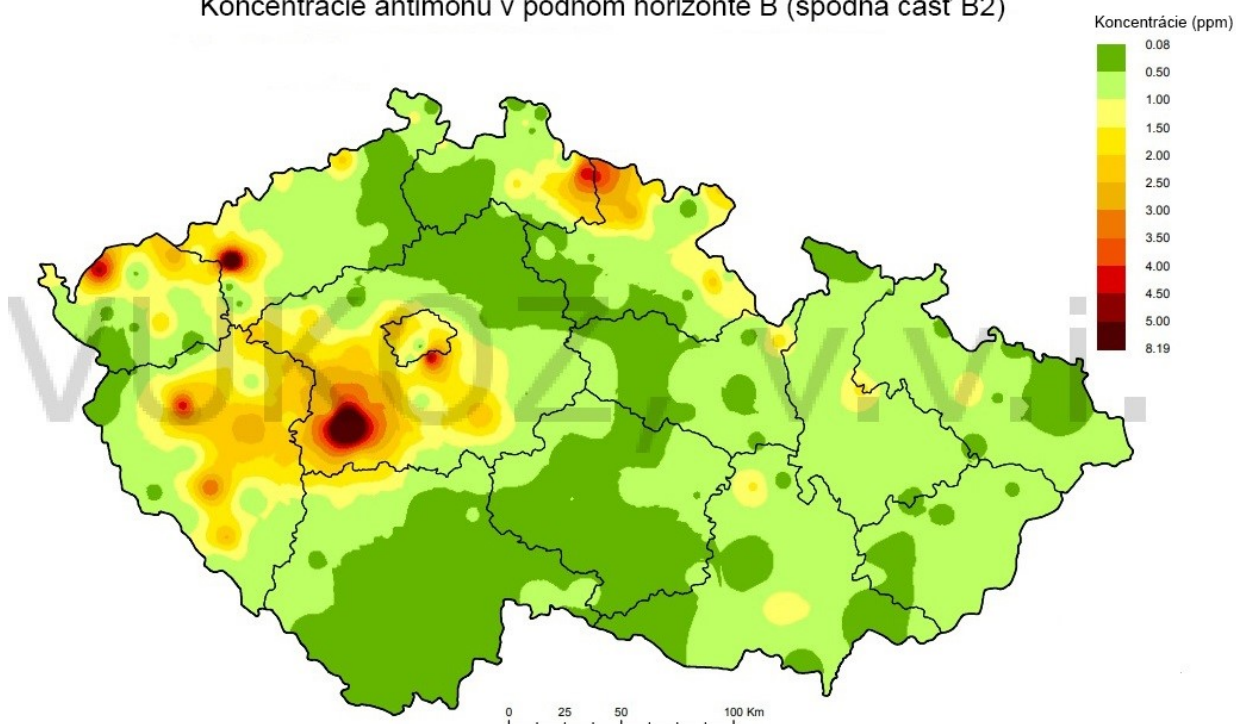
Zadrževanie antimónu vo vrchných zložkách pôdy je umožnené vďaka tvorbe koordinačných väzieb s organickou hmotou. Vďaka silnej sorpcii Sb s vodnatými Fe-oxidmi, ílovými minerálmi a Mn-oxidmi/hydroxidmi však môžeme jeho sekvestráciu očakávať aj v horizonte B (Boyle a Jonasson, 1984). V rámci mapovania vzoriek lesnej pôdy odobraných v roku 2010 na území celej ČR, bol stanovený obsah Sb v B-horizonte minerálnej pôdy (Procházka et al., 2019). Odber nebol zameraný na konkrétne horizonty, odobrané vzorky však nezasahovali do podložného humusového horizontu A. Analyzované vzorky boli odoberané z hĺbky 10-20cm (B1) a 30-40cm (B2). Namerané hodnoty Sb

v pôdnom horizonte B boli 0.08-8.19 ppm (spodná časť B2) a 0,11-9,94 ppm (vrchná časť B1). Najzásadnejším ohniskom výskytu Sb v B-horizonte pôdy je lokalita Příbram. K miestam so zvýšeným výskytom tiež patria Praha, Chomutov, Semily, Trutnov, Karlovarský a Plzeňský kraj. Naopak južná a juhovýchodná časť ČR sú antimónom v tejto vrstve pôdy najmenej kontaminované. Na Obr. 8 Obr. 9 sú znázornené koncentrácie Sb v pôdnom horizonte B, na území Českej republiky. Anomálny výskyt kontaminantov v B-horizonte do veľkej miery reflektuje zloženie horninového podložia. Výsledne hodnoty spomenutej štúdie potvrdzujú, že obsah stopových prvkov v B-horizonte lesných pôd, záleží predovšetkým na horninovom podloží. Vplyv atmosférickej depozície alebo inej povrchovej kontaminácie je väčšinou v pôdnych horizontoch B2 irelevantný (Procházka et al., 2019).



Obr. 8 Koncentrácie antimónu v pôdnom horizonte B1 na území Českej republiky (prevzaté z Sucharová a Suchara, 2004).

Koncentrácie antimónu v pôdnom horizonte B (spodná časť B2)



Obr. 9 Koncentrácie antimónu v pôdnom horizonte B2 na území Českej republiky (prevzaté z Sucharová a Suchara, 2004).

Vo svojej štúdií Reimann et al. (2010) preukázali, že mestský vplyv na hodnoty výskytu stopových prvkov (pozorovaných vo vzorkách z rôznych materiálov) je obmedzený a ukazuje sa len v lokálnom merítku. Práve antimón sa ukázal ako jeden z najlepších prvkov pre pozorovanie vplyvu mestského znečistenia. Z výsledkov biomonitoringu ČR je pozorujeme kontamináciu antimónom v hlavnom meste Praha (spaľovne odpadu, doprava, stavby) lokálnou anomáliou. Všetky anomálie sú buď obmedzené lokálne, alebo v pozadí na území celej ČR, dosahujúcich niekoľko desiatok kilometrov od ktoréhokoľvek zdroja. Antimón patrí medzi prvky (ďalej Ag, C, Mo, Zn), ktoré podľa výsledkov najlepšie naznačujú lokálne anomálie, čomu zodpovedajú miesta jeho zvýšenej kontaminácie (Sucharová et al., 2011). Počas obdobia (2016-2017) Doušová et al. (2020) monitorovali vzorky pôdy a prachu z frekventovaných dopravných ciest troch oblastí Českej republiky (Praha, Ostrava, České Budejovice) pre popísanie vplyvu dopravy na koncentrácie prvkov Sb a As. Výsledné hodnoty v pôdach sa pohybovali v rozmedzí od 5 do 70 ppm a v prachu od 20 do 350 ppm s preferenciou sorpcie na častice menšie ako 0,1 mm. Namerané koncentrácie presahovali priemerné hodnoty reprezentatívnej pôdy okolia až 60-násobne. Prach vznikajúci brzdovým oterom predstavuje jeden z hlavných zdrojov znečistenia prvkov Sb z cestnej premávky. Štúdiá preukázala závislosť rozsahu kontaminácie antimónu od hustoty premávky sledovaných miest. Dôležitým faktorom vplývajúcim na výsledné hodnoty Sb boli klimatické podmienky prostredia. (Doušová et al., 2020).

Příbram sa nachádza približne 60 km JZ od Prahy a je významným polymetalickým banským revírom s banskou a hutníckou činnosťou siahajúcou až do stredoveku. Lokalita Příbram predstavuje významné ohnisko anomálneho výskytu viacerých kontaminantov. Emisie vzniknuté tavením a spracovaním olova v kovohuti Příbram sú zodpovedné za vysoké koncentrácie kontaminantov v okolitých pôdach. Antimón je sprievodným prvkom taviacich procesov v kovohuti Příbram a zreteľne znázorňuje znečistenia tohto územia (Ettler et al., 2007). Podrobnejšiemu meraniu lokality Příbram sa Suchara a Sucharová (2004) venovali s účelom preukázať potenciál a schopnosti mapovania znečistenia skrz namerané hodnoty prvkov v machu a humusovej zložke. Cieľom štúdie bolo tiež vyhľadať a poukázať na faktory zodpovedajúce distribúcii prvkov vo vybranej lokalite. Rozloha mapovanej oblasti predstavuje okolo 710 km², vyhradených pomyselným 14km okruhom okolo komína kovohute. Výsledky ukázali, že priemerná koncentrácia Sb v humusovom horizonte tejto oblasti dosahuje 12ppm a najvyššia nameraná hodnota z 56 analýz dosahovala 173 ppm. Maximálna koncentrácia Sb v machu z pozorovanej lokality dosahovala 24ppm (Sucharová a Suchara, 2004). Jednoznačne bol preukázaný pokles koncentrácie so vzdialenosťou od kovohuti. To podporujú výsledky inej štúdie, ktorá preukázala najvyššie koncentrácie (až 2058 ppm v humusovom horizonte) v tesnej blízkosti hute (et al., 2010). Títo autori vo svojej štúdii sledovali geochemiu a správanie Sb a As v lesných a poľnohospodárskych pôdach v okolí hute Příbram. Štúdia bola zameraná na mobilitu, chemickú frakcionáciu, mineralógiu a distribúciu kontaminantov. Namerané hodnoty Sb v lesných pôdach boli 4,86-2058 ppm s priemerom 379 ppm a mediánom 155 ppm. Najvyššie koncentrácie sa vyskytovali v organických pôdnych horizontoch. V poľnohospodárskych pôdach boli koncentrácie Sb podstatne nižšie, v rozmedzí 3,12-131 ppm s priemerom 39,3 ppm a mediánom 23,8 ppm. Príčinou zvýšenej kontaminácie lesných oblastí so stromovým porastom je zachytávanie emisií korunami stromov a následná akumulácia v pôdach. Lesné oblasti sú charakteristické nízkym pH (3-4), čo môže v lesnom prostredí plnom organickej hmoty viesť k významnejšiemu uvoľňovaniu Sb (Vítková et al., 2009). V lesných pôdach bol antimón sorbovaný na zvyškovú frakciu a na Fe-oxidy s jeho mobilnou časťou 0,6-4 % z celkového množstva obsahu (Ettler et al., 2010). Výnimočnosť znečistenia lokality Příbram dokazuje aj štúdia, kde Borovička et al. (2006) popísali ektomykoríznu hubu (*Chalciporus piperatus*) ako hyperakumulátor Sb. Vzorka z Příbramskej oblasti obsahovala 1423 ppm Sb, čo je jedna z najvyšších doteraz pozorovaných hodnôt Sb v živom organizme.

Vysoké hodnoty Sb v bioindikátoroch a pôdach severozápadnej časti republiky označujú oblasti s rozsiahlou ťažbou a spaľovaním hnedého uhlia. Väčšine anomálií viditeľných v distribučných mapách sa predpokladá spojitosť so známymi priemyselnými lokalitami, baníctvom, cestnou dopravou a urbanizáciou. Pre popísanie priamej spojitosti anomálneho výskytu a jeho zdrojov je však potrebné mapovanie v podrobnejšom merítku. Avšak aj lokality ako Příbram na distribučných mapách ukazujú svoj iba lokálny význam, je preto ťažké hľadať spojitosti v pravých

zdrojoch kontaminácie, keď biologické podmienky, alebo geologická stavba územia prispievajú k prirodzene zvýšeným hodnotám niektorých prvkov. Anomálne výskyty Sb vo vrchných vrstvách pôdy súvisia s vplyvom špecifických bioklimatických podmienok v horských oblastiach pozdĺž hraníc. Vlhké a chladné podmienky hraničných oblastiach priaznivo vplývajú na stabilitu a rozvoj humusových zložiek a vytvárajú vhodné podmienky pre akumuláciu antimónu. Je vhodné spomenúť, že horské oblasti na južnej hranici ČR, ktoré patria do rovnakej klimateckej zóny sa ale nepreukazujú podobným anomálnym výskytom týchto prvkov (Sucharová et al., 2011).

5. Záver

Antimón je vzhľadom k jeho miere kontaminácie a vzostupnému trendu výskytu relatívne málo preskúmaný prvok a nepoznáme niektoré detailnejšie podmienky jeho distribúcie v pôdach a vstupe do ďalších zemských sfér. V porovnaní s inými prvkami je tiež málo známe správanie Sb pri zmenách oxidačnoredukčných podmienok alebo pri zmenách pH pôd. Hlavným mechanizmom definujúcim migráciu Sb v pôdach je väzba na oxidy Fe a organickú hmotu (Johnson a Leuz, 2004). Antimón považujeme za relatívne mobilný v najmä v prostredí s oxidačnými podmienkami. Okrem hydrotermálnych ložísk možno antimón vo zvýšených koncentráciách nájsť aj v pôdach v blízkosti antropogénnych zdrojov. Antropogénne činnosti významne ovplyvňujú koncentrácie Sb v pôdach. K rastúcemu trendu jeho výskytu výrazne prispieva okrem hutníckej činnosti a priemyselnej výroby aj urbanizácia, cestná doprava a spracovanie batérii.

V porovnaní s koncentraciami Sb v pôdach Európy sa dá konštatovať, že pôda v ČR je postihnutá kontamináciou lokálne na niekoľkých ohniskách a oblastiach republiky. K poznaniu rozsahu a miery znečistenia pôdy Českej republiky antimónom zásadne prispeli Suchara a Sucharová, ktorí zmapovali viaceré pôdne vrstvy a vytvorili ich distribučné mapy. Ich práce zistili maximálnu hodnotu Sb v hornej časti pôdneho horizontu B okolo 10 ppm a v spodnej časti pôdneho horizontu B 9 ppm. Na základe mapovaní sa dajú konštatovať rozdiely akumulácie Sb v jednotlivých vrstvách pôdy. Z hľadiska plošného výskytu anomálnych koncentrácií v pôde je lesný nadložný humus najvýznamnejšou vrstvou, menej horná časť horizontu B a najmenej anomálnych koncentrácií bolo zaznamenaných v spodnej časti pôdneho horizontu B. Dominantným ohniskom výskytu Sb v pôdach je Příbram, kde vplyvom ťažby a spracovania polymetalických rúd dochádza k zvýšenému antropogénnemu toku Sb do pôd. Z práce zameranej na jednotlivé ohniská znečistenia bola v oblasti Příbram zaznamenaná hodnota Sb v humusovej pôdnej vrstve až 2058 ppm. V rámci ČR pozorujeme severojužný trend výskytu anomálii, ktorý zodpovedá priemyselnej distribúcii v krajine.

6. ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

Ainsworth, N., Cooke, J. A., & Johnson, M. S. (1990). Distribution of antimony in contaminated grassland: 1—vegetation and soils. *Environmental Pollution*, 65(1), 65-77.

Anderson, C. G. (2012). The metallurgy of antimony. *Geochemistry*, 72, 3-8.

Ashley, P. M., Graham, B. P., Tighe, M. K., & Wolfenden, B. J. (2007). Antimony and arsenic dispersion in the Macleay River catchment, New South Wales: a study of the environmental geochemical consequences. *Australian Journal of Earth Sciences*, 54(1), 83-103.

Bambas, J. (1990). Březohorský rudní revír. ve vědě a techn. Příbram, s. 149.

Belzile, N., Chen, Y. W., & Filella, M. (2011). Human exposure to antimony: I. Sources and intake. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41(14), 1309-1373.

Bernard, J.H., 1991. Empirical types of ore mineralizations in the Bohemian massif. ÚÚG, Praha, 181 str.

Bernard, J. H., Rost R. et al. (1992). Encyklopedický přehled minerálů - *Academia Praha*.

Borovička, J., Řanda, Z., & Jelínek, E. (2006). Antimony content of macrofungi from clean and polluted areas. *Chemosphere*, 64(11), 1837-1844.

Boyle, R. W., & Jonasson, I. R. (1984). The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration*, 20(3), 223-302.

Brookins, D. G. (1988). Antimony. In *Eh-pH Diagrams for Geochemistry* (pp. 30-31). Springer, Berlin, Heidelberg.

Buschmann, J., & Sigg, L. (2004). Antimony (III) binding to humic substances: influence of pH and type of humic acid. *Environmental Science & Technology*, 38(17), 4535-4541.

Cooper, D. A., Pednergrass, E. P., Vorwald, A. J., Mayock, R. L., & Brieger, H. (1968). Pneumoconiosis among workers in an antimony industry. *American Journal of Roentgenology*, 103(3), 495-508.

Cox, D. P., & Singer, D. A. (1986). *Mineral deposit models* (Vol. 1693, p. 379). Bulletin: US Government Printing Office.

Crecelius, E. A., Bothner, M. H., & Carpenter, R. (1975). Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound. *Environmental Science & Technology*, 9(4), 325-333.

Čurlík, J., & Šefčík, P. (1999). *Geochemical atlas of the Slovak Republic. Part V: Soils*. Ministry of the Environment of the Slovak Republic.

Doušová, B., Lhotka, M., Buzek, F., Čejková, B., Jacková, I., Bednar, V., & Hajek, P. (2020). Environmental interaction of antimony and arsenic near busy traffic nodes. *Science of the Total Environment*, 702, 134642.

Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., & Nechutný, Z. (2007). Antimony availability in highly polluted soils and sediments—a comparison of single extractions. *Chemosphere*, 68(3), 455-463.

Ettler, V., Tejnecký, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Zuna, M., & Vaněk, A. (2010). Antimony mobility in lead smelter-polluted soils. *Geoderma*, 155(3-4), 409-418.

Faundeen, J. L., Burley, T. E., Carlino, J., Govoni, D. L., Henkel, H. S., Holl, S., ... & Zolly, L. S. (2013). *The United States geological survey science data lifecycle model*. US Department of the Interior, US Geological Survey.

Filella, M., Belzile, N., & Chen, Y. W. (2002a). Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 57(1-2), 125-176.

Filella, M., Belzile, N., & Chen, Y. W. (2002b). Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews*, 59(1-4), 265-285.

Filella, M., Belzile, N., & Lett, M. C. (2007). Antimony in the environment: a review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions. *Earth-Science Reviews*, 80(3-4), 195-217.

Filella, M., Williams, P. A., & Belzile, N. (2009). Antimony in the environment: knowns and unknowns. *Environmental Chemistry*, 6(2), 95-105.

Gebel, T. (1997). Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *Chemico-Biological Interactions*, 107(3), 131-144.

Goldschmidt, V. M. (1937). The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 655-673.

Groves, D. I., Goldfarb, R. J., Gebre-Mariam, M., Hagemann, S. G., & Robert, F. (1998). Orogenic gold deposits: a proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types. *Ore Geology Reviews*, 13(1-5), 7-27.

Hammel, W., Steubing, L., & Debus, R. (1998). Assessment of the ecotoxic potential of soil contaminants by using a soil-algae test. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 40(1-2), 173-176.

Hawkes, H. E., & Webb, J. S. (1962). Geochemistry in mineral exploration. *Harper and Row, New York, USA*.

He, M., & Wan, H. (2004). Distribution, speciation, toxicity and bioavailability of antimony in the environment. *Progress in Chemistry*, 16(01), 131.

He, M., Wang, X., Wu, F., & Fu, Z. (2012). Antimony pollution in China. *Science of the Total Environment*, 421, 41-50.

Hidnert, P. (1935). Thermal expansion of monocrystalline and polycrystalline antimony. *National Bureau of Standard Jour. Research*, 14, 523.

Hiller, E., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, Ľ., Klimko, T., Jankulár, M., ... & Ondrejková, I. (2012). Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry*, 27(3), 598-614.

Hofstra, A. H., Marsh, E. E., Todorov, T. I., & Emsbo, P. (2013). Fluid inclusion evidence for a genetic link between simple antimony veins and giant silver veins in the Coeur d'Alene mining district, ID and MT, USA. *Geofluids*, 13(4), 475-493.

Holland, H. D. (1959). Stability relations among the oxides, sulfides, sulfates and carbonates of ore and gangue metals,[Part] 1 of Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits. *Economic Geology*, 54(2), 184-233.

Chu, J., Mao, J., & He, M. (2019). Anthropogenic antimony flow analysis and evaluation in China. *Science of The Total Environment*, 683, 659-667.

Johnson, C. A., & Leuz, A. K. (2004). Geochemical behaviour of antimony in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Vol. 68, No. 11, pp. A517-A517).

Jurkovič, Ľ., Šottník, P., Fláková, R., Jankulár, M., Ženišová, Z., & Vaculík, M. (2010). Opustené Sb ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy. *Mineralia Slovaca*, Vol. 42, No. 1, 109-120.

Krupka, K. M., & Serne, R. J. (2002). Geochemical factors affecting the behavior of antimony, cobalt, europium, technetium, and uranium in vadose zone sediments. PNNL-14126, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington.

Kuroda, K., Endo, G., Okamoto, A., & Yoo, Y. S. (1991). Genotoxicity of beryllium, gallium and antimony in short-term assays. *Mutation Research Letters*, 264(4), 163-170.

Leuz, 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.

Litochleb, J. (1991). Ložiska a výskyty Sb-mineralizace v České republice. *Minerál*, 166-169.

Litochleb, J. (1997). Přehled mineralogie antimonu. *Minerál*, 231-234.

Miller, M. H., 1973, Antimony, in Brost D.A and Pratt, W.P, eds, United States Mineral Resources, USGS Professional Paper 820, p. 45-50.

Mitsunobu, S., Harada, T., & Takahashi, Y. (2006). Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions. *Environmental Science & Technology*, 40(23), 7270-7276.

Mitsunobu, S., Takahashi, Y., Terada, Y., & Sakata, M. (2010). Antimony (V) incorporation into synthetic ferrihydrite, goethite, and natural iron oxyhydroxides. *Environmental Science & Technology*, 44(10), 3712-3718.

Müller, K., Daus, B., Morgenstern, P., & Wennrich, R. (2007). Mobilization of antimony and arsenic in soil and sediment samples—evaluation of different leaching procedures. *Water, Air, and Soil Pollution*, 183(1), 427-436.

Négre, P., Ladenberger, A., Reimann, C., Birke, M., Demetriades, A., Sadeghi, M., & Team, T. G. P. (2019). GEMAS: Geochemical background and mineral potential of emerging tech-critical elements in Europe revealed from low-sampling density geochemical mapping. *Applied Geochemistry*, 111, 104425.

Němec, M., & Zachariáš, J. (2018). The Krásná Hora, Milešov, and Příčovy Sb-Au ore deposits, Bohemian Massif: mineralogy, fluid inclusions, and stable isotope constraints on the deposit formation. *Mineralium Deposita*, 53(2), 225-244.

Onishi, H., & Sandell, E. B. (1955). Notes on the geochemistry of antimony. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 8(4), 213-221.

Oorts, K., Smolders, E., Degryse, F., Buekers, J., Gascó, G., Cornelis, G., & Mertens, J. (2008). Solubility and toxicity of antimony trioxide (Sb₂O₃) in soil. *Environmental Science & Technology*, 42(12), 4378-4383.

Pierart, A., Shahid, M., Séjalon-Delmas, N., & Dumat, C. (2015). Antimony bioavailability: knowledge and research perspectives for sustainable agricultures. *Journal of Hazardous Materials*, 289, 219-234.

Pilarski, J., Waller, P., & Pickering, W. (1995). Sorption of antimony species by humic acid. *Water, Air, and Soil Pollution*, 84(1), 51-59.

Pohl, W.L., 2011, Economic geology principles and practice— Metals, minerals, coal and hydrocarbons—Introduction to formation and sustainable exploitation of mineral deposits: Hoboken, N.J., Wiley-Blackwell, 663 p.

Procházka, V., Sucharová, J., Suchara, I., & Holá, M. (2019) Trace elements in forest soils of the czech republic according to biochemical monitoring and their relation to the geological background. *Geoscience*, 52(2), 117-123.

Rakshit, S., Sarkar, D., Punamiya, P., & Datta, R. (2011). Antimony sorption at gibbsite–water interface. *Chemosphere*, 84(4), 480-483.

Razeghi, M. (2012). *Antimony: Characteristics, compounds, and applications*. Nova Science Publishers, Inc..

Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., & Salminen, R. (2010). Antimony in the environment: lessons from geochemical mapping. *Applied Geochemistry*, 25(2), 175-198.

Roper, A. J., Williams, P. A., & Filella, M. (2012). Secondary antimony minerals: phases that control the dispersion of antimony in the supergene zone. *Geochemistry*, 72, 9-14.

Seal II, R. R., Schulz, K. J., DeYoung Jr, J. H., Sutphin, D. M., Drew, L. J., Carlin Jr, J. F., & Berger, B. R. (2017). *Antimony* (No. 1802-C). US Geological Survey.

Shotyk, W., Krachler, M., & Chen, B. (2005). Antimony: global environmental contaminant. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(12), 1135-1136.

Stauffer, R. E., & Thompson, J. M. (1984). Arsenic and antimony in geothermal waters of Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12), 2547-2561.

Stevenson, F. J. (1994). *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons.

Suchara, I., & Sucharová, J. (2004). Distribution of 36 element deposition rates in a historic mining and smelting area as determined through fine-scale biomonitoring techniques part II: relative long-term accumulated atmospheric deposition levels. *Water, Air, and Soil Pollution*, 153(1), 229-252.

Sucharová, J. & Suchara, I. (2004): Bio-monitoring the atmospheric deposition of elements in the Czech Republic. Results of the international bio-monitoring programme UNECE ICP-Vegetation 2000. Part I: Elements required for the bio-monitoring programme. – *Acta Průhoniana*, 77: 1–135.

Sucharová, J., Suchara, I., & Hola, M. (2008). Contents of 37 elements in moss and their temporal

Sucharova, J., Suchara, I., Hola, M., Reimann, C., Boyd, R., Filzmoser, P., & Englmaier, P. (2011). Linking chemical elements in forest floor humus (Oh-horizon) in the Czech Republic to contamination sources. *Environmental Pollution*, 159(5), 1205-1214.

Sundar, S., & Chakravarty, J. (2010). Antimony toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(12), 4267-4277.

Szakall, S., Papp, G., Sajó, I., & Kovacs, A. (2000). Antimony oxide minerals from Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica*, 41, 31-62

Tighe, M., Lockwood, P., & Wilson, S. (2005). Adsorption of antimony (V) by floodplain soils, amorphous iron (III) hydroxide and humic acid. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(12), 1177-1185.

USGS, 2021, USGS Mineral Commodities Summary for 2020: Antimony, January 2021.

Vink, B. W. (1996). Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical Geology*, 130(1-2), 21-30.

Vítková, M., Ettler, V., Šebek, O., Mihaljevič, M., Grygar, T., & Rohovec, J. (2009). The pH dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 427-433.

Wang, K., Jiang, K., Chung, B., Ouchi, T., Burke, P. J., Boysen, D. A., ... & Sadoway, D. R. (2014). Lithium–antimony–lead liquid metal battery for grid-level energy storage. *Nature*, *514*(7522), 348-350.

Wilson, N., & Webster-Brown, J. (2009). The fate of antimony in a major lowland river system, the Waikato River, New Zealand. *Applied Geochemistry*, *24*(12), 2283-2292.

Wilson, S. C., Lockwood, P. V., Ashley, P. M., & Tighe, M. (2010). The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review. *Environmental Pollution*, *158*(5), 1169-1181.

Winship, K. A. (1987). Toxicity of antimony and its compounds. *Adverse Drug Reactions and Acute Poisoning Reviews*, *6*(2), 67-90.

Xu, Y. H., Ohki, A., & Maeda, S. (2001). Adsorption and removal of antimony from aqueous solution by an activated alumina: 1. Adsorption capacity of adsorbent and effect of process variables. *Toxicological & Environmental Chemistry*, *80*(3-4), 133-144.

Zotov, A. V., Shikina, N. D., & Akinfiev, N. N. (2003). Thermodynamic properties of the Sb (III) hydroxide complex $\text{Sb}(\text{OH})_3(\text{aq})$ at hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *67*(10), 1821-1836.