



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Oddelenie geochémie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochémie



Slovenská asociácia geochemikov



GEOCHÉMIA 2016

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

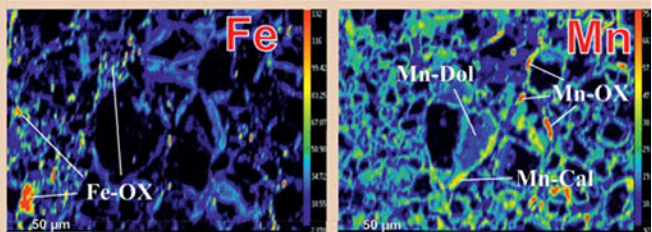
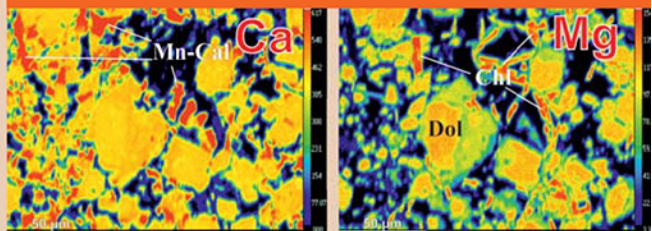
Bratislava

30. november – 1. december 2016

Editori:

Igor Slaninka, Ľubomír Jurkovič a Ondrej Ďurža

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2016

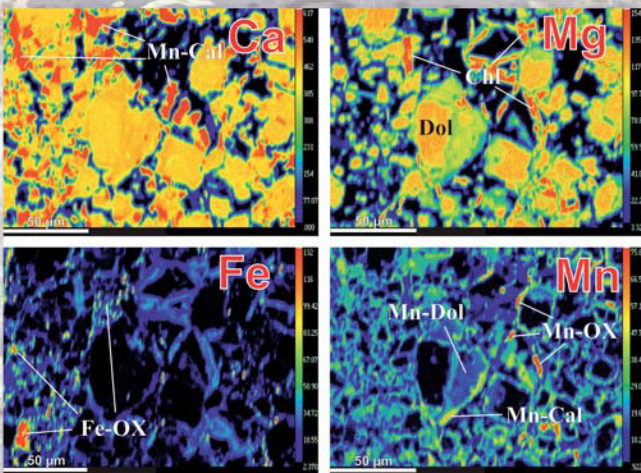




Fe precipitáty v štólňi v priestore
antimónovej hute Vajsková
(foto Tomáš Lánczos)



Stav pred a po sanácii EZ Devínska
Nová Ves – kameňolom Srdce
(foto Róbert Hovorič, Ľubomír
Jurkovič)



Mapa distribúcie Ca, Fe, Mg a Mn
v Mn-karbonátoch turnaika.
Vysvetlivky: Chl – chlorit,
Dol – dolomit, Cal – kalcit,
OX – oxidy. Podrobnejšie v práci
Méres et al. 2016 v tomto čísle



Precipitácia Fe okrov s vysokými
obsahmi As a Sb pod štôľňou
Agnes, Sb ložisko Poproč
(foto Ľubomír Jurkovič)

KONFERENCIE ÉSYMPÓZIA ÉSEMINÁRE



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

Oddelenie hydrogeológie, geotermálnej energie a geochemie flivotného prostredia



Slovenská asociácia geochemikov



Univerzita Komenského v Bratislave

Prírodovedecká fakulta

Katedra geochemie

GEOCHÉMIA 2016

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Bratislava

30. 11. - 1. 12. 2016

Editori

I. Slaninka, J. Jurkovič, O. Štúr

estné predsedníctvo

RNDr. V. Jánová , PhD. (MfiP SR)
Ing. B. fiec, CSc. (TĚGÚD™)
doc. RNDr. M. Trizna, PhD. (PriF UK)

Recenzenti

prof. RNDr. E. Hiller, PhD.
doc. RNDr. O. ťurĤa, CSc.
doc. RNDr. P. Ivan, CSc.
doc. RNDr. P. Kod ťa, PhD.
RNDr. I. Slaninka, PhD.
RNDr. . Jurkovi , PhD.
RNDr. J. KordĤk, PhD.
Mgr. P. TĚttník, PhD.

OdbornĤ garanti

prof. RNDr. E. Hiller, PhD. PriF UK Bratislava
RNDr. J. KordĤk, PhD. TĚGÚD™ Bratislava

Organiza nĤ vĤbor

RNDr. I. Slaninka, PhD. (TĚGÚD™)
RNDr. . Jurkovi , PhD. (PriF UK)
doc. RNDr. O. ťurĤa, CSc. (PriF UK)
Mgr. M. Jankulár, PhD. (TĚGÚD™)
Mgr. P. TĚttník, PhD. (PriF UK)
Mgr. Z. Májeková (PriF UK)
Mgr. T. Kulikova (PriF UK)

Predslov

Váfené kolegyne, váfení kolegovia,

otvorili ste zborník príspevkov z vedeckej konferencie šGEOCHÉMIA 2016, ktorý sa tradi ne koná prvý decembrový týfde v danom kalendárnom roku. Tohto roku je to ufl na prelome mesiacov a to od 30.11 do 1.12.2016. Miestom konania konferencie je tradi ne Ve ká sála Dionýza Tŕúra Tŕátneho geologického ústavu Dionýza Tŕúra v Bratislave. Za organizátorov konferencie preto akujeme TŕGÚD™ a veríme, fe Vy, ako ú astníci konferencie, sa budete v poskytnutých priestoroch dobre cíti .

Zborník predstavuje zhrnutie najnov-ích, prípadne aj dlhodobej-ích výsledkov základného a aplikovaného geochemického výskumu a prieskumu prezentovaných na tejto konferencii. Sú v om zahrnuté príspevky z rôznych astí geochémie a príbuzných vedných odborov a preto reprezentuje ve kú rozmanitos , a dovo ujeme si poveda , aj význam a perspektívu geochémie ako vedného odboru, ako aj odboru s ve kým praktickým využitím.

Konferencia je usporiadaná v rámci innosti Slovenskej asociácie geochemikov v spolupráci s Oddelením geochémie flivotného prostredia TŕGÚD™ v Bratislave, Katedrou geochémie PriF UK v Bratislave a al-ími organizáciami a odborníkmi. Organizácia tejto konferencie má ufl dlhodobú tradíciu a v tomto roku sa te-íme ufl na jej devä násty ro ník.

Hlavným cie om konferencie je umofni v-etkým lenom Slovenskej asociácie geochemikov, -írokému okruhu odborníkov, najmä mladým pracovníkom, v rôznych oblastiach geochémie a príbuzných vedných odborov, prezentova výsledky svojej práce a nazna i hlavné smery vývoja geochémie a jej aplikácie vo svete a u nás.

V rámci tohto ro níka konferencie sa uskuto ní aj sú afl mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov o najlep-iu predná-ku (cena akademika B. Cambela) a o najlep-í poster (cena S. Gazdu). Aj týmto chceme napomôc mladým vedeckým pracovníkom v ich sú asnom úsilí o zapojenie sa do vedeckej práce v rámci geochémie, o ako dúfame, napomôfle al-iemu úspe-nému rozvoju geochémie aj vo vzdialenej budúcnosti.

akujeme v-etkým, ktorí prispeli k vzniku a naplneniu tohto zborníka, ako aj k celkovému zorganizovaniu konferencie šGEOCHÉMIA 2016. Sú to predov-etkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garantí, lenovia estného predsedníctva a organiza ného výboru.

V Bratislave 21. novembra 2016

I. Slaninka, . Jurkovi , O. urfla

Obsah

Vstupovanie kovov do zástupcov rodov <i>Pinus</i> a <i>Quercus</i> na vybraných opustených Cu lofiskách Európy	
<i>Peter András, Ingrid Turisová, Giuseppe Buccher, João Mato</i>	8
Analýza rizik v brownfields Typová lokalita BrnoóK ídlovická	
<i>Jan Barto</i>	10
Minerálne a chemické zlofenie a povrchové vlastnosti bentonitov z lofiska stará kremni ka	
<i>Tomás-Bin ík, Tomás-Pa o, Marek Osacký, Peter Uhlík, Jana Madejová, Adriana Czímerová</i>	13
Mineralogicko-geochemické -túdium Fe-kalov z odkaliska (-ulekovo-hlohovec)	
<i>Rastislav Demko, Jarmila Luptáková, Peter Tšf ík</i>	15
Rozpad látok typu PCE v podzemných vodách kysuckého nového mesta	
<i>Rastislav Demko, Júlia Tšmeková</i>	19
Bioremediácia kontaminovaných sedimentov: vplyv bioaugmentácie na biodegradáciu polychlórovaných bifenylov	
<i>Katarína Dercová, Hana Horváthová, Katarína Lászlóvá, Katarína Sendecká</i>	23
Sorpčia jódu na vybrané pôdy Slovenska	
<i>Eva Duborská, Marek Bujdo, Jana Kubová</i>	25
Vplyv antropogénnej innosti na kvalitu podzemnej vody v hornej ásti fiitného ostrova	
<i>ubica Durdiaková, Ján Kade ábek, Tšefan Maren ák, Tamás Mozoli, Bohu-Pafštný, Lenka Pikalíková, Marek Tomasch, Martin Zatlakovi</i>	29
Mobilizácia arzénu v technozemiach: lyzimetrické -túdium	
<i>Tomás-Faragó, ubomír Jurkovi , Katarína Pe ková, Edgar Hiller, Zuzana Májeková</i>	31
New approach of paleoclimatic record investigation, study of bauxite-filled paleokarst. Model location: oltovo quarry, Slovak Karst	
<i>Petronela Filip íková, Roman Aubrecht, Peter Ba ík</i>	33
A contribution to the initial conceptual site model for the Skalica Zlatnícka dolina landfill	
<i>Branislav Fri ovský, Ladislav Vizi, Jana Fri ovská, Klement Fordinál</i>	35
Výv ry radioaktívnych minerálných vod v lugiku (eský masív): kvantitatívni a asový rámeček aktívnych proces	
<i>Viktor Goliás, Lenka Hru-ková, Ji í Bruthans, Martin Fanta a kolektiv</i>	39
Porovnanie atmosférickej depozície vybraných prvkov z oblasti Ko-íc a Krompách	
<i>Jozef Han u ák, Erika Fedorová, Tomislav Tšaldon, O ga Tšstinová, Lenka Findoráková</i>	43
Modelovanie sorp ných vlastností pôd Slovenska pre potreby geologického informa ného systému	
<i>Roman Hangá , Pavel Dlapa, Boris Antal, Ivan Zvara, Du-an Ko ícký, Marián Zlocha</i>	45
Remediácia polychlórovaných bifenylov (PCB): Kombinácia biotechnológie a nanotechnológie	
<i>Hana Horváthová, Katarína Lászlóvá, Katarína Dercová</i>	47
Chemické zlofenie a mineralógia erveného kalu	
<i>Slavomír Hredzák, Anton Zubrik, Michal Lovás, Lenka Findoráková, Miroslava Václavíková, Marek Matik, Lubomír Procházka</i>	49
Biomimetizácia povrchu zeolitu pre multifink nú adsorpciu polutantov	
<i>Eva Chmielewská, Mária Nováková, Róbert Sokolík</i>	53
Mineralogické a chemické zlofenie koncentrátov a odpadu z flota nej úpravne Au, Ag-sulfidického lofiska banská Hodru-a	

<i>Martin Chovan, Ivan Jágerský, Vivien Delaney, Peter fiit an, Alexander Kuba , Peter Ba ík, Danka Troppová, Tomá–Miku–</i>	56
Klátovská skupina gemerika ako unikátny horninový komplex spodnokôrového pôvodu: výsledky geochemicko-petrologického výskumu	
<i>Peter Ivan</i>	60
Údium vlastností precipitátov vznikajúcich pri bakteriálnej redukcii síranov	
<i>Jana Jen árová, Alena Luptáková, Petr Janda ka, Michal Lovás</i>	64
Zmena a vývoj pH po as lúhovania banského odpadu rôznymi kme mi <i>aspergillus niger</i>	
<i>Jana Juhásová, Slavomír er anský, Alexandra Ťmonovi ová</i>	66
Hydrotermálne premeny vo východnej ásti drahokovovo-polymetalického lofiska Banská Hodru-a	
<i>Peter Kod ra, Alexander Kuba , Peter Uhlík, Marek Osacký, Jaroslav Lexa, Rastislav Vojtko, Peter fiit an</i>	68
Výsledky nového hydrogeochemického výskumu láze ských pramen a vod Priesnitzových lé ebných lázní a.s.	
<i>Tomá–Kohn, Viktor Goliá–</i>	72
Príspevok ku genéze mastencových lofísk Slovenska na základe izotopového zlofienia pyritov	
<i>Milan Kohút, Zuzana Grolmusová, Peter ech</i>	76
Geochémia obsidiánov Východného Slovenska ó Aké presné sú dne–né analýzy?	
<i>Milan Kohút, Nick J.G. Pearce, John A. Westgate</i>	78
Fosfátové –o–ovky v malokarpatských spodnotriasových kremencoch - geochemické a sedimentologické aspekty	
<i>Martin Ková ik, Ivan Holický, Ján Madarás</i>	82
Mineralogické a geochemické zlofienie vrchnej zóny Cu-Au skarnovo-porfýrového systému Vysoká-Zlatno	
<i>Jaroslav Kozák, Peter Kod ra, Franti–ek Bakos</i>	86
Organické minerály	
<i>Luká–Kudli ka, ubica Durdiaková</i>	90
Olovo v mestských pôdach: príklad Bratislavy	
<i>Tatsiana Kulikova, Edgar Hiller</i>	92
NANO-BIO in remediation practice the use of iron nanoparticles in combination with materials supporting natural attenuation during in-situ remediation of groundwater contaminated by chlorinated hydrocarbons	
<i>Petr Lacina, Jana Steinová, Marie Czinnerová</i>	96
Vplyv CO₂ na speleogenézu vybraných jaský malých karpát	
<i>Tomá–Lánczos, Petronela Filip íková</i>	99
Prienik bazaltovej magmy do diferencovaného magmatického rezervoáru ako prí ina erupcie vulkánu Horný Chom pri Ihrá i	
<i>Jaroslav Lexa, Jakub Urbík</i>	102
Paleoklimatický výskum na kryogénne lámaných speleotémach	
<i>ubica Luhová, Rastislav Milovský, Monika Orvo–ová, Stanislava Milovská, Juraj Ťmrka, Pavel Herich, Chuan-Chou Shen</i>	104
Prieskum pravdepodobnej environmentálnej zá afe na lokalite Liptovský Mikulá– ó Ru– ové depo	
<i>Juraj Macek</i>	106
Pilotná skú–ka technológie pre odstra ovanie afkých kovov z podzemných vôd	
<i>Andrej Machlica, Pavel Raschman, Gabriel Sú ik, Tomá–Bin ík, Ján Ťefánek, Zoltán Seres</i>	108

Genéza Fe-Mn-Ca-Mg karbonátov (dvornické vrstvy, strieflovská synklinála, turnaikum) - sedimenta né prostredie, diagenéza a metamorfóza	
<i>Ľeľan Méres, Alexander La ný, Du-an Pla-ienka, Rastislav Vojtko, Milan Sýkora</i>	110
Skúsenosti z prieskumu odkalísk pre ú ely vyhodnotenia analýzy rizika	
<i>Slavomír Mikita</i>	114
Priesaky ropy v Malom potoku pri Radvani N/Laborcom	
<i>Ján Mili ka, Juraj Macek, Luká-Kudli ka, ubica Durdiaková</i>	116
Izolace PGPR-baktérií a jejich vyuffití k eliminaci vybraných toxických kov pomocí fytoremediací	
<i>Veronika Molinková, Hana Vojtková</i>	118
Zhodnotenie sú asného stavu environmentálnej zá afe Kolárovo - Pa érok	
<i>Alexandra Pafická, Jozef Kordík, Igor Slaninka</i>	120
Bioluhovanie kovov z banského odpadu divými kme mi <i>Aspergillus Niger</i>	
<i>Filip Polák, Slavomír er anský, Alexandra Ľmonovi ová, Peter Ruffi ka</i>	123
Mofnosti vyuffitia povrchového geochemického prieskumu v naftovej prospekcií	
<i>Pavol Poles ák</i>	127
Izotopové štúdiu na odkalisku sedem fien v Banskej Ľiavnici	
<i>Erika Reme-icová, Vojtech Dirner, Pavol Midula</i>	130
Výskum fosílnych lipidov v centrálnokarpatskej paleogénnej panve	
<i>Jana Rigová, Rastislav Milovský, Ján Soták, Júlia Kotulová</i>	132
Testovanie kontrolovanej kry-talizácie ako sana nej metódy pre banské vody kontaminované Sb a As	
<i>Peter Sekula, Bronislava Lalinská-Voleková, Peter Ľštník, ubomír Jurkovi , Katarína Pe ková</i>	135
Transport nano astíc oxidu titani itého Do ja me a Siateho (<i>Hordeum vulgare</i> L.) a ICH vplyv na Ja me	
<i>Martin Ľbesta, Lucia Ko enková, Martin Urík Marek Kolen ík, Gabriela Krato-ová, Marek Bujdo-, Ivo Vávra</i>	138
Stopové prvky v pôdach Ondavskej vrchoviny	
<i>Peter Ľf ík, Silvester Pramuka</i>	141
Geochemické mapovanie pôd slovenska ó výsledky a perspektívy	
<i>Peter Ľf ík, Silvester Pramuka, Augustín Gluch</i>	144
Mikroskopické vláknité huby izolované z pôdy a z odkaliska opusteného antimónového lofiska na lokalite Popro a ich enzymatická aktivita	
<i>Alexandra Ľmonovi ová, Slavomír er anský</i>	147
Ordovician acid metavolcanics from the Gelnica Group (Western Carpathians) and Sicily ó examination of their possible relation based on the comparison of key geochemical features	
<i>Mária Ľmurková, Peter Ivan</i>	149
Formy dusíka v podzemných a povrchových vodách Slovenska a ich asové zmeny	
<i>Anna Tlu áková, Roman Cibulka, Juraj Michalko</i>	151
Amorphous manganese oxide coating of biochar improves its efficiency at removing various metal(loid)s from solutions	
<i>Luká-Trakal, Zuzana Micháľková, Luke Beesley, Martina Vítková, Petr Ou ední ek, Andreu Piqueras Barceló, Vojt ch Ettler, Michael Komárek</i>	155
Bioasistované lúhovanie hliníka - relevantná metóda na stanovenie mobilizovate nej frakcie?	
<i>Martin Urík, Katarína Boriová, Filip Polák, Marek Bujdo-, Eva Duborská</i>	157

Stanovenie pórovitosti perlitu z lofiska Lehôtka pod brehmi pomocou po íta ovej 3D tomografie ó metodika merania, výhody a nevýhody metódy <i>Peter Varga, Jaroslav Lexa, Juraj Trnka, Peter Uhlík</i>	160
Biodiverzita mikroskopických vláknitých hub izolovaných z ostravských lagun (laguny ostramo, eská republika) <i>Markéta Vaňková, Hana Vojtková</i>	163
The role of soil components in the Cr(VI) adsorption <i>Veronika Veselská, Jamal A. Siddique, Sylva Šíhalová, Michael Komárek</i>	165
Typomorfné akcesorické minerály a evolúcia granitov v oblasti Podsúová ó- Betliar ó u ma <i>Igor Broska a Michal Kubiš</i>	167

VSTUPOVANIE KOVOV DO ZÁSTUPCOV RODOV *PINUS* A *QUERCUS* NA VYBRANÝCH OPUSTENÝCH Cu LOFIISKÁCH EURÓPY

Peter András^{1,2}, Ingrid Turisová¹, Giuseppe Buccheri¹, João Matos²

¹Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Fakulta prírodných vied, Tajovského 40, Banská Bystrica; peter.andras@umb.sk; ingrid.turisova@umb.sk; giubuc@gmail.com

²Laboratório Nacional de Energia e Geologia (Portuguese Geological Survey), Portugal; joao.matos@lneg.pt

ÚVOD

Výskum sa uskutočnil na opustených Cu lofiskách Slovenska (Podlipa), Talianska (Libiola a Caporciano) a Portugalska (São Domingos). Rudné pole Podlipa v ubietovej je lokalizované v drobových a arkózových bridliciach a zlepenoch terigénneho permu. Hlavnými rudnými minerálmi sú chalkopyrit, minerály tetraedrit-tennantitového radu a pyrit. Charakteristická je pestrá asociácia sekundárnych Cu-minerálov (András-et al., 2009).

Cu lofisko Libiola je situované v severných Apeninách v Ligúrii blízko Sestri Levante. V minulosti malo značný ekonomický význam. Od roku 1962 je lokalita opustená. Ide o mineralizáciu stratiformného charakteru asociovanú s vulkanosedimentárnymi masívnymi sulfidickými rudami. Zrudnenie tvoria masívne obovkovité telesá a agregáty sulfidov vyplývajúce dutiny v horninovom komplexe (Zaccarini a Garuti, 2008).

Caporciano patrilo v 19. storočí k najvýznamnejším európskym Cu-lofiskám. Medzi rokmi 1830 a 1907 sa tu vyťažilo 30 000 t medi, ba u zatvorili v roku 1963. Zrudnenie situované v ofiolitoch vzniklo remobilizáciou rúd. Ekonomicky najvýznamnejšími minerálmi boli chalkopyrit, bornit a chalkocit (De Michele et al., 1987).

Na lofisku São Domingos v íberskom Pyritovom sa len od roku 1867 do roku 1966 vyťažilo povrchovou ťažbou 25 Mt chalkopyrit-pyritovej rudy, z toho 9,9 Mt pyritu na výrobu síry. V období rokov od 1913 do 1932 bolo vyprodukovaných 3 445 533 ton medi. Zásoby Cu-rudy sa odhadujú na 1 700 Mt (Matos et al., 2008).

VÝSLEDKY

Výskum potvrdil pomerne významné rozdiely v schopnosti zástupcov rodov *Pinus* a *Quercus* na rôznych lofiskách akumulovať vo svojich pletivách kovy. Hodnoty biokoncentračného faktora (BCF = pomer obsahu kovu v listoch/ihličkách vs. obsahu kovu v pôde) sú u drevín zo študovaných lofísk nízke (tab. 1), čo znamená, že pre Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, As, Sb, Ni a Co sú tieto druhy exklúdermi. Výnimkou je Ag,

ktorého hodnoty BCF rovnako pre *Pinus spp.* a *Quercus spp.* sú vyšie ako 1. Výnimkou sú borovice z lokalít ubietová a São Domingos. Na týchto lofiskách sú hodnoty BCF > 1 aj pre Zn, Pb a Cd (ubietová) a Mn, Cd a Co (São Domingos), čiže ide o akumulátory uvedených prvkov.

Hodnoty translokáčného faktora (TF = pomer obsahu kovu v listoch/ihličkách vs. obsah kovu v koreoch), ktoré odrážajú schopnosť rastliny translokovať kontaminant z koreov do nadzemnej časti, sú tiež prevažne nízke. Hodnotu 1 prevyšujú spravidla len u Mn, Zn, Ni a Co (tab. 1). Najvyššie hodnoty TF sa potvrdili u *Pinus pinaster* a *Quercus rotundifolia* na lofisku Caporciano a pre Co v *Pinus pinaster* na lofisku São Domingos (tab. 1). Vo väčšine rastlín sa kovy akumulujú v koreoch (cf. Baker, 1981), a len zriedkavo sú schopné prechádzať do nadzemnej časti.

Neucelený súbor údajov o enrichment faktore (EF = obsah kovu v pôde/rastline z kontaminovanej plochy vs. obsah kovu v pôde/rastline z referenčnej plochy; Singh et al., 2010) indikuje značný rozdiel v kontaminácii pôdy a rastlín (predovšetkým u Fe, Mn, Cu a Pb) na referenčnej ploche a na kontaminovaných lokalitách (tab. 1).

DISKUSIA

V oblastiach s mimoriadne vysokou kontamináciou ťažkými kovmi, akými sú napríklad haldy, sa rastliny vyvíjajú skôr na fytoštabilizáciu, t.j. na proces, ktorý má za cieľ kontrolovať šírenie polutantov do okolia (Smeráková, 2003). Pri fytoštabilizácii rastliny stabilizujú polutanty za pomoci redoxných reakcií, pri ktorých sa postupne prevádzajú do nerozpustnej formy a zabudovávajú ich do svojich orgánov (Kaduková et al., 2006). Migráciu kontaminantov v pôde obmedzuje absorpcia a akumulácia polutantov v koreoch, prípadne ich adsorpcia na koreový systém, vyzrážanie, tvorba komplexov, alebo redukcia, resp. ich väzba na organickú hmotu (Privetz, 2001). Vyvíjajú sa najmä rastliny s nízkou schopnosťou akumulovať kontaminanty v biomase (Dercová a Fiuffa, 2004; 2005).

Loffisko	Rastlina	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Ag	Cd	Ni	Co	As	Sb
Biokoncentra ný faktor ó BCF												
ubietová	<i>Pinus s.</i>	0,010	0,11	0,27	2,22	1,60	5,00	1,00	0,00	0,05	0,00	0,00
	<i>Quercus p.</i>	0,000	0,17	0,16	0,51	1,19	18,93	0,60	0,12	0,02	0,00	0,00
Libiola	<i>Pinus p.</i>	0,002	0,12	0,01	0,68	0,02	66,36	0,69	0,01	0,04	0,01	0,02
Caporciano	<i>Pinus p.</i>	0,002	0,07	0,01	0,29	0,04	73,75	0,45	0,01	0,02	0,05	0,01
	<i>Quercus r.</i>	0,006	0,14	0,01	0,08	0,05	66,59	0,07	0,03	0,15	0,52	0,34
S. Domingos	<i>Pinus p.</i>	0,003	4,97	0,01	0,42	0,01	57,51	1,85	0,24	5,62	0,01	0,00
	<i>Quercus r.</i>	0,004	3,54	0,24	0,41	0,01	43,79	0,27	0,16	0,11	0,01	0,01
Transloka ný faktor ó TF												
ubietová	<i>Pinus s.</i>	0,940	1,10	2,14	2,95	0,18	11,43	3,33	1,81	1,90	0,36	0,08
	<i>Quercus p.</i>	0,770	0,99	0,87	0,50	0,50	0,75	0,60	0,31	0,29	1,54	0,44
Libiola	<i>Pinus p.</i>	0,170	1,10	0,18	1,60	0,14	0,23	0,20	3,75	0,31	0,09	0,06
Caporciano	<i>Pinus p.</i>	0,590	4,26	0,19	2,37	1,46	1,59	0,67	1,00	1,75	1,00	0,36
	<i>Quercus r.</i>	0,400	3,82	0,11	1,36	0,94	2,29	0,23	1,27	3,60	1,00	1,94
S. Domingos	<i>Pinus p.</i>	0,103	5,20	0,14	2,49	0,11	0,45	0,70	0,67	16,40	0,23	0,30
	<i>Quercus r.</i>	0,300	5,56	0,21	1,36	0,32	0,45	0,41	0,99	0,51	0,45	0,10
Enrichment faktor ó EF												
ubietová	<i>Pinus s.</i>	8466		0,26	0,75	8,29	0,00	0,05	1,48	1,65	1,28	0,42
	<i>Quercus p.</i>	32200		0,21	1,40	14,71	0,11	0,21	6,36	0,40	0,53	0,12
Libiola	<i>Pinus p.</i>	1,77	7008	1,28	0,36	5,25			5,76	2,64	1,86	3,90
Caporciano	<i>Pinus p.</i>	2,54	4,1	6,13	9,00	8,61						
	<i>Quercus r.</i>	26,52	7,0	17,67	5,57	10,00		20,67				

Tab. 1 Biokoncentra né a transloka né faktory vypo ítané pre zástupcov rodov *Pinus L.* a *Quercus L.*

ZÁVER

Rozdiely v kontaminácii rastlín na referenčných plochách vo i banským regiónom sú značné. Biodostupnosť kovov je generálne pomerne limitovaná. Väčšinou sa akumulujú v koreoch, takže ťudované rastliny sú exklúdermi (BCF<1) a nie sú preto vhodné na fytoextrakciu (odstraňovanie kovov z pôdy). Možno ich využiť len za účelom fytostabilizácie, aby udržali kontaminanty v pôde tým, že priamo ovplyvnia v pôde chemické, biologické a fyzikálne podmienky

Po akovanie: Výskum bol podporený grantom VEGA 1/0538/15.

POUÍTÁ LITERATÚRA

- Andráš, P., Lichý, A., Krifáni, I., Rusková, J., 2009:** Heavy metals and their impact on environment at the dump-field ubietová-Podlipa. In: Advanced Technologies. Ed.: Jayanthakumaran, K. In-Tech, Olajnica, 163-185.
- Baker, A.J.M., 1981:** Accumulators and excluders ó strategies in the response of plant to heavy metals. Journal of Plant Nutrition, 3, 1-4, 643-654.
- De Michele, V., Ostroman, A., 1987:** Mineral processing at Montecatini deposit from 1888 to 1938. Milano: Museo Civico Storia Naturale, 1-38.
- Dercová, K., fiuffa, J., 2004:** Bioremediácia ťľkých a toxických kovov - kontaminantov pôd a odpadových vôd. II. Mikrobiálna transformácia kovov. Odpady, 9, 22-24.
- Kaduková, J., Mi-kufová, A., Ťofko, M., 2006:** Využitie rastlín na stabilizáciu a ístenie pôdy a vody kontaminovanej kovmi. Acta Montanistica Slovaca, 11, 2, 130-136.
- Matos, J.X., Martins, L.P., Oliveira, J.T., Pereira, Z., Batista, M.J., Quental, L., 2008:** Rota da pirite no sector português da Faixa Piritosa Ibérica, desafios para um desenvolvimento sustentado do turismo geológico e mineiro. Livro Rutas Minerales en Iberoamérica, 136-155.
- Privetz, B.E., 2001:** Phytoremediation of contaminated soil and ground water at hazardous waste sites. EPA/540/S-01/500.
- 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, 31, 421-430.
- Smrek, S., 2003:** Fytoremediace - metoda dekontaminace pud a vod zne ítených organickými látkami, kovy a radionuklidy. Praha, 1-40.
- Zaccarini, F., Garuti, G., 2008:** Mineralogy and chemical composition of VMS deposits of northern Apennine ophiolites, Italy: evidence for the influence of country rock type on ore composition. Mineralogy and Petrology, 84, 61-83.

ANALÝZA RIZIK V BROWNFIELDS TYPOVÁ LOKALITA BRNOŃK ÍDLOVICKÁ

Jan Barto

GEOTest, a.s., Mahova 1244/112, Brno, R, barton@geotest.cz

ÚVOD

láněk se zabývá specifikami p i pr zkumech a následné analýze rizika v oblastech tzv. brownfields, tedy v opu-t ných i áste n opu-t ných pr myslových areálech v intravilánech m st. Typovou lokalitou je objekt bývalých prádelen a ístíren, který se nachází v centru Brna na ulici K ídlovická. O objekt mají dlouhodob zájem develope i, av-ak výstavba je zde podmín na pr zkumem a sanací, jelikofl se v oblasti nachází kontaminace zemin, podzemních vod a p dního vzduchu chlorovanými etylény.

ANALÝZA RIZIK KONTAMINOVANÉHO ÚZEMÍ

Analýza rizik (AR) p edstavuje zhodnocení rizika, které plyne ze zne i-t ní lokality a posouzení závafnosti t chto rizik na lidské zdraví a flivotní prost edí. Cílem analýzy rizik je komplexn popsat existující a reálná potenciální rizika plynoucí z p ítomnosti zne i-t ní. Sou ástí analýzy je i odvození maximálních p ípustných limit zne i-t ní a návrh variant e-ení pro minimalizace t chto rizik. Na základ výsledk analýzy rizik je rozhodnuto o nutnosti sana ního zásahu a jeho pot ebné mí e.

Analýzu rizika je doporu eno zpracovat v p ípadech, kdy existuje podez ení na existenci závafného ohrofení nebo zne i-t ní povrchových nebo podzemních vod nebo na dal-í negativní dopady kontaminace na lidské zdraví í jednotlivé sloflky flivotního prost edí.

Platnost analýzy rizik je zpravidla 5 let, v p ípad zm ny funk ního vyuffití území i v t-ího asového odstupu je nutno zpracovat aktualizaci AR i tzv. ú elovou analýzu rizik zam enou nap . na ur itou ást lokality i na ur itý aspekt, m fle se jednat také o aktualizaci expozi níh scéná , z ehofl vyplývá p ehodnocení zdravotních i environmentálních rizik.

V eské republice je pro zpracování analýzy rizik závažný Metodický pokyn Ministerstva flivotního prost edí R . 1 Analýza rizik kontaminovaného území z roku 2011. Na Slovensku je závažná smernica Ministerstva flivotného prostredia Slovenskej republiky z 28.

januára 2015 . 1/2015-7, kde je analýza rizika zne i-t ného území definována jako šproces zahr ující popis a zhodnotenie východiskových podmienok na zne istenom území, vyhodnotenie sú asných a potenciálních rizik s oh adom na sú asné a budúce vyuffitie územia a navrhnutie variantov nápravných opatreníõ.

BROWNFIELDS

Brownfield je nemovitost (pozemek, objekt, areál), která je nedostate n vyuffívána, zanedbaná a m fle být i kontaminovaná. Vzniká jako poz statek pr myslové, zem d lské, reziden ní, vojenské i jiné aktivity. Jedná se o pozemky a nemovitosti uvnit urbanizovaného území, které ztratily svou funkci a vyuffití, jsou opu-t né a podvyuffité a asto obsahují ekologickou zát fl a zdevastované výrobní i jiné budovy.

Investice do revitalizace brownfields je pro vlastníky zpravidla mnohem nákladn j-í nefl výstavba tzv. na zelené louce (greenfields) a je spojena s celou adou rizik. Investor musí do svých výdaj zapo ítat likvidaci poz statk po p edchozím vyuffití lokality. asto se realizace zám r oddaluje kv li komplikovaným vlastnickým vztah m.

Výhodou revitalizace brownfields je jejich poloha v jífl fungujících m stských strukturách, v místech, kde jífl nemusí být jiná volná plocha k vyuffití. Teorie udrflitelného rozvoje up ednost uje revitalizaci brownfield p ed výstavbou na zelené louce (greenfield), viz Athénská charta z r. 2003.

Na území m sta Brna je ke konci roku 2014 evidováno 128 lokalit tzv. brownfields o rozloze p íblífln 378 ha. Revitalizace takových neefektivn fungujících lokalit je jednou ze základních podmínek udrflitelného rozvoje.

ANALÝZA RIZIK V BROWNFIELDS

O lokality brownfields je evidován zvý-ený zájem developer , jelikofl se asto jedná o pozemek, zpravidla v centrálních ástech m st, který je vhodný nap . pro výstavbu byt , obchodních zón apod. ó jedná se tedy asto o zm nu funk ního vyuffívání lokality (v souladu s platným územním plánem). P ed vlastní revitalizací brownfields má vlastník (právní zástupce,

nabyvatel, kupující apod.) asto za povinnost provést pr zkum areálu v etn zpracování analýzy rizik. Tuto povinnost ukládá zpravidla obec, kde se brownfield nachází, p ípadn Inspekce flivotního prost edí.

V R byly v rámci privatizace (zpravidla u v t-ích podnik) uzavírány tzv. ekologické smlouvy, na jejichfl základ se zavázalo Ministerstvo financí (tehdy Fond národního majetku) financovat náklady spojené s pr zkumem, analýzou rizik a sanací t chto areál .

V p ípad , fle jifl neexistuje p vodce zne i-t ní ani jeho právní nástupce, je možné pro pr zkum a analýzu rizik podat fládost o dotace, nap íklad z Opera ního programu flivotního prost edí. V p ípadech, kdy se ekologická zát fl nachází na pozemcích státu, m fle pr zkum a analýzu rizik zadat p íslu-né ministerstvo ó zpravidla Ministerstvo flivotního prost edí i Ministerstvo pr myslu a obchodu, v p ípad armádních pozemk Ministerstvo obrany.

P ípadná dotace (resp. uznatelné náklady na dotaci) se po revitalizaci poníflí o rozdíl mezi cenou pozemku po sanaci a cenou p ed sanací (zhodnocení pozemku) ó k tomu je nutné zpracovat znalecký posudek.

K záv re nému vyhodnocení je u projekt soukromých fládatel dokládáno zhodnocení pozemk , které je ode ítáno od zp sobilých náklad . P ípadné dal-í p íjmy vzniklé v dob udrflitelnosti (nap . z prodeje i pronájmu pozemk) jsou také následn ode teny. V dob udrflitelnosti je pot eba plnit následný monitoring lokality, který vychází z projektu, stanoviska MfiP a podobne. V dob udrflitelnosti projektu je možné na sanovaných pozemcích stav t; udrflitelnost ur uje poskytovatel dotace ó zpravidla 5 let.

Relativn astým jevem, který komplikuje pr zkumné a sana ní práce, je p ítomnost kulturních památek v rámci brownfields (nap . areál Praga v Praze). S ohledem na tuto skute nost je nutno p izp sobit rozsah pr zkumných a sana ních prací. Pro pot eby pr zkumných a sana ních prací je nutno zajistit povolení ke vstupu na p edm tné pozemky od v-ech majitel , p ípadn jim poskytnout finan ní náhrady. Tato skute nost výrazn komplikuje (asto afl úpln znemofl uje) provád ní t chto prací a tedy eliminaci potenciálních rizik (nap . lokalita Chemko Stráfske).

LOKALITA BRNOÓK ÍDLOVICKÁ

Jedná se o jeden z tzv. brownfields, který se nachází v centrální ásti m sta Brna. Na p edm tné lokalit se v minulosti nacházela prádelna a ístírna

od v , a to jifl od 20. let 20. století. Ve 30. letech zde bylo provád no i-t ní benzínem a trichlorethylenem, v roce 1951 byl trichlorethylen (TCE) nahrazen perchlorem (PCE). Provoz byl ukon en v roce 1992.

V roce 1995 a 1996 byl na lokalit proveden hydrogeologický pr zkum (GEOtest Brno, a.s.), p i kterém byla zji-t na kontaminace PCE v podzemní vod v blízkosti nádrflí na perchlor v úrovni 38 400 $\mu\text{g/l}$. Atmogeochemickým pr zkumem bylo zji-t no ohnisko zne i-t ní a -í ení kontaminace primárn ve sm ru proud ní k ece Svratce, dále pak východním sm rem (existence poh beného meandru a erpání vody). Situace byla ozna ena za havarijní a byl navrflen sana ní zásah (odt flení zemin, erpání a vypou-t ní zne i-t né vody do kanalizace, erpání s následným i-t ním vody a jejím vrácením zp t do horninového prost edí. Byly doporu eny cílové parametry sanace ó NEL v podzemní vod 5 mg/l , CIU v podzemní vod 6,6 mg/l a v zeminách 200 mg/kg . V roce 1997 bylo realizováno sana ní erpání, ale cílových limit dosafleno nebylo. V roce 1998 byl vypracován projekt na pokračování sana ních prací, ale z finan ních d vod nebyly práce realizovány.

V roce 1998 byly zji-t ny vysoké koncentrace CIU (nad 10 000 $\mu\text{g/l}$) v podzemní vod v blízkosti areálu ístírny. Celkový obsah CIU byl zji-t n v úrovni 100 000 $\mu\text{g/l}$, a to pod p edm tným areálem ó sm rem k jihu, k místní erozní bázi. Plo-ný rozsah kontaminace CIU pocházející ze zdroj v bývalé chemické ístírn byl odhadnut na plochu 120 000 m^2 .

V roce 2007 byl v zájmovém území realizován dal-í pr zkum, v rámci kterého byly zji-t ny velmi vysoké koncentrace CIU. V roce 2010 byl proveden pr zkum z d vodu výstavby objektu CVIDOS (Centrum výzkumu a doktorských studií Pedagogické fakulty Masarykovy university). V podzemní vod byla zji-t na op t vysoká koncentrace CIU (110 688 $\mu\text{g/l}$) a mírné zne i-t ní toluenem. Zne i-t ní bylo primárn tvo eno PCE (74 300 $\mu\text{g/l}$) a dále TCE (1 520 $\mu\text{g/l}$).

V souvislosti s realizací výstavby CVIDOS byl proveden v roce 2012 dal-í pr zkum (AQUAENVIRO, s.r.o.). Celkový obsah CIU v zasakované podzemní vod nesm l p ekro it 150 $\mu\text{g/l}$, p i emfl obsahy jednotlivých sledovaných len (TCE, PCE) nesm ly p esáhnout 100 $\mu\text{g/l}$, resp. 50 $\mu\text{g/l}$ (cis-1,2-DCE). Mnoflství od erpávané vody se pohybovalo okolo 263 l/s . I p es odt sn ní východní a severní st ny stavební jámy docházelo k postupnému zvy-ování koncentrací CIU v erpané vod vlivem natahování kontamina ního

mraku do stavební jámy. Koncentrace CIU se pohybovaly od 1 506 µg/l do 5 618 µg/l.

Zájmové území bylo v roce 2007 zařazeno do plošného monitoringu. Pravidelně byly zjišťovány vysoké koncentrace CIU v podzemní vodě (afl 142 550 µg/l). V r. 2014 bylo zjištěno, že některé hydrogeologické objekty jsou v důsledku chyb jejich poklopu zasypány odpadky, jiné úplně zlikvidovány a nebyly dohledány. Vyuffitelné tak jsou v současnosti pouze dva vrty a jedna studna.

Dle zprávy z monitoringu podzemních vod z roku 2015 je v současné době evidován v zájmové lokalitě zvýšený zájem developerů o areál bývalých Prádelen a čistíren, při němž v případě přípravných prací pro novou výstavbu bude zapotřebí odstranit kontaminované zeminy a provést sanaci znečištěných podzemních vod.

Aktuální havarijní stav znamená problémy pro okolí a zejména ve smyslu omezení vyuffití podzemní vody, nutnosti dekontaminace při stavebním erpání, celkové zhoršení jakosti životního prostředí a omezení funkčního vyuffívání lokality.

ZÁV RY

Snahou developera je zpravidla co nejefektivněji vyuffit území brownfield a tedy v případě nutnosti revitalizace nalézt optimální řešení za minimální náklady.

Vzhledem ke složitosti majetkoprávních vztahů a udržitelnosti projektu je v České republice nutné samofinancování ze strany developera. Dále jsou vyuffívány dotační programy a v případě uzavřené ekologické smlouvy financování státem.

Při průzkumu ekologické zátěže v brownfields dochází často ke zjištění nepředvídatelných problémů, jako je například kontaminace mraku na jiné pozemky (lokality Brno-Řídlovičká), rozvláknění kontaminace mraku (například vlivem erpání), nalezení dalších zdrojů v rámci výstavby (Tebas Praha), přítomnost kulturních památek (Praga Praha), problém se vstupem na pozemky (Chemko Stráfske).

Průzkumy a revitalizace brownfields znamenají často politicky složitý proces, a z odborného hlediska (geochemického, hydrogeologického apod.) není problém najít optimální řešení. Z tohoto důvodu mají revitalizace brownfields zpravidla velmi pomalý progres.

LITERATURA

Bartoš, J., Dvořák, V., 2008: Brno-Řídlovičká, rekonstrukce AR, GEOtest Brno, a.s.

Čížlavský, M. et al., 2010: Centrum výzkumných institutů a doktorských studií Pedagogické fakulty MU Brno-Řídlovičká s kontaminovanými zeminy a podzemní vodou a autorizovaný prováděcí projekt, GEOtest Brno, a.s.

Dvořák, V., Vítal, P., 2007: Hydrogeologický a inženýrsko-geologický průzkum pro výstavbu bytového domu v Brně na Řídlovičské ulici. 22. Manuskript, GEOtest Brno, a.s.

Čížlavský, J., Valeš, V., 1995, 1996: Brno-Řídlovičká 28, Hydrogeologický průzkum I. + II. etapa. Manuskript, GEOtest Brno, a.s.

Čížlavský, J. et al., 1997: Brno-Řídlovičká 28, Analýza ekologických rizik. Manuskript, GEOtest Brno, a.s.

Čížlavský, J., 1997: Brno, Řídlovičká-Řídlovičká o vyhodnocení doplnění odběru podzemní vody. Manuskript, GEOtest Brno, a.s.

Čížlavský, J. et al., 1998: Brno-Řídlovičká 28, projekt sanačních prací. Manuskript, GEOtest Brno, a.s.

Čížlavský, J., 1998: Brno-Řídlovičká 28, Sanační erpání podzemní vody (díl I zpráva). Manuskript, GEOtest Brno, a.s.

Vavřík, Z., 2007: Kontaminace podzemních vod na lokalitě Brno-Řídlovičká. Manuskript, diplomová práce, P F MU Brno.

Metodický pokyn Ministerstva životního prostředí .
1 Analýza rizik kontaminovaného území z roku 2011

Smernica Ministerstva životního prostredia Slovenskej republiky z 28. januára 2015 . 1/2015-7

www.brownfieldsinfo.cz

www.brownfieldy.cz

MINERÁLNE A CHEMICKÉ ZLOFENIE A POVRCHOVÉ VLASTNOSTI BENTONITOV Z LOFISKA STARÁ KREMNI KA

Tomá-Bin ík¹, Tomá-Pa o¹, Marek Osacký¹, Peter Uhlík¹
Jana Madejová², Adriana Czímerová²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra lofiskovej geológie
Ilkovi ova 6, Mlynská dolina, Bratislava, bincik2@fns.uniba.sk

²Slovenská akadémia vied, Ústav anorganickej chémie, Dúbravská cesta 9, Bratislava

ÚVOD

Bentonitové lofiská Stará Kremni ka III. a Lutila I. nachádzajúce sa v Jastrabskej formácii patria k novootvoreným lofiskám, na ktorých prebieha afba. V okolí sa nachádza nieko ko iných lofísk bentonitu, ktorým bol doposia venovaný dostatok pozornosti. Cie om práce bolo charakterizova bentonit z nových lofísk, zhodnoti jeho kvalitu (minerológia, chemizmus a povrchové vlastnosti) a porovna ho s bentonitmi z iných slovenských lofísk.

METODIKA

Z lofiska Stará Kremni ka III. sme odobrali 8 vzoriek vrtných jadier z vrtu VSK611 ozna ených pod a h bok odberu VSK-11 1,5m afl VSK-11 47m. Z ne alekého lofiska Lutila I. boli odobraté 2 vzorky ozna ené LU-1 a LU-2. Vzorky sme spracovali a separovali na frakcie 160 m, 26160 m a 2 m.

Na charakterizovanie ich minerálneho zlofenia sme poufili Rtg difrak nú analýzu (orientované a neorientované preparáty). Na stanovenie kvantitatívneho minerálneho zlofenia sme poufili 1 g celohorninovej vzorky, ktorý sme spolu s 0,25 g vnútorného -tandardu (Al_2O_3) a 4 ml denaturovaného liehu pomleli, následne vyparili lieh, pretrepali a po ukon ení homogenizácie sme do nádobky naliali 0,5 ml hexánu na 1 g istého ílu a vzorku sme homogenizovali. Vzorky boli analyzované na difraktometri Philips model PW 1710 (35 kV, 20 mA, CuK radiácia, krok 0,02° 2). Na stanovenie minerálneho zlofenia z neorientovaných preparátov sa poufil program RockJock 11, ktorého -tandardná chyba môže by ± 3 hm. % (Eberl, 2003).

Na výpo et priemerných hrúbok a distribúcie hrúbok smektitových astíc bola pouflitá BWA abalýza (Eberl et al., 1996).

Na stanovenie KVK sa pouflila metóda Cu(II)-trietyléntetramínu (Cu-trien) (Meier a Kahr, 1999). Absorbancia supernatantu sa stanovila na

prístroji Cary Varian 100, UVóvis spektrofotometer pri vlnovej d flke 578 nm.

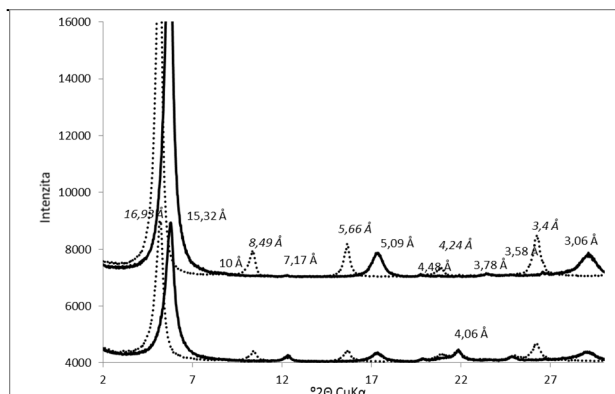
Pre infra ervenú spektroskopiu bola pouflitá frakcia < 2 m. Meranie prebiehalo na prístroji Nicolet 6700 a v po te v n v oblasti spektra 4000 ó 400 cm^{-1} . Pre prenos merania bola pouflitá technika KBr tabliet, ktorá spo íva v zlisovaní 1 mg vzorky s 200 mg KBr. Spektrálna manipulácia bola vykonaná pomocou softvérového balíku Omnic.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V Rtg záznamoch z neorientovaných preparátov sme identifikovali smektit, illit, kaolinit, kreme , opál a fivec. Pomocou kvantitatívnej analýzy sme zistili percentuálne zastúpenie jednotlivých minerálov. Obsah smektitu sa vo vä -ine vzoriek pohyboval v rozmedzí 65 ó 81 hm.%. Výnimku tvorila vzorka VSK-11 30,5m, v ktorej bol obsah smektitu 53 hm.%, o bolo spôsobené vysokým mnofstvom opálu (35 hm.%, kým u ostatných vzoriek to bolo iba 3 ó 6 hm.%).

Výsledky z analýz orientovaných preparátov (obr. 1) sme porovnávali pred a po sytení etylén glykolom. Hlavnými identifikovanými minerálmi boli smektit, illit a kaolinit. Charakteristické bazálne reflexy smektitu pri $d = 15,32; 5,09; 3,78$ a $3,06$ Å po sytení vidite ne zmenili tvar a pozíciu. Kaolinit a illit boli identifikované najmä v aka ich 001 reflexom. Ani jeden z nich neprejavil zmenu po sytení EG, o indikuje kaolinit a illit bez prítomnosti expandujúcich vrstiev.

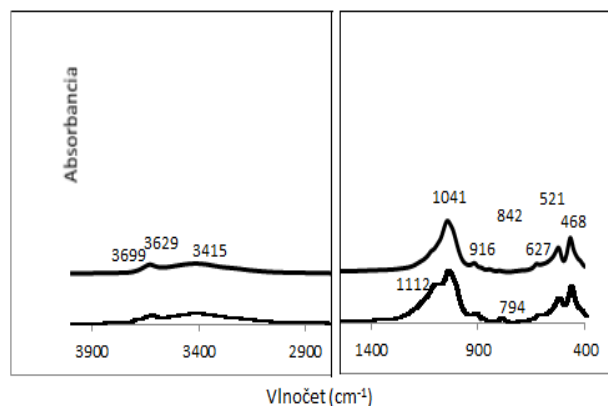
Priemerné hrúbky smektitových astíc vypo ítané BWA analýzou sa pohybovali medzi 9,3 a 11,5 nm. Frekvencia distribúcie hrúbok smektitových astíc sa pohybuje od 0,14 do 0,18%. Zastúpenie zrnitostnej frakcie < 2 μm je od 14 do 22 hm.%, s výnimkou vzorky VSK-11 16,5m (34 hm.%). Najvy -ie obsahy vo v -etkých vzorkách mala zrnitostná frakcia > 26160 μm (42 - 69 hm.%). Zastúpenie frakcie > 160 μm sa zvy -uje s h bkou, kým u vy -ie poloflených vzoriek predstavuje 13 hm. %, u hlb -ie poloflených je to afl 39 hm.%.



Obr. 1 Rtg záznam orientovaných preparátov VSK-11 30,5m (dole) a 47m (hore) pred (plná čiara) a po sýtení EG (bodkovaná čiara)

KVK z celohorninových vzoriek sa pohybovala od 84 do 101 meq/100g, okrem vzorky VSK-11 30,5m, kde KVK vyšla 61 meq/100g.

Výsledky IR spektroskopie (obr. 2) potvrdili prítomnosť ílových minerálov. Pri vlnových dĺžkach 3699 a 3622 cm^{-1} sú pozorované vibrácie pásy AlAlOH charakteristické pre kaolinit, illit a smektit. Absorpčné pásy pri 916 a 842 cm^{-1} sú priradené AlAlOH a AlMgOH vibráciám, kým pásy pri 521 a 468 cm^{-1} zodpovedajú deformačným pásmo AlO₆Si a SiO₆Si. IR spektrá sú podobné pre vzorky, s výnimkou vzorky VSK-11 30,5m, u ktorej boli pozorované aj výrazné pásy pri 1112 a 794 cm^{-1} , prislúchajúce SiO valenčným vibráciám, ktoré sme priradili opálu.



Obr. 2 IR spektrá vzoriek 30,5m (dole) a 47m (hore)

ZÁVER

Výsledky Rtg difrakčnej analýzy ukázali, že v bentonite VSK-11 z ložísk Stará Kremnica III.

a Lutilla I. sa nachádza ako dominantný minerál smektit, ktorého obsah sa pohyboval od 53 do 81 hm.%. Obsah illitu bol 4 a 11 hm.%, z ostatných minerálov sú zastúpené flivce, kreme, kaolinit a opál. Na ložísku Lutilla I. mali vyšie zastúpenie flivce, zatiaľ čo illit tu nebol zistený. Kým väčšina vzoriek má podobné zloženie, vo vzorke VSK-11 30,5m dosahuje obsah opálu až 35 hm.%, čo sa prejavilo aj v ostatných analýzach. KVK tejto vzorky predstavovala 61 meq/100g, čo je relatívne nízka hodnota, oproti ostatným vzorkám, ktorých KVK sa pohybuje od 84 do 101 meq/100g. IR spektroskopiou bola zistená prítomnosť najmä ílových minerálov, konkrétne kaolinitu, smektitu a illitu, čo dokazovali AlAlOH a AlMgOH vibrácie. Vysoký obsah opálu vo vzorke VSK-11 30,5m sa prejavil výraznými vibráciami pri 1112 a 794 cm^{-1} . Distribúcia hrúbok smektitových astíc je vo vzorkách lognormálna a priemerná hrúbka smektitových astíc sa pohybovala od 9,3 do 11,5 nm.

Bolo dokázané, že bentonity z ložísk Stará Kremnica III. a Lutilla I. obsahujú vysoký podiel smektitu, podobný najkvalitnejšiemu slovenskému ložísku bentonitu Jelový Potok s perspektívou pre ňu a využitie tejto suroviny.

Poďakovanie: Autori ďakujú za podporu Slovenskej grantovej komisie, číslo grantu VEGA 1/0301/14 a APVV 0339-12

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Eberl, D.D., Drits, V., Yodo, J., Nuesch, R., 1996: MudMaster: a program for calculating crystallite size distribution and strain from the shapes of X-ray diffraction peaks. U.S. Geological Survey, Open-File Report 96-171, Boulder, Colorado, 1-57.
- Eberl, D.D., 2003: User's guide to RockJock a program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data. U.S. Geological Survey, Open-File Report 03-78, Boulder, Colorado, 1-47.
- Meier, L.P., Kahr, G., 1999: Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of Clay Minerals Using the Complexes of Copper(II) ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine. Clays and Clay Minerals, 1999, vol. 47, 386-388.

MINERALOGICKO-GEOCHEMICKÉ ŠTÚDIUM Fe-KALOV Z ODKALISKA (ŠULEKOVO-HLOHOVEC)

Rastislav Demko¹, Jarmila Luptáková², Peter Šefčík³

¹Štátny geologický ústav DŠMlynská dolina 1, 81704 Bratislava 11, rastislav.demko@geology.sk

²Ústav vied o Zemi SAV, Šumbierska 1, 97401 Banská Bystrica, luptakova@savbb.sk

³Štátny geologický ústav DŠMlynská dolina 1, 81704 Bratislava 11, peter.sefcik@geology.sk

ÚVOD

V rámci riešenia geologickej úlohy ŠTÚDŠ "Monitorovanie environmentálnych zášffí na vybraných lokalitách Slovenska" (Kordík et al. 2015) boli na niektorých lokalitách aplikované špeciálne mineralogicko-geochemické metódy výskumu skládkových materiálov a to za účelom charakterizovania zloženía skládkovaných materiálov, ich stability a zistenia kryštalochemickej distribúcie potenciálne toxických kovov. Predložený príspevok sa sústre uje na priemyselný odpad z kovopracujúceho Drôtov a Hlohovec. Skládku Fe-kalov (obr.1) bola vytvorená v roku 1973 a je situovaná 420 m od pravého brehu rieky Váh a južne od Šulekova. Pôvodne bol odpadový materiál vo ne ukladaný do m tveho ramena Váhu a v súčasnosti má skládka obdĺhnikový tvar s rozmermi 150 x 300 m, priemerná mocnosť priemyselného odpadu je 3,5 m a maximálna 4 m.

Na skládku bolo povolené vyváfa tieto druhy odpadu: fosfatizovaný kal, okovinový kal (okuje), odpadové hydroxidy, oxid Fe, odpadové filtračné plachietky, sedimentovaný kal z úpravy vôd, kal zo zmäkčovania vody, kal z úpravy napájacej vody a istenia kotlov. Skládku Fe-kalov sa nachádza v kvartérnych fluvialných sedimentoch Váhu (trky-trkopiesky a hlíny), ktorých hrúbka je 3-7,3 m.

Únik zneisujúcich látok do okolia prebiehal cez priepustné trkopieskové podfloie pod skládkou a tiefl výronmi cez tesniace jadro. Z výsledkov analýz na lokalite sa ako kontaminanty prejavujú najmä nasledovné ukazovatele: Cl, Fe, AOX, sírany, ostatné kovy (Zn, Cu), NH₄⁺, B (?). K mineralogicko-geochemickému výskumu Fe-kalov boli odobraté z okraja skládky vzorky z hĺbky 0-25 cm.

METODIKA

Vzorky boli analyzované na Oddelení špeciálnych laboratórií ŠTÚDŠ v Bratislave

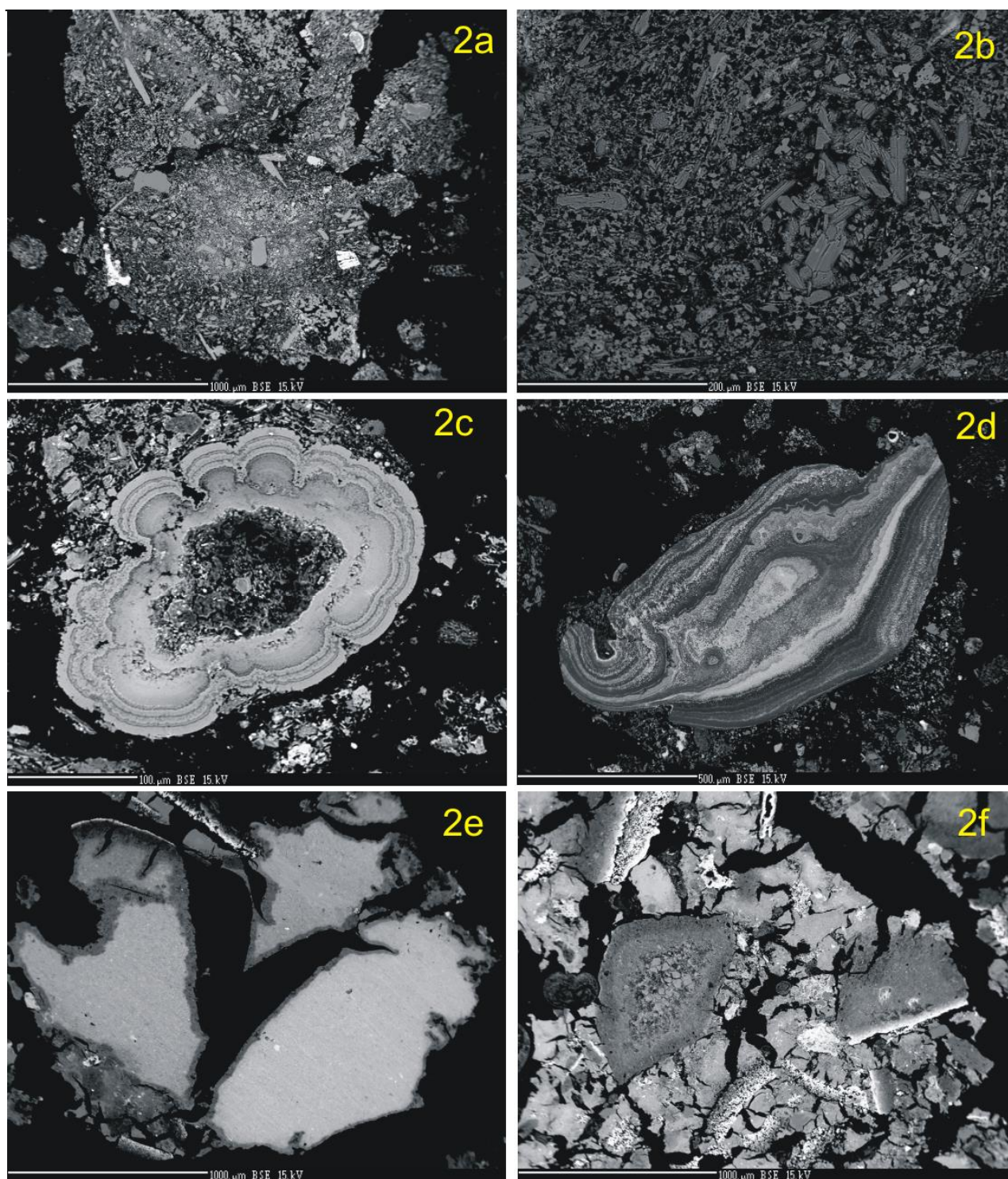
aplikáciou analýzy BSE "back-scattered electrons" a EDAX "energy dispersive X-ray spectroscopy" mikroanalýzy a chemickej mikroanalýzy pomocou elektrónového mikroanalýzátora CAMECA SX100, alej ako EMP "electron microprobe". Vybrané nekovové fázy boli následne analyzované Ramanovou spektroskopiou na pracovisku SAV v Banskej Bystrici.



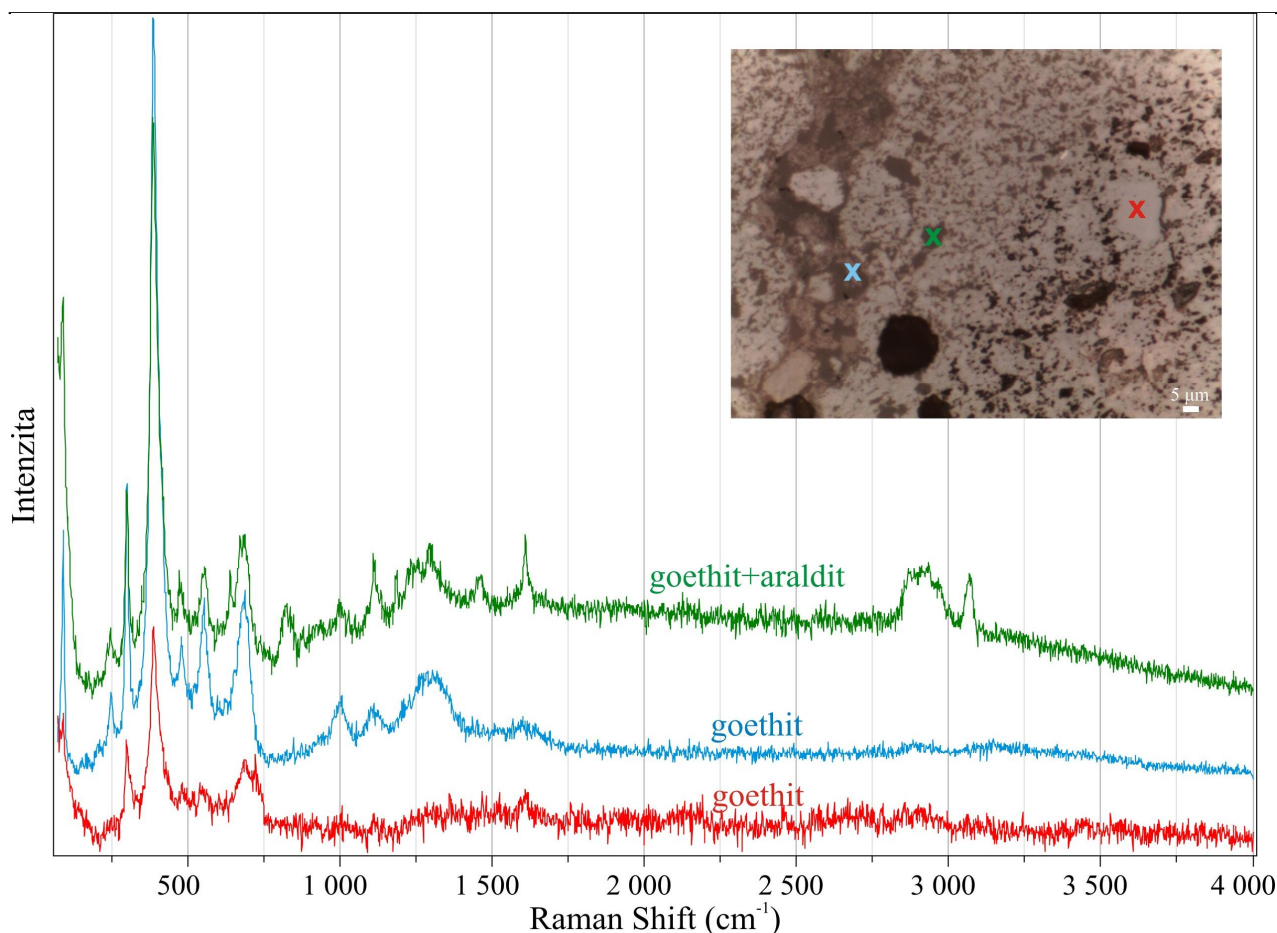
Obr. 1 Pohľad na zatopenú depresiu skládky Fe kalov Šulekovo pri Hlohovci. Okolie jazera s premenlivým sfarbením od hnedej, ervej ašfl po oranžovú dokladá intenzívny vplyv vzdušného O₂.

MINERALOGICKÁ A PETROGRAFICKÁ CHARAKTERISTIKA

Vzhľadom na veľmi jemnozrnný, nespevnený odpadový materiál kalovej povahy boli pre mineralogické štúdium zhotovené nábrusy zaliatím rozpadavej vzorky do organickej flivice. BSE mikroskopia kombinovaná s EMP analýzou ukázala prítomnosť niekoľkých principiálnych autigénnych minerálov, ako sú goethit, sádrovec, aragonit / kalcit a kolofán. Ako sprievodné minerály boli identifikované siderit FeCO₃, Mg, Fe^{II}SiO₃(H₂O)_x a fosfomimetit Pb₅(PO₄)₃Cl. Ako detritická prímes vystupuje drobnozrnný piesok kreme a a flivcov.



Obr. 2 BSE "back-scattered electrons" snímky identifikovaných minerálnych fáz v Fe ó kaloch zo Tylekova pri Hlohovci. 2a) zmes piesku detritického kreme a a fŕvcov, ktoré sú cementované kalovou zmesou obsahujúcou autigénny Fe-oxid a sádrovec. 2b) Idiomorfne st pcovité kry-tály sádrovca v kalovej zmesy dokladajú podmienky stability $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a výraznú aktivitu iónov HSO_4^- . 2c) Zonálne geódy autigénneho CaCO_3 , ktoré sú produktom precipitácie karbonátu z roztokov perkolujúcich cez drenáfnny systém kalového materiálu. 2d) koncentricky zonálny chemicky stratifikovaný agregát amorfneho silikátu, fosfore nanu školofánuo a sádrovca. Tmavé zóny tvorí $(\text{Mg}, \text{Fe}^{II})\text{SiO}_3(\text{H}_2\text{O})_x$. Svetlé zóny tvorí zmes kolofánu a drobných kry-tálov sádrovca. Mineralogická stratifikácia dokladá migráciu rozpusteného silikátu s fosfore nanovými a sulfátovými iónmi. 2e) kry-tály goethitu $\text{FeO}(\text{OH})$ analyzované ramanovou spektroskopiou. 2f) Cementa ná zmes goethitu so svetlými lemmi fosfomimetitu $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$.



Obr. 3 Priebeh záznam Ramanovej spektroskopie goethitu $FeO(OH)$ a goethitu ovplyvneného signálom pozadia syntetickej fľvice aralditu

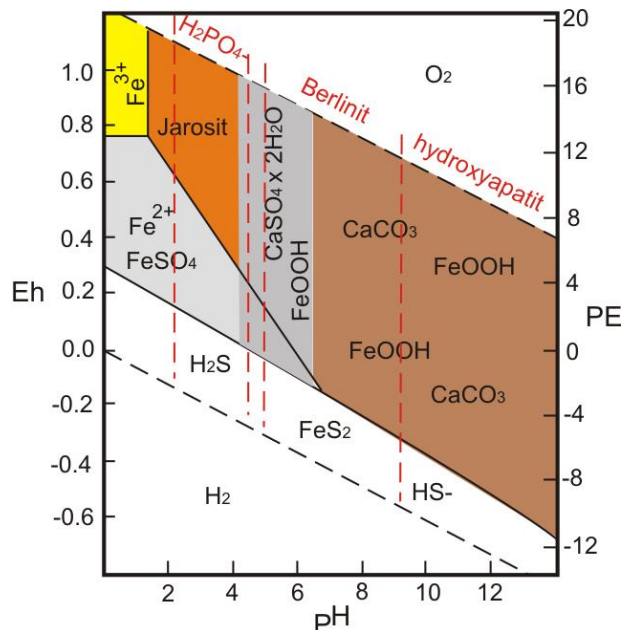
Skládkový kal predstavuje komplikovaný chemický systém Ca ó Fe - SO_4 ó PO_4 ó CO_3 - Cl s prímiesou Pb , Zn , Cu . Vzhľadom na pohyb interných roztokov vzliáním, vysychaním alebo hydraulicky presýtením, dochádza k vnútornej chemickej diferenciácii s výraznými zmenami pH a Eh aj v rámci objemu 2 kg vzorky. Chemická diferenciácia a výrazná iónová konkurencia kontroluje precipitáciu sulfátov (obr.1a, 1b) jarozitu, sádrovca, fosfore nanov (obr.2d), ktoré zastupuje agregát kolofánu, a karbonátov (obr.2c) kalcitu a sideritu (akcesorický) a goethitu $FeOOH$ (obr.2, obr.3).

Stanovenie fyzikálnych podmienok ako základných parametrov pre posúdenie stability resp. zranite nosti systému je problematické, nako ko pH - Eh hodnoty intergranulárnych roztokov sú asto výrazne odli-né od hodnôt kvapalín, v ktorých sa kaly nachádzajú. Petrografické pozorovania vzoriek fležitých kalov ukazujú na vnútornú chemickú a mineralogickú diferenciáciu. Vzhľadom na fyzikálnu stabilitu identifikovaných autigénnych fáz je možné vymedziť pole fyzikálnych podmienok, v ktorom sa kalový systém vyvíja, obr.4. Prítomnosť jarozitu $Fe^{III}SO_4$ je dôkaz oxidatívnych a kyslých podmienok $Eh > 0,4$; $pH < 4$ vo vrchných astiach kalu

vystaveného atmosferickému vzduchu. O výrazne kyslých podmienkach svedí aj rozpú- anie fosfore nanov, ktoré je limitované len na podmienky s nízkym pH . Precipitácia zrazeniny fosfore nanu školofánu, prebieha pri zvyšovaní alkalinity systému od $\sim pH 4$. Nasleduje horizont bohatý idiomorfnými autigénymi kry-tálmi sádrovca $pH 4-6$ a horizont s obsahom $CaCO_3$ $pH \times 6,2$. Goethit $FeOOH$ ako hlavná minerálna fáza fleza je stabilný v širokých podmienkach Eh - pH a dokáfle koexistova ako so sádrovcem, tak aj s fosfore nanmi a karbonátmi. Komplikovaný SO_4 - PO_4 - CO_3 - Cl systém sa vnútorne diferencuje a zjednodu-uje, o pozorova petrograficky. Roztoky sa kontinuálne s frakciáciou vyvíjajú ako samostatný sulfátový systém s precipitáciou sádrovca, alebo ako fosfore nanový systém s precipitáciou kolofánu. Aktivita Ca v roztoku kontroluje precipitáciu kolofánu a tým aj odbúravanie $H_2PO_4^-$ s relaxáciou kyslého pH .

Osobitú komplikáciu predstavujú chloridové ióny, ktoré konkurujú fosfore nanovej, sulfátovej ako aj karbonátovej zložke systému. V zónach s vykry-talizovanými autigénymi fázami je zastúpenie chlóru nižšie ako v zónach bez autigénnych fáz, kde sú pozorované len jemnozrné amorfné alebo kryptokry-talické

zmesy. Vyššie obsahy Cl iónov sa prejavujú ako inhibítory krytaližácie autigénnych fáz. Len ojedinele, ako výsledok interakcie Cl a PO₄ systému bol identifikovaný fosfomimetit Pb₅(PO₄)₃Cl.



Obr. 4 Vzťahy Eh ó pH a fázového systému Ca-Fe-SO₄-PO₄-CO₃ v kalovom odpadovom materiáli pri T_{alkove}. Zjednodušený fázový systém je vytvorený na základe kompilácií od Arslan & Arslan (2003) a Takeno (2005) a Brookins (1988). Sfarbenie sulfátov a hydroxidov Fe kontroluje výsledné sfarbenie Fe ó kalov. FeSO₄ biela, Fe₂(SO₄)₃ žltá, Fe₂O₃ ervená, MF₃(SO₄)(OH)₆ bledo hnedá, Ca(SO₄)₄x2H₂O biela a CaCO₃ biela. Systém neobsahuje chloridy.

DISTRIBÚCIA Pb, Zn, Cu

T_{údium} kalového materiálu elektrónovým mikroanalýzátorm ukázalo, že kovy Pb, Zn a Cu sú principiálne prítomné ako krytalochemická zložka autigénnych minerálov goethitu a kolofánu. Prítomnosť kovov ako krytalochemických kationov v sulfátoch sa nepotvrdila. Pb, Zn a Cu boli identifikované aj v krytalicke nevzretých hemikrytalicke suspenziách, tab.1.

Je o akávné, že frakcia Pb, Zn, Cu vystupuje aj ako adsorbovaná fáza. Viazanie kovov Pb, Zn, Cu na krytalochemické mriežky goethitu a kolofánu je výrazne ovplyvnené spôsobom krytaližácie fáz z roztokov viskózných suspenzií typických vysokým pomerom pevných látok vo i intergranulárnom roztoku. Vstupovanie Pb, Zn, Cu do krytalochemických mriežok je intenzívne. Následne základné minerálne zložky kalového materiálu vystupujú ako geochemické rezervoáre

Pb, Zn, Cu, ktorých fyzikálna stabilita kontroluje aj možnosť migrácie kovov von do prostredia.

Ako stresujúci faktor sa javí prítomnosť iónov chlóru v suspenziách, ktoré inhibujú krytaližáciu autigénnych minerálov, čím zároveň blokujú vstup Pb, Zn, Cu do krytalochemickej mriežky goethitu, a tým aj možnosť migrácie do okolitého prostredia. Chlór teda predstavuje anión podporujúci migráciu potenciálne toxických kovov do okolia.

	Pb	Zn	Cu
zmes 1	0,09-0,76-6,7	0,1-0,7-1,64	0,04-0,2-0,5
zmes 2	0-0,5-1,23	0,3-1,2-2,3	0,12-0,7-1,9
kolofán	0,05	0,17	0,1
goethit	0,12-0,4-1,4	0,05-1-7,09	0,04-0,2-0,3

Tab. 1 Distribúcia Pb, Zn, Cu v minerálnych fázach železitých kalov. Zmesi 1, 2 sú jemnozrnné suspenzie bez mikroskopicky identifikovateľných minerálnych fáz. Obsahy sú uvedené v hmot.% ako minimálna ó priemerná a maximálna hodnota 20 a 30 analýz.

ZÁVER

Fe-kalový materiál predstavuje syntetický komplikovaný systém Ca ó Fe - SO₄ ó PO₄ ó CO₃ - Cl s prímiesou Pb, Zn, Cu, ktorý podlieha fyzikálnej a chemickej diferenciácii. Systém sa dynamicky vyvíja z vysokých kyslých oxidizačných podmienok Eh > 0,4 pH < 4 (precipitácia jarozitu a rozpúšťanie fosforenanov) k podmienkam Eh < 0,4 a pH > 6,2 (precipitácia karbonátov). Krytaližácia autigénnych minerálov goethitu a kolofánu konzervuje Pb, Zn, Cu, zatiaľ čo chloridové ióny inhibujú krytaližáciu autigénnych fáz a následne zvyšujú migračný potenciál Pb, Zn, Cu von do prostredia.

Po akovanie: Príspevok vznikol v rámci geologickej úlohy Operačného programu životné prostredie š Monitorovanie environmentálnych záležitostí na vybraných lokalitách Slovenskej republiky, ktorý bol spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Arslan, C., Arslan, F., 2003: Thermochemical review of jarosite and goethite stability regions at 25 and 95 °C. Turkish J. Eng. Env. Sci, 27, 45-52.
- Brookins, Douglas G., 1988: Eh-pH Diagrams for Geochemistry, Springer-Verlag, New York.
- Stumm, W., 1992: Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface. New York: Wiley InterScience.
- Takeno, N., 2005: Atlas of Eh-pH diagrams ó Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File Report No.419, 286s.

ROZPAD LÁTOK TYPU PCE V PODZEMNÝCH VODÁCH KYSUCKÉHO NOVÉHO MESTA

Rastislav Demko, Júlia Tmšková

Ústny geologický ústav Dionýza Tmšira, Mlynská dolina I, Bratislava 11, rastislav.demko@geology.sk

ÚVOD

Údium rozpadu prchavých chlorovaných alifatických uhovodíkov (alej ako šChAIU) bolo uskutočnené na základe výsledkov chemických analýz, vrtných, dokumentačných a monitorovacích prác realizovaných v rámci riešenej úlohy TmšGÚD Tmš šMonitorovanie environmentálnych záafí na vybraných lokalitách SR (Kordík et al., 2015). Monitorovacie práce boli zamerané na okolie závodu ZVL v Kysuckom Novom Meste (alej šKNM) na základe predchádzajúcich štúdií, ktoré identifikovali kontamináciu podzemných vôd a zemín látkami charakterizovanými ukazovateľmi NEL (nepolárne extrahovateľné látky, PAU (polyaromatické uhovodíky) a látkami ChAIU (Méry et al., 1982; Hrabovec, 1984; Polák, 1992; Matiová a Brtáková, 1996; Matiová, 2003; Vejková a Schwarz, 2003; Matiová et al., 2013). Analýza vzoriek podzemných vôd odobraných z vybudovaného systému monitorovacích vrtov rozmiestnených pozdĺž celého Kysuckého Nového Mesta, vrtu SHMÚ a vzkorkovania studní, identifikovali kontamináciu látkami ChAIU pod celým areálom mesta.

Analýzy vôd referenčných vrtov umiestnených na severnej a východnej strane proti smeru prúdenia podzemnej vody nepotvrdili prítomnosť ChAIU, o dokladá izolované zdroje kontaminácie v samotnom meste. Identifikovaná kontaminácia ChAIU je na úrovni stopových koncentrácií $< 10 \text{ g l}^{-1}$ alebo presahuje indikačné a intervenčné kritéria Smernice MfP SR 1/2015.

CHARAKTERISTIKA PROSTREDIA

Podlošie KNM je tvorené aluviálnymi sedimentmi rieky Kysuca o priemernej mocnosti 10 až 15m, ktoré rieka ukladala počas meandrovania v rozšírenejasti doliny. Medzi sedimentmi prevláda írk s prímiesou jemnozrnnej zeminy a írk ílovitý prechádzajúci na povrchu do ílu piesítého. Priepustný aluviálny kolektor je na spodnej strane v kontakte s nepriepustnými vrstvami pieskocov a ílovcov paleogénu magurského íly-u. Vrstvy sú tektonicky variabilne uklonené vo í horizontálnej erozívnej úrovni Kysuce, ím vytvárajú dispozíciu

pre nehomogénne prúdenie v spodnej asti zvodneného kolektora.

Vzhľadom na hydraulické prepojenie aluviálnych sedimentov s riekou Kysuca, je hladina podzemných vôd kontrolovaná výškou hladiny Kysuce, ktorej prietok je v priamej závislosti od meteorických zráfkov a vplyvu vody z topiaceho snehu počas zimy a skoréj jari. Jednoduchá litologická a ítruktúrna kompozícia aluviálnych náplavov, jednoduchá litológia nepriepustného podlošia a morfológia kvartérneho alúvia vytvárajú stabilné konzervatívne podmienky pre chemický a fyzikálny vývoj podzemných vôd v areáli pod KNM, o čom svedí aj stabilné hodnoty fyzikálnych parametrov podzemnej vody pozorovanej počas monitorovacej sezóny 2015: merná elektrická vodivosť $55,8\text{--}85 \text{ mS m}^{-1}$; pH 6,6–7,7; teplota $8,7 \text{ až } 13,6 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{O}_2 = 1,3\text{--}8,15 \text{ mg l}^{-1}$.

ZDROJOVÉ OBLASTI KONTAMINÁCIE A CHARAKTER MIGRÁCIE

Zdrojové oblasti kontaminácie boli identifikované pri predchádzajúcom prieskume. Výsledky monitorovacích prác počas roku 2015 potvrdili existenciu zdroja kontaminácie látkami ChAIU v SZ asti bývalého závodu ZVL (okolie starej lakovne) a zdroja kontaminácie látkami NEL a PAU v južnej asti areálu závodov ZVL. Kontaminácia látok ChAIU je rozplavovaná podzemnými vodami zo severnej asti bývalého ZVL v období vysokej hladiny rieky Kysuca, t.j. v jarnom období s vysokými zráfkami. Principiálny vplyv na vyplavovanie kontaminácie má voda z topiaceho snehu ínfiltrovaná priamo do kontaminovaného alúvia. Vyplavovaná kontaminácia je následne rozplavovaná prúdením podzemnej vody do ír-šej oblasti KNM, kde bola počas roku 2015 sledovaná prostredníctvom vybudovaného systému monitorovacích hydrogeologických vrtov.

METODIKA

Vzhľadom na charakter látok ChAIU bol odber vzoriek realizovaný zo spodnej asti vrtov 0,5m od dna s predchádzajúcim zaerpaním v snahe vytvoriť reprezentatívne podmienky pre vzkorkovanie. Vzorky boli analyzované plynovou

chromatografiou v laboratóriách TŤGÚD™ v Spi-skej Novej Vsi. Každý z vrtov vybudovanej monitorovacej siete bol vzorkovaný minimálne 2x, vrty s identifikovanou kontamináciou 3-4 krát ro ne. Etapy vzorkovania zodpovedajú mesiacom február, apríl, august a november 2015.

ZLOŤENIE A DISTRIBÚCIA PCE A PCE DERIVÁTOV

V zdrojovej oblasti kontaminácie, okolie lakovne bývalého závodu ZVL (Matiová et al., 2013) boli identifikované prchavé chlorované alifatické uh ovodíky, kde identifikované koncentrácie dosiahli afl úrove 506, 387 a 275 g l^{-1} . Monitorovacie práce (Demko & ŤŤmeková, 2015) ukázali prítomnos látok ChAIU v podzemných vodách v areály prakticky celého Kysuckého Nového Mesta po as celého roku 2015, o dokladá trvalú existenciu rozplavenej kontaminácie. Dominuje 1,1,2,2-tetrachlórétén šPCEō v koncentra nom rozsahu 0ó51 g l^{-1} , nasledovaný 1,1,2-trichlóréténom šTCEō v koncentra nom rozsahu 0 ó 5 g l^{-1} a 1,2-cis-dichlóréténom šDCEō v koncentra nom rozsahu 0ó14 g l^{-1} . chlórétén šVCō bol identifikovaný len v jednom prípade: 6,1 g l^{-1} . 1,2-trans-dichlórétén a nasýtené chlóvané deriváty etánu ako 1,1,1-trichlórétán a 1,1-dichlórétán neboli identifikované.

Analýzy podzemných vōd po as sezóny 2015 ukázali, fle v monitorovanej oblasti existujú vrty:

- len s identifikovaným PCE bez prítomnosti TCE a DCE
- vrty s klesajúcimi koncentraciami PCE, TCE a DCE
- vrty s klesajúcimi koncentraciami PCE a rastúcimi obsahmi TCE + DCE
- vrty s rastúcimi koncentraciami PCE a rastúcimi koncentraciami TCE a DCE
- vrty s identifikovaným PCE (február), bez TCE a DCE, kde PCE v ase klesli na 0 g l^{-1}
- referen né vrty bez kontaminácie

DEGRADÁCIA PCE

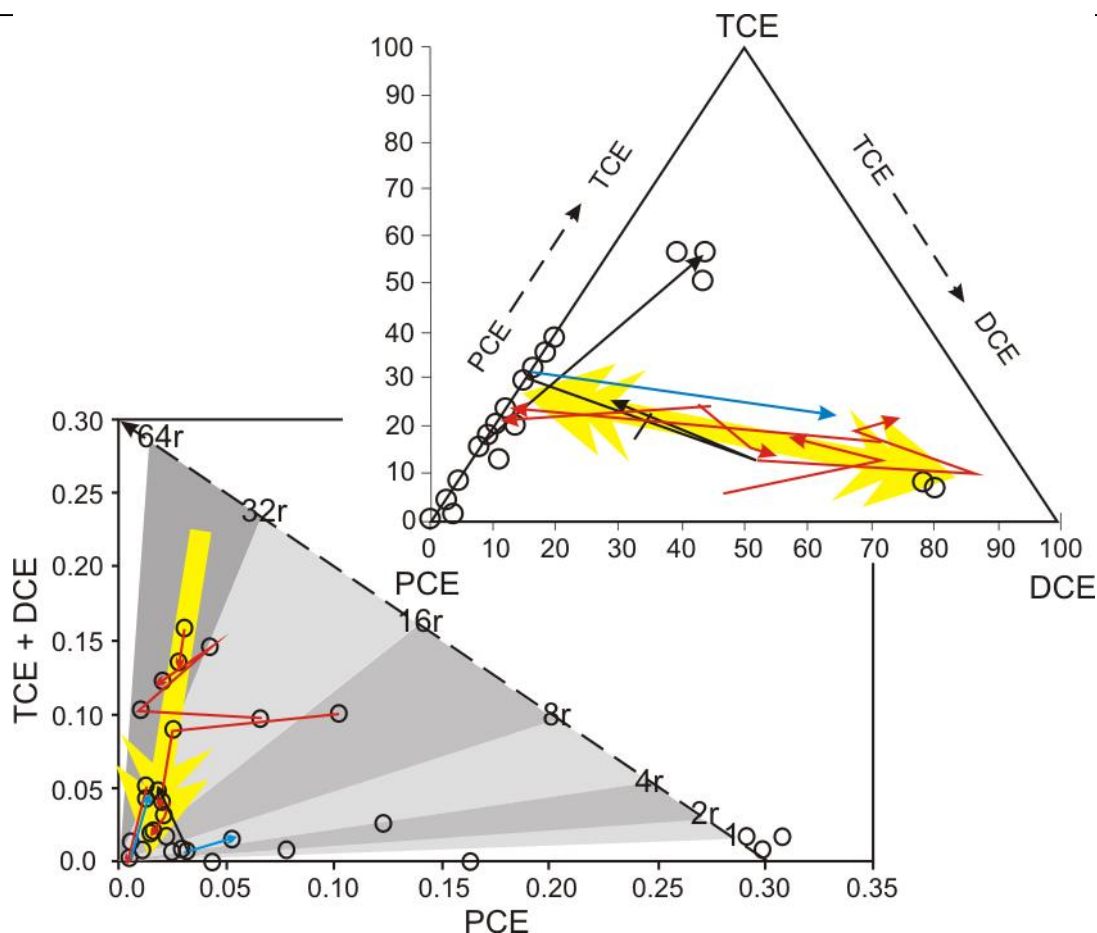
Molekula PCE alebo terachlóréténu sa nachádza v stave najvy—ej moŤnej oxidácie. Je syntetického pôvodu a v prírode je principiálne nestabilná. Degradá ný rozpadový rad PCE zodpovedá dechlorácii a redukcii molekuly PCE TCE DCE VC etén CO₂, pri om spôsob a stupe degradácie zodpovedá daným fyzikálnym, chemickým a biologickým podmienkam prostredia (Bradley, 2003). Existuje viacero moŤnosti degradácie:

- abiotická reduk ná dechlorácia (prostredie bez O₂) alebo prostredie s prítomnos ou kovov alebo Fe-Mn oxidov
- Biotická degradácia pôsobením baktérií. Jedná sa o astý a vysoko ú inný rozklad, av-ak prostredie musí obsahova dostatok nutri ných látok pre výffivu baktérií. V podmienkach bez nutri ných organických látok je prostredie sterilné a degradácia neprebieha.
- Látky PCE, TCE, DCE, VC, CO₂ sú vysoko prchavé a preto koncovým rezervoárom je atmosféra, kde podliehajú rozkladu za ú inku UV fiarenia, alebo sú sorbované na aerosoly a vymývané dafl om spä na zemský povrch. Nako ko g/ml PCE, TCE a DCE > g/ml H₂O, hromadia sa v spodnej asti vodného st pca zvodneného kolektora a vyparovanie do atmosféry neprebieha.

VÝSLEDKY

Analyzované koncentrácie látok PCE, TCE, DCE a VC boli prepo ítané z g l^{-1} na hodnoty mol/l pre moŤnos konzervova látkovú bilanciu degradácie 1 mol PCE = 0,5 mol TCE + 0,5 mol DCE, resp. PCE = TCE + DCE + VC. Sledovaním vývoja koncentrácií v ase umoŤnilo sledova vzájomné bilancie medzi PCE a jednotlivými lenmi rozpadového radu spôsobom $\text{PCE}_0 = \text{PCE}_t + \text{TCE}_t$, $\text{PCE}_0 + \text{TCE}_0 = \text{PCE}_t + \text{TCE}_t + \text{DCE}_t$ alebo $\text{PCE}_0 + \text{TCE}_0 + \text{DCE}_0 = \text{PCE}_t + \text{TCE}_t + \text{DCE}_t$ pre kaŤdý vrt samostatne. Sledované bilancie nere-pektujú vinylchlorid, nako ko ten nebol v analýzach identifikovaný. Analýzy kaŤdej vzorky boli podrobené kontrole na rovnováŤnu bilanciu látky 1 mol = 1 mol PCE = TCE + DCE a zárove analýzy rôznych vzoriek z rovnakého vrtu na overenie rovnováhy $\text{PCE}_0 - \text{PCE}_t \times 0$ a $\text{PCE}_0 + \text{TCE}_0 + \text{DCE}_0 - \text{PCE}_t - \text{TCE}_t - \text{DCE}_t \times 0$, o zodpovedá kritériu uzavretosti systému 0, alebo otvorenosti systému (ŤŤ). V prípade ŤŤX₀ = ŤŤX_t je systém uzavretý a existuje rovnováha medzi PCE a jeho degrada nými derivátmi. Potom je moŤné vývoj PCE v ase považova za produkt degradácie PCE in situ a platí $\text{PCE}_t = \text{PCE}_0 e^{-t}$, kde je rozpadová kon-tanta pre látku PCE v danom prostredí a t je as medzi odberom vzoriek, resp. as prebiehajúcej degradácie tetrachlóréténu alebo ê (PCE+TCE) = ê DCE v prípade tvorby DCE bez produkcie VC.

Vz ah medzi rozpadovou kon-tantou a pol asom rozpadu $T_{1/2} = -0,693/$. Priebeh trendov koncentrácií pre jednotlivé vrty je znázornený na obr.1.



Obr.1: Vývoj koncentrácií PCE, TCE, DCE resp. tetrachlórétenu, trichlórétenu a dichlórétenu v podzemných vodách Kysuckého Nového Mesta. Koncentrácie sú v mol/l pre látkovú ekvivalenciu medzi PCE a TCE+DCE. fíltá -ípká znázor uje mie-anie vôd šrejuvenizáciuõ so starou kontamináciou bohatou na TCE a DCE s vodami s nízkou koncentráciou PCE bez degrada ných látok TCE a DCE. Farebné -ípký spájajúce analýzy vôd pre jednotlivé vrty znázor ujú vývoj medzi PCE-TCE-DC resp. PCE vs. TCE+DCE v ase, pri om modré -ípký kore-pondujú so SV as ou KNM, ervené -ípký so strednou as ou KNM a ierne -ípký s JZ as ou KNM . iarkovane je znázornená modelová degradácia PCE, rekon-truovaná na základe analýz vrtu VN33-7 s identifikovaným pol asom rozpadu PCE $T_{1/2} = 5282$ dní.

Sledovaním látkových bilancií PCE ó TCE+DCE (obr.1) je potrebné prizna , fle vä -ina bilancií je nerovnováfná:

- $\hat{e}PCE > \hat{e}(TCE+DCE)$ v ase, o zodpovedá otvorenému systému a prínosu nového istého PCE do priestoru vrtu alebo stratu rozpadových produktov TCE alebo DCE odplavením.
- Pre PCE jednotlivých analýz platí $PCE \hat{N}TCE + DCE$ alebo $PCE ó TCE \hat{N}DCE$, o dokladá otvorený systém a prísun alebo odnos látok zo systému. astým prípadom je $PCE ó TCE < DCE$, o nazna uje samostatné obohacovanie zmesi prínosom DCE.
- Trajektórie šatraktoryõ pre jednotlivé vrty nie sú synchronne, ale vykazujú zmeny orientácie v ase od prirodzeného obohacovania roztoku zmesi o rozpadové produkty a následne opä rejuvenizáciu smerom k po iato nému PCE/TCE. Pribeh a šlineárnuõ topológiu vývoja pomerov koncentrácií je možné interpretova len mie-áním vôd s PCE bez TCE a DCE (alebo s nízkym obsahom PCE + TCE) a vôd obsahujúcich degrada né deriváty pokro ilého -tádia rozpadu $PCE < TCE+DCE$. Identifikované trendy mie-ania vôd sú znázornené fíltými -ípkami (obr.1).
- U asti vrtov nebola pozorovaná degradácia TCE na DCE alebo vrty obsahujú len istý PCE. Pozorovanie zodpovedá prostrediu s podmienkami nevhodnými pre degradáciu PCE.
- Vo vrtoch nebol identifikovaný vinylchlorid šVCõ. Skuto nos je možné vysvetli frakcionáciou VC do horných astí vodného st pca na základe 0,91 g/ml oproti š afkýmõ TCE (1,464 g/ml) alebo PCE (1,623 g/ml).
- Vhodná bilancia $PCE_0 > PCE_t$ & $(PCE+TCE)_0 = (PCE+TCE+DCE)_t$ bola identifikovaná len u vrtu VN33-7 umiestneného nad lokálnou depresiu podlomia chrániaceho prirodzenú degradáciu PCE pred prietokovým prúdením.
- Identifikovaný pol as rozpadu pre PCE je 5282 dní.
- Prienik rozpadu PCE (obr.1) a trendu mie-ania vôd s rôznymi koncentráciami PCE, TCE,

DCE poskytuje kumulatívny vek rozpadu PCE 40-45 rokov zodpovedajúci obdobiu intenzívneho zneisovania v období 1970-1975.

ZÁVER A DISKUSIA

Analýzou podzemných vôd KNM počas monitorovacej sezóny 2015 bola identifikovaná rozplavená kontaminácia PCE a jeho derivátov pod celým územím mesta. Jedná sa o rozplavenú kontamináciu zo SZ asti areálu bývalého ZVL. Rovnováhy medzi PCE-TCE ukazujú na existenciu lokálnych rezervoárov PCE v depresiách podložia KNM, ktoré sa v ase vyvíjajú samostatne, alebo medzi ktorými existuje kontinuálna látková výmena počas kľudného hydrologického stavu, alebo pulzatívna rejuvenizácia počas obdobia intenzívnych dažďov a topenia snehu. Degradácia PCE je nízka ($T_{1/2} = 5282$ dní) a zodpovedá litologicky jednoduchému prostrediu chudobnému na organické látky s obmedzenou existenciou degradatívnych baktérií. Stabilná koncentrácia rozpusteného O_2 vylučuje proces anorganickej reduknej dechlorácie. Ako vhodný proces sa javí katalytická degradácia únikom oxidov a hydroxidov Fe v zvodnených kolektoroch alúvia. Medzi PCE a TCE existuje nerovnováha, ktorá na základe sledovania v ase zodpovedá hmotnostnej frakcionácii medzi PCE, TCE a DCE vo vodnom stupci, kde najväčšiu nestabilitu vykazuje šňajah-íõ DCE. PCE a TCE akumulované v depresiách podložia vyšiu stabilitu (suché obdobie) proti efektu spodného prúdenia ako DCE, ktoré je rozplavované v priestore a kontaminuje rozpadové zmesi PCE+TCE. Neprítomnosť VC aj napriek jeho sklonu k šplávaniu na hladine a vyprchávaniu je možné vysvetliť pravdepodobne len degradáciou PCE len po štádiu DCE, pretože špecifický prípad nebol VC identifikovaný. Na základe vypočítaného $T_{1/2}$ a identifikovaného trendu miešania vôd s rôznymi koncentraciami PCE, TCE a DCE bol rekonštruovaný modelový vek PCE kontaminácie 40-45 rokov, ktorý rešpektuje pravdepodobne obdobie intenzívneho priemyselného zneisovania tetrachlóréténom.

POUÍTÁ LITERATÚRA

- Bradley, P. M., 2003:** History and ecology of Chloroethene biodegradation: A review. *Bioremediation Journal*, 7, 81-109.
- Hrabovec, M., 1984:** Záverečná správa Podrobný hydrogeologický prieskum pre ZVL Kysucké Nové Mesto. Poľnohospodársky projektový ústav Bratislava, pobočka Filina, Manuskript v archíve TIGÚDTM Bratislava.

Matiová, Z., Brtáková, D., 1996: Sanácia zneistenia podzemnej vody RL pri podzemnej nádrži v blízkosti závodu šGu káre õ v KLF a ZVL a.s., Kysucké Nové Mesto. Záverečná správa za obdobie november 1995 a apríl 1996. Manuskript v archíve firmy HGM-filina, s.r.o.

Matiová, Z., 2003: Ročná správa za rok 2002 - Sledovanie výskytu a prípadného šírenia ropných látok za súčasného monitoringu kvality podzemných vôd v OG pre KINEX-KLF, a.s., Kysucké Nové Mesto. Manuskript v archíve firmy HGM-filina, s.r.o.

Matiová Z., et al., 2013: Geologický prieskum fluvotného prostredia a analýza rizika environmentálnej záťaže na pozemku parc. č. 988/16, 988/84, 988/85, 988/13 a 988/12 v Kysuckom Novom Meste a záverečná správa, 164s.

Méry, V. et al., 1982: Záverečná správa ZVL - Kysucké Nové Mesto o hg, prieskum, etapa VP. IGHP, n. p. závod Filina, Manuskript - archív TIGÚDTM Bratislava.

Polák, R., 1992: Záverečná správa Kysucké Nové Mesto a ZVL o prieskum chlórovaných uhľovodíkov v zeminách a podzemných vodách. HYDROPOL, Továrnská 12, Bratislava, Manuskript - archív TIGÚDTM Bratislava.

Veľký P., Schwarz J., 2003: Prieskum zneistenia v priestore navrhovaného priemyselného parku v Kysuckom Novom Meste, príloha .1 (12s) štúdie pre umiestnenie parkov vo vybraných oblastiach SR - II.etapa "Environmentálne hodnotenie vybraných lokalít priemyselných parkov" Králik J. & Brezníková S., SAfIP - Bratislava.

Poľakovanie: Príspevok vznikol v rámci projektu (geologickej úlohy) Operačného programu Fluvotné prostredie š Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (ITMS kód: 24140110231). Poľakovanie patrí aj Ing. Eugenovi Kullmanovi, PhD., SHMÚ, za poskytnutie údajov o prietoku rieky Kysuce (rok 2015) a sprístupnenie monitorovacieho vrtu SHMÚ pre vzorkovanie.



BIOREMEDIÁCIA KONTAMINOVANÝCH SEDIMENTOV: VPLYV BIOAUGMENTÁCIE NA BIODEGRADÁCIAU POLYCHLÓROVANÝCH BIFENYLOV

Katarína Dercová, Hana Horváthová, Katarína Lászlóvá, Katarína Sendecká

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav biotechnológie
Radlinského 9, Bratislava, katarina.dercova@stuba.sk

ÚVOD

Nosným zámerom práce je využitie potenciálu mikroorganizmov v dekontaminácii flivotného prostredia kontaminovaného polychlórovanými bifenyli (PCB) za aeróbných podmienok pomocou bioaugmentácie, t.j. inokulácie bakteriálnych kmeňov s potenciálnou degradačnou schopnosťou. Jedná sa o úspešnú technológiu bioremediácie využívanú v miestach s nedostatkom mikrobiálnej populácie, prípadne za účelom jej posilnenia (Dercová et al., 2015). Predchádzajúce výsledky naznačujú, že bakteriálne kmene izolované zo sedimentu dlhodobo kontaminovaného PCB sú adaptované na PCB a schopné degradovať významnú frakciu PCB (Dudá-ová et al., 2014). Napriek tomu, že produkcia PCB bola na Slovensku zastavená v r. 1974, ich koncentrácie v flivotnom prostredí sú stále vysoké. Negatívne účinky PCB na ľudské zdravie sú veľmi závažné a preto jedinou možnosťou je ich odstránenie zo flivotného prostredia. Predmetom štúdie bolo zhodnotenie účinnosti bioaugmentácie ako metódy na zníženie koncentrácie PCB v kontaminovaných riečnych sedimentoch Stráfskeho kanála ústiaceho do rieky Laborec, ktorá sa vlieva do Zemplínskej roviny.

Práca konkrétne študovala biodegradáciu PCB: a) prirodzenou mikroflórou prítomnou v sedimente za optimálnych podmienok v laboratóriu, b) jednotlivými kmeňmi štyroch bakteriálnych izolátov (*Achromobacter xylosoxidans*, *Rhodococcus sp.*, *Ochrobactrum anthropi*, *Stenotrophomonas maltophilia*) získaných z daných sedimentov, identifikovaných a vnesených po namnožení opäť do sedimentu, c) umelo vytvorenými bakteriálnymi konzorciami vďaka kombinácii dvoch izolátov alebo tri páry baktérií pri rôznych pomeroch inokulácie 1:1, 1:3, 3:1, d) sledovanie kinetiky biodegradácie, e) zhodnotenie ekotoxicity pôvodných a bioremediovateľných (bioaugmentovaných) sedimentov.

METODIKA

Biodegradácia prebiehala v sterilných 250 ml bankách. Do baniek sa navážilo 20 g sterilného

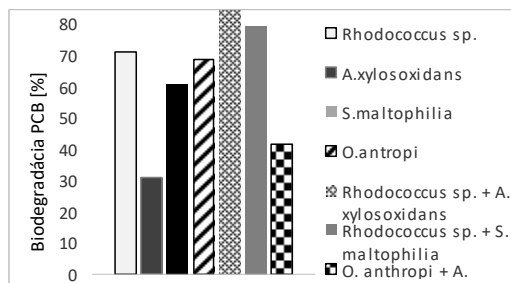
resp. nesterilného sedimentu prirodzene kontaminovaného PCB a pridalo sa 100 ml minerálneho média. Pri bioaugmentácii sa pridávala suspenzia bakteriálnych degradérov izolovaných zo sedimentov Stráfskeho kanála o koncentrácii 1 g/l (Dudá-ová et al., 2014). V prípade konzorcií bola koncentrácia pridávanej suspenzie každého kmeňa 0,5 g/l (pre pomer 1:1, alikvotne pre pomery 1:3, 3:1). Ako kontrola bol použitý sterilný/nesterilný sediment s minerálnym médiom bez prídavku biomasy. Všetky banky sa kultivovali 21 dní v stacionárnej polohe s obmedzeným premiešaním pri teplote 28 °C v tme. Po 3 týždňoch sa obsah každej banky centrifugoval pri 3200 ot/min. Supernatant sa zliat a zvyšný sediment bol extrahovaný v Soxhlete 4 h n-hexánom. Po získaní extraktu sa koncentrácia sledovaných kongenérovaných PCB analyzovala na GC-ECD. Výsledné percento biodegradácie je uvádzané ako priemer troch paraleliet oproti množstvu PCB v nepracovanom sedimente pred biodegradáciou, pričom výsledná hodnota je zmenená o 2 %, ktoré predstavovali priemernú hodnotu odparu PCB. Metodika ekotoxicity sedimentov je detailne uvedená v Dudá-ová et al. (2016). Pre experimenty v sterilnom a nesterilnom sedimente boli sedimenty sterilizované 2 h pri 60 °C za účelom deaktivácie autochtónnych baktérií.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Biodegradácia experimenty boli realizované prídavkom jednotlivých bakteriálnych kmeňov (izolátov získaných z kontaminovaných sedimentov identifikovaných v predchádzajúcej práci molekulárno-biologickými metódami) (*Rhodococcus sp.*, *Stenotrophomonas maltophilia*, *Achromobacter xylosoxidans*, *Ochrobactrum anthropi*) a umelo pripravených konzorcií (pozostávajúcich z dvoch bakteriálnych kmeňov).

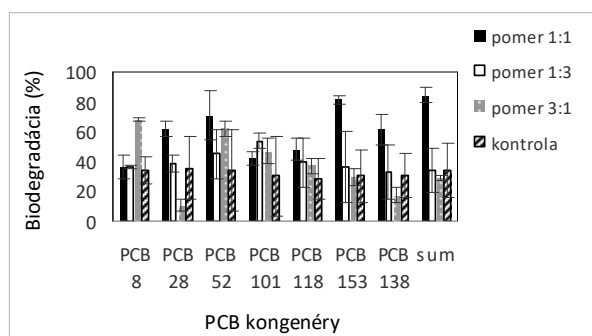
Porovnanie biodegradácie PCB jednotlivými izolátmi a konzorciami je na obr. 1. Najlepším kmeňom sa javil *Rhodococcus sp.* (70 %), najúčinnejším konzorciom sa javilo konzorcium *Rhodococcus sp.* + *A. xylosoxidans* s pomerom biomasy inokulácie 1:1 (84 %-ná biodegradácia sumy

kongenéro PCB (obr. 2). Výsledky biodegradácie v sterilnom a nesterilnom sedimente potvrdili, že autochtónna mikróflóra prítomná v sedimente zvyšuje degradáciu PCB, je v synergii s inokulovanými kmeňmi, podľa a sa na biodegradácii PCB, v nesterilnom sedimente bola biodegradácia vyššia ako v sterilnom (obr. 3).

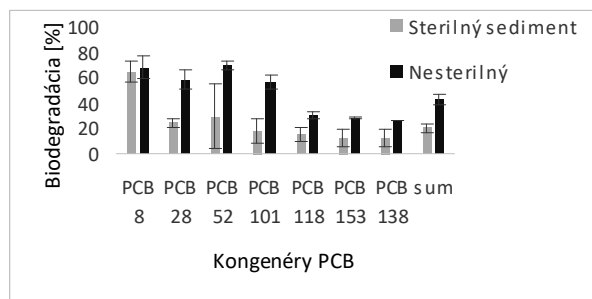


Obr. 1 Porovnanie biodegradácie PCB jednotlivými baktériami a bakteriálnymi konzorciami (pri pomere inokúl, keď bola dosiahnutá najvyššia biodegradácia).

Najvyššie percento biodegradácie bolo takmer vo všetkých prípadoch pozorované pri nízkej chlorovanom kongenéri PCB 28, čo korešponduje aj s jeho vyššou biodostupnosťou. Naopak, vyššie chlorované kongenéry PCB 118, PCB 153 a PCB 138 boli degradované menej v dôsledku ich vyššej toxicity a nízkej biodostupnosti.



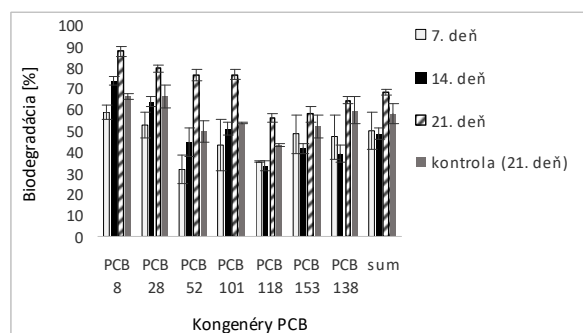
Obr. 2 Biodegradácia PCB v sedimente v prítomnosti najúčinnejšieho konzorcia vytvoreného z baktérií *Rhodococcus sp.* a *Achromobacter xylosoxidans*.



Obr. 3 Biodegradácia PCB v sterilnom (bez autochtónnej mikróflóry) a v nesterilnom sedimente (s autochtónnou mikróflórou) s prídavkom konzorcia vytvoreného z bakteriálnych kmeňov *Rhodococcus sp.* a *Achromobacter xylosoxidans* (1:1).

Kinetika degradácie PCB sledovaná konkrétne v prítomnosti kmeňa *O. anthropi*

naznačila, že po 7. dni bola biodegradácia sumy PCB 50 % a po 21. dni 70 %, čiže narastala s časom. V kontrole (sediment bez bioaugmentácie), dosiahla biodegradácia sumy PCB po 21. dni cca 55 %. Jednotlivé kongenéry PCB 8, 28, 52 a 101 boli degradované až do 70 až 90 % (obr. 4). Ekotoxicita sedimentu (štandardný test s *Lemna minor*) bola markantne nižšia v bioaugmentovanom sedimente než v sedimente bez ošetrovania. Ekotoxicita sedimentu klesala so znižovaním koncentrácie PCB (Lászlóvá et al., 2016).



Obr. 4 Kinetika biodegradácie PCB v sedimente kmeňom *Ochrobactrum anthropi*. Kontrola - sediment bez bioaugmentácie.

ZÁVER

Bioaugmentácia sedimentov izolovanými adaptovanými baktériami, najmä kmeňom *Rhodococcus sp.* a bakteriálnymi konzorciami, najmä *Rhodococcus sp.* a *Achromobacter xylosoxidans* sa výrazne zvýšila biodegradácia PCB. Získané výsledky naznačujú, že pôvodné a vnesené baktérie sú v synergii vzťahom na biodegradáciu PCB. Biodegradácia narastala s časom a to je podstatné, asistovaná, čiže podporovaná bioremediácia, konkrétne študovaná metóda bioaugmentácie má pozitívny vplyv aj na zníženie ekotoxicity sedimentu.

Po akovaní: Práca bola podporená grantom VEGA . 1/0295/15 a projektom . APVV-0656-12.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Dercová K., Lászlóvá K., Dudá-ová H., Murínová S., Bala- áková M., Ľárba J., 2015. Chem. Listy 109, 279-288
- Dudá-ová, H., Luká-ová, L., Murínová S., Pu-árková, A., Pangallo, D., Dercová, K., 2014. J. Basic Microbiol. 54(4), 253-260
- Dudá-ová H., Lászlóvá K., Luká-ová L., Bala- áková M., Murínová S., Dercová K., 2016. Chem. Pap. 70(8), 1049-1058
- Dudá-ová H., Dercová J., Sumegová L., Dercová K., Lászlóvá K., 2017. J. Hazard. Mat. 321, 54-61
- Lászlóvá K., Dercová K., Horváthová H., Murínová S., Ľárba J., Dudá-ová H., 2016. Int. J. Environ. Res. 10(3), 36-38

SORPCIA JÓDU NA VYBRANÉ PÔDY SLOVENSKA

Eva Duborská*, Marek Bujdo-, Jana Kubová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava
Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, *duborska.eva@gmail.com

ÚVOD

Jód ako esenciálny prvok je nevyhnutný pre produkciu rastových hormónov –títnou fl azou nielen pre loveka ale aj pre ostatné flivo íchy, ktoré ho prijímajú potravou (WHO, 2007). V na-ích podmienkach je primárnym zdrojom jódu pôda odkia prechádza do rastlín a cez krmivo sa môfle akumulova aj v flivo í-nych produktoch (Fiala et al., 2010).

Výskyt chorôb súvisiacich s deficitom alebo nadbytkom jódu je asto viazaný na lokality, kde je v geochemickom prostredí nedostatok i nadbytok jódu (Korobova, 2010; Podoba, 1962; Shen et al., 2011). Najdôleffitej-ím faktorom ur ujúcim mieru prechodu jódu z pôdy do šffivýchõ systémov je jeho mobilita v pôde. K hlavným procesom, ktoré riadia mobilitu prvkov v pôde, je ich sorpcia na povrchy pôdnych komponentov.

Mechanizmus a charakter sorpcie závisí predov-etským od vlastností sorbátu (jeho chemické vlastnosti, formy výskytu) a sorbentu (iónovýmenná kapacita pôdy, pôdna reakcia, bod nulového náboja) a od fyzikálnych, chemických a biogeochemických podmienok prevládajúcich v pôdnom prostredí. Ve ký vplyv má aj zastúpenie pôdnych komponentov, ku ktorým má jód vysokú afinitu a ich mnoffstvo, resp. ich podiel v pôdnom systéme. Z týchto komponentov sa jód pravdepodobne najlep-ie sorbuje na organickú hmotu a oxohydroxidy Fe, Al a Mn, pri om vápenaté katióny tiefl môflu významne zvý-i jeho viazanie (Dai et al., 2009; Hu et al., 2005; Sheppard et al., 1996; Shinonaga et al., 2001; Toyohara et al., 2002; Yoshida et al., 1992). Viazanie jódu je ve mi pomalý proces, ke fle sorp ná rovnováha nastáva afl po 8 d och (Emerson et al., 2014).

Jód v pôde sa naj astej-ie vyskytuje vo forme jodidu (I^-) alebo jodi nanu (IO_3^-), pri om jodidy sú mobilnej-ie, rozpustnej-ie a viac bioprístupné (Johnson, 2003; Yuita et al., 1991). V práci bolo preto formou nádobkových sorp ných experimentov skúmané sorp né správanie jodidu a jodi nanu na vybraných pôdnych typoch Slovenska, s dôrazom na fyzikálno-chemické vlastnosti vybraných pôd.

METODIKA

V experimentoch boli pouffité modelové pôdne vzorky beffných pôdnych typov Slovenska: A horizont hnedozeme (HM_A) a fluvizeme (FM_A) a kambický B horizont rubifikovanej kambizeme (KM_B). Obsah Fe, Al a Mn bol stanovený plame ovou atómovou absorp nou spektrometriou (F-AAS) v roztoku po ich 24 hodinovej extrakcii $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ –avelanom amónnym z pôdnych vzoriek. Získané obsahy predstavujú frakciu viazanú v kry-talických a amorfných oxidoch, hydroxidoch a oxohydroxidoch. Ostatné pôdne charakteristiky sa stanovili pod a –tandardných metodík (Fiala et al., 1999). Základné pôdne charakteristiky sú uvedené v tab. 1. Po as experimentov boli pouffité nasledovné chemikálie: $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ $NaNO_3$ (Centralchem, Slovensko) zásobné roztoky KI a KIO_3 v redestilovanej vode s koncentráciou 5 afl 150 mg.l^{-1} jódu v roztoku (Centralchem, Slovensko), a 25% m/v roztok tetrametylammónium hydroxidu (TMAH) v redestilovanej vode (Alfa Aesar, Nemecko).

Naváflka 1 g mechanicky upravenej a termicky sterilizovanej pôdy sa nechala 24 hodín trepa (Multi Bio RS-24, Biosan, Loty-sko) v centrifuga ných skúmvkách s 9 ml $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ $NaNO_3$. Po uplynutí 24 hodín sa k jednotlivým vzorkám pridal zásobný roztok KI a KIO_3 tak, aby koncentrácia jódu v suspenziách bola v rozsahu 0,5 afl 15 mg.l^{-1} s finálnym objemom 10 ml. Vzorky sa nechali opä 10 dní trepa v tme pri $25^\circ C$. V-etky koncentrácie a kontrolné experimenty sa pripravili v 3 opakovaniach. Optimálny as pre dosiahnutie sorp nej rovnováhy pre obe -pécie bol stanovený na základe experimentov sorp nej kinetiky.

Po 10 d och. sa jednotlivé fázy oddelili centrifugáciou (CM-6MT, Sky Line, ELMi, USA) po dobu 15 min pri 3500g. Po centrifugácii sa do supernatantu pridal roztok TMAH, aby jeho finálna koncentrácia v riedenom supernatante bola 0,5 % m/v. Na analytické stanovenie jódu v supernatantoch sa vyuffila metóda hmotnostnej spektrometrie s induk ne viazanou plazmou (ICP-MS) s pouffitím Te ako interného –tandardu.

Údaje boli vyhodnotené matematicko-tatistickými modelmi a Freundlichovým (I.)

sorp ným modelom s vyuffitím programov MS Excel a QtiPlot.

	HMA	FMA	KM _r
Druh	Hlinitá	Hlinitá	Hlinitá
H bka [cm]	0-15	0-35	20-30
Piesok [%] < 2 mm	51,04	32,96	19,90
Prach [%] 50-2 µm	36,58	42,81	31,60
Íl [%] < 2 µm	12,38	24,23	48,50
pH_{H2O}	6,73	7,58	6,39
TOC [%]	2,28	1,65	0,85
CaCO₃ [%]	0,00	18,10	0,05
Fe [mg.g⁻¹]	1,364	2,135	Nestanovené
Al [mg.g⁻¹]	1,124	1,055	Nestanovené
Mn [mg.g⁻¹]	0,682	0,114	Nestanovené

Tab. 1 Vybrané fyzikálno-chemické parametre pôdnych vzoriek

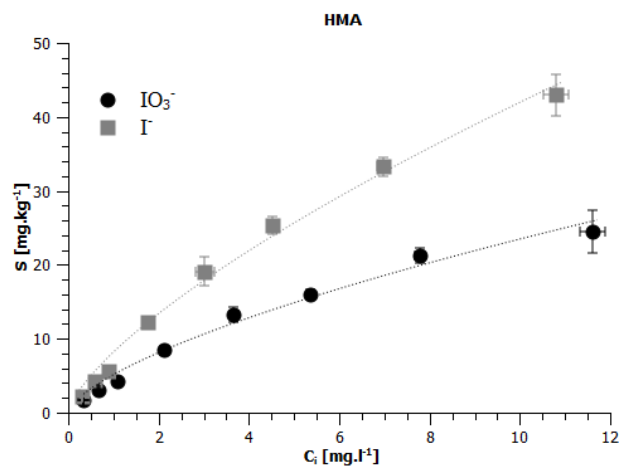
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na nelineárnu regresnú analýzu údajov závislosti sorbovaného množstva jódu na jednotkovú hmotnosť pôdy S [mg.kg⁻¹] v závislosti od rovnovážnej koncentrácie C_i [mg.l⁻¹] sa vyuffil Freundlichov (I.) model sorp nej izotermy:

$$S = K_f C_i^N \quad (I.)$$

kde Freundlichov sorp ný koeficient (K_f) vyjadruje sorp nú kapacitu sorbentu v prípade, keď rovnovážna koncentrácia sorbátu v roztoku je jednotková. Freundlichov sorp ný exponent N vyjadruje heterogenitu sorp ných miest sorbentu (Hiller et al., 2011).

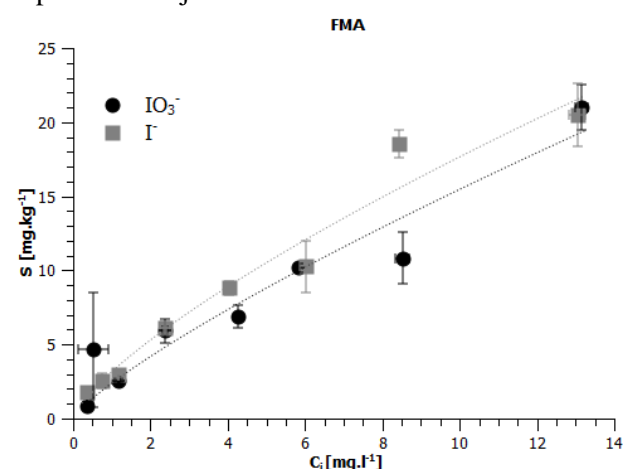
Freudlichove izotermy pre jednotlivé pôdne vzorky znázor ujú obr. 1, 2 a 3.



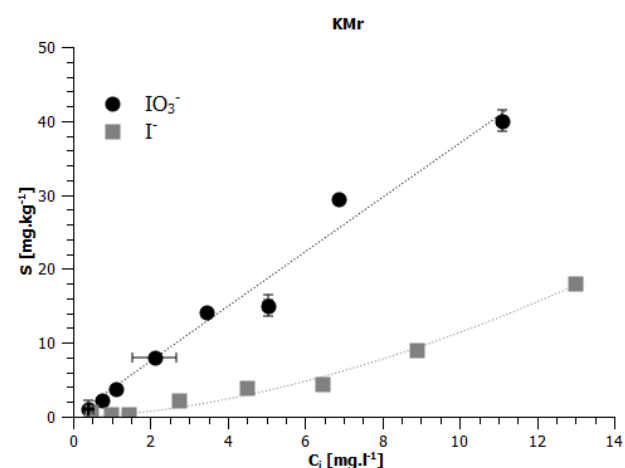
Obr. 1 Freundlichove izotermy pre A horizont hnezozeme (HMA)

Na základe porovnania parametra K_f (tab. 2) má pri nízkych koncentráciách najvyššiu sorp nú kapacitu pre jodi nan vzorka KM_r. V sledovanom koncentračnom rozsahu boli pre túto pôdu maximálne hodnoty viazaného množstva jódu približne 40 mg.kg⁻¹. Pri ostatných pôdach boli hodnoty K_f jodi nanu nižšie. V pôdach FMA a HMA boli zároveň stanovené vyššie hodnoty K_f

pre sorpciu jodidu, a to aj napriek jeho predpokladanej vyššej rozpustnosti a mobilite v porovnaní s jodi nanom.



Obr. 2 Freundlichove izotermy pre A horizont fluvizeme (FMA)



Obr. 3 Freundlichove izotermy pre B horizont kambizeme (KM_r)

Pri pôde KM_r však bola úroveň sorpcie jodidu veľmi nízka. To je pravdepodobne spôsobené nízkym obsahom organickej hmoty (tab. 1), pretože jodidy majú vysokú afinitu najmä k pôdnym organickým látkam. Vyššiu afinitu jodi nanu k tejto pôde je pravdepodobne vyvolané

tým, fle jodi nan sa efektívne viafle najmä na anorganické zložky pôd (oxidy Fe).

Priebeh sorpcie jodu izotermou a jodu nanu bol pre fluvizem FM_A približne rovnaký, podobne ako aj K_f hodnoty (tab. 2). To pravdepodobne súvisí s vysokým obsahom organickej hmoty aj amorfných foriem železa v tomto pôdnom type. Táto pôda zároveň obsahuje najvyššie zastúpenie uhlíkatu, ktorý podľa niektorých autorov môže slúžiť aj ako sorbent jodu (Sheppard a Thibault, 1992; Toyohara et al., 2002).

Hnedozem HM_A obsahuje najviac organickej hmoty, čo sa prejavuje zvýšenou mierou sorpcie jodu v porovnaní s nižšou mierou sorpcie jodu nanu. Navyše táto pôda obsahuje zo

skúmaných pôd vysoké koncentrácie amorfného mangánu, ktorý môže katalyzovať oxidáciu jodidu. Vznikajúci I₂ reaguje ďalej s humínovými látkami za vzniku organických zlúčenín jodu (Fox et al., 2009; Gallard et al., 2009), čím sa účinnosť sorpcie jodu významne zvyšuje. V tomto procese však môže dochádzať k zmene jeho špecifity a na jodu nanu.

Zaujímavé je, že afinita jodu k vyšším skúmaným pôdam v sledovanom koncentračnom rozsahu zriedených roztokov je síce relatívne nízka, neprejavilo sa však žiadne obmedzenie v nasýtení sorpcioných pozícií skúmaných pôd.

	I ⁻			IO ₃ ⁻		
	K _f [l.kg ⁻¹]	N	R ²	K _f [l.kg ⁻¹]	N	R ²
FM _A	3,15 ± 0,96	0,75 ± 0,08	0,96	2,38 ± 0,73	0,81 ± 0,14	0,92
HM _A	8,18 ± 0,61	0,71 ± 0,04	0,99	5,14 ± 0,5	0,65 ± 0,05	0,98
KM _r	0,23 ± 0,07	1,69 ± 0,12	0,99	3,77 ± 0,74	0,99 ± 0,09	0,98

Tab. 2 Parametre Freundlichových sorpcioných izoteriem pre jednotlivé pôdne vzorky

ZÁVER

Na základe výsledkov náhodného experimentu bolo možné konštatovať, že obe skúmané formy jodu majú v zriedených roztokoch pomerne nízku afinitu ku skúmaným typom pôdných vzoriek. Priebeh sorpcie vhodne opisuje Freundlichov model, ktorý vyhovuje experimentálnym parametrom. Pomerne nízke hodnoty K_f potvrdzujú nízku sorpcionú kapacitu jodu ku pôdam v zriedených roztokoch. Táto klesá pre jodid v poradí HM_A > FM_A > KM_r, a pre jodu nanu v poradí KM_r > HM_A > FM_A. Tento jav je pravdepodobne podmienený rôznym zastúpením organických látok a amorfných anorganických fáz vo vybraných pôdných vzorkách.

Po akovanie: Práca bola podporená grantom UK/132/2016.

POUÍITÁ LITERATÚRA

- Dai, J.L., Zhang, M., Hu, Q.H., Huang, Y.Z., Wang, R.Q., Zhu, Y.G., 2009: Adsorption and desorption of iodine by various Chinese soils: II. Iodide and iodate. *Geoderma*, vol. 153, 130-135.
- Emerson, H.P., Xu, C., Ho, Y.-F., Zhang, S., Schwehr, K.A., Lilley, M., Kaplan, D.I., Santschi, P.H., Powell, B.A., 2014: Geochemical controls of iodine uptake and transport in Savannah River Site subsurface sediments. *Applied Geochemistry*, vol. 45, 105-113.
- Fiala, K., Kobza, J., Matúšková, J., Brejková V., Makovníková, J., Barančíková, G., Búrik, V., Litavec, T., Houšková, B., Chromatová, A., Váradiová, D., Pechová B., 1999: Závazné metódy rozborov pôd. Bratislava. Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy Bratislava, 1-142.
- Fiala, K., Genetová, V., Trávníček, J., Wehla, J., Krhovjaková, J., 2010: Jod v pôde. *Raporty, Agrovýzkum Rapotín*, 1-51.
- Fox, P.M., Davis, J.A., Luther III, G.W., 2009: The kinetics of iodide oxidation by the manganese oxide mineral birnessite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 73, 2850-2861.
- Gallard, H., Allard, S., Nicolau, R., von Gunten, U., Croué, J.P., 2009: Formation of Iodinated Organic Compounds by Oxidation of Iodide-Containing Waters with Manganese Dioxide. *Environmental Science and Technology*, vol. 43, 7003-7009.
- Hiller, E., Čeranský, S., Tatarková, V., 2011: Sorpcia priemyselných organických látok v pôdach a sedimentoch. *Univerzita Komenského v Bratislave*, 1-296.
- Hu, Q., Zhao, P., Moran, J.E., Seaman, J.C., 2005: Sorption and transport of iodine species in sediments from the Savannah River and Hanford Sites. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 78, 185-205.
- Johnson, C.C., 2003: The geochemistry of iodine and its application to environmental strategies for reducing the risks from iodine deficiency disorders (IDD). (CR/03/057N), 1-48.
- Korobova, E., 2010: Soil and landscape geochemical factors which contribute to iodine spatial distribution in the main environmental components and food chain in the central Russian plain: *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 107, 180-192.
- Podoba, J., 1962: Endemická struma na Slovensku: Bratislava, Veda, 1-164.
- Shen, H., Liu, S., Sun, D., Zhang, S., Su, X., Shen, Y., Han, H., 2011: Geographical distribution of

- drinking-water with high iodine level and association between high iodine level in drinking-water and goitre: a Chinese national investigation. *British Journal of Nutrition*, vol. 106(2):243-7.
- Sheppard, M.I., Hawkins, J.L., Smith, P.A., 1996:** Linearity of Iodine Sorption and Sorption Capacities for Seven Soils. *Journal of Environmental Quality*, vol. 25, 1261-1267.
- Sheppard, M.I., Thibault, D.H., 1992:** Chemical behaviour of iodine in organic and mineral soils. *Applied Geochemistry*, vol. 7, 265-272.
- Shinonaga, T., Gerzabek, M.H., Strebl, F., Muramatsu, Y., 2001:** Transfer of iodine from soil to cereal grains in agricultural areas of Austria. *Science of the Total Environment*, vol. 267, 33-40.
- Toyohara, M., Kaneko, M., Mitsutsuka, N., Fujihara, H., Saito, N., Murase, T., 2002:** Contribution to Understanding Iodine Sorption Mechanism onto Mixed Solid Alumina Cement and Calcium Compounds. *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 39, 950-956.
- WHO, 2007:** Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination : a guide for programme managers: Geneva, World Health Organisation, 1-97.
- Yoshida, S., Muramatsu, Y., Uchida, S., 1992:** Studies on the sorption of I⁻ (iodide) and IO₃⁻ (iodate) onto Andosols: Water, Air, and Soil Pollution, vol. 63, 321-329.
- Yuita, K., Tanaka, T., Abe, C., Aso, S., 1991:** Dynamics of iodine, bromine, and chlorine in soil. *Soil Science and Plant Nutrition*, vol. 37, 61-73.

VPLYV ANTROPOGÉNNEJ INNOSTI NA KVALITU PODZEMNEJ VODY V HORNEJ ASTI FIITNÉHO OSTROVA

lubica Durdiaková*, Ján Kadeábek, Ľuboslav Marenák, Tamás Mozoli,
Bohu-Paffitný, Lenka Pikalíková, Marek Tomasch, Martin Zatlakovi

VÚRUP, a. s., Vl'ie hrdlo, P. O. BOX 50, Bratislava 23, *e-mail: lubica.durdiakova@vurup.sk

ÚVOD

Podzemná voda (PzV) horninového prostredia fiitného ostrova je vyufflívaná ako významný zdroj vody ur'enej na ľudskú spotrebu. Skúmané územie sa nachádza v mieste intenzívnej infiltrácie vôd Dunaja do podflofia horného fiitného ostrova. Predmetný zvodnenec je viazaný hlavne na kvartérne aluviálne náplavy pies itého, zle zrneneho -trku s ojedinelými polohami pieskov a fl'ov variabilnej mocnosti. Geologické prostredie je charakteristické vysokým koeficientom filtrácie ($k_f \sim n \cdot 10^{-4}$ a fl' $n \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), heterogenitou a anizotropiou. Petrografické zlofienie valúnov pies itého -trku je rôznorodé. Zastúpené sú hlavne kremec, kremence, pieskovce, vápence, ruly, amfibolity, granitoidy, dolomity a rohovce. V podflofí kvartéru sa nachádza neogén zastúpený vrstvami jemnozrnného piesku a fl'ú. Z h adiska prúdenia podzemnej vody rozde ujeme zvodnenec na zónu kvartérnych, vysoko-priepustných sedimentov, v podflofí ktorej sa nachádza zóna neogénnych pieskov s výrazne ni fl'ou priepustnou a nepriepustné podflofie tvorené neogénnymi vrstvami fl'ú.

METODIKA

Vzh adom na sekundárny vplyv zne istenia spôsobeneho antropogénnou innos ou na kvalitu podzemnej vody je dôleffité periodicky monitorova aj anorganické zloflky podzemnej vody. Na spracovanie hodnotenia parametrov podzemnej vody sme pouffili údaje získané v rámci monitoringu pre systém HOPV (Hydraulická ochrana podzemných vôd) SLOVNAFT, a. s..

Pri výbere ukazovate ov spracovaných do mapovej podoby, sme sa zamerali na parametre, ktorých obsah v PzV bol dlhodobo ovplyvnený výskytom kontaminácie. Hodnotený bol vývoj za obdobie rokov 2012 a fl' 2016.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zo základných fyzikálno-chemických parametrov sme sledovali vývoj hodnôt celkovej tvrdosti, vodivosti, odparku, straty fl'íhaním, pH,

ZNK_{8,3} a KNK_{4,5}. Ukazovatele ako celková tvrdosť, vodivosť, odparok a straty fl'íhaním mali rôznorodý vývoj bez zaznamenaného dlhodobej-ieho výraznej-ieho vplyvu kontaminácie. Pozorované boli iba ojedinelé odchýlky v oblasti mestskej spa ovne, po nohospodárskeho druffstva v Podunajských Biskupiciach (PD), areálu SLOVNAFT a. s., i bývalého II. Vodného zdroja Podunajské Biskupice (II. VZ).

Podzemná voda v sledovanom území sa vyzna ovala najvyššími hodnotami pH v blízkosti Dunaja ó Z a fl' JZ okraj skúmaného územia. Zvýšené hodnoty pH boli zaznamenané tiefl v oblasti II. VZ. V areáli Slovnaftu v miestach výskytu zne istenia, rovnako ako aj v oblasti areálu mestskej spa ovne a PD bola naopak hodnota pH nižšia. Vývoj na skúmanom území sa po as sledovaného obdobia výrazne nemenil.

V oblastiach s nižšími hodnotami pH boli zistené zvýšenejšie hodnoty ZNK_{8,3} i KNK_{4,5}. Podobne ako v areáli mestskej spa ovne, vyššie hodnoty ZNK_{8,3} a KNK_{4,5} mo fl'no dlhodobo pozorova napríklad v areáli SLOVNAFT, a. s., i PD. Nízke hodnoty KNK_{4,5} sa naopak vyskytovali v oblasti II. VZ.

V prípade katiónov, pokia ide o alkalické kovy (sodík, draslík) a kovy alkalických zemín (vápnik, horík), nebol pozorovaný vplyv zne istenia z antropogénnej innosti na zmenu ich obsahov. Iba v prípade sodíka boli zaznamenané zvýšené obsahy v oblasti mestskej spa ovne a areálu SLOVNAFT, a. s., a v oblasti PD a II. VZ.

Pl'ované rozlofienie obsahov flezla a mangánu poskytovalo iný obraz ako vyššie uvedené kovy, keďže kontaminácia pretrvávajúca vo zvodnení má za následok zmenu oxida no-redukčných podmienok. Vyššie obsahy flezla v podzemnej vode kopirovali miesta s výskytom zne istenia. Napriek absencii výskytu kontaminácie sme vyššie hodnoty Fe zaznamenali aj v SZ asti skúmaného územia za Malým Dunajom, SV pri Malom Dunaji, príp. východne od Slovnaftu v oblasti II. VZ. Mapy priemerných obsahov mangánu, kopirujú zne istenie v areáli SLOVNAFT, a. s. iba v hrubých rysoch. Vyššie obsahy mangánu po as sledovaného obdobia sme zistili vo východnej asti areálu

SLOVNAFT, a. s., ako aj vo vrtoch situovaných východne od neho a v miestach II. VZ t.j. v miestach výskytu zne istenia v minulosti.

Z aniónov sme spracovali len tie, ktoré sú v podzemnej vode významné a vyskytujú sa vo vyšších koncentráciách. Jedná sa o chloridy, sírany a dusi nany. V-etyky mapy potvrdzujú, že kvalita podzemnej vody na západe skúmaného územia je do zna nej miery podobná kvalite vody Dunaja.

V prípade síranov bola potvrdená skuto nos , že v podzemnej vode v areáli Slovnaftu sa vytvorilo anoxické prostredie, ktoré je charakteristické úbytkom, príp. úplnou absenciou síranov. Oblas zvý- ených obsahov síranov možno pozorova dlhodobo v SV oblasti skúmaného územia, podobne ako v prípade chloridov. Obsahy chloridov sú relatívne zvý- ené v oblasti mestskej spa ovne, ako aj na SZ od areálu Slovnaftu (pravdepodobný vplyv kanalizácie blízkej obytnej zóny). V prípade dusi nanov bola oblas so zvý- enými hodnotami v miestach PD ako aj na SV sledovaného územia, v miestach ovplyvnených po nohospodárskou innos ou.

S organickým zne istením úzko súvisí chemická spotreba kyslíka, nepriamo indikujúca množstvo oxidácie schopných látok. Najvyššie hodnoty CHSK_{Mn} boli zistené v areáli Slovnaftu

ako aj v severovýchodnej asti skúmaného územia ó v oblasti s výskytom chlórovaných uh ovodíkov, ktorých zdroj nesúvisí s aktivitami SLOVNAFT-u a. s. a v oblasti mestskej spa ovne. Z h adiska vývoja v priebehu rokov 2012-2016 sa na predmetnom území vyskytovali viaceré lokálne zvý- ené obsahy CHSK_{Mn} s variabilnou lokalizáciou.

ZÁVER

Vo všeobecnosti platí, že kvalita vody v západnej asti skúmaného územia kore-ponduje s kvalitou vody Dunaja. Priestorové rozloženie vybraných parametrov podzemnej vody sved ia o rozdielnej kvalite podzemnej vody v juho-západnej a severovýchodnej asti sledovaného územia.

Pri niektorých ukazovateľoch sú zrete né kvalitatívne zmeny v zlofení podzemnej vody spôsobené vplyvom innosti mestskej spa ovne, SLOVNAFT, a. s., po nohospodárskeho družstva v Podunajských Biskupiciach, i II. Vodného zdroja v Podunajských Biskupiciach. Zlofenie podzemnej vody je viac-menej stabilizované. Prípadné zistené krátkodobé zmeny kvality majú skôr lokálny charakter.

MOBILIZÁCIA ARZÉNU V TECHNOZEMIACH: LYZIMETRICKÉ TŮDIUM

Tomá–Faragó, ubomír Jurkovi , Katarína Pe ková, Edgar Hiller, Zuzana Májeková

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta
Ilkovi ova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, farago@fns.uniba.sk

ÚVOD

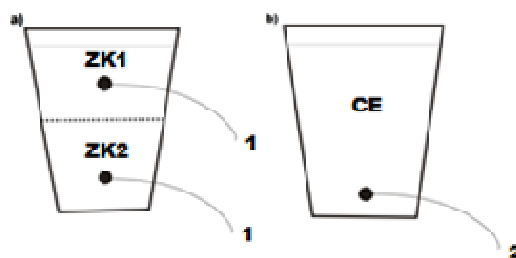
Hodnotenie mobility potenciálne toxických stopových prvkov (PTSP) v pôdnom profile je v súasnosti dôleflitou sú as ou celej –kály výskumov v flivotnom prostredí. Podstatou tohto hodnotenia je exaktné pozorovanie správania sa kontaminantov v pôdnych profiloch so zameraním na dynamiku a kvalitu prebiehajúcich procesov, ktoré možno sledova prostredníctvom terénnych in-situ metód. Medzi najvýznamnej–ie in-situ technológie patria lyzimetrické experimenty (Di Bonito, 2005). Lyzimeter je v sú asnosti výborný nástroj sledovania vzájomných vplyvov v sústave pôda ó voda ó rastlina ó vzduch v po ných podmienkach. Vplyv vegetácie na pohyb PTSP v kontaminovaných pôdach nie je úplne známy. Priamy kontakt medzi kore ovým systémom rastlín a kontaminovaným materiálom môže zvý–i pravdepodobnos vylúhovania PTSP. Baktérie a mikroskopické huby produkujú rôzne druhy organických kyselín, napr. kyselinu octovú, jantárovú, fumarovú, mlie nu, jabl nú, ai.), ktoré ovplyv ujú mobilizáciu stopových prvkov v kontaminovaných pôdach (Burckhard et al., 1995, Urík et al., 2014, ai.).

METODIKA

Odber vzoriek ur ených na lyzimetrické –túdiu sa uskuto nilo na dvoch miestach hornonitrianskej environmentálne za aflenej oblasti, v Zemianskych Kosto anoch a ere anoch (havária popolového odkaliska). V Zemianskych Kosto anoch bolo z pôdnej sondy odobraných 40 kg vzorky (ZK1) z h bky 0-15 cm (vrstva nehomogénnej zeminy) a 40 kg vzorky (ZK2) z h bky 15-30 cm (vrstva elektrárenského popola). V ere anoch sa odoberalo 25 kg pôdnej vzorky (CE) z h bky 0-40 cm (zmie–aná vrstva pôdy a popola) (Faragó et al., 2016). Vzorky z týchto horizontov boli zvolené na základe ich zlofienia, ktoré reprezentuje priemerné zlofienie nehomogénnej zeminy a elektrárenského popola (Veselská et al., 2013). Odobraté pôdne vzorky bez homogenizácie a sitovania (lep–ia simulácia reálnych podmienok) sa umiestnili v exteriéri pracoviska Katedry geochémie (Prif UK v

Bratislave) do experimentálnych zásobných kontajnerov, do ktorých sa nain–talovali lyzimetre (obr. 1). Na experimenty boli pouflité plastové (PE-HD) valcovité nádoby, do ktorých boli vyv tané diery pre hadice od lyzimetrických vzorkova ov (soil water sampler, suction cup lysimeter, soil disc, zn. Prenart Equipment ApS, Dánsko). Lyzimetrický vzorkova s rozmermi 21 mm x 95 mm je vyrobený z inertného materiálu PTFE/kremenná mú ka, má ve mi dobrú hydraulickú vodivos ($3,31 \times 10^{-7} \text{ cm.S}^{-1}$), ve kos pórov $2 \mu\text{m}$ a porézny povrch 33 cm^2 .

Experimentom je moálne simulova vylúhovacie procesy prebiehajúce v flivotnom prostredí, pri om dlhodobej–ím pravidelným zalievaním a vysú–aním sedimentu je moálne simulova intenzívnej–ie zvetrávacie procesy a tak –tudova ich vplyv na mobilitu sledovaných prvkov a ich potenciálny prestup do zlofliek flivotného prostredia. V samotnom experimente boli jednotlivé kontajnery so vzorkami zaliate rozdielnymi lúhovacími roztokmi pre porovnanie rôznych scenárov mobilizácie kontaminantov v pôdnom profile.



Obr. 1 Schéma dlhodobých lyzimetrických pokusov v experimentálnych kontajneroch. a) experiment ó Zemianske Kosto any (ZK1, ZK2), b) experiment ó ere any; ozna enie 1, 2 ó lyzimetrické vzorkova e

V prvej nádobe bola aplikovaná simulovaná dafl ová voda ó na simuláciu zráflok v reálnych podmienkach (Zhang et al., 2007), v druhej bol aplikovaný roztok 1 mM kyseliny citrónovej (organická kyselina prirodzene produkovaná mikroorganizmami v pôdnom ekosystéme) (Burckhard et al., 1995), v tretej nádobe roztok glukózy a Sabouraud (SAB) média ó pre zvý–enie aktivity pôdnej mykoflóry (TŮmonovi ová et al.,

2016). V nádobe so vzorkami pôd z po nohospodársky vyuffivanej lokality ere any (CE) bol podobne aplikovaný roztok glukózy a SAB média. Kafdý kontajner s technozemou bol postupne v priebehu hodiny zaliaty 7200 ml lúhovacieho roztoku, pri om tento objem predstavuje 85 % z maximálnej vodozdrfnej kapacity (WHC_{max}) daných pôdno-popolových vzoriek. Tento objem roztokov bol zvolený za ú elom prvotného nasýtenia celého systému. Vo vzorkách pórovej vody, ktoré boli lyzimetrami odoberané po as 24 h od zaliatia, boli stanovené koncentrácie sledovaných prvkov a merané základné fyzikálno-chemické charakteristiky. Po piatich d och od prvej aplikácie lúhovacích roztokov, bol celý proces zopakovaný rovnakým spôsobom, av-ak vzorky boli zaliaté 2500 ml lúhovacích roztokov (55 % WHC_{max}). Po 5-tich d och od zaliatia nasledoval al-í odber a analýza získaných výluhov. Po dvoch 5-d ových cykloch nasledovali dva desa d ové cykly. Po dvoch desa d ových cykloch nasledovalo 6 cyklov s dvadsa d ovými obdobiami (pod a metodiky dizerta nej práce Tóth, 2014). Analýzy pevných (pôdnych vzoriek) a získaných výluhov realizovali akreditované laboratóriá EL spol. s.r.o., Spi-ská Nová Ves.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Celkové obsahy kontaminantov v pevných substrátoch technozemí pouflitých na lyzimetrické ex-situ experimenty potvrdzujú fakt, fe lokalita je vysoko kontaminovaná PTSP. Celkové koncentrácie arzénu vo vzorkách pevných substrátov sa pohybovali v intervale od 109 do 1334 $mg \cdot kg^{-1}$.

Z výsledkov dlhodobých lyzimetrických experimentov vyplýva, fe najviac arzénu sa vylúhovalo po as experimentu s roztokom glukózy a SAB média, naopak najmenej so simulovanou kyslou dafl ovou vodou. Z výsledkov tiefl vyplýva, fe z celkovej hmotnostnej bilancie pouflitého pôdno-popolového materiálu na experiment, týkajúcej sa sledovaného arzénu, sa jeho obsah znífil vo vzorke nehomogénnej vrstvy zeminy ZK1 o necelých 0,63 % (pri aplikácii dafl ovej vody) a v druhej nádobe (pri aplikácii kyseliny citrónovej) o 1,07 %. Z popolového materiálu (ZK2) sa uvo nilo men-íe mnofstvo arzénu 0,14 ~ 0,15 % (pri aplikácii dafl ovej vody resp. kyseliny citrónovej). Po as experimentu s roztokom glukózy a SAB média sa uvo nilo významne vä -íe mnofstvo arzénu z jeho celkového obsahu, zo vzorky CE sa uvo nilo 10,39 % As a zo vzorky

ZK1 a ZK2 10,66~46,00 % As (Faragó et al., 2016).

ZÁVER

Realizácia ex-situ lyzimetrických experimentov na modelových pôdnych profiloch po as dlh-íeho asového obdobia umofl uje reprezentatívnej-íe identifikova trendy lúhovania rizikových kontaminantov na lokalite. Pomocou dlhodobého lyzimetrického experimentu sa potvrdilo, fe hlavný kontaminant arzén sa z pôdneho profilu vylúhoval po celú dobu, pri om jeho koncentrácia vo výluhu sa v priebehu experimentu menila. Spolu s As sa sledovali vo výluhu aj obsahy Ca a Fe, z dôvodu charakterizácie ich vz ahu ku As.

Po akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 1/0321/14 a grantom UK/187/2016.

POUŤITÁ LITERATÚRA

- Burckhard, S.R., Schwab, A.P., Banks, M.K., 1995:** The effects of organic acids on the leaching of heavy metals from mine tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 41, 135-145.
- Di Bonito, M., 2005:** Trace elements in soil pore water: A comparison of sampling methods. PhD. thesis, University of Nottingham. 1-252.
- Faragó, T., U-íaková, M., Pe ková, K., Jurkovi , ., Hiller, E., 2016:** Monitoring mobilizácie arzénu v technozemiach pomocou pôdnych lyzimetrov. In: *Inovativní sana ní technologie ve výzkumu a praxi IX. Vodní zdroje Ekomonitor*, 118-122.
- Ťimonovi ová, A., Pe ková, K., Jurkovi , ., Ferianc, P., Vojtková, H., Remenár, M., Kraková, L., Pangallo, D., Hiller, E., er anský, S., 2016:** Auchthonous microbiota in arsenic-bearing technosols from Zemianske Kosto any (Slovakia) and its potential for bioleaching and biovolatilization of arsenic. *Water Air and Soil Pollution*, 227: 336.
- Urík, M., Gardo-ová, K., Bujdo-, M., Matú-, P., 2014:** Sorption of Humic Acids onto Fungal Surfaces and Its Effect on Heavy Metal Mobility. *Water Air and Soil Pollution*, 225:1839.
- Veselská, V., Majzlan, J., Hiller, E., Pe ková, K., Jurkovi , ., urfla, O., Lalinská-Voleková, B. 2013:** Geochemical characterization of arsenic-rich coal-combustion ashes buried under agricultural soils and the release of arsenic. *Applied Geochemistry*, Vol. 33, 153-164.
- Zhang, J. E., Ouyang, Y., Ling, D. J., 2007:** Impacts of simulated acid rain on cation leaching from the Latosol in south China. *Chemosphere*, vol. 67, 2131-2137.

NEW APPROACH OF PALEOCLIMATIC RECORD INVESTIGATION, STUDY OF BAUXITE-FILLED PALEOKARST. MODEL LOCATION: OLTOVO QUARRY, SLOVAK KARST

Petronela Filip íková¹, Roman Aubrecht^{2,3}, Peter Ba ík⁴

^{1,2,4}Comenius University, Faculty of Natural Sciences, Mlynská dolina, Ilkovi ova 6, Bratislava

¹Department of Geochemistry, ²Department of Geology and Paleontology, ⁴Department of Mineralogy and Petrology

³Earth Science Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, Bratislava

INTRODUCTION

Paleoclimatic reconstruction is widespread and progressive field of study, which uses many different natural materials as proxies to reconstruct former climatic conditions.

Bauxite ores, or smaller accumulations situated on karst terrains are well known from many different countries, for example Croatia (Peh a Kovacievi Galovi, 2014), southern Italy (Mongeli, 2002) and Slovakia as well (Gaál, 2008). Recent research with focus on climate reconstruction is based on using proxies to explain former natural conditions. Data obtained analyzing bauxitic material deposited in paleokarstic cavities, where the walls are covered with sinter crust, reveals us information about former temperature, age and humidity as well. Our model location is quarry situated in the oltovo village belonging to area of Slovak Karst, southern Slovakia.

METHODS

We collected samples of lateritic material trapped in paleokarst cavities in straight contact with buried sinter crusts. We collected those sinter crusts. To prove the character of lateritic material

we conducted the powder X-Ray Diffraction analysis, which indicated that the material is represented purely by diaspore, which is Al oxide hydroxide mineral (-AlO(OH)). Therefore we can assume the material most likely represents a remnant bauxitic lateritic weathering crust.

In the case of investigating lateritic material such as bauxite, the most focus is on study of spheric ooidal structures dispersed in fine-grained matrix and the determination of content and type of minerals (mainly bohemite, diaspore, hematite) in those ooids, which can elucidate wet/dry conditions during their formation (diaspore layers indicates dry; hematite layers wet conditions). Paleoenvironmental reconstruction is based on description of growth of ooids using fractal geometry (Mongeli, 2002). The age of bauxitic material is commonly determined in the terms of sequence stratigraphy using overlying layers of determined age (in our case are probably absent). Also zirconium dating, as the most precise and recent method, can be applied (Mongeli et al., 2016).

We can also identify age of paleokarst features using very recent, accurate and sophisticated dating methods.



Fig. 1 oltovo quarry, the southern most outcrop, sampling site 1 and 2, detail - outcrop of transversal section trough sinkhole, filled with sandy material (top)bauxite

The lower most age boundary will be defined by U/Pb dating method applied on the samples of old, recrystallized fossil sinter crust. This data will provide us time frame for another analyses. Subsequently, the sinter crusts will be analyzed using ICP-MS to get information about $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ stable isotope ratios needed to elucidate former temperature variations.



Fig. 2 Cavity with sinter crust and bauxite filling

DISCUSSION

Slovakian bauxites were described relatively long time ago (Borza and Pospí-íl 1959, í el, 1958, Ivan, 1970), they are situated in Mojtín, Domanifa, Pruffina, Marku-ovce and also in oltovo village. Early Slovakian studies were concentrated on ore geology, description of deposits and there was large discussion about the difference between terrarossa and bauxite material. Nowadays, those problems are solved, researchers came to conclusion that terrarossa is bauxite's progenitor (Drun et al., 2007 in Peh a Kovacievi Galovi , 2014) and the investigation of this material get another direction. Slovakian paleokarst locations were described mostly by in ura (1998), Gaál (2008), and unpublished rigorous thesis by Lehotský (2009), where age was determined based on stratigrafics and content of fossils in sedimentary fillings of buried karst cavities.

CONCLUSION

This approach to climate reconstruction is relatively new, it uses very progressive analytical methods, and the main focus is recently on data processing using specific software. Except age and temperature we can also detect the rate of precipitation, distinguish wet/dry conditions (and

probably also their duration) of formation of bauxite deposits.

After we obtain results, we will be able to reconstruct climatic conditions pretty deep to the Earth's history. The oldest information will be gained from sinter crust covering the triassic limestone špaleocaveõ then we assume some gap in time needed to fill this paleokarst cavity with bauxitic-lateritic material. If everything goes well, we will also find the upper boundary, in the form of sedimentary layer of known age, which directly overlain our sampling site.

Acknowledgements: *The research was supported by the VEGA agency grant No. 1/0095/14 and grant of APVV agency under the contract No. APVV 14-0276.*

LITERATURE

- Borza, K. Pospí-il, A. 1959:** Ein vorkommnis bauxitischer eisenerze im Slowakischen karst (in Slowakisch) (Výskyt bauxitickej ťeleznej rudy v Slovenskom Krase). Geologický sborník X, 2, Bratislava, 327-334.
- í el, B., 1958:** Contribution to the mineralogy of bauxites from the surroundings of Mojtín (in slovak) Geol. práce. Zprávy 14, 40-55.
- in ura, J., 1998:** Main features of the Pre-Gossau paleokarst in the Brezovské Karpaty Mts. (Western Carpathians, Slovakia). Geologica Carpathica, 49, 4, 297-300.
- Gaál, , 2008:** Geodynamika a vývoj jaský Slovenského Krasu. Speleologica Slovaca, 1-168.
- Ivan, ., 1970:** Neue ansichten auf die genese der bauxite und ihre application auf das gebiet der Slowakei (in Slowakisch). Geol. práce, Správy 51, Bratislava, 211-222.
- Lehotský, R., 2009:** Neogene paleokarst of Malé Karpaty Mts. Manuscript, Comenius University in Bratislava, rigorous thesis, 1-115.
- Mongeli G., 2002:** Growth of hematite and bohemite in concretions from ancient karst bauxite: clue for past climate. Catena, 50, 43-51.
- Mongeli, G., Buccione, R., Sinisi, R., 2015:** Genesis of autochthonous and allochthonous Apulian karst bauxites (Southern Italy): Climate constrains. Sedimentary Geology, 325, 168-176.
- Mongeli, G., Buccione, R., Gueguen, E., Langone, A., Sinisi, R., 2016:** Geochemistry of the apulian allochthonous karst bauxite, Southern Italy: Distribution of critical elements and constrains on Late Cretaceus Peri-Tethyan palaeo-geography. Ore Geology Reviews, 77, 246-306.
- Peh, Z., Kovacievi Galovi , E., 2014:** Geochemistry of Istrian Lower paleogene bauxites ó Is it relevant to the extent of subaerial exposure during Cretaceous times? Ore Geology Reviews, 63, 296-306.

A CONTRIBUTION TO THE INITIAL CONCEPTUAL SITE MODEL FOR THE SKALICA ZLATNÍCKA DOLINA LANDFILL

Branislav Fričovský¹, Ladislav Vizi², Jana Fričovská³, Klement Fordinál³

¹Ústny geologický ústav Dionýza Ľúry, Mlynská dolina I, Bratislava, branislav.fricovsky@geology.sk

²Oddelenie hydrogeológie a geotermálnej energie, ³Oddelenie geológie mladých útvarov,

²Oddelenie geológie mladých útvarov, ÚĽÚĽMRC Košice, Jesenského 8, Košice

FOREWORD

An accentuated concern on a human-environment interaction has accelerated serious activities towards monitoring and risk analysis conduction for sites with proven or expected surface water, groundwater or soil (rock) contamination in Slovakia. A conceptual site model (CSM) becomes a valuable tool in assessing or definition of essential contaminated site attributes: contamination source, groundwater flow and regime, contamination transport endmembers, its fate and exposure routes to recipients and receptors etc. (Thomsen et al., 2016). It is, however, a must to accept the CSM is a subjective visualization of a belief, involving inherent uncertainties (Gillespie et al., 2012), which number and importance ceases as more data are collected and interpreted, increasing understanding the site. Then, it shall be a subjective, but fact-consistent decision on when the CSM approaches a natural-state at a site to launch actions to counter a contamination and remediate the environment.

BACKGROUND

The Zlatnícka dolina waste disposal (ZDL) site has been assigned a moderate priority by the Registry of environmental loads of the Slovak Republic as SK/EZ/SI860 ó SI(015). Under a project of Monitoring of environmental loads at selected sites of the Slovak Republic, the site has been identified as MEZ ID 118.

Geological structure and hydrogeology

A relevant geological structure composes of Paleogene-aged Svodnica Fm. as a part of the Magura Unit, covered with Quaternary cover (Fig. 1a). The Svodnica Fm. is typical with 10-15 m thick weathered zone (Drábik et al., 1974) gaining eluvial character e.g. in VN118-1 and VN118-2 wells (Fričovský et al., 2017), which is common for both, sandstones and claystones. Apparently, weathering supports secondary fissured permeability creation. Below, solid and impermeable claystones represent a base aquiclude. Quaternary 1-2 m deluvial loams with rare sands recording irregular slides and slope-talus formation

intercalate with immature fluvial dell riverbed loams and sands up to 5 m thick (Hlavatá et al., 1990). Based on previous and recent (Fričovský et al., 2017) drilling campaigns a hydraulic connection of weathered Paleogene with Quaternary cover is assumed, forming a single aquifer especially towards marginal dells, whilst at the central elevation, a contribution of deluvial sediments is negligible (Fig. 1).

Site definition

The site was active in 1965-1970, storing barrels with waste toxic chemicals from material processing in ZVL Skalica, including NaCN, ClCN, CaCN, KCN, NaNO₃, NaNO₂, KNO₃, BaCl, KCl, NaCl). Because of aggressiveness of local groundwater and disposed material, barrels corroded soon and contamination has leaked (Drábik et al., 1984; Hlavatá et al., 1990). In 1995, a new cover of loams had been applied to increase an impermeable cover of barrels, as well as a hydraulic wall was installed to the S from the areal to prevent direct groundwater-disposed material interaction (Ostrolúcky, 1995). Up to 2015, the site lacked a regular monitoring even it was already shut-down and inactive.

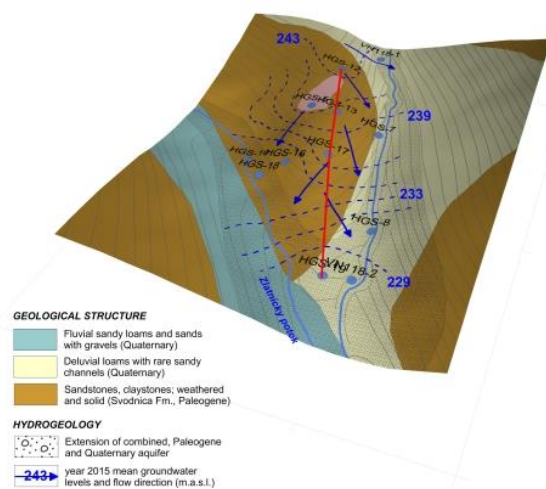


Fig. 1 Detail on geological structure of the site with delineation of involved aquifers and permeability. See the cross-section on CSM in Fig. 5.

MONITORING SETUP

In 2015, the ZDL has been subjected to a regular monitoring, drilling and sampling (Fri ovský et al., 2017), following remote sensing and geophysics (Kordík et al., 2015) conducted in 2014. The monitoring campaign included:

- specific conductivity (EC) profiling: regular steps of 0,5 m at each well, with 6 stable monitoring points on surface streams, above, along and below a source zone, 9 individual cycles in total
- groundwater level measurements: realized simultaneously with EC profiling, later with installed levellogger in VN118-2 well, 9 individual cycles
- groundwater / surface water sampling: using a peristaltic pump sank to 1 m above a well bottom; in a try to determine critical contamination levels, expected to accommodate at a bottom of a groundwater table because of density gradient formation; 2 cycles with simultaneous groundwater level and specific conductivity measurements
- in-situ geochemical measurements: sampling pH, absolute and relative O₂ concentrations, EC amongst with observations on possible smell and solid sediment occurrence; 2 cycles
- short-term pumping and pressure recovery tests
- soil sampling: up to 1.2 m depth, mixed samples; 5 in total

Groundwater level and EC monitoring was realized each month to:

- cover seasonal regimes in snow melting, rainfall, hydrological and hydrogeological draught
- identify subregimes of groundwater flow direction
- inspect extension of contamination (direct or inferred) as a response to local seasonal cycles and preferential groundwater flow direction

MONITORING ACTIVITIES

Groundwater regime

There are several controls on groundwater regime identified through a 2015 monitoring:

- amplitude of secondary, fissured permeability, decreasing towards dells with a relief gradient
- rainfall regime defining aquifer saturation in central, elevated part of the system
- hydraulic communication between a combined aquifer and surface streams.

In terms of depth, position of solid bedrock at 10-15 m depths defines a shallow groundwater filtration regime. Both surface streams form a local drainage basin, controlling shallow to medium termed groundwater circulation.

We assume a gravitational runoff as endmember groundwater filtration regime. In elevated parts (weathered Paleogene with fissured permeability), a late fall-winter hydrogeological deficiency ceases in a spring period responding to snowmelt and continuous saturation of fissures, building a gradient between central elevation and drainage basins. Spring rainfall contributes on a minor. In dells, groundwater level declines because of draining the saturation to streams, depleting a table resulted from a fall runoff lag. After critical aquifer saturation in central elevation, fissures are evacuated through dispersed channels depending on connectivity of cracks and hydraulic gradient. Most probably, the lag is 2-3 months. Eventually, the late summer-early fall period in dells is a season of stream water infiltration into Quaternary fluvial sands, increasing a groundwater table, whilst saturation of aquifer at elevation suffers from general rainfall deficiency. A second evacuation at elevation begins at the end of fall, apparently increasing hydraulic head in dells through early spring due to a lag duration.

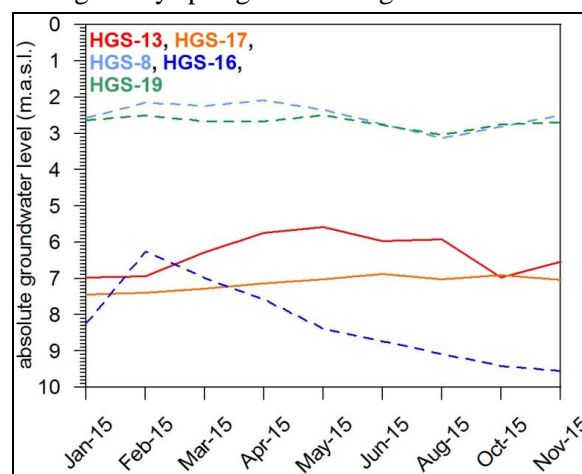


Fig. 2 Review on hydraulic head at selected wells at elevation / source zone (solid lines) and dells / indicatory zone (dashed lines).

Groundwater sample analyzes

Two sampling campaigns realized in July and October 2015 recorded chloride and cyanide concentrations in wells at the periphery of disposal site areal exceeding ID and IT criteria given by Directive 1/2015-7 on Risk Analysis (tab. 1), however, with levels below those yielded in 1984-1985, as Cl⁻ = 2000-2400 mg.l⁻¹, CN = 0.02-0.07 mg.l⁻¹, Na⁺ = 1300-1600 mg.l⁻¹ and TDS = 7200-8500 mg.l⁻¹ for HGS-13 and Cl⁻ = 205-580 mg.l⁻¹, CN = 0.01-0.13 mg.l⁻¹, Na⁺ = 30-280 mg.l⁻¹ at TDS

= 1100-2100 mg.l⁻¹ for HGS-5 well. Concentrations of chloride in HGS-17 are higher by a magnitude of three, while cyanide kept below detection limit, compared to 0.01 mg.l⁻¹ from previous explorations (Drábik et al., 1984; Hlavatá et al., 1990; Ostrolúcky, 1995). Apparently, explanation may be given as:

- evacuation of mature contamination towards indicatory zone with its partial accommodation and attenuation
- variability in seasonal contamination concentration regimes comparing recent and previous exploration campaigns

Distribution of cyanide supports rather an idea of its persistent, but slow leaking from the source zone, however, this must be subjected to a long-term monitoring. Recently observed increase in concentrations between July and October in the indicatory zone implies possible convective contamination transport / evacuation with groundwater runoff from a source zone, again, except cyanide. A first suggestion is its accommodation at the outer margin of a source zone and slow reaction with solids, or, diffusive leaking from buried bares of independent regime.

	Cl	CN	Na	TDS
ID limit	150	0.040	-	2000
IT limit	250	0.075	-	3000
July 2015				
HGS-5	434	0.016	183	2176
HGS-13	1167	0.073	885	5404
VN118-1	23.5	0.007	122	1182
VN118-2	23.1	n/a	16.5	797
HGS-17	87	n/a	92.5	1591
HGS-18	43	n/a	122	1444
October 2015				
HGS-5	failed	failed	failed	failed
HGS-13	743	0.1	687	4113
VN118-1	27.4	n/a	308	1716
VN118-2	27	n/a	18	837
HGS-17	94	n/a	109	1654
HGS-18	48	n/a	125	1537

Tab. 1 Review on defining contaminants compared to criteria given by Directive 1/2015-7 on Risk Analysis. Concentrations are in mg.l-1. See Fig. 1 for position of wells.

Specific conductivity logging

There is a distinct difference in logs of vertical EC profiles between a source and indicatory zone. Through the 2015, the EC continuously exceeded 200 mS.m⁻¹, recording threefold increase below 13 m depths and sharp interface independent on borehole lithology in HGS-13 (Fig. 3). In comparison to wells along what we assume is somewhat more preferential groundwater flow direction, highest EC was measured in HGS-17 (Fig. 4), yet plotting smooth

peaks only. This may be a print of leaching nearby secondary contamination accumulation zone, or, simply, a continuous contamination transport through effective borehole zone, not allowing a density gradient build-up. If there is some contamination transport to peripheries of the indicatory zone, its effect on EC is probably reduced by surface water infiltration (e.g. HGS-18) providing some peaking compared to Pg-groundwater, or by attenuation and dilution combination, yielding a completely smooth profile (e.g. HGS-19).

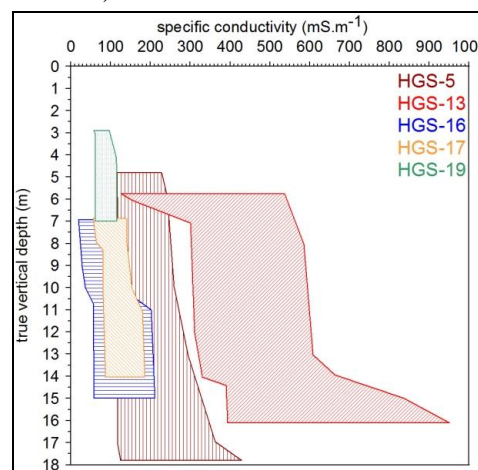


Fig. 3 Vertical EC logs ranges at selected wells.

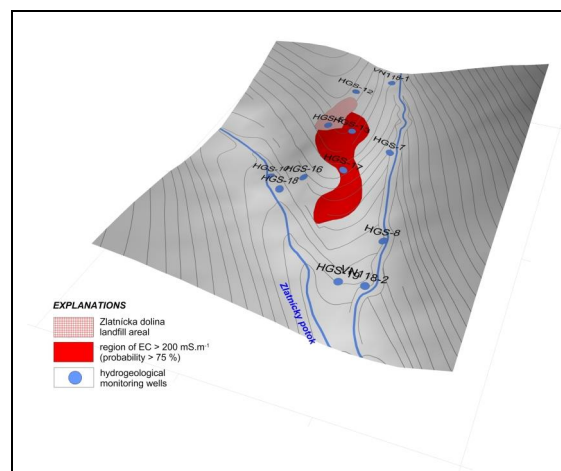


Fig. 4 Delineation of EC > 200 mS.m⁻¹ at a site. Summary of a 2015 monitoring campaign.

CONCEPTUAL SITE MODEL UPDATE

A correlation of EC, groundwater level and sample analyzes implies a continuous, irregular support of contamination from the source zone (landfill) to periphery through diffusion (draught) or convection / advection (rainfall, snowmelt), due to simultaneous cyanide increase and chloride drop compared to period of 1984-1995. Most probably, major contamination had evacuated an area of HGS-13 and HGS-5 well, assumed to accommodate towards a HGS-17 well, with some minor channels to the HGS-16 direction (Fig. 5).

Distribution of contamination to the indicatory zone and its extension is gravity-controlled, depending on a rate of fissures saturation in Paleogene part of the aquifer, following a groundwater regime and rate of hydraulic head build-up in preferential channels.

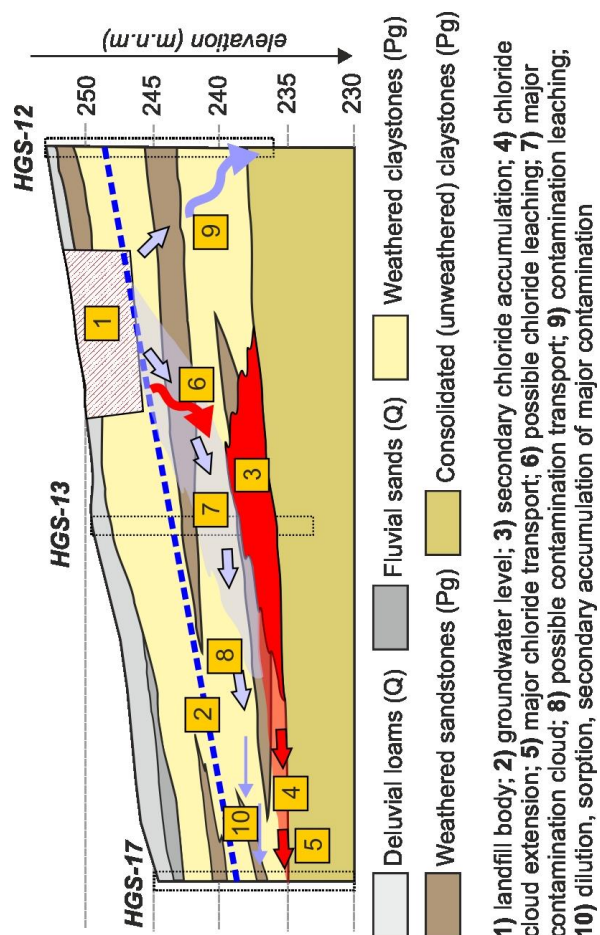


Fig. 5 Conceptual site model in vertical profile. See Fig. 1 for its delineation.

Surface streams biota and domestic wells to the NW from a landfill were identified as potentially endangered receptors. A less pressure is posed to fauna and soils. At current knowledge, secondary (temporary) accommodation of chlorides restrains its extension towards receptors, whilst cyanide contamination suffers a dilution by infiltrating surface waters into usually saturation-deficient aquifer. Thus, it is assumed that the landfill does not pose a risk for publics. A regular monitoring is, yet, mandatory.

Acknowledgments: Contribution was made within the project of the Operational Programme Environment š Monitoring of contaminated sites of selected areas in the Slovak Republic, co-funded by the European Union / Cohesion Fund.

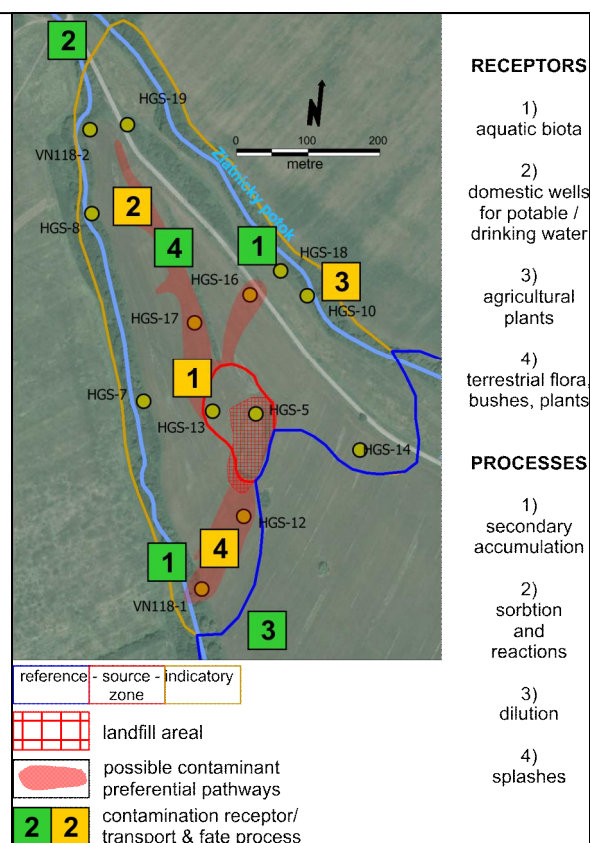


Fig. 6 Conceptual site model in a planar scheme.

REFERENCES

- Drábik, A., Motlíková, H., Fecek, P., 1984: ZVL Skalica ó HPG. Manuscript, final report, archive SGÚD™ Bratislava, ID: 59604, 1-73.
- Fri ovský, B., Gumá ová, J., Fordinál, K., Ťef ík, P., Dananaj, I., Ťvasta, J., Balík, D., 2017: Lokalita: MEZ . 118: Skalica ó skládka Zlatnícka dolina. In: Kordík, J. et al. (Ed.): Monitorovanie environmentálnych zá afí na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. Manuscript, Final report, archive SGÚD™ Bratislava, in press.
- Gillespie, J., Nelson, T., Mayo, A.L., Tingey, D.G., 2012: Why conceptual groundwater flow models matter: a transboundary example from the arid Great Basin, western USA. *Hydrogeology Journal*, 20, 1133-1147.
- Hlavatá, O., Vranovský, P., Motlíková, H., Plch, J., Koza, J., 1990: ZVL Skalica ó HGP skládok Zlatnícka dolina a fiebráky. Manuscript, final report, archive ŤGÚD™ Bratislava, ID: 75275, 1-137.
- Ostrolúcky, P., 1995: Závere ná správa z monitorovacích prác v okolí sanovaných skládok ZVL Skalica a.s., lokalita Skalica ó Zlatnícka dolina a fiebráky. Manuscript, final report, OSTROLÚCKY s.r.o., Bratislava, 1-74.
- Thomsen, N.I., Binning, P.J., McKnight, U.S., Tuxen, N., Bjerg, P.L., Trolborg, M., 2016: A Bayesian Belief Network approach for assessing uncertainty in conceptual site models at contaminated sites. *Journal of Contaminant Hydrology*, in press.

VÝVRY RADIOAKTIVNÍCH MINERÁLNÍCH VOD V LUGIKU (ESKÝ MASÍV): KVANTITATIVNÍ A ASOVÝ RÁMEC AKTIVNÍCH PROCES

Viktor Goliá¹, Lenka Hrušková¹, Jiří Bruthans², Martin Fanta¹ a kolektiv

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Albertov 6, Praha 2
1 Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, wiki@natur.cuni.cz
2 Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky, brut@natur.cuni.cz

ÚVOD

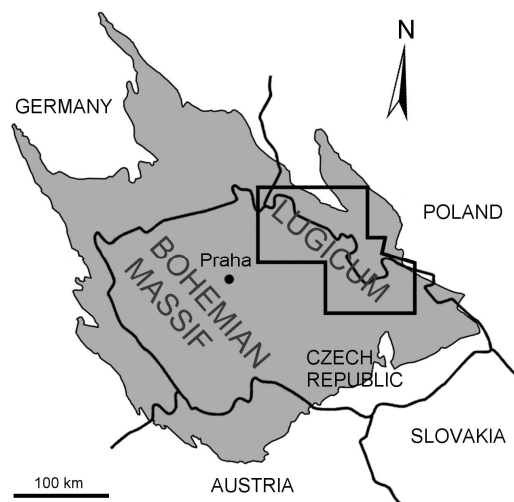
Radonová léčebná terapie má dlouhou historii datující se k prvnímu nevdomému užití radioaktivních vod na ostrov Ischia vyzdvihoovaných jifl otcem balneologie Hippokratem. Cílen se za alo radnem bohatých vod užívat od roku 1906 se vznikem prvních radioaktivních lázní v Jáchymov (Becker, 2004).

Takové vody jsou balneologicky velmi cenné, nebo mají ze v-ech typ minerálních vod nejvyší fyziologický impakt. Fyziologické účinky radioaktivních vod lze shrnout pojmem stimulace, kdy dochází v t le k aktivaci řady biochemických pochodů. V klinické praxi se užíávají pro svoje analgetické a protizánětlivé účinky k lébě nemocí pohybového aparátu, nemocí periferního nervového systému i dalších vážných onemocnění (Deetjen et al., 2005).

METODIKA

Výzkumem radioaktivních minerálních vod definovaných šLáze ským zákonem (164/2001 Sb.) dolní hranicí 1500 Bq/l ²²²Rn se na-ě skupina zajímá od roku 2004. Zaměření jsme se na oblast lugika (téfl oblast sudetská) v severní části krystalinika českého masívu (obr. 1) kde postupně probíhaly v letech 2005-2015 akce vyhledávacího průzkumu na pět perspektivních průzkumných územích (claimech): 1) Orlicko-sněžnické krystalinikum, 2) západní Krkonoše, 3) Lázně Libverda-wierdów-Zdrój, 4) Chrástava-Bogatynia a 5) Tanvaldský granit. Geologie nezná hranice; proto na těchto územích intenzívně spolupracujeme s výzkumnou skupinou prof. Tadeusze A. Przylibskiego z Polytechniky ve Wrocławu.

Jednou z podmínek vzniku radioaktivních vod je vhodná zdrojová hornina. V případě úsek 1-4 tvoří sněžnická, krkonošská a jizerská ortorula; hornina kambroordovického intruzivního stáří okolo 500 Ma (Kröner et al., 2001), variský tanvaldský granit na claimu 5 je typický šuranový granit s poměrem U/Th 1,04 (Černík a Goliáš 2014).



Obr. 1 Oblast lugika v rámci českého masívu

Průzkum vřldy za řiná shromážděním podkladů a přípravou ploch průzkumného území v prostředí GIS kdy jsou pouřity dostupné vrstvy topografie, geologické stavby, letecké gamaspektrometrie, anomálií uranového průzkumu a lineární struktury DPZ. Následuje několik (obvykle 3-4) terénních akcí vyhledávacího radiohydrogeochemického průzkumu kdy je území podrobně mapováno v měřítku 1 : 10000.

V terénu je měřena gama aktivita v-ech vodních projevů (prameny, bafiny, zachycené vodní zdroje aj.). V případě zvýšené gama aktivity je zdroj vzorkován a je pořízen pasportizovaný záznam. Aktivita radonu a další základní fyzikální parametry (pH, Eh, EC) jsou měřeny po návratu průzkumných skupin na terénní základnu. Vybrané zdroje jsou měřeny opakovaně a odebrány vzorky na chemické analýzy. Významné zdroje jsou podchyceny pro účely měření a jejich využití ve veřejnosti.

Na území několika vývřových lokalit byly pro zjištění geologické stavby realizovány i geofyzikální práce a to zejména gama spektrometrie, měřká gama karotáž, emanometrie, kombinované profilování, 2D odporový test, metoda VDV, magnetometrie a měřká refrakční seismika.

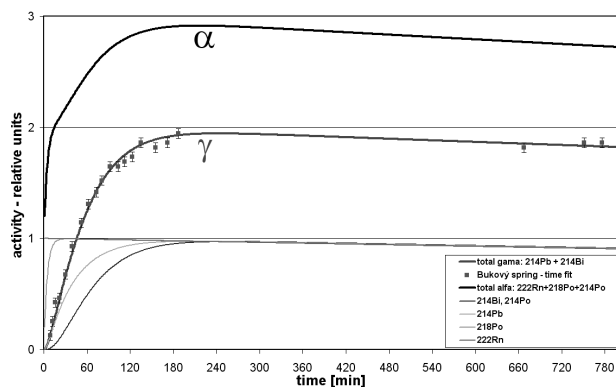
Na modelové lokalitě pramene Sv. Vojty v Horní Malé Úp (Krkonoše) byly provedeny hydrogeologické stopovací zkoušky.

Vzorky odebrané při technických pracích byly analyzovány laboratorní gama a alfa spektrometrií pro zjištění distribuce radionuklidů. Alfa spektrometricky byly ve vybraných vzorcích stanoveny poměry $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dle litie pro datování trvání aktivního procesu v hydrogeologickém kolektoru.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Efektivita vyhledávací metody

Využitá metoda indikativního měření gama aktivity v místě vývěru by vlastně neměla fungovat. Gama aktivitaerstvé protékající vody je blízka nule, nebo krátkodobé gama aktivní produkty radonu (^{214}Pb a ^{214}Bi) obecně nejsou s vodou v rovnováze. To bylo prokázáno i nkolikaměřeními, kdy efektivní stáříerstvé vody bylo stanoveno na 266 minut. Rovnováhu je dosaženo až po zastavení vody vase zhruba 3 hodiny (obr. 2).



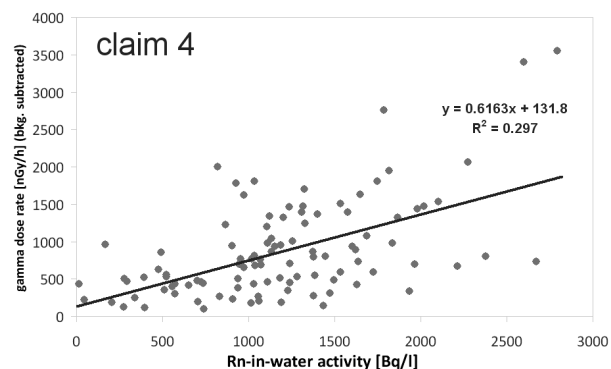
Obr. 2 časový fit naměřených hodnot nárstu gama aktivity Bukového pramene, Janské Lázně, Krkonoše (4,5 kBq/l ^{222}Rn), do vypočtených rozpadových konstant. Efektivní radiometrické stáří vody je 6 minut.

Reálné přírodní podmínky ovšem způsobují, že voda se přece jen alespoň na chvíli zdrží, a proto ve vývěru vznikají bahna, a je vývěr oříven zvláště efektivními porosty a vodními mechy, takže zvýšená gama aktivita je tak či odtud přítomna.

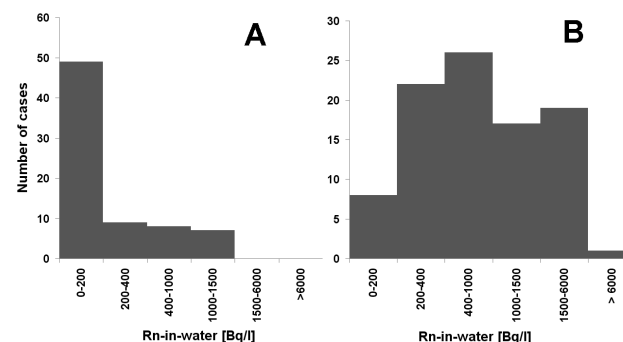
Vztah mezi aktivitou radonu a dávkovým příkonem gama naměřeným ve vývěru je ovšem relativně velice volný (obr. 3). Mimo aktivitu radonu je také funkcí rychlosti protékající vody i protékajícího objemu vody: $D_w = f(A_v, v, V)$

Je tedy na místě ostrážnost zejména v případech, kdy voda rychle odtéká. V tom případě i malé zvýšení gama aktivity může indikovat radioaktivní vodu. Efektivita vyhledávací metody jasně vyplývá z histogramu zjištěných

aktivit pro indikativní metodu v porovnání s metodou šňaha bludů (obr. 4).



Obr. 3 Vztah aktivity radonu ve vodě a dávkového příkonu záření gama ve vývěru pro claim 4.



Obr. 4 Porovnání četností naměřených aktivit ve stejné geologické jednotce pro metodu šňaha bludů (A, podle Adamczyka et al., 2006) a indikativní metodu gama pro claim 3 (B, podle Hruškové, 2013).

Na všech prozkoumaných územích bylo celkem měřeno více než dva tisíce vodních projevů. Analýze obsahu radonu bylo podrobeno přes 560 vzorků. Na celém území pak bylo celkem nalezeno 104 pramenů radioaktivních minerálních vod (tab. 1)

	claim 1	claim 2	claim 3	claim 4	claim 5	celkem
měreno celk.	353	239	508	510	647	2257
m ^{222}Rn	126	88	93	120	136	563
$^{222}\text{Rn}>500$	90	41	52	103	102	388
$^{222}\text{Rn}>1000$	57	22	36	70	51	236
$^{222}\text{Rn}>1500$	20	14	20	30	20	104
$^{222}\text{Rn}>2000$	10	9	10	10	11	50
$^{222}\text{Rn}>5000$	1	0	1	0	0	2

Tab. 1 Statistika měřených pramenů.

Nejaktivnějším vývěrem celého území Jizerska je pramen Michael (6215 Bq/l ^{222}Rn) nalezený u Nového Města pod Smrkem na úpatí Jizerských hor.

Hydrochemické typy vod

Většina nalezených vod je studených (4,5 až 11 °C) a málo mineralizovaných (CM do 200 mg/l)

hydrochemických typ nej ast ji Ca-Na-HCO₃ afi Ca-Mg-SO₄. Obsahy uranu a radia nejsou obvykle zvý-ény nad poza ové hodnoty. Extrémem je Lopuchový pramen (3 kBq/l ²²²Rn) nacházející se ve vý-ce 1023 m.n.m. u Janských Lázní (Krkono-e). Má vodivost pouze 15 S/cm, cofil odpovídá 8,7 mg/l NaCl ekvivalentu; tedy tak ka voda de-ová. To hovo í o relativn krátkých ob zích vody (Goliá-et al., 2013).

Naproti tomu byl v Albrechticích u Frýdlantu objeven klast radioaktivních slaných vod. Nejvy-í mineralizaci má zde pramen Soumar a to CM 1,5 g/l p i aktivit 1,6 kBq/l ²²²Rn. Je to voda hydrochemického typu Na-Ca-Cl. Tato voda je tedy šdvojnásobn minerální a to jak podle radioaktivity, tak i podle obsahu rozpu-t ných solí. Obsažené soli mohou být antropogenního p vodu z blízké hlavní komunikace Liberec-Frýdlant. Podle kvantitativních údaj ó jen ze dvou nejvýznamn j-ích zdroj Soumar a Matka vyte e ro n okolo 10 tun solí, cofil je n kolikanásobn více nefl je pouflito pro solení na uvařovaném infiltra ním úseku ó a zejména vysoké aktivit radia (1,7 Bq/l ²²⁶Ra) typické pro chloridové solanky usuzujeme, fle jsou tyto vody p írodního p vodu (Goliá-et al., 2014).

Krom výv r vod byly jako velká pozoruhodnost objeveny i dv lokality s radioaktivními peloidy jako balneologicky mimo ádn hodnotné komodity, kdy mohou být kombinovány úinky bahenní i radioaktivní koupele. Ve známosti u-ir-í ve ejnosti jifl vstoupila bahenní radioaktivní koupel Samuel u Nového M sta pod Smrkem (obr. 5).



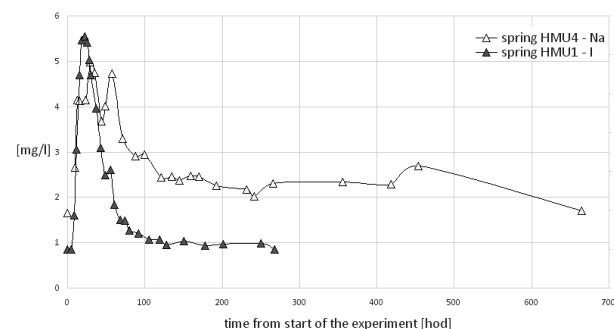
Obr. 5 Bahenní radioaktivní koupel Samuel

Radioaktivita ídkého bahna ra-elinného typu je okolo 2 kBq/l ²²²Rn. Voda je studená (okolo 10 °C) a tak je koupel vhodná jen pro otrlé. Je v-ak mimo ádn p íjemná a vzpruřující. Stanovením mocnosti ra-elinného bahna na celém území byly vypo teny i jeho geologické zásoby na lokalit ve vý-i 8819 m² (Hru-ková, 2013).

Stopovací zkou-ky a kvantitativní model aktivace vod

Podle výsledk geofyzikálních m ení jsou výv ry radioaktivních vod vázány na zlomové struktury. Hlavní tektonické sm ry jsou obvykle málo propustné (zat sn né) a aktivní ob h vody probíhá po strukturách zpe ených i niř-ích ád . Ty jsou ov-em bez výpln a tedy i -patn geofyzikáln ítelné.

Stopovací zkou-ky v krystaliniku jsou p inejmen-ím neobvyklé. P esto jsme je v letech 2013 a 2014 aplikovali na lokalit pramene Sv. Vojta cha za pouflití stopova NaCl a KI. Klí ové bylo nalezení preferen ních cest komunikujících se saturovanou zónou, kde byly stopova e injektovány. Na v-ech potenciáln ovlivn ných výv rech byly odebírány vzorky pro chemická stanovení. Z výsledk byly sestaveny pr nikové k ivky (obr. 6) a programem Qtracer2 vypo teny klí ové údaje jako rychlosti proud ní, objemy kolektoru a dal-í parametry.



Obr. 6 Pr nikové k ivky stopovacích experiment na výv rech HMÚ-1 (stopova KI) a HMÚ-4 (stopova NaCl, Hru-ková, in prepp).

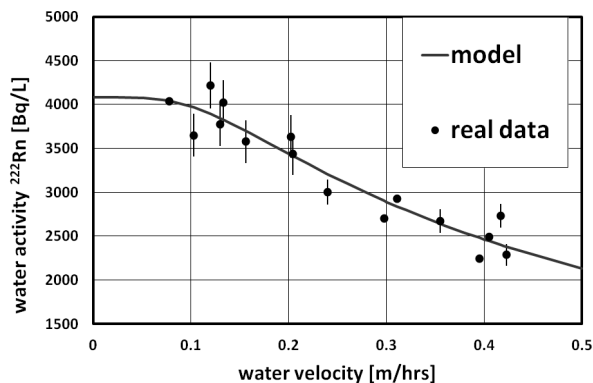
Úsp -n byly odhaleny hlavní sm ry proud ní i st ední rychlosti proud ní které iní 0,44 m/h (HMÚ-1) a 0,41 m/h (HMÚ-4). Objemy kolektor byly vypo teny na 5,8 m³ (HMÚ-1) a 20,7 m³ (HMÚ-4). Tyto hodnoty byly pouflity pro odlad ní kvantitativního modelu aktivace, kdy byly uřflity spole n se sadou dat aktivity a pr toku vody.

K aktivaci dochází kontaktem vody s povrchem struktury, kdy se voda sytí radonem a dostává do rovnováhy s aktivitou mate ského ²²⁶Ra. Teoreticky nejvy-í (saturovanou) aktivitu bude mít voda, která je ve styku nekone n dlouhou dobu. V reálu ale proudí rychlostí v po délce aktiva ní zóny l. Pro nejsledovan j-í objekt HMÚ-1 vychází délka aktiva ní zóny 49 m. Pak m fleme odvodit obecný vztah:

$$A_{v(Rn-222)} = A_{vs(Rn-222)}(1 - e^{-l/v}), \quad (1)$$

kde $A_{v(Rn-222)}$ je aktivita radonu ve vod [Bq/l], $A_{vs(Rn-222)}$ je aktivita saturovaná [Bq/l], je rozpadová konstanta ²²²Rn [h⁻¹], l je délka aktiva ní

zóny [m] a v je rychlost proud ní [m/h]. Souhlas modelu s naměřenými daty ukazuje obr. 7.



Obr. 7 Reálná data pramene HMÚ-1 a fit modelu podle rovnice (1), Hruková, in prepp.

Tato získaná data považujeme za unikátní a značně posunující dosavadní modely vzniku radonem bohatých vod (Wood et al., 2004).

Datování trvání vývřel

Další, aktuálně otevřenou a nejnázornější otázkou je časové trvání existence konkrétních vývřel (některé vypadají podle morfologie odtokového koryta velice mladě!). Během technických prací bylo odebráno množství vzorků z vývřelových kanálů pramenů. Vybrané vzorky bohaté uranem byly datovány metodou ²³⁰Th/²³⁴U, vhodnou pro studium kvartérních dějů (Fanta, 2016).

Stáří tržku z kanálu pramene HMÚ-2 vychází na $2,6 \pm 0,3$ (2) ka a stáří sintrové kupy Bukového pramene vzrůstá z $0,65 \pm 0,3$ ka ve svrchním horizontu až k $1,4 \pm 0,4$ ka v horizontu nejnižším. Stáří byla kalkulovaná pro uzavřený izotopický systém. Na výpočet pro izotopický systém otevřený aktuálně spolupracujeme s matematikou.

ZÁVĚR

Vznik radioaktivních pramenů je jedním z mysteriozních témat geologických věd. Tak jako v případě ostatních typů minerálních vod byly formulovány četné hypotézy jejich vzniku ověřitelné jen částečně a nedokonalé. Přesto se postupně podařilo získat unikátní data a formulovat kvantitativní model jejich vzniku a ten ověřit a doložit konkrétními výsledky měření. Ačkoli jsme povodomě o radioaktivních pramenech značně posunuli, stále si radioaktivní prameny uchovávají mnohá svá tajemství.

Podkování: Práce byla financována podpořená projekty GA R 205/07/0522, MEB 050812, MEB 051016 a GAUK 75621. Ve které díky za pomoc v terénu patří v něm příživněm radioaktivních pramenů!

POUŽITÁ LITERATURA

- Adamczyk, A., Bilecka, A., 2006: Naturalna radiaktywność wód podziemnych w granitach Karkonoskim i w metamorfiku Izerskim. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej. Vol. 116 (47), 51-61.
- Becker, K., 2004: One century of radon therapy. International Journal of Low Radiation, 1(3), 334-357.
- Černík, T., Goliář, V., 2014: Radioaktivita granitoidů krkonoško-jizerského plutonu: Statistické zhodnocení archivních údajů. Zprávy o geologických výzkumech v roce 2013/D - Mineralogie, petrologie a geochemie. 97-100.
- Deetjen, P., Falkenbach, A., Harder, D., Jöckel, H., Kaul, A., Philipsborn, H., 2005: Radon als Heilmittel. Therapeutische Wirksamkeit, biologischer Wirkungsmechanismus und vergleichende Risikobewertung. Verlag Dr. Kovac. Hamburg. 1-111.
- Fanta, M., 2016: Datování vývřel radioaktivních minerálních vod v krkonoško-jizerském krystaliniku metodou ²³⁰Th/²³⁴U. MS. Dipl. práce. UK, Přírodovědecká fakulta, Praha. 1-41.
- Goliář, V., Hruková, L., Przylibski, T.A., Lipanský, T., Černík, T., 2013: Radioactive springs of the Krkonoše Mts and Jizera Mts as geological phenomena, healing sources and tourist attractions. Opera Corcontica, 50/S, 135-142.
- Goliář, V., Hruková, L., Černík, T., Bruthans, J., Nakládal, P., Churáková, Z., Kula, A., 2014: Albrechtický chloridový okrsek. Zprávy o geologických výzkumech v roce 2013/H - Hydrogeologie. 159-164.
- Hruková, L., 2013: Prameny radioaktivních minerálních vod v oblasti Lázní Libverda-wieradów-Zdrój. MS, Dipl. práce. UK, Přírodovědecká fakulta, Praha, 1-68, 30 p. il.
- Kröner, A., Jaeckel, P., Hegner, E., Poletal, M., 2001: Single zircon ages and whole rock Nd isotopic systematics of early Paleozoic granitoid gneisses from the Czech and Polish Sudetes (Jizerské hory, Krkonoše Mountains and Orlice-Sněžník Complex). International Journal of Earth Sciences, 90, 304-324.
- Wood, W.W., Kraemer, T., Shapiro, A., 2004: Radon (²²²Rn) in Ground Water of Fractured Rocks: A Diffusion/Ion Exchange Model. Ground Water, 42/4: 552-567.

POROVNANIE ATMOSFÉRICKEJ DEPOZÍCIE VYBRANÝCH PRVKOV Z OBLASTI KOŠÍC A KROMPÁCH

Jozef Hanculák, Erika Fedorová, Tomislav Haldon, Olga Čestinová, Lenka Findoráková

Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, Košice, hanculak@saske.sk

ÚVOD

Látky, ktoré sa do ovzdušia dostávajú z prírodných aj antropogénnych zdrojov sa po určitom čase vracajú na zemský povrch procesom tzv. sešamoštenia atmosféry, nazývaným atmosférická depozícia (AD). Účelom AD prináša informácie o šírení zneisujúcich látok a ich zdrojoch, ako aj kvalite životného prostredia (Davis a Birch, 2011; Miji et al., 2010; Nicholson et al., 2003). V príspevku je prezentovaná časť výsledkov z monitoringu a analýzy AD zameraná na porovnanie hmotnostných tokov vybraných prvkov (Fe, Al, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Cd, As) v rokoch 2009 a 2016, z dvoch rozdielne zaťažených oblastí - urbánneho a priemyselného prostredia Košíc, s vplyvom emisií z blízkeho hutníckeho priemyslu, mestskej teplárne, z malých priemyselných zdrojov, stavebníctva, komunálnej sféry a dopravy, a vidieckeho prostredia v okolí Krompách s poľnohospodárskou a lesnou krajinou, s jediným významným priemyselným zdrojom emisií zneisujúcich látok, ktorou je výroba meďi, na báze kovového odpadu a odpadov.

CHARAKTERISTIKA OBLASTÍ

V oblasti Košíc prevládajú vetry severných (53,5 %) a južných smerov (31,6 %), zastúpenie bezvetria je 9,5 %. Hlavným priemyselným zdrojom emisií sú zdroje ťeleziarní, ktoré sú vzdialené okolo 10 km južne a juhozápadne od centra mesta, k významnejším zdrojom patrí teplotná elektrárňa lokalizovaná v južnej časti mesta. Ročné emisie tuhých zneisujúcich látok (TZL) z viacerých zdrojov v areáli ťeleziarní sa v rokoch 2009 a 2015 pohybovali v rozmedzí 3000 a 4000 ton. Teplotná elektrárňa v tomto období ročne emitovala 37 - 96 ton TZL. Veterné pomery v oblasti Krompách sú podmienené orografiou údolia, ktoré je relatívne málo veterné, s častými inverznými stavmi. V údolí je vysoký 58 % výskyt bezvetria, inak prevládajú vetry západných a východných smerov, s nízkou priemernou rýchlosťou 1 m.s⁻¹. Hlavným zdrojom emisií v oblasti sú kovohuty, lokalizované na SV okraji Krompách. Celkové emisie TZL s obsahmi kovov sa v r. 2009 a 2015 sú relatívne nízke,

rádovo v jednotkách a niekoľkých ton (cca 3 a 25).

METODIKA

Princíp metodiky spočíva v zachytení vertikálnej zložky mokrej a nedefinovanej časti suchej depozície do otvorených PET nádob tvaru valca umiestnených na stojanoch s mesačnými odbermi. Metodika odberov, spracovania, prípravy a analýzy vzoriek bola podrobne popísaná v práci (Hanculák et al., 2015). Analýzy vodorozpustnej fázy AD boli analyzované priamo po každom odbere, tuhá fáza bola analyzovaná po mikrovlnnej mineralizácii kumulovaných polročných vzoriek z hľadiska vykurovacej sezóny za prevažne letné (máj a september) a zimné obdobie (október a apríl). Analýzy boli prevedené metódou AAS a ICP-MS. V príspevku sú spracované výsledky z obdobia jún 2009 a apríl 2016 z 11 odberných miest v oblasti Košíc lokalizovaných vo vzdialenosti od 3,6 do 16,3 km od stredu plošne rozsiahleho areálu ťeleziarní. V prípade oblasti Krompách to bolo zo 7 odberných miest vo vzdialenosti od 1,2 do 10 km od päty komína kovohúť.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tab. 1 sú uvedené priemerné denné toky celkovej AD sledovaných kovov za celé obdobie z oboch oblastí. Na stanovištiach priamo v meste Košice (1KE - 8KE) sú hodnoty pomerne vyrovnané, s výnimkou odberného miesta 5KE, ktoré je lokalizované v centre mesta a výrazne ovplyvnené kombináciou viacerých faktorov (priamy vplyv cca. 2 km južne vzdialenej teplárne, zvýšená stavebná aktivita v sledovanom období, intenzita dopravy). Výrazne najvyššie hodnoty AD vybraných prvkov boli namerané na stanovištiach lokalizovaných južne od areálu ťeleziarní, v jeho tesnej blízkosti (9KE, 10KE). V prípade prvkov ktorých hlavným zdrojom sú technológie ťeleziarní (Fe, Mn, iasto ne Cr) je ich AD zvýšená a rádovo. V oblasti Krompách, hodnoty depozície prvkov Fe, Al, Mn a Cr sú na jednotlivých

Stanovi-te	Vzdialenos [km]	Fe	Al	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As
1KE	13,4	2769	926	61,1	89,3	16,8	10,6	6,19	0,39	0,97
2KE	10,7	2980	1037	62,1	72,3	18,7	8,5	6,53	0,29	1,12
3KE	16,3	2911	972	59,4	87,6	19,2	8,4	5,48	0,41	0,83
4KE	15,1	3432	1007	63,6	82,6	9,8	9,3	4,80	0,27	1,14
5KE	12,3	5214	1751	96,4	112,5	14,4	17,3	8,62	0,34	1,26
6KE	10,4	2797	870	52,5	66,5	7,6	8,5	4,78	0,22	0,51
7KE	8,6	4528	1101	86,5	98,2	29,7	8,8	7,15	0,30	1,12
8KE	8,5	3210	978	76,6	121,9	19,1	8,2	5,59	0,29	0,66
9KE	3,6	28641	4307	1307,0	230,9	90,4	43,3	42,80	0,79	2,33
10KE	5,5	19358	2881	685,9	220,3	71,9	14,6	20,80	0,63	1,90
11KE	9,0	4416	1229	80,1	106,1	22,5	13,6	4,92	0,22	1,63
1KR	10,0	689	916	27,8	85,9	11,4	23,1	3,05	0,56	0,55
2KR	5,5	687	557	19,6	158,9	24,0	28,7	3,64	0,92	0,86
3KR	4,0	861	707	17,8	200,1	31,8	42,2	5,75	1,29	0,78
4KR	1,2	642	524	20,3	510,4	132,4	149,8	3,69	3,78	1,96
5KR	1,4	378	476	15,2	132,3	12,3	40,3	3,55	1,39	2,25
6KR	2,4	669	637	21,0	275,5	66,1	100,5	4,01	1,99	2,03
7KR	7,0	1295	1307	31,0	173,5	18,0	21,1	4,30	0,48	1,59

Tab. 1 Priemerné denné depozičné toky sledovaných kovov v období jún 2009 až apríl 2016 z oblasti Ko-íc (1KE ó 11KE) a Krompách (1KR - 7KR) [$g \cdot m^{-2} \cdot de^{-1}$] a vzdialenosť od hlavných zdrojov emisií.

odberných miestach relatívne vyrovnané. Výrazná variabilita bola zaznamenaná v prípade prvkov Pb, Cu, Cd a Zn, ktorých predpokladaným hlavným zdrojom sú kovohuty. Ich najvyššie hodnoty boli zaznamenané na stanovištiach 4KR, 6KR a iasto ne 5KR, lokalizovaných vo vzdialenosti 1,2; 2,4 a 1,4 km od päty komína kovohút. Najnižšie hodnoty boli namerané na najvzdialenejšom odbernom mieste IMA, vo vzdialenosti cca. 10 km. Hodnoty depozície Cu, Pb, Zn a Cd s rastúcou vzdialenosťou od kovohút v smere prevládajúcich vetrov rýchlo klesajú. Stanovište 5KR vzdialené len 1,4 km od hlavného zdroja emisií je lokalizované mimo hlavné smery vetrov. Menej výrazný pokles s rastom vzdialenosti bol zaznamenaný v prípade As, ktorého pôvod je okrem súasných emisií pravdepodobne aj v minulosti kontaminovanom pôdnom horizonte. Pri porovnaní AD z oboch oblastí je v mestskom prostredí Ko-íc niečo ko násobne vyššia depozícia flegza a mangánu (ratio 3 až 5). V prípade odberných miest v blízkosti flegziarní aj viac ako o jeden rád s ratiom 24 až 36 pre flegzo a 34 až 65 pre AD mangánu. Taktiež depozícia Cr a Al je v oblasti Ko-íc niečo ko násobne vyššia. V oblasti Krompách, na stanovištiach v blízkosti kovohút (4KR, 6KR) vo vzdialenosti do 3 km boli okrem Cu namerané aj veľmi vysoké hodnoty AD zinku, olova a kadmia, ktoré sú vyššie ako hodnoty zaznamenané v tesnej blízkosti areálu flegziarní (9KE) aj hodnoty týchto ťfkých kovov namerané na vzdialenejších stanovištiach prevyšujú ich depozíciu v mestskom prostredí (1KE -8KE).

ZÁVER

Štúdiom vybraných zlofiiek AD poukázalo na rozdiely v environmentálnej záafii dvoch relatívne málo vzdialených oblastí (cca 30km). Okrem o akávaných rozdielov v prípade medi, boli výrazne vyššie hodnoty AD pre Pb, Zn a Cd namerané v oblasti Krompách, napriek ich rádovo vyšším evidovaným emisiám zo zdrojov flegziarní.

Po akovanie: Práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MTMSR (VEGA) pri riešení projektu . 2/0194/15

POUÍITÁ LITERATÚRA

- Davis, B.S., Birch, G. F., 2011: Spatial Distribution of Bulk Atmospheric Deposition of Heavy Metals in Metropolitan Sydney. Water Air and Soil Pollution, 214, 1476162.
- Han u ák, J., Kurbel, T., Taldon, T., Tstinová, O., Findoráková, L., 2015. Influence of Iron and Steel Industry on Selected Elements of Atmospheric Deposition in the Urban and Suburban Area of Ko-ice (Slovakia). In ynieria Mineralna, 36, 2, 95-102.
- Miji , Z., Stoji , A., Perisi , M., Rajsí , S., Tasi , M., Radenkovi , M., Joksi , J., 2010: Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. Atmospheric Environment, 44, 3, 3630-3637.
- Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, C., Chambers, B.J., 2003: An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. Science of the Total Environment, 311, 205-219.

MODELOVANIE SORP NÝCH VLASTNOSTÍ PÔD SLOVENSKA PRE POTREBY GEOLOGICKÉHO INFORMA NÉHO SYSTÉMU

Roman Hangá¹, Pavel Dlapa², Boris Antal¹, Ivan Zvara³, Du-an Ko ický³, Marián Zlocha⁴

¹Ministerstvo ťivotného prostredia SR, Sekcia geológie a prírodných zdrojov, Nám. . ťúra 1, Bratislava

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra pedológie, Ilkovi ova 6, Bratislava

³ESPRIT spol. s r. o., Pletiariska 2, Banská ťavnica

⁴Ťátny geologický ústav Dionýza ťúra, Mlynská dolina 1, Bratislava

ÚVOD

Sú asné trendy hodnotenia pôdy ako zloťky ťivotného prostredia, ktorá zabezpe uje ekologickú stabilitu prostredia, sa oraz astej-ie zameriavajú na vyhodnotenie jednotlivých environmentálnych funkcií pôd ako sú asti ekosystémových sluffieb prostredia. Kým voda a vzduch sú médiá so v-eobecne definovaným zloťením, pevné zloťky ťivotného prostredia ako pôdy a sedimenty sú heterogénne systémy zloťené z minerálnych a organických sú astí. Tieto systémy majú zvy ajne zna nú pufrovaciu schopnos , takťe degrada né procesy i zne istenie môťu by dlhodobó tmené alebo skryté. Na druhej strane sa v-ak môťu tmené procesy alebo obsiahnuté látky za zmenených vonkaj-ích podmienok krátkodobó mobilizova (Khun et al., 2008, urlík a Jurkovi , 2012). Moťnos ohrozenia podzemných i povrchových vôd je v tomto prípade zjavná, ale nemusí nevyhnutne predstavova náhly havarijný stav.

V rámci SR dodnes neexistuje konzistentný celoplo-ný systém, ktorý by prostredníctvom jednoduchých modelov umoťl oval rýchle vyhodnotenie pôdnych jednotiek, alebo prvkov krajiny vzh adom na schopnos plni ekosystémové sluffby. V snahe o kodifikáciu pôd z poh adu ich neproduk ných funkcií bol od r. 2003 na VÚPOP vypracovávaný systém prepo tov, ktoré vyjadrujú mieru plnenia afískových environmentálnych funkcií po nohospodárskych pôd SR. Ide o schopnos pôdy akumulova vodu, filtrova , imobilizova , alebo transformova cudzorodé látky (Baran íková a Madaras, 2003; Makovníková et al., 2013, Vil ek, 2014). Hodnotené environmentálne funkcie pôdy predstavujú najvýznamnej-ie funkcie, ktoré je moťné priamo zmera , resp. modelovo odvodi ich potenciál. Tieto práce sa v-ak venujú iba po nohospodárskym pôdam a na celonárodnej úrovni tak absentuje nemalá as územia SR. Nové výsledky európskeho mapovania a hodnotenia ekosystémov a ich sluffieb (napr. MAES, 2014) poskytujú prostredníctvom digitálneho atlasu hodnotenie mnohých environmentálnych funkcií v rámci krajín EÚ, hodnotené sú v-ak jednotlivé

typy ekosystémov samostatne, pri om pôdy nie sú inkorporované vo v-etských z nich a sledované boli v-inou pre na-e ú ely nevhodné indikátory.

Príspevok popisuje inovovanú zobrazovaciu metódu, ktorá aplikáciou jednoduchého modelu umoťl uje hodnotenie pôdnych jednotiek vzh adom na schopnos plni ich environmentálne funkcie prostredníctvom vyhodnotenia potenciálnej sorpcie pôdy (PSP) pre celé územie SR cez index PSP.

HODNOTENIE POTENCIÁLNEJ SORPCIE PÔDY

Potenciálna sorpcia pôdy (PSP) pre ú ely tejto -túdie reprezentuje v zjednodu-enej forme fyzikálnu a fyzikálno chemickú schopnos pôdy viaza ióny a molekuly rôznych látok a taktieť tmi reakcie prebiehajúce medzi jednotlivými fázami. V rámci projektu ťGeologický prieskum pravdepodobných environmentálnych zá afí metódami dia kového prieskumu Zeme a modelovanímö (Zvara et al., 2015) bola potenciálna sorpcia pôdy vyhodnotená pre celé územie SR cez ťindex PSPö. Index PSP bol pre modelovanie vlastností pôd vypo ítaný z údajov (z dostupných databáz), k ú ových pre schematické vyjadrenie miery sorp nej kapacity konkrétnej pôdy. Do výpo tu vstúpili údaje o aktívnej pôdnej reakcii pH/H₂O (pH), obsahu humusu (OH), obsahu ílovej frakcie (OI) a hrúbky A horizontu (h_AH). Priestorové vrstvy jednotlivých indikátorov boli získané z dostupných bodových údajov prieskumu pôd realizovaného v rámci úloh Geochemický atlas SR, as Pôdy (urlík a ťéf ík 1999), GEMAS (Slaninka et al., 2011), súbory máp geofaktorov fiP. Po geo-tatistickom a interpola nom spracovaní údaje pokrývajú územie SR v gride 100x100 m.

Výpo et bol realizovaný, na základe návrhu metodiky Antal et al. (2012), cez priradené skóre jednotlivým rozsahom hodnôt OH, OI a pH. Metodika bola in-ťpírovaná výpo tom pod a Makovníková et al. (2007), ktorá pracuje s inými pôdnymi indikátormi. K ú om pre výber indikátorov bola prítomnos predmetných dát v rezortných databázach, ich konzistencia a zásadný

význam pre sorpčné procesy v pôde. Algoritmus tu prostredníctvom skóre hodnôt pH stanovených zvlášť pre OH a OI zohľadňuje aj fyzikálne a chemicky rozdielny vplyv hodnoty pH na funkciu humusu a ťlových minerálov. Skóre týchto velíín je vo výpočte vynásobené hodnotou skóre hrúbky A horizontu, pod ktorou rovnice:

$$PSP = ((OH \cdot pH_{OH}) + (OI \cdot pH_{OI})) \cdot h_{AH}$$

Po prepočte vybraných indikátorov tak archívne databázy dostali novú pridanú hodnotu. Výsledné mapové zobrazenie potenciálnej sorpcie pôdy spracované pre celé územie SR je vhodné pre zakomponovanie do súčasných geoinformačných systémov (Hangá et al., in press).

ZÁVER

Napriek tomu, že výsledky repektujú základné fyzikálno-chemické procesy v pôdach, z výsledkov tiež je zrejmé, že model podlieha značnému zjednodušeniu a existuje celý rad iných funkcií pôdy, ktoré do analýz neboli zahrnuté. Po prepočte vybraných indikátorov však archívne databázy geochemického prieskumu pôd poskytujú možnosti pre úplové hodnotenie ťalých funkcií. Komplexnému hodnoteniu ekosystémových slufieb v prospech spoločnosti je v súčasnosti venovaná veľa pozornosť hlavne v európskom meradle (napr. EEA, 2011, MAES, 2014).

Súčasťou riešenia geologickej úlohy Zvara et al. (2015) bolo okrem modelu potenciálnej sorpcie pôdy realizované modelovanie na konkrétnych 87 lokalitách vybraných environmentálnych záafí v SR. Ku všetkým boli zostavené syntetické modely rizík ohrozenia povrchu a povrchovej vody, pôdy a podzemnej vody. Tento prístup umožnil komplexné posúdenie lokalít z hľadiska potenciálnej citlivosti/odolnosti voči kontaminácii i geodynamickým javom v závislosti od pôdnych, geologických, geomorfologických a klimatických charakteristík. Výsledky modelu rizika kontaminácie pôd v superpozícii so stupňom senzitivity podzemných vôd (model zraniteľnosti podzemných vôd) a faktormi hydrologickej bilancie tvoria základ pre výpočet modelu rizika kontaminácie podzemnej vody. Modely však poukazujú len na potenciál územia, jeho citlivosť resp. odolnosť voči možnému výskytu zneistenia a popisujú cesty, spôsoby správania a šírenia sa možného zneistenia.

Po akovanie: Výsledky boli dosiahnuté v rámci projektu *šGeologický prieskum pravdepodobných environmentálnych záafí metódami dia kového prieskumu Zeme a modelovaním, ktorý bol spolufinancovaný z Kohézneho fondu v rámci OP ťivotné prostredie, Kód ITMS: NFP24140110303.*

POUŤITÁ LITERATURA

- Antal, B., Dlapa, P., Hangá, R., 2012:** Návrh smernice MťP SR na zostavovanie súboru máp geologických faktorov ťivotného prostredia v M 1:50 000, Príloha 4, Základné princípy zostavenia a súčastí pôdno-geochemickej mapy. Manuskript, MťP SR.
- Baraník, G., Madaras, M., 2003:** Pokus o hodnotenie mimoprodukčných funkcií pôd ó transformácia organických polutantov. In Sobocká a Jambor (eds.) Druhé pôdoznalecké dni. Bratislava (VÚPOP ó SPS), 105-110.
- urlík, J., Ťřík, P., 1999:** Geochemický atlas SR. as V Pôdy. MťP SR-VÚPOP Bratislava, 1-99.
- urlík, J., Jurkovi, J., 2012:** Pedogeochémia. PriŤ UK, Bratislava, 1-228.
- EEA, 2011:** An experimental framework for ecosystem capital accounting in Europe. Technical report 13/2011, European Environment Agency, 1-43.
- Hangá, R., Dlapa, P., Antal, B., Zvara, I., Koický, D., Zlocha, M., 2016:** Modelovanie sorpčných vlastností pôd Slovenska pre potreby geologického informačného systému. Mineralia Slovaca, 2/2016 (in press).
- Khun, M., urfla, O., Milička, J., Dlapa, P., 2008:** Environmentálna geochémia. Geo-grafika, Bratislava, 1-278.
- MAES, 2014:** Mapping and Assessment of Ecosystems and their Services. Indicators for ecosystem assessments under Action 5 of the EU Biodiversity Strategy to 2020, 2nd Report-Final, Luxembourg: Publications office of the EU.
- Makovníková, J., Baraník, G., Pálka, B., 2007:** Approach to the assessment of transport risk of inorganic pollutants based on their mobilisation capability of soil. Plant, Soil and Environment, 53, 2007 (8), 365-373.
- Makovníková, J., Pálka, B., Ťrá, M., Pálková, S., 2013:** Filtračná funkcia pôdy ako jeden z komplexných indikátorov agroekosystémových slufieb. In: Klikuovská, Sviček, (eds.) Environmentálne indexy, agroenvironmentálne opatrenia a ekosystémové slufby v krajine, VUPOP Bratislava, 38-44.
- Slaninka, I., Ťřík, P., Pramuka, S., 2011:** Geochemické mapovanie po nohospodárskych pôd a pasienkov Európy ó slov. as. Záverná správa. MťP SR-ŤGÚDŤ Bratislava, 1-150.
- Vilék, J., 2014:** Mapping and evaluation of the environmental functions of agricultural soils in Slovakia. Geographical Journal, 66, 3, 287-304.
- Zvara, I., Pauk, J., Koický, D., Babič, P., Hudec, A., Chovan, J., Ivanič, B., Mareta, M., Ťpilárová, I., Ťvec, P., Turaek, D., Vazan, V., Zigo, T., 2015:** Geologický prieskum pravdepodobných environmentálnych záafí metódami dia kového prieskumu Zeme a modelovaním. Záverná správa. MťP SR-ESPRIT spol. s r. o., Banská Ťavnica, 1-111.

REMEDIAČIA POLYCHLÓROVANÝCH BIFENYLOV (PCB): KOMBINÁCIA BIOTECHNOLÓGIE A NANOTECHNOLÓGIE

Hana Horváthová, Katarína Lászlóvá, Katarína Dercová

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav biotechnológie,
Radlinského 9, Bratislava, hana.horvathova@stuba.sk

ÚVOD

Polychlórované bifenyly (PCB), kedysi vo ve kom používané najmä ako teplotnosné a dielektrické kvapaliny, sa ufl viac ako 30 rokov nevyrábajú, no kontaminácia flivotného prostredia spôsobená ich výrobou, používaním a skladovaním je stále aktuálna. PCB sú tvorené molekulou bifenyly s 1 ó 10 chlóróvými substitúciami a vzh adom na chemickú –truktúru sú to látky hydrofóbné, s tendenciou akumulácie v lipidických –truktúrach. PCB v organizme pôsobia ako endokrinné disruptory a po–kodujú celé orgánové sústavy (Anyasi a Atagana, 2011). PCB sa dajú odstráni rôznymi fyzikálno-chemickými postupmi, av–ak ekonomickej–ou a ekologickej–ou alternatívou sú postupy biologické. Práca sa zameriava na kombináciu aplikácie nano astíc nulmocného fleleza (nZVI) a biologickej degradácie PCB realizovanej bakteriálnym kme om s poľadovanou degrada nou schopnos ou. Mechanizmus pôsobenia nZVI spo íva v reduk nej dechlorácii PCB, kde chlóróvé atómy vystupujú ako finálne akceptory elektrónov (Franková et al., 2010). Dochádza tým k zniflovaniu stup a chlorácie a menej chlóróvané PCB sú tak lep–ie prístupné bakteriálnej degradácii.

METODIKA

Toxicita nZVI a PCB vo i kme u Ochrobactrum anthropi

Do 500 ml Erlenmeyerových baniek sa pridalo 50 ml definovaného minimálneho minerálneho média (MM médium), zásobný roztok glukózy (5 g.l⁻¹), inokulum bakteriálneho kme a *Ochrobactrum anthropi* (0,5 g.l⁻¹) ktorý bol izolovaný zo sedimentu Stráflského kanála z blízkosti bývalého producenta PCB Chemko Stráflské a suspenzia nZVI Nanofer S25 (0; 0,1; 0,3; 0,6; 1 g.l⁻¹). Ako kontrola slúflila banka bez biomasy. Kultivácia prebiehala na rota nej trepa ke pri rýchlosti otá ania 180 ot.min⁻¹ a teplote 28°C. Po 72 hodinách sa vzorka z kaffej banky vhodne nariedila a rozotrela na PCA agar. Po 48 hod kultivácii sa spo ítali vyrastené kolóniotvorné jednotky (CFU).

IC₅₀ PCB vo i kme u *O.anthropi* sa stanovovala spektrofotometrickým meraním bakteriálneho rastu v prítomnosti PCB.

Degradácia PCB biologickým postupom alebo nano asticami fleleza (nZVI)

Do 500 ml Erlenmeyerových baniek sa pridalo 100 ml MM média a zásobný roztok PCB ó komer ná zmes Delor 103 (0,1 g.l⁻¹). Pri biologickej degradácii sa pridala bakteriálny kme *O.anthropi* (1 g.l⁻¹), pri fyzikálno-chemickej eliminácii suspenzia nZVI ó komer ný názov Nanofer S25 (2 g.l⁻¹). Banky sa kultivovali na rota nej trepa ke (180 ot.min⁻¹, 28°C). Po 24, 48 a 96 hod sa nedegradované PCB vyextrahovali do n-hexánu a extrakt sa podrobil analýze na plynovom chromatografe s detektorom elektrónového záchytu (GC ECD). Ako analytická kontrola slúflili banky obsahujúce len MM médium a PCB. Sledovalo sa 7 PCB kongenórov: PCB 8, PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138 a PCB 153. Identifikácia píkov bola spracovaná pod a Mills et al. (2007).

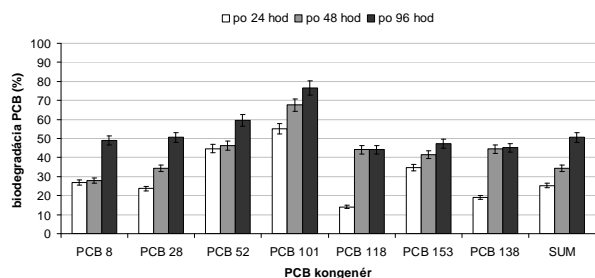
Simultánna aplikácia nZVI a kme a O.anthropi za ú elom elminácie PCB

Do 500 Erlenmeyerových baniek sa pridalo 100 ml MM média, zásobný roztok PCB (0,1 g.l⁻¹), suspenzia nZVI (0,5 g.l⁻¹). Po 72 hod kultivácii na rota nej trepa ke (180 ot.min⁻¹; 28°C) sa do baniek pridala glukóza (1 g.l⁻¹) a biomasa kme a *O.anthropi* (0,5 g.l⁻¹). Banky sa kultivovali al–ích 72 hod za rovnakých podmienok. Po tomto ase sa z baniek zvy–kové množstvo PCB vyextrahovalo do n-hexánu. Ako analytická kontrola slúflili banky obsahujúce len MM médium a PCB, kontrola efektivity prídavku biomasy (experimentálna kontrola) obsahovala MM médium, PCB a nZVI a bola extrahovaná v ase 72 a 144 hod.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

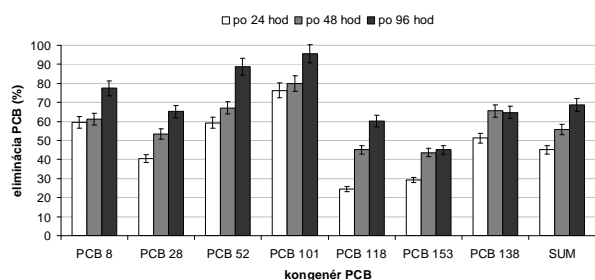
Kultiváciou bakteriálneho kme a *O.anthropi* s rôznymi koncentraciami nZVI (0; 0,1; 0,3; 0,6; 1 g.l⁻¹) bola 50%-ná inhibi ná koncentrácia (IC₅₀) nZVI Nanofer S25 stanovená na 0,69 g.l⁻¹. Ide o koncentráciu nZVI, pri ktorej sa zníflí rastový parameter (CFU.ml⁻¹) o 50 %. Z toho dôvodu sa v experimente so simultánnou aplikáciou

bakteriálneho kme a a nZVI zvolila subinhibi ná koncentrácia nZVI 0,5 g.l⁻¹. Hodnota IC₅₀ PCB pre poufítý kme *O.anthropi* sa v predo-ých prácach stanovila na 9,4 g.l⁻¹. Sledovaním priebehu bakteriálnej degradácie v ase (obr. 1) sa zistilo, fe po 96 hod sa degradovalo 50,6 % sumy sledovaných kongenéro PCB, pri om polovica z tohto množstva sa degradovala po as prvých 24 hodín. Najlep-íe degradovaný bol pentachlórovaný kongenér PCB 101 (76,5 %).



Obr. 1 Kinetika biodegradácie PCB kme om *O. anthropi*. Podmienky: PCB 0,1 g.l⁻¹, inokulum 1 g.l⁻¹, kultivácia na rot. trepa ke (180 ot.min⁻¹, 28°C). Analytická kontrola: MM médium + PCB.

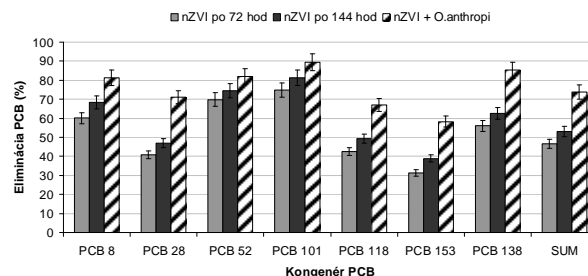
Rovnaký trend bol sledovaný aj pri eliminácii PCB prostredníctvom nZVI Nanofer S25 (obr. 2). Degradovalo sa 68,6 % sumy sledovaných PCB kongenéro, najvä-í úbytok bol zaznamenaný pri kongenéroch PCB 52 (88,9 %) a PCB 101 (95,5 %). K najintenzívnej-jej eliminácii dochádzalo po as prvých 24 hodín, kedy sa odbúrali afl 2/3 sumy sledovaných kongenéro PCB. Predpokladá sa, fe po istej dobe sa astice nZVI pasivujú a tým sa znižuje ich potenciálna toxicita vo i bakteriálnemu kme u.



Obr. 2 Kinetika eliminácie PCB prostredníctvom nano astíc Nanofer S25. Podmienky: PCB 0,1 g.l⁻¹, nZVI 2 g.l⁻¹, kultivácia na rot. trepa ke (180 ot.min⁻¹, 28 °C). Analytická kontrola: MM médium + PCB.

Z toho dôvodu sa pri experimente so sú asnou aplikáciou bakteriálneho kme a a nZVI (obr. 3) kme pridali afl po 72 hodinách, kedy je ufl málo pravdepodobné, fe by dochádzalo k inhibícii kme a nano asticami. Prvých 72 hodín prebiehala eliminácia PCB samotným nZVI, po tomto ase sa do baniek aplikovalo inokulum (0,5 g.l⁻¹) a glukóza (1 g.l⁻¹) ako sekundárny substrát na podporu rastu aplikovaného kme a.

Po 72 hodinách sa samotným nZVI eliminovalo 47 % sumy sledovaných kongenéro, po 144 hod 54 %. Prídavkom kme a *O. anthropi* sa dosiahla 74 % eliminácia, o predstavuje 20 %-ný nárast v porovnaní s elimináciou PCB samotným nZVI po 144 hod, na základe týchto výsledkov sa prídavok kme a hodnotí ako efektívny.



Obr. 3 Simultánna aplikácia nano astíc Nanofer S 25 a bakteriálneho kme a *O. anthropi*. Podmienky: PCB (0,1 g.l⁻¹), nZVI (0,5 g.l⁻¹); po 72 hod prídavok glukózy (1 g.l⁻¹) a inokula *O. anthropi* (0,5 g.l⁻¹). Kultivácia na rot. trepa ke (180 ot.min⁻¹, 28°C). Analytická kontrola: MM médium + PCB, experimentálna kontrola: MM médium + PCB + nZVI (0,5 g.l⁻¹), vyextrahované po 72 a 144 hod.

ZÁVER

Parameter charakterizujúci vplyv nano astíc Nanofer S25 na aplikovaný kme *O. anthropi* ó 50%-ná inhibi ná koncentrácia nZVI bola stanovená na 0,69 g.l⁻¹. Sledovaním kinetiky biodegradácie/eliminácie PCB bakteriálnym kme om a nano asticami sa zistilo, fe v oboch prípadoch dochádza k najintenzívnej-jej degradácii PCB v prvých 24 hodinách. Sú asná sekven ná aplikácia nZVI a bakteriálneho kme a sa ukázala ako ve mi efektívna ó kombinovaným postupom sa degradovalo o 20 % sledovaných kongenéro PCB viac ako pri samotnom nZVI. V-etkými postupmi bol najefektívnej-íe degradovaný/eliminovaný kongenér PCB 101.

Práca vznikla s podporou projektov VEGA (1/0295/15) a APVV (0656-12).

POUÍTÁ LITERATÚRA

- Anyasi, R.O., Atagana, H.I., 2011: Biological remediation of polychlorinated biphenyls (PCB) in the environment by microorganisms and plants. African Journal of Biotechnol., 10, 82, 18916-18938.
- Frankovská, J., Kordík, J., Slaninka, I., Jurkovi, ., Greif, V., Tóttník, P., Dananaj, I., Mikita, S., Dercová, K., Jánová, V., 2010: Atlas sana ných metód environmentálnych zá afl. Třátny geologický ústav Dionýza Třúra, Bratislava, 281-286.
- Mills, S.A., Thal, D.I., Barney, J., 2007: A summary of the 209 PCB congener nomenclature. Chemosphere 68: 1603-1612.

CHEMICKÉ ZLOŤENIE A MINERALÓGIA ERVENÉHO KALU

Slavomír Hredzák¹, Anton Zubrik¹, Michal Lovás¹, Lenka Findoráková¹
Miroslava Václavíková¹, Marek Matik¹, Lubomír Procházka²

¹Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, Ko-ice, hredzak@saske.sk

²GEOtest, a.s. Brno, Mahova 1244/112, Brno, R

ÚVOD

Pod a -tatistických údajov z roku 2014 sa vo svete ro ne vy affí cca 260 mil. ton bauxitu, z ktorého sa vyrobí 107 mil. t oxidu hlinitého a následne cca 53 mil. t hliníka (Brown et al., 2016; Reichl et al., 2016). Táto výroba je sprevádzaná tvorbou ved aj-ích produktov za aflujúcich flivotné prostredie. Ro ná produkcia kalov sa neustále zvy-uje, sú asnosti môfle dosahova 120-190 mil. t.

PRODUKCIA

ervený kal vzniká pri spracovaní bauxitu Bayerovou metódou pri výrobe oxidu hlinitého pod a zjednodu-enej schémy: (,)óAlOOH / ó Al(OH)₃ (+NaOH) NaAlO₂ Al(OH)₃ Al₂O₃. Náro nos spracovania bauxitu stúpa v rade: gibbsit < boehmit < diaspor. Spracovanie gibbsitických bauxitov prebieha pri teplote 140-150 °C, tlaku 0,1-0,3 Mpa, koncentrácii NaOH 8,7-3,5%. Pre boehmitické bauxity je potrebná teplota 220-240 °C, tlak 0,6 Mpa, koncentrácia NaOH 4,9-3,5%. Pri diasporických bauxitoch je potrebná teplota 240-270 °C (Dentoni et al., 2014). Mnoftvo kalu na 1 tonu bauxitu sa udáva v rozsahu od 0,3 t vysokokvalitného bauxitu afl po

2,5 t pri nekvalitnom bauxite (Pyasi, 2014). Na 1 tonu kovového hliníka to je 1,5-4 t (Mishra a Gostu, 2015). Li et al. (2011) uvádzajú 1-2 t erveného kalu na 1 t Al₂O₃, Kumar et al. (2006) 1-1,5 t erveného kalu na 1 t Al₂O₃ a 4 t erveného kalu na 1 t kovového hliníka. Spravidla potom platí, fle 4 tony bauxitu treba pre výrobu 2 ton Al₂O₃, a 2 tony Al₂O₃ potom treba pre výrobu 1 t kovového hliníka, teda pomer bauxit : Al₂O₃ : Al = 4:2:1 (Alcoa, 1999). S rastom výroby hliníka rastie aj mnoftvo erveného kalu. Odhaduje sa, fle celkovo je vo svete deponovaných 2,7 miliardy ton erveného kalu (Power et al., 2011). Treba bra do úvahy, fle 90% výroby Al₂O₃ sa vykonáva Bayerovym postupom, a nie je celá produkcia Al₂O₃ ur ená len pre výrobu kovového hliníka. Hrubý údaj o produkcii kalu moftno získa z rozdielu mnoftva vy aflného bauxitu a vykázaney výroby oxidu hlinitého. Jeho mnoftvo v-ak treba korigova o hmotnos zvy-kov reagenčí v kale. Berúc do úvahy mólove hmotnosti Al₂O₃ a Al, potom minimálne potrebné mnoftvo Al₂O₃ na výrobu 1 t Al je 1,8895 t, v praxi je to 2,00-2,06 t (tab. 1 - spracované pod a údajov Brown et al., 2016 a Reichl et al., 2016).

2010	2011	2012	2013	2014	pomery
2,67 - 2,71	2,75 - 2,76	2,72 - 2,75	2,98 - 3,00	2,42 - 2,44	ton bauxitu na 1 t Al ₂ O ₃
2,03 - 2,04	2,02 - 2,03	2,03 - 2,04	2,05 - 2,06	2,00 - 2,02	ton Al ₂ O ₃ na 1 t Al
5,42- 5,52	5,55 - 5,61	5,54 - 5,61	6,10 - 6,17	4,86 - 4,94	ton bauxitu na 1 t Al
1,586	1,586	1,580	1,506	1,702	ton bauxitu na 1 t kalu*
0,631	0,631	0,633	0,664	0,588	ton kalu z 1 t bauxitu
143 800 000	157 000 000	162 000 000	197 900 000	152 800 000	bauxit óAl ₂ O ₃ é kal v tonách

Tab. 1 Vzájomné pomery bauxitu, oxidu hlinitého a hliníka. Vypo ítané mnoftvo kalu

CHEMICKÉ ZLOŤENIE

Chemické zloftenie erveného kalu závisí predov-etkým od zloftenia pôvodného bauxitu a od detailov aplikácie Bayerovej metódy pri výrobe Al₂O₃. Dostupných je takmer nekone ný po et údajov o jeho zloftení a tiefl porovnávacích -túdií.

asto sa v -túdiách objavujú údaje o priemernom zloftení kalu s odkazmi na rôzne práce, pri om hodnoty sú takmer identické (vi tab. 2, pod a Deelwal et al., 2014). Naproti tomu Gräfe et al. (2011) prezentujú vo svojej práci výsledky chemických analýz 64 vzoriek erveného kalu z

celého sveta. Rozsahy základných zloftiek z tejto práce sú uvedené v tab 3.

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	TiO ₂
30 - 60	10 - 20	3 - 50	2 - 10	2 - 8	0 - 25

Tab. 2 Priemerné zloftenie erveného kalu

Mnohé práce sú v posledných rokoch zamerané aj na preskúmanie obsahu minoritných prvkov v ervenom kale, prípadne na úvahy o ich získavaní, resp. kritické -túdie o význame ich získavania s oh adom na sú asný stav poznania. Moftno tu sumárne uvies nasledovné zistené obsahy v ervenom kale (ppm): Li 50-60, Ga 60-89, V 730-976, Zr 920-1230, Nb 88-112, Sc 54-128, Y 60-150, La 149-363, Ce 170-418, Pr 26, Nd

115, Sm 29, Eu 5, Gd 23, Dy 13, Ho 4, Er 17, Yb 16, Lu 2 (Szépvölgyi, 2009; Liu a Naidu, 2014; Binnemans et al., 2015; Gomes et al., 2016). Obsah prvkov vzácnych zemín v kale sa oproti obsahu v bauxite môže zvýšiť v rozsahu násobkov 1,68 (Y) ó 2,30 (Sm) (Binnemans et al., 2015).

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
¹ 6,8 ó ² 71,9	³ 2,2 ó ⁴ 33,0	⁵ 0,6 ó ⁶ 23,8 ¹³ 56,0*
Na ₂ O	CaO	TiO ₂
⁷ 0,0 ó ⁸ 12,36	⁹ 0,19 ó ¹⁰ 46,0	¹¹ 2,5 ó ¹² 22,6 ¹³ 50,0*

Tab. 3 Rozsahy chemického zlofienia erveného kalu

(upravené pod a Gräfe et al. (2011), ^{1,10,11}ína, ^{2,5,7}Brazília, ^{3,5}Jamajka, ⁴Panenské ostrovy, ⁶Austrália, ^{8,9}Ghana, ¹²Španielsko, ¹³India, *Samal et al. (2013))

MINERÁLNE ZLOFIENIE KALU

Minerálne zlofienie erveného kalu závisí od zlofienia bauxitu, ako aj od technických špecifik Bayerovej metódy v prevádzke. Môžno vymedziť 2 skupiny minerálov pod a ich pôvodu: i) primárne

minerály ó rezídua z bauxitu, ii) sekundárne ó novovzniknuté minerály po as spracovania bauxitu. Prehľad minerálov v kale je v tab. 4, rozsahy obsahov minerálov sú v tab. 5.

Novovytvorené minerály potom v zásade možno rozdeliť do nasledovných skupín (Rai et al., 2012, doplnené): 1) **NAS** (NaAlSi) fázy: napr.: 3(Na₂OAl₂O₃2SiO₂)Na₂X (X= CO₃²⁶, 2OH⁶, SO₄²⁶, 2Cl⁶), sodný alumosilikát Na₆(AlSiO₄)₆·4H₂O, 3Na₂O·Al₂O₃·3SiO₂·XH₂O, hydroxyókanakrinit Na₈Al₆Si₆O₂₄(OH,CO₃)₂·2H₂O; 2) **CAóCAH** (CaAlóCaAlH) fázy: napr. kalcium aluminát CaO·Al₂O₃, kalcium aluminát hydrát (xCaO.yAl₂O₃.zH₂O); 3) **CASóCFS** (CaAlSió CaFeSi) fázy: napr.: mayenit Ca₁₂Al₁₄O₃₃, chantalit CaO·Al₂O₃·SiO₂·2H₂O3CaO(Fe₂O₃)_x(Al₂O₃)_{1-x}kSiO_{2(662k)}·H₂O, hydrogrosulár (granát) - katoit Ca₃Al₂(SiO₄)_n(OH)_{12-4n} alebo Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₈; 4) **NTóCT** (NaTióCaTi) fázy: napr.: Na₂TiO₃, Na₂Ti₆O₁₃, Na₂Ti₃O₇·3H₂O, kassit CaTi₂O₄(OH)₂, perovskit CaTiO₃.

prvok	minerál	vzorec	prvok	minerál	vzorec
Ti	anatas	TiO ₂	Si Al Na (Ca) (Fe)	kreme	óSiO ₂
	rutil	TiO ₂		tridymit	SiO ₂
	perovskit	CaTiO ₃		crystalit	SiO ₂
	ilmenit	FeO·TiO ₂		sillimanit	Al ₂ SiO ₅
	Na-titanáty	Na ₂ TiO ₃ , Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ Na ₂ Ti ₃ O ₇ ·3H ₂ O		kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	Ca-titanáty kassit	Ca(Mg,Fe)TiO ₄ CaTi ₂ O ₄ (OH) ₂		halloyzit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	narsarsukit	Na ₂ TiSi ₄ O ₁₁		kankrinit	Na ₆ Ca ₂ [(CO ₃) ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄]·2H ₂ O
Al	gibbsit	óAl(OH) ₃	CO ₃	sodalite	Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(Cl,OH) ₂ Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)Cl ₂
	boehmit	óAlOOH		chamozit	Fe ²⁺ ₃ Mg _{1,5} AlFe ³⁺ _{0,5} Si ₃ AlO ₁₂ (OH) ₆
	diaspor	óAlOOH		siderit	FeCO ₃
	nordstrandit	Al(OH) ₃		kalcit	CaCO ₃
	bayerit	óAl(OH) ₃		magnezit	MgCO ₃
Fe	hematit	-Fe ₂ O ₃	REE	dawsonit	NaAl(OH) ₂ CO ₃
	goethit	óFeOOH		monazit	(Ce, La, Pr, Nd, Th, Y)PO ₄
	magnetit	Fe ₃ O ₄		xenotim	YPO ₄
	ilmenit	FeO·TiO ₂	synchysite-(Ce)	CaCe(CO ₃) ₂ F	
	ferryhydrit	Fe ₂ O ₃ ·0.5H ₂ O	iné		óNaOH, -NaAlO ₂
	maghemit	óFe ₂ O ₃		mayenit	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃

Tab. 4. Minerály v ervenom kale ó súhrn primárnych aj sekundárnych (upravené a doplnené pod a Samal et al., 2013; Smiljanić, 2013; Liu a Naidu, 2014)

minerál	chemický vzorec	obsah v %	minerál	chemický vzorec	obsah v %
hematit	óFe ₂ O ₃	7,0-29	kreme	óSiO ₂	1,2-4,9
goethit	óFeOOH	7,3-24,3	rutil	TiO ₂	1,1-5,4
magnetit	Fe ₃ O ₄ alebo FeO·Fe ₂ O ₃	0-8	anatas	TiO ₂	0,3-5
diaspor	óAlOOH	0,5-0,6	sodalit	Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(Cl, OH) ₂	2,7-24
boehmit	óAlOOH	1,0-9,6	kankrinit	Na ₆ Ca ₂ [(CO ₃) ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄]·2H ₂ O	0-51
gibbsit / hydrargyllit	óAl(OH) ₃	1,0-5	kalcit	CaCO ₃	1-11,2
			perovskit	FeTiO ₃	0-11,5

Tab. 5 Rozsah obsahov minerálov v ervenom kale (upravené pod a Gräfe et al., 2011 in Binnemans et al., 2015)

ZRNITOS A ALÍE VLASTNOSTI

as kalu dosahuje zrnitos piesku, t.j. 0,06361(2) mm, ba aj viac. Treba v-ak bra do úvahy nakladanie s kalom, pri om vznikajú aglomeráty rôznej ve kosti. Priemerná ve kos zrna kalu je men-ia ako 10 mikrónov (Patel a Pal, 2015), niekedy okolo 2 mikrónov (osobná informácia), no nezriedka aj menej (0,5 mikrón, resp. 500 nm), o potvrdzujú -túdie aplikovaním elektrónovej mikroskopie (SEM/TEM). Napríklad v prípade ma arského erveného kalu boli stanovené rozmery primárnych astíc pomocou TEM v rozsahu 130-150 nm (Szépvölgyi, 2009), o dáva úplne nový poh ad na možnosti spracovania takto extrémne jemnozrnej suroviny.

Z al-ích vlastností e-te treba spomenú hodnotu pH 9,7-12,8; elektrická vodivos 1,4-28,4 mS.cm⁶¹; potenciál nulového náboja pri pH 5,1-8,25; objemová hmotnos 1,6-3,5 g.cm⁶³, merný povrch 15-58 m².g⁶¹ (Gräfe et al., 2011).

produkt	pouffvanie	aplikácia	komentár
stabilizované podlofia	do 50 %	cesty, morské / rie ne brehy, poschodia domov, flezni né zvr-ky	realizovate né, testované: Jamajka, Nemecko, India
sklo, keramika	15 ó 25 %	dekora né dlafdice, obklada ky pre domácností a budovy	realizovate né, malý trh
ahké kamenivo	10 ó 45 %	výstavba budov, bezpe nostné bariéry	realizovate né, testované v Nemecku
normálny portlandský cement	5 %	behné aplikácie pre cement	realizovate né, testované v Nemecku
geopolymer	testované	oh ovzdorný betón, stavebný materiál	výskum a vývoj, napr. TU Freiberg
meliora ný materiál pre pôdy	10 ó 20 %	úprava suchých pôd na úrodné	realizovate né
získavanie kovov	nie sú údaje	získavanie fleza, titánu, hliníka, sodíka	realizovate né
úprava odpadových vôd	nie sú údaje	neutralizácia kyslých síranových a kyslých banských odpadov	intenzívne publika né aktivity

Tab. 6 Aplikácie erveného kalu (upravené pod a Vassiliadou, 2014)

DISKUSIA A ZÁVER

Na základe tohto preh adu možno kon-tatova , fle vyufftie erveného kalu je pretrvávajúcim problémom hlavne kvôli jeho komplikovanému a meniacemu sa zlofeniu oh adom chemického a minerálneho zlofenia, ako aj zrnitosti. Intenzívny výskum prebieha jednak s oh adom na okamffitú potrebu praxe za prevádzky s viac alebo menej úspe-nou aplikáciou v týchto navzájom prepojených oblastiach:

- odvodnenie a filtrácia kalu pre jeho tzv. suché ulofenie,
- získavanie a recyklácia alkálií a oxidu hlinitého,
- neutralizácia kalu.

alej je výskum zameraný na získavanie, resp. odde ovanie majoritných alebo minoritných zlofiek (v Európe vyvolaný deficitom tzv. kritických surovín) z kalu:

APLIKÁCIE

Aplikácie erveného kalu sa naj astej-ie rozde ujú pod a i) odvetvia, kde sú vyuffvané, ii) spôsobu spracovania, bez oh adu na al-ie vyufftie. Pod a odvetví by mohlo by rozdelenie nasledovné (Klauber et al., 2011):

- stavebníctvo a chemický priemysel: infinierske stavby a výstavba budov, katalyzátory a adsorbenty, keramika, plasty, povlaky a pigmenty.
- environmentálne a po nohospodárske aplikácie: úprava odpadových vôd, úprava spalín, aplikácie v po nohospodárstve.
- aplikácie v hutníctve: získavanie hlavných kovov, troskotvorné prímеси pri výrobe ocele, získavanie sprievodných kovov.

Vassiliadou (2014) udáva nasledovný stav oh adom vyufftia erveného kalu (tab 6.)

- experimenty odseparovania fleza,
- experimenty získavania titánu,
- experimenty získavania prvkov vzácnych zemín (Sc, Y a lantanoidov), Ga, Ge, V a iných prvkov vyskytujúcich sa v danom kale.

Testujú sa teda tepelno-reduk né procesy, resp. magnetiza né praflenie, KruppóRennov proces (hrudkovanie) a mikrovlnná úprava za ú elom redukcie hematitu na magnetit, resp. afl na kovové flezo (flezná huba), spojené s magnetickým rozdruflovaním a následným spracovaním nemagnetického produktu, resp. trosky. Za ú elom získavania minoritným prvkov sa ve ká pozornos venuje aplikácii lúhovania rôznymi anorganickými kyselinami a ich kombináciami, elektrolyze, sorp ným technológiám, iónovej výmene (ffivice), ako aj separácii v iónových kvapalinách, resp. kyselinách s organickými re azcami (imidazol, D2EHPA). Po technickej stránke sú mnohé postupy úspe-né, dosiahli sa zaujímavé výsledky oh adom

kovnatosti koncentrátov, tak aj výafností úfítkových zlofíiek. Av-ak uvedenie do praxe asto naráfa na ekonomické bariéry oh adom investí ných a prevádzkových nákladov. Preto sa neustále h adajú mofnosti uplatnenia lacnej-ích postupov spracovania.

Po akovanie: Táto publikácia bola vytvorená realizáciou projektu š Centrum excelentného výskumu získavania a spracovania zemských zdrojovö ITMS: 26220120038, na základe podpory opera ného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Predlofený príspevok vznikol v rámci rie-enia grantového projektu 2/0158/15.

POUÍITÁ LITERATÚRA

- ALCOA, Inc., 1999:** Information courtesy of Reynolds Aluminum, ALCOA Aluminum and the Aluminum Institute, www.alcoa.com/global/en/about_alcoa/lca.asp
- Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Pontikes, Y., 2015:** Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review. *Journal of Cleaner Production* 99, 17-38.
- Brown, T.J., Wrighton, C.E., Idoine, N.E., Raycraft, E.R., Shaw, R.A., Deady, E.A., Ripplingale, J., Bide, T., 2016:** World Mineral Production 2010614, Keyworth, Nottingham: British Geological Survey, NERC, February 2016, 1-92.
- Deelwal, K., Dharavath, K., Kulshreshtha, M., 2014:** Evaluation of Characteristic Properties of Red Mud for Possible Use as a Geotechnical Material in Civil Construction. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, 7, 1053-1059.
- Dentoni, V., Grosso, B., Massacci, G., 2014:** Environmental Sustainability of the Alumina Industry in Western Europe. *Sustainability*, 6, 9477-9493.
- Gomes, H.I., Mayes, W.M., Rogerson, M., Stewart, D.I., Burke, I.T., 2016:** Alkaline residues and the environment: a review of impacts, management practices and opportunities. *Journal of Cleaner Production*, 112, 3571-3582.
- Gräfe, M., Power, G., Klauber, C., 2011:** Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. *Hydrometallurgy*, 108, 60-79.
- Klauber, C., Gräfe, M., Power, G., 2011:** Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. *Hydrometallurgy*, 108, 11-32.
- Kumar, S., Kumar, R., Bandopadhyay, A., 2006:** Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 48, 301-314
- Kumar, R., Srivastava, J.P., Premchand, 1998:** Utilization of iron values of red mud for metallurgical applications. *Environmental and Waste Management*, 108-119.
- Li, Y.R., Wang, J., Wang, X.J., Wang, B.Q., Luan, Z.K., 2011:** Feasibility study of iron mineral separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation. *Physica C*, 471, 91-96.
- Liu, Y.J., Naidu, R., 2014:** Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. *Waste Management*, 34, 2662-2673.
- Mishra, B., Gostu, S., 2015:** Opportunities for High Volume Commercial Products Conversion from Bauxite Residue. In: *Bauxite Residue Valorisation and Best Practice Conference*, Leuven, Belgium, 5-7 October 2015, 137-146.
- Patel, S., Pal, B.K., 2015:** Current Status of an Industrial Waste: Red Mud an Overview. *IJLTEMAS ó International Journal of Latest Technology in Engineering, Management & Applied Science*, Vol. IV, Issue VIII, 1-16.
- Power, G., Gräfe, M., Klauber, C., 2011:** Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy*, 108, 33-45.
- Pyasi, A., 2014:** Value Added Metal Extraction from Red Mud. Thesis, National Institute of Technology, Rourkela, India, 2014, 60 p.
- Rai, S., Wasewar K.L., Mukhopadhyay, J., Yoo, C.K., Uslu H., 2012:** Neutralization and utilization of red mud for its better waste management. *Arch. Environ. Sci.* 6, 13-33.
- Reichl, C., Schatz, M., Zsak, G., 2016:** World - Mining - Data, Vol. 31, Minerals Production. Federal Ministry of Science, Research and Economy, Vienna 2016, 1-255.
- Samal, S., Ray, A.K., Bandopadhyay, A., 2013:** Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India - A review. *International Journal of Mineral Processing*, 118, 43-55.
- Smiljani, S.N., 2013:** Study of treatment, physico-chemical properties of red mud and sorption parameters on removal efficiency of nickel ions from aqueous solutions. Doktorska disertacija, Tehnolo-ko-Metalur-ki fakultet Univerzitet u Beogradu, Beograd 2013, 1-198.
- Szépölgvi, J., 2009:** Properties, Disposal and Utilization of Red Mud. In: *SCIRO DMR-3608*, May 2009.
- Vangelatos, I., Angelopoulos, G.N., Boufounos, D., 2009:** Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 473-478.
- Vassiliadou, V., 2014:** Aluminium S.A. - Bauxite ó Alumina ó Aluminium. In: *Presentation in Raw Materials University Day - Athens, Greece, 19 June, 2014.* (European Commission: Growth - Raw materials, metals, minerals and forest-based industries, EIP on Raw Materials).

BIOMIMETIZÁCIA POVRCHU ZEOLITU PRE MULTIFUNKČNÚ ADSORPCIU POLUTANTOV

Eva Chmielewská, Mária Nováková, Róbert Sokolík

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovi ova 6, Mlynská dolina B2, 842 15, Bratislava

ÚVOD

Tak ako povrch rastlinných a živočíšnych buniek pokrýva pre živé organizmy fyziologicky významná membrána, tak sa dnes v rámci novej vednej disciplíny biomimetiky (bioniky) hľadajú možnosti resp. z prírody sa imitujú nové návrhy analogických povrchov pri výrobe pokročilých adsorpčných materiálov. Takto funkcionalizované povrchy nanosené zväčša na anorganické matrice (jadro) sú budované prevažne z biopolymérnych látok tak, aby svojim zložením napodobnili funkcie membrán živých buniek, ako napr., samočištie (efekt lotosového kvetu), superhydrofóbnosť, reologické, senzorické (klastre otvorov na membráne vyrovnávajú koncentračný stres), anizotropné a rezistentné voči tepelnému a mechanickému vplyvu. Ako unikátny príklad možno uviesť plastrón hmyzu, ktorý obsahuje chitínové fibrily o hustote až $10^7/\text{cm}^2$, čím sa môžu pohybovať aj po hladine vody (Altshuler, 1999; Favret, 2009; Lehn, 1995).

Komplexné hierarchické štruktúry povrchov generované v prostredí vôd a pri fyziologických podmienkach bioty možno tiež pozorovať na početných minerálnych ložiskách (silika, vápence, oxidy železa a i.). Doposiaľ sa identifikovalo asi 60 takýchto biominerálov na Zemi, ktoré vznikli biosyntézou. Príkladom sú ložiská magnetitu, ktoré vznikali pravdepodobne metabolickou aktivitou magnetotaktických baktérií už od predkambría, pričom samoorganizáciu nanokryštálov železa riadili magnetosenzormi. Biomineralizácia teda formovala nanoastice magnetozómov t.j. reaktívne kryštáliky magnetitu Fe_3O_4 alebo greigitu Fe_3S_4 depónovaných v membránových vezikulách magnetotaktických baktérií (Mann, 1996; Behrens, 2007; Jabbari, 2014).

Keďže oxidohydroxid Fe(III) (ferrihydrit) a jeho nanoastice v prírodnej forme nie sú vhodnými filtračnými materiálmi, aplikujú sa v disperzantoch alebo ako nanosené na nosičoch príp. sa peletizujú. V našom výskume sme študovali predovšetkým biomimetickú syntézu nanodisperzných Fe oxidov s mediatnou funkciou prírodného zeolitu tak, aby sme oba použité prírodné zdroje zhodnotili vo vyššej miere. Zameranie výskumu je zároveň v

súlade s aktuálnym programom Únie do roku 2020 (EAP 2012/0337, COD) o podpore udržateľného a efektívneho využívaní prírodných zdrojov (Zhou, 2010; Yang, 2013; Chmielewská, 2016).

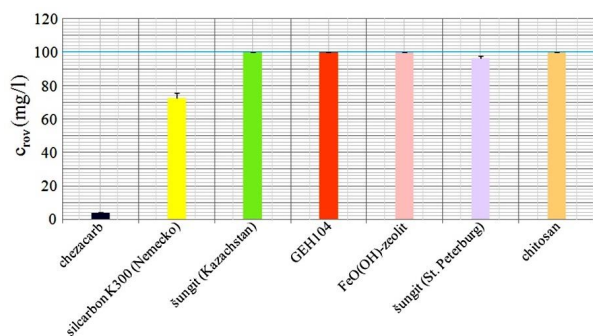
MATERIÁL A METÓDY

Zásobný roztok antimónu sa pripravil v deionizovanej vode pri použití $\text{KSb}(\text{OH})_6$, pričom hodnota pH roztoku sa upravila na 2,6 pomocou koncentrovanej kyseliny octovej. Stanovenie rovnovážnej koncentrácie antimónu vo vzorkách sa uskutočnilo pomocou AAS na prístroji ZEEnit 700 v kooperácii s a.s. Zeocem, Bystré. Pre účinné odstránenie rôznych foriem antimónu bol povrch zeolitu upravený pomocou sóľ-gélovej metódy. Účinnosť adsorpcie takto modifikovaného $\text{FeO}(\text{OH})$ -zeolitu k antimónu nanu sa porovnávala so slovenským Mn-Klinopurom (aktivovaným s polyoxidmi mangánu) a podobným manganovým produktom ako m-krezol, pre porovnanie ktorého sa zvolilo široké spektrum prírodných uhlíkatých materiálov (obr. 1). Zásobný roztok m-krezolu (99 %; Sigma Aldrich) bol pripravený zo 100 ml m-krezolu v 1 l odmernej banke doplnený deionizovanou vodou. Adsorpčné experimenty sa vykonali v 50 ml centrifugných vialkách zmiešaním 0,3 g adsorbenta a 30 ml vodného roztoku. Vzorky boli miešané rýchlosťou 180 $\text{ot}\cdot\text{min}^{-1}$ v multirotátore (Multi RS-60). Krezol sa stanovil pomocou UV-VIS spektrometra Thermo Scientific Evolution Array v UV oblasti pri 271 nm.

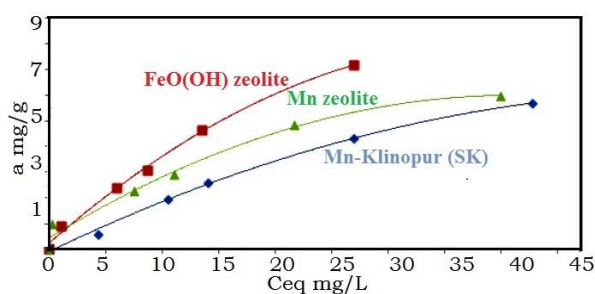
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na Slovensku sa kontaminácia vôd antimónom spolu s arzénom sledovala v rámci VÚVH projektov, kde sa koncentrácie týchto polutantov v niektorých desiatkach mikrogramov na liter skúmali odstránením so síranom železitým (Prefloc, pri $\text{pH} = 4-5$), manganistanom draselným s chlórdom mangánatým, aby sa vytvorila účinná suspenzia MnO_x a adsorpciou na vodárenských pieskoch preparovaných vyššími oxidmi mangánu. Jednalo sa o lokality SKV Dúbrava, UV Bukovec, Pohronský Bukovec, Jasenie, Medzibrod, Santovka a prameň Brauner (Zlatá Idka). Účinnosť odstránenia sa pohybovala od 60 do 95%. Rozpustené Fe a Mn z vôd sa

spravidla odstra ujú na rôznych filtra ných materiáloch, na ktorých dochádza k tvorbe povlakov z príslu ných oxidov. V sú asnosti sa vo svete okrem konven ného filtra ného piesku vyuffivajú aj iné materiály s takto vytvorenou oxida nou vrstvou, ako sú Greensand, Birm, MTM, Culsorb M, Everzit Mn a iné. Slovenský producent Zeocem Bystré pripravuje napr. komer ný produkt s názvom Mn-Klinopur (obr. 2).



Obr. 1 Odstra ovanie m-krezolu z vôd na rôznych materiáloch



Obr. 2 Závislos adsorp nej kapacity od rovnováfnej koncentrácie antimónu v roztokoch na 3 rôznych produktoch (adsorp né izotermy)

Adsorbenty na báze oxidov kovov sú ekonomicky nenáro né adsorp né materiály, ktoré polutanty vôd odstra ujú zvä a na komplexa nom princípe. Ak sa ve kos astíc oxidov kovov znífi pod 20 nm, ich adsorp ná kapacita sa zvý-i 100 afl 100ónásobne, pretofe za ína pôsobí tzv. nanoefekt. Mofno ich tiefl kombinova s inými nosi mi alebo komprimova do pórovitých peliet resp. obohati o ír-ie spektrum funk ných skupín a z roztokov odde ova magneticky. Aby sa sú asne vylú ilo akéko vek zdravotné riziko z rozptylu nanomateriálov v flivotnom prostredí, zakotvenie nanomateriálov na nosi je nevyhnutné.

Oxidy mangánu, fleza, titánu, aktivovaná alumína, prírodné a syntetické zeolity a ílové minerály sú v-eobecne považované za vhodné adsorbenty pre ír-ie spektrum environmentálnych polutantov vrátane toxických kovov. Mimoriadne ú innými, av-ak extrémne drahými komer nými produktami dostupnými na trhu v posledných rokoch sú napr. Nanofer (Rajhrad, CR), Bayoxide (DE) a granulovaný oxohydroxid fleza GEH,

ktorý sa vyrába pre -pecifické odstra ovanie antimónu, arzenu, fosfátov a pod. Okrem stabilných oxida ných stavov fleza sa v silne oxida nom prostredí môffe vyskytova flezo aj v menej stabilnom stupni +6 ako flezan, ktorý je relatívne ahko syntetizovate ný vyuffitím anódovej oxidácie fleza. Nano astice fleza a oxidov fleza v kombinácii s kyslíkom a peroxidom vodíka a flezany sú schopné oxidova aj ve mi odolné zlú eniny (napr. drogy ako amfetamín, metamfetamín, kokaín ai.). V rámci ná-ho výskumu sme biomimetickou sól-gélovou modifikáciou tuzemského zeolitu klinoptilolitu pripravili FeO(OH)-zeolit, ktorý vykazuje lep-iu ú innos odstránenia antimónu z vôd ako skú-ané produkty Mn-Klinopur a analogický Mn-zeolit (obr. 2). Vy-ia adsorbovate nos aniónových polutantov Sb na povrch modifikovaný koloidnými oxohydroxidmi Fe(III) je tu pravdepodobne podmienená prítomnos ou rôznych jemne dispergovaných Fe(III) hydrogélov. Ma arský Mn-zeolit mal pravdepodobne vytvorenú vhodnej-ie aktívnu vrstvu polyoxidov mangánu, pretofe prejavil kvalitatívne lep-ie výsledky. Z vizuálneho porovnania s ná-im Mn-Klinopurom bol podstatne tmav-í. Samotný FeO(OH) a obzvlá- GEH vykazovali v-ak ku antimónu vy-iu adsorp nú kapacitu. Zaujímalo nás, i takýto produkt bude okrem kovov aktívny aj pri odstra ovaní organického zne istenia t.j. m-krezolu (obr. 1). Ako vidie z obr. 1 pre zvolený modelový polutant boli najú innej-ie najmä uhlíkaté adsorbenty ako Chezacarb (odpadové sadze, Litvínov), aktívne uhlie Silcarbon a prírodný -ungit z Ruska. FeO(OH)-zeolit prejavil ve mi nízku schopnos odstránenia m-krezolu. Pri odfarbovaní vôd azofarбивom AR (obsahujúce afl 3 benzénové jadrá s iónizovanými sulfo-skupinami) preukázali najvy-iu ú innos Nanofer a GEH.

ZÁVER

V práci sa sledovali mofnosti ír-iego vyuffitia domáceho zdroja zeolitu po jeho povrchovej úprave alkalickými roztokmi flezitych solí. Syntetizovaný FeO(OH) zeolit preukázal vy-iu adsorp nú schopnos k antimónu nefl komer ne dostupné produkty Mn-Klinopur a ma arský Mn-zeolit, av-ak niif-iu nefl nemecký prípravok GEH.

POUÍITÁ LITERATURA

Altshuller, G., 1999: The innovation algorithm, TRIZ, systematic innovation and technical creativity. Technical Innovation Center Inc., Worcester, Massachusetts, USA.

- Behrens, P., Bauerlein, E. (Eds.), 2007:** Handbook of Biomineralization, Biomimetic and Bioinspired Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1-415
- Favret, E.A., Fuentes, N.O. (Eds.), 2009:** Functional Properties of Bio-Inspired Surfaces, Characterization and Technological Applications, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 1-416.
- Chmielewská, E., 2016:** Biomimetika ó synergia fyziologických procesov z prírody a súasného biomolekulárneho inžinierstva pri vývoji proenvironmentálnych adsorbentov. Chemické Listy, 110, 563-568.
- Jabbari, E. (Ed.), 2014:** Handbook of Biomimetics and Bioinspiration. 1. Bioinspired Materials (World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 9), World Scientific Publishing Co. Pte Ltd. Singapore, 1-417.
- Mann, S. (Ed.), 1996:** Biomimetic Materials Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. Bath (UK), 1-383.
- Lehn, J.M., 1995:** Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives WCH New York.
- Yang, X., Song, J., Xu, W., Liu, X., Lu, Y., Wang, Y., 2013:** Anisotropic sliding of multiple-level biomimetic rice-leaf surfaces on aluminium substrates. Micro & Nano Letters 8, 11, 801-804.
- Yong Zhou (Ed.), 2010:** Bio-Inspired Nanomaterials and Nanotechnology. Nova Biomedical Books. Nova Science Publ., Inc. New York, 1-301.

MINERALOGICKÉ A CHEMICKÉ ZLOFIENIE KONCENTRÁTOV A ODPADU Z FLOTA NEJ ÚPRAVNE Au, Ag-SULFIDICKÉHO LOFIISKA BANSKÁ HODRUTM

Martin Chovan¹, Ivan Jágorský², Vivien Delaney³, Peter fiit an²,
Alexander Kuba⁴, Peter Ba ík¹, Danka Troppová⁵, Tomá-Miku⁵

^{1,4}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovi ova 6, Mlynská dolina, Bratislava

¹Katedra mineralógie a petrológie, ⁴Katedra lofiskovej geológie, chovan@fns.uniba.sk

²Slovenská banská spol s r.o., Hodru-a - Hámre

³SGS Canada Inc., P.O. Box 4300, 185 Concession Street, Lakefield, Ontario, Canada

⁵Ústav vied o Zemi, SAV, umbierska 1, Banská Bystrica

ÚVOD

Zdrojom Au (Ag,Pb,Cu) rúd je epitermálna drahokovovo-sulfidická mineralizácia, ktorá vystupuje v subhorizontálnom filnom systéme, ulofenom v andezitoch (Kod ra et al., 2005). fiily sú preniknuté mlad-ími sillmi kremennodioritových porfýrov a posúvané sú strmými mlad-ími kreme ovo-polymetalickými filami, ktoré boli v minulosti zdrojom Ag a Pb,Zn,Cu rúd. Od roku 1992 affí drahokovovo-sulfidickú mineralizáciu Slovenská banská s.r.o., s celkovou produkciou okolo 5 ton zlata a podobné mnofstvo je vo forme overených zásob. V sú asnosti sa affí východná as lofiska, ktoré je charakteristické zvý-eným obsahom zlata - elektra a taktiefl galenitu, sfaleritu a chalkopyritu ako hlavných sulfidických minerálov (Kuba et al., 2014). Ruda sa upravuje vo flota nej úpravni, ktorá sa v posledných rokoch zmodernizovala a bolo potrebné zvý-i vý afnos a nájs optimálny spôsob úpravy. Preto sa pristúpilo k detailnému mineralogickému výskumu produktov úpravy, ktorý sa realizoval na Prírodovedeckej fakulte UK v Bratislave, SAV v Banskej Bystrici a v SGS Minerals Services Lakefield, Canada.

METODIKA

Cie om mineralogickej analýzy produktov úpravy bolo mineralogickými metódami stanovi vlastnosti a distribúciu minerálov medzi koncentrátmi a odpadom, ako aj v rôznych zrnitostných frakciách. Pre tieto ú ely sa v pravidelných mesa ných intervaloch v období 11. 2013 afl 4. 2014 dodávali na Katedru mineralogie a petrológie (PriF UK) zosypové vzorky sadza kového (gravita ného) koncentrátu ó S, flota ného koncentrátu ó K a flota ného odpadu ó B, po vypustení gravita nej separácie v období 12. 2014 afl 5. 2015 vzorky K a B. Jedna vzorka mala hmotnos cca 1,5 kg.

Vy aflená ruda bola v úpravni Slovenskej banskej spol.s.r.o. podrvená a pomletá na pies ito-flovitý materiál s ve kos ou zrna okolo 70 µm. Zrnitostná analýza tohoto materiálu sa urobila v -pecializovanom laboratóriu na PriF UK kombináciou sitovej analýzy a hustomerovej skú-ky. Poufili sa sitá µm 63; 71; 80; 90; 100; 250; 500; 1000.

Celohorninová reprezentatívna vzorka na rtg. semi-quantitatívnu analýzu bola vyrobená zo zhomogenizovanej a pomletej vzorky z ktorej bol 1 g zmie-aný s 0,25 g vnútorného -tandardu Al₂O₃. Vzorky sa analyzovali rtg. difrak nou analýzou na GIÚ SAV, na difraktometri Philips PW 1710 a v laboratóriu rtg. difrakcie SOLIPHA KMP PriF UK na prístroji BRUKER D8 Advance. Difrak ný záznam bol spracovaný pomocou programu Diffrac^{plus} EVA a kvantitatívna analýza Rietveldovou metódou bola vykonaná v programe Diffrac^{plus} TOPAS. Vybrané vzorky sa overovali aj v programe Xpert High Score Plus.

Výbrusy sa mikroskopicky vyhodnotili v mikroskope Leica s digitálnou kamerou v odrazenom (RPL) a prechádzajúcom (TPL) polarizovanom svetle. Vybraté výbrusy sa analyzovali na rtg. mikroanalýzátore metódou BSE a EDAX v laboratóriu elektrónovej mikroanalýzy na TMGIÚTMv Bratislave na prístroji Cameca SX-100 ako aj v laboratóriách GIÚ SAV v Banskej Bystrici na prístroji Jeol JXA 8530FE, kde sa urobili aj WDS analýzy. V -tudovaných vzorkách bola pre mineralogickú analýzu nízka koncentrácia zlata, preto sa pristúpilo k nakoncentrovaniu zlata a sulfidov pomocou gravita nej separácie. Tieto práce sa urobili v laboratóriách GIÚ SAV v Banskej Bystrici, ako aj v SGS Minerals Services Lakefield, Canada. V kanadských laboratóriách sa urobila na technologickej vzorke rudy z úpravne z jesene 2015 tiefl optická mikroskopia, SEM-EDS analýzy, chemické analýzy a poufili sa metódy automatizovanej mineralógie - QUEMSCAN RMS, TMS, PMA (Adams ed., 2016). Vzorky boli

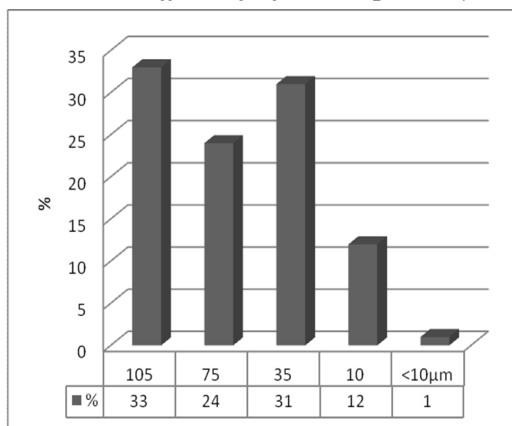
analyzované na 49 prvkov v laboratóriách ALS Chemex v Rosia Montana v Rumunsku.

kde môffe by viazaná aj malá as Fe. Zvý-ený obsah TiO_2 pochádza z rutilu, prípadne iných Ti oxidov, ktoré sú sú as ou alterovaných hornín.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zrnitos

Pomocou zrnitostnej analýzy sa zistilo, fle rozdrvenú a pomletú rudu možno zaradi do troch zrnitostných tried - nad 100 μm (hrubozrnitá) medzi 63-90 μm (strednezrnitá) a pod 63 μm (jemnezrnitá). Vo flota nom koncentráte a odpade dominuje frakcia pod 63 μm (afl 70-80%), viac ako 10% materiálu ostalo aj na site 100 μm . Charakteristická je neprítomnosť vy-šej zrnitosti, nad 250 μm . Kvantitatívne zastúpenie minerálov v hrubozrnitej frakcii nad 100 μm a v strednezrnitej frakcii 63 - 90 μm je podobné a je charakteristické vysokým obsahom kreme a a pyritu vo v-etkých produktoch úpravy. V najjemnej-jej frakcii pod 63 μm vo flota nom koncentráte vysoko prevaflujú sulfidy nad nerudnými minerálmi. Obsah zlata v zrnitostných frakciách pomletej rudy sa sledoval v laboratóriách SGS Minerals Services (obr. 1). Pod a tejto distribúcie je 33% zlata nad 100 μm takáto hrubozrná frakcia by sa zachovávala v sadza kovom koncentráte, 24% Au by sa dostávalo do strednezrnitostnej frakcie a približne 44% Au by ostávalo v najjemnej-jej frakcii pod 63 μm .



Obr. 1 Rozdelenie zlata pod a zrnitosti

Mineralogické a chemické zlofienie produktov úpravy

Minerálne zlofienie rudy sa premieta aj v chemických analýzach, kde v silikátovej analýze (tab. 1) prevláda SiO_2 a Al_2O_3 , obsiahnuté v kremeni a alumosilikátoch (ortoklas, ílové minerály), v ktorých sa prejavuje aj vysoký obsah K_2O obsiahnutý v adulári a illite a nízky obsah Na_2O odpovedá minimálnej prítomnosti plagioklasov. Vysoký obsah Fe_2O_3 odpovedá intenzívnej pyritizácii okolitých hornín. CaO odpovedá zastúpeniu karbonátov, podobne ako aj MnO a as MgO . Hor ík vstupuje aj do chloritov,

oxides	wt. %
SiO_2	71,4
Al_2O_3	11,4
Fe_2O_3	5,31
MgO	1,56
CaO	1,78
K_2O	5,13
TiO_2	0,48
MnO	0,38
Cr_2O_3	< 0,02
V_2O_5	< 0,02
Na_2O	< 0,2
P_2O_5	0,073
elements	wt. %
Fe	3,52
Pb	0,71
As	0,016
S	2,88
	g/t
Au	26
Ag	< 10

Tab. 1 Celohorninová ICP analýza technologickej vzorky

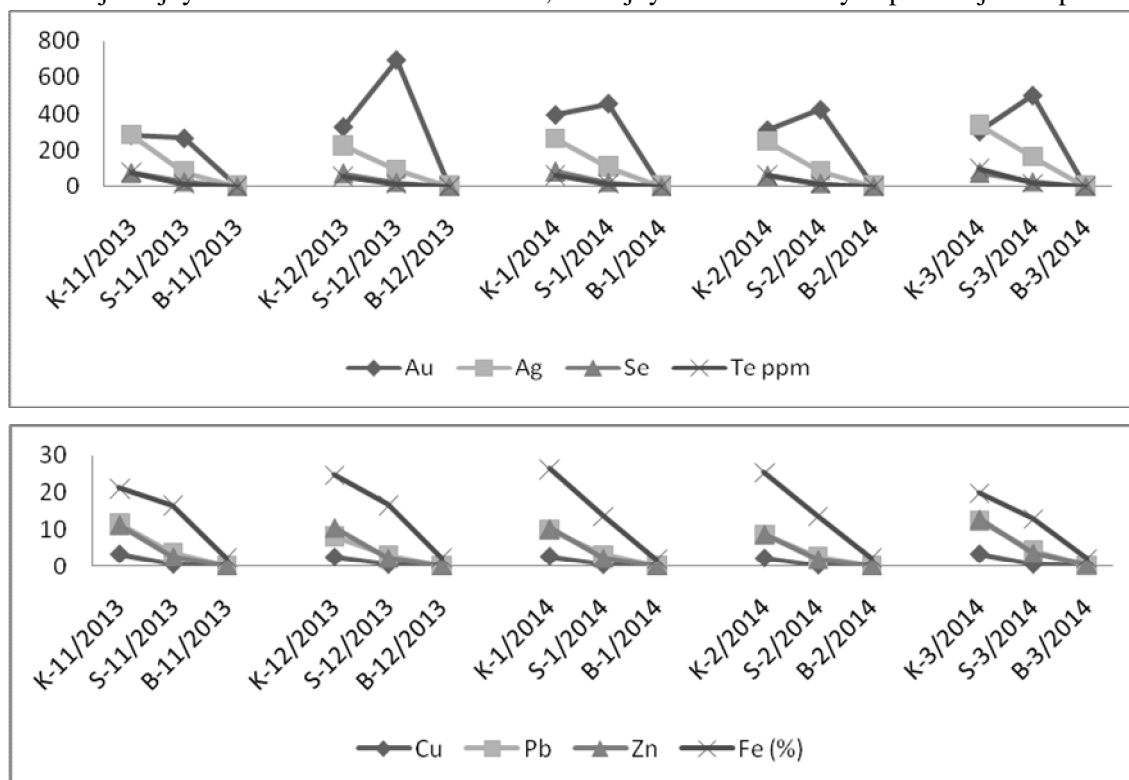
Metodou QEM-RMS sa stanovilo minerálne zlofienie technologickej vzorky rudy - podania. Charakteristický je vysoký obsah kreme a, fívcov, z ktorých vysoko prevláda ortoklas nad plagioklasmi a ílovými minerálmi, menej je karbonátov. Z ostatných nerudných minerálov je zastúpený rutil vo viac ako 0,5%. Takéto zlofienie nerudných minerálov dobre zodpovedá zlofieniu primárnych rúd. Zo sulfidov je v prevahe pyrit - 4,58%, menej je sfaleritu - 1,68%, galenitu - 0,96%, chalkopyritu - 0,5%. Obsah Au - 18,7 ppm, Ag - 16,3 ppm sa stanovil chemickou analýzou.

Pomocou rtg. kvantitatívneho vyhodnotenia sme zistili distribúciu minerálov v jednotlivých produktoch úpravy. Obsah sulfidov v koncentrátoch v-etkých -tudovaných vzoriek (12 vz.) je v rozmedzí 63 ó 90 %, obsah sulfidov v odpadoch je od 0,8 do 3 %.

Chemická analýza technologickej vzorky potvrdila, fle ide o chudobnú sulfidickú rudu so zvý-eným obsahom Zn, Pb a Cu významne obohatenú o zlato a striebro. Zistila sa nerovnáka distribúcia Au a Ag (obr. 2), o môffe by spôsobené prítomnosťou rôzne rýdzeho zlata (s rôznym obsahom Ag), ako aj väzbou striebra na teluridy. Najvy-ší obsah Ag, Te a Se a vysoký obsah Au je vo flota nom koncentráte. Potvrdila sa nízka korelácia medzi Au a Ag ($R^2=0,269$), ako aj vysoká pozitívna korelácia medzi Ag a Te ($R^2=0,939$) spôsobená prevahou hessitu (Ag_2Te) nad inými Au-Ag teluridmi a tiefl Ag a Pb

($R^2=0,980$) a Te a Pb ($R^2=0,972$), pretože teluridy striebra sa vyskytujú často ako inklúzie v galenite a ostávajú v ňom aj po procese úpravy. Obsah hlavných prvkov rudných minerálov - sulfidov Cu, Pb, Zn a Fe je najvyšší vo flotačnom koncentráte,

najnižší v odpade. Pre vzácné prvky Al, K, Na, Ti, Mg viazané na minerály hornín je charakteristicky nízky obsah vo flotačnom koncentráte, ktorý sa zvyšuje mierne v sadzačnom koncentráte a najvyšší obsah vzácných prvkov je v odpade.



Obr. 2 Distribúcia vybraných prvkov v produktoch úpravy (K, S, B-11/2013 - 03/2014) v %.

V sadzačnom koncentráte sa zistilo najviac šve kého zla. Morfológia najväčších zlatiniek pozorovaná v binokulárnej lúpe je krí kovitá, drôtkovitá, ostrohranná. Vo vzorke flotačného koncentrátu je v hrubozrnných frakciách málo zla. Veľkosť zla je najviac vo frakcii pod 80 μm . Zlato je najviac ale aj vo forme zrástov, plieškovité, menej krí kovitá. Na tomto zlate ufl vidno vplyv mletia a drvenia v procese úpravy. Vo flotačnom odpade sa zistilo zlato okolo 80 μm veľkosti, ktoré je najviac zriedkavé. Pomocou špeciálnej separácie sa podarilo z koncentrátu nakonzentrová aj veľkú jemnozrnné zlato pod 80 μm .

Kvantitatívne vyhodnotenie minerálov zla ako aj množstvo vo vzorke z n. sulfidov sa na vzorke pomletej a separovanej rudy z jesene 2015 urilo pomocou QEMSCAN. Pyrit, galenit, sfalerit a chalkopyrit sa v procese mletia uvoľujú na ~83%. To znamená, že sulfidy sú schopné dobre flotovať. Zlato (v priemere Au 85%, Ag 15%) a elektrum (25% < Ag < 50%) sú hlavné minerály zla a tvoria ~92% vzácných Au minerálov. Au-Ag teluridy, hlavne petzit a hessit, tvoria okolo 8%. Zistilo sa aj niečo z n. AgAuS fázy. Okolo 71% Au minerálov je uvoľnených; 18% tvorí komplexné zrástky, 6% asociuje s kremičom a flivcami, 2% s s udamí a ílovými minerálmi, 1% s galenitom,

zbytok (~2%) asociuje s pyritom, sfaleritom, Ag minerálmi, karbonátmi a inými minerálmi.

Prvým a nevyhnutným predpokladom vysokej výťažnosti je optimalizácia mletia na dosiahnutie vyrovnej zrnitosti a veľmi vysokého stupňa otvorenia z n. Podarilo sa stabilizovať mletie a triedenie v rozsahu $P_{85-88} - 74 \mu\text{m}$, teda viac ako 80% materiálu je v zrnitosti pod 74 μm . Je to v súhrnnej maximálne dosiahnuteľná hodnota. Zaviedli sme aktiváciu zlatiniek pridávaním do procesu flotácie disíri itanu sodného (Chryssoulis et al., 2003), čím sa pomerne dramaticky zvýšila výťažnosť zla najviac nad úroveň 95%. V sérii deviatich flotačných testov bolo potvrdené, že súhrnným reffimom je možné získať 96-98% zla, pričom pod týmto predpokladom najlepšie výsledky sa dosiahli pri najjemnejšom mletí 85%-63 μm . Podľa mineralogických poznatkov bolo doporučené pred flotáciu zaradiť gravitačné rozdrufľovanie.

ZÁVERY

- Ruda má polymetalický charakter so zvýšeným obsahom drahých kovov.
- Úfľitkové minerály sú: zlato, elektrum, hessit, petzit, galenit, sfalerit, chalkopyrit, z nich sa

- získavajú prvky Au, Ag, Pb, Zn, Cu. Ako prímiesy sú v rude prítomné Te, Cd, S.
- Nevyužívajú sa minerály: pyrit, kreme , ortoklas, ílové minerály (illit, dickit, kaolinit, chlority), (Ca-Mn-Mg-Fe) karbonáty.
 - Neúplné minerály v koncentrácii sú pyrit a iasto ne aj sfalerit so zvýšeným obsahom kadmia. Obsah potenciálne toxických prvkov je v rude aj v odpade nízky.
 - Textúry rúd sú vhodné pre úpravu, uvoľnenie minerálov v rude je vysoká. Jemnosť mletia má zásadný vplyv na otvorenosť a výťažnosť Au.
 - Obsah sulfidov v odpade nemá vplyv na výťažnosť Au.
 - V určitých typoch rúd je veľmi jemnozrnné zlato asociované s nerudnými minerálmi a stráca sa v odpade najmä ak je impregnované v kreme.
 - Zlato ako najhodnotnejší prvok je v 99% vyluhovateľné - v hydrometalurgickom procese.
 - Zaradená gravitačná separácia v sadzke v okruhu domieacieho mlyna nemala zásadný vplyv na celkovú výťažnosť zlata, preto sa

do asne vypustila. Hádá sa využitie sadzky na výstupe primárneho mletia, sekundárne mletie bude rozdelené do dvoch mlynov.

Po akovanie: Práca bola podporená spoločnosťou Slovenská banská, spol. s r.o. a agentúrou APVV, kontrakt . 15-0083 a VEGA . 1/0560/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Adams, M.D., (ed.), 2016:** Gold Ore Processing. Project Development and Operations. Elsevier, 2nd Edition, 1-1040.
- Chryssoulis, S.L., Venter, D., Dimov, S.S., 2003:** On the floatability of gold grains. In: Wilson, J. (Ed.), 35th CMP Proceedings 2003, Ottawa, vol. 28. CIM, Montreal, 455-472.
- Kodra, P., Lexa, J., Rankin, A.H., Fallick, A.E., 2005:** Epithermal gold veins in a caldera setting: Banská Hodruša, Slovakia. Mineralium Deposita, 39, 921-943.
- Kuba, A., Chovan, M., Kodra, P., Lexa, J., Fiitán, P., 2014:** Gold in the Rozália mine Au deposit (Hodruša-Hámre, Slovakia). 4th Central-European mineralogical conference, Abstracts, 72-73.

KLÁTOVSKÁ SKUPINA GEMERIKA AKO UNIKÁTNY HORNINOVÝ KOMPLEX SPODNOKÔROVÉHO PÔVODU: VÝSLEDKY GEOCHEMICKO-PETROLOGICKÉHO VÝSKUMU

Peter Ivan

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovi ova 6, Mlynská dolina, Bratislava
Katedra geochémie, ivan@fns.uniba.sk

ÚVOD

Klátovská skupina je nepochybne jednou z najkontroverznejších litotektonických jednotiek v Západných Karpatoch. Spochybovaná je samotná oprávnenosť jej vyčlenenia a veľmi rozdielne názory dosiaľ panujú na jej priestorové rozšírenie a vzťah k okolitým jednotkám, na jej litologickú náplň, genézu, metamorfnú evolúciu, ako aj na prípadnú koreláciu s inými jednotkami. Výsledky nášho terénneho, petrografického-mineralogického a geochemického výskumu, ktoré sme získali v ostatných rokoch, priniesli viaceré prekvapujúce zistenia a v kombinácii s doteraz známymi výsledkami geochronologických štúdií pomohli vyriešiť značnú časť otvorených otázok. V tejto práci uvádzame stručnú charakteristiku klátovskej skupiny gemerika zohľadňujúcu nové poznatky s dôrazom na nové geochemické poznatky.

GEOLOGIA

Klátovská skupina bola nami definovaná (Hovorka et al., 1984; 1990) ako samostatná litostratigrafická a súčasne aj tektonická jednotka (príkrov) zahŕňajúca metamorfity amfibolitovej fácie, čím sa výrazne odlišovala od slabom metamorfovaných jednotiek svojho okolia. Vystupuje paralelne pozdĺž severného a južného okraja gemerickej jednotky po celej dĺžke od Rejdovej a Dobinskej na západe až po Bukovec pri Košiciach na východe, hoci na povrchu s viacerými prerušeniami. Jej rozšírenie je z juhu vymedzené najmä zónou výraznej tektonickej redukcie priestoru - mlyneckou líniou. V jej tektonickom podloží vystupujú najvyššie leny rakoveckej skupiny (zväčša páskované bazické, v menšom miere aj acidné metavulkanoklastická fácie zelených bridlic), pričom priamo v tektonickej línii sú na styku oboch jednotiek zaklesnuté na viacerých miestach obojstranne serpentininitov resp. ich alterovaných produktov o mocnosti do prvých desiatok metrov. Príkrovové teleso hornín klátovskej skupiny má doskovitý tvar s odhadovanou mocnosťou do prvých stoviek metrov. Nadloží tvoria slabom metamorfované klastické sedimenty rudnianskej formácie na báze

oby ajne s konglomerátmi bindt-rudnianskeho typu, vo vyšších astiach aj s metapelitmi typu sericitických a iernych bridlic a asociácii s rôznymi typmi vápencov, ktoré obsahujú so zachovanú vrchnokarbónsku flóru a faunu. Celý klátovský príkrov je tektonicky značne rozsegmentovaný, pričom niektoré segmenty napríklad v okolí Mlyniak alebo Rudnianskej ani nevystupujú na povrch. Hranice vymedzujúce jednotlivé segmenty sú ostré, postupné prechody vyšších metamorfítov klátovskej skupiny do slabších metamorfítov okolitých litostratigrafických jednotiek sú len zdanlivé, vyvolané náhľadnou retrogresnou metamorfózou.

LITOLÓGIA

Všeobecne sa za prevažujúce horniny klátovskej skupiny považujú amfibolity a ruly, ktoré sa pokladajú za metamorfované ekvivalenty vulkanických hornín a sedimentov. Starší autori na označenie týchto hornín v okolí Dobinskej používali skôr termíny amfibolické gabro a dobinský diorit a pokladali ich za ekvivalenty intruzívnych hornín. Na základe našich poznatkov tvoria klátovskú skupinu v podstate dva rôzne litologické celky. Prvý je reprezentovaný monotónnymi, masívnymi mierne usmernenými jemno- až strednozrnnými amfibolitmi amfibolovo-plagioklasového zloženia, ktoré často so znakmi mobilizácie predovšetkým svetlejšie zložky. Na niektorých miestach majú mobilizátory formu rozvetvených filiek a v menšom rozsahu sa s nimi objavujú aj svetlé masívne horniny s primárne s prevahou flivcov. Obmedzene sa vyskytujú aj páskované typy hornín, kde sa pásiky amfibolitov striedajú s pásikmi leptynitov do mocnosti 10 cm. Lokálne sa medzi plagioklasovými amfibolitmi zachovali pyroxenické amfibolity, ktorých protolitom boli dvojpyroxénové granulity. Prechody k bežnému typu amfibolitov sa zdajú byť pozvoľné. Na viacerých miestach boli v amfibolitoch zistené masívne sivé mramory s rovnomerne rozptýleným amfibolom a hojnými enklávami amfibolitu rôznej veľkosti a tvaru. Prevažujúcou zložkou druhého litologického celku klátovskej skupiny sú petrograficky veľmi

variabilné horniny, ktoré by sa dali najvýstifnejšie označiť termínom metamorfované migmatity. Zahŕňajú hlavne horniny opisované ako metadiority, amfibolické ruly, biotitické ruly s granátom a biotiticko-plagioklasové ruly. Obsahujú po etné enklávy plagioklasových, granátických a pyroxenických amfibolitov, ako aj páskovaných amfibolitov z leptynitmi, amfibolovcov a zriedka aj serpentinitov alebo talkitov. Rozmery a tvary enkláv značne varujú, ich ohraničenie je prevažne ostré. Prítomné sú horniny typu metamorfovaných granitoidov a aplítov, ktoré tvoria nepravidelné telesá a žilky prevažne malých (rádovo cm-dm) rozmerov. V metamorfovaných migmatitoch pozorovateľné rozsiahle prejavy fylonitizácie, mylonitizácie a ultramylonitizácie, ktoré určujú petrografickú variabilitu komplexu a sťažujú identifikáciu východiskových typov hornín. Príkrov tvorený horninami klátovskej skupiny má zrejme zložitú vnútornú štruktúru slabú odkrytosť, takže oba litologické celky bolo možno zobraziť v geologickej mape len v oblasti na S od Dobrušky.

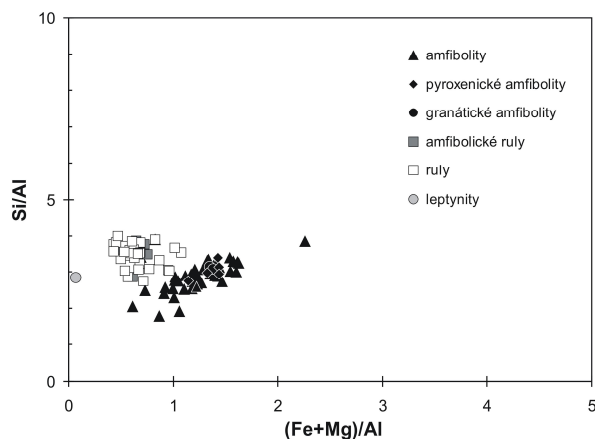
PETROGRAFIA

Vzhľadom na petrografickú pestrosť hornín klátovskej skupiny je na tomto mieste možno uviesť len stručnú charakteristiku najvýznamnejších horninových typov. Amfibolity sú zastúpené nasledovnými hlavnými typmi: (1) plagioklasové amfibolity, (2) pyroxenické amfibolity, (3) granátické amfibolity, (4) klinozoiziticko/epidotické amfibolity a (5) amfibolovce. Plagioklasové amfibolity, ktoré sú najrozšírenejším typom, sú jemnozrnné usmernené horniny s granoblasticko-nematogranoblastickou štruktúrou tvorené hnedozeleným a tmavozeleným amfibolom (pargasit a ferrowedenit), niekedy na okrajoch s modrazozeleným a zelenkastým leptom (magnézihornblend a aktinolit). Plagioklasové saussuritizované (jemné prerasty klinozoizitu a albitu) a následne do rôznej miery zatlačené albitom s málo sericitom, a kreme. Z akcesorických minerálov je prítomný ilmenit a titanit. Pyroxenické amfibolity sú do rôznej miery amfibolizované dvojpyroxénové granulity, primárne zložené z ortopyroxénu, klinopyroxénu, plagioklasu a ilmenitu. Sú prevažne jemnozrnné (veľkosť zrna 0,3-0,4 mm), ojedinele aj hrubozrnné (veľkosť zrna 2 mm), len mierne usmernené, dlaždicovitá granulitová štruktúra je reliktné zachovalá. Klinopyroxén má zložené medzi augitom a diopsidom, plagioklas je saussuritizovaný, zachovalé relikty majú zložené An₅₀₋₅₂. Z akcesorických minerálov je zastúpený najmä ilmenit, apatit a pyrit. Nalofnené premeny zahŕňajú vysokoteplotnú biotitizáciu, vysokoteplotnú amfibolizáciu a tvorbu

tschermakitického tmavohnedého amfibolu. V rôznom rozsahu sa uplatňujú potom mladšie nalofnené premeny spojené s nahradením ortopyroxénu cummingtonitom, aktinolitom prípadne aj chloritom a tvorbou magnézihornblendu, aktinolitu, albitu, chloritu, karbonátu príp. i oxidov Fe₂ prevažne na mladších kataklázach. Vyššia intenzita nalofnených premení vedie v konečnom dôsledku k typom blízkym bežným plagioklasovým amfibolitom. Granátické amfibolity predstavujú retrogresné eklogity. Tvorené sú pôvodne idiomorfnými granátmi, teraz od okrajov zatlačené kelyfitickou obrubou zloženou zo saussuritizovaného plagioklasu s málo amfibolom a klinopyroxénovo-plagioklasového symplektitu po primárnom omfacite. Pyroxén - diopsid je spravidla úplne zatlačené hnedým pargasitickým amfibolom. Z akcesorií je prítomný rutil, rôzne zatlačené ilmenitom a apatit. Intenzívna amfibolizácia vedie k kvrnutým amfibolitom klinozoizit albitového zloženia. Tie mladšie nalofnené premeny sú rovnaké ako v prípade pyroxenických amfibolitov. V klinozoizit/epidotických amfibolitoch sa v dôsledku nalofnených premení tvoria význačné symplektity klinozoizitu/epidotu a kreme a na styku amfibolu s plagioklasom. Na základe postupného pribúdania biotitu, flivcov a kreme a možno najzachovalejšie metamorfované migmatity rozdeliť na (1) amfibolické ruly (metadiority), (2) granátické ruly a (3) plagioklasové ruly. Na ich zloženie sa podľa aj v rôznych pomeroch amfibol (pargasit s nalofneným magnézihornblendom a aktinolitom), granát, saussuritizovaný plagioklas a biotit, ku ktorým prístupujú albit, K-flivec, klinozoizit/epidot, muskovit a chlorit. Z akcesorií je prítomný ilmenit, titanit, apatit, allanit, zirkón a monazit. Medzi amfibolických rúl neobsahuje granát, nárast jeho obsahu je sprevádzaný vymiznutím amfibolu. Ruly s bohatým zastúpením na flivcov a kreme a obsahujú len biotit. Väčšina metamorfovaných migmatitov je postihnutá rôzne intenzívnou fylonitizáciou. Pozoruhodnou horninou sú metakarbonáty s prímiesou bazického materiálu. V najlepšie zachovaných typoch prítomnosť klinopyroxénu a amfibolu s vysokým podielom tschermakitovej zložky indikuje uplatnenie metamorfózy v granulitovej fázi. Minerálne prejavy retrogresnej premeny sú analogické ako v prípade amfibolitov, avšak lokálne bola preukázaná aj prítomnosť magnézioriebeckitu a pumpellyitu. Horniny petrograficky identické s väčšinou typov uvádzaných z klátovskej skupiny sú súčasťou valúnového materiálu bindt-rudnianskych zlepcov.

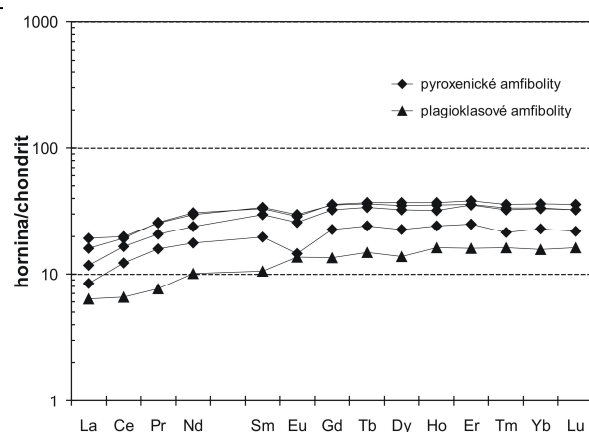
GEOCHÉMIA

Pri geochemickom štúdiu sme pozornosť venovali najmä amfibolitom, iasto ne aj metamorfovaným migmatitom. V dôsledku uplatnenia viacerých nalofnených procesov sme sa snažili použiť najmä pomery prvkov považovaných pri bežnej metamorfóze za imobilné. Vzhľadom na prejavy magmatickej mobilizácie feldickej zložky v amfibolitoch nie je vylúčená mobilita aj u týchto prvkov. V diagrame TiO_2 vs. Al_2O_3 spadá do po a bazaltových tavenín len as amfibolitov, as zodpovedá kumulátom obohateným o plagioklas a väzina pyroxenických amfibolitov zodpovedá diferencovaným bazaltom. Pozícia rúl v tomto diagrame je vnútri po a amfibolitov a zodpovedá skôr typom bohatším na Al_2O_3 . Podobný výsledok vyplýva z diagramu Ti/Al vs. Si/Al , kde interval hodnôt Ti/Al je pre ruly podobný ako pre nižšiu polovicu intervalu pre amfibolity pri všeobecne vyššom Si/Al . V diagrame zohľadujúcim atómové pomery $(Fe+Mg)/Al$ vs. Si/Al (obr. 1) zlofenie amfibolitov



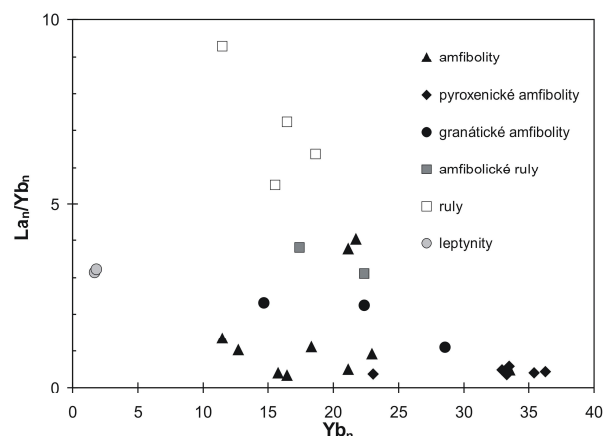
Obr. 1 Diagram $(Fe+Mg)/Al$ vs. Si/Al pre amfibolity a ruly klátovskej skupiny. Pomery sú v atómových percentách.

a rúl zaberá separátne polia, pričom pole amfibolitov vyjadruje pomerne úzku pozitívnu koreláciu, kým pole rúl je posunuté k vyšším hodnotám Si/Al a nižším $(Fe+Mg)/Al$. V diagrame K/Al vs. Si/Al je pre ruly pomerne široký interval s asti sa prekrývajúci s asou vyšších hodnôt pre amfibolity. Normalizované obrazy REE bežných plagioklasových amfibolitov sú ploché s nízkymi celkovými obsahmi REE (obr. 2) a istou variabilitou pri najvyšších REE. Granatické amfibolity z Dobšinej sa vyznačujú zhodnými obrazmi s mierne diferencovaným obohatením LREE/HREE. Podobnú zhodu pozorovajú aj pri pyroxenických amfibolitoch s obrazmi typickými pre diferencované oceánske Fe-bazalty (plochý obraz, ochudobnenie o najvyššie REE, negatívna Eu-anomália; obr. 2). Pomer La_n/Yb_n narastá



Obr. 2 Normalizovaný obraz REE pre pyroxenické a plagioklasové amfibolity klátovskej skupiny. Normalizácia podľa McDonough a Sun (1995).

úmerne s La_n , kým pre Yb_n (obr. 3) takáto zákonitosť chýba. V diagrame Zr vs. Y leží väzina amfibolitov v poli N-MORB, pričom však zhodný trend sledujú aj pri mierne vyšších hodnotách Zr aj ostatné amfibolity. Ruly pri pomerne zhodných obsahoch Y , nižších ako väzina amfibolitov, majú



Obr. 3 Diagram Yb_n vs. La_n/Yb_n pre amfibolity a ruly klátovskej skupiny.

mierne zvýšené hodnoty Zr . V diagrame Ti vs. Y taktiež väzina amfibolitov leží v poli N-MORB. Obdobný záver možno odvodiť aj z diagramu Ta/Yb vs. Th/Yb , kde však je zrejماً aj istá afinita k typu IAT. Pozoruhodné sú veľmi nízke obsahy Th vo vyšších vzorkách pyroxenických amfibolitov. Granatické amfibolity z Dobšinej sa javia skôr blízke skôr k E-MORB a afinitu k bazaltom z obohatených pláňových zdrojov javia aj amfibolity z metakarbonátov.

DISKUSIA A ZÁVERY

Horniny klátovskej skupiny tvoria pomerne dobre definovaný príkrov v rámci príkrovových jednotiek severného amerického štátu, ktorý je tvorený horninami litologicky a metamorfne odlišnými od svojho okolia. Prevažnú časť klátovskej skupiny tvoria monotónne plagioklasové amfibolity so

znakmi mobilizácie felzickej zloflky, niekde aj leptynitmi alebo acídnyimi derivátmi typu amfibolických rúl s granátom. Lokálne sa v amfibolitoch zachovali amfibolizované dvojpyroxénové granulity a metakarbonáty obsahujúce bázický materiál taktieľ so znakmi granulitovej metamorfózy. Metakarbonáty, ktoré sme v minulosti interpretovali ako metahyaloklastity (Spi-iak et al., 1989), sú pravdepodobne produktom explozívnej aktivity fluidov, spojenou s dezintegráciou pôvodného magmatitu aľ na jednotlivé minerálne zrná. Zvy-nú as klátovskej skupiny tvoria metamorfované migmatity s enklávami amfibolizovaných granulitov, retrogresných eklogitov a migmatitizovaných gabroidov, pyroxenitov a metaultrabazitov. Materiál amfibolitov a amfibolitizovaných granulitov má afinitu k bazaltom typu N-MORB aľ BABB, kým retrogresné eklogity skôr k bazaltom typu E-MORB. Normalizované obrázy REE amfibolizovaných granulitov s výraznou negatívnou Eu-anomáliou (obr. 2) pripomínajú Fe-bazalty, ktoré vznikajú frak ným oddelením zvy-kovej magmy N-MORB bazaltov od kry-tálovej ka-e plagioklasov. Extrémne nízky obsah Th v-ak skôr ukazuje na moflné vytavenie asti felzickej zloflky, ktorej zloflenie by zodpovedalo zlofleniu leptynitov. Nazna uje to aj diagram La_n/Yb_n vs. Yb_n (obr. 3). Na základe tohto diagramu v kombinácii s al-ími údajmi tieľ nemoflno vylú i, fle minimálne as metamorfovaných migmatitov (metadioritov, amfibolických a granátických rúl) mohla vzniknú interakciou bázických magmatitov s taveninou pochádzajúcou z parciálneho tavenia subdukovaných sedimentov v zmysle mechanizmu navrhnutého Zurbriggenom (2015). Prítomnos produktov vysokoteplotnej nízkotlakovej (~830-850°C a 0,4 GPa; Ivan, 2012) granulitovej ako aj eklogitovej metamorfózy indikuje spodnokôrový pôvod klátovskej skupiny. Jej protolit sa sformoval pravdepodobne v akre nom orogéne po as

ordoviku a kým etapa migmatitizácia sa viafle rifting v spodnom devóne (482 ± 2 Ma resp. 383 ± 3 Ma; Puti- et al., 2009). Exhumácia prebehla po as variského orogénu (360-350 Ma), takfle materiál klátovskej skupiny je ufl sú as ou vrchnokarbónskych bindt-rudnianskych konglomerátov.

Po akovanie: Práca je výsledkom výskumu prevádzaného za podpory grantu VEGA 1/0555/13

POUÍITÁ LITERATÚRA

- Hovorka, D., Ivan, P., Spi-iak, J., 1984:** Nappe with amphibolite facies metamorphites in the inner Western Carpathians its position, origin and interpretation. *Mineralia slovacica*, 16, 73-86.
- Hovorka, D., Ivan, P., Spi-iak, J., 1990:** Lithology, petrology, metamorphism and tectonic position of the Klátov Group (Paleozoic of Gemic Unit, inner Western Carpathians). *Acta geol. geogr. Univ. Comen, Geol.*, 45, 45-68.
- Ivan, P., 2012:** Minerálne a chemické zloflenie dvojpyroxénových metabazitov v klátovskej skupine pri Dob-ínej: nízkotlakové granulity spodnokôrového pôvodu? In: *Geochémia 2012*. Jurkovi , ., Slaninka, I., urfla, O., (eds.). *Konf. Symp. Sem. TĚÚD™* Bratislava, 51-54.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995:** The composition of Earth. *Chemical Geology*, 120, 223-253.
- Puti-, M., Ivan, P., Kohút, M., Spi-iak, J., Siman, P., Radvanec, M., Uher, P., Sergeev, S., Larionov, A., Méres, TĚ, Demko, R., Ondrejka, M., 2009:** Metigneous rocks in the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 180, 6, 461-471.
- Spi-iak, J., Hovorka, D., Ivan, P., Jilemnická, L., 1989:** Karbonátové sedimenty amfibolitovej fácie klátovskej skupiny (star-ie paleozoikum, gemerikum, Západné Karpaty) *Geol. Práce, Spr.*, 90, 81-93
- Zurbriggen, R., 2015:** Ordovician orogeny in the Alps: a reappraisal. *International Journal of Earth Sciences*, 104, 335-350.

STÚDIUM VLASTNOSTÍ PRECIPITÁTOV VZNIKAJÚCICH PRI BAKTERIÁLNEJ REDUKCII SÍRANOV

Jana Jenárová¹, Alena Luptáková¹, Petr Janda ka², Michal Lovás¹

¹ Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, Ko-ice, jencarova@saske.sk

² Institut fyziky, VTB - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, Ostrava-Poruba

ÚVOD

Síran-redukujúce baktérie (SRB) sa zara ujú medzi chemoorganotrofné, striktné anaeróbne baktérie. Hlavnou podstatou ich metabolických procesov je anaeróbna respirácia síranov, pri ktorej dochádza k oxidácii organického substrátu prenosom vodíka a elektrónov na kyslík viazaný v molekule anorganickej látky (Odom a Rivers Singleton, 1993). Donorom vodíka a elektrónov býva laktát, acetát, metanol, glycerol, melasa. Úlohu akceptora elektrónov majú sírany, siri itany alebo tiosírany (Liamleam a Annachharte, 2007).

SRB po as anaeróbnej redukcii síranov produkujú sulfán, ktorý vo vodnom prostredí reaguje s kationmi kovov za tvorby málo rozpustných sulfidov. V priebehu procesu baktérie vlastne šzbierajúo vyžráflaný materiál na svojich bunkových stenách.

Zlofenie biogénnych sulfidov nie je vŕdy presne známe. Viaceré -túdie potvrdili, fe sa asto vytvára zmes amorfných, nestechiometrických zlú enín (Remoundaki et al., 2008). Bolo taktiefl zistené, fe pri zmene podmienok kultivácie SRB sa môflu tvorí sulfidy s pozmenenou -truktúrou a rozdielnymi vlastnos ami (Watson et al., 2000).

Cie om tejto práce je -túdiom kultivácie SRB za rôznych podmienok zabezpe enia fivín pre ich rast, sledovanie priebehu procesu redukcii síranov a charakterizácia vlastností vznikajúcich precipitátov v fivnom médiu.

METODIKA

Pre izoláciu a následnú kultiváciu SRB bola poufítá selektívna fivná pôda DSM-63, pod a J. Postgate - pôda C (Postgate, 1984). Kultivácia prebiehala pri teplote 30 °C; v anaeróbnych podmienkach, ktoré boli zabezpe ené kyselinou askorbovou a thioglykolátom sodným. Pre izoláciu SRB bola vybraná prírodná minerálna voda z prame a Gajdovka (Ko-ice).

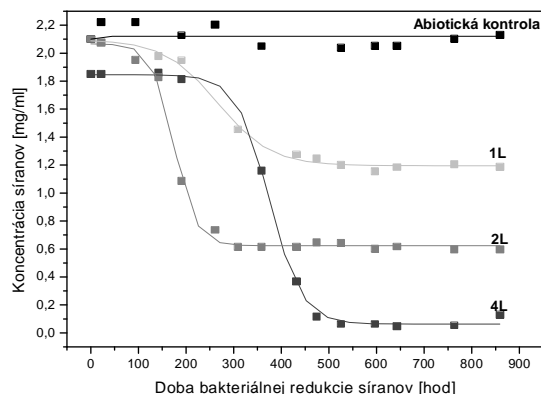
Za ú elom adaptácie SRB na zvý-enú koncentráciu Fe²⁺, laktátu sodného a prítomnos Fe³⁺ pre potreby následnej tvorby biogénnych sulfidov fleza bola -tudovaná kultivácia SRB

poufítím 2 typov modifikovanej fivnej pôdy DSM-63 (Marius et al., 2005). Vznik biogénnych precipitátov bol sledovaný v 2 reflimoch. Po as vsádzkovej kultivácie bez výmeny fivného média (BV ó vzorky A, B) zostávali SRB aj ich metabolické produkty po celú dobu spolu v uzavretom prostredí. Pri spôsobe kultivácie s výmenou fivného média (SV ó vzorky C, D) bola v ur ených intervaloch z reagen ných flia-od erpávaná kvapalná fáza (šstaréo fivné médium) a pridané š erstvéo fivné médium s cie om dodania fivín pre rast SRB.

Vytvorené zrazeniny boli charakterizované vyfítím RTG analýzy (Bruker D8 Advance), stanovením magnetických vlastností pomocou hysteréznych kriviek (EV9 Vibrating Sample Magnetometer) a pomocou meraní magnetickej susceptibility (Kappabridge KLY-2).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Priebeh bakteriálnej síran-redukcii bol sledovaný meraním zmien koncentrácií síranov v fivných pôdach. K jednotlivým modifikáciám fivnej pôdy DSM-63, ktoré spo ívali v prídavku FeSO₄·7H₂O a Fe₂(SO₄)₃·9H₂O a befného (1L), dvojnásobného (2L) a -tvornásobného (4L) množstva laktátu sodného boli pripravené aj abiotické kontroly. Koncentrácia síranov bola stanovená nefelometricky vo forme koloidného BaSO₄ (Spektromom 195).



Obr. 1 Zmeny koncentrácie síranov v priebehu bakteriálnej redukcii

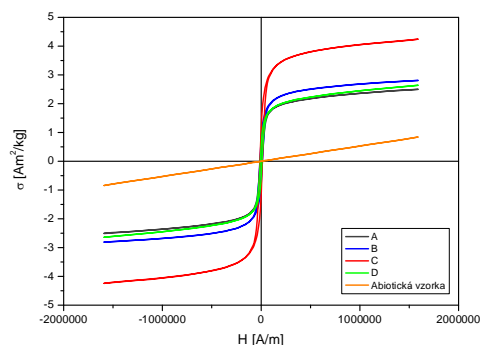
Priebeh úbytku síranov za vy-ie uvedených podmienok zobrazuje obr. 1. Na základe chemickej

analýzy koncentrácie síranov, sulfánu a výpočtov bolo zistené, že po použití 4-násobku laktátu sodného bola koncentrácia sulfánu 712 mg/l, pri použití 2-násobku 530 mg/l. Keďže koncentrácia nad 550 mg/l spôsobuje inhibíciu rastu SRB, bolo pre ďalšie štúdium ako optimálne zvolené dvojnásobné množstvo laktátu, pri ktorom baktérie zredukujú asi 70 % zo všetkých síranov. V abiotickej kontrole k ich redukcii nedochádzalo.

RTG analýza potvrdila, že vzniknuté sulfidy je ťažšie identifikovať, vzorky boli prevažne amorfné s ojedinelou prítomnosťou greigitu, resp. mackinawitu.

Magnetické vlastnosti precipitátov boli stanovené meraním magnetickej susceptibility. Najviac magnetická bola vzorka C. Zastúpenie

slabo magnetických alebo silno magnetických astíc v jednotlivých vzorkách nebolo skúmané.



Obr. 2 Hysterézná slučka pre biogénne precipitáty pri intenzite magnetického poľa do $2 \cdot 10^6$ A/m

vzorka	spôsob modifikácie f i P	obj. magnetická susceptibilita $\cdot 10^{-6}$ [J SI]	H_c [A/m]	M_R [Am ²]	H_c [A/m]	M_R [Am ²]
			intenzita po a do $4 \cdot 10^4$ A/m		intenzita po a do $2 \cdot 10^6$ A/m	
A	prídavok Fe ²⁺	25289	7908,3	$20,31 \cdot 10^{-6}$	10473,5	$27,55 \cdot 10^{-6}$
B	prídavok Fe ²⁺ a Fe ³⁺	26265	10720,6	$32,51 \cdot 10^{-6}$	13003,1	$40,12 \cdot 10^{-6}$
C	prídavok Fe ²⁺	31168	9760,8	$48,78 \cdot 10^{-6}$	12632,8	$63,91 \cdot 10^{-6}$
D	prídavok Fe ²⁺ + Fe ³⁺	24707	8104,9	$10,22 \cdot 10^{-6}$	8814,7	$17,49 \cdot 10^{-6}$

Tab. 1 Parametre určujúce magnetické vlastnosti precipitátov (H_c ó koerzívne pole; M_R ó remanentná magnetizácia)

Ďalšie výsledky magnetických meraní a vybrané hodnoty parametrov získané prepočítaním z údajov z hysterézných slučiek (obr. 2) sú v tab. 1. Najvyššie hodnoty remanentnej magnetizácie boli namerané pre vzorku C, najnižšie pre vzorku D. U vzoriek abiotickej kontroly sa podľa predpokladov nepreukázali významné magnetické vlastnosti.

ZÁVER

Z porovnania zmien koncentrácií síranov pri kultivácii SRB použitím modifikovanej živnej pôdy DSM-63 s rôznymi dávkami laktátu sodného vyplýva, že z hľadiska rizika inhibície rastu SRB je optimálne množstvo laktátu 4g/l a taktiež, že zvýšená koncentrácia ťažko ovplyvňuje priebeh bakteriálnej redukcie síranov, a teda ani metabolizmus baktérií.

Výsledky meraní magnetických vlastností prevažne amorfných sulfidov ťažko preukázali, že jednotlivé vzorky vykazujú určité magnetické vlastnosti. Najvyššie hodnoty remanentnej magnetizácie aj magnetickej susceptibility boli namerané pre vzorku C.

Po akovanie: Práca bola podporená grantovou agentúrou VEGA projektom 2/0145/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Liamleam, W., Annacharte, A.P., 2007: Electron donors for biological sulfate reduction. Biotechnology Advances, 25, 452-463.
- Marius, M.S., James, P.A.B., Bahaj, A.S., Smallman, D.J., 2005: Influence of iron valency on the magnetic susceptibility of a microbially produced iron sulphide. Journal of Physics: Conference Series, 17, 65-69.
- Odom, J.M., Rivers Singleton, J.R., 1993: The Sulphate-reducing bacteria: Contemporary perspectives. New York, Springer-Verlag, 1-249.
- Postgate, J.R., 1984: The sulphate-reducing bacteria. Cambridge, Cambridge University Press, 1-208.
- Remoundaki, E., Kousi, P., Joulia, C., Battaglia, F., Hatzikioseyan, A., Tsezos, M., 2008: Characterization, morphology and composition of biofilm and precipitates from a sulphate-reducing fixed-bed reactor. Journal of Hazardous Materials, 153, 514-524.
- Watson, J.H.P., Cressey, B.A., Roberts, A.P., Ellwood, D.C., Charnock, J.M., Soper, A.K., 2000: Structural and magnetic studies on heavy-metal-adsorbing iron sulphide nanoparticles produced by sulphate-reducing bacteria. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 214, 13-30.

ZMENA A VÝVOJ PH PO AS LÚHOVANIA BANSKÉHO ODPADU RÔZNYMI KME MI ASPERGILLUS NIGER

Jana Juhásová^{1*}, Slavomír Šeranský¹, Alexandra Týmónovi ová²

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovi ova 6, Mlynská dolina, Bratislava

¹Katedra environmentálnej ekológie, ²Katedra pedológie, *jana.juhasova@fns.uniba.sk

ÚVOD

Mikroskopické huby sú eukaryotické heterotrofné organizmy vyskytujúce sa vo v-etských biotopoch (pôda, voda, vzduch). Dokáflu sa adaptova aj na nepriaznivé, asto afl extrémne podmienky prostredia. Medzi najvýznamnej-íe fyzikálne a chemické faktory podmie ujúce výskyt, rast a aktivitu mikroskopických húb v pôde, patrí okrem vlhkosti a teploty, najmä pôdna reakcia (pH) a obsah potenciálne toxických prvkov (Chodak et al., 2013). Pôdna reakcia tiefl významne ovplyv uje transformáciu, migráciu, príp. retardáciu potenciálne toxických prvkov v prostredí (urlík a Jurkovi , 2012), pri om ich vysoké obsahy majú vplyv na rast, sporuláciu a metabolizmus mikroskopických húb (Tripathi a Srivastava, 2007).

údiom mikroorganizmov adaptovaných na nepriaznivé podmienky prostredia je dôlefité z h adiska potenciálnej bioremediácie kontaminovaných území. Pre potreby predloflenej -túdie boli testované rôzne kmene mikroskopickéj vláknitej huby *Aspergillus niger*, z dôvodu jej ve kého roz-írenia a zaradenia medzi acidofilné, vo i kyslému prostrediu tolerantné, organizmy so schopnos ou vnútornej regulácie pH (Gross a Robbins, 2000).

MATERIÁL A METÓDY

Pre -túdiom vývoja a zmien pH po as lúhovania banského odpadu rôznymi kme mi mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger*, boli odobrané pôdne vzorky z hálb bývalého Sb lofiska u ma (48°42'28.73"S; 20°32'40.86"V) plastovou lopatkou z h bky do 15 cm (cca 3 kg). Spracovanie vzoriek prebiehalo v laboratóriách PriF UK v Bratislave pod a -tandardných metód -. materiál sa vysu-íl (pri laboratórnej teplote cca 25°C, vo ne do kon-tantnej hmotnosti), homogenizoval a preosial (frakcia 0,25 mm) (Hriv áková a Makovníková, 2011). Experimenty prebiehali za ú asti vybraných kme ov mikroskopickéj vláknitej huby *Aspergillus niger* (*An*), izolovaných z troch odli-ných bývalých banských oblastí Slovenska, s vysokou koncen-tráciou potenciálne toxických prvkov. Kme *An*-TM bol izolovaný z kambizeme bez vegetácie z banskej lokality TMbov (pH 3,0);

kme *An*-N bol izolovaný z uho ného prachu z banskej oblasti Nováky (pH 3,3); kme *An*-SL bol izolovaný z technozeme na odkalisku Slovinky v blízkosti rudného lofiska (pH 8,6). Kme *An*-G, porovnávací kontrolný kme , bol izolovaný z fluvizeme lufných lesov, bez prítomnosti potenciálne toxických prvkov ne aleko Gab íkova (pH 7,7). V-etky pouflité kmene sú deponované v zbierke mikroskopických húb na Katedre pedológie PriF UK a CMF ISB v eských Budejoviciach. Kmene boli kultivované na Sabouraudovom agare (HiMedia, Mumbai, India) pri laboratórnej teplote (cca 25°C) 14 dní.

Experimenty prebiehali v 250 ml Erlenmeyerových bankách. Do 10 g substrátu (frakcia 0,25 mm) sa pridalo 90 ml Sabouraudovo tekutého média (HiMedia, Mumbai, India), ktorý bol následne nao kovaný s 10 ml suspenzie spór kme a *An*-TM, *An*-N, *An*-SL, príp. *An*-G. Sabouraudovo tekuté médium bolo pred kultiváciou sterilizované v autokláve 15 min pri teplote 121°C. Hodnota pH flivného média je 5,6. Kultivácia trvala 45 dní pri laboratórnej teplote (cca 25°C). Experimenty sa vykonali v 3 opakovaniach. Výsledky sú priemermi týchto troch opakovaní. Kontrolné experimenty obsahovali 90 ml tekutého flivného média a 10 ml suspenzie spór bez pridania substrátu. Meranie hodnoty pH prebiehalo kaflďy de po as trvania kultivácie pomocou prístroja WTW pH 340i. Hodnota pH samotného substrátu bez pridania flivného média a suspenzie spór bola meraná vo vodnej suspenzii (10 g substrátu + 100 ml dest. vody). V substráte pred kultiváciou boli stanovené obsahy As a Sb (HG-AAS, príp. F-AAS, EL, spol. s r.o., Spi-ská Nová Ves).

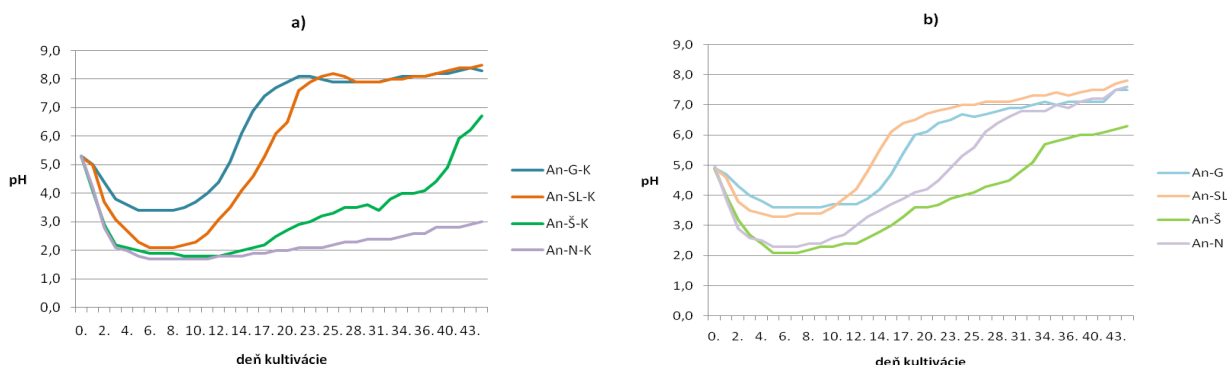
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pôdne vzorky pouflité v experimentoch obsahujú zvý-ené celkové obsahy arzénu (1 203 mg.kg⁻¹) a antimónu (487 mg.kg⁻¹), hlavných kontaminantov na lokalite u ma. Substrát bez pridania flivného média a suspenzie spór dosahoval hodnotu pH 4,3. Vývoj hodnôt pH po as lúhovania banského odpadu rôznymi kme mi mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger* je zobrazený na obr. 1.

Na za iatku kultivácie boli v kontrolných vzorkách bez substrátu (*An-TM*-K, *An-N*-K, *An-SL*-K, *An-G*-K) namerané hodnoty pH 5,3 a vo vzorkách so substrátom (*An-TM*, *An-N*, *An-SL*, *An-G*) hodnoty pH 4,9 (obr. 1). Vo vzorkách, ktoré obsahovali kmene *An-G* a *An-SL*, boli namerané vyššie hodnoty pH ako vo vzorkách obsahujúcich kmene *An-TM* a *An-N*. Táto skutočnosť môže poukazovať na rôzny pôvod jednotlivých kmeňov, *An-G* a *An-SL* boli izolované z alkalického prostredia a *An-TM* a *An-N* z extrémne kyslého, pričom sledované kmene mohli upraviť pH okolitého prostredia prostredníctvom svojich metabolických produktov na hodnotu potrebnú pre svoj optimálny rast. Výrazný pokles hodnôt pH počas prvých dní kultivácie poukazuje na zvýšenú produkciu organických kyselín. *A. niger* vplyvom metabolických procesov produkuje napr. kyselinu glukónovú, ktorá vzniká oxidáciou glukózy.

Shindia et al. (2006) pozorovali, že aktívny rast mycélia huby *A. niger* sa začal po 2 dňoch kultivácie a bol sprevádzaný nárastom produkcie glukónovej kyseliny, optimálny rast mycélia bol dosiahnutý po 6 dňoch a maximum glukónovej kyseliny bolo vyprodukované 7. deň kultivácie.

Vo vzorkách obsahujúcich pôdny substrát ufl na 2. deň kultivácie bolo pozorované veľké množstvo spór. V kontrolných vzorkách bez substrátu sa začali spóry objavovať neskôr a v malom počte. Vo vzorkách *An-N*-K bol pozorovaný začiatok sporulácie hneď na 2. deň, avšak s minimálnym počtom spór, čo trvalo až do 6. dňa kultivácie. Jednotlivé kmene *A. niger* izolované z oblastí s rozdielnymi ekologickými a geochemickými parametrami sa môžu medzi sebou líšiť morfológicky aj metabolicky (Tymonovi et al., 2013).



Obr. 1 Vývoj pH počas lúhovania banského odpadu rôznymi kmeňmi mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger* počas 45 dní kultivácie. a) kontrolné vzorky bez pôdneho substrátu; b) vzorky s pôdnym substrátom. Vysvetlivky: *An* - kmeň mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger*; *G* - Gabčíkovo; *SL* - Slovinky; *TM* - Tŕňava; *N* - Nováky; *K* - kontrola

ZÁVER

Mikroskopická vláknitá huba *A. niger* sa dokáže adaptovať na rozličné, často nepriaznivé podmienky prostredia. Jednotlivé kmene *A. niger* izolované z oblastí s rozdielnymi ekologickými a geochemickými parametrami sa môžu medzi sebou líšiť morfológicky aj metabolicky. Studovanie adaptácie jednotlivých kmeňov mikroskopických húb môže mať veľký potenciál z hľadiska bioremediácií kontaminovaných oblastí.

Po akovanie: Príspevok je súčasťou grantových úloh KEGA 029UK-4/2016, VEGA 1/0482/15 a 1/0098/14.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čurlík, J., Jurkovič, J., 2012: Pedogeochémia. Univerzita Komenského v Bratislave, 1-228.
- Gross, S., Robbins, E.I., 2000: Acidophilic and acid-tolerant fungi and yeasts. *Hydrobiologia*, 433, 91-109.

- Hriváčková, K., Makovníková, J., 2011: Jednotné pracovné postupy rozborov pôd, VÚPOP, Bratislava, 1-23.
- Chodak, M., Goebiewski, M., Morawska-Płoskonka, J., Kuduk, K., Niklińska, M., 2013: Diversity of microorganisms from forest soils differently polluted with heavy metals. *Applied Soil Ecology*, 64, 7-14.
- Shindia, A.A., El-Sherbeny, G.A., El-Esawy, A.E., Sheriff, Y.M.M.M., 2006: Production of gluconic acid by some local fungi. *Mycobiology*, 34(1), 22-29.
- Tymonovičová, A., Hlinková, E., Chovanová, K., Pangallo, D., 2013: Influence of the environment on the morphological and biochemical characteristics of different *Aspergillus niger* wild type strains. *Indian Journal of Microbiology*, 53(2), 187-193.
- Tripathi, P., Srivastava, S., 2007: Development and characterization of nickel accumulating mutants of *Aspergillus nidulans*. *Indian Journal of Microbiology*, 47, 241-250.

HYDROTERMÁLNE PREMENY VO VÝCHODNEJ ČASTI DRAHOKOVOVO-POLYMETALICKÉHO LOŽISKA BANSKÁ HODRUTMA

Peter Kodra¹, Alexander Kuba¹, Peter Uhlík¹, Marek Osacký¹
Jaroslav Lexa², Rastislav Vojtko³, Peter Fiitman⁴

^{1,3}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, Bratislava

¹Katedra ložiskovej geológie, ³Katedra geológie a paleontológie, kodaera@fns.uniba.sk

²Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava

⁴Slovenská banská, spol. s r.o., Hodruša-Hámre

ÚVOD

Drahokovo-polymetalická mineralizácia na Rozália bani je v súčasnosti jediným aktívnym rudným ložiskom na Slovensku. Tento typ mineralizácie je tu aktívny už od roku 1992, pričom od roku 2007 sa aktívne východné pokračovanie ložiska. Na túto časť ložiska je v poslednom období zameraný aj komplexný výskum s cieľom zefektívniť prieskumné aktivity a prognózovanie. Jedným z hlavných cieľov výskumu je charakteristika hydrotermálne alterovaných hornín v okolí jednotlivých typov filít a zhodnotenie priestorovej distribúcie alterovaných typov v priestore ložiska v kontexte nových informácií o geologicko-tektonickej stavbe ložiska a o mineralógii filít na ložisku.

CHARAKTERISTIKA LOŽISKA

Skúmané ložisko sa nachádza v centrálnej zóne Tivňavického stratovulkánu v stredoslovenských neovulkanitoch. Epitermálna mineralizácia strednesulfidného typu tu vystupuje na filitných traktúrach v prostredí andezitov v tesnom nadloží granodioritu. Rozsegmentovaná je mladšími silmi kremenno-dioritových porfýrov a mladou zlomovou tektonikou súvisiacou s výzdvihom hráste v centre Tivňavnickej kaldery (Kodra et al., 2005).

Drahokovo-polymetalická mineralizácia tu vznikala počas niekoľkých vývojových štádií (Kuba et al., 2016). Najstaršie štádium súvisí s poiatkom subsidencie Tivňavnickej kaldery a reprezentované je vznikom bezrudných silicitov a silicifikovaných brekcií Svetozár filít na báze ložiska. Druhé štádium pravdepodobne korešponduje so vznikom strifnej zóny, kde dochádzalo k pohybu nadložného bloku smerom na juh pravdepodobne v dôsledku sektorového kolapsu okraja vulkánu. Jeho súčasťou je vznik filitného systému Karolína generálne ZSZ-VJV smerom so strmým sklonom na juh, s kremeň-karbonátovou fililínou bohatou na Mn-minerály (rodonit, rodochrozit), s hojnými sulfidmi (sfalerit, galenit, chalkopyrit), zlatom a zriedkavými Ag-Au

teluridmi. V treťom štádiu došlo k vzniku filitného systému Krištof, ktorý je dominantne umiestnený v tezných trhlínach so strednestrmým sklonom na JV. Ich vznik korešponduje dobre korešponduje s pohybom na strifnej zóne, kde nadložný blok sa pohyboval smerom na JV. Pre tento filitný systém sú typické tenké kremenné filítke a filítiky, ktoré obsahujú akumulácie roztrúseného zlata, pričom karbonáty (kalcit) a sulfidy sú tu zriedkavé.

V súvislosti s pokračujúcim vývojom strifnej zóny a obnovenou subsidenciou kaldery vznikol na nízkoúhľových poklesových strifných zlomoch (R1 a P typu) plocho sklonený filitný systém Agnesa. Tento systém je lokalizovaný výlučne v strope ložiska, a tvorený je sulfidickými filitami so zlatom s variabilným množstvom kremeňa, ale takmer bez karbonátov. Po umiestnení prvých tenkých silov kremenno-dioritových porfýrov do strifnej zóny vznikali ešte relatívne zriedkavé filítke a filítiky s kremennou a karbonátovou výplňou (ametystové a kalcitové štádium). Následne bolo ložisko rozlenené systémom pominalizačných silov kremenno-dioritových porfýrov. V poslednej etape vývoja ložiska v súvislosti s výzdvihom hráste v strede kaldery vznikol strmo sklonený filitný systém hrásových filít (Rozália, Amália, Bakali, Martin). Tieto filítke sú prevažne vyplnené hrubozrnnými sulfidmi, ale len s nízkym obsahom zlata.

METODIKA

Informácie o minerálnom zložení premien boli získavané predovšetkým z celohorninových röntgenových analýz andezitu s vyhodnotením kvantitatívneho zastúpenia alterovaných minerálov. Röntgenové analýzy boli vyhotovené aj z ílových frakcií < 2 mm. Informácie o vzájomných a chemizme alterovaných minerálov sa získavali mikroskopickým a mikroanalytickým štúdiom (EDS, WDS analýzy) leštených výbrusov. Na vizualizáciu distribúcie premien na ložisku boli použité novovytvorené digitálne geologické mapy 1:40 000, 1:50 000 a 1:70 000, ako aj 5 geologických rezov SÓJ a SZÓJV smerom (archív Slov. banská spol.).

DISTRIBÚCIA A ZONÁL NOS PREMIEN

Na základe zisteného minerálneho zlofienia alterovaných hornín bolo moľné schématicky definova 5 hlavných typov premien, ktoré sa vyskytujú v priestore loľfiska a jeho okolí: 1. silná adularizácia s podstatným zastúpením aduláru spolu s illitom; 2. slabá adularizácia s menším zastúpením aduláru a illitu na úkor zachovania vyšieho množstva chloritu a plagioklasu, väšinou postihnutého albitizáciou; 3. argilizácia v nadloľí loľfiska s dominantným zastúpením illitu a kreme a so zvýšenou koncentráciou pyritu; 4. argilizácia v nadloľí hrás ových fíľ s dominantným zastúpením illitu, prevládajúcim nad kreme om a so zvýšenou koncentráciou pyritu a kaolinitu; 5. propylitizácia, rovnomerne reprezentovaná chloritom, illitom, kreme om, zachovalým plagioklasom, ale bez aduláru. Z vizualizácií vyplýva, že alterácie vystupujú v zonálnom usporiadaní.

Najintenzívnejší typ premeny je silná adularizácia, ktorá vystupuje ako súvislá zóna v blízkom nadloľí silicítov v hrúbke 20-30 m. Tento typ premeny je typický aj pre okolie filného systému Karolína, pre podloľie fíľ typu Agnesa a pre okolie hrás ových fíľ.

Menej intenzívna adularizácia sa vyskytuje ako súvislá zóna, ktorá oddeľuje oblasti silnej adularizácie v nadloľí silicítov a argilizovaným stropom loľfiska v prípade, že sa tu nevyskytuje filník typu Karolína. Tento typ premeny bol zistený len na 15. a 17. obzore bane, pričom charakteristický je tu trend rozširovania tejto zóny smerom do hlbších astí bane. V JZ asti loľfiska sú tu lokalizované fíly typu Kri-toľ.

Argilizácia v nadloľí loľfiska vytvára súvislý horizont, pravdepodobne kopírujúci vrchnú plochu strifnej zóny. Asto ju doprevádza brekciácia. Na viacerých miestach asociuje so fíľami typu Agnesa, pričom argilizácia je vyvinutá v nadloľí týchto fíľ. Zistená bola na všetkých obzorochoch bane, pričom smerom do hĺbky sa zväšuje horizontálna vzdialenosť od silicítov typu Svetozár. Na Z okraji loľfiska sa táto zóna stá a smerom na JZ, sledujúce plytko sklonené fíly typu Agnesa (Lucia, Ján) a okraj mohutného sillu kremenno-dioritového porfýru, oddeľujúceho západné a východné loľfisko. Hrúbka zóny dosahuje 10-20 m. Argilizácia v nadloľí významných hrás ových fíľ (Amália, Martin) doprevádza mohutné zóny brekcií, ktoré sú tu vyvinuté aj v andezitoch aj v porfýroch.

Propylitizácia, ako prejav regionálnej, málo intenzívnej premeny, je lokalizovaná v nadloľí loľfiska, nad zónou argilizácie, mimo výskytu významnejších filných truktúr. Prechod do

propylitizácie je obvykle pozvoľný so znižujúcou sa intenzitou premeny so zvyšujúcou sa vzdialenosťou od loľfiska, alebo od hrás ových fíľ.

SUKCESIA PREMIEN A CHEMIZMUS ALTERA NÝCH MINERÁLOV

K najstarším premenám na loľfisku patrí silicifikácia, ktorá sa s variabilnou intenzitou uplatnila predovšetkým v silicitoch typu Svetozár na báze loľfiska. Silicity vznikali na úkor andezitu, o čom svedia zriedkavo zachované pseudomorfózy po výrastliciach plagioklasov. Menej intenzívna silicifikácia je súčasťou aj mladších premien, pričom vyššie obsahy kreme a sú najmä v nadloľí fíľ typu Agnesa, kde asociuje s illitom a pyritom.

Plagioklasy sú zatláané viacerými generáciami premien, z ktorých najstaršia je zriedkavá albitizácia, mladšia je adularizácia a oba alterné minerály ztlá a illit, alebo zriedkavejšie aj kalcit. Albitizácia môže súvisieť s regionálnou propylitizáciou, alebo s premenami v súvislosti s hydrotermálnym systémom spojeným s umiestnením granodioritu (tzv. Píľ mineralizácia). Prejavy albitizácie plagioklasov sú najastejšie v okolí fíľ typu Kri-toľ a vo vzdialenejšom nadloľí silicítov v západnej aj východnej asti loľfiska. Albity obsahujú od 10,2 do 11,5 hm.% Na₂O.

Adularizácia a relatívne mladšia illitizácia sú premeny, ktoré pravdepodobne vznikali epizodicky počas viacerých štádií vývoja loľfiska, a to od vzniku silicítov typu Svetozár až po vznik hrás ových fíľ. Chemické zlofienie aduláru má len malú variabilitu. Obsahy Na₂O dosahujú v priemere 0,4 hm.% obsahy BaO od 0,01-0,7 hm.%, len výnimočne v tenkých zónach sú aj vyššie (max. 9,2 hm.%). Najintenzívnejšiu illitizáciu pravdepodobne možno spája s hydrotermálnymi systémami viazanými na vznik strifnej zóny. Je však pravdepodobné, že významná illitizácia tu vznikla už počas štádia vzniku silicítov, pričom argilizované horniny mohli už vznik truktúrnych zlomov strifnej zóny. Silná illitizácia je asto tiež súčasťou brekciovaných hornín v rôznych astiach loľfiska. Najrozsiahlšie polohy illitizovaných brekcií sú najmä v nadloľí hrás ových fíľ. Chemickým zlofiením dioktaedrická suda odpovedá illitu.

Aj ku vzniku chloritu pravdepodobne dochádzalo počas viacerých etáp. Chlorit najastejšie ztlá a mafické minerály, pričom relatívne najväššie zastúpenie má v málo alterovaných andezitoch, postihnutých regionálnou propylitizáciou. Ich chemické zlofienie odpovedá radu klinochlór - chamosit, pričom takmer všetky analýzy sú blížšie ku klinochlóru. Pomer Mg/Fe je

variabilný a nesúvisí s typom fíl, v okolí ktorých sa nachádza, alebo vzdialenosti od nich. Typicky alteračné chlority z okolia fíl typu Karolína a Kri-tof majú zvýšený obsah MnO (do 5,4 hm.%, resp. 4,9 hm.%, o koreponduje s vysokým obsahom MnO v fílných chloritoch z týchto fíl (afl do 10,2 hm.%). Nižšie obsahy MnO sa zistili aj v chloritoch v okolí fíl typu Svetozár a Agnesa (do 2,5 hm.%). Najnižšie koncentrácie MnO majú chlority mimo výskytu fíl a v okolí hrásových fíl (do 1,6 hm.%). Klesajúci trend zastúpenia Mn v smere od starších typov fíl k mladším sa zistil aj z celohorninových geochemických analýz fíl. V rovnakom trende v týchto analýzach rastie zároveň pomer aj Rb/Sr a obsahy Bi a Sn, o čom svedčí súvisie s vývojom zlofene zdrojového magmatického fluida, exsolvovaného z vyvíjajúcej sa materskej magmatickej komory pod vulkánom.

Karbonáty vznikali najmä v mladších štádiách vzniku lofiska, pričom ich výskyt je najmä v jeho okrajových astiach. Karbonáty sa v alteráciách vyskytujú najmä vo forme kalcitu, ktorý lokálne zatlá a plagioklasy a je mladší ako adular. Zriedkavejší je výskyt komplexných Fe-karbonátov, ktoré často asociujú s kaolinitom a niekedy aj s kalcitom, a to najmä v nadloží hrásových fíl, kde tieto minerály vznikali pravdepodobne v záverečných štádiách vývoja lofiska. Kalcit často obsahuje prímes MnO (od 0,15 do 1,9 hm.%), čo je menej ako obsahujú fílné kalcity. Fe-karbonáty obsahujú najmä FeO (od 29,6 do 42,8 hm.%), tiež MgO (od 5,5 do 12 hm.%), MnO (od 2,8 do 9,7 hm.%) a CaO (od 1 do 9,2 hm.%). V porovnaní s Fe-karbonátmi v fíľach majú alteračné Fe-karbonáty vyšší obsah FeO.

Pyritizácia je na lofisku obvykle nižšej intenzity, vyššie koncentrácie pyritu boli zistené len v nadloží fíl typu Agnesa a hrásových fíl. Najstaršiu generáciu pyritu reprezentuje hrubokrytalicový porézny pyrit, ktorý v sebe niekedy uzatvára nealterovaný bazický plagioklas a epidot. Jeho vznik môže súvisie s predmineralizačnými premenami andezitu (napr. Pífi mineralizáciou). Mladšie generácie pyritu asociujú s illitom a sú súčasťou intenzívnej argilizácie v strope lofiska a v nadloží hrásových fíl. Pyrity obsahujú len stopové množstvá prímiesí, s výnimkou zriedkavých vzoriek z okolia fíl typu Svetozár a Kri-tof, kde sa zistila prítomnosť zón obohatených o As a to afl do 4,2 hm.%.

K zriedkavejším alteračným minerálom patrí epidot, ktorý sa vyskytuje najmä v okolí fíl typu Kri-tof a v podloží fíly Karolína, kde sa podieľa a zatlá aní plagioklasov a mafických výrastlíc, ale prítomný je aj v základnej hmote horniny a v fíľkách. Epidot je starší ako chlorit a jeho vznik

pravdepodobne súvisí s hydrotermálnym systémom spojeným s umiestnením granodioritu, alebo s regionálnou propylitizáciou. Má zlofene na hranici medzi epidotom a clinozoisitom s obsahmi MnO do 1 hm.%.

S alteráciami asociujú aj viaceré generácie fíliek, z ktorých najstaršie sú pyritové fíľky, ktoré sú pretínané hojnými kremennými, kalcitovými a najmladšími adular-kalcitovými a illit-kalcitovými fíľkami.

V porovnaní s publikovanými informáciami o sukcesii premien v západnejasti lofiska (Ma et al., 1996) je možné konštatovať pomerne dobrú zhodu vo výskyte premien v oboch astiach lofiska, s výnimkou absencie výskytu zmiešaných vrstevnatých minerálov (illit-smektit).

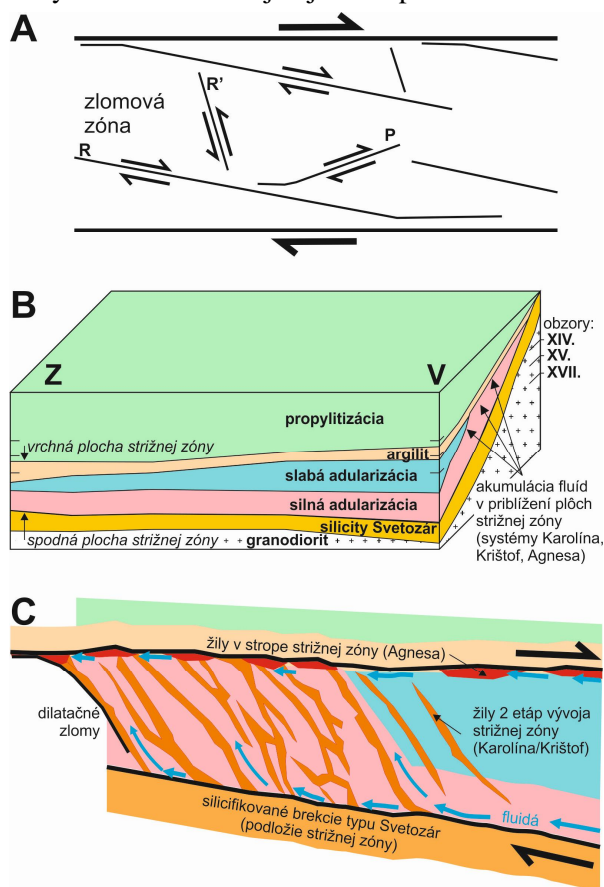
GENÉZA PREMIEN

Adularizácia a illitizácia sú hlavné alteračné prejavy filnej mineralizácie na lofisku, čo je pre strednesulfidálne epitermálne filné systémy typické (napr. Hedenquist et al., 2000). Ich distribúcia na lofisku je však dosť neobvyklá so subhorizontálnym priebehom, odrážajúcim subhorizontálnu orientáciu celého filného systému pozdĺž strižnej zóny (obr. 1).

Na úroveň lofisku neboli pozorované také zmeny minerálneho zlofene premien, ktoré by boli zjavne dôsledkom meniacej sa teploty - dominantný ílový minerál je tu illit, pričom prítomnosť illit-smektitu sa nezistila. Z toho vyplýva, že alterácie súvisiace so vznikom lofiska sa tvorili vtedy na lofisku pri podobných teplotách, vyšších ako 200-240°C, reprezentujúcich spodnú hranicu teploty krytalizácie illitu, respektíve adularu. Tieto minimálne teploty korepondujú aj s teplotami vzniku mineralizácie pri 250-310°C v paleohorubke >550 m, ktoré boli zistené na základe štúdií fluidných inklúzií zo západného (Kodra et al., 2005) aj východného lofiska (Kuba et al., 2016). Tieto štúdiá zistili aj prítomnosť varu fluid, ktorý pretrvával počas viacerých štádií mineralizácie a mal za následok vznik adularizácie pri vysokom pomere fluidum/hornina. Na lofisku zóna intenzívnej adularizácie v nadloží silicitov vznikla pravdepodobne už súčasne so silicitmi, ale aj po vzniku mineralizácií súvisiacich s oboma generáciami strižných zón, kedy var spôsoboval aj precipitáciu zlata.

Argility sú na lofisku skoncentrované najmä do pomerne súvislého horizontu v strope lofiska, ktorý reprezentuje vrchnú plochu strižnej zóny. Nad horizontom argilitov je andezit postihnutý už len regionálnou propylitizáciou. Vzhľadom na minerálne zlofene a priestorovú distribúciu je pravdepodobné, že horizont argilitov predstavuje

priestor, kde dochádzalo ku kondenzácii pár z vriaceho hydrotermálneho systému, pri om tieto mierne acídne fluidá mohli pravdepodobne migrovať pozdĺž vrchnej zlomovej plochy strižnej zóny a teda alterovať ju aj mimo priestoru ložiska.



Obr. 1 Rekonštrukcia distribúcie premien v andezite vo východnejasti ložiska pred umiestnením silov kremenno-dioritových porfýrov a hrásových ťíl. A. –truktúrny model strižnej zóny; B. schématická 3D vizualizácia distribúcie premien pod a distribúcie premien v mapách a rezoch; C. ideový –truktúrny model vzáhu ťílných –truktúr a zonálnosti premien v strižnej zóne.

Vzhľadom na prezentovaný model distribúcie alterácií vznik rudnej mineralizácie na ťíľach typu Karolína a Kristof možno pripísať skonzentrovaniu fluidá do oblasti priblíženia hlavných plôch strižnej zóny, kde otvárajú sa –truktúry umožnili aktívne nasávanie fluidá a ich var pri lokálnom poklese tlaku (obr. 1c). Hlavná migrácia fluidá, ktoré spôsobili vznik ťíľ aj hydrotermálnych premien, sa odohrávala pozdĺž plochých zlomov strižnej zóny, v smere od JV a neskôr od J, v ktorom poklesávajú aj plochy strižnej zóny. V miestach migrácie fluidá v hornej ploche strižnej zóny, mali potenciál vzniknúť ťíly typu Agnesa, a to najmä tam, kde táto plocha bola výraznejšie zakrivená, pričom pri ich vzniku (otváraní) pravdepodobne pôsobilo aj napäťové pole pokračujúcej subsidencie kaldery. Neskôr obe

plochy strižnej zóny boli prednostne vyufité magmou za vzniku mohutných silov kremenno-dioritových porfýrov v nadloží a podloží ložiska, ktoré sa na západnom okraji nového ložiska spojili v priblížení oboch plôch strižnej zóny a oddelili tak východnú a západnú časť ložiska.

ZÁVER

Genetický model premien má potenciál byť jedným zo základných pilierov prognózovania výskytu zrudnenia v okolí ložiska. Vzhľadom na prezentovaný model vzniku alterácií a mineralizácie je možné predpokladať, že pokračovanie ložiska je racionálne vyhľadávať v analogických –truktúrno-geologických pozíciách v okolí známeho ložiska. Strmé rudné ťíly viazané na strižnú zónu je pravdepodobnejšie úspešne vyhľadávať v oblastiach postihnutých aspoň slabou adularizáciou a to tam, kde vrchná a spodná plocha strižnej zóny nie sú príliš vzdialené, t.j. tam kde subhorizontálna zóna argilitov je relatívne blízko silicítov typu Svecovar (po vylenení mladších silov kremenno-dioritových porfýrov a odvrátení pohybov na hrásových zlomoch). Ploché ťíly v strope strižnej zóny (typ Agnesa) však mohli vzniknúť aj v prípade väzby ich vzniku na šnasávanie fluidá do dilatovaných zlomov, otvárajúcich sa medzi oboma plochami strižnej zóny.

Po akovaníe: Práca bola podporená grantom VEGA 1/0560/15, projektom APVV-15-0083 a firmou Slovenská banka, spol. s r.o.

POUÍITÁ LITERATÚRA

- Hedenquist, J.W., Arribas, A., Gonzales-Urien, E., 2000: Exploration for epithermal gold deposits. Reviews in Economic Geology, 13, 245-277.
- Kodra, P., Lexa, J., Rankin, A.H., Fallick, A.E., 2005: Epithermal gold veins in a caldera settings: Banská Hodruša, Slovakia. Mineralium Deposita, 39, 921-943.
- Kuba, A., Chovan, M., Kodra, P., Fiitán, P., Lexa, J., Vojtko, R., 2016: Nové mineralogicko-genetické výsledky –túdia epitermálnej Au-Ag-Pb-Zn-Cu mineralizácie vo východnejasti bane Rozália (Hodruša-Hámre). Zborník vedeckých príspevkov z konferencie Nerastné suroviny v 21. storočí, 28-30.
- Maňo, J., Sasvári, T., Bebej, J., Kraus, I., Schmidt, R., Kalinaj, M., 1996: Truktúrne kontrovaná ťílna mezotermálna zlato-kremenná a epitermálna drahokovovo-polymetalická mineralizácia v hodrušskom rudnom poli, stredoslovenské neovulkanity. Mineralia Slovaca, 28, 455-490.

VÝSLEDKY NOVÉHO HYDROGEOCHEMICKÉHO VÝZKUMU LÁZE SKÝCH PRAMEN A VOD PRIESSNITZOVÝCH LÉ EBNÝCH LÁZNÍ a.s.

Tomá–Kohn, Viktor Goliá–

Univerzita Karlova, P írodov decká fakulta, Albertov 6, Praha 2, kohnt@seznam.cz

ÚVOD

Práce se zabývá hydrogeochemickým pr zkumem vod na Studni ním vrchu v okolí Priessnitzových lé ebných lázní (PLL). Prvním cílem této práce byla revize stávajících zachycených pramen , druhým cílem byl pak pr zkum dal-ích nezachycených vodních zdroj se zam ením na vyhledávání potencionálních minerálních vod.

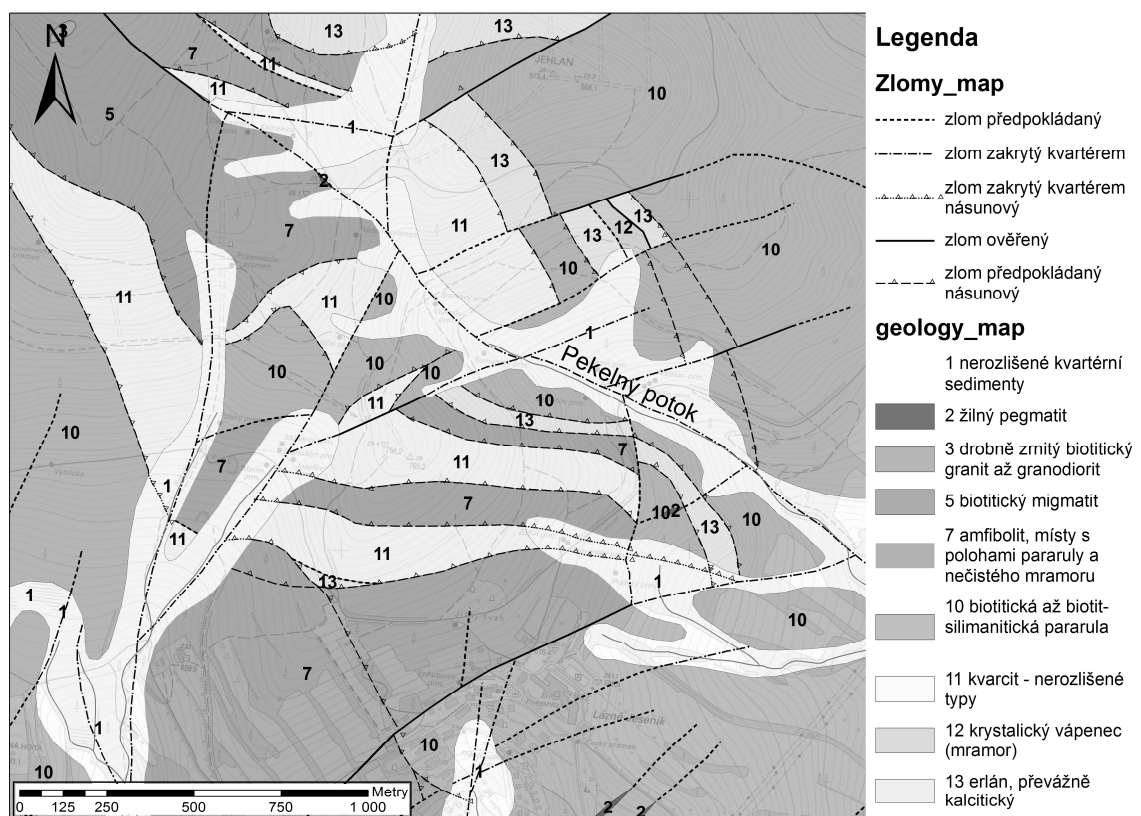
Geologická stavba okolí PLL je zna n složitá a dodnes jen málo p edpokládaných struktur bylo geofyzikáln i jinak ov eno (viz obr. 1).

Geologická stavba budovaná devonskými metasedimenty úzce souvisí jak s chemismem, tak s radioaktivitou vod, ale také s vydatností vodních zdroj . Hlavní horninou na SV je pararula, která je lemována amfibolity, a tato hranice je pravd podobn násunového charakteru se strmým

úklonem k severu. Na SZ jsou pararuly ohrani ené zlomem sm ru SV-JZ a za ním leží op t amfibolity. Severn od PLL v okolí Pekelného potoka je geologicky velmi pestré území, kde se st ídají polohy kvarcit , erlán a dokonce i mramor . I tyto o ky mají násunový charakter a tvo í významnou hydrogeologickou strukturu. Z nam ených dat pr tok je patrné, že práv tyto horniny zde p sobí jako drenáfní systém okolních hornin.

Struktury na JZ od Pekelného potoka jsou uklon ny k severu, kdežto struktury na SV od Pekelného potoka jsou uklon ny na JZ a pravd podobn se st etávají pod tímto údolím. V sz a záp. ásti zde zasahuje okraj flulovského plutonu.

V neposlední ad je zde nutno zmínit pr b h velkých zlomových struktur sudetského sm ru SZ-JV (Opletal 2015).



Obr. 1 Geologická mapa

METODIKA

Data byla sbírána na dvou terénních akcích v září 2015 a v únoru 2016. V první fázi pr zkumu byly vzorkovány a měřeny známé zachycené prameny. V druhé fázi se pokračovalo k vyhledávání nových pramenů se zaměřením na vyhledávání zdrojů s vyšší mineralizací. K tomuto účelu sloužily především dvě metody: konduktometrie a termometrie.

Celkem bylo měřeno 85 vzorků, u kterých byly stanoveny základní fyzikálně-chemické parametry, konkrétně pH, Eh, vodivost a teplota, 38 vzorků z nich bylo odebráno pro stanovení obsahů hlavních iontů (HCO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}). Hlavní ionty byly stanoveny metodou ICP OES kromě HCO_3^- , který byl stanoven titrací. Měřeno bylo také dalších 49 iontů metodou ICP MS. Vzorky pro stanovení kationtů byly na místě odbírány okyseleny.

U 33 vybraných vzorků byly odebrány vzorky pro stanovení aktivity ^{222}Rn . Vzhledem k předpokládaným nízkým aktivitám těchto vod byla vybrána LSC - extrakční metoda (přístroj TRIATHLER fy. Hidex), při které je vzorek vody na místě odebraný přímo injektovaný do scintilární zkušavky pod hladinu scintilátoru. Následně je vzorek protěpán, aby došlo k přechodu ^{222}Rn do scintilátoru. Poté, co dojde k rovnováze s dceřinými produkty, je vzorek měřen přímo na terénní základně. Takto připravený vzorek je sám emitorem fotonů, které jsou detekovány a přepočítány na aktivitu. Tato metoda je vhodná díky svému nízkému detekčnímu limitu 0,3 Bq/l.

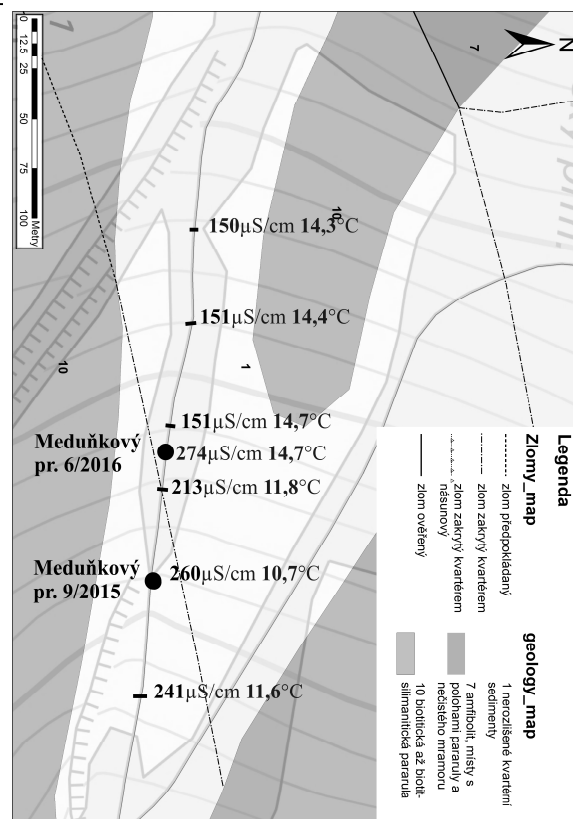
Na základě výsledků z rozborů ze září 2015 byly v únoru 2016 na terénní základně stanoveny u vybraných vzorků chloridy. Ty byly stanoveny spektrofotometricky přístrojem HACH DR3900.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Konduktometrie

Na základě plošného měření vodivosti na tocích, pramenech a na kterých vodárenských objektech bylo nalezeno několik dosud nezachycených a nepopsaných pramenů, které mají zvýšenou konduktivitu. Jedním z nich je pramen Salamander s vodivostí 239 $\mu\text{S/cm}$, který je levostranným přítokem Pekelného potoka (před soutokem má vodivost 213 $\mu\text{S/cm}$). Tento pramen je zajímavý také tím, že je tím nejvydatnějším z měřených pramenů s průtokem 9 l/min.

Nejlépeším dokladem vhodnosti použití konduktometrie pro vyhledávání vod s vyšší mineralizací je však Meduňkový pramen, který byl nalezen na pravostranném přítoku Pekelného potoka, viz obr. 2.



Obr. 2 Oblast okolo Meduňkového pramene 6/2016

Meduňkový pramen byl objeven v září 2015 a v té době byl se svou vodivostí 327 $\mu\text{S/cm}$ nejvodivější zdroj vody v této oblasti. Tento pramen vyvřel ve vyschlém korytě a potoku, který zde za vyšších vodních stavů teče, zasakoval několik desítek metrů výše, avšak se značně nízkou vodivostí 160 $\mu\text{S/cm}$.

Při revizi v únoru 2016 bylo více vody a potok nad Meduňkovým pramenem tekl. V místě před vodního vývěru jsme našli přítok vody do toku s vodivostí pouze 260 $\mu\text{S/cm}$. Když jsme postupovali směrem proti proudu, objevili jsme o cca 20 m výše přítok vody do koryta, který se nám podařilo odklonit od před vodního potoku s průtokem 3,3 l/min, vodivostí 274 $\mu\text{S/cm}$ a teplotou 10,3 °C, což je v porovnání s tokem výše, který má průtok 3,5 l/min vodivost 150 $\mu\text{S/cm}$ a teplotu 14,3 °C, značný rozdíl.

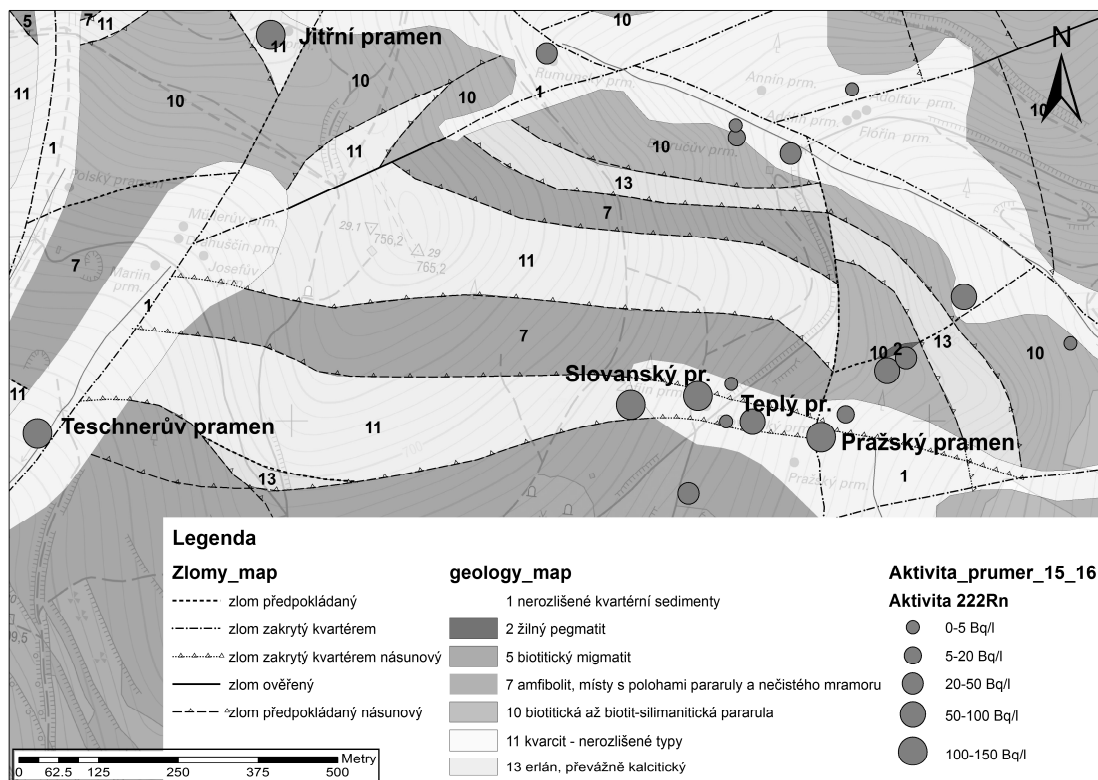
Vzhledem k několika takovýmto přítokům v tomto úseku se domníváme, že se jedná o vodu vytékající ze zlomové zóny přímo do koryta potoka.

Jednoznačný trend je v závislosti vodivosti na nadmořské výšce. S klesající nadmořskou výškou roste koncentrace rozpuštěných látek. To je ovlivněno několika faktory. Zaprvé evapotranspirací, jež s klesající nadmořskou výškou roste. Druhým faktorem, který je s evapotranspirací přímo spojen, je teplota, která s klesající nadmořskou výškou také roste. Vyšší

teplota vod pravd podobn zp sobuje rychlejší rozpoušt ní hornin, s nimiž je v kontaktu. A t eí faktor je délka ob hu vody, která když zasákne ve vrcholových partiích a p ímo zde také vyte e na povrch, tak je jen v krátkém kontaktu s horninou. Oproti tomu vody, jež zasáknou ve vrcholových partiích, kde jsou také nejvyšší srážky, a na povrch se dostane až v nižších nadmořských výškách, tak je zcela určit v delším kontaktu s podloím.

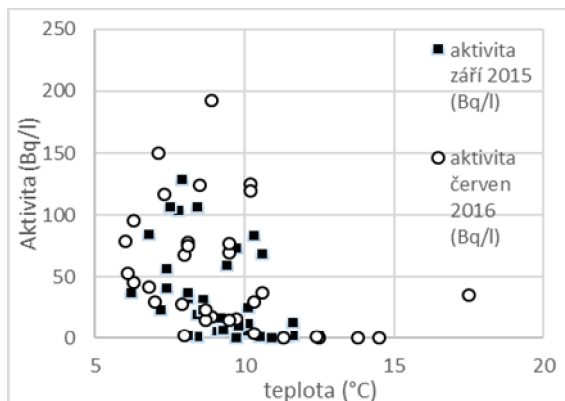
Aktivita ²²²Rn

Relativn nízká aktivita pramen na Studn ním vrchu byla známá již d íve (Jirkovský, 1951), takže nebylo o ekáváno prolomení hranice 1500 Bq/l pro minerální vody na základ aktivity ²²²Rn v R. Radioaktivita se ovšem ukázala jako výborný nástroj pro rozlišení vod su ových od vod zlomových.



Obr. 3 Mapa aktivity ²²²Rn

Prameny, které mají zvýšenou aktivitu, jsou vázány na vody hlubšího ob hu, které jsou chladnější, než povrchové su ové vody. Ob terénní akce prob hlý za relativn teplého počasí, což v d sledku zp sobuje vyšší teplotu su ových vod proti zlomovým a m íme nalézt také sm í obou typ , viz obr. 4. Pokud je voda v kontaktu se vzduchem, radon z ní na základ Henryho zákona rychle vytká.



Obr. 4 Vztah teploty a aktivity ²²²Rn

Výborným p íkladem tohoto tvrzení jsou Teplý a Studený pramen, které od sebe leží cca 25 m. Teplý pramen má teplotu 10,3 °C a aktivitu pouhé 4±1 Bq/l, oproti tomu Studený pramen má teplotu 8,1 °C a aktivitu 75±2 Bq/l.

Z našich výsledk vyplývá, že v tina pramen se zvýšenou aktivitou je vázána na pruhy kvarcitu, jako nap í: Teschnerův pramen, Slovanský, i Jit ní pramen. To je z ejm zp sobeno vyšší k ehkostí t chto hornin, které jsou díky tomu pro vodu propustnější.

Jit ní pramen byl ufl od 50. let minulého století považován za neaktivní v této oblasti, což jsme také v roce 2015 potvrdili. Ovšem v roce 2016 jsme nam íli nejvyšší aktivitu u vzorku vody z vodárenského záchytu s kódem V6, která inila 193±4 Bq/l. Pro porovnání aktivita Jit ního pramene byla 150±3 Bq/l (2016).

Chloridy

K m ení chlorid p ímo na terénní základn jsme p istoupili v r. 2016 na základ chemických rozbor z r. 2015, kde ve dvou zdrojích byly

zvýšené chloridy. To konkrétní výše zmíněný Među kový pramen a vodárenský záchyt V5.

Díky získání vodárenských map a měření chloridů jsme dohledali, že V5 je pouze soutokovou jámkou, do níž přitéká směs vody ze záchyt V12, V13, V14 a zvláště z V6. A tyto chloridy pocházejí z výše jmenovaného záchytu V6. V tab. 1 lze vidět porovnání měření jednotlivých záchytů, je-li se stékají v soutokové jánce V5. Je patrné, že V6 je výjimečným zdrojem s vysokou vodivostí i aktivitou a také obsahem chloridů.

kód objektu	Cl ⁻	aktivita	vodivost
	mg/l	Bq/l	μS/cm
V12	2,9	12±1	165
V13	1,3	70±2	222
V14	1,6	16±1	180
V6	28,5	193±4	281

Tab. 1 Přehled vodárenských záchytů ústí do V5

Nemůžeme vyloučit, že chloridy pocházejí z antropogenního znečištění ovšem i aktivita nasvědčuje tomu, že se jedná o vodu vystupující po zlomové struktuře. Nebylo by se nemuselo jednat o znečištění nasvědčuje také fakt, že záchyty V12-14 jsou situovány výše kolmo na vrstevnice, a v nich se výše koncentrace chloridů nenacházejí.

Hydrochemické typy

Z hlediska hydrochemických typů se rozhodně nejedná o homogenní území. Nalezneme zde vody typu Ca²⁺ - HCO₃⁻, tento typ vod se nachází především v oblasti kolem Pekelného potoku a pravděpodobně souvisí s polohami vápenců a krystalických vápenců. Dále je zde široké spektrum vod, do kterých svým dílem přispívají sírany, dusičnany, hořčičné ionty, sodné ionty, ale ve dvou zdrojích také chloridy.

Za zmínku stojí oblast v centrální části území mezi Jitčickým a Teschnerovým pramenem, kde se nachází vody typu Mg²⁺ - Ca²⁺ - HCO₃⁻ - SO₄²⁻. Tedy vody s převahou hořčičných iontů nad vápnatými.

ZÁVĚR

Vody v okolí PLL mají zpravidla nízkou vodivost (mineralizaci) do cca 300 μS/cm. Ovšem jsou zde značné rozdíly mezi jednotlivými zdroji. Rozdíly jsou v mineralizaci, chemickém složení, aktivitě vod, a to v závislosti s jejich přívodem. Vodní zdroje se dají s velkým zjednodušením rozdělit do dvou základních kategorií a to na vody vytékající ze sutí, ty se vyznačují nízkou mineralizací, výšší teplotou a především nízkou aktivitou ²²²Rn, a vody zlomové s výšší mineralizací, zpravidla výšší radioaktivitou a nízkou teplotou (teplota surových vod je samozřejmě přímo ovlivněna aktuální teplotou vzduchu, proto je třeba brát zřetel na podmínky při kterých byly prameny měřeny).

Na celou hydrogeochemickou situaci má přímý vliv složitá geologická stavba, která ovlivňuje vodu jak z hlediska kvalitativního, tak i kvantitativního.

Podkování: Rád bych poděkoval především vedení a zaměstnancům PLL. Dále společně nositelé vodovody a kanalizace Jesenicka, a.s. za poskytnutí mapových podkladů vodovodních sítí a ochotu při spolupráci při terénním měření. A v neposlední řadě děkuji odborníkům za jejich velice podnětnou konzultaci tohoto tématu, jmenovitě Doc. MUDr. Dobroslav Jandovský, CSc., RNDr. Vladimír Ezníček, RNDr. Mojmír Opletalovi, CSc., RNDr. Ph.D. Jiřímu Dohnalovi, Doc. Mgr. Petru Drahotovi, Ph.D., RNDr. Josefu Veveřovi, Ph.D.

POUŽITÁ LITERATURA

- Jirkovský, R., 1951:** Zpráva o chemickém výzkumu a měření radioaktivity horských pramenů oblasti Lázní Jeseníku. Přírodověd. Sbor. Ostrav. Kraje 12, 3-20.
- Opletal, M., 2015:** Revize geologické a tektonické stavby v okolí Lázní Jeseník, s ohledem na vazbu pramenů ke geologickým strukturám, MS, archiv PLL. 1-5.

PRÍSPEVOK KU GENÉZE MASTENCOVÝCH LOFIŠK SLOVENSKA NA ZÁKLADE IZOTOPOVÉHO ZLOFIENIA PYRITOV

Milan Kohút¹, Zuzana Grolmusová², Peter Leščák²

¹Ústav vied o Zemi, SAV, Bratislava, milan.kohut@savba.sk

²Mútny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava

ÚVOD

V Západných Karpatoch sa vyskytujú viaceré lofišká magnezitu a magnezitovo-mastencovej mineralizácie, pri čom niektoré z nich majú významnú ekonomickú hodnotu. Slovensko je významným producentom magnezitu a mastenca, avšak v odbornej literatúre pretrvávajú dlhodobé problémy v názoroch na ich genézu a vek. Existujú rôzne názory na pôvod: a) *sedimentárny pôvod* – primárne obohatenie karbonátov o Mg po sedimentácii (Turan a Turanová in Kilík et al., 1995); b) *"hydrotermálne-metasomatický"* pôvod z karbónskych vápencov a dolomitov (Abonyi a Abonyiová, 1991), niektorí autori predpokladali Mg-metasomatizmus pri magmatických intrúziách; c) *polygénny-viacfázový pôvod* magnezitu a mastenca (Ilavský et al., 1991), hlavným zdrojom bol bazický a ultrabazický magmatizmus pôsobiaci na vulkanosedimentárne sekvencie; d) *metamorfny pôvod* zo sedimentov karbónu v dôsledku metamorfizmu (Grecula et al., 1995). Na základe množstva biostratigrafických nálezov a ich stanovení je vek karbónskych karbonátov, ako hlavnej zdrojovej zložky týchto lofišiek nespochybniteľný, otázka je: kedy a pri akých procesoch vznikli tieto magnezitové a mastencové lofišká? Sú dve skupiny autorov, ktorí predpokladajú rôzne veky a procesy genézy týchto lofišiek: 1.) predpokladá uplatnenie metamorfo- a metasomatických procesov počas permu s pokračovaním genézy v alpínskom období; 2.) navrhuje vznik lofišiek počas alpínskeho orogénu v dôsledku jursko-kriedových deformácií a tektono-metamorfnych procesov. Vo svetovej literatúre sa miestami spomínajú granity, respektíve fluidá asociujúce s magmatizmom, ako istý stimulátor pri genéze mastencov. Obdobný prínos granitového magmatizmu na lofišku Gemerská Poloma predpokladali aj Kilík (1997) a Petrasová et al. (2007). Otázka je: aký typ a akého veku bol magmatizmus, ktorý mohol prispieť ku genéze našich mastencových lofišiek?

Pilotný pokus s využitím Re-Os izotopov na genézu pyritov z lofišiek mastenca Hnúť a Šamo a Mútnik (Kohút et al., 2012) poukázal, že rénium môže mať rovnaký pôvod s iniciálnymi hodnotami

$^{187}\text{Os} = -0,00017 \pm 0,00040$ a $^{187}\text{Re} = 0,056 \pm 0,006$. Hoci jednotlivé merania poskytli široké spektrum modelových vekov (550 ~ 167 Ma), sumárna izochrona z 10 meraní pyritov poskytla vek cca 405 Ma. Nakoľko bola použitá metodika, ako pri datovaní molybdenitov s neúplným protokolom v určitých izotopových pomeroch, získané vekové dáta sú iba orientačné. Je treba vedieť, či existuje množstvo izotopických dát z lofišiek mastencov a magnezitov na Slovensku, napr. pyrity z mastencov lofiška Mútnik majú hodnoty izotopov síry: $^{34}\text{S}_{\text{(CDT)}} = -3,79 \sim +10,70$ ‰; kým magnezity z tohto lofiška majú hodnoty izotopov uhlíka: $^{13}\text{C}_{\text{(PDB)}} = -3,29 \sim -1,67$ ‰, hodnoty izotopov kyslíka: $^{18}\text{O}_{\text{(SMOW)}} = 9,89 \sim 10,30$ ‰ (archív MÚTNY, ako aj stronciové izotopové pomery $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,710027 \sim 0,714869$ (Radvanec et al., 2010) naznačujú komplexný zdrojovo/fluidný režim ich genézy.

Náš súčasný výskum bol zameraný na izotopické zloženie pyritov z mastencov lofiška Gemerská Poloma.

METODIKA

Analýza ^{34}S pyritov bola vykonaná v laboratóriu izotopovej geológie na Oddelení špeciálnych laboratórií Mútnyho geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislave.

Pred samotnou analýzou je nevyhnutné vyseparovať zo vzorky zrná vhodné na analýzu. Na analýzu ^{34}S sa používa elementárny analyzátor Flash HT 2000 pripojený s hmotnostným spektrometrom na meranie pomerov stabilných izotopov Delta V Advantage (Thermo Scientific) s kontinuálnym prútokom (CF-IRMS). Malé množstvo vzorky (cca 350 µg) v cínovej kapsule spolu s katalyzátorom CuO je spaňované v reaktore elementárneho analyzátoru Flash HT 2000. Kremenný reaktor s teplotou 1020°C obsahuje oxid volfrámový a redukovaný meď. Na úplné spaňovanie vzorky slúži pulz plynného kyslíku, ktorý je vedený do reaktora súčasne so vzorkou. Na výstupe z reaktora je zmes plynov, ktorá sa oddelí od vody a prechodom cez chromatografickú kolónu sa od seba oddelia jednotlivé zložky (N_2 , CO_2 a SO_2). Separovaný SO_2 následne prechádza do IRMS

spektrometra, kde je plyn ionizovaný, jednotlivé izotopy sú separované v magnetickom poli a detegované pomocou Faradayových detektorov. Zaznamenáva a porovnáva sa intenzita iónových zväzkov s poľadovanými hmotnosťami.

Každá vzorka bola meraná trikrát v sekvencii s referenčnými štandardmi, zabezpečenými kalibráciou merania. Izotopové zloženie sa potom udáva v notácii $(\delta^{34}\text{S}) = [(R_{\text{vzorka}}/R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000$, kde R reprezentuje molárny pomer daného izotopu vo vzorke a v štandarde. Výsledky sa udávajú vo štandarde CDT (Canyon Diablo Troilite).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tab. 1 sú uvedené výsledky stanovení izotopov síry separovaných pyritov z mastencov ložiska Gemerská Poloma. Získané hodnoty varujú v rozsahu $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 2,29 \pm 4,43 \sim 8,29 \pm 0,56 \text{ ‰}$, čo je výrazne okresaný interval hodnôt v porovnaní so zložením pyritov z Hnúť-Mútnika. Predmetné hodnoty sa prelínajú s izotopickým zložením sedimentárnych, metamorfovaných, ale aj granitoidných hornín (Kohút a Recio, 2002).

Oznaenie vzorky	$\delta^{34}\text{S}$ (‰) vs CDT	Chyba merania \pm (‰)
GP-1/2014-1	2,29	0,43
GP-1/2014-2	2,50	0,05
GP-1/2014-3	3,11	0,23
GP-1/2014-4	8,29	0,56
GP-1/2014-5	6,50	0,25
GP-1/2014-6	6,78	0,28

Tab. 1 Výsledky stanovenia izotopov síry v pyritoch.

Ovplyvnenie ich genézy spodnokôrovými / pláťovými zdrojmi majúci $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 2,5 \sim -1,0 \text{ ‰}$ je len minimálne, aj keď mierne (spodnokôrových) a ťkých kôrových izotopov síry vidíme ako najpravdepodobnejšie. Celkovo sa však zdá, že na tvorbe pyritov na ich mastencových lokalitách sa podieľajú fluidá z karbonatických a klastogénnych sedimentov spolu s magmatickými.

ZÁVER

Zosumarizujúc vyšie uvedené je zjavné, že genéza mastencových ložísk Slovenska má viacetapový, polygénny charakter s komplexnými zdrojmi. Na zátku boli devónsko-karbonské karbonáty lokálne aj s vložkami klastogénnych

(±vulkano-klastík?) sedimentov, ktoré pod vplyvom varisej regionálnej metamorfózy. Významnú úlohu však zohrali permské granitoidné horniny, ktoré nielen termálne, ale aj metasomaticky o fluidami alterovali nadložné karbonátovo-klastické sekvencie. Izotopový výskum gemerských granitov (Kohút, 2012) preukázal, že ich zdrojom neboli len isto suprakrustálne metasedimentárne horniny.

POUÍTÁ LITERATÚRA

- Abonyi, A., Abonyiová, M., 1981:** Magnezitové ložiská Slovenska. Mineralia Slovaca, Monograph., 11-125.
- Grecula, P., Abonyi, A., Abonyiová, M., Anta, J., Bartalský, B., Bartalský, J., Diani, I., Drnzík, E., Huda, R., Gargulák, M., Gazdák, J., Hudák, J., Kobulský, J., Lörincz, L., Macko, J., Návesník, D., Németh, Z., Novotný, L., Radvanec, M., Rojkovič, L., Rozložník, O., Varšák, C., Zlocha, J., 1995:** Mineral deposit of the Slovak Ore Mountains. Vol. 1, Mineralia Slovaca, Monograph., 1-834.
- Hlavský, J., Turan, J., Turanová, L., 1991:** Magnesite deposits and occurrences in the West Carpathians of Czechoslovakia. Ore Geology Reviews, 6(6), 537-561.
- Kilík, J., 1997:** Geologická charakteristika mastencového ložiska Gemerská Poloma - Dlhá dolina. Acta Montanistica Slovaca, 2, 71-80.
- Kohút, M., 2012:** Genesis of the Gemeric granites in the light of isotope geochemistry: Separated facts from myth. Abstrakt Ceteg-2012, Mineralia Slovaca, 44/1, 89-89.
- Kohút, M., Recio, C., 2002:** Sulphur Isotope Study of Selected Hercynian Granitic and Surrounding Rocks from the Western Carpathians (Slovakia). Geologica Carpathica, 53, 1, 3-13.
- Kohút, M., Qi, L., Uher, P., 2012:** Genesis of pyrites from the Hnúť-talc deposits in the light of ReO₃ study. Abstrakt 1. Slovenská mineralogická konferencia, Esemestník, 1/2, 25-25.
- Petrasová, K., Faryad, S.W., Jeábek, P., Fiáková, E., 2007:** Origin and metamorphic evolution of magnesite-talc and adjacent rocks near Gemerská Poloma, Slovak Republic. Journal of GEOsciences, 52, 125-132.
- Radvanec, M., Németh, Z., Bajto, P., Kodra, P., Prochaska, W., Roda, M., Tréger, M., Baláž, P., Grecula, P., Cicmanová, S., Kráľ, J., Fiák, K., 2010:** Magnezit a talk na Slovensku - genetický a geoenvironmentálny model. TIGÚD Bratislava, 1-189.
- Turan, J., Turanová, L., 1995:** Uhličitánová mineralizácia a charakteristika vybraných procesov v magnezitovo - mastencovom ložisku Dlhá dolina. In: Kilík, J. et al.: Záverečná správa a výpočet zásob Gemerská Poloma - mastenec, VP. Manuskript archív TIGÚD Bratislava.

GEOCHÉMIA OBSIDIÁNOV VÝCHODNÉHO SLOVENSKA Ó AKÉ PRESNÉ SÚ DNEŠNÉ ANALÝZY?

Milan Kohút¹, Nick J.G. Pearce² & John A. Westgate³

¹Ústav vied o Zemi SAV Bratislava, milan.kohut@savba.sk

²Aberystwyth University, Wales UK

³University of Toronto, Canada

ÚVOD

Obsidián je vulkanická magmatická hornina, ktorá vznikla pri rýchlom stuhnutí kyslej ryolitovej taveniny, často sa označuje ako ôvulkanické sklo. Názov zaviedol ufl grécky u enec Theophrastus v roku 320 pr. n. l., neskôr tento termín poufívali aj obaja Plíniovia ó ú astníci Pompejskej tragédie pri výbuchu Vezuvu v roku 79 n.l. Plínius starší uviedol, že názov je pod a objavite a *Opsius*-a, ktorý z Etiopie opísal ierny kame majúci tie ový zrkadlový odraz. Je všeobecne známe, že prírodné materiály, ktoré udia vyufívali na výrobu nástrojov, výrazne napomohli rozvoju udstva v jeho histórii. Prvotné nástroje boli z kame a a to najprv neopracovaného, neskôr opracovaného. Medzi najdôležitejšie suroviny *kamennej industrie* v dobe kamennej patrili okrem pazúrika aj obsidiány.

Nie je prekvapením, že práve archeológovia posunuli poznanie týchto hornín, ke že vyufitie modernej geochémie im napomohlo k identifikácii zdrojov a obchodných ciest týchto surovín (Cann & Renfrew, 1964). Mí nikom výskumu obsidiánov *Karpatskej oblasti* bola práca Thorpe et al. (1984), ke autori s vyufitím INAA stanovili hlavné zdrojové oblasti obsidiánov z lokalít Zemplínsko ó Tokajského regiónu Strednej Európy ó ako sú: *šKarpaty ó Iõ* pochádzajúce z Vini iek a Malej T e; *šKarpaty ó 2aõ* tvoria výskyty pri Csepeg Forrás, Tolcsva, Olaszliszka a Erd bénye z južnej zóny; a *šKarpaty ó 2bõ* predstavujú redepozitované obsidiány z Erd bénye. Hoci pre geológov, okrem miesta nálezu, sú dôležité najmä procesy genézy a tavenia zo zdroja, umiestnenia sa v okolných horninách, ako aj veku magmatizmu a vychladnutia hornín, obsidiány Východného Slovenska (OVS) stáli mimo hlavnú pozornosť slovenských geológov, ktorých zaujímalo hlavne stanovenie ich veku. Detailnou geochémiou OVS sa aj na alej zaoberali hlavne archeológovia, pri om výsledky ich chemických analýz môžeme nájsť v prácach Odone et al. (1999), Bigazzi et al. (2000), Biró et al. (2005), Rózsa et al. (2006) a Rosania et al. (2008), aj ke genetickú paralelizáciu zlofenia OVS k okolným ryolitom podáva Kone ný in Demko et al. (2010).

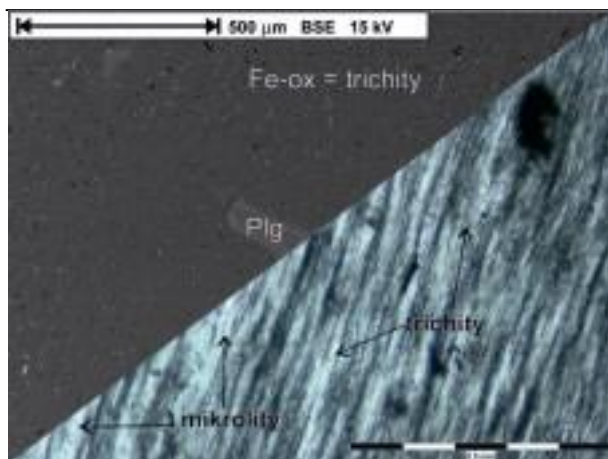
METODIKA

Vzorky OVS boli študované štandardnou metodikou: petrografická analýza s vyufitím EMP, geochémia a datovanie (FT + Ar/Ar). Naše nové chemické analýzy pochádzajú zo vzoriek OVS z lokalít, na ktorých sme realizovali štíffission track (FT) štíff datovanie týchto obsidiánov ó konkrétne sa jedná o lokality Vini ky, Cejkov, Hrá a Brehov. Analytické práce LA ICP-MS (stanovenie chemického zlofenia pomocou laserom generovanej indukovanej plazmy) boli realizované na Univerzite Wales v meste Aberystwyth, s poufítím prístroja VG Plasma Quad II+ Turbo s vyufitím interného štíff štandardu NIST 610 (silikátového skla) pod a metodiky Pearce et al. (2004). Z každej vzorky bolo urobených 6 až 7 kompletných, individuálnych analýz, ktoré boli vyhodnotené štíff štandardným spôsobom a pre publikáciu uely boli vypo ítané ich váfílené aritmetické priemery so štíff štandardnou odchýlkou.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Petrografická charakteristika

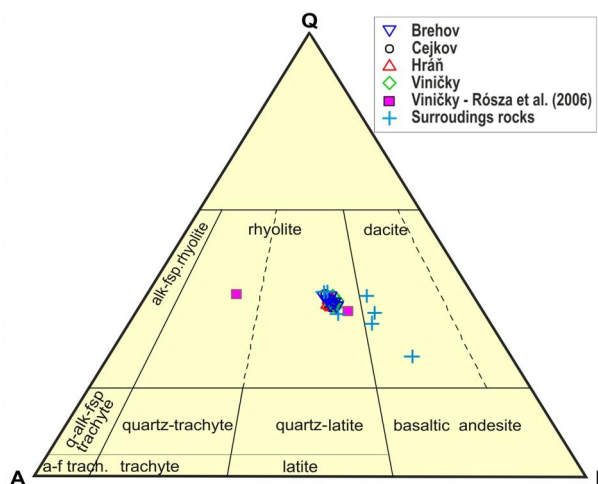
Študované vzorky OVS sú afanitické, sklovité, polopriesvitné magmatické horniny, tmavosivej až iernej farby. V mikroskope vidíme dominanciu sklovitej matrix (×95 obj. %), okrem toho sa dajú identifikovať drobné výrastlice biotitu, plagioklasu, kreme a, ako aj ty inkovité mikrolity a vlasovité trichity, ktoré vo vzorkách z Vini iek robia typickú páskovanú/laminárnu a fluviálnu textúru/štruktúru (obr. 1). S poufítím EMP bolo možné identifikovať okrem kyslého ó ryolitového skla aj nasledujúce minerálne formy: plagioklas/albit, klinopyroxén, apatit, monazit, zirkón a Fe-oxidy tvoriace trichity (obr. 1). Na správne ur enie horniny posta ujú aj skúsenosti petrografa, pri om vyufitie EMP jasne potvrdilo naše petrografické pozorovania aj s chemizmom ryolitového skla.



Obr. 1 Mikrofoto obsidiánu z Viničiek, paralelné nikoly v prechádzajúcom svetle a odrazené elektróny.

Geochemická charakteristika

Geochemicky študované vzorky obsidiánov z Východného Slovenska patria k vulkanickým, peraluminóznym horninám, vysoko draselnej, vápenato-alkalickej ryolitovej série (ASI = 1,05 ~ 1,15). Obsah SiO₂ varíuje v úzkom intervale od 76,4 po 77,5 hm.%, kým ich hostiteľské ryolitovodacitové (± andezitické) horniny majú obsah od 65,9 po 77,4 hm.%, čo odráža ich frakcionovaný charakter. Keďže pri sklovitých horninách nie je možné stanoviť modálne zloženie základných minerálnych fáz, potrebné pre klasifikačný diagram QAP, aplikovali sme ich normatívne hodnoty prepočítané z chemického zloženia OVS (obr. 2) poukazujúce na ich šmonzoň-ryolitický charakter.

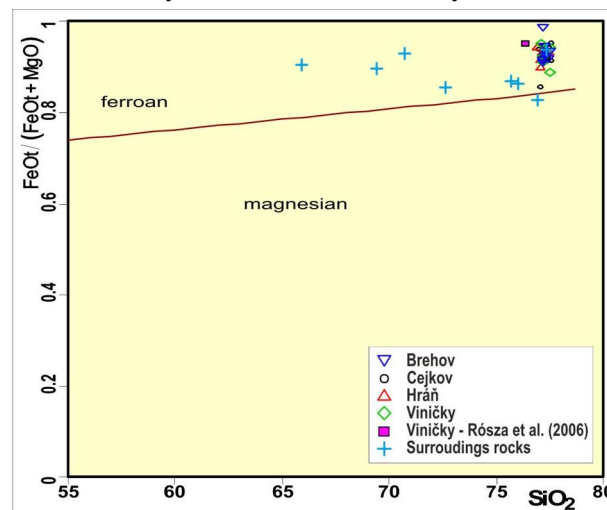


Obr. 2 QAP klasifikačný diagram OVS na základe ich chemického zloženia s vyuftím mezonormy.

Normatívne zloženie hostiteľských hornín OVS vyžaduje v predmetnom diagrame QAP štandardne široký kompozitný obraz od ryolitov po dacity.

V diagrame podľa O'Connora (1965) na základe normatívnych obsahov albitu, anortitu a ortoklasu spadajú študované obsidiány do poľa ryolitu, pričom v dôsledku ich diferencovaného

charakteru majú relatívne nízky obsah anortitovej komponenty v porovnaní s aspoň menej frakcionovanými okolnými ryodacitovými horninami. Relatívne zvýšené hodnoty FeO^t pri súčasne znížených hodnotách MgO (hm. %) v OVS, ako aj ich okolných hostiteľských horninách poukazujú na ich celkovo falezitý charakter v zmysle Frost et al. (2001) viz obr. 3, čo je bežným javom diferencovaných hornín vo vulkanických oblúkoch.



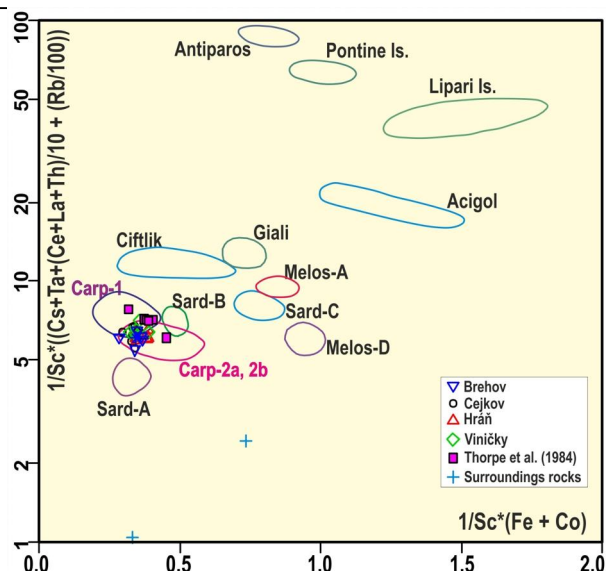
Obr. 3 Fe index vs. SiO₂ (hm. %) diagram podľa Frost et al. (2001) poukazujúci na falezitý charakter OVS.

Pomer Na₂O veršus K₂O v OVS varíuje od 0,71 po 0,86, čo relativne nevýrazná prevaha draslíka umožnila zaradiť obsidiány k sodno-draselným magmám (Niggli, 1923), podobne ako v okolných ryolitoch a dacitoch, kde však je tento pomer viac vyrovnaný. Hodnoty pomeru Rb/Sr = 2,13 ~ 3,46 poukazujú na výraznú diferencovanosť týchto vulkanických hornín, čo sa však neprejavuje vo väčšine okolných hornín, kde je tento pomer len 0,47 ~ 1,12. Na základe klasickej I/S typológie OVS zaradíme k typickým zmiešaným I/S-typovým magmatitom. Keďže celkovo vzhladom k bázeickým lenom (andezity a dacity) majú vyrovnané nízke hodnoty obsahov fela (0,82 ± 0,8 hm. %), ako aj vápnika (0,85 ± 0,7 hm. %), čo sa prejavuje v diskriminačnom diagrame [CaO vs. FeO^t podľa Chappel & White (1992)], študované obsidiány spadajú na hranicu I/S-typových hornín, pričom celkový nedostatok kalciových minerálov (amfiboly, pyroxény) len s asti saturujú biotity a ojedinelé klinopyroxény. Podobne aj v klasifikačnom diagrame Na₂O vs. K₂O ich priemetné body spadajú na rozhranie I/S-typových zmiešaných magmatitov. Normalizované záznamy REE vyžadujú uniformne vyrovnané trendy distribúcie s výraznou negatívnou Eu anomáliou, La_N/Yb_N = 3,43 ~ 7,17 a iasto ne zvýšenými obsahmi HREE v porovnaní s okolnými ryolitmi a dacitmi. Nie je prekvapením, že C1 chondrit normalizované záznamy REE študovaných OVS

spadajú na rozhranie medzi šsuchéõ ó vysokoteplotné ryolity reduk ných prostredí a šmokréõ ó nízkoteplotné ryolity oxidizovaných prostredí v zmysle Christiansen (2005) a Bachmann a Bergantz (2008) odzrkad ujúc genézu magmy z plá- ových a kôrových zdrojov. V binárnych diagramoch CaO/Na₂O vs. Al₂O₃/TiO₂ respektíve Rb/Ba vs. Rb/Sr poufívvaných na odhad zmie-avania plá- ových (bazaltických) a kôrových (z metapelitov) magiem vidíme, fle -tudované OVS, ako aj ich okolné ryolitovoódacitové horniny kopírujú trend zmie-avacích trajektórií, pri om podiel plá- ovej komponenty môfle by zriedený afl na 30 ó 10 %. Celkove z geotektonického h adiska predstavujú tieto obsidiány a ich hostite ké ryodacitové horniny typický analóg magmatických produktov vulkanických oblúkov.

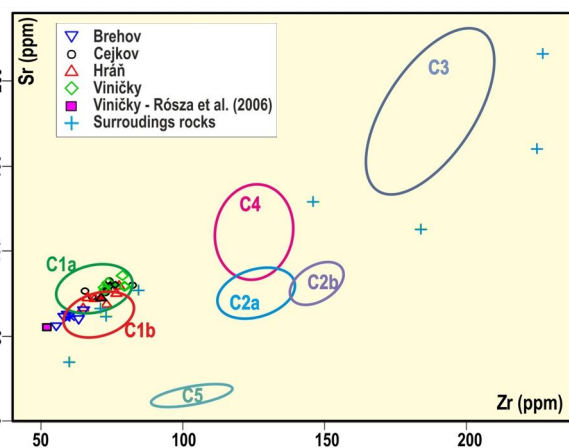
Pre zaujímavos sme porovnali výsledky na-ich nových chemických analýz OVS s publikovanými analýzami obsidiánov Karpatskej oblasti. V pionierskej práci Thorpe et al. (1984) môfleme nájs z geochemického h adiska neúplné výsledky analýz obsidiánov z oblasti Vini íek, na základe ktorých bola vy lenená zdrojová oblas šKarpatyó1õ. Test na-ich dát v porovnaní s originálnymi hodnotami urobenými INAA v autorskom diagrame dopadol vcelku uspokojivo (obr. 4), aj ke kvalita výsledných hodnôt prvkov ako Th, Rb a Ta analyzovaných pred viac ako 30 rokmi INAA metódou je miestami otázna. Thstatistický rozptyl priemerných bodov na-ich analýz v predmetnom diagrame spadá na rozhranie polí Karpaty-1 a Karpaty-2, pri om sleduje trent dát autorov Thorpe et al. (l.c.) s mierným znížením hodnôt na osi y. Celkove môfleme poveda , fle -e dáta OVS potvrdzujú ich zdrojovú oblas Karpaty-1 v zmysle návrhu citovaných autorov.

Obdobným spôsobom sme otestovali aj revidované diagramy zdrojových oblastí Karpatských obsidiánov pod a návrhu Rosania et al. (2008). Autori analyzovali vä -ie mnofstvo obsidiánov predmetnej oblasti s poufítím INAA a XRF metód, pri om vzorky z Vini íek vy lenili ako samostatnú skupinu Karpaty-1a (C1a) a vzorky z Cejkova ako Karpaty-1b (C1b). Potvrdili oprávnenos vy le ovania skupín C2a + C2b z Ma arska. Obsidiány z Ukrajiny po vyhodnotení chemických analýz ozna ili ako Karpaty-3 (C3), stredoslovenské obsidiány zo Szabovej skaly vy lenili ako Karpaty-4 (C4) a obsidiány z Tokaja ó Bodrogresztur ako Karpaty-5 (C5).



Obr. 4 Provenaný diagram zdrojových oblastí OVS pod a Thorpe et al. (1984).

Pre diskrimina né ú ely autori (Rosania et al., l.c.) poufili len stopové prvky v dvoch harkerových diagramoch Sr vs. Zr (obr. 5) a U vs. Rb. Aplikácia na-ich dát do týchto diagramov preukázala kompatibilitu analytických stanovení len v prípade stroncia a zirkónia (obr. 5). V-etky priemerné body na-ich analýz z Vini íek spadajú do po a C1a, o je v zhode s návrhom autorov (l.c.) av-ak výsledky z Cejkova sa iasto ne prekrývajú s dátami z Vini íek a len okrajove sa dotýkajú po a C1b vy leneného pre OVS z Cejkova. Celkove, na základe na-ich dát, sa nám zdá zbyto né rozdelenie na dve samostatné zdrojové oblasti (C1a + b), ke fle situácia v diagrame poukazuje na jednu zdrojovú oblas OVS ó C1.



Obr. 5 Provenaný diagram zdrojových oblastí OVS pod a Rosania et al. (2008).

V prípade diagramu U vs. Rb sa viac-menej potvrdzuje nevhodnos poufítia uránu pre diskrimina né ú ely, pretofle jeho stanovenie s pomocou XRF alebo INAA nie je optimálne a dnes sa uprednosťuje skôr ICP MS analýza. Na-e hodnoty pre U = 10,9 ~ 11,5 ppm sú o poznanie

vy—ie, ako doteraz publikované hodnoty pre OVS, aj ke sú iasto ne v zhode s hodnotami pre okolné ryolitické horniny.

ZÁVER

Obsidiány *Karpatskej zemplínsko ó tokajskej oblasti* patria k vulkanickým horninám peraluminóznej, vysokodraselnej, vápenato-alkalickej ryolitovej série. Majú frakcionovaný charakter s nevýraznou prevahou draslíka nad sodíkom, o ich zara uje k sodno-draselným magmatitom, pri om zvý—ené hodnoty FeO^t pri sú asne znížených hodnotách MgO (hm. %) ur ujú ich flezitý charakter. Na základe geochemického hodnotenia ich celkovo zara ujeme k zmie—aným I/S-typovým (plá—ovo-kôrovým) magmatitom vulkanických oblúkov. Pri ich genéze sa uplatnili viacetapové komplikované procesy s primárnou bazaltovou magmou z plá—ového zdroja, tavením na rozhraní plá—/kôra, tvorbou rezervoára v kôre, pri om do-lo k sekundárnemu taveniu okolných hornín, opakovaným procesom asimilácie a frakcionácie, im vznikla pestrá suita hornín od bazaltov po ryolity a v nich aj obsidiány, o je v zhode s predstavou Kohút et al. (2012).

V rámci geo-archeologického hodnotenia na—e údaje potvrdzujú, fle —tudované OVS tvoria primárny zdroj š*Karpaty-1 (C-1)*ó pre obsidiánovú kamennú industriu *Karpatskej oblasti*.

Po akovanie: Práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy .: APVV-0549-07.

POUÍITÁ LITERATÚRA

- Bachmann, O., Bergantz, G.W., 2008:** Rhyolites and their source mushes across tectonic settings. *Journal of Petrology*, 49, 2277-2285.
- Bigazzi G., Biró K.T., Oddone M., 2000:** Instrumental analysis I. The Carpathian sources of raw material for obsidian tool-making. In: V.T. Dobosi Ed., Bodrogkeresztúr-Henye /NE - Hungary/ Upper Palaeolithic Site. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, 321-340.
- Biró, K.T., Markó, A., Kasztovszky, Z., 2005:** Red obsidian in the Hungarian Palaeolithic: characterisation studies by PGAA. *Praehistoria*, 6, 109-140.
- Cann, J.R., Renfrew, C., 1964:** The Characterization of Obsidian and its application to the Mediterranean Region. *Proceedings of the Prehistoric Society (New Series)*, 30, 111-133.
- Christiansen, E.H., 2005:** Contrasting processes in silicic magma chambers: evidence from very large volume ignimbrites. *Geological Magazine*, 142, 669-681.
- Demko, R. (ed.), Lexa, J., Kod ra, P., Biro , A., Smolka, J., Ťesták, P., Kone ný, P., Tu ek, ., Ferenc, Ť, Ba o, P., Rep iak, M., Kollárová, V., Pipík Ky-ka, R., Miku-ová, J., Kotulová, J., 2010:** Mapy paleovulkanickej rekon—trukcie ryolitových vulkanitov Slovenska a analýza magmatických a hydrotermálnych procesov. Manuskript Archív ŤGÚDŤM Bratislava, 1-728.
- Frost, B.R., Barnes, C.G., Collins, W.J., Arculus, R.J., Ellis, D.J., Frost, C.D., 2001:** A geochemical classification for granitic rocks. *Journal of petrology*, 42(11), 2033-2048.
- Kohút, M., Lexa, J., Michalko, J., Carl, C., Huhma, H., Kone ný, P., 2012:** Horninové zdroje a genéza neovulkanitov Západných Karpát vo svetle izotopického výskumu. Konferencia Geochémia 2012, Bratislava, Konferencie, sympóziá a semináre ŤGÚDŤM Bratislava, 71-75.
- Niggli, P., 1923:** Gesteins- und Mineralprovinzen. Bornträger, Berlin, 1-602.
- OConnor, J.T., 1965:** A classification for Quartz-rich igneous rocks based on feldspar ratios. *U.S. Geol. Survey Prof Paper* 525-B, B79-B84.
- Oddone, M., Marton, P., Bigazzi, G., Biró, K., 1999:** Chemical characterisations of Carpathian obsidian sources by instrumental and epithermal neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 240(1), 147-153.
- Pearce, N.J., Westgate, J.A., Perkins, W.T., Preece, S.J., 2004:** The application of ICP-MS methods to tephrochronological problems. *Applied Geochemistry*, 19, 289-322.
- Rosania, C.N., Boulanger, M.T., Biró, K.T., Ryzhov, S., Trnka, G., Glascock, M.D., 2008:** Revisiting Carpathian obsidian. *Antiquity*, 82, 318-320.
- Rózsa, P., Szó r, G., Elekes, Z., Gratuze, B., Uzonyi, I., Kiss, Á.Z., 2006:** Comparative geochemical studies of obsidian samples from various localities. *Acta Geologica Hungarica*, 49, 73-87.
- Thorpe, O.W., Warren, S.E., Nandris, J.G., 1984:** The distribution and provenance of archaeological obsidian in Central and Eastern Europe. *Journal of Archaeological Science*, 11(3), 183-212.

FOSFÁTOVÉ TĚLÍŠKY V MALOKARPATSKÝCH SPODNOTRIASOVÝCH KREMENCÍCH - GEOCHEMICKÉ A SEDIMENTOLOGICKÉ ASPEKTY

Martin Kováčik¹, Ivan Holický¹, Ján Madarás²

¹Ústny geologický ústav D. T.úra, Mlynská dol. 1, Bratislava; mato.kovacik@geology.sk

²Ústav vied o Zemi SAV, Geologický odbor, Dúbravská cesta 9, Bratislava

ÚVOD

V oblasti devínskeho hradného brala bola v rámci monotónneho svetlého obalového kremencového súvrstvia odobratá vzorka z netypických tmavých synsedimentárnych polôh. Minoritný litologický typ je pravdepodobne súasou štriedkavých drobných polôh tmavosivých a ľierynych kvarcitovô, spomínaných v práci Kahana et al. (1973). Petrograficko-geochemické zhodnotenie viedlo k zisteniu, že daná hornina nepredstavuje kremenec s prímou organickej hmoty, ani prípadne uvaľovanú polohu obohatenú detritickým turmalínom.

STRUĽNÉ GEOLOGICKÉ POMERY

Kremence spodnotriasového veku (Koutek a Zoubek 1936, Mišák a Sýkora 1978) predstavujú charakteristickú litostratigrafickú jednotku, v centrálnych ZK označovanú ako ľúľľanské súvrstvie (Fejdiová, 1980). Mineralogicky ide o zrelé sedimenty, všeobecne s nízkym, max. stredným stupňom opracovania klastov. Malokarpatské obalové kremence spoívajú, aľľ na nepatrné výnimky, na krytaliniku, väšinou na hercýnskych granitoidných horninách, z ktorých je derivovaná aj základná materiálová nápl kremencov. Jeden z mála relikto v permských klastických usadení, ako priameho litostratigrafického podľľia bazálnych kremencov, vystupuje v oblasti východného ukonenia devínskeho hradného areálu. Názory na sedimentačné prostredie kremencového súvrstvia sa pohybujú medzi tradičnými predstavami o morských pláľľových pieskoch (napr. Andrusov 1959, Fejdiová 1977) a terigénnymi výplavovými usadeninami, miestami aj so znakmi po eolickom opracovaní (Mišák a Jablonský, 1978, 2000, ai.). Smer materiálového transportu kremencov sa na základe meraní íkmeého zvrstvenia predpokladá od SZ aľľ Z. Takto sa určitý podiel zdrojového materiálu odvodzuje spoza vindelického prahu, najskôr z oblastí vynoreného eského masívu (Andrusov 1959, Mišák a Jablonský, 1978) alebo aľľ z armorického masívu (Michalík 1994). Tieto predstavy umocnili aj nálezy exotických

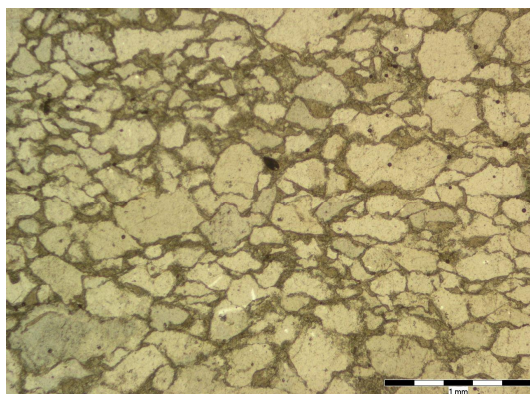
turmalinických obľľakov (Jablonský a Mišák l. c., Bašák, Uher, 2007).

VÝSLEDKY A INTERPRETÁCIA

V prostredí svetľľch kremencov sa vzáčne vyskytujú nápadné polohy tmavosivých a ľľivomodrých kremencov, miestami s laminovanou alebo nodulárnou textúrou. Nepravidelné rozmiestnené tmavé horizonty konformné s vrstevnatosťou dosahujú hrúbku od 0,5 cm aľľ do 15 cm. Veľľ kos plochých oválnych nodúl nepresahuje v hrúbke 1 cm a v dľľke 10 cm. Úľľňé pomery ó smer sklonu vrstevnatosti SZ/30°, v zvy aje obľľľňe ítate nej stavbe kremencov napomohla zistiť predmetná kontrastná litológia. Miestne geologické pomery sú zna ne ovplyvnené neoidnou zlomovou tektonikou, ktorá sa okrem nestabilných poruchových zón prejavuje tektonickou segmentáciou primárnej stavby alebo chýbaním asti vrstevného sledu, ako znázorujú geologické skice hradného brala (Kahan et al., 1973, Mišák, 1976).

Skúmanú horninu možno po petrografickej stránke klasifikovať ako subarkózu (Pettijohn et al., 1972), ktorá svojou ťľrukúrou, ani klastickou náplňou, nevybojuje z rámca ťľľandardných spodnotriasových kvarcitov (obr. 1). Je zľľfenná z pribľľľne 80 modál. % klastického kremena, ktorý nie je zrnitostne výrazne vytriedený a vyznačuje sa preváľľne ostrohranným obmedzením z n. Jeho priemerná veľľkosť sa pohybuje v rozmedzí okolo 0,3-0,7 mm, obas sa objavia aľľ 2-3 mm klasty. Popri rôznych typoch kremena (polykrytáľľické agregáty, monokrytáľľy, veľľmi jemnozrnné silicity) ojedinele pozorová klasty premeneného K-fľľivca, sericitickú pseudomorfózu po plagioklase alebo drobný klast muskovitu. Netradičná je intersticiálna hmota apatitového zľľfennia (obr. 1, 2), dosahujúca podľľ orientácie modálneho stanovenia, podporeného horninovou chemickou analýzou (tab.1), cca 12 %. Možno predpokladať, že masívne nodulárne útvary nadobudli veľľmi koncentráciu apatitu. Olivovohnedá apatitová matrix má miestami matnú, temer nepriehľadnú podobu. Primárne zrejme íľľo o fosfátový tmel,

nazývaný kolofán/kolofanit. Chemické zlofenie a -truktúra fosfátov sa neskôr, pravdepodobne ufl v diagenetických procesoch, ustálili vo forme apatitu. Na styku s remennými zrnami bada rekry-talizáciu tmelu v írej-ie idiomorfne kry-táliky apatitu o ve kosti cca 0,05 mm, lokálne i viac. Pozd fl okraja fosfátového tmelu niekedy bada jemnozrnnú sericitickú hmotu, zvy ajnú pelitickú prímes v befných typoch kremencov. Na základe dominantného obsahu F reprezentatívne zlofenie tmelu možno klasifikova ako fluórapatit - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (tab.1). Svetlej-ie zóny v jemnozrnnom polykry-talickom tmele apatitu prislúchajú fáze obohatenej o Sr (obr. 2, an.1 v tab. 1).



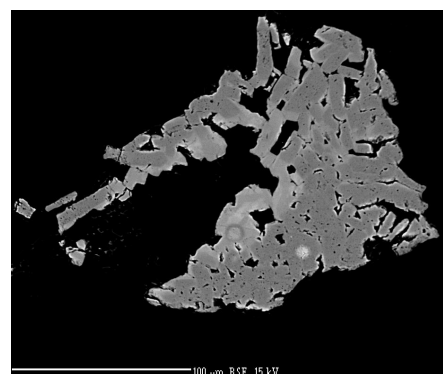
Obr. 1 Mikro-truktúra kremenca ó intersticiálne priestory medzi svetlými kremennými zrnami sú vyplnené fosfátovým tmelem zlofeného z flórapatitu (polarizované svetlo //N).

Nezvy ajné zlofenie spodnotriasového kremenca pod iarkuje horninová chemická analýza (tab. 1, st pec vpravo) udávajúca 4,1 hm.% P_2O_5 . Porovnaním s priemernými šsterilnýmió kremencami je pri zvý-enom obsahu fosforu nápadná aj vysoká koncentráciu CaO, ako aj 0,5 % obsah F. Nárast týchto komponent v podstate kopíruje kvantitatívne zastúpenie apatitu v hornine. Z predbefných geochemických údajov sa vo fosfátovom kremeneci tiefl prejavuje nárast Sr, As, súbejne s poklesom obsahu Ba, B, príp. i Zr, Li.

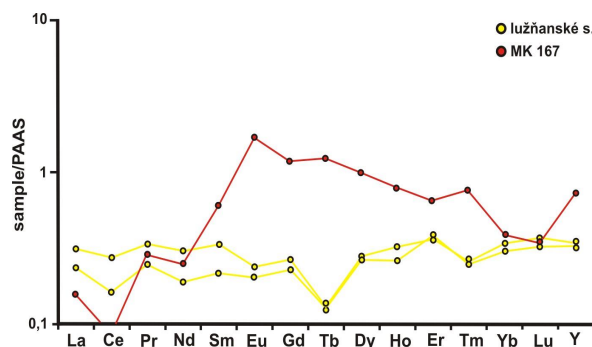
Diagram chondriticky normalizovaného obsahu REE (obr. 3) zrete ne dokumentuje odli-nos skúmanej vzorky porovnanej s dvomi aktuálnymi analýzami obalových kremencov z pohoria fiar (Ková ik et al., 2015), u ktorých v zásade nepredpokladáme iné geochemické rysy ako u ostatných bazálnych kremencov centrálnych ZK. Vo fosfátonosnom kremeneci pozorova zvý-enú koncentráciu HREE, pri om nárast sa zrejme prejavuje ufl po núc Sm (\pm v rámci anal. chyby). V porovnaní s priemernými kremencami, ale aj inými západokarpatskými vrchnokôrovými horninami, skúmaná hornina vykazuje kladnú Eu anomáliu. Relatívne vysoký obsah Eu spôsobuje vysoký podiel apatitu v hornine, o vyplýva aj z minerálnej analýzy samotného apatitu (cca 0,1

hm.% Eu, tab. 1). Sr a REE zastupujú v kry-tálovej mrieffke apatitu Ca, zatia o aniónovú komponentu kompenzuje najmä Si, Al a Fe.

V porovnaní s inými rôznorodými, ad hoc vybranými analýzami fosfátových hornín alebo minerálnych analýz apatitu sledovaná hornina vykazuje neobvyklé rty ako v distribúcii REE tak v Eu anomálii. Za pozornos stojí napr. distribúcia REE v proterozoických fosfátických horninách Indického -títu (Khan et al. 2012), kde sa prejavuje kladná Eu a záporná Ce anomália, podobne ako v skúmanej vzorke (obr. 3). Toto môfle nazna ova ur itú uniformitu -pecifických geochemických procesov, bez oh adu na vekové, paleografické a iné initele.



Obr. 2 Detail apatitového agregátu (svetlá fáza ó an. 1 v Tab. 1, prevaflujúca tmavá fáza an. 2 (snímka spätné odrazených elektrónov, Cameca SX-100, TIGÚD™).



Obr. 3 Distribúcia REE fosfátového kremenca porovnaná s kremencami pohoria fiar, normalizované pod a -andardu PAAS (McLennan, 1989).

Z h adiska chemického potenciálu zdrojového materiálu možno v zvetrávacom procese povaflova Ca za befnie dostupný prvok, ktorý sa v-ak v bazálnych kremencoch vzh adom na predpokladané dynamické prostredie rie nych systémov a semiarídnú klímu (Mi-ík a Jablonský, 2000), koncentruje len v minimálnej miere. Priaznivej okolnosti zvý-enej koncentrácie P_2O_5 a pau-álnej dostupnosti odná-aného CaO možno pravdepodobne v a i za vývoj fosfátového tmelu.

apatite Mak-167 (hm.%)			Mak-167 (hm.%)	
ox./an.	1	2		
Na2O	0,000	0,038	SiO2	86.6
SiO2	0,015	1,161	TiO2	0.03
Al2O3	0,000	0,529	Al2O3	1.17
MgO	0,000	0,000	Fe2O3	0.23
K2O	0,016	0,129	FeO	0.20
P2O5	41,658	39,617	MnO	<0.01
CaO	53,597	53,994	MgO	0.10
FeO	0,000	0,186	CaO karb	<0.3
MnO	0,000	0,022	Na2O	<0.2
TiO2	0,012	0,009	K2O	0.31
SrO	2,562	0,305	P2O5	4.11
PbO	0,033	0,007	S celk.	0.02
ThO2	0,000	0,000	F	0.50
UO2	0,023	0,014	Cl	0.02
F	4,363	4,057	H2O+	0.14
Cl	0,000	0,016	H2O-	0.12
Y2O3	0,043	0,014	CO2	0.01
La2O3	0,000	0,000	el.	ppm
Ce2O3	0,056	0,028	As	9.8
Pr2O3	0,086	0,117	B	13
Nd2O3	0,026	0,006	Ba	31
SmO	0,025	0,013	Be	0.4
EuO	0,086	0,131	Ce	7
Gd2O3	0,067	0,070	Cd	0.3
Tb2O3	0,018	0,078	Co	<3
Dy2O3	0,030	0,000	Cr	47
Ho2O3	0,000	0,000	Cu	<5
Er2O3	0,174	0,167	Dy	4.59
Tm2O3	0,028	0,029	Eu	1.82
Yb2O3	0,095	0,088	Er	1.85
Lu2O3	0,089	0,037	Gd	5.41
Total(F,Cl)	101,264	99,147	Hf	<3
			Hg	0.12
			Ho	0.75
			La	6
			Li	8
			Lu	0.15
			Nb	2
			Nd	8.37
			Ni	7
			Pb	8
			Pr	2.56
			Rb	11
			Sb	1.7
			Sm	3.38
			Sr	733
			U	9
			Tb	0.96
			Th	<3
			Tm	0.31
			V	11
			Y	20
			Yb	1.7
			Zn	7
			Zr	32

Tab. 1 Zlofene apatitu (elektrónový mikroanalýzátor Cameca SX-100TM GÚDTM Bratislava) a celohorninová chemická analýza fosfátového kremenca (st pec 2, analyzované v GALTM GÚDTM Spi-ská N. Ves).

Na základe minerálnej náplne kremencov a chemického zlofene skúmanej horniny predpokladáme nekarbonátové podmienky sedimentácie, o tiefl podporuje nestanovite né množstvo CaO_{karb} ako aj relatívne ve mi nízke

zastúpenie MgO (tab. 1). Systematicky vy—í obsah F (dolofnený opakovanými meraniami) v chemickéj –truktúre apatitu dokumentuje jeho možný vývoj z kolofanitu, ktorý asto obsahuje viac F v porovnaní s ideálnym vzorcom flóapatitu (= 3,7% F). Na druhej strane aj fosfáty, vznikajúce v sú asnom období na západnom pobreží Juflnej Ameriky, sú budované priamo chemicky vyzráflaným autigénnym apatitom, ktorý má tiefl šnadbytokõ F (Burnett, 1977).

Vznik fosfátových sedimentov závisí od kombinácie množstva faktorov ako sú chemické, biologické, klimatické, sedimentologické aspekty, cirkulácia morských prúdov at . Z názorového spektra genézy sedimentárnych fosfátových hornín, odhladnuc od –peciálnych prípadov, prevaflná vä –ina sa zhoduje v otázke ich morského pôvodu (Baturin, 1989). Koncentráciu fosforu možno odvodzova z bohatej prítomnosti planktonického materiálu v príbreflných vodách, ktorý erpá P z vzostupných chladnej–ích morských prúdov (Bu–inskij, 1958). Skúmané vrstevnaté a nodulárne formy fosfátových kremencov sa najskõr usadzovali v teplej–ích plytkomorských podmienkach, pri okraji vyzretej kontinentálnej kõry. Vývoj subrecentných fosfátových nodúl chápe Baturin (1989) najmä ako dôsledok dynamiky litorálneho mora, kde neustále premývanie fosforom-obohateného diatomitového bahna umofl uje koncentráciu fosforitov v daných textúrnych formách. Nako ko v pomeroch spodnotriasovej klastickej sedimentácie ZK ide o ojedinelý a areálovo obmedzený nález fosfátonosných kremencov, v prostredí kontinentálnych kremencových usadenín (Mi–ík a Jablonský, 1978, 2000) možno predpoklada existenciu lokalizovaného úzkeho morského zálivu alebo prielivu(?). Vo vnútorných ZK boli charakterizované dve obdobia spojené s vývojom fosfátov - spodný lias a alb-cenoman (Michalík a Mi–ík, 1987). V zmysle predmetného nálezu k nim možno azda priradi aj spodnotriasové obdobie.

V kontexte s navrhovanou morskou genézou fosfátických kremencových –o–oviek spomenieme otázku exotických turmalinických obliakov. V rámci rôznorodých –truktúrno-chemických typov turmalínov (Ba ík a Uher, 2007) upútala pozornos skupina s kompozi ným trendom šoxy-dravitõ povondrait, s pravdepodobným vulkanicko-exhala ným pôvodom za prínosu marinných, možno evaporitických fluíd (Ba ík a Uher, l.c., Henry et al., 1999). Tento typ bol opísaný z lúfl anského súvrstvia z Devínskej Kobyly. Z ná–ho poh adu považujeme za oprávnené uvaflava , fle ide o typ turmalínu vykry–talizovaného v sádrovcovom klobúku, aké vznikajú diagenetickou i anchimetamorfnou

premenou evaporitov (fiá ek et al., 1998, Henry et al., 1999). Turmalíny obdobného pôvodu môžu vznikať pri teplote nižšej ako 150°C (Henry et al., 2012). Takto by sa z aľho rozpustných hypotetických sádrovcových, príp. aj al-ích lagunárnych usadenín mohli v areáli klastických spodnotriasových sedimentov zachovať len najodolnejšie kremenné turmalinity v podobe redeponovaných synsedimentárnych obliakov.

ZÁVER

V obalových spodnotriasových kremencoch v Malých Karpatoch boli identifikované zvyšky fosforom obohatených masívnych tmavých vrstiev, miestami s nodulárnou alebo laminovanou textúrou. Kvantitatívne zastúpenie apatitu dosahuje okolo 10-12 %. Predpokladaný planktonický fosfátový tmel medzi ostrohrannými kremennými klastami vystupuje vo forme jemnozrnného polykrytalickeho agregátu apatitu-F. Porovnaním so štandardnými kremencami, ale aj okolitými horninami krytalinika, apatitonosná hornina vykazuje nápadný nárast obsahu P, Ca, F, Sr, asti HREE aj Eu. Vznik tejto horniny mohlo spájať s lokalizovanou morskou ingresiou do prostredia kontinentálnej klastickej sedimentácie. Na základe osobitého zlofenia turmalínu v jednej skupine obliakoch a ich areálnej blízkosti so skúmaným fosfátovým kremencom nemohlo vylúčiť ani existenciu, asovo a priestorovo limitovanej lagunárnej fácie, v období sedimentácie spodnotriasových kremencov.

POUÍITÁ LITERATÚRA

- Andrusov, D., 1959:** Geológia eskoslovenských Karpát II. Vyd. SAV, Bratislava, 1-375.
- Bačík, P., Uher, P., 2007:** Minerály turmalínovej skupiny z redeponovaných turmalinitov v spodnotriasových kremencoch tatrika ó chemické zlofenie a petrogenetický význam. Mineralia Slovaca, 39, 185-196.
- Baturin, G.N., 1989:** The origin of marine phosphorites. *Int. Geology Review*, 31, 327-342.
- Burnett, W.C., 1977:** Geochemistry and origin of phosphorite deposits from Peru and Chile. *Geological Society of America Bulletin*, 88, 813-823.
- Buinskij, G.I., 1958:** Fosfatnye porody. In Ruchin L. B. et al. Spravo nože rukovod. Po petrografii osadnych porod. Tom. II, gl. X: 209-286.
- Henry, D.J., Kirkland, B.L., Kirfland, D.W., 1999:** Sector-zoned tourmaline from the cap rock of a salt dome. *European Journal of Mineralogy*, 11, 263-280.
- Henry, D.J., Dutrow, B.L., 2012:** Tourmaline at diagenetic to low-grade metamorphic conditions: Its petrologic applicability. *Lithos*, 154, 16-32.
- Fejdiová, O., 1977:** Development of Lower Triassic clastics of the West Carpathians. *Geol. Zb. Geol. carpath.*, 28, 167-176.
- Fejdiová, O., 1980:** Lúflanské súvrstvie ó formálna spodnotriasová litostratigrafická jednotka. *Geol. práce, Správy* 74, 95-101.
- Kaan, K.F., Dar, Shamim A., Khan, Saif A., 2012:** Geochemistry of phosphate bearing sedimentary rocks in parts of Sonrai block, Lalitpur District, Uttar Pradesh, India. *Chemie der Erde*, 72, 117-125.
- Kahan, M., Tájgalík, J., Mock, R., 1973:** Die geologischen Verhältnisse des Areals der Burg Devín von dem Gesichtspunkt seiner Sanierung. *Acta Geol. et Geogr. Univ. Comenianae, Geologica*, 26, 234-267.
- Koutek, J., Zoubek, V. 1936:** List Bratislava 4758. Vysvetlivky ke geol. map v M 1 : 75 000. *Knihovna St. geol. úst. R, Praha, Sv. 18*, 1-150.
- Laurinc, D., Kováčik, M. 2015:** Petrografia a geochémia klastických sedimentov mezozoika. In: Kováčik, M.(ed.): Vysvetlivky ku geologickej mape fiiaru 1: 50 000 MfP SR / Úst. geol. ústav D. Úst. geol. Bratislava, 420 s.
- McLennan, S.M., 1989:** Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Rev. Min. , 21*, Min. Soc. Amer., 169 ó 200
- Michalík, J., 1994:** Notes on the paleogeography and paleotectonics of the Western Carpathians Area during the Mesozoic. *Mitt. Osterr. Geol. Gesellschaft*, 86, 101-110
- Michalík, J., Mičík, M., 1987:** Mezozoická paleografia a faciálny vývoj sedimentácie v Západných Karpatoch z hľadiska vývoja fosfátov a bauxitu. In Grečula, P., Eguid, K., Varga, I. (eds.): Symposium volume ó 2nd Sláviks Geological Days, 367-383.
- Mičík, M., 1976:** Geologické exkurzie po Slovensku. Vyd. SPN, Bratislava, 1-359.
- Mičík, M., Jablonský, J., 1978:** Spodnotriasové kremence a zlepenca Malých Karpát (rozbor valúnov, smery transportu, genéza). *Acta geol. et geogr. Univ. Com.*, 33, 5-36.
- Mičík, M., Jablonský, J., 2000:** Lower Triassic quartzites of the Western Carpathians: Transport directions, source of clastics. *Geologica Carpathica*, 51, 251-264.
- Pettijohn, F.J., Potter, P.E., Siever, R., 1972:** Sands and sandstones, New York Springer - Verlag, 1-618.
- fiá ek, V., Petrov, A., Hyrš, J., 1998:** Chemistry and origin of povondraite-bearing rocks from Alto Chapare, Cochabamba, Bolivia. *Journal of the Czech Geological Society*, 43, 59-67.

MINERALOGICKÉ A GEOCHEMICKÉ ZLOŽENIE VRCHNEJ ZÓNY Cu-Au SKARNOVO-PORFÝROVÉHO SYSTÉMU VYSOKÁ-ZLATNO

Jaroslav Kozák¹, Peter Kodra¹, František Bakos²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie,
Ilkovičova 6, Bratislava, kozakminerals@gmail.com

²GREEN VIEW s.r.o., Nevädzová 5, Bratislava, fbakoss@yahoo.com

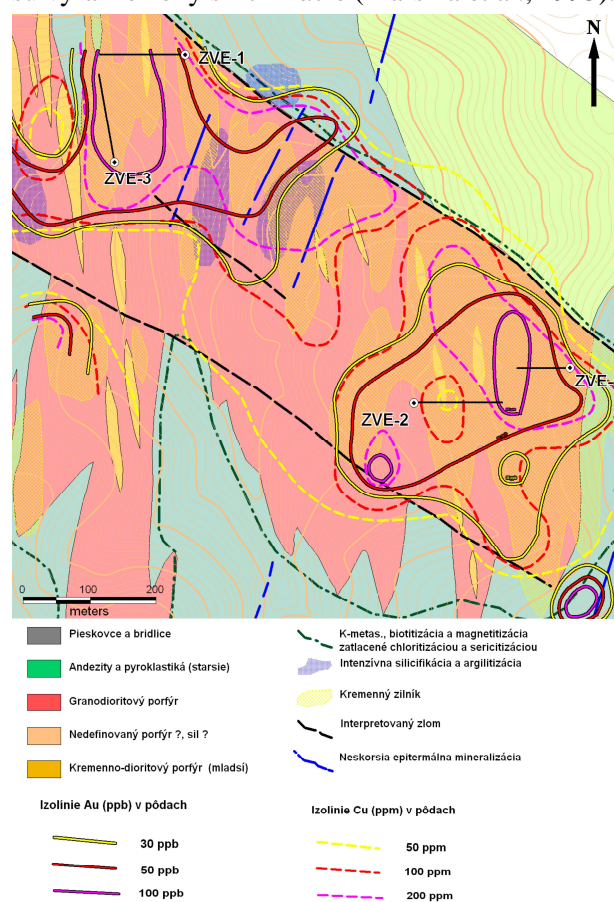
ÚVOD

Cu-Au skarnovo-porfýrové ložisko Vysoká-Zlatno sa nachádza v južnej časti centrálnej zóny Tŕiavnického stratovulkánu v oblasti stredo-slovenských neovulkanitov. Geologický prieskum oblasti začiatkom 80-tych rokov 20. storočia overil Cu ložisko v hĺbkach 700-1000 m pod povrchom (66 Mt s 0,34% Cu, resp. 13,4 Mt s 0,52% Cu; Burian a Smolka, 1982). Prítomnosť Au na ložisku Vysoká-Zlatno bola zistená až Marsinom et al. (1993) v koncentráciách 0,13- 0,67 ppm Au. Firma EMED Slovakia, s.r.o. v roku 2009 realizovala na lokalite nový vyhodňovací prieskum (4-členné vrt ZVE-1 až ZVE-4), ktorý bol zameraný na overenie výskytu zlata vo vrchnej časti tohto magmaticko-hydrotermálneho systému. V práci sú prezentované výsledky vrtného prieskumu a nové doplnené výsledky výskumu mineralizácie a hydrotermálnych alterácií z vrtného jadra jedného z týchto prieskumných vrtov (ZVE-2).

GEOLOGICKÁ STAVBA LOŽISKA

Materská intrúzia ložiska Vysoká-Zlatno je tvorená dajkovým rojom hrubozrnného biotiticko-amfibolitického granodioritového porfýru s povrchovým prierezom 1400 x 400 m (Marsina et al., 1993). Produktívny skarnový horizont vznikol na úkor triasových karbonátových hornín série Veľkého Boku. Nadloží je tvorené vrchnokarbónskymi a permskými sedimentárnymi horninami hronika (arkózy, pieskovce a bridlice), prekryté masívnym andezitovým vulkanickým komplexom predkalderového štádia vývoja Tŕiavnického stratovulkánu. Pomíneralizačné dajky a sily kremenno-dioritových porfýrov sú mladšie ako granodioritový porfýr materskej intrúzie. Intrúzia granodioritového porfýru spôsobila rozsiahle premeny materskej intrúzie i okolných hornín. V spodnej časti magmaticko-hydrotermálneho systému (> 500 m) je intrúzia postihnutá Ca-Na silikátovou premenou, ktorá sa prejavuje najmä aktinolitizáciou fenokrystov pôvodného amfibolu. Stredná a vrchná časť systému je postihnutá K-silikátovou premenou reprezentovanou biotitizáciou a/alebo K-flúvom.

Vonkajšia alterácia zóny, vystupujúca až na povrch, je tvorená fýlickou premenou (kreme-sericit-pyrit), ktorá je lokálne zatlačovaná argilizáciou (illit, kaolinit). Okolie intrúzie je postihnuté propylitizáciou (chlorit, sericit, pyrit). Pri povrchu sú výrazné zóny silicifikácie (Marsina et al., 1993).



Obr. 1 Geologická mapa lokality Vysoká-Zlatno s vyznačením pôdnych metalometrických anomálií Au, Cu a lokalizáciou prieskumných vrtov (Bakos et al., 2010).

METODIKA

Detailný mineralogický výskum bol uskutočnený na reprezentatívnych vzorkách vrtného jadra vrtu ZVE-2. Mikroskopické štúdium leštených výbrusov z odobratých vzoriek vrtného jadra bolo realizované v odrazenom a prechádzajúcom polarizovanom svetle.

	Qtz	Kfs	Bt	Mt	Plg	I+Ms	Sm	Chl	Py	Prh	Cal	Zeol	Ep	Kln
ZVE-2/23	15,9				17,7	27,2		23,7	1,5		14,0			
ZVE-2/53	32,7				12,0	52,0		0,9	0,2		2,2			
ZVE-2/78	52,2		0,2	1,5	20,7	13,7		10,5	0,5		0,7			
ZVE-2/113	20,8	1,4			30,1	31,6		1,0	0,7		14,1			0,3
ZVE-2/129	32,0		0,2		4,2	42,1		1,8	7,2		12,5			
ZVE-2/159	26,6				14,1	23,4		9,6	7,1		19,2			
ZVE-2/170	20,9		0,2		34,0	14,7	8,6	11,1	1,4		4,2			4,9
ZVE-2/187	7,7		1,7		2,1	8,8		47,7	3,7	0,6	24,8	0,3	0,1	2,5

Tab. 1 Minerálne zlofenie alterovaného andezitu vo vrte ZVE-2 pod a celohorninových RTG analýz.

Na elektrónovo-optické metódy (EDS, WDS, BSE, CL) bol poufítý prístroj CAMECA SX-100 (TIGÚD™ v Bratislave). Pri meraní boli poufíté štandardy s ich spektrálnymi lami: Al₂O₃ (Al K), albit (Na K), ortoklas (Si K, K K), GaAs (As L), forsterit (Mg K), fayalit (Fe K), apatit (P K), SrTiO₃ (Sr L), wollastonit (Ca K), PbCO₃ (Pb M), LaPO₄ (La L), CePO₄ (Ce L), rodonit (Mn K), TiO₂ (Ti K), NaCl (Cl K), Cr (Cr K), Ni (Ni K), Co (Co K), Ag (Ag L), pyrit (Fe K, S K), CuFeS₂ (Fe K), HgS (Hg L), Au (Au L), Bi (Bi L), Bi₂Se₃ (Se K), ZnS (Zn K). Poufítvané urýchlovacie napätie bolo 15 kV (silikátové minerály) a 25 kV (zlato a sulfidy).

Celohorninové vzorky na prá-kovú RTG difrakciu boli zhotovené z rovnakých metrálí ako le-tené výbrusy. Prá-kové vzorky s vnútorným štandardom Al₂O₃ boli analyzované na difraktometri Philips PW 1710 s Cu lampou na Ústave vied o Zemi SAV v Bratislave. Namerané difrakčné záznamy boli kvantitatívne a kvalitatívne vyhodnocované pomocou počítaového softvéru RockJock (Eberl, 2003).

Firma EMED Slovakia, s.r.o. realizovala celohorninové chemické analýzy vrtoz ZVE-1 a 4 v laboratóriu ALS Chemex Rosia Montana v Rumunsku (Au štmetóda AAS) a ALS Loughrea v Írsku (zvy-éné prvky štmetóda ICP MS; analyzované boli úseky s dĺžkou 2 m) a logging vrtných jadier úsekov dĺžky 1 m. Hodnoty intenzity (napr. výskytu kremenného filníku, magnetizácie, pyritizácie) boli v rozmedzí 0 a 5. Tieto dáta boli poufíté na koreláciu s informáciami o minerálnom zlofení alterovaných hornín.

VÝSLEDKY

Výsledky prieskumu

Vrtný prieskum firmy EMED Slovakia, s.r.o. overoval vrchnú a magmaticko-hydrotermálneho systému s výskytom kremenného filníku porfýrového typu, ktorému v minulosti po a prieskumu nebola venovaná pozornosť. Realizované tu boli 4 štíkmé vrty. Vrt ZVE-1 bol lokalizovaný na severnom okraji systému, kde zasiahol andezit a podlofné siliciklastické

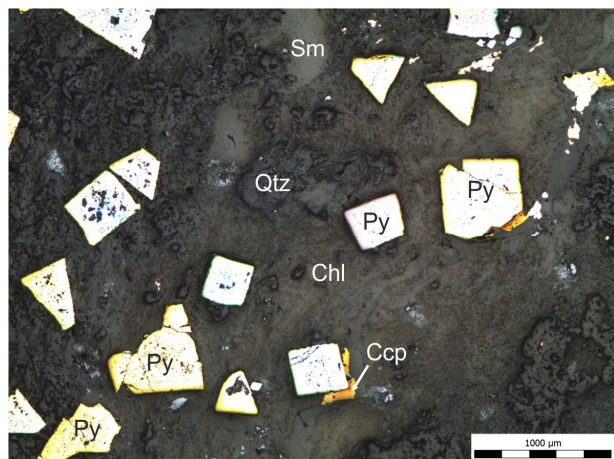
sedimenty hronika. Jufnejšie lokalizované vrty ZVE-2 a ZVE-4 overili prevažne andezity s polohami granodioritového a kemitodioritového porfýru. Vrt ZVE-3 v centre systému celý prebiehal výlučne materskej granodioritovej intrúzií. Bohatšia Cu-Au porfýrová mineralizácia bola zistená najmä v okolí dajok granodioritových porfýrov v zónach so zvý-enou hustotou kremenných filíek, ale Cu-Au zrudnenie tu nedosahuje rentabilné ekonomické parametre. Priemerný obsah zlata vo vrtoch ZVE-2, ZVE-3 a ZVE-4 overujúcich Cu-Au porfýrovú mineralizáciu, bol len 0,035% Cu a 0,09 ppm Au. Najbohatší úsek bol zistený vo vrte ZVE-2 v úseku 148-152 m s priemernými koncentraciami 0,095 % Cu a 2,68 ppm Au. Obsahy zlata a medi vo vrte ZVE-1 sú v priemere len 0,01 ppm Au a 0,013 % Cu. Zóny so zvý-enými koncentraciami Cu korelujú so zvý-enými koncentraciami Au a sú charakteristické výskytom chalkopyritu, prítomnosťou kremenného filníku rôznej intenzity a intenzívnou magnetizáciou. Na povrchu vystupuje kremenný filník preru-ovane takmer na celej ploche intruzívneho centra (cca 1000 x 400m) v dajkách granodioritového porfýru, v okolitých andezitoch a v silicifikovaných a argilizovaných sedimentoch hronika. Kremenný filník je charakteristický tenkými tmavosivými a 1 bielosivými filkami minimálne 3 generácií s hrúbkou od niekoľkých mm a 1 do 5 cm. V siliciklastických sedimentoch hronika vo vrte ZVE-1 sa nachádzajú aj sulfidické filky tvorené najmä galenitom, sfaleritom a zriedkavo aj pyritom a chalkopyritom. Priemerné obsahy kovov v 30 m intervale dosahujú 0,14 % Pb, 0,2 % Zn a 0,05 % Cu. Zvý-ené obsahy sfaleritu a galenitu v okrajových astiach systému boli opísané aj z hlb-ích astí lofliska (Kú-ik, 2004).

Mineralogické zlofenie alterácií

Vo vrte ZVE-1 textúra pôvodného porfýru je slabozachovaná a 1 úplne premenená. Relikty pôvodných magmatických plagioklasov sú albitizované (Ab₈₀₋₈₆). Fenokrysty mafických minerálov boli nahradené kalcitom a chloritom. Pozorované boli relikty z n biotitu, magnetitu a K-

flívca patriace vysokotermálnej K-silikátovej premene. Produkty vyšie teplotných premien sú zatlá ané níflie termálnymi minerálmi, reprezentujúcimi fylickú premenu a premenu typu strednej argilitizácie (IA).

Základná hmota horniny je nahrádzaná najmä sericitom (mikrokrytalickým muskovitom), kreme om a pyritom, ktoré reprezentujú fylickú premenu. Jej prítomnosť sa potvrdila takmer v celom vrte. Relatívne mladšia stredná argilitizácia (illit, smektit, chlorit - najmä brunsvigit) lokálne prekrýva fylickú premenu. Intenzita strednej argilitizácie je vyššia v andezite než v granodioritovom a kemitodioritovom porfýre. Bazálne reflexy illitu a muskovitu neumoflujú presné určenie pomeru ich zastúpenia v hornine, preto sú v tab. 1 uvádzané spoločne ako I+Ms. Stredná argilitizácia je lokálne sprevádzaná hojným výskytom kalcitu, tvoriacim miestami aj zónu karbonatizácie, pričom intenzita premeny narastá s hĺbkou. V andezitoch je v zónach strednej argilitizácie zastúpený aj chlorit asociujúci s intenzívnou pyritizáciou s veľkosťou pyritových zŕn a až do niekoľkých mm (obr. 2, tab. 2). Lokálne sa s chloritizáciou vyskytujú aj zrná epidotu, prípadne aj titanitu.

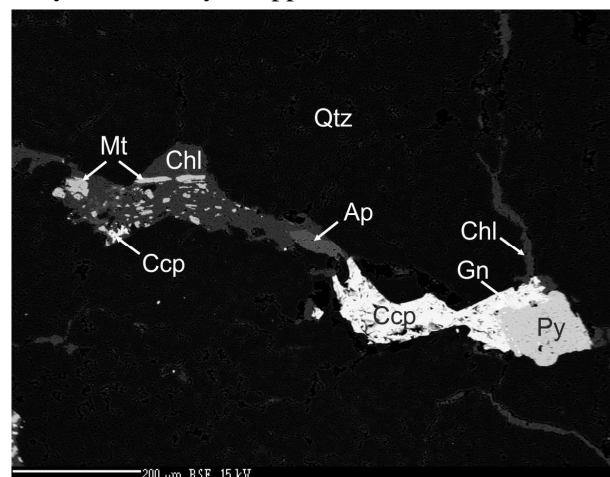


Obr. 2 Intenzívna pyritizácia v andezite postihnutom chloritizáciou (odrazené svetlo; ZVE-2/187,3 m)

Hydrotermálne filky

Vo vrte ZVE-2 bolo pozorovaných niekoľko typov hydrotermálnych filiek. Najhojnejším typom boli kremenné filky viacerých generácií, pričom staršie filky sú A-typu a relatívne mladšie páskované kremenné filky patria B-typu. Páskovanie je spôsobené prítomnosťou drobných plynných inklúzií a inklúzií chalkopyritu. Dutinky páskovaných kremenných filiek (B-typ) sú vyplnené predovšetkým chloritom, smektitom a kalcitom a lokálne obsahujú aj zrná pyritu, chalkopyritu, vzácné galenitu a sfaleritu (obr. 3). Katódoluminiscenčné (CL) štúdiom páskovaných kremenných filiek v kombinácii s mikroanalýzami

obsahu Ti ukázalo, že najsvetlejšie zóny v CL zobrazení obsahovali 149-287 ppm Ti a najtmavšie zóny mali obsahy < 9 ppm Ti.



Obr. 3 BSE snímka dutinky v kremennej filke vyplnenej chloritom, chalkopyritom, pyritom, apatitom a magnetitom (ZVE-2/97,1 m)

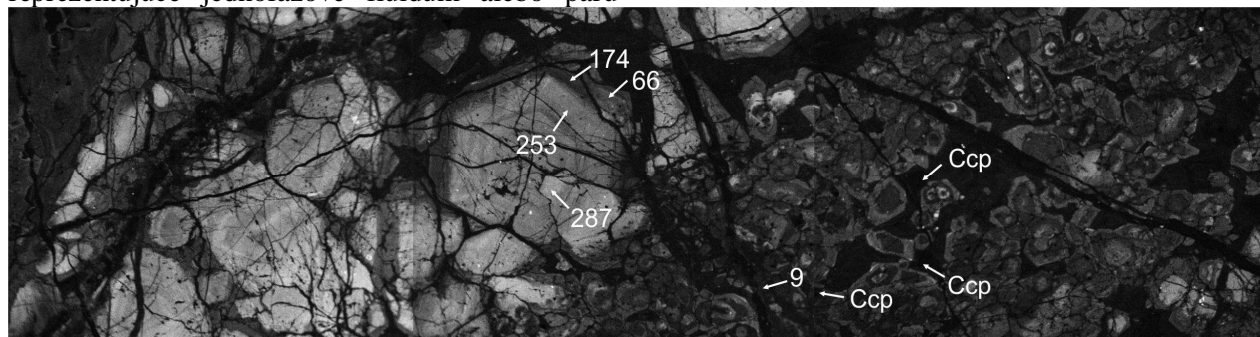
Drobné inklúzie sulfidov boli pozorované v tmavých CL zónach kremenných filiek (obr. 4), pričom aj sulfidy v dutinách boli lemované nízkoluminiscenčným kreme om. Chýbajúce údaje o aktivite Ti neumoflujú presnejšie určenie teploty krytalityzácie filného kreme a (geotermometer TitaniQ; Thomas et al., 2010), avšak široký rozsah koncentrácií Ti indikuje teplotný vývoj od > 600°C až po < 380°C. Vzhľadom na to, že Cu mineralizácia sa vyskytuje v asociácii s kreme om s nízkym obsahom Ti, musela precipitovať až pri teplotách < 380°C. Tenké argilitové filky sú relatívne mladšie, tvorené illitom, smektitom, prípadne chloritom. Najmladšou generáciou filiek sú kalcitové a anhydritové filky, hrubé niekoľko milimetrov. V kalcitových filkách sa vzácné vyskytovali granáty radu grossulár-andradit (Gr₈₇₋₇₃), ktoré pravdepodobne súvisia so skarnizáciou prítomnou v hlbších astiach magmaticko-hydrotermálneho systému.

DISKUSIA A ZÁVER

Hydrotermálne premeny vo vrchných astiach Cu-Au porfýrového systému Vysoká-Zlatno odpovedajú publikovanej zonálnosti premien v tejto asti ložiska, pričom prevládajúcimi typmi premeny sú tu fylická premena a relatívne mladšia premena typu strednej argilitizácie. Chudobná Cu-Au mineralizácia je na ložisku reprezentovaná chalkopyritom, ktorý sa vyskytuje predovšetkým v dutinách kremenných filiek, kde asociuje s najnižšou termálnou generáciou filného kreme a (< 380°C), respektíve vo forme drobných inklúzií. Podobné kremenné filky s chalkopyritom boli opísané aj v skarnovej úrovni ložiska. Cu mineralizácia v exoskarnoch

v hlb-ích astiach systému obsahuje nieko konásobne vyšie obsahy medi, v priemere 0,4 % Cu (Marsina et al., 1995). filný kreme v skarnovom horizonte obsahoval fluidné inklúzie s homogeniza nými teplotami 323-364°C a salinitou 0-3 hm.% NaCl ekv., pravdepodobne reprezentujúce jednofázové fluidum alebo paru

magmatického pôvodu, ktorá sa zmrá-tila na nízkosalinnú kvapalinu po as výstupu fluida do vy-ích úrovni systému (Kod ra et al., 2010). Podobné vlastnosti a genézu fluíd teda možno o akáva aj pre vrchné asti porfýrového systému Vysoká-Zlatno.



Obr. 4 Katódoluminiscenčný obraz páskovanej kremennej fľky s obsahmi Ti (ppm) a vyzna eným výskytom inklúzií chalkopyritu (ZVE-2/97,1 m)

Po akovanie: Práca bola podporená grantmi APVV-0537-10, VEGA 1/0560/15, UK/32/2016 a firmou EMED Slovakia, s.r.o.

POUÍITÁ LITERATÚRA

- Bakos, F., Fuchs P., fiit an, P., 2010:** Nové poznatky o geologickej stavbe bansko-tiavnického rudného rajónu získané z prieskumných prác v rokoch 2005 ó 2010 financovaných spoločnosťou Eastern Mediterranean Resources - Slovakia, s.r.o. Závere ná správa, Bratislava, archív TIGÚD™
- Burian, J., Smolka, J., 1982:** Geologická stavba me nato-porfýrového lofiska Zlatno. Mineralia Slovaca, 14, 517-538.
- Eberl, D.D., 2003:** User's guide to RockJock ó A program to determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data. U.S. Geological Survey Open-File Report, 78, 47
- Kod ra, P., Lexa, J., Fallick, A. E., 2010:** Formation of the Vysoká-Zlatno Cu-Au skarn-porphiry deposit, Slovakia. Mineralium Deposita, 45, 815-843.

Kú-ik, R., 2004: Polymetalická mineralizácia skarnovo-porfýrového systému Zlatno v Tíavnických vrchoch. Geol. Práce, Správy, 109, 123-130.

Marsina, K., Lexa, J., Kone ný, V., fiáková, E., Hojstrová, V., Kone ný, P., Ká er, Tí Orlický, O., 1993: Geochemický model Cu-porfýrových zrudnení v centrálnej zóne -tiavnického stratovulkánu. Závere ná správa, Bratislava, archív TIGÚD™

Marsina, K., Lexa, J., Rojkovi ová, ., Kone ný V., fiáková, E., Hojstri ová, V., Kone ný, P., Ká er Tí, 1995: Porovnanie skarnovo-medeno porfýrových objektov v centrálnej zóne -tiavnického stratovulkánu a ich prognózne zhodnotenie. Závere ná správa, Bratislava, archív TIGÚD™

Thomas, J.B., Watson, E.B., Spear, F.S., Shemella, P.T., Nayak, S.K., Lanzirrotti, A., 2010: TitaniQ under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz. Contributions to Mineralogy and Petrology, 160, 743-759.

ORGANICKÉ MINERÁLY

Luká–Kudli ka, ubica Durdiaková

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovi ova 6, Mlynská dolina, Bratislava 4, kudlicka@fns.uniba.sk

ÚVOD

Termín š organický minerál neboli organolitō lze definovat jako asociaci organických molekul s pouze pod adným mnofstvím (mén nefl 20 %) anorganických sloflek. Na rozdíl od anorganických minerál , které jsou slofené z jediného typu molekuly nebo izomorfní sm si, v t–ina organolit jsou sm si mnoha molekul (Mueller, 1972). Tato malá skupina zahrnuje asi 45 nízkohustotných a m kkých minerál vzniklých p em nou organických zbytk p eváfln rostlinného p vodu, a to bu p i vlastním prouhel ování, destilaci anebo p i uhelných poflárech. Výskyt organolit poukazuje na vysoké koncentrace ur itých organických slou enin v p irozeném prost edí a z toho d vodu poznatky o p vodu a procesech tvorby t chto minerál vedou k pochopení osudu a chování organických molekul v litosfé e (Echigo a Kimata, 2010).

Z hlediska tradi ní klasifikace minerál na základ hlavního aniontu (nap . O_2^-) nebo aniontového komplexu (nap . OH^-), resp. chyb jícího aniontu, je m fleme rozd lit na dv skupiny: (1) iontové organické minerály (soli organických kyselin) a (2) molekulární organické minerály (uhlovodíky aj.), které mohou být rozli–ovány na základ toho, zda je jejich strukturní jednotka elektricky nabitá, resp. neutrální (Echigo a Kimata, 2010). V p ísp vku se v nuje zejména skupin šuhlovodíkových molekulárních organických minerál ō zahrnující p iblifn 10 minerál , av–ak probíráme pouze ty, které se švýznamn jō vyskytují na území Slovenska. Podáváme informace o jejich výskytu, pop ípad vlastnostech, a z hlediska globálního rovn fl o geochemických procesech jejich vzniku, a to z toho d vodu, fle tato skupina minerál je, nejen v domácí odborné literatu e, pom rn opomíjena.

UHLOVODÍKY

Význam studia molekulárních, respektive uhlovodíkových organických minerál spo ívá v tom, fle se jedná p eváfln o p írodní krystalické polycyklické aromatické uhlovodíky (karpatit, idrialit, kratochvílit a ravatit) a rovn fl terpenoidy (hartit, fichtelit), cofl jsou významné biomarkery nacházené v ra–elin a lignitu (Jehli ka a Edwards,

2008). Vzhledem k obrovskému mnofství a kombinací moflných uhlovodíkových molekul se p edpokládá, fle mnoho dal–ích takových krystalických fází eká na své objevení (pyren, chryzen a tetracen; Hazen et al., 2016). P i tvorb molekulárních organických minerál se uplat uje molekulární mixing, ímfl vzniká molekulární tuhý roztok. V první fázi (tzv. statická tvorba molekul) se tvo í ze sedimentární organické hmoty základní molekuly (nap . molekuly koronenu v p ípad minerálu karpatitu) a ve druhém stádiu nastává migrace velmi stabilních molekul ve fluidní fázi a dochází k odstra ování mén stabilních molekul z fluid. Koncentrace molekul v mobilních fluidech vzr stá v pozd j–ích procesech a b hem ochlazování precipitují z fluid molekulární krystaly (Echigo a Kimata, 2010).

Karpatit ($C_{12}H_{22}$; koronen)

Karpatit spolu s idrialitem pat í mezi nejtypi t j–í molekulární organické minerály. Karpatit ze San Benito (Kalifornie) se vyskytuje uvnit k emenných filil intrudujících magnezitok emenné brekcie a tudífl se z ejm vytvo il hydrotermální aktivitou. Polyaromatické uh ovodíky (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) jsou v–eobecn vysoce stabilní organické slou eniny a koronen je nejstabiln j–í slou enina mezi PAHs, které mají podobnou molekulární hmotnost a velikost. Z toho d vodu mohly molekuly koronenu migrovat v hydrotermálních fluidech anifl by do–lo k jejich termální degradaci (Echigo a Kimata, 2010).

Izotopické slofení karpatitu v San Benito ($^{13}C = -22,39 \pm 0,18 \text{ ‰}$) nazna uje, fle molekuly koronenu v karpatitu jsou odvozeny od organické hmoty v oceánských sedimentech, resp. toto izotopické slofení je typické pro uhlí a sedimentární organický materiál rostlinného p vodu. Je t eba poznamenat, fle PAHs molekuly, jako nap . koronen a fenantren, jsou detekovány v hydrotermáln alterované organické hmot nazývané šhydrotermální ropaō z Escanaba Through a pánve Guaymas, lokalizovaných podél zlomu San Andreas. Organické slou eniny v takové hydrotermální rop byly rozlofeny nebo do–lo k jejich evaporaci postupnou hydrotermální aktivitou. Nicmén molekuly koronenu z stávají v hydrotermálních fluidech vzhledem k jejich

stabilita a tudífl jejich koncentrace v hydrotermálních fluidech vzr stá a tyto molekuly krystalizují na konci hydrotermální aktivity (Echigo a Kimata, 2010).

Na Slovensku se karpatit vyskytuje v oblasti Slánských vrch . Byl zji-t n p i vrtném pr zkumu v oblasti stratovulkánu Makovica na lokalit Juskova Vo a, kde byl nalezen pouze v jednom (jádrovém) vzorku v podob drobných, -pinav zelených i flutých, polopr hledných krystal s velmi dobrou -t pitelností, sklovitým leskem a nízkou tvrdostí. Opticky je dvojosý. RTG analýza se v hlavních difrak ních liniích ztotoft uje s karpatitem, av-ak poukazuje i na výraznou p ím s dal-ího organického minerálu blízkého antrachinonu. Nacházen je na lokalit také v dutinách hydrotermáln alterovaných andezit . Vzácn se vyskytuje dále v karbonátových flílkách s cinnabaritem, chalcedonem a halloyzitem.

Idrialit (C22H14; pícen)

A koliv je karpatit vysoce istý krystal koronenu, idrialit je sm sný krystal neboli tuhý molekulární roztok *picenu*. Nicmén v-echny chemické a spektroskopické analýzy provedené na idrialitu ukazují, flé obsahuje téfl jiné molekuly nefl pícen, jako nap . chryzen, síronosné PAHs a dusíkonosné PAHs. Idrialit ze Skaggs Springs obsahuje 10 % benzofenantrothiofenu v krystalické struktu e (Wise et al., 1986). Idrialit má více p ímo arý proces tvorby nefl karpatit. Jeho izotopické slofení ($^{13}\text{C} = -24,43 \pm 0,09 \text{ \textperthousand}$) nazna uje, flé organická hmota je odvozena od vy-ích rostlin. Pícen a jemu podobné slou eniny byly extrahovány ze sedimentárních hornin a poté migrovaly hydrotermálními fluidy. asem do-lo k jejich nasycení ve fluidech a následné krystalizaci ve form smí-ených krystal ó idrialitu (Echigo a Kimata, 2009).

Na území Slovenska je idrialit pom rn hojný a vyskytuje se na lofiskách rtuti ve vulkanických oblastech (Slanské vrchy: ervenica-Dubník a Merník). P vodn byly popsány jeho z ídkavé akumulace jako curtisite ve -tole Slávik, v p ekopu P4/1 v Dubníku. Pozd ji byl ztotoft n s idrialitem. Tvo í zde sírov flutá afl -pinav flutá hv zdicovitá hnízda, z ídka v t-í nefl 5 mm, v bezprost ední asociaci s m k ím evenkitem, od kterého se li-í téfl v t-ím indexem lomu. Krystaly idrialitu zde tvo í jakoby utopená zrna v evenkitu v siln hydrotermálních andezitech. Jemné tabulky idrialitu jsou pod stereomikroskopem koncentricky seskupené. Je polopr zra ný, v jemných tabulkách pr svitný. Na rozdíl od ostatních organických minerál je produktem hydrotermálních proces .

Byl identifikován pomocí RTG, fyzikálních vlastností a chemickou analýzou (%): C 92,33; H 7,32. Bod tavení je nad 300 °C. V UV sv tle má jemnozelenou i intenzivní zelenoflutou luminiscenci. Idrialit je zna n ji roz-í en v n kterých ástech lokality Merník u Vranova. V puklinách ryodacit tvo í afl 2 cm velké flutozelené afl fluté pr hledné tabulky, které asem na sv tle oxidují a m ní se v nahn dlou organickou hmotu (u a a Ozdín, 2012). Tabulkovité krystaly mohou ob as pokrývat oblast afl 10 cm.

Dal-ími uhlovodíkovými organickými minerály vyskytujícími se na Slovensku jsou evenkit, hartit a fichtelit. Evenkit je asociace *n*-alkan vosk v rozsahu C₂₀-C₃₀ se stopovým množstvím rozv tvených alkan . Hartit je naakumulovaný produkt diagenetické transformace prekurzor biogenních terpenoid .

Pod kování: *Práce byla podpo ena grantem UK/144/2016.*

POUÍTÁ LITERATURA

- u a, R., Ozdín, D., 2012:** Minerály Slovenska. Granit, Praha, 1-480.
- Echigo, T., Kimata, M., 2009:** Recent advances in crystal chemistry and isotope geochemistry of organic minerals: contribution of oxalate and polycyclic aromatic hydrocarbon minerals to new developments in mineralogy. *Japan. Mag. Mineral. Petrol. Sci.*, 38, 57-74.
- Echigo, T., Kimata, T., 2010:** Crystal chemistry and genesis of organic minerals ó a review of oxalate and polycyclic aromatic hydrocarbon minerals. *Canadian Mineralogist*, 48, 1329-1357.
- Mueller, G., 1972:** Organic Mineraloids. In: Fairbridge, R. W. (ed.): *The Encyclopedia of geochemistry and Environmental Sciences*, Vol. IVA, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 823-830.
- Hazen, R.H., Hummer, D.R., Hystad, G., Downs, R., Golden, J.J., 2016:** Carbon mineral ecology ó predicting the undiscovered minerals of carbon. *American Mineralogist*, 101, 889-906.
- Jehli ka, J., Edwards, H.G.M., 2008:** Raman spectroscopy as a tool for the non-destructive identification of organic minerals in the geological record. *Organic Geochemistry*, 39, 371-386.
- Wise, S.A., Campbell, R.M., West, W.R., Lee, M.L., Bartle, K.D., 1986:** Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons minerals curtisite, idrialite and pendletonite using high-performance liquid chromatography, gas chromatography, mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Chemical Geology*, 54, 339-357.

OLOVO V MESTSKÝCH PÔDACH: PRÍKLAD BRATISLAVY

Tatsiana Kulikova, Edgar Hiller

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovi ova 6, Bratislava
 Katedra geochémie, kulikova10@uniba.sk, hiller@fns.uniba.sk

ÚVOD

Mestské alebo urbánne pôdy majú osobitné postavenie v rámci klasifikácie pôd, lebo spolu s materským substrátom vo veľkej miere odrážajú aj spôsob ich vyuffitia a rozsah ľudských aktivít v okolí. Kontaminácia mestských pôd, najmä v ich vrchnom horizonte, je dnes široko známym faktom, pričom sú jednotlivé skupiny kontaminantov veľmi odlišné. Olovo (Pb), spadajúce do skupiny potenciálne toxických prvkov (PTP), ktorých prítomnosť v urbánnych pôdach svetových miest bola sledovaná rôznymi autormi (napr. De Miguel et al., 1998; Li et al., 2001; Imperato et al., 2003; Plyaskina a Ladonin, 2009), bolo sledované aj na území Bratislavy. Pomerne bohatá história použitia zlúčenín Pb (napr. vo výrobe farieb, akumulátorov a batérií, ako aj v minulosti používaná prísada do benzínu) zapríčinila jeho relatívne veľké koncentrácie v urbánnych pôdach a obrovský záujem zo strany vedeckej spoločnosti. Cieľom tohto príspevku je stanovenie úrovne antropogénneho obohatenia pôd Pb, ako aj jeho možný vplyv na zdravie ľudí, na základe celkových a biopristupných koncentrácií Pb v pôdach z areálov materských kôl a zelených zón v Bratislave.

METODIKA

Charakteristika skúmanej oblasti

Odber vzoriek bol vykonaný vo všetkých 5 obvodoch Bratislavy z areálov materských kôlok a mestských parkov. Medzi najvýznamnejšie stacionárne zdroje znečistenia prostredia v meste sa zaraďujú chemické továrne, rafinéria Slovnaft, komunálne spa ovne a plynové teplárne (Guttová et al., 2011). Prudko narastajúca úroveň dopravy v 70-tych rokoch bola bezprostredne spojená s použitím olovnateho benzínu, pričom emisie Pb pochádzajúce z motorových vozidiel boli v roku 1980 ešte ako 20 tisíc ton.rok⁻¹ a pomerne významne prispievali k emisiám aj Slovenské závody technického skla (okolo 1 ton.rok⁻¹) (Závodský, 2007).

Odber a analýza pôdných vzoriek

Po odstránení trávnatého porastu boli vzorky povrchovej pôdy (do hĺbky 10 cm) odobraté pôdnym vrtákom a vysušené pri izbovej teplote

v laboratóriu Katedry geochémie, PriF UK. Preosiatickým odobratých vzoriek pomocou sít boli získané rôzne pôdne frakcie (<2 mm a <0,2 mm). Fyzikálne a chemické vlastnosti pôd boli stanovené podľa metodík Hriváčková et al. (2011). Obsah Pb a ďalších prvkov v pôdach bol stanovený atómovou emisnou spektrometriou s indukne viazanou plazmou (AES-ICP).

Frakcia menšia ako 2 mm bola použitá na stanovenie celkových obsahov Pb, niektorých ďalších prvkov ako aj základných charakteristík pôd. Zistené hodnoty boli prezentované v rámci plošnej distribúcie kovu v pôdach mesta a taktiež pri posudzovaní antropogénneho obohatenia pôd, ktoré bolo posudzované pomocou výpočtu indexu geoakumulácie (I_{geo}). Základ pre výpočet indexu je vzorec zavedený G. Müllerom (Loska et al., 1997):

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5B_n}$$

kde C_n je koncentrácia prvku vo vzorke, B_n je jeho fónová koncentrácia v pôde, 1,5 je súčiniteľ pre evidenciu prírodnej variability v koncentráciách.

Následne boli sledované pôdy zaradené podľa Müllera do 7 tried kontaminácie pôd:

$I_{geo} \leq 0$	nekontaminovaná
$0 < I_{geo} \leq 1$	slabo kontaminovaná
$1 < I_{geo} \leq 2$	mierne kontaminovaná
$2 < I_{geo} \leq 3$	stredne silno kontaminovaná
$3 < I_{geo} \leq 4$	silno kontaminovaná
$4 < I_{geo} \leq 5$	veľmi silno kontaminovaná
$I_{geo} > 5$	extrémne silno kontaminovaná

Jemnejšia frakcia sa použila na zistenie celkových obsahov Pb, pomerov izotopov Pb ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb a ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb a biopristupnosti Pb, teda jeho podielu z celkového obsahu, ktoré môžu byť prijaté lovekom prostredníctvom tráviaceho systému, ako aj na výpočet zdravotných rizík pre deti, vyplývajúcich z prítomnosti Pb v pôde. Vhodnosť jemnejšej pôdnej frakcie pre výpočet je daná tým, že príjem Pb pochádzajúceho z iasto ieknej frakcie je v značnej miere vyrovnaný ako v prípade použitia väčších frakcií (Ljung et al., 2006). Problematika biopristupnosti bola riešená vykonaním extrakčného testu s použitím umelo pripravenej frakčnej roztoku glycínu s hodnotou pH = 1,5 podľa metodiky Kim et al. (2002). Biopristupný podiel Pb vyjadrený v %

z celkového obsahu Pb v pôde (Pb_T ; $mg \cdot kg^{-1}$) sa vypoítal z rovnice:

$$Pb(\%)_{\text{bioprístupné}} = \frac{Pb_B}{Pb_T} \times 100\%$$

kde Pb_B je bioprístupná koncentrácia ($mg \cdot kg^{-1}$).

Izotopové zlofenie Pb pôd bolo stanovené použitím hmotnostnej spektrometrie s indukne viazanou plazmou (ICP-MS, Xseries^{II}, ThermoScientific, Germany) za podmienok uvedených v práci Mihaljevi et al. (2011).

Zdravotné riziko, konkrétne riziko vzniku chronických ochorení bolo vyjadrené koeficientom nebezpečenstva (HQ), ktorý je daný nasledujúcim vzťahom (podľa Metodického pokynu MfP SR 623/98 62):

$$HQ = \frac{ADD}{RfD}$$

kde ADD je priemerná denná dávka prvku a RfD je jeho referenčná dávka ($mg \cdot kg^{-1} \cdot de^{-1}$), pri ktorej sa o akúkoľvek dávku bude tolerovaná organizmom bez prejavu škodlivých účinkov.

Koeficient nebezpečenstva bol vypoítaný pre prípady priamej inžerencie pôdy, vdýchnutia pôdných iastiek a taktiež kontaktu pôdy s pokožkou. Priemerné denné dávky kovu, ktoré sa môžu dostať do organizmu dieťaťa prostredníctvom požitia pôdy (ADD_{ing}), jej vdýchnutím (ADD_{inh}) alebo dermálnym kontaktom (ADD_{derm}) sú podľa US EPA dané vzťahmi (Qing et al., 2015):

$$ADD_{ing(deti)} = C_s \times \frac{IngR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6}$$

$$ADD_{inh(deti)} = C_s \times \frac{InhR \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT}$$

$$ADD_{derm(deti)} = C_s \times \frac{SA \times AF \times ABF \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6}$$

kde C_s je koncentrácia Pb v pôde, $InhR$ - rýchlosť inžerencie pôdy, EF - frekvencia expozície, BW - telesná hmotnosť, ED - trvanie expozície, $IngR$ - dávka prijatej pôdy, PEF - emisný faktor astí, AT - priemerný čas expozície, SA - exponovaný povrch kože, AF - faktor pri navštívení pokožky a ABF - faktor dermálnej absorpcie.

Na základe pomerov hodnôt ADD a RfD bolo následne podľa Metodického pokynu MfP SR klasifikované existujúce riziko:

- (ADD/RfD) <1 - nepredpokladá existenciu škodlivého významného rizika;
- (ADD/RfD) \times 1 - predstavuje potenciálne riziko;
- (ADD/RfD) \times 4 - predstavuje riziko vyžadujúce nasledujúce nápravné opatrenia.

Index nebezpečenstva (HI), ktorý vyjadruje sumu koeficientov nebezpečenstva (HQ_i) pre všetky prípady expozície a predpokladá

pravdepodobnosť potenciálneho rizika pri hodnotách väčších ako 1, bol taktiež vypoítaný.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obsahy a distribúcia v pôdach Bratislavy

Olovo, vyskytujúce sa v pôdach v dôsledku prírodných a antropogénne podmienených procesov, sa nachádzalo v pomerne širokom rozsahu, avšak pôdy so zvýšenými obsahmi jasne poukazovali na antropogénny pôvod Pb. Obsahy Pb boli v intervale 9-183 $mg \cdot kg^{-1}$, s priemerom 25,67 $mg \cdot kg^{-1}$ a mediánom 21 $mg \cdot kg^{-1}$ (tab. 1).

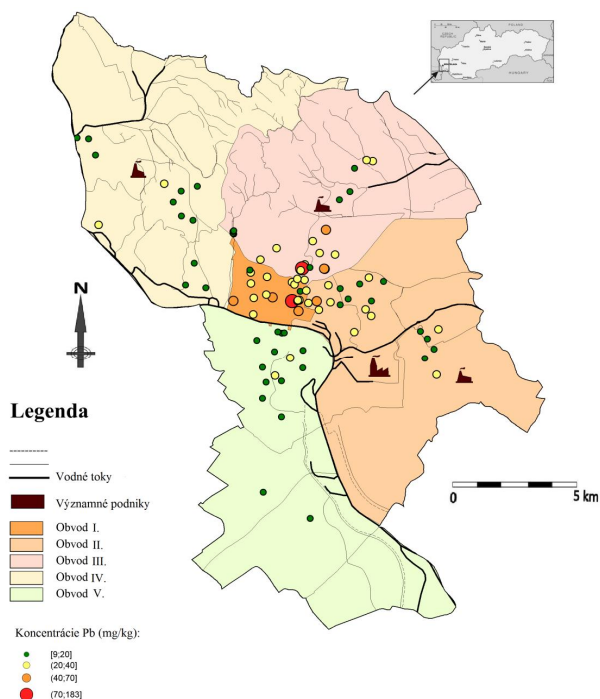
Štatistické spracovanie výsledkov poukázalo na existenciu určitých súvislostí medzi zistenými obsahmi Pb a niektorými vlastnosťami pôdnej matrice. Priama závislosť bola nájdená medzi celkovým obsahom Pb a hodnotou magnetickej susceptibility ($r_{spearman} = 0,58$) a obsahom organickej hmoty ($r_{spearman} = 0,51$) pri $P < 0,0001$. Uvedené korelácie pravdepodobne súvisia s prítomnosťou magnetických iastiek v pôde z automobilových exhalátov a spaľovania fosílnych palív v prípade magnetickej susceptibility a fixáciou Pb pôdnou organickou hmotou. Významné vzťahy boli aj medzi Pb a ďalšími prítomnými toxickými kovmi, najmä Hg, Zn a Cu ($r_{spearman} = 0,78$ (Hg), 0,77 (Zn), 0,74 (Cu) pri $P < 0,0001$). Závislosť môže byť vysvetlená niektorými spoločnými zdrojmi uvedených prvkov v pôde (napr. doprava a priemyselná činnosť) (Hiller et al., 2016).

Obvod	Max. [$mg \cdot kg^{-1}$]	Min. [$mg \cdot kg^{-1}$]	Med. [$mg \cdot kg^{-1}$]	Počet prekročení limitných hodnôt Pb v pôde z celkového množstva vzoriek
I.	183	17	37,57	8/19
II.	59	11	23,44	4/22
III.	117	9,4	30,27	6/26
IV.	27	9	16	1/14
V.	21	11	15,58	0/16
Celkovo	183	9	25,67	19/97

Tab. 1 Obsahy Pb v pôdach a prekročenia limitných hodnôt (zákon 220/2004 Z.z.).

Z plošnej distribúcie Pb v rámci mesta vyplýva (obr. 1), že pôdy so zvýšenými obsahmi Pb pochádzajú najmä z centrálnej časti mesta a teda z mestskej časti Staré mesto ako aj z mestských častí Nové mesto, Podunajské Biskupice, Ruffinov a Vraku a (I., II. a III. obvod v rámci odberu pôd). Počet vzoriek, ktorých obsah Pb bol vyšší ako limit stanovený zákonom o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy, bol taktiež najväčší

v prípade vyšie uvedených území. Koncentrácie Pb sa postupne znižujú od centra mesta k jeho okrajovým astiam, avak s niektorými lokálnymi odchýlkami, ktoré pravdepodobne súvisia s rozvojom cestných komunikácií a taktieľ lokalizáciou po etných fungujúcich alebo v minulosti odstavených priemyselných podnikov. Hodnoty maximálnych, minimálnych a stredných obsahov Pb v pôdach jednotlivých obvodoch sú uvedené v tab. 1.



Obr. 1 Koncentrácia Pb v pôdach

Antropogénne obohatenie pôd Bratislavy

Hodnoty I_{geo} sa v odobratých vzorkách nachádzali v rozmedzí od -1,58 do 2,76 s priemerom 0,29, avak v tesnej súvislosti s celkovými obsahmi. V tab. 2 sú uvedené minimálne, maximálne a priemerné hodnoty vypoítaných I_{geo} v rámci 5 obvodov.

Obvod	Min.	Max.	Ar. Priemer
I. (19 vzoriek)	-0,67	2,76	0,19
II. (22 vzorky)	-1,30	1,13	-0,33
III. (25 vzoriek)	-1,11	2,12	0,00
IV. (14 vzoriek)	-1,58	0,00	-0,81
V. (16 vzoriek)	-1,30	-0,36	-0,82
Celkovo (96 vzoriek)	-1,58	2,76	-0,29

Tab. 2 Minimálne, maximálne, priemerné hodnoty I_{geo}

Na základe priemerných hodnôt I_{geo} , ktoré väinou nadobúdajú záporné hodnoty, boli pôdy zaradené do triedy šnekontaminované a šlabo kontaminované. Maximálne hodnoty, v ak, poukazujú na viaceré stupne kontaminácie.

Bioprístupnosť pre loveka

V tab. 3 sú uvedené celkové obsahy Pb v pôde, jeho bioprístupné koncentrácie a vypoítané podiely bioprístupného Pb. V priemere okolo 60% z celkového obsahu Pb v pôde môže by bioprístupné pre organizmus loveka. Uvedený podiel je pomerne vysoký a zapríiný pravdepodobne antropogénnym pôvodom Pb, ktorý v mnohom uruje aj mobilitu prvku.

	Pb celk. obsah (mg.kg ⁻¹)	Pb bioprístupné (mg.kg ⁻¹)	Pb bioprístupné (%)
Min.	11,0	3,40	30,9
Max.	190	112	90,5
Ar. priemer	30,9	19,2	59,9

Tab. 3: Koncentrácie celkového a bioprístupného (vrátane percentuálneho podielu) Pb v pôde

Izotopy olova

Relatívne široký interval hodnôt izotopového pomeru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v pôdach (od 1,1598 do 1,2088; priemer 1,1881) naznačuje, že Pb pochádza z viacerých zdrojov. Z podrobnej analýzy výsledkov vyplýva, že zdrojom Pb v pôdach Bratislavy je spaovanie uhlia v minulosti, olovené aditíva, ktoré sa pridávali do benzínov a geologické podlofie.

Zdravotné riziko

V tab. 4 sú uvedené hodnoty koeficientov nebezpe enstva vypoítaných pre prípady ingescie, vdýchnutia a dermálneho kontaktu pôdy u detí, ako aj hodnoty indexu nebezpe enstva (HI). Na základe analýzy koeficientov nebezpe ností a indexu nebezpe nosti je možné vidie, že napriek tomu, že príslušné zistené hodnoty HQ a HI sa nachádzajú v pomerne širokých intervaloch, sú uvedené hodnoty menšie ako 1, o znamená, že existencia ťiadneho významného rizika vzniku chronických ochorení sa nepredpokladá.

	Min	Max	Ar. priemer
HQ_{ing}	0,040	0,694	0,113
HQ_{inh}	$1,12 \times 10^{-6}$	$1,94 \times 10^{-5}$	$3,15 \times 10^{-6}$
HQ_{derm}	$4,30 \times 10^{-4}$	$7,40 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$
HI	0,041	0,702	0,114

Tab. 4: Index nebezpe enstva a koeficienty nebezpe enstva pre Pb v pôdnych vzorkách

ZÁVER

Zrealizovaný prieskum poukázal na prítomnosť Pb v pôdach Bratislavy v rozličných koncentráciách. Spolu s pôdami s vysokými koncentráciami Pb, ktoré prekročili zákonom stanovený limit, boli v rámci územia pôdy, ktoré vykazovali nízke, fónové koncentrácie Pb. Prítomnosť vyšších obsahov Pb v pôdach z centrálnej a teda najstaršej asti mesta a ich

zná ný pokles smerom k okrajovým zónam Bratislavy potvrdila vplyv rozvoja mesta a dopadu dopravy na pozorovanú plošnú distribúciu koncentrácií Pb. Posudzovanie antropogénneho obohatenia pôd Pb taktiefl poukázalo na to, fle najväčšie hodnoty I_{geo} boli stanovené vo vzorkách z centrálnej asti mesta.

Výsledky testu bioprístupnosti pomerne jasne naznačujú dôležitosť vplyvu kontaminácie pôd na ľudské zdravie, ktorá je obzvlášť aktuálna v prípade detskej populácie prichádzajúcej do styku s pôdou pomerne často. Výpočet zdravotného rizika z kontaminácie pôdy taktiefl zdôrazuje významnosť prieskumu mestských pôd aj z hľadiska dlhodobého dopadu kontaminantov na zdravie loveka.

Po akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 1/0038/14, 1/0321/14 a Grantom UK/17/2014.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- De Miguel, E., Jiménez De Grado, M., Llamas, J.F., Martín-Dorado, A., Mazadiego, L.F., 1998:** The overlooked contribution of compost application to the trace element load in the urban soil of Madrid (Spain). *Science of the Total Environment*, 215, 113-122.
- Guttová, A., Lackovičová, A., Pišút, I., Pišút, P., 2011:** Decrease in air pollution load in urban environment of Bratislava (Slovakia) inferred from accumulation of metal elements in lichens. *Environmental Monitoring and Assessment*, 182, 361-373.
- Hiller, E., Lachká, L., Jurkovič, M., Šurfa, O., Fajčíková, K., Vozár, J., 2016:** Occurrence and distribution of selected potentially toxic elements in soils of playing sites: a case study from Bratislava, the capital of Slovakia. *Environmental Earth Sciences*, 75, 1-13.
- Hriváčková, K., Makovníková, J., Barančíková, G., Bezák, P., Bezáková, Z., Dodok, R., Greš, V., Chlpík, J., Kobza, J., Lišjak, M., Malý, J., Píša, V., Schlosserová, J., Slávik, O., Styk, J., Štáňa, M., 2011:** Jednotné pracovné postupy rozborov pôd. Bratislava, VÚPOP, 1-136.
- Imperato, M., Adamo, P., Naimo, D., Arienzo, M., Stanzione, D., Violante, P., 2003:** Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution*, 124, 247-256.
- Kim, J.-Y., Kim, K.-W., Lee, J.-U., Lee, J.-S., Cook, J., 2002:** Assessment of As and heavy metal contamination in the vicinity of Duckum Au-Ag mine, Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 24, 215-227.
- Li, X., Poon, C., Liu, P.S., 2001:** Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Applied Geochemistry*, 16, 1361-1368.
- Ljung, K., Selinus, O., Otabbong, E., Berglund, M., 2006:** Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children. *Applied Geochemistry*, 21, 1613-1624.
- Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechura, D., Kwapiński, J., 1997:** Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik Water Reservoir in Poland. *Water, Air and Soil Pollution*, 93, 347-365.
- Metodický pokyn MFiP SR z 22. októbra 1998 č. 623/98 a 2 na postup hodnotenia a riadenia rizík.**
- Mihaljević, M., Ettler, V., Tšebek, O., Sracek, O., Kribek, B., Kyncl, T., Majer, V., Veselovský, F., 2011:** Lead isotopic and metallic pollution record in tree rings from the Copperbelt mining-smelting area, Zambia. *Water, Air and Soil Pollution*, 216, 657-668.
- Plyaskina, O.V., Ladonin, D.V., 2009:** Heavy metal pollution of urban soils. *Eurasian Soil Science*, 42, 816-823.
- Qing, X., Yutong, Z., Shenggao, L., 2015:** Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 120, 377-385.
- Zákon č. 220/2004 Z.z.:** zákon o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z.z.
- Závodský, D., 2007:** Znečistenie ovzdušia Bratislavy v rokoch 1965-2005. In: Štrábová, K., Škvarenina, J., Blaženec, M. (Eds.), 2007: Bioclimatology and natural hazards. International scientific conference, Poľana nad Detvou, Slovakia, September 17-20.

NANO-BIO IN REMEDIATION PRACTICE THE USE OF IRON NANOPARTICLES IN COMBINATION WITH MATERIALS SUPPORTING NATURAL ATTENUATION DURING IN- SITU REMEDIATION OF GROUNDWATER CONTAMINATED BY CHLORINATED HYDROCARBONS

Petr Lacina¹, Jana Steinová², Marie Czinnerová²

¹*GEOtest, a.s., Smahova 1244/112, Brno, Czech Republic, lacina@geotest.cz*

²*Technical University of Liberec, Institute for Nanomaterials, Advanced Technologies and Innovation, Liberec (CR)*

INTRODUCTION

In recent years, nanoparticles of zero-valent iron (nZVI ~ Fe⁰) have become a significant remediation material which is increasingly used for the elimination of large amounts of contaminants in a variety of environmental components particularly soil and groundwater environments. Due to the fact that nZVI is pure iron (only in zero-valent state) it can be considered as an environmentally friendly remediation material. nZVI is characterized notably by ability to induce strong reducing conditions in saturated zone of the soil environment. In water, this material is reactive and acts as an excellent electron donor which makes it a universal remediation material for reductive degradation of many organic contaminants. Among the wide range of substances, which are well degradable by reduction mechanisms, belongs notably group of halogenated aliphatic hydrocarbons. These substances are degraded successfully by mechanism of reductive dehalogenation. Moreover, nanoparticles of ZVI have high migration ability in the soil environment and they can thus treat larger area of contaminated locality. Other advantage of this material is his relatively long-term and progressive reactivity without necessity of further interventions or additions of other reagents. In recent time, there is an effort to focus on modification of nZVI or its combination with other materials (surfactants, biological substrates, carbon etc). These modifications can improve some properties of nZVI (stability, migration in the soil environment, sorption, reactivity etc.). In case of biosurfactants and other biomaterials, these can be additionally utilized by microorganisms as a substrate and start out subsequent biological degradation of residual contamination. This combination seems to be very promising because it can increase efficiency of entire remediation process and simultaneously induces the conditions for subsequent natural attenuation.

Presented study is focused on practical applications of differently modified nZVI during remediation process in area of industrial factory in the Czech Republic. During the in-situ applications, three types of differently modified nZVI (with biosurfactants and in combination with nanocarbon) were used for elimination of chlorinated ethenes in saturated zone of the soil environment on this locality. Not only progress of reduction processes, but also progress of biological activity as a result of present biosurfactants was observed. In order to find out the biological activity in particular boreholes and its affecting by applied materials, a quantitative PCR (qPCR) analysis was used. The analysis was carried out 6 month after application and it was focused on detection of genes encoding enzymes vinylchlorid reductase *bvcA* and *vcrA* which are capable to degrade chlorinated hydrocarbons. Moreover, identification and relative quantification of the most frequent species of microorganisms (*Dehalococcoides* (DHC-RT), *Dehalobacter* (Dre) a *Desulfitobacterium* (Dsb) capable to degrade chlorinated ethenes were also carried out by the qPCR method. Substantial results relating to remediation effectiveness of particular combinations with subsequent biological activity are compared and presented.

MATERIALS AND METHODS

Strongly contaminated area was localized in the locality of former warehouse of chemicals of approx. area about 450 m² (fig. 1). For this reason, 7 boreholes were drilled into saturated zone of the contaminated area; 6 boreholes (V11 ó V16) were used for application of modified nZVI; borehole V10 was chosen as blank borehole. Depth of boreholes was approx. 10-20 m under the surface and the distance between neighboring boreholes was approx. 5 m. Bedrock of the area is formed by low permeable clays and from previous monitoring was found out, that there is not influence between boreholes.

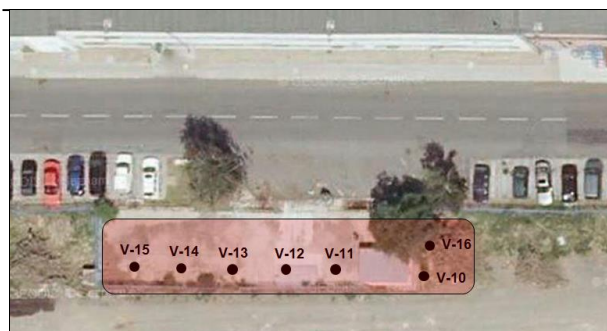


Fig. 1 Remediation area of with application boreholes VII ó V16

Into each of application boreholes, 5 kg of nZVI modified by variously additional materials were applied. For the application, nZVI type NANOFER STAR from LAC, ltd. (Czech Republic) was used. This amount was delivered in barrels as 25 kg of concentrated water suspension. Before the application, the water suspension was diluted by tap water on approx. concentration of about 10 g/L and then injected directly into borehole. More detailed information is listed in tab. 1.

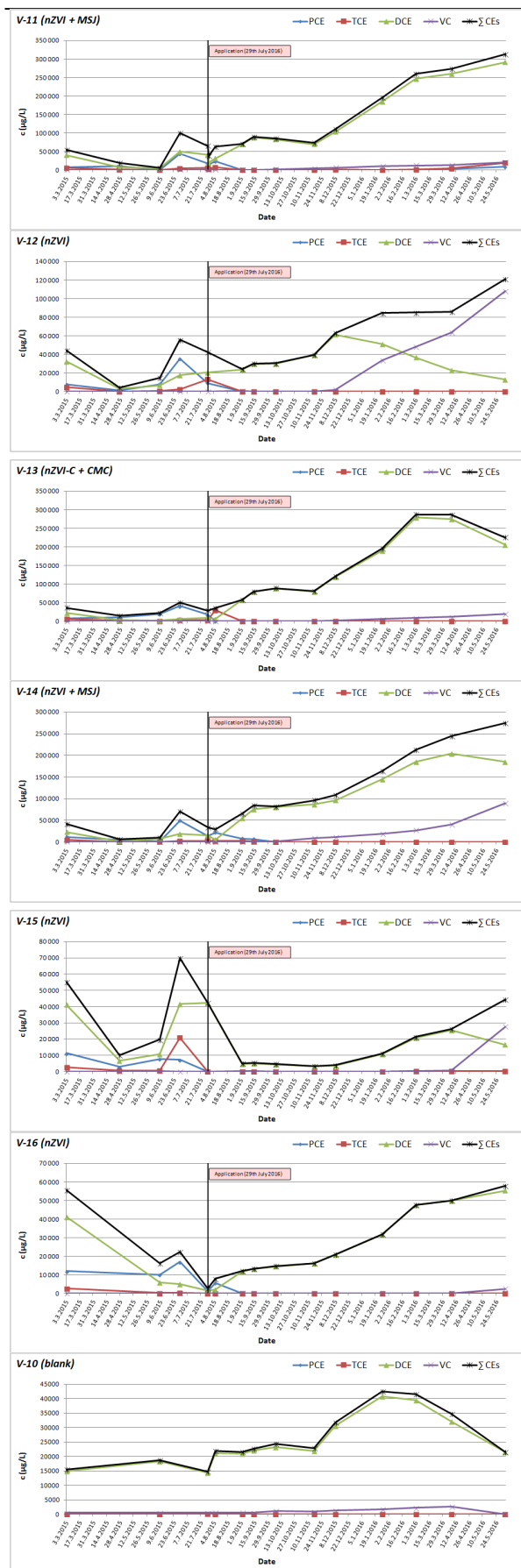
Borehole	Used materials	Additional materials	Designation	Notes
V-11	nZVI (5 kg) ¹⁾	MSJ (250 g) ³⁾	nZVI+MSJ	nano zero-valent iron (NANOFER STAR, LAC Ltd, CZ) nanocomposite of nZVI (NANOFER STAR, LAC Ltd, CZ) with carbon nanotubes (RCPTM Olomouc, CZ) biosurfactant on basis of salts of higher fatty acids carboxymethyl cellulose 5) served for comparison
V-12	nZVI (5 kg) ¹⁾	-	nZVI	
V-13	nanocomposite nZVI-C (5 kg) ²⁾	CMC (2.5 kg) ⁴⁾	nZVI-C+CMC	
V-14	nZVI (5 kg) ¹⁾	MSJ (250 g) ³⁾	nZVI+MSJ	
V-15	nZVI (5 kg) ¹⁾	-	nZVI	
V-16	nZVI (5 kg) ¹⁾	-	nZVI	
V-10	Blankborehole (no application) ⁵⁾			

Tab. 1 Detailed information about applied materials

RESULTS AND DISCUSSION

Graphs below (V10 ó V11) show substantial results of CEs contamination development before and after the application. Qualitative results from qPCR method and approximate degree of representation of each monitored species in the boreholes are shown in last tab. 2. In the all monitored boreholes (except for blank borehole V-10), a significant decrease in oxidation-reduction potential during the first week after application was observed. These changes were observed even 12 months after application. Simultaneously, highly-chlorinated ethenes (PCE and TCE) were completely eliminated during the first week after application. The increase in concentration of DCE (cis-1,2-dichloroethene) has been observed in all boreholes but more significant is this trend in boreholes, where the nZVI was applied with some type of biosurfactant (V-11, V-13 and V-14). The increase in DCE concentration during reductive reactions is natural effect, because highly-chlorinated ethenes (PCE and TCE) are gradually degraded on more stable DCE. Very significant increase in DCE concentration in case of use of nZVI in combination with biosurfactant is caused by desorption effects of the individual surfactants. This trend will probably last until all of PCE and TCE will not be completely degraded on DCE. Then the degradation of DCE on VC is supposed, as in case of borehole V-12, V-14 and V-15. If the

reductive capacity of the nZVI is sufficient, it can be supposed, that all DCE will be degraded on VC and then even VC degraded up to ethene. However, there will be probably need to support the reduction capacity by other application of nZVI. From the viewpoint of biological activity, higher efficiency was observed in boreholes, where the nZVI was applied in combination with some biosurfactant. In the Tab. 2 qualitative and approx. quantitative results from qPCR analysis carried out 6 months after application are listed. On the graph relating to biological activity fig. 2, is shown relative quantification relating to blank borehole V-10. Values are expressed as multiple of values determined in blank borehole V-10. From the graph is evident, that the higher activity (compared to the blank borehole) is in boreholes where the biosurfactant was used. Combination nZVI with biosurfactants thus clearly leads to faster recovery of biological activity, which positive contributes to entire remediation process.



Graphs: Development of the CEs contamination in application boreholes V-11 ó V-16 and in blank borehole V-10

Borehole	Organohalide respiring bacetria				
	vinylchlorid reductase (bvcA)	vinylchlorid reductase (vcrA)	<i>Dehalobacter</i> sp. (Dre)	<i>Dehalococcoides</i> sp. (DHC-RT)	<i>Desulfitobacterium</i> sp. (Dsb)
V-10	*	**	*	**	**
V-11	***	***	**	***	***
V-12	ND	ND	ND	ND	ND
V-13	***	****	**	***	**
V-14	***	***	**	***	**
V-15	*	*	*	**	*
V-16	*	*	**	*	**

Ed.: Number of asterisks means tentative quantification of detected parameters; ND = not detected

Tab. 2 Results from qPCR analysis

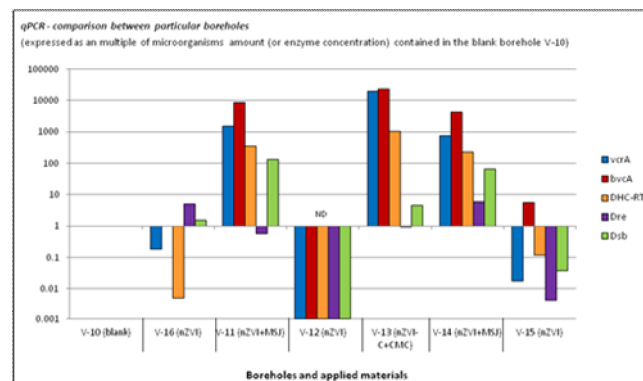


Fig. 2 Relative quantification relating to blank borehole V-10 (expressed as multiple of values determined in blank borehole V-10)

CONCLUSIONS

The aim of the nZVI modification or its applications in combination with other materials is endeavor to improve and support some of its properties or increase the intensity of remediation in saturated zone of the geological environment. The remediation of saturated zone contaminated by CEs using combination of nZVI with biosurfactants seems to be a very interesting and promising approach. During the application occurs not only the desorption of CEs from the rock environment, which can thus participate in the reductive reaction more easily, but the present biosurfactant may also acts as a substrate for the microorganisms and supports thus subsequent biodegradation in the near area around the application borehole. This study reveals that higher biological activity was indeed observed in boreholes where the nZVI was applied in combination with some type of biosurfactant than in boreholes where the nZVI was applied alone. The presence of carbon nanotubes combined with ZVI predicts the possibility of rapid sorption of contaminants in the first step and their subsequent reduction due to presence of nZVI, however, this assumption has not been confirmed so far.

Acknowledgment: These works have been supported by TACR šCompetence centresó (project TE01020218).

VPLYV CO₂ NA SPELEOGENÉZU VYBRANÝCH JASKÝ MALÝCH KARPÁT

Tomá–Lánczos, Petronela Filip íková

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovi ova 6, Bratislava, lanczos@fns.uniba.sk, nela.filipcikova@gmail.com

ÚVOD

Výskum krasových oblastí Malých Karpát orientovaný najmä na geológiu, geomorfológiu a speleologický prieskum a dokumentáciu krasových javov za posledných 50-tich rokov minulého storočia. Výskum v týchto vedných oblastiach prebieha dodnes rozšírený o ďalšie disciplíny (geochémia, mineralógia, mikrobiológia) so zameraním sa na detailnejší popis a štúdium pomocou modernej analytickej techniky. Geochemický výskum zameraný na speleogenetické procesy na území Malých Karpát prebieha od r. 2011 v Havranickej jaskyni a okolí (Lánczos et al., 2013). Neskôr bol tento výskum rozšírený na ďalšie jaskynné priestory do krasových oblastí identifikovaných ako Plavecký a Kuchynsko-oreňanský kras (Droppa 1973; Stankoviánsky, 1974). Ďalšou lokalitou nášho výskumu zostáva Havranická jaskyňa, kde sme terénne práce uskutočnili celkovo 5 krát, s cieľom postrehnúť aj sezónne zmeny jednotlivých sledovaných parametrov. Ďalšími skúmanými lokalitami boli Plavecká priepas (PP-2) a Trstínska vodná priepas. Cieľom nášho výskumu bol popis a modelovanie geochemických procesov v rámci fázového rozhrania plyn-kvapalina-pevná fáza, na základe dát získaných terénnymi meraniami jaskynnej atmosféry a vody, a tiež chemickými analýzami odobratých vzoriek vody. Terénne práce sme tiež rozšírili o monitorovanie koncentrácie CO₂ v atmosfére jaskyne, merania teploty a vlhkosti vzduchu a tiež merania teploty povrchu stien.

METODIKA

Na odber vzoriek vody boli použité striekačky DB Plastipak so závitom na sterilné filtre Merck Millex Millipor o svetlosti 0,45 μm, voda bola po odobratí ihneď prefiltrovaná a plnená do centrifugovaných skúmaviek o objeme 50 ml na meniskus. Celkový objem vzoriek bol vždy 100 ml. Po odbere boli vzorky vody o najrýchlejšie (priemerne do troch hodín) podrobené chemickej analýze prenosným spektrofotometrickým prístrojom Spectroquant Move 100 ktorým sme

stanovovali koncentrácie Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Mn³⁺, Al³⁺, NO₃⁻, PO₄³⁻, Si-SiO₂, SO₄²⁻.

Kyselínová neutralizačná kapacita (KNK_{4,5}) (alkalita) bola stanovená titráciou s 0,1 M HCl na 100 ml vzorky do hodnoty pH = 4,5 so zmesným indikátorom metyl erve a brómkrezolová zeleň. Základová neutralizačná kapacita (ZNK_{8,3}) bola stanovená titráciou s 0,1 M NaOH na 100 ml vzorky do pH = 8,3 s indikátorom fenolftaleín. Na titráciu sme použili dávkovaciu pipetu BRAND HandyStep® S.

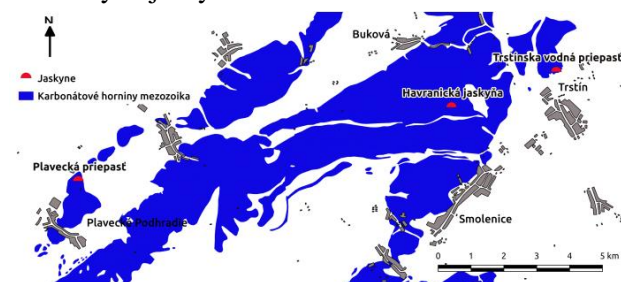
Terénne merania mernej elektrolytickej vodivosti (EC), pH a teploty vody boli realizované kombinovaným prístrojom WTW ph/cond 340i, ktorý bol pred použitím vždy kalibrovaný. Na merania koncentrácie CO₂ v atmosfére sa použil prístroj Testo 535 CO₂ Monitor, vzdušná vlhkosť a teplotu sa merala prístrojom TFA 31.10 28 DTH Dewpoint Pro. Na stanovenie teploty povrchu stien sa používal teplomer TFA 31.11 24, ktorý vďaka jeho citlivosti na vzdušnú vlhkosť po určitom čase prestal fungovať. Zozbierané dáta sme použili ako vstupný údaj pre konštrukciu termodynamických modelov chemických reakcií v multifázovom systéme voda-hornina-plyn v prostredí PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 2013).

Vytvorili sme štyri modely založené na hodnotení indexov nerovnovážnosti v roztoku za účelom kontroly správnosti analýz, identifikácie korózneho potenciálu vody a dva modely prechodu meteorickej vody pôdnym pokryvom a horninovým prostredím s cieľom porovnať priemerné uvádzané koncentrácie pre pôdne CO₂ s nameranými hodnotami a identifikovať mieru príspevku H₂S k rozpúšťaniu minerálov. Posledným modelom bol model vplyvu korozívneho efektu vzdušnej vlhkosti na povrch stien jaskyne vo vzduchu ku koncentrácii CO₂ a k teplote. Kvôli strátam v predloženom príspevku uvádzame iba výsledky z modelu vývoja chemického zloženia vody.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Horninové prostredie, v ktorom sa jaskyne vyvinuli, je reprezentované stredno-triasovými vápencami. Havranická jaskyňa sa nachádza v gutensteinských vápencoch, jaskyne Plavecká

priepas a Trstínska vodná priepas vo wettersteinských vápencoch. Blif-iu lokalizáciu skúmaných jaský uvádzame na obr. 1.



Obr. 1 Lokalizácia skúmaných jaský

Na základe odli-nosti stanovených hodnôt terénnych parametrov vody, hlavne v hodnotách mernej elektrolytickej vodivosti (EC) a obsahu vo ného CO_2 , boli skúmané lokality rozdelené do dvoch skupín. Do prvej skupiny patria vzorky z Havranickej haskyne (H1 aľ H5), ktoré sú typické nízkou hodnotou EC (do $511 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) nazna ujúce nífl-ie obsahy rozpustených látok. Zárove nížke koncentrácie vo ného CO_2 za podmienok rovnovážneho stavu medzi kvapalnou a plynnou fázou poukazujúe na nížke obsahy CO_2 aj v jaskynnej atmosfére.

Po analýze dát získaných priamym meraním CO_2 v jaskynnej atmosfére sa potvrdilo, flie hodnoty koncentrácie CO_2 merané na rovnakom mieste, ako boli odoberané vzorky vody, nepresahovali hodnotu 1250 ppm. Vzorky prvej skupiny pochádzali zo skvapovej vody vadóznej zóny jaský . Jaskyne z ktorých pochádzajú, sú charakteristické dobrou cirkuláciou vzduchu a ich známe priestory sú lokalizované relatívne plytko pod povrchom s deniveláciou do 50 m. Vzorky druhej skupiny odoberané v Plaveckej priepasti (PP2-1, PP2-2) a Trstínskej vodnej priepasti (TVP) sa odli-ovali dvojnásobne vy-ími hodnotami EC, a približne desa násobne vy-ími koncentraciami vo ného CO_2 . Tieto vzorky boli odoberané z freatickej zóny (okrem vzorky PP2-1) v relatívne hlb-ích priepastiach s deniveláciou -70 m, kde cirkulácia vzduchu nebola výrazná. Priemerné namerané koncentrácie CO_2 v atmosfére na týchto lokalitách boli 1879 ppm pre Plaveckú priepas a 7434 ppm pre Trstínsku vodnú priepas .

Kolorimetrická analýza vzoriek vody ukázala jednu anomáliu, a to pri vzorke PP2-1, kde boli zaznamenané ne akane vysoké koncentrácie dusí nanov a fosfore nanov (tab. 2). Jednalo sa o vzorku skvapovej vody, ktorá bola odoberaná z malej reten nej nádrfle s neustálym pomalým odtokom. Najpravdepodobnej-ím zdrojom tejto kontaminácie je akumulácia netopierieho guana, nachádzajúca sa v blízkosti odberného miesta. Pri kon-trukcii modelových scenárov pre jednotlivé vzorky vody sme vychádzali z hypotézy o

vadóznom pôvode vody a jej interakciách s pôdnym a horninovým prostredím. Zráfková voda presakuje do pôdneho pokryvu, kde dochádza k jej obohacovaniu o rozpustený CO_2 . Agresívny pôdny roztok gravita ne presakuje do horninového prostredia tvoreného gutensteinskými vápencami, ktoré sa týmto intenzívne rozpú- ajú, vytvárajúc krasové formy.

Gutensteinské vápence reprezentujúe horninové prostredie, sedimentovali v plytkých anoxických podmienkach. Pre takéto prostredie je typická tvorba H_2S z rozkladu organického materiálu. Roztok vnikajúci do horninového prostredia mikro-truktúrnymi diskontinuitami môfle eventuálne rozpú- a H_2S , o prispieva k al-iemu okys ovaniu presakujúcich vôd a teda zvý- enému korozívnemu efektu.

Jednotlivé modely obsahovali nasledujúe reak né kroky:

- nasýtenie zráfkovej vody atmosferickým kyslíkom ($p\text{O}_2 = 20217 \text{ Pa}$ ($10^{-0.7} \text{ atm}$) a $p\text{CO}_2=32 \text{ Pa}$ ($10^{-3.5} \text{ atm}$))
- nasýtenie zráfkovej vody pôdnym CO_2 , pri om hodnota $p\text{CO}_2$ bola adjustovaná tak, aby výsledná hodnota pH modelu zodpovedala hodnote pH vo vzorke.
- reakcia s H_2S , s mnofstvom mólov vstupujúcich do reakcie musela zodpoveda molárnej koncentrácii SO_4^{2-} vo vzorke.
- reakcia s minerálnymi fázami (kalcit, dolomit, SiO_2 a kaolinit) do hodnôt indexov nasýtenia zodpovedajúcim ich reálnym hodnotám pod a chemickej analýzy.

V tab. 1 uvádzame modelové iniciálne hodnoty $p\text{CO}_2$ potrebné k dosiahnutiu chemického zloflenia vody pod a predpokladaného modelového scenára. Tieto hodnoty sú rádovo vy-íe ako by sme to o akávali v pôdnom prostredí, ifle je potrebné uvaľova o príspevku CO_2 aj z iných zdrojov ako sú rozkladné procesy v pôdach. Do úvahy prichádzajú hlbinné zdroje (napr. magmatické, alebo z termálneho rozkladu karbonátov), odkia CO_2 preniká v systéme puklín smerom k povrchu. Túto úvahu podporuje aj fakt, flie -tudované jaskyne sa vyvinuli na zdokumentovaných tektonických zlomoch (Lánczos et al., 2013).

V al-om kroku sme popri iniciálnom $p\text{CO}_2$ vypo ítali aj príspevok H_2S o ktorom sme predpokladali, flie pochádza z rozpú- ania gutensteinských vápencov, pri om sme sa v tomto prípade obmedzili iba na vzorky odobraté z Havranickej jaskyne. V prípade vzorky zo skvapového jazierka v jaskyni PP-2 je totiž obsah zlú enín síry ovplyvnený netopierím guánom a v

pripade vzoriek z jazier v jaskyni PP-2 a Trstínskej hlbinnými zdrojmi síry, ke fle sa jedná o vody s vodne priepasti ufl treba zjavne uvaflava aj s hlb-ím obehom v horninovom prostredí.

	pCO ₂ *	pCO ₂ **	pCO ₂	H ₂ S***	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂
	[Pa]					[mmol.l ⁻¹]	[mg.l ⁻¹]			
H - 1	2856	2575	281	0,22	7,80	59,32	18,57	241,93	21,24	1,48
H - 2	2604	2348	256	0,17	8,14	78,91	3,41	231,19	15,99	2,20
H - 3	2375	2021	354	0,21	8,21	66,09	4,32	212,21	19,92	3,94
H - 4	2823	2569	252	0,16	8,01	75,51	4,93	246,93	15,58	4,35
H - 5	1801	1569	232	0,13	8,15	59,40	-	161,14	9,76	4,22
PP2 - 1	3059	-	-	-	7,89	110,62	1,56	264,87	77,45	1,95
PP2 - 2	6393	-	-	-	7,30	99,63	2,61	323,32	40,93	4,77
TVP	5078	-	-	-	7,14	48,53	34,63	238,39	60,95	5,43

*- iniciálny parciálny tlak CO₂ bez príspevku H₂S, **- iniciálny parciálny tlak CO₂ s príspevkom H₂S, ***- príspevok H₂S

Tab. 1 Preh ad terénnych stanovených parametrov vody (H-1 aH-5 ó Havranická jasky a, PP2-1 a 2 ó Plavecká priepas , TVP ó Trstínska vodná priepas

ZÁVER

Vzorky vôd zo skúmaných jaský predstavujú dva rozdielne genetické typy vôd, ktoré sú späté aj so samotnou genézou jaský . Prvú skupinu reprezentujú skvapové vody z Havranickej jaskyne a Plaveckej priepasti (PP2), ktoré pochádzajú z presakujúcich zráfkových vôd. V pôdnom pokryve sú tieto vody obohacované pôdnym CO₂ a tiefl humínovými kyselinami. Ich agresívna reakcia s vápencovými horninami predstavuje kú ový speleogenetický faktor koróznych jaský , akou je aj Havranická jasky a. Ich korózne pôsobenie je evidentne umoc ované aj pôsobením hlbinného CO₂ vystupujúceho v puklinách pozd fl tektonických zlomov, na jednom z ktorých je tiefl zalofená Havranická jasky a. Pod a modelov zahr ujúcich vplyv pôsobenia H₂S pochádzajúceho z gutensteinských vápencov príspevok korózneho vplyvu sulfánu predstavuje cca. 10 % celkového korózneho efektu. V hlb-ích partiách jaskyne, kde boli vzorky skvapovej vody odobrané, sú tieto vody ufl nasýtené produktmi rozpú- ania horninového materiálu a v dôsledku presýtenia sa stávajú zdrojom karbonátov tvoriacich sintrovú výzdobu. Vo vzorke vody z Plaveckej priepasti sme pozorovali aj významný nárast koncentrácií NO₃⁻ a SO₄²⁻ evidentne biogénneho pôvodu, pravdepodobne z guánovej akumulácie nachádzajúcej sa v blízkosti skvapového jazierka, kde bola vzorka odobratá.

Druhú skupinu vôd reprezentujú vzorky vody z freatickej zóny z Plaveckej a Trstínskej vodnej priepasti. Tieto vody sú na rozdiel od skvapových vôd vy- ie mineralizované, zároveň v-ak majú v aka vy- iemu obsahu vo ného CO₂ aj

nif- ie hodnoty pH, a teda aj významný koróznny vplyv na vápence, o sa prejavuje výraznou mierou nedosýtenia vo i kalcitu. CO₂ vystupujúci po tektonických líniách predstavuje významný koróznny faktor aj pre vody vo freatickej zóne.

Záverom teda môfleme kon- tatova , fle CO₂ predstavuje jeden z k ú ových speleogenetických faktorov pre korózne jaskyne, pri om CO₂ môfle by ako hypergénneho (pôdneho), tak aj hlbinného pôvodu vystupujúceho najmä na zlomových líniách, ktoré sú zároveň predispozíciou vzniku koróznych jaský . Presne kvantifikova podiel pôdneho a hlbinného CO₂ bude moľné tiefl afl na základe -túdia stabilných izotopov C a O.

Po akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA . 1/0095/14 š Komplexný výskum krasových fenoménov Malých Karpátö.

POUÍITÁ LITERATÚRA

- Droppa, A., 1973:** Preh ad preskúmaných jaský na Slovensku. Slovenský Kras, 11, Osveta Martin pre MSK, Liptovský Mikulá-, 111-157.
- Lánczos, T., La ný, A., Jáno-ík, M., Feketeová, Z., 2013:** Speleogenéza Hvrnickej jaskyne ako významného fenoménu Plaveckého krasu (Malé Karpaty). Acta Geologica Slovaca, 5, 1, 83-96.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013:** Description of input and examples for PHREEQC version 3 ó A computer program for speciation, batch reaction, one ó dimensional transport and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A 43, 1-497.
- Stankoviansky, M., 1974:** Príspevok ku poznaniu krasu Bielych Hôr v Malých Karpatoch. Geografický asopis, 26, 3, 241-257.

PRIENIK BAZALTOVEJ MAGMY DO DIFERENCOVANÉHO MAGMATICKÉHO REZERVOÁRU AKO PRÍ INA ERUPCIE VULKÁNU HORNÝ CHOM PRI IHRÁ I

Jaroslav Lexa, Jakub Urbík

Ústav vied o Zemi SAV, Geologický odbor, Dúbravská cesta 9, Bratislava, geoljalx@savba.sk

ÚVOD

Prítomnosť mafických enkláv v lávach andezitového a rhyolitového zloženia je svedectvom o miešaní magiem pred ich erupciou. Petrologický výskum takýchto hornín prináša dôkazy, že práve preniknutie bazaltovej magmy do rezervoára diferencovanej magmy býva priamou príčinou jej mobilizácie a erupcie (napr. Nakada a Suzuki, 2007). Zohľadnenie tejto možnosti je významným faktorom pri hodnotení vulkanického rizika v oblastiach aktívneho vulkanizmu. Prítomnosť po erupčných mafických enkláv v extruzívnom telese vulkánu Horný Chom pri Ihráči naznačuje, že aj v tomto prípade je možná aplikácia podobného scenára.

GEOLOGICKÁ SITUÁCIA

Vulkán Horný Chom sa nachádza v strednej časti Kremnických vrchov pri obci Ihráč. Vulkán, ktorý je súčasťou Krahušej formácie, je reprezentovaný extruzívnym telesom biotiticko-amfibolického andezitu a sprievodnými epiklastickými vulkanickými brekciami. Prívodový systém vulkánu je situovaný na jednom z okrajových zlomov kremnického grabenu. Vytvorené extruzívne teleso priemeru okolo 800 m sa smerom do poklesnutého grabenu preklápa do lávového prúdu dĺžky 3,5 km, šírky asi 2 km a hrúbky okolo 100 m.

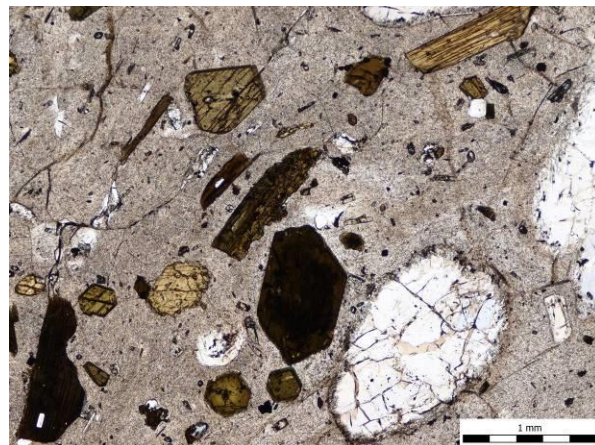
METODIKA

Optickú mikroskopiu miestnych reprezentatívnych veľkých výbrusov sme doplnili o BSE obrázky, EDS identifikáciu minerálov a WDS mikroanalýzy realizované na prístroji CAMECA SX-100 v TIGÚD™ (Bratislava) za asistencie dr. Ivana Holického. Analýza silikátových minerálov a Fe-Ti oxidov prebehla za štandardných podmienok úrychlovacieho napätia 15 kV, prúd 20 nA, priemer lúča 5 μm, merania na vzorkách kalibrovaných na štandardoch. Výnimkou boli analýzy skla, ktoré boli merané pri prúde 10 nA s priemerom lúča 10 μm. Pre interpretáciu P/T parametrov sme použili termometre/termobarometre: Fe-Ti oxidy (Ghiorso a Evans, 2008), plagioklas-amfibol (Anderson a

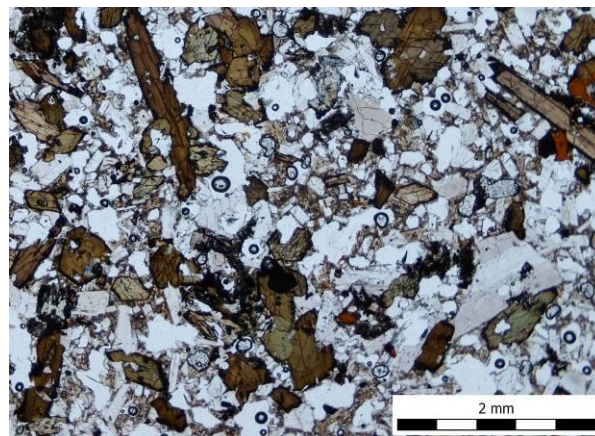
Smith, 1995), amfibol (Ridolfi et al., 2012), plagioklas-K-flivec a plagioklas-tavenina (Putirka, 2008).

VÝSLEDKY

Porfyrický andezit tvoria výrastlice (0,5 až 4 mm) plagioklasu (An₃₀₋₄₈), amfibolu (Mg-hornblend), biotitu, zriedkavého ortopyroxénu a drobného Ti-magnetitu a ilmenitu variabilne v sklovitej, hyalopilitickej alebo mikrolitickej základnej hmote rhyolitového zloženia. Najmä plagioklasy sú výrazne resorbované, často aj s reaktívnym lemom (obr. 1). Jadrá resorbovaných plagioklasov eventuálne uzatvárajú drobný biotit.



Obr. 1 Biotiticko-amfibolický andezit s výrastlicami resorbovaného plagioklasu, amfibolu a biotitu



Obr. 2 Mafická enkláva amfibolického mikrodioritu

š Mikrodioritové mafické enklávy v kosti asi 0,5 mm tvoria tabu kovitých a ihličovitých amfibolov

(hastingsity / ermakity), asto s uzavretými reliktnými idingsitizovaného olivínu a ortopyroxénu, plagioklas zlofienia An_{57687} a intersticiálne sklo s kyslým plagioklasom (An_{30655}) a draselným flívcom (obr. 2). Prítomné sú tiež celkom resorbované výrastlice plagioklasu obrastené zónou bázičkej-ého zlofienia.

P/T parametre

Výsledky aplikovanej termobarometrie sú zhrnuté v tab. 1.

	n	max	min	med.	stdv
výrastlice andezitu					
Fe-Ti oxidy T (°C)	15	839	764	815	23,4
amfibol T (°C)	12	878	811	833	21,4
amfibol P (MPa)	12	266	132	151	41,0
plg ó amf T (°C)	10	852	811	826	13,7
plg ó amf P (MPa)	10	130	72	112	17,5
mikrolity andezitu					
plg ó K-flivec T (°C)	9	1043	896	976	58,4
plg ó sklo T (°C)	1	971	-	-	-
hlavné minerály enkláv					
Fe-Ti oxidy T (°C)	1	926	-	-	-
amfibol T (°C)	27	1013	931	964	23,1
amfibol P (MPa)	27	621	343	403	67,5
plg ó amf T (°C)	21	1026	897	972	38,6
intersticiálne minerály enkláv					
plg ó K-flivec T (°C)	11	1002	844	905	57,1
plg ó sklo T (°C)	8	1029	930	1018	40,5

Tab. 1 Súhrn výsledkov termobarometrie

DISKUSIA A ZÁVERY

Je nesporné, že po etné mafické enklávy v biotiticko-amfibolickom andezite extruzívneho telesa Horný Chom sú indíciou miešania magiem bazaltového a dacitového zlofienia. V andezite sa miešanie prejavuje okrem prítomnosti enkláv najmä resorbciou výrastlíc, ktorá odráža zvýšenie teploty magmy a prítomnosť drobného biotitu v jadrách resorbovaných plagioklasov ako odrazu zmien chemického zlofienia taveniny.

Šzaoblená forma enkláv a ich charakteristická štruktúra so stop ekovitým/ihli kovitým amfibolom svedčí o tekutom stave enkláv a ich výraznom podchladení pri krytalizácii. Relikty olivínu a pyroxénu uzavreté v amfiboloch, ako aj bázičné zlofienie plagioklasov enkláv sú dokladom bazaltového zlofienia prenikajúcej magmy. Vzájomné miešanie potvrdzuje aj prítomnosť resorbovaných výrastlíc plagioklasu uzavretých v enklávach.

P/T parametre magmatického rezervoáru diferencovanej magmy pred vniknutím bázičkej

magmy charakterizuje termobarometria realizovaná na výrastliciach andezitu (tab. 1). Kompatibilné výsledky troch termobarometrov indikujú teplotu okolo 825 °C pri tlaku okolo 110 ó 150 MPa, o zodpovedá hĺbke 4 ó 6 km. Vysokú teplotu prenikajúcej bazaltovej magmy potvrdzujú výsledky termobarometrie na hlavných mineráloch enkláv, ktoré aj po schladení diferencovanou magmou v rezervoári vykazujú teplotu okolo 960 °C (tab. 1). Väčší rozptyl jednotlivých výsledkov je odrazom tak reálnej teplotnej variability ako aj odchýliek od rovnovážneho stavu, ktoré sa prejavili aj pri výpočte tlakov plagioklas-amfibolového termobarometra zápornými hodnotami. Vysoké tlaky amfibolového termobarometra sú v tomto prípade artefaktom algoritmu, ktorý zohľadňuje celkový obsah hliníka bez ohľadu na konkrétnu substitúciu (absencia korelácie ^{IV}Al a ^{VI}Al). Vysokú erupčnú teplotu, porovnanú s teplotou enkláv, indikuje termometria mikrolitov andezitu a intersticiálnych minerálov enkláv (tab. 1). Je viac ako pravdepodobné, že erupciu vulkánu Horný Chom vyvolal prienik bazaltovej magmy do diferencovaného magmatického rezervoáru, ktorý výrazne zvýšil jej teplotu, znížil jej hustotu a viskozitu a tým ju mobilizoval.

Po akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 2/0138/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Anderson, J.L., Smith, D.R., 1995: The effect of temperature and oxygen fugacity on Al-in-hornblende barometry. *American Mineralogist*, 80, 549-559.
- Ghiorso, M.S., Evans, B.W., 2008: Thermodynamics of Rhombohedral Oxide Solid Solutions and a Revision of the Fe-Ti Two-oxide Geothermometer and Oxygen-barometer. *American Journal of Science*, 308, 957-1039.
- Nakada, S., Suzuki, Y., 2007: Remobilization of highly crystalline felsic magma by injection of mafic magma: Constraints from the middle sixth century eruption at Haruna volcano, Honshu, Japan. *Journal of Petrology*, 48, 1543-1567.
- Putirka, K.D., 2008: Thermometers and barometers for volcanic systems. In Putirka, K.D and Tepley III, F.J. (eds.): *Minerals, Inclusions and volcanic processes*. Review in *Mineralogy and Geochemistry*, vol. 9, 61-120.
- Ridolfi, F., Renzulli, A., Puerini, M., 2010: Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160, 45-66.

PALEOKLIMATICKÝ VÝSKUM NA KRYOGÉNNE LÁMANÝCH SPELEOTÉMACH

ubica Luhová¹, Rastislav Milovský¹, Monika Orvo-ová², Stanislava Milovská¹
Juraj Tárka¹, Pavel Herich³, Chuan-Chou Shen⁴

¹Ústav vied o zemi, SAV, umbierska 1, Banská Bystrica

²Slovenské múzeum ochrany prírody a jaskyniarstva, Tšolská 4, Liptovský Mikulá-

³Správa Slovenských jaský , Hodflava 11, Liptovský Mikulá-

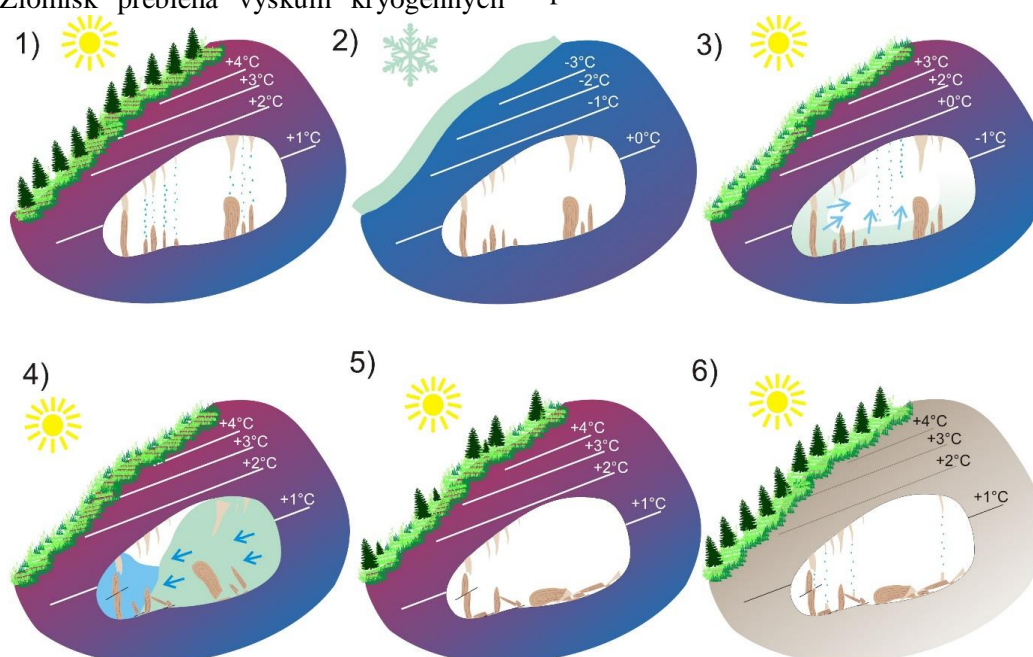
⁴Národná Taiwanská Univerzita, Roosevelt Rd, Taipei, Taiwan

ÚVOD

V sú asnej dobe patrí rekon-trukcia paleoklímy k najaktuálnej-ím vedeckým témam, ke fle je k ú om k predpovediam al-ieho vývoja. Osobitná pozornos sa venuje topeniu permafrostu v arktíde, pri ktorom sa uvo uje do atmosféry skleníkový plyn metán viazaný v hydráte. Z toho dôvodu je dnes ve ký dopyt po údajoch o rozsahu permafrostu v minulosti. V na-ích jaskyniach sa vyskytujú javy poukazujúce na niekdaj-ie za adnenie, ktoré bolo v mnohých prípadoch spôsobené povrchovým topením permafrostu. Patrí medzi ne výskyt kryogénnych kalcitov, adových prílepkov a kryogénne lámané speleotémy. Posledný typ je predmetom ná-ho výskumu v jaskyni Zlomísk, ktorá sa nachádza v Jánskej doline v Nížkyh Tatrách. Jasky a Zlomísk je tvorená strednotriasovými gutensteinskými vápencami cho ského príkrovu a predstavuje zloflitý trojrozmerný labyrint chodieb a siení. V jaskyni Zlomísk prebieha výskum kryogénnych

karbonátov (cryogenic cave carbonates ó CCC, Orvo-ová et al. 2012, 2014), s ktorým korelujeme na-e výsledky.

Jaskyne predstavujú stabilné prostredie, ktoré výborne odráfla paleoklimatické zmeny odohrávajúce sa na povrchu Zeme v minulosti, hlavne izotopové zmeny v zloflení zráflkov, zloflenie CO₂ atmosféry a pôdneho krytu. Tieto zmeny sa rýchlo prená-ajú do izotopového zloflenia C a O v kvap och a pokia sú prírastky kontinuálne prekryvané, konzervujú tieto údaje vo forme spojitého klimatického archívu. Na de-ifrovanie mechanizmov, ktoré ovládajú klimatické výkyvy, je nutné izotopové údaje C a O zasadi do najpresnej-ej asovej -kály, o nám umofl uje metóda urán/thóriového rádiometrického datovania. Ná- výskum sa sústre uje na obdobie posledného glaciálu, ktorý sa vyzna uje striedaním -tadiálov a inter-tadiálov. Po as chladných období sa vytváral permafrost a do jaský prestávala priteka voda.



Obr. 1 Sukcesia dejov v jaskynnej siení a rozloflenie izoterm po as 1) teplého obdobia, 2) chladného obdobia s vývojom permafrostu, 3) nástupu oteplenia s topením permafrostu, prienikom vody a vymrznutím adovej výplne, 4) postupujúceho oteplenia s topením adovej výplne a lámaním kvap ov, 5) a 6) obnovenia skvapav a rastu nových speleotém.

Hrúbka permafrostu postupne narastala a jaskynné siene sa podchladzovali. Po as teplých výkyvov dochádzalo k rozmrznutiu permafrostu, do jaský za ala opä prenika voda, ktorá z dôvodu podchladenia jaskyne vymazala vo forme adovej výplne. ad nie je statický a dochádza v om k pnutiu a teleniu o spôsobuje lámanie kvapov a hrubých sintrových kôr, a krytalizáciu CCC z reziduálneho roztoku. Po roztopení adu a obnovení skvapu sa obnovuje rast kvapov a asto na starých spadnutých kvapoch narastajú diskordantne nové prerasty. Takéto –peciálne prípady sú objektom nášho štúdia, keď sú na nich dobre definované eventy (obr. 1).

METODIKA

Terénny prieskum bol zameraný na kryogénne lámané speleotémy spolu v spojitosti s CCC a s adovými prílepkami. Po odobratí vhodných vzoriek, sme pomocou röntgenovej počítačovej mikrotomografie (V|tome|x L 240, GE) získali 3D modely vzoriek, ktoré nám zachovávajú pôvodnú morfológiu aj po rozrezaní vzoriek. 3D modely sa dajú aj na alej použiť na morfometrické a kvantitatívne štúdie. Stabilné izotopy C a O meriame v odvŕtaných vzorkách z rezov stalagmitov v profiloch s rozlíšením 1 mm. Vzorky o hmotnosti cca 50-80 µg sa rozkladajú v H₃PO₄ na preparátom zariadení Gasbench a izotopy v uvoľnenom CO₂ sa merajú na hmotnostnom spektrometri MAT253 (ThermoScientific). Veky vzoriek boli určené pomocou rádiometrického datovania urán/thórovej rozpadovej rady v Laboratóriu hmotnostnej spektrometrie a environmentálnych zmien (HISPEC) Národnej Univerzity na Taiwane (NTU). Ako doplnkovú metódu sme použili RTGófluorescenčnú mikroanalýzu (M4 TORNADO, Bruker), pomocou ktorej sme stanovili koncentrácie stroncia, ktoré pomáhajú pri interpretáciách izotopových kriviek.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Štyri vzorky kryogénne lámaných speleotém boli odobraté v blízkosti CCC, v Pilierovej sieni, Závojovom dome, Sieni ve ných priekov a v Plesnivej chodbe. Odobraté vzorky sa nachádzali v hĺbke od povrchu 23 až 100 m. Po rozrezaní a náleztení vzoriek boli stabilné izotopy C a O profilované v milimetrovom rozlíšení v dvoch línách, pozdĺž starej a novej fázy.

Vo vŕtých vzorkách na izotopových krivkách pozorujeme rovnaký oscilatórny trend, čo potvrdilo, že vŕtky vzorky podliehali kryogénnym procesom a možno to pozorovať na základe výkyvov hodnôt ¹³C a ¹⁸O, ako aj v koncentracii

stroncia. Výrazné výkyvy smerom k afkému uhlíku a kyslíku možno pozorovať na konci rastu starého stalagmitu, hodnoty priemerne stúpili o 1 ‰ o ²‰ ¹⁸O a o +4,3‰ ¹³C. Zvýšenie ¹³C môže odrážať zníženú produkciu akéhokoľvek CO₂ v pôde alebo zvýšenú produkciu akéhokoľvek atmosférického CO₂ a vápenca (materská hornina), prípadne redukciu pôdneho krytu v dôsledku poklesu teplôt. Výkyvy ¹⁸O sú spôsobené teplotnou závislosťou o frakcionácii kalcitu a zmenami zložením infiltrujúcej vody. Po začiatku rastu nového stalagmitu sa hodnoty ¹³C a ¹⁸O ustálili. Po as rastu starých fáz je pozorovaných niekoľko podobných oscilácií ako pri zlomení, avšak bez destrukcie stalagmitu, čo môže naznačovať permafrost bez vyplnenia jaskyne adom. Vŕtky odobraté vzorky začali rásť v rozmedzí od 128,9 do 99 ka. K pozastaveniu rastu a zlomeniu došlo pri troch vzorkách od 85,7 do 31,3 ka, hiát zapadá do posledného glaciálneho maxima (LGM), kde boli vytvorené kryogénne karbonáty ktoré sa vytvárali, keď jaskyňa bola vyplnená adom (Orvošová et al., 2014). Obnovenie prívodu vody do jaskyne je možné korelovať so začiatkom otepľovania na konci LGM, kde začala rásť nová fáza stalagmitu diskordantne na starej. Cieľom prebiehajúcich prác je využiť kryogénne lámané speleotémy ako nástroj na detekciu výskytu, hrúbky a veku topenia permafrostu.

Po akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA . 2/0193/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Fiák, K., Urban, J., Čílek, V., Hercman, H., 2004:** Cryogenic cave calcite from several Central European caves: age, carbon and oxygen isotopes and a genetic model. *Chemical Geology*, 206, 119-136.
- Richter, D.K., Meissner, P., Immenhauser, A., Erlenmeyer, M., 2010:** Cryogenic and noncryogenic pool calcites indicating permafrost and non-permafrost periods: a case study from the Herbstlabyrinth-Advent Cave system (Germany). *The Cryosphere*, 4, 501-509.
- Orvošová, M., Vlček, L., Holúbek, P., Orvoš, P., 2012:** Glaciálny jaskynný ad a premazanie jaskýň ako príčina destrukcie speleotém na príklade vybraných jaskýň Slovenska. *Slovenský kras*, 97-112.
- Orvošová, M., Deininger, M., Milovský, R., 2014:** Permafrost occurrence during the Last Permafrost Maximum in the Western Carpathian Mountains of Slovakia as inferred from cryogenic cave carbonate. *Boreas*, 43, 3, 750-758.

PRIESKUM PRAVDEPODOBNEJ ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁ AfiE NA LOKALITE LIPTOVSKÝ MIKULÁTM6 RUTM OVÉ DEPO

Juraj Macek

Centrum environmentálnych slufteb, s.r.o., Kutlíkova 17, Bratislava, macek@cenvis.sk

ÚVOD

Príspevok prezentuje výsledky podrobného geologického prieskumu flivotného prostredia na lokalite Liptovský Mikulá–ó Ru–ové depo Cargo, a.s v období máj–november 2015, ktorý bol as ou úlohy MfiP SR šPravdepodobné environmentálne zá afe ó prieskum na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. Areál ru–ového depa, ktorý sa nachádza v intraviláne mesta Liptovský Mikulá–, je cca od r. 2005 nevyufliváý. V minulosti sa na lokalite manipulovalo s rôznymi druhmi ropných látok (PHM, oleje poufliváé pri opravách ko ajových vozidiel). Nadzemné nádrffe na PHM, ktoré nevyhovovali bezpe nostným predpisom pre ochranu podzemných vôd, boli vy istené a zakonzervované. Na lokalite boli zrealizované dva monitorovacie vrty (LMV-1, LMV-2), z ktorých boli odobrané a analyzované vzorky podzemnej vody (Vrana et al., 2008). Po as prieskumných prác, orientovaných hlavne do okolia nadzemných nádrffi PHM, sa potvrdila prítomnos ropných látok v pôde. Monitoring v rokoch 2009–2010 potvrdil prítomnos ropných látok aj v podzemnej vode (Správa informa nej environmentálnej databázy, 2010).

METODIKA

Prieskumné práce prebiehali v zmysle projektu geologickej úlohy (Auxt et al., 2015). Najskôr boli vykonané atmogeochemické merania prchavých uh ovodíkov (VOC, BTEX) prístrojom ECOPROBE, pri om vzorky vzduchu boli odoberané z v taných sond (h bka 1,1 m) a priamo na povrchu prostredníctvom –peciálneho zvona (67 meraní). Následne boli realizované geofyzikálne merania (pouflité metódy: elektrická odporová tomografia (ERT) - 4 profily, celková d flka 714 m, metóda dipólovej elektromagnetickej profilovanie - 1281 m profilov do h bky 6,7 m. V al–ej etape prác bolo realizovaných 28 nevystrojených vrto (celk. metrál 140 b.m.) a 10 vystrojených vrto (celk. metrál 80 b.m.). Po as vrtných prác bolo odobraných 56 vzoriek zemín (14 vz. z pásma prevzdu–nenia, 42 vz. z pásma nasýtenia). Vzorky podzemnej vody boli odoberané po as vrtných prác a následne po as dvoch kôl reflimových meraní (spolu 54 vzoriek) z novovybudovaných vrto, ale

aj zo dvoch vrto, vybudovaných v roku 2008. Laboratórne analýzy odobraných vzoriek boli primárne orientované na detekciu zne is ujúcich látok na báze uh ovodíkov.

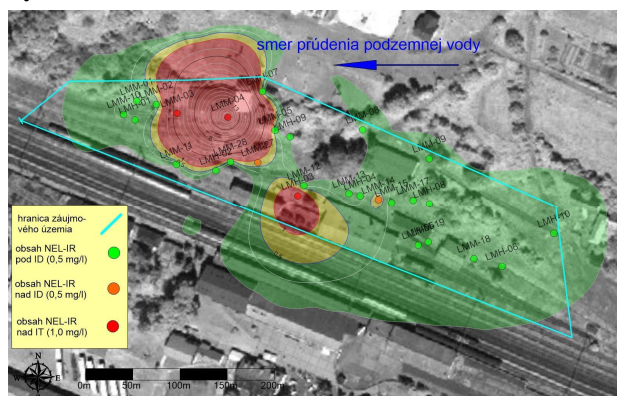
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Podzemná voda

Výsledkom zis ovania kvality podzemnej vody bolo zistenie plo–ne rozsiahleho zne istenia NEL-IR (obr. 1) nad hodnotu IT (pod a smernice MfiP SR 1/2015-7), ktoré je viazané do okolia vrto LMH-03 a LMM-04. Podstatná as plochy je zne istená v koncentráciách prekra ujúcich IT kritérium, koncentrácie nad ID sa vyskytujú len v plo–ne nevýznamnej aureole okolo silne zne istenej oblasti a do okolia vrtu LMM-14. Koncentrácie NEL-IR v–ak nedosahujú hodnoty (max. 20 mg/l), pri ktorých by sa dalo predpoklada vytvorenie vo nej fázy ropných látok na hladine podzemnej vody. Celá plocha územia sa vyzna uje vysokými koncentráciami TOC, pri om vysoký obsah TOC v podzemných vodách na lokalite je v súlade s o akávaným výsledkom dlhodobej prevádzky inností, nepriaznivých pre vývoj kvality podzemnej vody (skladovanie a distribúcia PHM, manipulácia s motorovými olejmi). V mapovacích vrtoch sa preukázalo aj plo–né roz–írenie zne istenia dusitanmi nad IT hodnotu, pri om maximálna hodnota dosiahla afl 5540 µg/l, o predstavuje viac ako 10 násobné prekro enie stanoveného limitu (IT hodnota je 500 µg/l). Zne istenie podzemnej vody dusitanmi sa vz ahuje v podstate na celé územie skúmanej lokality a nekore–ponduje s ostatnými výsledkami (hodnoty NEL-IR, CHSK_{Cr} a TOC). Predpokladáme, fle toto zne istenie nepochádza zo záujmovej lokality, ale –íri sa zo zdroja, ktorá sa nachádza mimo (pravdepodobne pochádza z po nohospodárskej innosti, vykonávanej v tesnej blízkosti záujmovej lokality). Treba podotknú , fle dusitany sú v danom systéme ve mi labilnou zloflkou (v prítomnosti kyslíka takmer okamflite oxidujú na dusi nany) a ich trvale zvý–ená prítomnos dosved uje ich permanentný prísun vodami do rie–eneho územia z externých zdrojov, kde sa generujú.

V podzemných vodách bol v nízkych afl ve mi nízkych hodnotách (0,35 ~ 4,48 µg/l)

stanovený 1,1,2,2-tetrachlóretén (ID 10 $\mu\text{g/l}$). Tieto hodnoty sú rozírené v podstate na celom záujmovom a možno ich považova za indikáciu zostatkového zne istenia pochádzajúceho z chemického istenia –atstva, ktoré bolo na lokalite vykonávané v minulosti.



Obr. 1 Distribúcia hodnôt koncentrácie NEL-IR stanovených v podzemnej vode.

V–etky uvádzané zvý–ené koncentrácie zne is ujúcich látok pre podzemné vody boli získané z odberov, realizovaných 1.9. a 9.9. 2015. Vzorky z hydrogeologických vrtov z druhého (6.10.2015) a tretieho (29.10.2015) kola odberov nepreukázali prítomnosť zne istenia pri žiadnom zo sledovaných parametrov (NEL-IR, NEL-UV, C_{10-40} , CIU, TOC, CHSK_{Cr}). Stanovenia sa pohybovali pod hranicou detekcie, alebo v jej blízkosti. Realizovaný rámec geologickej úlohy v–ak neumožnil ovalu blifíe skúmanie tohto javu.

Zdrojom zne istenia, ktorý nebol v projekte geologickej úlohy uvažovaný, sa pod a výsledkov zdá by okolie administratívnej budovy, v ktorej bolo v minulosti vykonávané chemické istenie –atstva. Do jej okolia je koncentrovaný výskyt chlórovaných uh ovodíkov (1,1,2,2-tetrachlóretén vo vrte LMH-07), ako aj najvy–ie zaznamenané hodnoty NEL-IR (19,3 mg/l vrt LMM-04) a TOC (22,6 mg/l vrt LMM-03). Okrem tohto zdroja sa potvrdil výskyt zne istenia NEL-IR v smere prúdenia podzemnej vody od budovy ru–ového depa (vrt LMH-03) a obsah TOC vo viacerých vrtoch poukazuje aj na prítomnosť star–ieho zne istenia v blízkosti nepoužíwanej nádrfe PHM.

Zemina

Zne istenie (koncentrácia nad ID kritérium) bolo preukázané stanovením koncentrácie NEL-IR vo vzorke z vrtu LMM-02 z horizontu 1,3 ó 2,0 m. V–etky ostatné vzorky vykazovali pre v–etky sledované zne is ujúce látky koncentrácie pod detekčným limitom, alebo v jeho blízkosti. V pásme nasýtenia nebola vo zvý–enej koncentrácii identifikovaná prítomnosť žiadnej zo sledovaných zne is ujúcich látok.

ZÁVER

Na základe realizovaných geologických a technických prác bol overený typ a rozsah zne istenia zemín a podzemných vôd na lokalite: zne istenie zemín NEL-IR a podzemných vôd NEL-IR, TOC a dusitanmi. Na záujmovom území možno s dostatočnou presnosťou určiť zne istenú zónu zemín látkami ropného pôvodu (PHM, oleje) prakticky do hĺbky 3 m, kde hodnoty NEL-IR jednorazovo presahujú ID hodnotu. V anomálnych koncentráciách nad ID a IT limity boli v podzemnej vode v plošnom a priestorovom ponímaní identifikované nadlimitné hodnoty koncentrácií NEL-IR a TOC, najmä v okolí budovy bývalej chemickej istiarne, ako aj celoplošne vysoké koncentrácie dusitanov.

Uvedené výsledky boli podkladom pre analýzu rizika zne isteného územia, ktorá na skúmanom území nepreukázala environmentálne riziko zo zne istenia zemín, ani riziko šírenia sa ropných látok (ako NEL-IR) podzemnou vodou. Riziko ohrozenia zdravia ľudí nebolo vyhodnotených na charakter identifikovanej zne is ujúcej látky (sumárny ukazovateľ NEL-IR). Analýza rizika zne isteného územia v–ak poukázala na potrebu monitoringu lokality.

Po akovanie: *Geologická úloha ó Pravdepodobná environmentálna záležitosť LM (1884) / Liptovský Mikuláš – ó Ru – ové depo, Cargo a.s. ó bola riešená v rámci OP fiP (2007-2013) ako súčasť projektu ó Pravdepodobné environmentálne záležitosti - prieskum na vybraných lokalitách Slovenskej republiky ó as 3ó.*

LITERATÚRA

- Auxt, A., Macek, J., Antal, J., Antal, M., Ťhjan, M., Jasovský, Z., Vrana, K., Kovács, T., Bágelová, A., Urgela, P., Benko, J., Kostolanský, M., 2015:** Projekt geologickej úlohy - Prieskum environmentálnej záležitosti LM (1884) / Liptovský Mikuláš – ó Ru – ové depo, Cargo a.s. (SK/EZ/LM/1884). Záverečná správa geologickej úlohy. MfiP SR, Bratislava, 1-62 (+ prílohy)
- Správa informačnej environmentálnej databázy, 2010:** Monitoring prevádzok ZSSK Cargo, ZSSK Cargo Bratislava.
- Vrana, K. et al., 2008:** Záverečná správa za úlohu ó Vypracovanie programov opatrení v rámci prípravy plánov manažmentu oblastí povodí v súlade s požiadavkami vodného zákona a Rámčovej smernice o vode pre prevádzky ZSSK CARGO a.s. ó II. etapa prác a lokalitu istiarne nad Tisou ó prekladiskoó, Hydeko Bratislava.

PILOTNÁ SKÚTKA TECHNOLOGIE PRE ODSTRANOVANIE AFLKÝCH KOVOV Z PODZEMNÝCH VÔD

Andrej Machlica¹, Pavel Raschman², Gabriel Súik²
Tomáš Binčík¹, Ján Trefánek¹, Zoltán Seres¹

¹DEKONTA Slovensko, spol s r.o., Odeská 49, Bratislava, machlica@dekonta.com

²Ústav metalurgie, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita v Košiciach, Letná 9, Košice, pavel.raschman@tuke.sk

ÚVOD

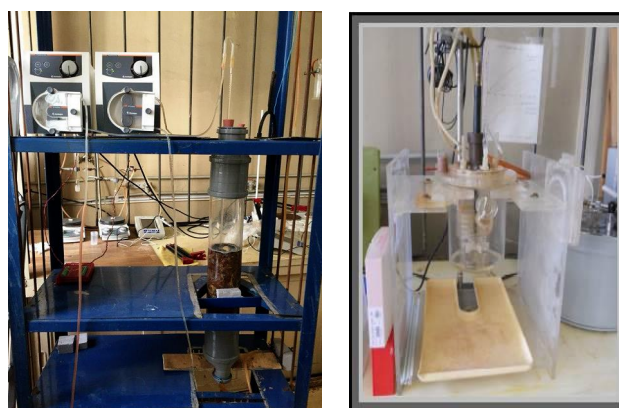
Predkladaný príspevok bol vypracovaný v rámci riešenia projektu APVV s názvom Šoverenie vyuffitia technológie priepustných reaktívnych bariér (PRB) pre remediáciu kyslých podzemných vôd kontaminovaných aflkými kovmi. V projekte je riešená problematika priepustných reaktívnych bariér ako jedna z možných ekonomicky výhodných alternatív pre finančne náročné sanačné zásahy. Ako sa už mnohokrát v minulosti potvrdilo, technológie a postupy navrhnuté v laboratórnych podmienkach sú niekedy ťažko aplikovateľné v reálnych podmienkach. Cieľom projektu bolo preniesť laboratórne podmienky do poloprevádzkového merítka a overiť tak účinnosť špeciálne upraveného sorpčného materiálu v technológii simulujúcej priepustnú reaktívnu bariéru. Pre porovnanie účinnosti technológie bolo uskutočnených niekoľko kôl účinnosti technológie, jednak v laboratórnych podmienkach, ako aj na samotnej pilotnej lokalite.

METODIKA

Laboratórne skúšky boli realizované v laboratóriu Ústavu metalurgie, Hutníckej fakulty, Technickej univerzity v Košiciach (obr. 1), ktorá je hlavným riešiteľom projektu. Laboratórne skúšky mali za cieľ nájsť najvhodnejší reaktívny materiál a nosič tohto materiálu, ktorý by bol schopný odstrániť aflké kovy zo znečistenej podzemnej vody. Po niekoľkých pokusoch bol ako najvhodnejší materiál pouffitý CCM (kalcinovaná kustická magnézia) spolu s nosičom, ktorým boli drevené hobľovky o rozmeroch cca 1,5 x 3 cm. Táto zmes bola následne testovaná na určenie najvhodnejšieho pomeru pre odstránenie oboch najväčšieho množstva znečistenia z testovanej podzemnej vody. Veľký vplyv na priebeh zrážacích reakcií má hodnota pH. Počas experimentu boli sledované zmeny hodnoty pH a ich závislosť od koncentrácie Mg^{2+} a Ca^{2+} . Pouffitá kalcinovaná kustická magnézia (CCM) mala vysoký podiel CaO.

Preto počas prvých hodín experimentu sa na reakciách zrážania zúčastnil oxid vápenatý CaO,

ktorý zvýšil pH na hodnoty okolo 12. Až po vyčerpaní CaO do reakcií vstupoval oxid horenatý MgO a pH sa znížovalo na hodnoty okolo 10 a zostávalo konštantné. Následne bolo realizovaných niekoľko testov s rôznymi variáciami prietoku a dobou zdržania (Kyslytsyna, 2016).



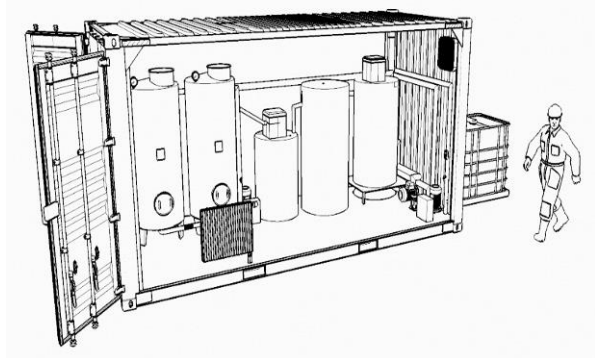
Obr. 1 Laboratórne vybavenie

Overeniu technológie na vybranej lokalite predchádzal podrobný prieskum lokality z pohľadu zistenia relevantných podkladov potrebných pre spustenie poloprevádzky. Lokalita bola podrobne preskúmaná z pohľadu plošného výskytu znečisťujúcich látok, ako aj ich kvantifikácie v priestore. Pri prieskumných prácach boli vyuffité aj geofyzikálne práce, počas ktorých bolo možné presnejšie overiť hĺbku nepriepustného podložia potrebnú pre návrh realizácie polopriepustnej bariéry (PRB). Súčasťou terénnych meraní boli aj hydrodynamické skúšky a meranie fyzikálno-chemických parametrov znečistenej podzemnej vody. Pre simuláciu vplyvu realizovanej PRB na okolité horninové prostredie, a najmä prúdenie podzemných vôd, bol zostavený aj model prúdenia podzemných vôd pred realizáciou PRB, aj v prípade realizácie PRB. Do modelu boli zakomponované viaceré variantné riešenia tak, aby bolo možné posúdiť aj ekonomickú stránku celej realizácie (porovnanie s modelom zohľadňujúcim klasické čerpanie pri uzavretí znečistenia do ochranného priestoru). Pilotná lokalita sa vyznačuje veľmi kyslým prostredím podzemných vôd miestami až 1,5-3, pričom táto voda obsahuje nadlimiálne množstvá aflkých kovov vo vzduchu

hodnotám stanoveným v smernici MfP SR .1/2015-7.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Po as poloprevádzkovej skú-ky boli na dennej báze odoberané vzorky vody a pravidelne merané fyzikálno-chemické parametre vôd. Ako sa ukazuje, vä-ie mnofstvo reak ného materiálu vcelku, ktoré sa viac podobá reálnym podmienkam aplikácie technológie v horninovom prostredí, môfle spôsobova zmeny vo vlastnostiach samotnej náplne polopriepustnej reaktívnej bariéry.



Obr. 2 Poloprevádzková testovacia technológia

Pri reálnych aplika ných podmienkach sa predpokladá vytvorenie preferen ných ciest prúdenia podzemnej vody, ktoré môfle negatívne ovplyv ova ú innos reak nej náplne bariéry. Tento predpoklad sa ukazuje ako dôleffitý faktor pre úspe- né a ekonomicky únosné prevádzkovanie polopriepustnej reaktívnej bariéry.

V priebehu trvania poloprevádzkovej skú-ky (7 dní) sa dosiahlo prakticky úplné odstránenie sledovaných kontaminantov ó maximálne hodnoty ú innosti dosiahli 98 afl 100%. V al- ej fáze experimentu do- lo k postupnému poklesu ú innosti pre hliník (zo 100% d a 14.11. na 88% d a 17.12.),

arzén (z 98% na 97%), kobalt (zo 100% na 37%), me (z 98% na 84%), flezeo (zo 100% na 55%), mangán (zo 100% na 25%), nikel (zo 100% na 67%) a zinok (zo 100% na 72%). Uvádzané výsledky sú podkladom pre al- ie poloprevádzkové skú-ky, pri ktorých bude optimalizované prúdenie vody v technológii.

ZÁVER

Cie om celého projektu bolo, okrem hlavného zámeru projektu, spoji akademického partnera s partnerom zo súkromného sektora a vybudova mechanizmus vzájomnej komunikácie a postupu prác. Po as poloprevádzkových skú- ok sa na týchto zú ast ovali priamo aj rie- itelia z Technickej Univerzity v Ko- iciach a dochádzalo tak k výmene praktických informácií z laboratórnej a aplika nej praxe. Skúmaná kombinácia reak ného materiálu a nosi a sa ukazuje ako optimálne rie- enie aj pre praktickú aplikáciu v praxi, pri om bude potrebné nastavi celú technológiu tak, aby zoh ad ovala konkrétne pomery na danej lokalite. Týmto bude moffné dosiahnu stav univerzálneho pouffitia technológie PRB aj na iných lokalitách, na ktorých dominantným typom zne istenia sú aflké kovy a pH týchto vôd sa reprezentuje kyslé prostredie.

Po akovanie: Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja grantom . APVV-0351-12. Zárove akujeme vlastníkom pozemku a v- etkým dodávate om slufieb za spoluprácu.

POUŤITÁ LITERATÚRA

Kyslytsyna, M., 2016: Reaktívne materiály s nastavite ným hydraulickým odporom pre technológiu PRB. Diplomová práca, Ústav metalurgie, Hutnícka fakulta Technická Univerzita v Ko- iciach, 1-53.

Raschman, P., Sú ik, G., Machlica, A., 2016: Ro ná závere ná správa z APVV projektu . APVV-0351-12, Ústav metalurgie, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita v Ko- iciach.

Smernica Ministerstva ffivotného prostredia Slovenskej republiky z 28. januára 2015 .1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika zne isteného územia. MfP SR, Bratislava, 1-96.

GENÉZA Fe-Mn-Ca-Mg KARBONÁTOV (DVORNÍCKE VRSTVY, STRIEŤOVSKÁ SYNKLINÁLA, TURNAIKUM) - SEDIMENTA NÉ PROSTREDIE, DIAGENÉZA A METAMORFÓZA

Teľfan Méres^{1*}, Alexander La ný², Du-an Pla-ienka², Rastislav Vojtko², Milan Sýkora²

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovi ova 6, Mlynská dolina, Bratislava

¹Katedra geochémie, meres@fns.uniba.sk

²Katedra geológie a paleontológie, lacny@fns.uniba.sk

ÚVOD

V Revúckej vrchovine, severne od Hru-ova (N 48° 31' 12,5%E 20° 02' 55,9% asi 15 km severne od Rimavskej Soboty sa vyskytuje kondenzovaný horizont (mocnos okolo 18 metrov) karbonátových brekcií a metamorfovaných hlbokovodných sedimentov turnaika. V stratigrafickej pozícii sa horniny nachádzajú nad hon ianskymi vápencami. Vrchná hranica je obmedzená rauvakmi. Podstatnú as -tudovaného horizontu hornín tvoria ve mi jemnozrné ervenohnedé metamorfované hlbokovodné sedimenty makroskopicky ve mi podobné rádiolaritom. Bázu -tudovaného horizontu tvoria vrstvy kry-talických karbonátových brekcií a klasty prevaľne jemnozrných rekry-talizovaných vápencov.

Základnú hmotu karbonátových brekcií tvoria submikroskopické detritické (redeponované) dolomity. Diagenéza a metamorfóza podmienila premenu dolomitov a vznik Mn-Fe-Ca-Mg karbonátov, ktorých genéza je predmetom tejto práce.

GEOLÓGIA A LITOLÓGIA

Turnaikum (Tur a Unit, Turnaicum, Tornaicum) je jeden z troch príkrovov v geologickej stavbe Interných Západných Karpát. Turnaikum je považované za jednu z paleoalpínskych príkrovových jednotiek, ktoré vystupujú v Slovenskom kráse (gemerikum, príkrov Bôrky, meliatikum, turnaikum, silicikum, Mello et al., 1997) a jej geologický vývoj je predmetom permanentnej diskusie. Na paleogeografiu a umiestnenie turnaika a okolitých jednotiek bolo v minulosti vyslovených viacero názorov (napr. Bystrický et al., 1956, Kozur a Mock, 1987, Kovács et al., 1989= Kovács, 1992= Haas et al., 1995, Vozárová a Vozár 1992, Rakús, 1996= Mello, 1997= Mello et al., 1997= Pla-ienka, 1999= Gaál, 2007= Puti- et al., 2014, La ný et al., 2015, 2016 ai.). Jedným z najastej-ích a najdiskutovanejších problémov genézy turnaika je jeho vz ah k siliciku a meliatiku. Od silicika, v

ktorom prevládajú platformové fácie, sa turnaikum odli-uje najmä hlbokovodnej-ím charakterom súvrství od pelsónu, výskytom karnských ó dvornických vrstiev a anchimetamorfózou, ktorou je postihnutá vä -ina turnaika.

Dominantnou jednotkou vystupujúcou v -tudovanej oblasti je iastkový príkrov turnaika ó príkrov Slovenskej skaly, ktorý tvoria klastické sedimenty karbónu, permu a triasu.

Litológia príkrovu Slovenskej skaly a turnianskeho príkrovu s.s. má zna né odli-nosti, najmä v litologickej náplni. Kým v období triasu dominuje v turnianskom príkrove s.s. skôr siliciklastická sedimentácia, v príkrove Slovenskej skaly je výrazne zastúpená karbonátová sedimentácia. Niektoré súvrstvia a litotypy (napr. hallstattské vápence ai.) vystupujú výlu ne v jednom z príkrovov a v druhom úplne absentujú. To odzrkad uje odli-ný vývoj oboch astí turnaika, hlavne po as triasu. asto diskutovaným je problém zaradenia bridli natých polôh (s vľofkami vulkanitov a karbonátov) ozna ovaných ako dvornické vrstvy (Mello et al., 1997). Problematické je ich zaradenie od ladinu (?) afl po juru (?). astokrát neprítomnos fosílií, i absencia odkryvov komplikujú výskum tohto súvrstvia.

Nová koncepcia geologickej mapy -tudovanej oblasti vychádza zo synklinálnej -truktúry ozna ene ako strieflovská synklinála (La ný et. al. 2016). Potvrdením synklinálnej -truktúry v oblasti Striefloviec a Hru-ova sa strieflovská synklinála stala sú as ou synklinálno-antiklinálnej stavby dominujúcej v celej asti príkrovu Slovenskej skaly. Nález karbonátových brekcií a metamorfovaných pelagických sedimentov v rámci vrstevného sledu dvornických vrstiev, nazna uje hlbokovodnej-í charakter, ako je tomu v ostatných astiach príkrovu Slovenskej skaly. Paleogeograficky to znamená, že -tudované územie v minulosti leľalo niekde na rozhraní meliatika a turnaika. Pod a v sú asnosti akceptovanej predstavy o meliatskej jednotke s.s., ktorá je tvorená melánflovým, i olistotrómovým

charakterom, nie je mofné zaradi –tudované územie do meliatika, ale do turnaika.

Oblas strieflovskej synklinály v oblasti Striefloviec a Hru-ova je sú as ou turnaického vrstevného sledu. Synklinálnu –truktúru ohrani ujú spodnotriasové horniny bódvaszila-ského a szinského súvrstvia. Na rozhraní bridli natých polôh s nadlofným karbonátovým komplexom vznikajú na niektorých miestach rauvaky. Vrstevný sled pokračuje gutensteinskými dolomitmi (spodný anis), ktoré prechádzajú do hon ianskyh vápencov stredného anisu. Na lokalite Hru-ov sú svetlé afl sivasté, rekry–talizované a zna ne tektonicky poru-ené. Najlep-ie odkryté sú na okraji cesty v malom kame olome v smere z Hru-ova do obce Potok. Práve tu sa v nadlofí hon ianskyh vápencov podarilo lokalizova nové vrstvy, ktoré neboli dosia v turnaiku opísané. Ide o kry–talické karbonátové brekcie (vrchný anis?) a metamorfované hlbokovodné sedimenty (ladin?). V ich nadlofí vystupuje komplex rohovcových vápencov (Gaál, 1982), ktorý tu rozli-uje tmavo-edé doskovité rohovcové vápence (jul-stredný tuval) a –edé a svetlo-edé doskovité rohovcové vápence (vrchný tuval ó spodný norik), ktoré sú analógiou pötschenskýh vápencov.

METODIKA

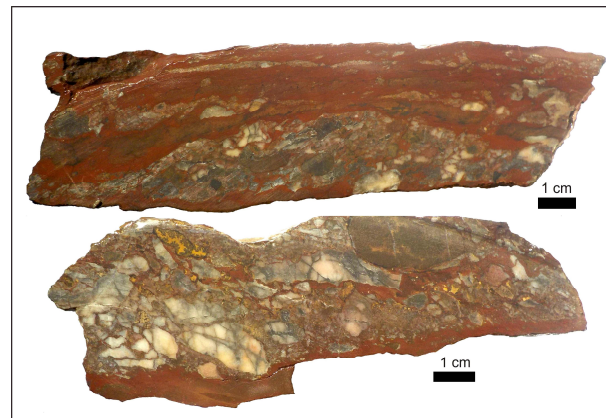
Z kry–talických karbonátových brekcií a metamorfovaných hlbokovodných sedimentov boli zhotovené výbrusy, ktoré boli následne –tudované v polariza nom mikroskope. V tomto –tádiu výskumu sme sa zamerali najmä na Fe-Mn-Ca-Mg karbonáty, ktoré sme podrobne analyzovali (chemické analýzy, BSE obrazy a mapy distribúcie Ca, Mn, Mg a Fe) na mikrosonde (T^{MGÚD}™, Bratislava).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

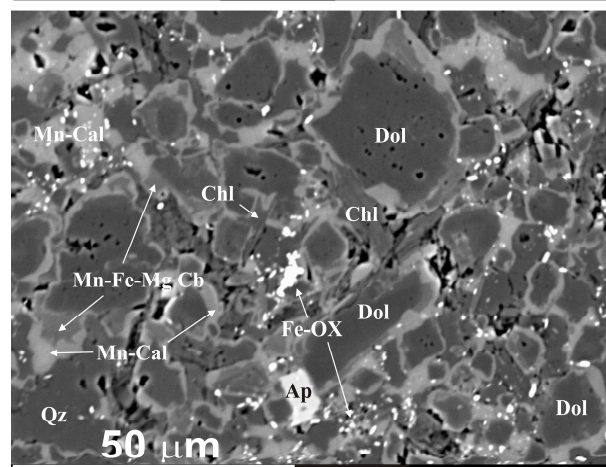
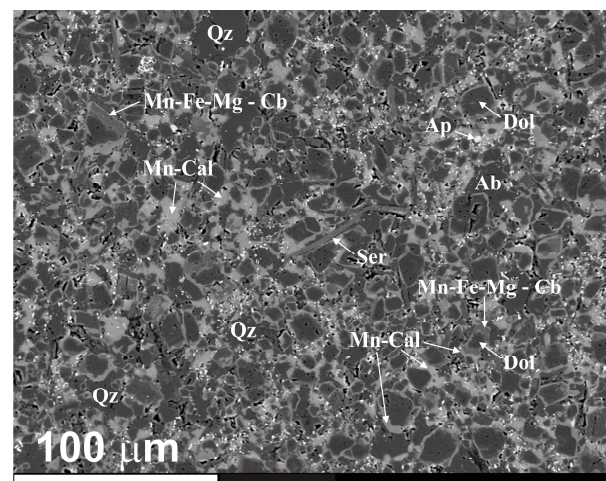
Bázu –tudovaného horizontu tvoria vrstvy kry–talických karbonátových brekcií a klasty prevafne jemnozrnných rekry–talizovaných vápencov (ve kosti do 4 cm, obr. 1). Vzácné sa v nich nachádzajú alochémy a uniseriálne foraminifery (nodosáriového typu) bez blif-ieho vekového zaradenia. Brekcie sú tmelené ve mi jemnozrnnou základnou hmotou, ktorá tvorí v bezprostrednom okolí brekcií aj súvislé polohy. Základnú hmotu tvoria ve mi jemnozrnné detritické dolomity (pod 25 µm) pôvodne tmelené Fe-Mn oxidmi/hydroxidmi a kalcitovým kalom (obr. 2, 3).

Fe-Mn oxidy/hydroxidy sú typickou zlofkou hlbokovodných sedimentov. Fe a Mn v nich pochádza z chemicky zvetralých mafických minerálov vulkanitov/plutonitov a spravidla v ich

vystupujú ako Fe³⁺ a Mn⁴⁺. V dolomitoch po as diagenézy a metamorfózy dochádza k substitúcii Mn²⁺ za Mg²⁺, ktorej výsledkom je vznik zonálnych karbonátov (trend dolomit-kutnohorit). Jadro je tvorené reliktnami dolomitu CaMg(CO₃)₂, ktorý je lemovaný Fe-Mn-Ca-Mg karbonátom. Okraje dolomitov a karbonáty v pôvodnej matrix sú tvorené Mn - kalcitom (obr. 3).



Obr. 1 Karbonátové brekcie v jemnozrnnnej základnej hmote, ktorú tvoria Fe-Mn-Ca-Mg karbonáty.

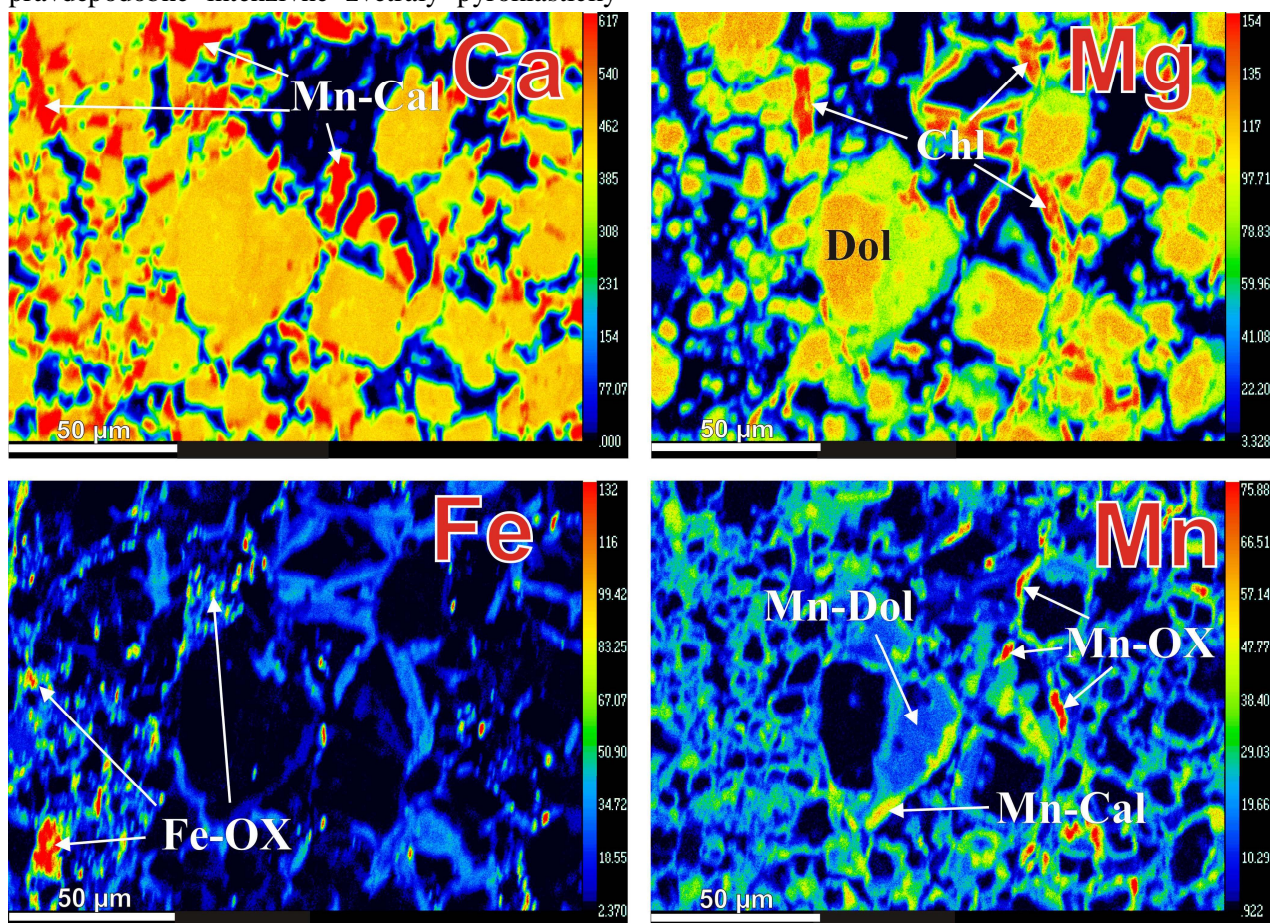


Obr. 2 BSE obraz jemnozrnnnej základnej hmoty, v ktorej prevládajú Fe-Mn-Ca-Mg karbonáty Fe-Mn oxidy. V akcesorickom mnofstve sú zastúpené: kreme , albit, chlorit, sericit, apatit a monazit. Vysvetlivky: Qz ó kreme , Chl ó chlorit, Dol ó dolomit, Cb ó karbonát, Ap ó apatit, Ser ó sericit, OX ó oxidy.

V medzipriestoroch (pôvodný ve mi jemnozrný kalcitový tmel a Fe-Mn oxihydroxidy) sa nachádza Mn-kalcit a metamorfná paragenéza fácie zelených bridlíc: albit, kreme, chlorit, biotit, sericit, Fe a Mn oxidy ± apatit a ± monazit.

Podstatnú časť zloženia –tudovaného horizontu hornín tvoria ve mi jemnozrné (pod 25 μm) makroskopicky červenohnedé metamorfované hlbokovodné sedimenty ve mi podobné rádiolaritom. Pôvodné hlavné zložky hlbokovodných sedimentov boli: (a) vápnité blatá (biokaly?), (b) siliciklastiká (prevláda kreme, s udu, kaolinit, zeolity a vzácné aj zirkón) ktoré sú pravdepodobne intenzívne zvetralý pyroklastický

(popol) materiál z acídnych/intermediárnych vulkanických hornín, (c) Fe a Mn oxidy/hydroxidy. Tieto hlavné zložky sa sa v profile striedajú v rôznom kvantitatívnom pomere v rôzne mocných synsedimentárnych vrstvách. Smerom do nadložia relatívne pribúda siliciklastická zložka. Súčasťou –tudovaného horizontu je aj poloha –edých aflorizácií iernych grafiticko-muskoviticko-sericitických bridlíc a poloha preplaveného kaolinitu a analcimu metamorfózou premeneného na albit. Takáto asociácia hlbokovodných sedimentov je typická pre sedimentačné prostredie na kontinentálnom úpätí (continental rise).



Obr. 3 Mapa distribúcie Ca, Fe, Mg a Mn v karbonátoch turnaika. Vysvetlivky: Chl ó chlorit, Dol ó dolomit, Cal ó kalcit, OX ó oxidy.

ZÁVER

Potvrdením synklinálnej –truktúry v oblasti Strieľoviec a Hrušová sa strieľovská synklinála stala súčasťou synklinálno-antiklinálnej stavby dominujúcej v celejasti príkrovu Slovenskej skaly. Nález sedimentárnych kryštalických karbonátových brekcií a metamorfovaných hlbokovodných sedimentov v rámci vrstveného sledu, naznačuje hlbokovodnejší charakter, ako je tomu v ostatných astiach príkrovu Slovenskej skaly. Predpokladáme, že brekcie sú odrazom tektonického procesu pri pľasónskom riftingu meliatskeho

bazéna (synriftové sedimentárne brekcie?). V sedimentárnom zázname sa prejavujú chaotickým ukladaním klastov rôznej veľkosti a zložením do ve mi jemnozrných hlbokovodných sedimentov. Tieto horniny následne podľahli litifikácii, diagenéze a metamorfóze vo fáci zelených bridlíc. Výsledkom týchto procesov v redukčných podmienkach je vznik Fe-Mn-Ca-Mg karbonátov. Paleogeograficky –tudované územie malo v minulosti pozíciu na rozhraní meliatskeho a turnaika.

Po akovanie: Príspevok bol vypracovaný s podporou projektov VEGA 1/0193/13, APVV-0212-12 a APVV-0315-12 a projektu UNESCO/IGCP . 609.

POUÍITÁ LITERATÚRA

- Bajaník, M., Hanzel, V., Ivani ka, J., Mello, J., Prista-, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vozár, J., Vozárová, A., 1983:** Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria, východná as 1:50 000. Geol. ústav Dionýza Múra, Bratislava, 1-223.
- Bystrický, J., Fusán, O., Mahe , M., 1956:** Preh adná geologická mapa Spi-sko-gemerského rudohoria v M 1:100 000. GÚDTM Bratislava.
- Gaál, ., Mello, J., 1983:** Nové údaje o stratigrafii triasových vápencov západnej asti silického príkrovu a ich odkaz v tektonickej stavbe. Mineralia slovac, 15, 4, 303-330.
- Gaál, ., 2007:** Alpínsky geodynamický vývoj Slovenského krasu a jeho vplyv na formovanie krasového fenoménu. Dizertá ná práca, archív PriF UK, Bratislava, 1-132.
- Haas, J., Kovács, S., Krystyn, L., Lein, R., 1995:** Significance of Late Permian-Triassic facies zones in terrane reconstruction in the Alpine-Nord Pannonian domain. Tectonophysics, 242 (1995), 19-40.
- Kovács, S., 1992:** Tethys őwestern endső during the Late Paleozoic and Triassic and their possible genetic relationships. Acta Geologica Hungarica, 35/4, 329-369.
- Kovács, S., Less, G., Piros, O., Réti, Z., Róth, L., 1989:** Triassic Formations of the Aggtelek-Rudabánya Mountains (Northeastern Hungary). Acta Geologica Hungarica, 33/1-2, 31-63.
- Kozur, H., Mock, R., 1987:** Deckenstrukturen im südlichen Randbereich der Westkarpaten (Vorläufige Mitteilung). Geol. Paläont. Mitt, 14, 6, Innsbruck, 131-155.
- La ný, A., Pla-ienka, D., Vojtko, R., 2016:** Structural evolution of the Tur a Unit constrained by fold and cleavage analyses and its consequences for the regional tectonic models of the Western Carpathians. Geologica Carpathica, 67, 2, 177-193.
- La ný, A., Sýkora, M., Pla-ienka, D., 2015:** Reinterpretácia výskytov meliatika v oblasti Brádna a Ráko-a (Revúcka vrchovina, Západné Karpaty). Acta Geologica Slovaca, 7 (1), 85-92.
- Mello, J., Ele ko, M., Prista-, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vass, D., Vozárová, A., Gaál, ., Hanzel, V., Hók, J., Ková , P., Slavkay, M., Steiner, A., 1997:** Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského krasu 1 : 50 000. Vydavate stvo Dionýza Múra, Bratislava, 1-255.
- Pla-ienka, D., 1999:** Tektonochronológia a paleotektonický model jursko-kriedového vývoja centrálnych Západných Karpát. Veda, Bratislava, 1-127.
- Putí-, M., Dani-ík, M., Ruffi ka, P., Schmiedt, I., 2014:** Constraining exhumation pathway in an accretionary wedge by (U-Th)/He thermochronology óCase study on Meliatic nappes in the Western Carpathians. Journal of Geodynamics, 81, 80-90.
- Rakús, M., 1996:** Jurassic of the innermost Western Carpathians zones ó its importance and influence on the geodynamic evolution of the area. Slovak geological magazine, 3-4/96, 311-317.
- Vozárová, A., Vozár, J., 1992:** Tornaicum and Meliaticum in borehole Brusník BRU-1, Southern Slovakia. Acta Geologica Hungarica, Vol. 35/2, 97-116.

SKÚSENOSTI Z PRIESKUMU ODKALÍSK PRE Ú ELY VYHODNOTENIA ANALÝZY RIZIKA

Slavomír Mikita

GEOtest, a.s., Mahova 1244/112, Brno, R, mikita@geotest.cz

ÚVOD

V rámci programu odstraňovania EZ na Slovensku sa v r. 2015 vykonal prieskum vybraných environmentálnych záťažových analýz rizika zneisteného územia. Firma GEOtest, a.s. sa podieľala na prieskume troch odkalísk (Polenková et al., 2015). Prieskum sa zameriaval na komplexné zhodnotenie zneistenia potenciálne dotknutých zložiek fluvotného prostredia a vyhodnotenie environmentálneho a zdravotného rizika podľa pokynov smernice MfP SR z 28. januára 2015 (1/2015-7) na vypracovanie analýzy rizika zneisteného územia. Príloha 5 c) uvedenej smernice usmerňuje prístup k získavaniu údajov z území zneistených ukladaním odpadov.

Všeobecné informácie o lokalitách

Všetky tri skúmané lokality predstavovali odkaliská údolného typu s flotou ne deponovaným popolkom. Vznikli prehradením údolia zemnou hrádzou. Odvedenie potoka sa riešilo bu jeho zatrubnením pod samotným telesom odkaliska alebo úpravou koryta po boku odkaliska. Prítok v povrchovom toku pod odkaliskom mal v kóde od cca 0,1 l/s až po cca 7 l/s. Odkaliská mali rôzny vek a dve odkaliská úplne sú prevádzkované, jedno je ešte prevádzkované. Kubatúra odkalísk sa pohybovala od cca 70 000 m³ do cca 350 000 m³. Pod odkaliskami sa vo vzdialenosti 200 m až 1,5 km nachádza trvalo obývané územie.

Hodnotenie environmentálnych a zdravotných rizík vyžaduje ma objektívne informácie najmä o zdroji zneistenia a identifikovaní zneisujúcich látok (A), transporte kúových kontaminantov (B) a o potenciálnych receptoroch (C).

A. ZDROJ ZNE ISTENIA A IDENTIFIKÁCIA ZNE IS UJÚCICH LÁTOK

V rámci riešených lokalít sa ukázalo, že okrem samotného zneisujúceho materiálu treba zvažovať aj flota ako médium, ktorým bol popolok transportovaný na odkalisko. Na túto skutočnosť poukazovali anomálne vysoké hodnoty bóru (pochádzajúci pravdepodobne z odpadovej vody?).

V jednom prípade sa na pláni odkaliska overil aj výskyt komunálneho odpadu. Pre jednoznačné špecifikovanie látok pochádzajúcich zo zdroja zneistenia je dôležité poznať prirodzené hodnoty látok v prostredí, tzv. pozadíové koncentrácie.

Veľmi dôležité je posúdiť aj technický stav odkaliska, najmä jeho hrádzu, lebo v prípade jej pretrhnutia hrozí vyplavenie popoľka do údolia, napr. Zemianske Kostolany (Jurkovič et al., 2008), Myjava.

B. TRANSPORT KÚOVÝCH KONTAMINANTOV

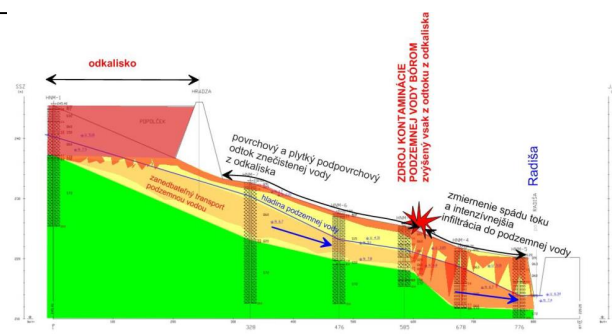
Mobilita kúových kontaminantov (najmä kovov) z popoľka bola výrazne limitovaná a striktné viazaná na priestor odkaliska. Pre posúdenie únikov látok pochádzajúcich z odkaliska sa dobre osvedčili rozpustené boritany (analyzované ako celkový bór), ktoré sú geochemicky pomerne málo reaktívne.

Úniky látok z priestoru odkaliska sú generované zrážkami, povrchovým tokom, vodou z povrchového odtoku alebo ich kombináciou. V dôsledku relatívne priepustnejších popoľkov sa v objeme odkaliska kumulujú značné množstvá vody, ktoré spôsobujú lokálne zvýšený hydraulický gradient, dôsledkom čoho sa na vzdušnej strane hrádzu objavujú vývery alebo podzemná voda s napätou hladinou. Ukázalo sa, že transport rozpustených látok je podmienený najmä prúdením povrchovej vody (obr. 1). Často ne dochádza aj k prúdeniu prostredníctvom podzemnej vody, ktorá kopíruje os doliny, v ktorej preteká povrchový tok. Laterálne šírenie zneistenia je preto výrazne limitované priebehom údolia. Najkritickejšie miesto transportu zneisujúcich látok predstavuje úsek, kde sa výraznejšie zmiernuje sklon svahu a dochádza k spomaleniu prúdenia vody. Dochádza tu o obyčajne vo vzdialenosti 100-ky metrov od odkaliska, k infiltrácii povrchovej vody k hladine podzemnej vody (obr. 2).

C. POTENCIÁLNE RECEPTORY

Najohrozenejšími prijímateľmi potenciálne zneisujúcich látok boli zvyčajne ľudia, flujúci pod

odkaliskom v smere predpokladaného transportu zneistenia. Najvýraznejou expoziou cestou bolo pouffvanie domových studní na zalievanie a následná konzumácia plodín. Pri povrchovej vode bol recipient vä í tok te úci v hlavnom údolí. Pri hodnotení dosahu a miery vplyvu pôsobenia k ú ových kontaminantov je dôlefíté pozna ich prejavy v rôznych klimatických podmienkach. Vyplýva to výraznej dynamiky transportného systému, ktorý vo vlhkom období umofl uje migráciu látok na ve ké vzdialenosti pri om koncentrácie kontaminantov sú vplyvom nariadenia nízke. V suchom období je situácia opa ná, koncentrácie sú najvyíe a migrácia zna ne limitovaná. Zvaflava je potrebné aj iné potenciálne zdroje zne istenia v blízkosti obydlí ako sú ó domové septiky, hnojiská, nefunk ná kanalizácia a pod., ktoré môflu spôsoba výskytu nadlimitných hodnôt látok nepochádzajúcich z odkaliska a spôsoba prijímate om v niektorých prípadoch dokonca e-te vä íe zdravotné riziká.



Obr. 2 Situa ný model lokality

ZÁVERY

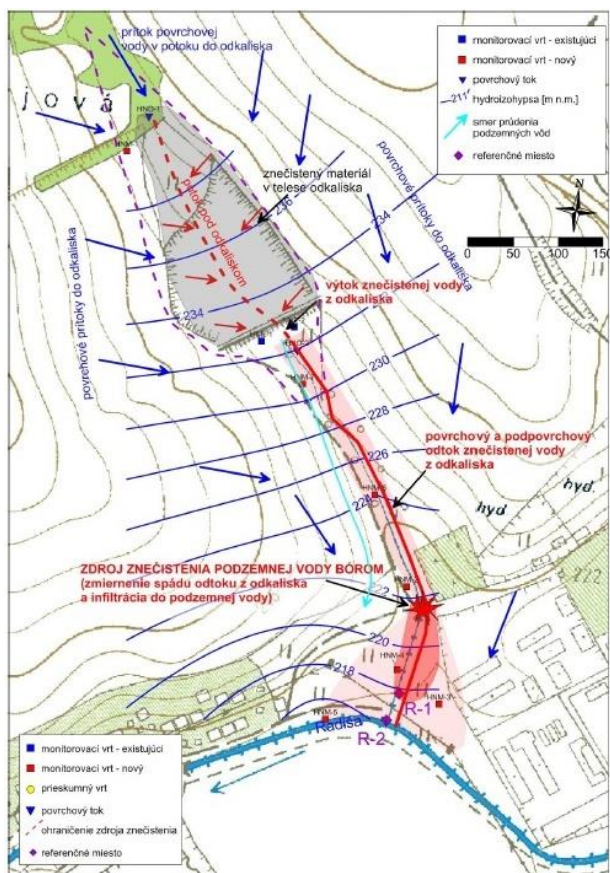
V rámci rie enia úlohy sa ukázalo, fle niektoré zauffvané prístupy a postupy je dôlefíté prehodnocova a aplikova také, ktorými je moflné získa reprezentatívnejíe údaje a tým aj objektívnejíe vyhodnoti situáciu na lokalite.

LITERATÚRA

Jurkovi , ., Veselská, V., Gu ková, V., Frankovská, J., 2008: Geochemické zhodnotenie kontaminácie pôd arzénom v oblasti Zemianskych Kostolian. Acta Environmentalica Universitatis Comenianae, Vol. 16, No. 1., 47-55.

Polenková, A., Mikita, S., Barto , J., Mátl, V., Barson, P., Dvo ák, V., Jurne ková, R., Kovács, T., Pol an, I., Scherer, S., 2015: Závere ná správa s analýzou rizika zne isteného územia z prieskumu pravdepodobnej environmentálnej zá afe. Brno, GEOTest, a.s.

Smernica Ministerstva fivotného prostredia Slovenskej republiky z 28. januára 2015 . 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika zne isteného územia.



Obr. 1 Situaia na lokalite overená prieskumom

PRIESAKY ROPY V MALOM POTOKU PRI RADVANI N/LABORCOM

Ján Mili ka, Juraj Macek, Luká–Kudli ka, ubica Durdiaková

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovi ova 6, Bratislava
Katedra geochémie, milicka@fns.uniba.sk

ÚVOD

Povrchové prejavy ropných uh ovodíkov sa nachádzajú v katastri obce Radva n/Laborcom. Posewitz (1907) spomína špirodzený výron naftyô na pravom brehu Malého potoka asi 1 km od ústia údolia, kde bol pod a interpretácie Men íka a Pesla (1958) v rokoch 189961901 vrt, z ktorého boli vytiahnuté paľnice. H bku vrtov udávajú rôzni autori v historických spisoch rôzne, od 448 do 533 m. Silné plynové prejavy a stopy ropy sú dokumentované z h bok 209 ó 211 m. Celkovo sú v lokalite Malého potoka dokumentované vrty Vy–ná Radva I, II a III, ktoré v–ak ukon ili pod a písomných zmienok svoju innos bu haváriou alebo po as udalostí II. svetovej vojny. Ná–výskum bol zameraný práve na lokalitu Malý potok, kde dodnes možno vyvola priesaky ropy obrátením v–ách kame ov v koryte jeho prítoku vo vzdialenosti asi 7 m od jeho vtoku do Malého potoka.

NAFTOVO-GEOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA POVRCHOVÝCH PRIESAKOV UH OVODÍKOV VO FLYOVOM PÁSME

Prvé výskyty a prejavy ropy sú na na–om území známe predov–etkým z východnej asti fly–ového pásma. V severovýchodnej asti slovenského územia ide napr. o lokality Habura, Hrabovec n/Laborcom, Krivá O ka, Miková, Palota, Rokytovce, Ve ká Drie na, Vy–ná Radva , Vy–ný Komárnik a al–ie. Základným impulzom pre prieskumné aj vrtne práce v týchto oblastiach boli povrchové priesaky ropy, ktoré sa udia v týchto oblastiach postupne nau ili vyuffíva vo svoj prospech. Na základe týchto aktivít a tiefl prvých prieskumných prác vznikli mnohé povrchové diela, v ktorých sa ropa akumulovala, ako napríklad kopané ryhy, –achtice, studne a pod.. V aka impregna ným vlastnostiam ropy sa napriek pôsobeniu vody na viacerých lokalitách zachovala aj drevená výstufl –achtíc, ako napríklad za obcou Miková smerom na Drie nu. Sprievodným efektom tejto innosti boli priesaky ropy do okolitej vody a pôdy, o om na mnohých miestach sved ia výskyty pevných bituménov, resp. prírodných asfaltov ako degrada ných a oxida ných produktov ropy. Niektoré z takýchto výronov zanikli sami, niektoré

zostali a iné naopak vznikli prieskumnou a aflobnou innos ou, napr. nedôslednou likvidáciou aflobných vrtov (Miková, Vy–ný Komárnik, Radva n/Laborcom a al–ie). Je preto prirodzené, fle z dne–ného poh adu na ochranu kvality flivotného prostredia je snahou takéto miesta nájs a modernými metódami posúdi interakciu prírodných uh ovodíkov s jednotlivými zlofkami flivotného prostredia.

METODIKA

Ropné prejavy na lokalite Radva nad Laborcom nie sú na prvý poh ad vidite né ani na brehoch toku, ani na k udnej vodnej hladine v miestach malých zátok. Pre odber vzorky bolo potrebné pohnú s v–ími kame mi v potoku spod ktorých sa následne za ala uvo ova ropa. Po vytvorení umelej hrádze sa na jej povrchu vytvoril dostato ne hrubý film pre odber. Ropa bola následne extrahovaná z vody zmesou dichlórmetánu a metanolu (93:7) v automatickom extraktore Deionex pri 80 °C a tlaku 2 bar. Extrakt bol následne zahustený a rozdelený na nasýtenú (Sat), aromatickú (Aro) a neuh ovodíkovú (NSO) frakciu. Nasýtená a aromatická frakcia boli analyzované metódou GC-MS vybaveného 60m kolónou s hmotnostne selektívnym detektorom na prístroji GC/MSD AT 6890/5973N v brnenských laboratóriách GS Praha.

al–ou metódou bolo stanovenie benzénu, toluénu a xylénov (BTX analýza), nako ko tieto ahké aromatické molekuly sú vodou efektívne vymývané (šwaterwashingô). Vzorky vody boli odobraté do 0,2 l sklenených vzorkovníc a analyzované modifikovanou metodikou STN EN ISO 1031@ pouflívanou vo VÚRUP a.s. Slovnaft.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zlofenie uh ovodíkov vyextrahovaných z ropy

Aj ke alifatická frakcia ropy bola analyzovaná rôznymi spôsobmi, pre obidva možno zhodne kon–tatova , fle sa jedná hlavne o strednú destila nú frakciu, ktorá eluuje v rozsahu uh ovodíkov C7 - C25. Vzorka takmer neobsahuje n-alkány ale obsahuje izoprenoidné uh ovodíky ako aj di-, tri- a vy–ie aromatické uh ovodíky, o sved í o silnej biodegradácii, evaporácii a vymytí

prchavých ropných zlofiiek. Podrobnejšie sú výsledky uvedené v práci Mili ka a Macek (2014).

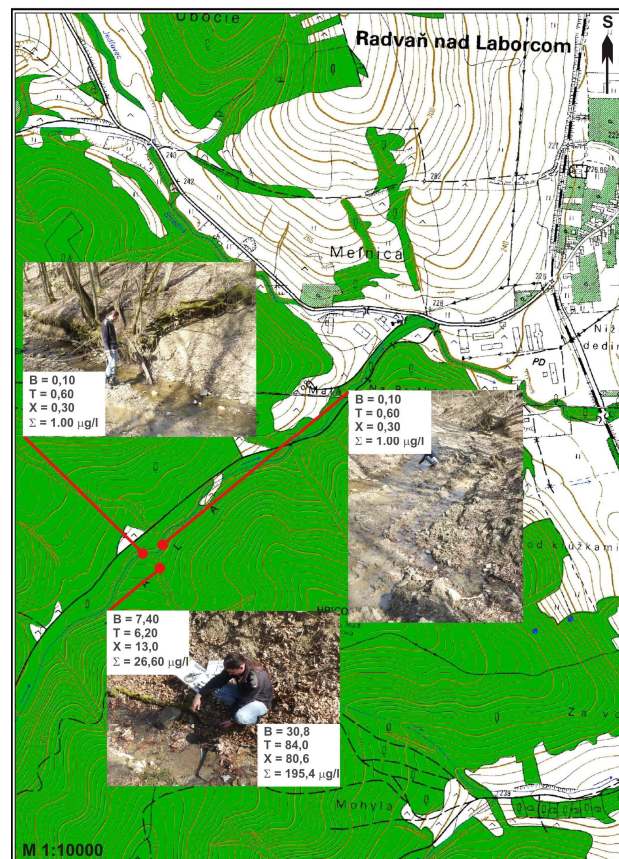
Zlofienie plynu nad výronom

Vzorku prírodného plynu odobra mofiené nebolo, nako ko v prúdiacom potoku sa nedajú zaznamena jeho prejavy (bubliny). Obsah hlbinného plynu mofiáno dokumentova na základe starých údajov z roku 1959 z vrtu Vy-ná Radva 2 ($\text{CH}_4 = 97,3\%$, $\text{C}_2\text{H}_6 = 0,6\%$, $\text{C}_3\text{H}_8 = 0,0\%$, $\text{N}_2 = 2,0\%$, $\text{CO}_2 = 0,1\%$) a Vy-ná Radva 3 ($\text{CH}_4 = 91,4\%$, $\text{C}_2\text{H}_6 = 0,3\%$, $\text{C}_3\text{H}_8 = 0,1\%$, $\text{N}_2 = 7,6\%$). Z obsahu vy—ích HC plynov ($\text{C}_{2+} = 0,6$ resp. $0,4$ obj.%) vyplýva, že sa jedná o termogénny plyn generovaný v asociácii s ropou. Ak toto zlofienie porovnáme s hlbinným plynom z vrtu Alexander 1/1380 ($\text{CH}_4 = 90,5\%$, $\text{C}_{2+} = 7,66\%$ a plynom z výronu Vy-ný Komárnik ($\text{CH}_4 = 95,45\%$, $\text{C}_{2+} = 3,9\%$; Mili ka a Macek 2013) tak môžeme konstatova, že plyn z Radvane je porovnateľný o do obsahu metánu, ale je relatívne šušč-í, teda obsahuje podstatne menej vy—ích uh ovodíkových plynov. Ke že sme nemohli plynnú vzorku odobra, vykonalí sme meranie emanujúceho plynu nad miestom priesaku ropy prístrojom Ecoprobe 5. Namerané hodnoty potvrdzujú prítomnosť metánu ako aj vy—ích uh ovodíkových plynov, a trend nárastu ich koncentrácie s pribúdajúcim asom je porovnateľný s trendom napr. na ropo-plynovom vývere Kor a (Mili ka a Macek 2014).

ZÁVER

Udované priesaky ropy predstavujú potenciálne nebezpe enstvo uvo nenia vä -ieho množstva ropných uh ovodíkov priamo do vodného toku, ktorý sa prostredníctvom Malého potoka vlieva do rieky Laborec. Na druhej strane prekraenie limitov (nariadenia vlády Slovenskej republiky . 269/2010 a 496/2010 Z. z.) pre obsah benzénu, toluénu a xylénu pre úfilitkové aj pitné vody pri spontánnom prúdení potoka bez umelého zásahu je relatívne tak malé ($\Sigma \text{BTX} = 26,6 \text{ mg.l}^{-1}$), že tieto látky sú schopné odbúra sa prirodzeným spôsobom do vzdialenosti niekoľkých metrov (obr. 1). Mechanizmus degradácie spo íva predov-etkým v odparení prchavých zlofiiek a efektívnej mikrobiálnej degradácii. Potenciálne rizikovou situáciou by bolo akékoľvek váfnejšie naru-enia koryta potoka v mieste prítoku ropy, nako ko k výronu ropy by pri-lo priamo do vody. Množstvo ropy by ale muselo byť zrejme zna ne veľké, aby z tejto od ahlejšej oblasti dosiahlo aľ viac

ako 1,5 km vzdialený tok rieky Laborec a spôsobilo váfnejšie zne istenie.



Obr. 1 Situa ná schéma sútoku lokálneho bezmenného toku a Malého potoka s vyzna ením odberových miest pre BTX analýzy

Po akovanie: Práca bola podporená grantom VEGA 1/0989/12.

POUŤITÁ LITERÁÚRA

- Men ík E., Pešl V., 1958:** Východoslovenský fly- z hľadiska sou asných znalostí jeho naftonad jnosti. Záv re ná zpráva výskumného úkolu. Archiv Ústavu pro naftový výzkum, Brno, 1-132.
- Mili ka J., Macek J., 2013:** Historical and geochemical outlines of the oil occurrence and production near Miková village; Flysch Belt, NE Slovakia. Acta Geologica Slovaca (AGEOS). 5, 1, 35-43.
- Mili ka J., Macek J., 2014:** Geochemická charakteristika povrchových prejavov prírodných uh ovodíkov vo vybraných roponosných terénoch Západných Karpát na Slovensku. Monografia. Univerzita Komenského v Bratislave, 1-127.
- Posewitz T., 1907:** Petroleum und Asphalt in Ungarn. Sonderabdr. Mitt. Jb., ung. geolog. RA, 32-46.

IZOLACE PGPR-BAKTÉRIÍ A JEJICH VYUŽITÍ K ELIMINACI VYBRANÝCH TOXICKÝCH KOV POMOCÍ FYTOREMEDIACÍ

Veronika Molinková, Hana Vojtková

Vysoká škola báňská a Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta
17. listopadu 15, Ostrava, veronika.molinkova.st1@vsb.cz

ÚVOD

Lokality zasažené dle ní a pr myslovou inností projevují výrazná antropogenní znečištění organického i anorganického p vodu, jejichž bioremediace není vyřaduje specifický přístup s ohledem na stávající prostředí. Ekonomickým a udržitelným řešením tohoto problému jsou fytořemediace za použití PGPR-bakterií.

PGPR-bakterie (z angl. *plant growth-promoting rhizobacteria*) jsou velmi zajímavé mikroorganismy, které při interakci s rostlinami, resp. s kořenovým systémem rostlin, zvyšují jejich odolnost vůči různým kontaminantům v prostředí (Beneduzi et al., 2012). Jejich účinnost se projevuje zvýšenou absorpcí kovů rostlinou, jejich srážením v kořenovém systému rostliny, případně jejich degradací na jiné, méně toxické látky. Bylo prokázáno, že aplikace PGPR-bakterií do kořenového systému rostlin může být vyvolána nebo podpořena schopností akumulovat toxické kovy i jinak s nimi reagovat (Chandra et al., 2015). Bylo prokázáno, že tyto bakterie významně podporují účinnost fytořemediací ve spojení s fyziologickými schopnostmi hyperakumulátorů rostlin, které jsou známy svou vysokou odolností vůči polutantům (Chandra et al., 2015).

Aplikací specifických druhů PGPR-bakterií do rhizosféry rostlin lze docílit snížení negativních vlivů polutantů v půdě a zvýšit podporu vitality rostlin (Xu et al., 2015). Do skupiny aktivních PGPR-bakterií jsou dnes řazeny především bakterie z rodu *Bacillus* a *Pseudomonas*; mezi další popsané bakterie podporující zdravý růst rostlin byly zařazeny rody *Azospirillum*, *Herbaspirillum*, *Enterobacter*, *Acetobacter* a *Azotobacter* (Bashan et al., 1993; Cetin et al., 2011). PGPR-bakterie jsou schopny produkovat chemické látky (sloučeniny) omezující negativní vliv kontaminovaného prostředí na rostliny a podpořit tak jejich remediční schopnosti. Mezi organické polutanty, které je dnes možno účinně odstraňovat z půdy pomocí fytořemediací patří celá řada toxických látek včetně nafty, benzínu, různých PAHs a PCBs. Z anorganických látek se jedná především o velkou skupinu prvků, například Zn, Cr, Fe, Ni, Mo, Mn a Cu aťž po toxické prvky V, Cd, Co, Se, Hg, F, Pb,

As v etn radionuklidů, jako je ^{238}U , ^{137}Cs i ^{90}Sr (Bridge, 2004, Shilev et al., 2009, Cetin et al., 2011, Purakayastha, 2011, Chandra et al., 2015).

Ve spojitosti s fytořemediací toxických kovů byl v odborné literatuře zaveden pojem šphytomining, zahrnující proces získávání a znovuvyužití kovů z těžce hyperakumulátorů rostlin (Nick & Chambers, 1994). Tato biotechnologie je v současné době ve stadiu zkoumání a rozvoje, nicméně zdá se být levnou remediční metodou, a také ekonomicky výhodným procesem znovuzískání kovů za současné možnosti získání energie ze spálené biomasy (Angle et al., 2001, Li & Ramakrishna, 2011, Chandra et al., 2015).

Zájmová lokalita dekontaminace plochy v Ostravě, Česká republika

Dekontaminace plocha se nachází na území města Ostravy, v městské části Mariánské Hory a slouží k ukládání odpadu z těžké a prmyslové innosti, který je tvořen především hliníkem a odpařky z výroby a zpracování kovů i dalšího prmyslového materiálu. Přehled významných kontaminantů na sledované lokalitě uvádí tab. 1, jedná se především o olovo, chrom a rtuť.

	Obsah prvku [mg/kg]	Limit* [mg/kg]
Arsen	3,28	10
Kadmium	0,89	1
Chrom	273	200
Rtuť	0,967	0,8
Nikl	43,7	80
Olovo	453	100
Vanad	78,7	180

Tab. 1 Chemický rozbor odpadu

*Limit dle Vyhláky 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadu na skládky a jejich využití na povrchu terénu

VÝSLEDKY A DISKUSE

Z kořenového systému rostlin byly izolovány bakteriální mikroorganismy, a to z povrchu kořene (A) i z vnitřní části kořene (B) pomocí kultivačního média Trypton soya agar (HiMedia Laboratories, Mumbai, India). Bakterie patřící taxonomicky k rodu *Pseudomonas* byly vybrány pomocí selektivního média CHROMagar™ *Pseudomonas*

(CHROMagar Microbiology ó Dr. Alain Rambach, Paris, Francie). Výsledky izolace uvádí tab. 2.

	Rostlina	A-TSA	B-TSA	A-PSA	B-PSA
1	<i>Sinapis arvensis</i> (hořice rolní)	+		+	
2	<i>Solidago canadensis</i> (zlatobýl kanadský)	+	+	+	+
3	<i>Artemisia vulgaris</i> (pelyněk černobýl)	+	+	+	+
4	<i>Urtica dioica</i> (kopřiva dvoudomá)	+	+	+	+
5	<i>Anthemis arvensis</i> (rmen rolní)	+	+	+	+
6	<i>Phragmites australis</i> (rákos obecný)	+	+	+	+
7	<i>Chenopodium album</i> (merlík bílý)	+	+	+	+

Tab. 2 Výsledky determinace rostlin a izolace bakterií

Rostliny byly determinovány na úrovni druhu (viz tab. 2). Všechny odebrané rostliny lze zařadit mezi hyperakumulátory, pro něž jsou typickými vlastnostmi rychlý a bohatý růst, snadná sklíditelnost, vysoký výnos a tolerance vůči toxickým kovům (Salava, 2016). Rostliny těchto ruderalních druhů rostlin na přemyslově kontaminovaných stanovištích je velmi významný nejen z fytořediace pohledu, ale také z hlediska pedologického, nebo brání erozi materiálu a tím dalším šířením kontaminovaných prvků do okolního prostředí.



Obr. 1 Merlík bílý na haldě flotační hlušiny

ZÁVĚR

Využití PGPR-rhizobakterií k podpoře růstu ruderalních hyperakumulátorních rostlin s vysokou produkcí biomasy je perspektivní metodou ke snižování znečištění životního prostředí po

průmyslové činnosti i t. j. Aplikací správně sestaveného PGPR-konzorcia lze podpořit vstřebávání kovů z prostředí rostlinou a lze tak zvýšit přirozené fytoakumulátorní vlastnosti rostlin, které mohou být následně využity k účinným fytořediacím antropogenně kontaminovaného prostředí.

POUŽITÁ LITERATURA

- Angle, J.S., Chaney, R.L., Baker, A.J.M., 2001: Developing commercial phytoextraction technologies: Practical considerations. South African Journal of Science, 97(2), 619-623.
- Bashan, Y., Holguin, G., Lifshitz, R., 1993: Isolation and characterization of plant growth-promoting rhizobacteria. In: Methods in plant molecular biology and biotechnology. CRC Press, 331-345.
- Beneduzi, A., Ambrosini, A., Passaglia, L.M.P., 2012: Plant growth-promoting rhizobacteria (PGPR): Their potential as antagonists and biocontrol agents. Genetics and Molecular Biology, 35 (4), 1044-1051.
- Bridge, G., 2004: Contested terrain: Mining and the environment. Annual Review of Environment and Resources. 29, 205-259.
- Cetin, S.C., Karaca, A., Kizilkaya, R., Turgay, O.C., 2011: Role of plant growth promoting bacteria and fungi in heavy metal detoxification. Detoxification of Heavy Metals, 369-388.
- Chandra, R., Saxena, G., Kumar, V., 2015: Phytoremediation of environmental pollutants: An eco-sustainable green technology to environmental management. Advances in Biodegradation and Bioremediation of Industrial Waste. CRC Press, 1-23.
- Li, K., Ramakrishna, W., 2011: Effect of multiple metal resistant bacteria from contaminated lake sediments on metal accumulation and plant growth. Journal of Hazardous Materials. 189 (1-2), 531-539.
- Nick, L.J., Chambers, M.F., 1994: Nickel farming. Discover Magazine, 19, 22-23.
- Purakayastha, T.J., 2011: Microbial remediation of arsenic contaminated soil. Detoxification of Heavy Metals. Springer, 221-260
- Salava, J., 2016: Fytořediace. Gate2Biotech [online] www.gate2biotech.cz/fytořediace-1
- Xu, Ch., Chen, X., Duan, D., Peng, Ch., Le, T., Shi, J., 2015: Effect of heavy-metal-resistant bacteria on enhanced metal uptake and translocation of the Cu-tolerant plant, *Elsholtzia splendens*. Environmental Science and Pollution Research, 22 (7), 5070-5081.

ZHODNOTENIE SÚ ASNÉHO STAVU ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁ AfiE KOLÁROVO - PA ÉROK

Alexandra Paffická^{1,2}, Jozef Kordík², Igor Slaninka²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, pazicka@fns.uniba.sk

²Ústny geologický ústav Dionýza Týára, Mlynská dolina 1, Bratislava

ÚVOD

Lokalita Kolárovo - Pa érok je evidovaná v Registri environmentálnych zá afí (EZ) pod identifika ným kódom SK/EZ/KN/333. Predstavuje jednu z lokalít rie-ených v rámci geologickej úlohy ōMonitorovanie environmentálnych zá afí na vybraných lokalitách Slovenskej republikyö (MEZ) (Kordík et al., 2015).

Environmentálna zá afl predstavuje bývalú skládku tuhého komunálneho odpadu (STKO). Nachádza sa v extraviláne mesta Kolárovo, cca 500 m východne od koryta rieky Váh. Plocha telesa skládky je cca 8 ha, s kapacitou okolo 150 000 m³ (Varjú, 1998). Skládky vznikla pravdepodobne v roku 1981 v jamách po aflbe hlíny, nemá vybudovaný ochranný systém podložia. V rokoch 1995-1998 sa uskuto nilo viacero prieskumných a monitorovacích prác a bol vypracovaný projekt sanácie skládky (Danko, 1995a; Danko, 1995b; Slezák, 1998; Varjú, 1998). K sanácii nikdy nedo-fo, v sú asnosti je skládky oficiálne uzavretá.

Územie v oblasti skládky je budované kvartérnymi hlinito-pies itými aluviálnymi náplavami Váhu a neogénnymi sedimentmi Kolárovskeho súvrstvia (Vass et al. in Tká ová a Ková ik, 1998). Vzh adom na absenciu súvislej nepriepustnej prírodnej i antropogénnej izolácie vrstvy dna skládky môže pri kontakte skládkového materiálu s podzemnou vodou dochádza k vylúhovaniu kontaminujúcich látok a ich -reniu do okolitého prostredia.

Cie om príspevku je zhodnoti sú asný stav kontaminácie na lokalite EZ Kolárovo ó Pa érok.

METODIKA

Nako ko pôvodné monitorovacie objekty z prác v rokoch 1995ó1998 boli medzi asom zní ené, boli v roku 2015 v rámci geologickej úlohy MEZ vybudované 4 nové monitorovacie vrty (VN124-1 afl VN124-4), ktoré spolu s okolitými povrchovými vodami tvoria monitorovaciu sie na sledovanie vplyvov skládky na okolité flivotné prostredie. Vrty boli navrhnuté v zmysle re-pektovania generálneho smeru prúdenia podzemných vôd a litologického charakteru

prostredia. Nako ko smer prúdenia podzemných vôd súvisí s reffimom rieky Váh a v priebehu roka sa môže mení v rozsahu SZ ó JV afl SV ó JZ, bola sie vrtov vybudovaná nasledovne:

- referen ný vrt VN124-1 na sever od EZ,
- indika ný vrt VN124-2 východne od EZ,
- indika ný vrt VN124-3 v smere JJV,
- indika ný vrt VN124-4 v smere JJZ.

V rámci dokumentácie vrtných prác boli z vrtných jadier odobraté vzorky zemín na chemickú analýzu. Na pevných vzorkách (vrtné jadra - zeminy) analyzovaných v Geoanalytických laboratóriách T^MGÚD^{T^M} bol realizovaný chemický rozbor pre skupiny ukazovate ov stopové prvky v rozsahu: As, Sb, Ba, Sn, Cr, Cl, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, Hg, Se, Sr, V, Zn, TOC.

Systematický odber vzoriek podzemných vôd z monitorovacích vrtov a povrchových vôd bol vykonaný v troch cykloch (apríl, júl, november 2015). Vzorky boli analyzované v Geoanalytických laboratóriách T^MGÚD^{T^M} nasledovnom rozsahu:

základný fyzikálno-chemický rozbor: pH, merná elektrická vodivos (EK 25 °C), KNK_{4,5}, ZNK_{8,3}, NH₄⁺, PO₄³⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, TOC, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe_{celk}, Mn²⁺, SiO₂, Li, Ba, Sr, B, Al, As, Sb, Se, Be, Cr, Cd, Cu, Ni, Pb, Mo, Ag, Co, Sn, V, Hg, Zn pri v-etkých odberoch (I., II., III. cyklus),

doplnkový fyzikálno-chemický rozbor: CHSK_{Cr}, fenolový index (FNI) v II. a III. cykle.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V zmysle smernice MfiP SR 1/2015-7 pre analýzu rizika nebolo vo vzorkách zemín zdokumentované prekro enie ID, resp. IT kritérií pre obytné zóny ani v jednom zo sledovaných ukazovate ov.

V porovnaní s poza ovými hodnotami (Bodi- et al., 2010) stanovenými pre príslu-ný útvar podzemných vôd (SK1000400P) sa podzemné vody skúmaného územia vyzna ujú zvý-enými obsahmi ukazovate ov SO₄²⁻, Mn²⁺ a NH₄⁺. Vo vrtoch VN124-1, VN124-2, VN124-3 presahovali poza ové hodnoty aj ukazovatele Na⁺

a Cl⁻. V zmysle smernice MfP SR 1/2015-7 pre analýzu rizika bolo vo vzorkách podzemných vôd zistené prekroenie pre ukazovatele:

- **ID kritériá:** vodivos (apríl VN124-1 a VN124-3), NH₄⁺ (júl a november VN124-1), Cl⁻ (apríl VN124-1), TOC (okrem VN124-4 júl, november), B (apríl VN124-3),
- **IT kritériá:** TOC (VN124-3 v-etky cykly, VN124-1 v apríli).

Zne istením pochádzajúcim zo skládky je na základe doteraj-ích výsledkov ovplyvnený len vrt VN124-3. V kaľdom odberovom cykle bola v tomto indika nom vrte nameraná najvy-šia vodivos , hodnoty TOC presahovali IT kritériá smernice, a ako u jediného z vrtov bol stanovený vy-ší obsah bóru (v aprílovom odbere presahoval ID kritérium).

Vrt VN124-4 umiestnený v smere potenciálneho -írenia sa kontaminácie za nízkych stavov Váhu (JZ od skládky, smerom k Váhu), vykazoval zo v-etkých -tyroch vrtov najnižšie hodnoty sledovaných ukazovateľov, čo dokazuje reten nú schopnosť vodných plôch na okrajoch skládky (medzi telesom skládky a vrtom). Z doteraj-ích výsledkov usudzujeme, že k -íreniu kontaminácie dochádza najmä vo vlhkom období. Vysoké stavy hladiny podzemnej vody spôsobujú lúhovanie kontaminantov zo skládky, omu napomáhajú infiltrujúce atmosférické zrážky.

Povrchové vody v blízkosti skládky sú zna ne ovplyvnené. Na rozdiel od vzoriek z novovybudovaných vrtov vykazovali výrazne vy-šie obsahy ukazovatele Cl⁻, B a TOC. Pri posudzovaní vzoriek z vodných plôch na základe limitov pre povrchové vody (NV . 269/2010) daného útvaru (SKV0027) môžeme usúdi , že vody v priesakovej materiálovej jame (PV124-1) na J okraji skládky sú ovplyvnené vo výrazne vy-šej miere ako jazierko (PV124-2) na JZ okraji skládky. V jazierku boli z h adiska limitov pre povrchové vody prekro ené hodnoty vodivosti, obsahy TOC, Ca²⁺ a CHSK_{Cr}. PV124-1 vykazuje vy-šiu mieru kontaminácie, prekro ené boli poľiadavky pre vodivos , Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Ca²⁺, TOC a CHSK_{Cr}.

V zmysle smernice MfP SR 1/2015-7 pre analýzu rizika bolo zistené prekroenie pre nasledovné ukazovatele:

- **ID kritériá:** vodivos (PV124-1), B (PV124-1),
- **IT kritériá:** Cl⁻ (PV124-1), TOC (PV124-1, PV124-2).

ZÁVER

Výsledky chemických analýz vôd preukázali najvä -šie zne istenie v monitorovacích objektoch

PV124-1 a VN124-3, umiestnených J afl JJV od telesa skládky, o nazna uje smer -írenia kontaminácie v smere generálneho prúdenia podzemných vôd. V zmysle smernice MfP SR 1/2015-7 pre analýzu rizika, resp. NV . 269/2010 je predmetná EZ potenciálnym zdrojom zne istenia pre okolité prostredie, v dôsledku prekro enia limitov pre vodivos , B, Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Ca²⁺, TOC a CHSK_{Cr}.

Po akovanie: Príspevok vznikol v rámci geologickej úlohy Opera ného programu životné prostredie š Monitorovanie environmentálnych zá afl na vybraných lokalitách Slovenskej republiky, ktorý bol spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom) a v aka projekte aplikovaného výskumu a vývoja š Výskum zranite nosti podzemných vôd pre manafment trvalo udržateľného využívanía podzemných vôd v BSKö, financovaného Európskou úniou z Európskeho fondu regionálneho rozvoja a zo -tátneho rozpo tu, ktorý bol realizovaný TĽGÚD™ na základe podpory Agentúry Ministerstva -kolstva SR pre -strukturálne fondy EÚ (ASFEU).

POUŤITÁ LITERATÚRA

- Bodi-, D., Kordík, J., Slaninka, I., Ku árová, K., Valúchová, M., Shearman, A., Pekárová, P. 2010:** Poza ová koncentrácia vybraných prvkov v podzemnej a povrchovej vode. TĽGÚD™ Bratislava, 95 s.
- Danko, J., 1995a:** Kolárovo-Pa érok-sanácia skládky odpadov-monitoring. Správa, Geohyco a.s., Bratislava, 12 s.
- Danko, J., 1995b:** Kolárovo-Pa érok-sanácia skládky odpadov-monitoring II.etapa. Správa, Geohyco a.s., Bratislava, 12 s.
- Kordík, J., Slaninka, I., Ba ová, N., Bahnová, N., Benková, K., Bottlík, F., Dananaj, I., Demko, R., Faj íková, K., Frajkor, V., Fri ovský, B., Gluch, A., Gonda, S., Gumá ová, J., Iglárová, ., Jankulár, M., Jelínek, R., Ková ík, M., Kú-ík, D., Lenhardtová, E., Li- ák, P., Marcin, D., Ma-lár, E., Ma-lárová, I., Miku-ová, J., Ol-avský, M., Ondrá-íková, B., Paffická, A., Pe-ková, I., Petro, ., Pramuka, S., TĽmeková, J., Zlocha, M., Zvarová, I., Mikita, S., Paudit-, P., Fordinál, K., TĽf ík, P., Michalko, J., Bodi-, D., Rep iak, M., Grolmusová, Z., Kronome, B., Ková ík, M., ernák, R., Siska, M., Mackových, D., Repková, R., Findura, ., Vabcová, J., Tupý, P., Jasovská, A., Mihalkovi , J., Jasovský, Z., Ilkani , A., Lu ivjanský, L., Olejník, M., Fekete, M., Jezný, M., opan, J., Keklák, V., Seres, Z., Machlica, A., Igondová, S., Sobo ová, S., Bin ík, T., Urban, O., Kolá ová, J., Zavadiak, R., Bednárík, M., Polák, M., Veleba, P., Chovanec, J., TĽfáneek, J., Pospiechová, O., Pospiech, Ján, Pospiech, Juraj,**

- Jurkovi , B., Krivá ek, J., Méry, V., Urbaník, J., Gregor, T., Vybíral, V., Jur ák, S., urovi , R., Filo, J., Gretsche, J., Hrubý, V., Kraj ák, M., Zverka, P., Komo , J., Hojno-, M., Daniel, S., Ujpál, Z., Kultán, V., Ba-ista, J., Vaník, J., Hodál, M., Zvara, I., Pauk, J., Babi-, P., Hudec, A., Chovan, J., Ivani , B., Ko ický, D., Mareta, M., Pílarová, I., Vec, P., Tura ek, D., Vazan, V., Zigo, T. 2015: Monitorovanie environmentálnych zá affí na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. Závere ná správa. TĚGÚD™Bratislava, 1-239.
- Nariadenie vlády . 269/2010 Z. z.**, ktorým sa ustanovujú poffiadvky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.
- Slezák, 1998:** Kolárovo ó Pa érok sanácia a rekultivácia skládky TKO. Závere ná správa, Hydrocoop spol. s r.o. Bratislava, 1-19.
- Smernica Ministerstva fivotného prostredia SR . 1/2015-7** na vypracovanie analýzy rizika zne isteného územia.
- Tká ová, H., Ková ik, M., 1998:** Danreg - medzinárodná spolupráca - fivotné prostredie, vyhadávací prieskum, stav k 31.12.1998. Archív Geofondu TĚGÚD™Bratislava. Arch. . 84334.
- Varjú, Z., 1998:** Kolárovo-Pa érok-skládka TKO monitoring podzemných vôd. Záver. správa, RNDr. Varjú Zoltán ó GEO Komárno, 1-11.

BIOLUHOVANIE KOVŮV Z BANSKÉHO ODPADU DIVÝMI KME MI ASPERGILLUS NIGER

Filip Polák¹, Slavomír Šeranský², Alexandra Tymonovi ová³, Peter Ruffík⁴

^aUniverzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta; Ilkovi ova 6, Bratislava

¹Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, filip.a.polak@gmail.com, polak35@fns.uniba.sk

²Katedra environmentálnej ekológie, ³Katedra pedológie, ⁴Katedra mineralógie a petrológie

ÚVOD

Vzrastajúce poľiadavky priemyslu vytvárajú reálnu hrozbu, že bohatšie ložiská vyčerpajú zásoby svojich nerastných surovín. Strata týchto ložísk povedie k snahe vyúšľíva zdroje, ktoré boli prehliadané pre vyšiu náro nos prevádzky, nízku koncentráciu rudy i pre nevhodnú formu v akej sa surovina nachádzala. Ťažba a spracovanie týchto ložísk tradičnými spôsobmi by viedla k nadprodukcii odpadov, čím sa spája množstvo environmentálnych problémov.

Pri využití biotechnologických postupov je možné uplatniť metabolické schopnosti organizmov, ktoré by mohli zefektívniť Ťažbu i spracovanie rudy, alebo viesť k novým možnostiam získavania surovín. Pochopením funkcie organizmov v prostredí sa snažíme navrhnúť metódy, ktoré by v budúcnosti mohli nahradiť tie súčasnú. Záujem o biotechnológiu rastie obzvlášť pre environmentálne prijateľné získavanie materiálov a spracovanie odpadov.

Cieľom prezentovaných experimentov bolo porovnanie schopnosti biolúhovania štyroch divých kmeňov *Aspergillus niger*. Tri kmene boli izolované z environmentálne zaťažených podmienok, jeden kmeň zo substrátu z nezaťažených podmienok (tab. 1, Tymonovi ová et al., 2013, 2014).

Kmeň	Kovy na lokalite (mg.kg ⁻¹)	pH H ₂ O/KCl
An ^{Tl}	Fe ³⁺ 343	3,0/2,7
An ^P	As 363, Sb 93	5,3/4,8
An ^G	-	7,7/7,4
An ^{S1}	Cd 8,6-13,4; As 305-511; Pb 2 964-8 078; Cu 7 372-9 227; Zn 24 786-47 291	8,6

Tab. 1 Charakteristika lokalít

METODIKA

Divé kmene *Aspergillus niger*

Kmeň AnTM bol získaný z pôdy kambizem modálna bez vegetácie na banskej lokalite Ťobov. Kmeň An^P bol izolovaný z riečneho sedimentu potoka Blatina v Pezinskom banskom regióne. Kmeň An^G slúžil ako kontrolný porovnávací kmeň

a bol izolovaný z fluvizeme nasýtená var. s rastlinným spoločenstvom *Salici-Populetum* bez prítomnosti Ťľkých kovov na lokalite Gabíkovo (Tymonovi ová et al., 2013). Kmeň An^{S1} bol prvýkrát izolovaný priamo z odkaliska v Slovinkách (Tymonovi ová et al., 2014).

Substrát

Z plochy modelového odkaliska boli odobrané dve vzorky pevného substrátu. Materiál predstavoval flotálny odpad po spracovaní rudy. Odkaliskový materiál bol odobraný z povrchu (0-5 cm) a z hĺbky 20-30 cm. Povrchovú vzorku tvoril sivý, Ťľu podobný materiál, ktorý vytváral na povrchu popraskanú krustu. Materiál druhej vzorky pozostával z piesitej Ťľkej frakcie (HO-20).

Zo vzoriek sa preosiatím získala frakcia s priemerom 0,1 mm, ktorá bola zaslaná na prvkovú analýzu. Obsah kovov vo vzorkách bol stanovený pomocou atómovej absorpnej spektrometrie s atomizáciou v plameni (AAS-F) (Cu, Pb, Zn) a pomocou atómovej absorpnej spektrometrie s elektro-termickou atomizáciou (AAS-ETA) (stanovenie Au). Výsledky potvrdili prítomnosť Au, Cu, Pb, a Zn v oboch vzorkách.

Pre účely experimentu bol ako pokusný substrát zvolený piesitý materiál HO-20 (tab. 2), pre mnohonásobne vyšší obsah Au a podobnej molárnej koncentrácie Cu a Pb. Pri pokusoch bola použitá naváľka substrátu o hmotnosti 1 g (substrát bol autoklávovaný 1 hodinu pri teplote 130 °C, aby sa eliminoval vplyv autochtónej mikrobiocenózy).

prvok	obsah (μM.g ⁻¹)	odchýľka merania	analytická metóda
Zn	102,78	3%	AAS-F
Cu	1,98	8%	AAS-F
Pb	1,94	8%	AAS-F
Au	0,03	5%	AAS-ETA

Tab. 2 Obsahy prvkov vo vzorke HO-20

Médium

Pri pokuse bolo použité tekuté médium Sabouraud Dextrose Broth (SAB) i tuhé Sabouraud Dextrose Agar (Himedia, Mumbai, India). Pri príprave tekutého i tuhého média bol dodržiavaný

postup odporú aný výrobcom. Médiá boli sterilizované v autokláve pri teplote 121 °C po dobu 15 min.

Kultivácia *Aspergillus niger*

Do sterilných baniek s naváfeným substrátom bolo pridaných 90 ml tekutého SAB a 10 ml spórovej suspenzie, ktorá obsahovala spóry *A. niger*. Rast mycélií prebiehal pri laboratórnej teplote 22-23 °C bez prístupu svetla. Kultivácia bola rozdelená do 14 a 28 d ových paralelných sérií.

Ukon enie kultivácie

Vyrastené mycéliá boli prenesené do filtra ného lievika a dôkladne opláchnuté destilovanou vodou. Po zmeraní hodnôt pH boli roztoky prefiltrované a odlofené. Substrát sa z banky vymyl destilovanou vodou. Týmto postupom boli získané: biomasa, vylúhovaný substrát HO-20 a roztok po lúhovaní.

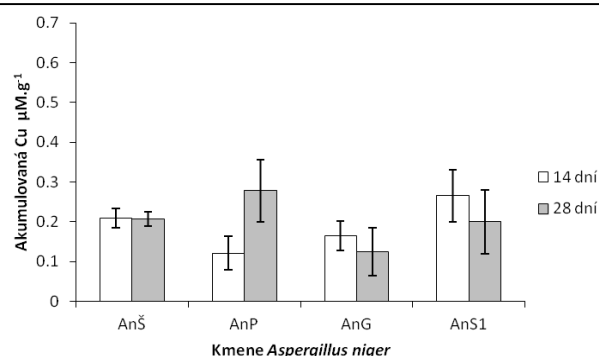
Biomasa a filtra né papiere s vylúhovaným substrátom sa su-ili pri teplote 60 °C do dosiahnutia kon-tantnej hmotnosti. Po vysu-ení bola ur ená suchá hmotnosť. Na stanovenie kovov v roztokoch a biomase sa poufíla atómová emisná spektroskopia s induk ne viazanou plazmou (AES-ICP).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

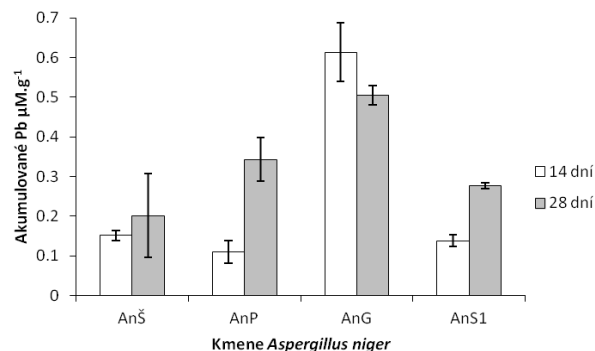
Kovy, ktoré boli uvo nené zo substrátu v dôsledku lúhovania kme mi *A. niger* prechádzali do biomasy. Kmene *A. niger* akumulovali kovy v postupnosti Zn > Pb > Cu > Au. Najnižšie akumulácie boli dosahované pri Au, ktorého sa akumulovalo do biomasy len 1,01 nM a 0,66 nM v prípade kme ov AnP a AnS1 po as 28 d ovej kultivácie.

Schopnosť biomasy akumulovať kovy sa odlišovala od času lúhovania aj poufiteho kme a *A. niger*. Najvyššie akumulácie kovov boli nasledovné: 4,72 μM.g⁻¹ Zn v AnS1 (doba lúhovania 28 dní); 0,61 μM.g⁻¹ Pb v AnG (doba lúhovania 14 dní); 0,28 μM.g⁻¹ Cu v AnP (doba lúhovania 14 dní) a 1,01 nM.g⁻¹ Au v AnS1 (doba lúhovania 28 dní), (obr. 1-3).

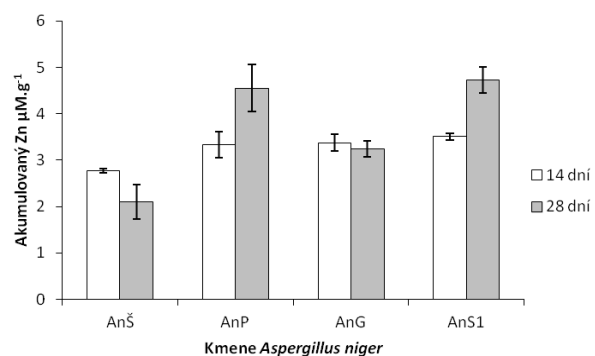
Pri akumulácii Pb do biomasy bola pozorovaná tendencia kme a AnG správa sa ako exkludér po as dlh-šej kultivácii, pretože akumulácia Pb sa s d ťkou kultivácie znížila (obr. 2). Súčasne však AnG akumuloval najviac Pb spomedzi poufítých kme ov aj napriek tomu, že pochádzal z neza afenej oblasti (obr. 2).



Obr. 1 Porovnanie akumulácie Cu v ase



Obr. 2 Porovnanie akumulácie Pb v ase



Obr. 3 Porovnanie akumulácie Zn v ase

Z pozorovaných hodnôt pH, ktoré sa v priebehu pokusu podarilo zaznamenať, je možné potvrdiť závery, ktoré publikovali napr. Huang et al. (1988), Kapoor et al. (1999), Wang et al. (2001). Akumulácia a sorpcia kovov biomasou mycéliá je ovplyvnená hodnotami pH, pri posune do kyslých hodnôt dochádza k inhibícii (< 4) alebo úplnému zastaveniu (< 3) spomínaných procesov. Naopak zvýšenie hodnôt pH vedie k nárastu schopnosti sorbovať a akumulovať kovy. Mikroskopické huby produkujú organické kyseliny do prostredia v podobe aniónov (Dunn, 1998) výsledná hodnota pH roztoku nie je ovplyvnená produkciou kyselín, ale protonáciou.

Efekt koncentrácie biomasy, ktorý pozorovali Mukhopadhyay et al. (2007) v prípade akumulácie Cu do mycéliá *A. niger*, mohol byť príčinou, pretože boli namerané skoro u všetkých kme ov *A. niger* s kratšou dobou kultivácie (14 dní) vyššie koncentrácie Cu v biomase (obr. 1).

Okrem toho, alkalické hodnoty pH, ktoré dosahovali kmene AnG (8,3) a AnS1 (8,9), mohli mať za následok, že sa Cu akumulovala v malom množstve, pretože sa vyzrážala z roztoku, čím sa znížovala dostupnosť tohto prvku. Na druhej strane kmeň AnTM bol schopný udržiavať nízku hodnotu pH (2,4), teda jeho schopnosť akumulovať Cu nebola ovplyvnená (obr. 1). To by vysvetľovalo vyššiu akumuláciu Cu kmeňmi AnG a AnS1 po asi kratšej kultivácii, kedy boli hodnoty pH nižšie a kmeň AnTM akumuloval približne rovnako. Kmeň AnP sa správal v rozpore so spomínanými tvrdeniami.

Koncentrácie kovov v roztoku sú pravdepodobne ovplyvnené:

- schopnosť biomasy mycélia akumulovať mobilizované ióny kovov na povrchovo aktívne miesta alebo vnútri buniek;
- reakciami s kyselinami, za vzniku solí (tie môžu byť málo rozpustné, vďaka čomu vznikajú biominerály);
- reakciami s inými metabolitmi, napríklad s melanínom (Gadd, 1993);
- produkciu H⁺ (zmenou hodnoty pH), atď.

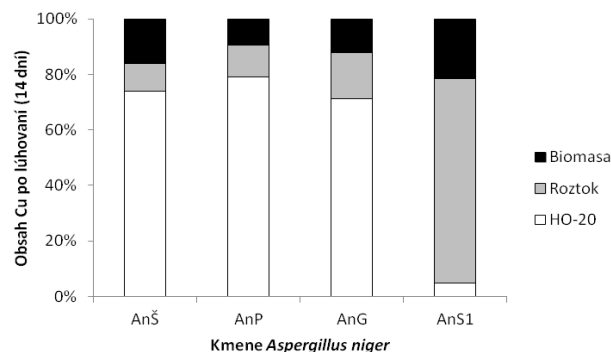
Týmito spôsobmi môže dochádzať k zmenám v koncentrácii kovov, v dôsledku čoho môže byť roztok o kovy ochudobovaný. Podporuje to aj skutočnosť, že rozpustnosť oxalátových solí skúmaných kovov je veľmi nízka (Dean, 1998). V prípade Cu ovplyvní jeho koncentráciu priamo hodnota pH (pri AnS1 až 8,9).

Najvyššia účinnosť extrakcie kovov obsiahnutých v lúhovanom substráte bola dosahovaná v poradí: Cu, Pb, Zn a Au. Vyššie účinnosti extrakcie lúhovania boli dosahované pri kove, ktorý má vo vzorke menšiu koncentráciu, teda je schopný reagovať s metabolickými produktmi/byť akumulovaný vo vyššej miere. Účinnosť môže byť priamo ovplyvnená koncentráciou kovu.

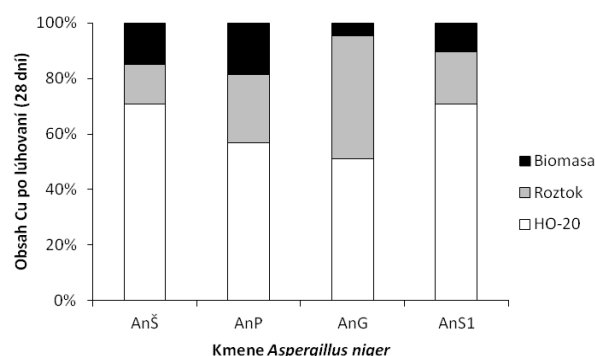
Faktory ako biovolatilizácia a biomineralizácia neboli v tomto konkrétnom prípade skúmané, preto nie sme schopní povedať do akej miery podliehali kovy volatilizácii alebo biomineralizácii. Predbežná kontrola substrátu po lúhovaní pod stereoskopickou lupou (40násobné zväčšenie) odhalila prítomnosť frakcie, ktorá sa v substráte pred lúhovaním nevyskytovala. Z tohto hľadiska je možné dospieť k záveru, že po asi lúhovania pravdepodobne vznikli biominerály.

Z lúhovaných kovov najväčšie rozdiely medzi koncentráciami v roztokoch boli pozorované pre Cu. Každý kmeň *A. niger* bol schopný v sebe mobilizovať do roztoku iné množstvo Cu²⁺ iónov (obr. 4, 5). Kmene AnS1 a AnG v závislosti od

dlhky lúhovania boli schopné vylúhovať zo substrátu do roztoku najviac Cu²⁺ iónov. Príčinou zmeny v koncentrácii iónov bolo pravdepodobne uhlí spomínané alkalické pH.



Obr. 4 Cu v zložkách systému (doba lúhovania 14 dní)



Obr. 5 Cu v zložkách systému (doba lúhovania 28 dní)

Pre úplné potvrdenie lúhovania Au zo substrátu a jeho následnej akumulácie v biomase je potrebné v experimentoch aj naďalej pokračovať. Ak by AnS1 a AnP boli naozaj schopné interagovať s Au, muselo by sa vyskytnúť v lúhovanom substráte vo forme zlúčeniny, ale v tom prípade by boli pozorované merateľné výsledky u všetkých testovaných kmeňov, lebo *A. niger* preukázal vo výskumoch, ktoré uskutočnili Moore et al. (2008), Bhambure et al. (2009) alebo Das (2010) dobré schopnosti redukovať zlúčeniny Au a akumulovať nulavalentné Au do biomasy.

ZÁVER

Všetky použité divé kmene *Aspergillus niger* boli schopné interagovať s kovmi, ktoré sa nachádzali v odkaliskovom materiáli na rôznej úrovni. Tento jav bol spôsobený genetickou odlišnosťou kmeňov, ktoré sa vyskytovali v rozdielnych podmienkach, na ktoré boli adaptované. Z tohto dôvodu neexistuje medzi kmeňmi žiadny viditeľný trend.

Týmto experimentom sme chceli poukázať na možnosti vplyvu *Aspergillus niger* na kovy vo svojom okolí a na spôsob akým sa podieľa na biogeochemických cykloch skúmaných kovov.

Po akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 1/0482/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bhambure, R., Bule, M., Shaligram, N., Kamat, M., Singhal, R., 2009:** Extracellular Biosynthesis of Gold Nanoparticles using *Aspergillus niger* ó its Characterization and Stability. Chemical Engineering Technology Journal, 32(7), 1036-1041.
- Das, N., 2010:** Recovery of precious metals through biosorption ó A review. Hydrometallurgy, 103, 180-189.
- Dean, J.A., 1998:** Langeø Handbook of Chemistry 15th edition. Section 8; Electrolytes, Electromotive Force and Chemical Equilibrium; TABLE 8.6 Solubility Product Constant. McGRAW-HILL, INC.
- Dunn, F.M., 1998:** Tricarboxylic acid cycle and anapleoric enzymes in rhizobia. FEMS Microbiology Reviews. 22(2), 105-123.
- Gadd, G.M., 1993:** Interactions of fungi with toxic metals. New Phytologist. 124, 25660.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore D.R., 1999:** Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. Bioresource Technology, 70, 95-104.
- Moore, B.A., Duncan, J.R., Burgess, J.E., 2008:** Fungal bioaccumulation of copper, gold and platinum. Minerals Engineering, 21, 55-60.
- Mukhopadhyay, M., Noronha, S.B., Suraiškumar, G.K., 2007:** Kinetic modeling for the biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass. Bioresource Technology, 98, 178161787.
- Mulligan, C.N., Kamali, M., Gibbs, B.F., 2004:** Bioremediation of heavy metals from a low-grade mining ore using *Aspergillus niger*. Journal of Hazardous Materials, 110, 77684.
- Šimonovi ová, A., Šeranský, S., Pangallo, D., Kraková, L., 2014:** Mycocoenoses of mining affected environments. 14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2014, Book 5, Vol. I, 467-472.
- Šimonovi ová, A., Hlinková, E., Chovanová, K., Pangallo, D., 2013:** Influence of the environment on the morphological and biochemical characteristics of different *Aspergillus niger* wild type strains. Indian Journal of Microbiology, 53(2), 187-193.
- Wang, J., Zhan, X., Ding D., Zhou, D., 2001:** Bioremediation of lead(II) from aqueous solution by fungal biomass of *Aspergillus niger*. Journal of Biotechnology, 87, 2736277.

MOŤNOSTI VYUŤITIA POVRCHOVÉHO GEOCHEMICKÉHO PRIESKUMU V NAFTOVEJ PROSPEKCII

Pavol Polesák

NAFTA a.s., 900 68 Plavecký Úrtok . 900, pavol.polesnak@nafta.sk

ÚVOD

Povrchový geochemický prieskum na ropu a zemný plyn má za sebou vývoj niekoľkých desaťročí. V súčasnosti sa používa viacero metód prieskumu, ktoré sa zameriavajú hlavne na spracovanie sorbovaných uhľovodíkov v pôde, bakteriologické rozbory v pôde, analyzovanie pôdneho vzduchu a v posledných desiatich rokoch sa rozvinulo pasívne vzorkovanie pomocou sorbentu, ktorý sa zapracuje do zeme na určitú dobu a následne sa z neho analyzujú uhľovodíky. Vývoj laboratórnej techniky a rôznych metód odberu vzoriek zvyšuje možnosti efektívneho využitia pre geologický prieskum uhľovodíkov zvyčajne. V roku 2015 NAFTA a.s. zrealizovala povrchový geochemický prieskum na uhľovodíky v prieskumnom území Trnava (rozloha 790 km²). Na vybranej ploche bolo možno vykonať vyhadávací geochemický prieskum v obmedzenom rozsahu s krokom odberu vzoriek 20 x 5 km, čo predstavuje 85 bodov. Terénne a laboratórne práce vykonala firma GEOdata. V príspevku sú prezentované skúsenosti a možnosti využitia niekoľkých metód povrchového geochemického prieskumu, ktoré spoločnosť NAFTA a.s. realizovala.

METODIKA

Pre národný prieskum sme použili päť nezávislých metód, ktoré sa vzájomne dopĺňajú, čo umožnilo komplexnejšie pochopiť výskyt stopových prejavov uhľovodíkov v pôdnom profile. V každom bode sme odobrali vzorky pre tri rôzne metodiky spracovania pôdnych vzoriek, a to pre analýzy ľahko vytesniteľných sorbovaných uhľovodíkov, UV fluorescenciu a aktivitu metanotrofných baktérií. Odbery sme doplnili o pôdny vzduch a pasívne vzorkovanie pomocou sorbentu aplikovaného do pôdy.

Sorbované uhľovodíky v pôde: Vzorky boli odobrané z redukčnej zóny pôdneho profilu (hĺbka 1,4-2 m), ktoré sa upravili na zrnitostnú frakciu <63 μm a chemickým rozkladom pri teplote 80°C sa získali desorbciou ľahko vytesniteľných uhľovodíkov. Dôvod pre to bolo spracovanie len určitej zrnitostnej frakcie bolo ten, aby sa obmedzil negatívny vplyv rozmanitosti litologického zloženia vzoriek pre sorbciu uhľovodíkov.

Plynovým chromatografom a detektorom sa stanovili uhľovodíky C₁₆C₆ (identifikovaných a kvantifikovaných 16 uhľovodíkových zlúčenín). V 10 vzorkách s vysohou výnosnosťou uhľovodíkov boli vykonané izotopové analýzy uhlíka v metáne, etáne a propáne.

UV fluorescencia: Pre analýzu bola použitá zrnitostná frakcia <63 μm získaná z redukčnej zóny pôdneho profilu. Z tejto frakcie bol UV fluorescenčným spektrometrom analyzovaný extrakt vzorky z n-hexánu.

Metanotrofné baktérie: Vzorky pôdy boli odobraté z oxidatívnej zóny cca 0,4 m a podrobené ATP testu priamo v teréne. Princíp testu spočíva v odmeraní biologickej luminiscencie v analyzátore z extraktu pôdy adenosinotriposfátu (ATP).

Pôdny vzduch: Vzorky pôdneho vzduchu boli získavané rúrkou, ktorá sa zarazila do hĺbky cca 1 m. Pomocou perleťovej sondy sa nasávaný pôdny vzduch analyzoval v teréne multigas detektorom, ktorým sa stanovoval CH₄, CO₂ a kyslík. Na konci odberu bola vzorka pôdneho vzduchu odobratá do vzduchotesnej sklenenej vzorkovnice pre podrobnú analýzu uhľovodíkov v laboratóriách.

Pasívne vzorkovanie: Ako sorbent bola použitá hydrofóbná, nepolárna látka nanosená na hliníkový drôt uložený do sklenenej fľaše. Vzorka sorbentu bola na 3 týždne zapracovaná cca 0,3 m do diery odberového bodu, odkiaľ boli odobrané vzorky pôdy. Po vybratí zo zeme boli v laboratóriách identifikované metódou GC/FID a GC/MS alkány, alkény, aromáty od C₄₆C₁₀, pričom bolo analyzovaných 26 org. zlúčenín. V teréne sme zaregistrovali nepríjemnú skúsenosť so značným množstvom stratených sorbentov pri vybratí zo zeme. Našou úlohou do budúcnosti je lepšie zabezpečiť sorbenty v teréne pred nepochopiteľným vandalizmom. Z jedného odberového miesta bolo získaných piatimi metódami 60 hodnôt, ktoré sa spracovali vo forme histogramov, máp izolínií vybraných parametrov a štatistické spracovanie pre posúdenie perspektívnosti oblasti.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Cieľom nášho vyhadávacieho povrchového geochemického prieskumu v prvej etape bolo

porovna efektívnoš viacero geochemických metóde, získa al-ie údaje, ktoré nám umofnili lep-ie pochopi uh ovodíkový systém v blatnianskej depresii a rozhodnú sa pre al-ie smerovanie prieskumu.

Na interpretáciu výsledkov ocenenia perspektívnosti oblasti firma GEOdata pouffila modifikovaný BIG model (zobrazený na obr. 1). Model zoh ad uje dáta biologickej aktivity metánotrofných baktérií (B), sorbované uh ovodíky v pôde, v sorbente a UV fluorescenciu (G), izotopové analýzy uhlíka sorbovaného plynu v pôde sú rie-ené mimo model (I). Na avej strane obr. 1 je zobrazený model pre perspektívnu plochu, ktorý vyjadruje anomáliu biogénnej aktivity baktérií a na druhej strane deficit prejavov sorbovaných uh ovodíkov na povrchu v pôde, v sorbente a UV fluorescencie. Táto situácia charakterizuje dobré tesnenie nadloflia uh ovodíkovej akumulácie a nepatrnú difúziu uh ovodíkov z lofliska k povrchu, ktorá je vhodná pre existenciu aktivity metánotrofných baktérií. Pravá strana zobrazuje model negatívnej oblasti, ktorá charakterizuje vysoké hodnoty prejavov uh ovodíkov na povrchu v pôde, v sorbente, UV fluorescencie a nízke hodnoty biogénnej aktivity. Model charakterizuje tektonicky naru-enu únikovú zónu uh ovodíkov k povrchu. Biogénna aktivita sa neprejavuje v oblastiach bu bez difúzie uh ovodíkov alebo s príli- vysokou difúziou uh ovodíkov k povrchu.

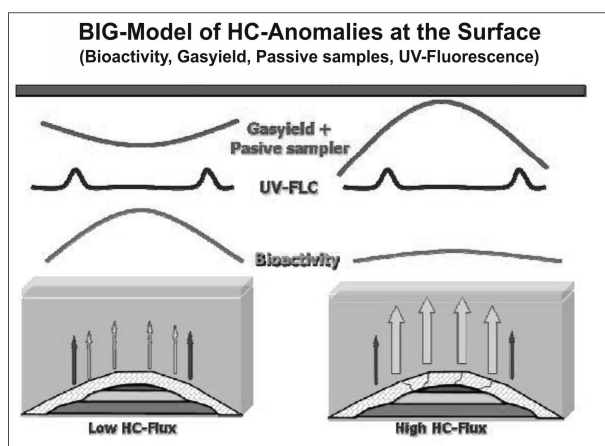
Pre interpretáciu je ve mi dôleflité zisti hodnoty prirodzeného uh ovodíkového pozadia, ktoré charakterizuje aktivitu oblasti z h adiska generácie uh ovodíkov zo zdrojových hornín, o bolo hlavným cie om prvej etapy geochemického prieskumu. V na-om prieskumom území na ploche 790 km² sme zaregistrovali -irokú -kálu koncentrácií sorbovaných uh ovodíkov, preto bolo dôleflité skúmané územie roz leni na nieko ko podoblastí prirodzeného uh ovodíkového pozadia. Na -irokú variabilitu poukazuje lineárna závislos obsahu sorbovaného metánu a etánu v pôdnych vzorkách (obr. 2). V pies itých vzorkách s nízkym obsahom karbonátov možno pozorova nízke výnosy sorbovaných uh ovodíkov, na druhej strane sa zistili vysoké výnosy vo vápnitých spra-iach so -irokou -kálu koncentrácií sorbovaných plynov (CH₄ 220 afl 2350 ppb). Negatívny litologický faktor pre reprezentatívnoš výsledkov sa eliminoval spracovaním jednej zrnitostnej frakcie vzoriek <63 m, pri om nízke výnosy uh ovodíkov z nevápnných pies itých vzoriek považujeme za nevhodné pre interpretáciu. Napriek malému po tu vzoriek realizovaných na rozsiahlom území sa nám

podarilo roz leni prieskumné územie na nieko ko podoblastí prirodzeného uh ovodíkového pozadia, ktoré charakterizuje histogram koncentrácie sorbovaného metánu v pôdnych vzorkách (obr. 3). Podoblas 1 charakterizuje uh ovodíkové pozadie s deficitom uh ovodíkov a pod a BIG modelu by malo ís o uzavretú oblas . Je to typický príklad, kde pre správnu interpretáciu je dôleflitá znalos geologickej stavby. as vzoriek môže charakterizova uzavretú oblas a zároveň iná oblas charakterizuje otvorenú premytú hydrogeologickú -truktúru s deficitom uh ovodíkov. Podoblas 2 s priemerným uh ovodíkovým pozadiím interpretujeme ako zóny moflných migra ných ciest uh ovodíkov. Podoblas 3 predstavuje zónu aktívnej generácie uh ovodíkov zo zdrojových hornín. Zóna 4 pod a BIG modelu by mala predstavova únikové oblasti uh ovodíkov, ale na druhej strane maximálne hodnoty sme zachytili aj nad existujúcimi akumuláciami plynu.

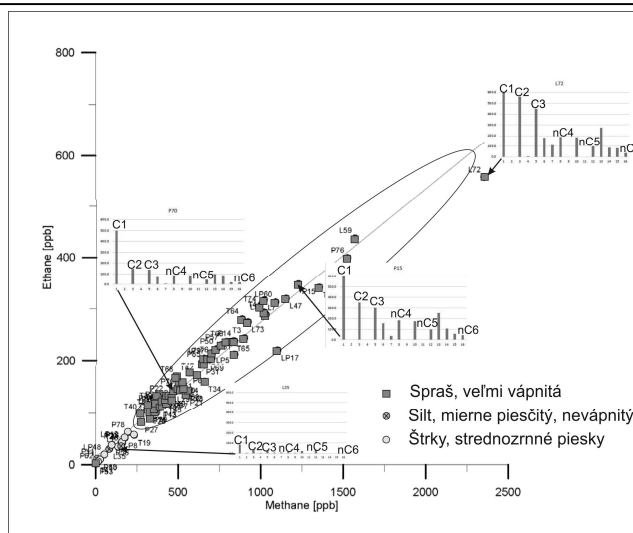
Zaujímavé sú aj výsledky zo sorbentov pasívneho vzorkovania napriek tomu, fle sme v teréne pri-li o viac ako tretinu vzoriek. Zachytili sme -irokú -kálu výnosov uh ovodíkov od C4 do C10. Nako ko sa jedná o krátku dobu expozície difúzneho toku uh ovodíkov oproti pôdnym vzorkám z reduk nej zóny, možno predpoklada , fle táto metóda je citlivej-ia na odhalenie únikových zón uh ovodíkov. Taktiefl maximá UV fluorescencie v zmysle BIG modelu považujeme za únikové zóny. Výsledky z biogénnej aktivity nám jednozna ne nepotvrdili prospek ný význam tejto metodiky. Pre presnej-iu interpretáciu je nutné odobra vä -ie množstvo vzoriek v al-ej etape povrchového geochemického prieskumu. Metodika analýz pôdneho vzduchu sa nám neosved ila, nako ko sme neidentifikovali uh ovodíky.

ZÁVER

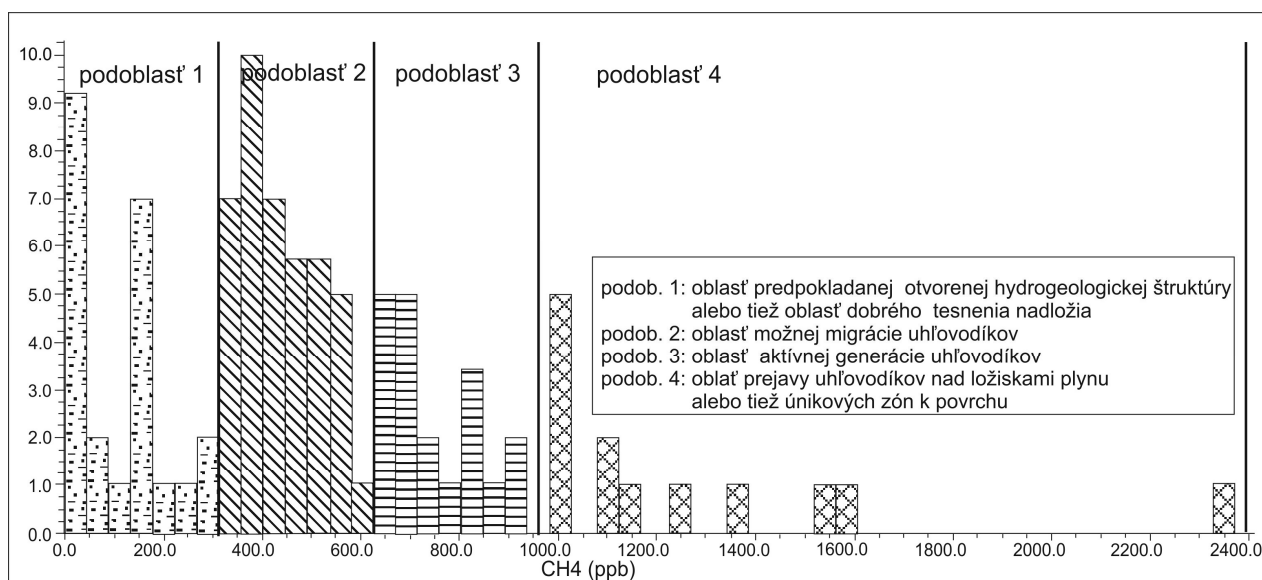
Výsledky povrchového geochemického prieskumu nám umofnili lep-ie pochopi uh ovodíkový systém blatnianskej depresie. Treba zdôrazni , fle bez dobrých znalostí geologickej stavby môžu by -tatistické metódy perspektivity oblastí zavádzajúce. Geologická preskúmanos je nedostato ná, o si vyfladuje al-í geologický prieskum, predov-etkým seizmických metóde. S lep-ími geologickými znalos ami bude možné presnej-ie interpretova výsledky existujúcich, prípadne al-ích dát povrchového geochemického prieskumu blatnianskej depresie.



Obr. 1 BIG model s charakteristikou povrchových signálov pre sorbované uh ovodíky v pôde, pasívne vzorkovanie ó sorbent, UV-fluorescenciu a biogénnu aktivitu



Obr. 2 Závislos koncentrácie metánu a etánu sorbovaných plynov v pôde v sprá-iach trnavskej tabule



Obr. 3 Histogram koncentrácie sorbovaného metánu v pôdnych vzorkách

POUÍITÁ LITERATÚRA

- Franc , J., 2013:** Zhodnotenie archívnych údajov z dunajskej pánvy ó plyny a analýzy organickej hmoty. Manuskript Nafta a.s.
- Klusman, R.W., and K.J. Voorheer, 1983:** A New Development in Petroleum Exploration Technology. Mines Magazine, vol. 73(3), 6-10.
- Kreipe, H., Jurisch, A., Schmitt, M., 2015:** Execution of Surface Geochemical Hydrocarbon Exploration of Trnava Exploration Area. Manuskript Nafta a.s.
- Mili ka, J., Pereszlynyi, M., Francu, J., Vitálo-, R., 1996:** Organic geochemical appraisal of hydrocarbon potential in the Danube Basin, Slovakia. Oil and Gas in alpidic thrustbelts and basins of Central and East Europe. Wessely, G. and Liebl, W., eds., Special

publication of the European Association of Geosciences and Engineers, 5, Geol. Soc. London, 431-439.

- Pereszlynyi, M., Jank , J., Pagá , I., Mahe , M., echová, A., 1996:** Zhodnotenie perspektív vyh adávania uh ovodíkov vo vybraných oblastiach Západných Karpát. Manuskript, záv. zpr. úlohy 93 018 32 205 1, Geofond Bratislava, 1-126.
- Potter II, R.W., Harrington, P.A., Silliman, A.H., Viellenave, J.H., 1996:** The Significance of Geochemical Anomalies to Hydrocarbon Exploration. In: D. Schumacher and M.A. Abrams (eds.): Hydrocarbon migration and its near ó surface expression: American Association Petroleum Geologists Memoir 66, 431-439.

IZOTOPOVÉ ³⁴S A ¹³C ZLOFENIE NA ODKALISKU SEDEM FIEN V BANSKEJ ³⁴S A ¹³C

Erika Remešicová¹, Vojtech Dirner¹, Pavol Midula²

¹Vysoká škola báňská a Technická univerzita Ostrava, erika.remesicova.e@vsb.cz

²Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica

ÚVOD

V okolí odkaliska Sedem fiien v Banskej ³⁴S a ¹³C Tiavnici sa odobralo 6 vzoriek pôdy a úlomkov horniny s reliktnými zrudneniami (obr. 1). Vzorky S1 a S3 reprezentujú pôdu z hrádze a povrchu odkaliska, vzorky R1 a R2 sú vzorky kvarcitu z lomu ³⁴S a ¹³C Ťobov a vzorka R3 bola rudnina s Pb-Zn zrudnením.



Obr. 1 Lokalizácia ³⁴S a ¹³C Ťudovaných vzoriek

Vzorky vody W1 a W2 boli odobraté z výtoku drenáffe odkaliska a vzorka W3 bola odobratá z prítoku retennej nádrffe AMD pod lomom ³⁴S a ¹³C Ťobov. Analýzy izotopov sa realizovali v laboratóriách GEOPS Univerzité Paris Sud.

VÝSLEDKY

Horniny a pôda: Izotopové zlofenie síry ($\delta^{34}\text{S}$ -1,48‰ a 4,48‰; tab. 1) odráffa hlavne izotopovú bilanciu v sulfidoch Pb-Zn hydrotermálnej mineralizácie bansko-tiavnického rudného poľa a ako aj izotopovú charakteristiku síry v pyrite z hydrokvarcitu, aŤleného v blízkosti odkaliska (v lome ³⁴S a ¹³C Ťobov).

Izotopy $\delta^{13}\text{C}$ (-4,25‰ a -27,73‰) odráffajú izotopové zlofenie ¹³C charakteristické pre karbonáty (pravdepodobne biogénneho pôvodu). Izotopy $\delta^{15}\text{N}$ zodpovedajú sensu Hladíková (1988)

atmosferickému dusíku rozpustenému v meteorickej vode.

Vzorka	³⁴ S (‰ CDT)	¹³ C (‰ PDB)
H1	<D.L.	-27,73
H2	-1,48	-25,07
H3	4,48	-4,25
P1	1,37	-25,53
P2	-0,62	-24,54
P3	4,15	-24,65

Tab. 1 Izotopové zlofenie ³⁴S a ¹³C v horninách a pôde

Voda: Hodnoty δD SMOW kolí-u v rozmedzí -42,73‰ a -74,78‰ a hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ SMOW -6,11‰ a -10,17‰ (tab. 2). Toto rozpätie hodnôt zodpovedá sensu Taylor (1974), Sheppard (1981) a Rollinson (1988) meteorickej vode, prípadne vode zo sedimentov. Závislosť hodnôt δD (‰ SMOW) a $\delta^{18}\text{O}$ SMOW meteorických vôd na zemskom povrchu indikuje, Ťe vznikla za podmienok izotopovej rovnováhy (leffí nad líniou meteorickej vody danej rovnicou $\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$). Rovnako aj izotopové zlofenie síry $\delta^{34}\text{S}$ (‰) zodpovedá vode zo sedimentárnych hornín (sensu Sakai et al., 1982; Chaussidon et al., 1989).

Vzorka	D (‰ SMOW)	¹⁸ O (‰ SMOW)	³⁴ S (‰ CDT)
V1	-74,40	-10,17	4,60
V2	-74,78	-10,35	3,37
V3	-42,73	-6,10	-2,19

Tab. 2 Izotopové zlofenie D, ¹⁸O a ³⁴S v drenáffnej vode z odkaliska Sedem fiien

DISKUSIA

Problémom geochémie stabilných izotopov (D, O, C, N, S) je skutočnosť, Ťe minerály, ktoré vznikli rôznymi procesmi, môžu mať rovnaké izotopové zlofenie a minerály, ktoré vznikli jedným procesom, avšak za odlišných podmienok, môžu mať izotopové zlofenie podstatne rozdielne. Preto aj vody, ktoré perkolujú cez horniny a pôdy, ovplyvnené minerálnym zlofením rudných minerálov odráffajú vŤetky vyššie uvedené aspekty. Tak napríklad variácie v izotopovom zlofení síry v prírodných materiáloch sú dôsledkom izotopových

výmenných reakcií alebo kinetických izotopových efektov (Hladíková, 1988, Rollinson, 1988).

Kyslík tvorí kvapalné, plynné i pevné zlúčeniny stabilné v širokom teplotnom rozmedzí, pričom izotop ^{16}O má 99,763 % zastúpenie. Izotopy ^{17}O a ^{18}O majú v prírode podstatne menšie zastúpenie: 0,0375%, resp. 0,1995% (Hoefs, 1987; Hladíková, 1988).

Deutérium: najväčšie rozpätie hodnôt δD v SMOW je (s výnimkou mimozemských materiálov ako chondrity, lunárne horniny atď.) charakteristické pre meteorickú vodu (cca od 50 po -350; Hladíková, 1988).

Síra v prírodných materiáloch môže pochádzať z rôznych zdrojov a jej izotopové zloženie môže odrážať rôzne procesy, ktoré materiál prekoná. Najviac síry v sedimentoch pochádza z morského sulfátu, ale môže ísť aj o síru z detritického materiálu, zo sulfátov v póroch pôdy a sedimentov, zo sulfidov a sulfátov odvodených zo zrážkových alebo podzemných vôd, môže byť organogénneho pôvodu, atď. (Hladíková, 1988, Rollinson, 1988). Na odkalisku Sedem fiien treba hľadať hlavný zdroj síry v hydrotermálnych sulfidoch a fenej Pb-Zn rudy a v drobnozrnnom pyrite z nealekého lomu hydrokvarcitu.

Je známe, že hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ sú v oblasti bansko-tiavnického rudného revíru pomerne homogénne a blízke nule, čo indikuje magmatogénny pôvod rúd, avšak zdroj vody bol meteorického pôvodu (Kantor, 1979; Burian et al., 1985).

ZÁVER

Izotopové zloženie síry v sedimentoch ťudovaného odkaliska si zachováva izotopovú bilanciu odvodenú z primárnych minerálov polysulfidickej Pb-Zn mineralizácie. Izotopové zloženie uhlíka indikuje biogénny pôvod karbonátov. Izotopové zloženie dusíka a deutéria sú charakteristické pre meteorickú vodu.

Homogénna distribúcia $\delta^{34}\text{S}$ v sedimentoch je typická pre magmatogénny zdroj rudných minerálov, avšak zloženie izotopov deutéria, kyslíka a dusíka poukazuje na meteorický zdroj vôd.

Po akovanie: Príspevok bol finančne podporený grantom VEGA 1/0538/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Burian, J., Slavkay, M., Tóth, J., Tóth, J., 1985: Metalogenéza neovulkanitov Slovenska. Alfa, Bratislava, 1-269.
- Hladíková, J., 1988: Základy geochemie stabilných izotopov ľahkých prvkov. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Brno, 1-96.
- Hoefs, J., 1987: Stable Isotope Geochemistry. Minerals and Rocks, Vol. 9, Springer Berlin Heidelberg, 1-241.
- Chaussidon, M., Albarede, F., Sheppard, S.M.F., 1989: Sulphur isotope variations in the mantle from iron microprobe analyses of micro-sulphide inclusions. Earth and Planetary Science Letters, 92, 144-156.
- Kantor, J., 1979: Izotopové zloženie síry zo sulfidických vzoriek rudného obvodu Banská Tiavnica. GÚD Bratislava, 1-181.
- Rollinson, H., 1988: Using geochemical data, evaluation, presentation, interpretation. Longman Singapore Publ. 1-352.
- Sakai, H., Casadevall, T.J., Moore, J.G., 1982: Chemistry and isotope ratios of sulfur in basalts and volcanic gases at Kilauea volcano, Hawaii. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, 729-738.
- Sheppard, S.M.F., 1981: Stable isotope geochemistry of fluids. In: Rickard D.T. and Wickman, F.E. (Eds.): Chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and pressures. Physics and Chemistry of the Earth, 13/14, 419-445.
- Taylor, H.P., 1974: The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. Economic Geology, 843-883.

VÝSKUM FOSÍLNYCH LIPIDOV V CENTRÁLNOKARPATSKEJ PALEOGÉNNEJ PANVE

Jana Rigová¹, Rastislav Milovský¹, Ján Soták¹, Júlia Kotulová²

¹Ústav vied o Zemi SAV, umbiarska 1, Banská Bystrica

²Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava

ÚVOD

Fosílné lipidy, biologické markery ó biomarkery (Eglinton et al., 1964; Eglinton a Calvin, 1967), sú molekulárne fosílie derivované z organizmov (asto lipidy). Sú to komplexné organické zlúeniny zložené predovšetkým z uhlíka, vodíka ale aj iných prvkov ako dusík alebo kyslík. Vyskytujú sa v sedimentoch, iných horninách a surovej rope. Biomarkery poskytujú informácie o organickej hmote v zdrojovej hornine, podmienkach prostredia počas depozície a diagenézy, termálnej zrelosti, stupni biodegradácie a niektorých aspektoch litológie a veku (Peters et al., 2005). Biomarkery sa využívali v mnohých výskumných oblastiach ako je environmentalistika, ekológia, paleoenvironmentálne rekonštrukcie a klimatické zmeny, v explorácii uhľovodíkov, ale aj planetárnych zúdiach.

Tento výskum je súčasťou dizertačnej práce a príspevok sa sústreďuje najmä na jej metodickú časť. Cieľom celého výskumu je sledovanie izotopového a molekulárneho zloženia fosílnych biomarkerov ako termometre pre stanovenie stupňa a teplotnej alterácie hornín a využitie organickej geochémie na analýzu klimatických zmien na rozhraní eocénu a oligocénu.

METODIKA

Skúmané vzorky pochádzajú z centrálno-karpatského paleogénneho bazéna z vrstiev JT-10 (Pre-ov) a RK-1 (Ruľomberok). Po odobratí vzoriek z vrstiev a naprávkovaní, je dôležitou súčasťou získanie horninového extraktu pomocou Soxhletovej extrakcie. Na extrakciu používame zmes organických rozpúšťadiel dichlórmetánu a metanolu (pomer 8:2). Samotná extrakcia prebieha minimálne 12 hodín. Po získaní totálneho extraktu používame separačnú metódu stĺpcovej chromatografie na oddelenie polárnej, polopolárnej a nepolárnej frakcie. Stĺpcová chromatografia sa využíva len pre koncentrované vzorky, kvôli prípadným stratám. Počas laboratórnych úkonov je veľmi dôležité dbať na istotu použitých chemikálií, laboratórneho skla a pomôcok, a predchádzať tak kontaminácii.

Totálne extrakty alebo ich frakcie sú analyzované pomocou GC-MS na nepolárnej kapilárnej kolóne s nosným plynom He. V chromatogramoch sú následne identifikované molekulárne zlúčky a ich kvantifikáciou získame číselné hodnoty na kalkuláciu proxy indexov, ktoré sa používajú napríklad na výpočet dominancie terigénnej alebo morskej primárnej produkcie, anoxických alebo oxických depozičných podmienok, teploty. Využívame najmä indexy CPI (carbon preference index), ACL (average chain length) a pomer Pr/Ph (pristán/fytán). CPI index poukazuje na zachovanie biosynthetickej signatúry nepárnych početov uhlíkov v reťazci molekuly počas sedimentácie (Scalan a Smith, 1970). Takto zachovaná signatúra je pozorovaná vtedy, ak je hodnota $CPI > 1$. Ak sa hodnota CPI blíži alebo rovná 1, možno predpokladať, že sedimenty boli tepelne viac postihnuté (maturované) a molekuly krakované. Index ACL vypovedá o priemernej dĺžke reťazca a s maturáciou sedimentu sa skracať dĺžka reťazca. Index priemernej dĺžky reťazca (ACL) n-alkánov vypovedá o druhu bioproduktivity, ktorá môže byť napríklad bakteriálna, prevládajúca bioproduktivita vyšších rastlín alebo morského planktónu (Eglinton a Hamilton, 1967; Smith et al., 2007). Najpoužívanejším proxy indexom je pomer pristánu a fytánu (Pr/Ph), ktorý interpretuje redoxné podmienky environmentu počas depozície (Didyk et al., 1978). Hodnoty proxy indexov budú podporené a kontrolované izotopovými meraniami, meraniami odraznosti vitrinitu a organickou petrografiou.

GEOLÓGIA A KLIMATOLÓGIA

Štúdrovaná oblasť ó centrálno-karpatská paleogénna panva (podtatranská skupina) je situovaná v horskom pásme Západných Karpát. Panva je vyplnená sedimentmi flyšovej povahy (Soták et al., 2001) a vznikla transgresiou Peritethydného mora v eocéne. Podtatranská skupina je tvorená štyrmi súvrstviami (Gross et al., 1984) ó borovským, hutianskym, zubereckým a bielopotockým súvrstvom s lokálnymi pucovskými zlepenkami. Sedimentárna výplň je datovaná od bartónu po spodný miocén (Janoško et al., 2003).

Vo vrte RK-1, ktorý je datovaný na rozhraní priabon/ rupel a vrchný rupel, prevládajú slie ovce, bridli naté ílovce, menilitové ílovce a polohy s typickým striedaním pieskocov a ílovcov. V niektorých astiach vrtného jadra pozorujeme pravidelnú jemnú lamináciu. Vrt JT-10 je datovaný na rupel a í spodný chatt. V spodnej asti vrtného jadra JT-10 sa nachádzajú slie ovce s jemnou lamináciou a smerom do nadlofia pribúdajú bridli naté ílovce. Pod a publikovaných paleotepelných údajov zo susedných oblastí (Soták et al., 2001; Hurai et al., 1995) predpokladáme, íle východná as (JT-10) centrálnokarpatskej paleogénnej panvy je viac tepelne postihnutá ako západná (RK-1). Túto predikciu sa snažíme potvrdí na základe biomarkerov a izotopovými meraniami.

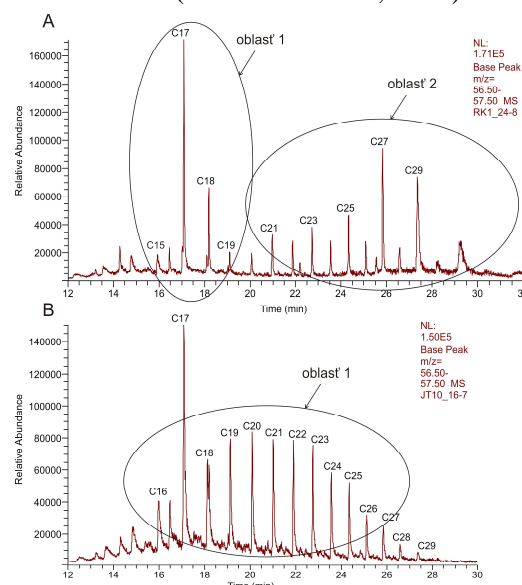
Na analýzu klimatických zmien sa zameriavame na tri hlavné klimatické obdobia v paleogéne: paleocénno-eocénne termálne maximum (PETM), stredno eocénne klimatické optimum (MECO), oligocénne ochladenie. Po as PETM prevládala teplá klíma spôsobená uvo nením skleníkových plynov do atmosféry pravdepodobne po as severoatlantického riftingu alebo v dôsledku vulkanizmu (Pearson a Palmer, 2000). Po teplej-om období nasledovalo ochladenie spôsobené postupnou sekvestráciou uhlíka z atmosféry do sedimentov. Ochladzovanie sa zastavilo po as MECO, kedy v dôsledku himalájskej orogenézy alebo roz-írovaním oceánskej kôry medzi Austráliou a Antarktídou do-ílo k opätovnej emanácii plynov do atmosféry (Bohaty a Zachos, 2003). S týmto obdobím sa spája aj Azollský event, ktorý spôsobil mohutnú sekvestráciu a následné ve ké ochladenie na konci eocénu a í po oligocén (Speelman et al., 2009).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Spracovaných bolo 12 vzoriek z vrtu JT-10 a 34 vzoriek z vrtu RK-1. Po laboratórnych úkonoch a analýze na GC-MS boli chromatogramy kvantifikované v software Xcalibur a prepo ítané indexy Pr/Ph, CPI a ACL. Indexy vzoriek spolu s íbkou odberu napokon boli vynesené do grafov.

Na chromatograme (obr. 1A) vzorky vrtu RK-1 (24,8 m) pozorujeme dve hlavné oblasti - prvá reprezentuje riasovú morskú produkciu a druhá oblas terigénnu produkciu. V tomto prípade sú zachované alkány s nepárnym uhlíkovým íslom. Toto tvrdenie podporuje aj index CPI (obr. 2A), ktorý sa pohybuje od 0,96 do 4,36, mediánom CPI hodnôt je v-ak 2,46. Pokia sediment nie je ve mi tepelne premenený, táto preferencia sa zachováva. Pomer Pr/Ph (obr. 2A) varíruje od 0,82 do 4,35, pri om mediánom je 1,86. Tieto hodnoty

Pr/Ph môžu zodpoveda oxickým podmienkam prostredia po as depozície. Hodnoty ACL indexu vo vrte RK-1 (obr. 2A) sú v rozmedzí od 25,00 do 28,76 a strednou hodnotou je 27,28. Takéto hodnoty ACL indexu boli pozorované u moderných druhoch stromov (Diefendorf et al., 2011).



Obr. 1 Reprezentatívne chromatogramy ó A: vzorka 24,8 m z vrtu RK-1; B: vzorka 16,7 m z vrtu JT-10

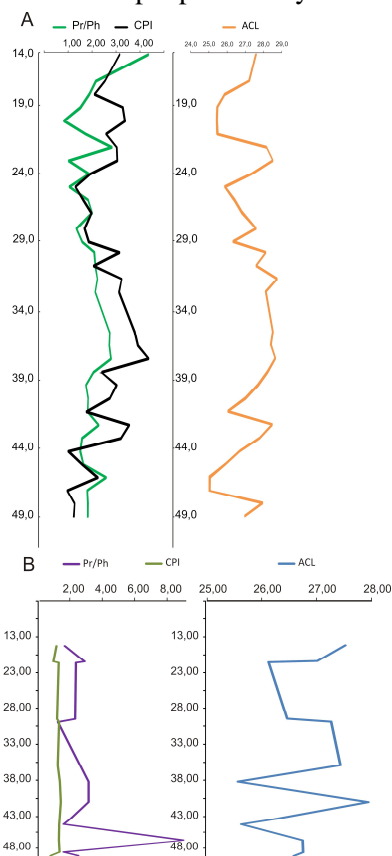
Na obr. 1B (vrt JT-10, 16,7 m) pozorujeme len jednu oblas v chromatograme ó oblas s n-alkánmi, ktorá je výrazne posunutá smerom k ah-ím alkánom v dôsledku tepelného postihu, kedy dochádza k -íepeniu (krakovaniu) dlhých, zlofitej-ích uh ovodíkových re azcov. V dôsledku -íepenia dlhých re azcov sa nezachováva nepárna preferencia. O tom sved ía aj hodnoty CPI indexu (obr. 2B), ktoré sú v rozmedzí od 0,66 do 1,29. Mediánom hodnôt je 1,17, ktorý odráíla silnej-í tepelný postih sedimentov a krakovanie molekúl. Hodnoty CPI ~ 1 môžu nazna ova v-í prísun organickej hmoty z morského prostredia (Kennicutt et al., 1987). Túto možnos nepotvrzuje ani posunutá oblas v chromatograme (obr. 1B), ani hodnoty ACL indexu (obr. 2B), ktoré sa pohybujú od 25,46 do 27,84 a môžu zodpoveda moderným drevnatým rastlinám (Diefendorf et al., 2011). Pomer Pr/Ph reprezentuje oxické depozi né podmienky prostredia podobne ako v RK-1 (obr.2). Rozsah hodnôt pomeru sa pohybuje od 1,1 do 3. Jedna vzorka vykazuje odchýlenú hodnotu - 8,84 (obr. 2B), ktorá mohla by spôsobená chybou po as laboratórnych úkonov alebo reprezentuje transportovaný sediment z íneho depozi ného prostredia.

ZÁVER

Z doteraj-íeho výskumu fosílnych lipidov v centrálnokarpatskej paleogénnej panve môíleme kon-tátova , íle oblas , v ktorej sa nachádza vrt JT-

10 je zna ne tepelne postihnutá, o sa prejavuje v chromatograme a hodnotách CPI indexu. Pod a indexov ACL a Pr/Ph vrty JT-10 a RK-1 disponujú podobným pôvodom organickej hmoty, zvä –a vy –ími suchozemskými rastlinami, a podobným depozi ným reflimom s oxickými podmienkami.

Ke fle výskum je sú as ou dizerta nej práce, bude roz –írený o hustej –iu sie sledovanej oblasti, budú sa sledova izotopové záznamy vrto, pribudnú al –ie indexy a mikroskopické merania, ktoré budú podporova výskum.



Obr. 2 Grafy indexov Pr/Ph, CPI, ACL s h bkou, A: vrty RK-1; B: vrty JT-10

Po akovanie: Výskum je podporený projektmi APVV-14-0118 *Oblasťné stratotypy pre genetické, vekové a paleoenvironmentálne charakteristiky sedimentárnych paniev Západných Karpát a VEGA 2/0034/16 Korela né eventy globálnej stratigrafie a paleoprostredia v kriedových a paleogénnych súvrstviach Západných Karpát: biotické, sedimentárne a geochemické indikátory.*

POUÍTÁ LITERATÚRA

- Bohaty, S.M., Zachos, J.C., 2003:** Significant Southern Ocean warming event in the late middle Eocene. *Geology*, 31, 1017-1020.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978:** Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216-22.
- Diefendorf, A.F., Mueller, K.E., Wing, S.L., Koch, P.L., Freeman, K.H., 2010:** Global patterns in leaf ^{13}C discrimination and implications for studies of past and future climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 107, 5738-5743.
- Eglinton, G., Scott, P.M., Besky, T., Burlingame, A.L., Calvin, M., 1964:** Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment. *Science*, 145, 263-3.
- Eglinton, G., Calvin, M., 1967:** Chemical fossils. *Scientific American*, 216, 32-43.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967:** Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156, 1322-35.
- Gross, P., Köhler, E., Samuel, O., 1984:** A new lithostratigraphical division of the Inner-Carpathian Paleogene. *Geologické Práce, Správa*, 81:103-117.
- Hurai, V., Siranova, V., Marko, F., Sotak, J., 1995:** Hydrocarbons in fluid inclusion from quartz-calcite veins hosted in Paleogene flysch sediments. *Mineralia Slovaca*, 27 (6), 383-396.
- Jano ko, J., Ele ko, M., Karoli, S., Kone ný, V., Ková , M., Nagy, A., Vass, D., Jacko, S. Jr., Kali iak, M., 2003:** Sedimentary evolution of Western Carpathian Tertiary basins. In: Jano ko, J. & Ele ko, M., (eds), *Tectono-sedimentary evolution of Western Carpathian Tertiary basins*. *Mineralia Slovaca*, 35: 181-254.
- Kennicutt, M.C., Barker, C., Brooks, J.M., DeFreitas, D.A., Zhu, G.H., 1987:** Selected organic matter source indicators in the Orinoco, Nile and Changjiang deltas. *Organic Geochemistry*, 11, 41-51.
- Pearson, P.N., Palmer, M.R., 2000:** Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years. *Nature*, 406, 695-699.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005:** The biomarker guide. Volume I, Cambridge University, 1-471.
- Scalan, R.S., Smith, J.E., 1970:** An improved measure of the odd-to-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 611-620.
- Soták, J., Pereszlényi, M., Marschalko, R., Mili ka, J., Starek, D., 2001:** Sedimentology and hydrocarbon habitat of the submarine-fan deposits of the Central Carpathian Paleogene Basin (NE Slovakia). *Marine and Petroleum Geology*, 18: 87-114.
- Smith, F.A., Wing, S.L., Freeman, K.H., 2007:** Magnitude of the carbon isotope excursion at the Paleocene-Eocene thermal maximum: The role of plant community change. *Earth and Planetary Science Letters*, 262, 50-64.
- Speelman, E.N., Van Kempen, M.M.L., Barke, J., Brinkhuis, H., Reichart, G.J., Smolders, A.J.P., Roelofs, J.G.M., Sangiorgi, F., De Leeuw, J.W., Lotter, A.F., Sinninghe Damsté, J.S., 2009:** The Eocene Arctic *Azolla* bloom: environmental condition, productivity and carbon drawdown. *Geobiology*, 7, 155-170.

TESTOVANIE KONTROLOVANEJ KRYTALIZÁCIE AKO SANA NEJ METÓDY PRE BANSKÉ VODY KONTAMINOVANÉ Sb A As

Peter Sekula¹, Bronislava Lalinská-Voleková², Peter Tótník¹
ubomír Jurkovi¹, Katarína Pe ková¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Ilkovi ova 6, Bratislava,

²Slovenské Národné Múzeum, Prírodovedné Múzeum, Vajanského nábrežie 2, Bratislava,
sekulapeter@gmail.com, bronislavalalinska@gmail.com

ÚVOD

Problematika kontaminácie území v okolí Sb-lofísk, spôsob migrácie tohto toxického prvku, väzba na Fe-oxyhydroxidy, i iné v prírode sa vyskytujúce sorbenty je v porovnaní s arzénom, u nás ako aj vo svete, málo preskúmanou oblasťou. Odstra ovanie arzénu z vody na pitné ú ely použitím rôznych sorbentov na báze fieleza ako napr. goethit, ferryhydrit, hydroxid fielezitý vo forme granúl, rôzne fielezné oxidy, oxyhydroxidy, syntetické a fielezno-hlinité hydroxidy je predmetom mnohých štúdií (Giles et al., 2011; Aredes et al., 2012). Minerálne fázy v-ak môžu absorbovať alebo adsorbovať z kontaminovanej vody aj antimón, fielezné a hlinité oxidy viažu Sb(III) pomocou formácie vnútrošférových komplexov (Xi et al., 2013; Shan et al., 2014; Guo et al., 2014).

Problém kontaminácie vôd antimónom na Slovensku sa viaže na opustené Sb-lofiská, ktoré boli v minulosti intenzívne ťudované (napr. Hiller et al., 2012, fieni-ová et al., 2015). Na lokalite Popro prebiehal aj výskum možných sana ných opatrení zameraných na odstra ovanie Sb a As z banskej vody pomocou odpadového fieleza a sedimenta nej nádrže (Klimko et al., 2014; Sekula et al., 2014). Banské vody vytekajúce vo ne do prostredia sú hlavným zdrojom kontaminácie flivotného prostredia na lokalite Popro (Jurkovi et al., 2015). Práve kvôli tejto skuto nosti je ve mi dôležitá pozna , do akej miery sa potenciálne toxické prvky ako antimón a arzén dokážu pevne viaza v stabilných sekundárnych Sb minerálnych fázach. Laboratórne experimentálne práce boli zamerané na využitie kontrolovanej kry-talizácie sekundárnych minerálnych fáz (napr. tripuhytu) pre potreby dekontaminácie banských vôd.

Tripuyit (FeSbO_4) s variabilným zastúpením Sb (15,94 ~ 50,83 hm.%) a Fe (4,13 ~ 41,52 hm.%) je jedným z najfrekvencovanejších sekundárnych minerálov viažucich Sb v pevných substrátoch na opustených Sb lofiskách. Výsledky detailného výskumu sekundárnych minerálnych

fáz, ktoré kry-talizujú v prostredí banských odpadov poukázali na dôležitú úlohu tripuhytu v procese migrácie Sb v flivotnom prostredí. Experimentálne laboratórne práce potvrdili schopnosť tohto minerálu kry-talizovať z roztoku s variabilným pomerom Fe:Sb a pri rôznych hodnotách pH (Lalinská-Voleková et al., 2015).

METODIKA PRÁCE

Vzorky vody pre ú ely experimentu boli odobraté priamo z ústia ťölne Agnes. V prvom experimente sme v roztoku ú elovo zvy-ovali podiel Fe (pridaním naváflok síranu fieleznato-amónneho $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), pričom hodnota pH roztoku bola upravená titrovaním s NaOH na hodnotu bežnú v ťudovanom prostredí. Následne boli vzorky premie-avané a zahrievané na 80°C po dobu 2,5 hod. V druhom experimente sme do prírodne kontaminovanej vody pridávali rovnakú naváfku neupravovaného prá-kového Fe, vzorky (250 ml plastové nádoby) boli následne ponechané v su-í ke pri kon-tantnej teplote 40°C po dobu 1h (vzorka SB1), 24h (vzorka SB2), 48h (vzorka SB3), resp. 7 dní (vzorka SB4). V oboch prípadoch sme bezprostredne po experimente oddelili pevnú a kvapalnú fázu centrifugáciou. Pevná fáza bola následne su-ená pri stabilnej teplote 40°C, kvapalná fáza bola filtrovaná pod 0,45 μm . Obsahy vybraných prvkov v experimentálnych roztokoch boli stanovené v laboratóriách EL spol. s r.o., Spi-ská Nová Ves, použitím analytických metód AAS a AES-ICP. Minerálne fázy ó produkty experimentálneho výskumu, ktoré sú zodpovedné za sorpciu potenciálne toxických prvkov, boli následne identifikované metódou prá-kovej RTG. difrak nej analýzy ($\text{CuK} = 1,54178 \text{ \AA}$) na prístroji Bruker D8 Advance (Queen's University (Kingston, Onario); Geologický ústav SAV, Bratislava). RTG difrak né záznamy boli následne vyhodnocované a spres ované Rietveldovou metódou v programe X'Pert HighScore Plus.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

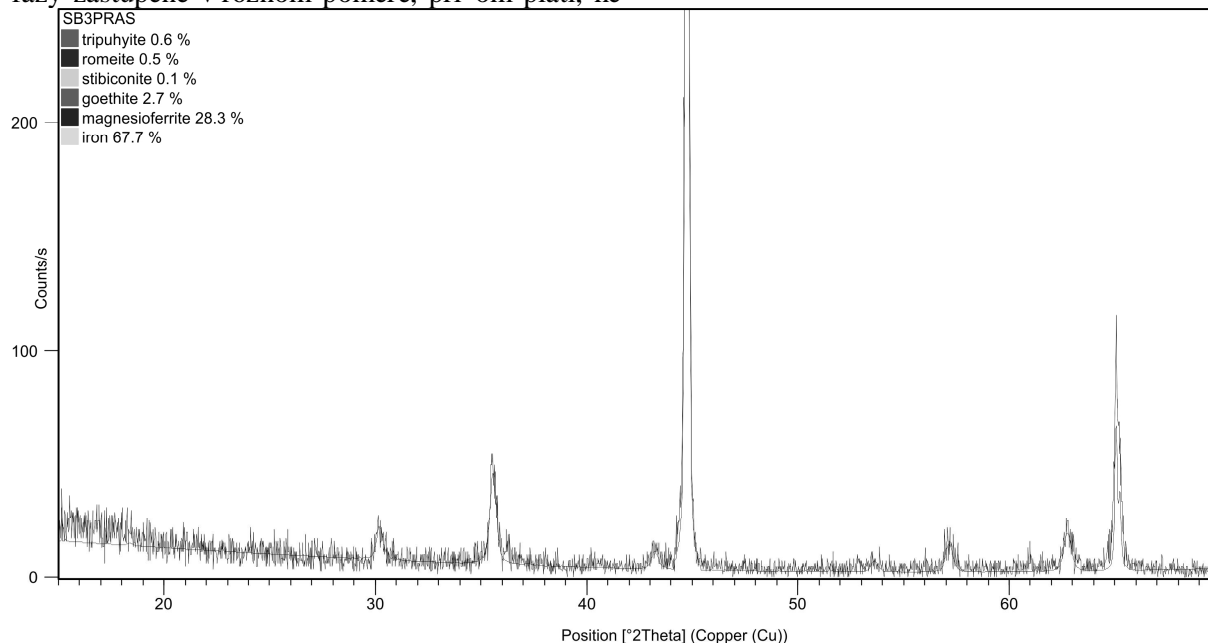
V prvej fáze experimentov sme sledovali vplyv rôzneho podielu Fe v roztoku na rýchlosť sorpcie Sb a As pri teplote 80°C, ako aj vplyv obsahu Fe na výsledné minerálne fázy - produkty experimentálnych prác. Ufl pri najnižšej koncentrácii Fe prišlo ku dosta ujúcej sorpcii As i Sb, pri om ú innos dosiahla 99,8% v prípade Sb a 99,7% v prípade As (tab. 1). Nárast koncentrácie Fe a síranov v roztoku, súvisí s pridaním vyšieho množstva $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Z výsledkov vyplýva, že plne posta ujúca pre ú ely sorpcie je prvotná koncentrácia Fe, prípadne i nižšia.

	Sb [$\mu\text{g/l}$]	As [$\mu\text{g/l}$]
S 0	420	850
S1	1	3
S 1,5	1	1
S 2	1	2

Tab. 1 Koncentrácie sledovaných prvkov v roztoku v jednotlivých bodoch experimentu.

Na základe RTG. prá-kovej difraknej analýzy produktov experimentálnych prác sme identifikovali zmes sekundárnych oxidov: lepidokrokít, maghemit, goethit, tripuhyit a romeit. Hojne prítomný je vo vzorkách mohrit, ktorého krytalizácia súvisí s presýtením roztoku síranom fелеznato amónnym.

V jednotlivých vzorkách sú tieto sekundárne fázy zastúpené v rôznom pomere, pri om platí, že



Obr. 1 RTG difrakčný záznam vzorky SB3 spresnený Rietveldovou metódou.

najhojnejším z minerálov, ktoré majú potenciál viaza sledované potenciálne toxické prvky je maghemit, nasleduje goethit, lepidokrokít, v menšej miere sú prítomné nanokrytalizované fázy ako romeit a tripuhyit.

V druhej fáze experimentu sme sa zamerali na štúdium rýchlosti sorpcie potenciálne toxických prvkov na neupravené prá-kové Fe, a súvisiacu rýchlosť oxidácie Fe (a zároveň tvorby sekundárnych oxidov) pri pracovnej teplote 40°C. Ufl po prvej hodine experimentu dochádzalo ku sorpcii sledovaných prvkov (tab. 2). Po 24h bola dosiahnutá potrebná ú innos pre oba sledované rizikové prvky (As, Sb). V prípade Zn sme dosiahli v tomto bode experimentu ú innos 96%, pri om v ďalších bodoch experimentu sa táto ú innos ufl výrazne nezvýšila, zrejme pre obsadenú sorpčnú kapacitu inými iónmi. Celkovo môžeme konštatovať, že oxidácia prá-kového Fe prebieha dostatočne (pre remediálne ú ely) rýchlo i bez potreby upravovania kyselinou a na oxidáciu plne posta uje kyslík prítomný vo vodnom roztoku. Hlavným minerálom v zmesi oxidov na povrchu Fe astíc je magnezioferit, nasleduje goethit; tripuhyit a romeit sú prítomné v menšej miere (obr. 1, SB3 - po 48 h). Ide o pomerne stabilné minerálne fázy a preto sorpcia prvkov na tieto minerály by mala predstavovať stabilné riešenie.

	As	Sb	Zn	Fe	S ako SO ₄	pH	vodivos
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[mg/l]	[mg/l]		[µS/cm]
Blank - Agnes	90	74	697	12,80	205,64	6,29	448
SB 1 ó 1h	32	63	187	6,86	195,93	6,60	436
SB 2 ó 24h	3	5	29	0,59	200,70	6,85	452
SB 3 ó 48h	2	3	20	0,12	201,60	7,15	420
SB 4 ó 7 dní	4	1	31	0,13	200,12	7,06	405

Tab. 2 Koncentrácie sledovaných prvkov v roztoku v jednotlivých bodoch experimentu.

ZÁVER

Výsledky výskumu potvrdzujú vysokú mieru sorpcie rizikových prvkov (Sb, As, Zn) z banskej vody na novovzniknuté sekundárne minerálne fázy ako maghemit, goethit, lepidocrocit, romeit a tripuhyit. Kontaminujúce prvky sú pevne viazané na precipitujúce fázy, čo obmedzuje ich migráciu v rozpustnej forme vo vodách. V prvej fáze experimentu bolo potvrdené efektívne odstránenie kontaminantov uhlí pri najnižšom pridanom množstve železa (1 g), napriek tomu je potrebné pokračovať s experimentmi a snažiť sa optimalizovať proces krytalizácie. Podmienky druhého experimentu (40°C) nie sú natoľko zložitité, aby sa nedali pripraviť aj in-situ na lokalite. Tieto remediálne metódy majú neporovnateľne nižšie náklady ako bežne používané metódy (koagulácia, flokulácia, ionová výmena, membránové separačné procesy, elektrochemické metódy, fyto-remediácie, bioremediácie, atď.) pri zachovanej veľmi vysokej účinnosti. Hlavný prínos tejto práce je v tom, že sa zaoberá odstránením antimónu a arzenu súasne, pričom medzi týmito prvkami dochádza k významnej kompetícii pri sorpcii na novovzniknuté minerálne fázy.

Poakovanie: Táto práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy . APVV-0344-11, projektu VEGA 1/0321/14 a Grantom UK/411/2016.

POUÍTÁ LITERATÚRA

- Aredes, S., Klein, B., Pawlik, M., 2012: The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*, 29-30, 208-213.
- Giles, D.E., Mohapatra, M., Issa, T.B., Anand, S., Singh, P., 2011: Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of Environmental Management*, 92 (12), 3011-3022.
- Guo, X.J., Wu, Z.J., He, M.C., Meng, X.G., Jin, X., Qiu, N., Zhang, J., 2014: Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: adsorption behavior and surface structure. *Journal of Hazardous Materials*, 276, 339-345.
- Hiller E., Lalinská B., Chovan M., Jurkovi , Klimko T., Jankulár M., Hovori , R., Ťóttník P., F aková R., fi eni-ová Z., 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, pp 5986614.
- Jurkovi , , Ťóttník, P., Sekula, P.ml., Pe ková, K., Ba ík, M., Sekula, P.st., Auxt, A., 2015: Prieskum environmentálnej zá afe Popro -Petrová dolina a pasívne sana né opatrenia pre banské vody. *Podzemná voda*, Ro . 21, . 1 (2015), 47-57
- Klimko, T., Heviánková, S., Ťóttník, P., Jurkovi , , Lacková, E., Vozár, J., 2014: Experimentálne odstránenie antimónu z banských vôd (opustené lofisko Popro , východné Slovensko), *Acta Geologica Slovaca*, 6(2), 203-213.
- Lalinská-Voleková, B., Ťóttník P., Jurkovi , , Sekula P., Rusinová P., Radková A., 2015: Ťúdi um syntetického a prírodného tripuhyitu vo vz ahu ku mobilite antimónu. In: *Geochemické aspekty Ťúdia zóny hypergenézy*, Vedecký zborník, UK Bratislava, 59-61.
- Sekula, P., Ťóttník, P., Jurkovi , , Br eková, J., Klimko, T., Vozár, J., Ka ír, M., 2014: Experimentálne testovanie možných sana ných postupov pre EZ Popro . In: *Inovativní sana ní technológie ve výskumu a praxi VII.*, Vodní zdroje Ekomonitor, Chrudim, 93-96.
- Shan, C., Ma, Z.Y., Tong, M.P., 2014: Efficient removal of trace antimony(III) through adsorption by hematite modified magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 268, 229-236.
- fi eni-ová, Z., F aková, R., Kr má , D., Ondrejková, I., Bajto-, P., 2015: Kontaminácia vôd v oblastiach opustených antimónových lofísk Slovenska. *Slovenská asociácia hydrogeológov*, Bratislava, 1-173.
- Xi, J.H., He, M.C., Wang, K.P., Zhang, G.Z. 2013: Adsorption of antimony(III) on goethite in the presence of competitive anions. *Journal of Geochemical Exploration*, 132, 201-208.

TRANSPORT NANO ASTÍC OXIDU TITANI ITÉHO DO JA ME A SIATEHO (*HORDEUM VULGARE L.*) A ICH VPLYV NA JA ME

Martin Těbesta¹, Lucia Ko enková¹, Martin Urik¹
Marek Kolen ík², Gabriela Krato-ová³, Marek Bujdo-¹, Ivo Vávra⁴

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovi ova 6, Bratislava
Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, sebestam@fns.uniba.sk

²Slovenská po nohospodárska univerzita v Nitre, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov
Katedra pedológie a geológie, Trieda A. Hlinku 2, Nitra

³Centrum nanotechnológií, Vysoká Ľola Bá ská - Technická Univerzita Ostrava, 17. Listopadu, Ostrava - Poruba

⁴Elektrotechnický ústav, SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava

ÚVOD

Nanotechnológie sú oraz viac poufívané v mnohých odvetviach priemyslu, ale aj v rôznych komer ných aplikáciách. V mnohých z týchto technológií sa poufívajú nano astice. Jednými z najpoufívanej-ích nano astíc sú nano astice TiO₂ (TiO₂ NP). Pridávajú sa do farieb, náterov, papierov, atramentu, farmaceutík, potravín, kozmetiky a do iných produktov (Laure et al., 2014). Na konci fivotných cyklov produktov obsahujúcich TiO₂ NP sa môflu uvo nené TiO₂ NP dostáva do istiarenského kalu v istiar ach odpadových vód a odtia môflu by aplikované spolu s kalom na polia. Preto je dôlefité vedie , i TiO₂ NP dokáflu by transportované do rastlín a v akých mnofstvách majú na rastliny negatívne úinky. Produkcia obilnín má na Slovensku dlhú tradíciu a ja me siaty (*Hordeum vulgare L.*) je asto pestovanou obilninou. Jeho produkcia vo svete bola pre rok zberu 2014/2015 141,2 Mt (Statista, 2016).

Cie om tejto práce je preto zisti , i môflu by TiO₂ NP transportované do nadzemných astí ja me a siateho a aký vplyv majú TiO₂ NP na rastové faktory ja me a.

METODIKA

Na vytvorenie TiO₂ NP bola poufítá termálna hydrolyza s poufítím TiOSO₄ (Sigma-Aldrich), roztoku amoniaku analytickej triedy (SLAVUS Ltd., Bratislava, SR) a destilovanej vody. Naváfka 10 g TiOSO₄ bola rozpustená v 150ml destilovanej vody pri izbovej teplote. Roztok bol následne zohriaty na 80°C a udrfiavaný pri tejto teplote po as jednej hodiny za kon-tantného mie-ania. Po kvapkách bol pridávaný koncentrovaný amoniak, kým sa neupravila hodnota pH na hodnotu 7,0. Vyzráflal sa precipitát, ktorý bol 3x premytý destilovanou vodou a su-ény 24 hodín pri teplote 60°C. Získaný prá-ok bol

kalcinovaný za prístupu vzduchu pri 300°C po dobu 3 hodín (Ngamta et al., 2013).

Charakterizácia TiO₂ NP bola vykonaná pomocou prá-kovej röntgenovej difrakcie (XRD), skenovacej a transmisnej elektrónovej mikroskopie (SEM a TEM). Kry-tálová symetria a -truktúrne parametre boli zistené metódou XRD pri poufítí difraktometra PW1710 (Philips, Holandsko) pri týchto podmienkach: Bragg-Brentano geometrii (-2), Cu anti-katóde (a1 = 1,5406 Å), akcelera nom napätí 40 kV a prúde lú a 40 mA. Pre pozorovanie TiO₂ NP v ich agregovanej forme bol poufítý SEM QAUNTA 450 FEG (FEI Company, USA) pri akcelera nom napätí 15 kV. TEM bola vyhotovená na prístroji JEOL 1200 EX (JEOL Ltd., Tokyo, Japonsko) operujúcom pri 120 kV. TiO₂ nanoprá-ok bol rozsuspendovaný v destilovanej vode a nanesený na uhlíkový film.

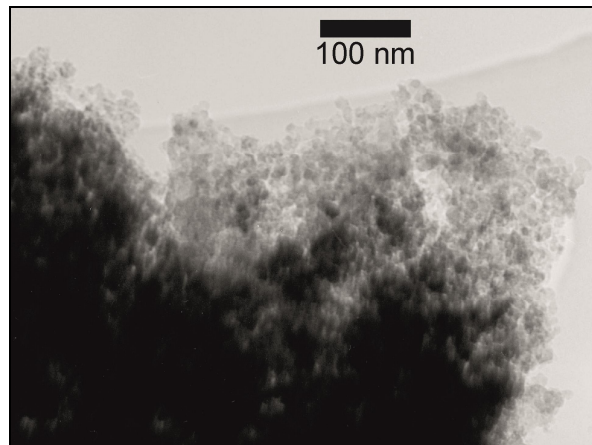
Pre kultiváciu ja me a bolo poufítých 400 ml 1/2 Hoaglandového rastového média (Hoagland a Arnom, 1950). Potom sa do kultiva ného média pridala 350 mg agaru (Agar Agar Type I, HiMedia) na mierne zvý-enie viskozity. Médium sa zohrialo na bod varu a nechalo sa vychladnú . Do média boli následne pridané TiO₂ NP v koncentráciách 100, 150, 200, 400, 600, 1000 mg/l. Suspenzia bola daná do ultrazvukového kúpe a po dobu 30 minút. Kontrolný experiment neobsahoval nano astice. Semená ja me a siateho (*Hordeum vulgare L.*, var. Signora) boli zaobstarané od spoločnosti Sempol, Bratislava. Pred experimentom boli sterilizované v 10% roztoku chlórnanu sodného a nechali sa klí i tri dni v Petriho miskách obalených v plastovej fólii. Po troch d och sa sedem klí kov (pre každú koncentráciu) umiestnilo do polystyrénového drfiaku a vložilo do nádoby so 400 ml vy-íe uvedeného média, tak aby boli v om ponorené korene. Médium bolo okysli ované laboratórnou peristaltickou pumpou (PLP-330, Behr Labor-Technik, Nemecko) pri prietoku vzduchu 100 ml/min. Rastliny boli pestované v tomto hydroponickom systéme po

dobu 7 dní. Denný cyklus bol nastavený na 16 hod svetlo / 8 hod tma pri 25°C. Po kultivácii bola odmeraná d flka nadzemnej asti, d flka najdlh-íeho kore a a váha kore a a nadzemnej asti erstvej rastliny a su-íny. Chlorofyl v listoch bol extrahovaný N,N-dimetylformamidom (Centralchem, Slovensko). Absorbancia bola zmeraná pri 649 a 665 nm pomocou spektrofotometra (Thermo Scientific Evolution 60S). Celkový obsah chlorofylu a obsahy chlorofylu *a* a *b* boli vypo ítané pomocou extink ných koeficientov a rovníc pod a Ritchieho (2006). Obsah Ti bol v nadzemnej asti ja me a zistený pomocou ICP-MS (Perkin Elmer Sciex Elan 6000). Izotop ⁵⁰Ti bol pouflitý na zber dát a ¹⁰³Rh bol pouflitý ako interný štandard.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Charakterizácia TiO₂ NP

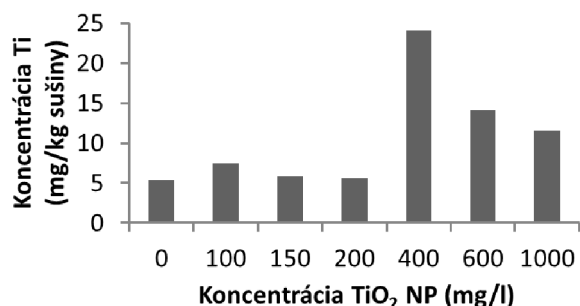
Meraním pomocou XRD bolo zistené, flie TiO₂ NP sú nanokry-tálmi minerálu anatasu (termodynamicky stabilnej modifikácie TiO₂). Pod a analýz SEM a TEM vytvárajú nano astice agregáty rôznej ve kosti. Primárne astice majú ve kos približne 6-14 nm (obr. 1). Ve kos primárnych nano astíc je dostato ne malá, aby mohli by transportované do kore ov a prípadne aj nadzemných astí rastlín (Larue et al., 2012).



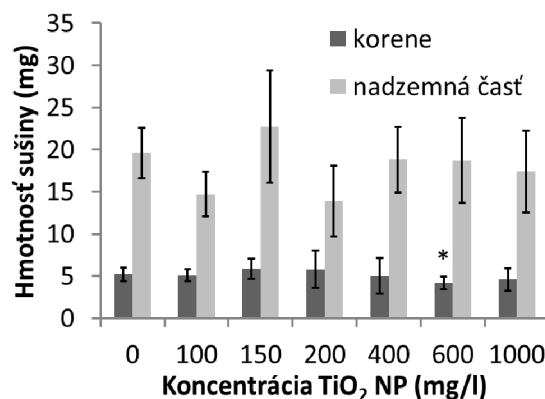
Obr. 1 Obrazový záznam z TEM ukazujúci agregáty 6-14 nm ve kých TiO₂ NP

Krátkodobá hydroponická kultivácia

Po sedemd ovej kultivácií ja me a v 1/2 Hoaglandovom rastovom médiu boli rastliny odobrané, zmerané, premyté a zväflené a bola spravená analýza na obsahy chlorofylu *a* a *b* v listoch a na obsah titánu v nadzemnej asti. Zo zaznamenaných výsledkov o raste nadzemných astí nie mo flné pozorova fliadny trend, ktorý by preukázal vplyv TiO₂ NP na ich rast (obr. 3, 4). To je z dôvodu obmedzeného transportu TiO₂ NP do nadzemných astí ja me a (obr. 2).

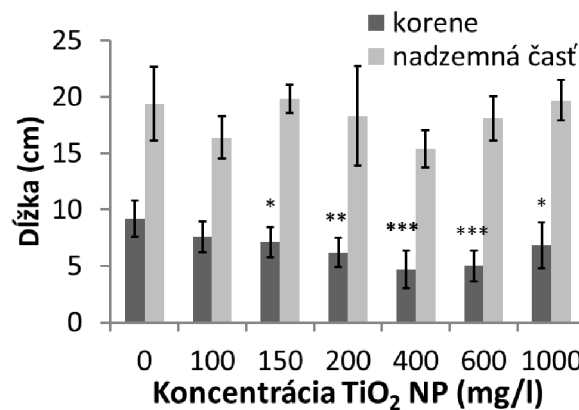


Obr. 2 Koncentrácia titánu (mg/kg su-íny) v nadzemných astiach ja me a (Hordeum vulgare L.) pri rôznych koncentráciách TiO₂ NP v rastovom médiu meraná pomocou ICP-MS.



Obr. 3 Priemerná hmotnosť vysu-ených nadzemných astí a kore ov rastlín ja me a siateho (Hordeum vulgare L.) pri rôznych koncentráciách TiO₂ NP v rastovom médiu.

(* -tatisticky významný rozdiel od kontroly na hladine = 0,05).

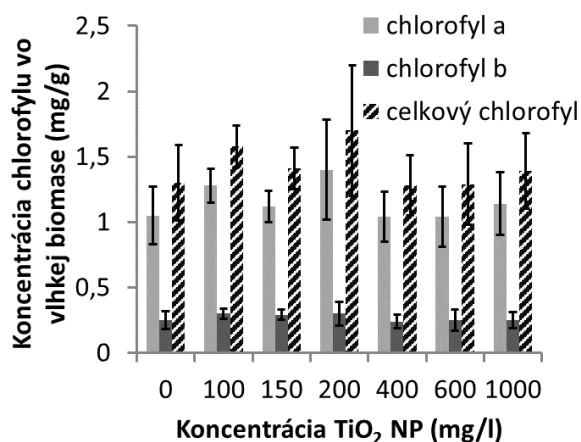


Obr. 4 Priemerná d flka nadzemných astí a kore ov rastlín ja me a siateho (Hordeum vulgare L.) pri rôznych koncentráciách TiO₂ NP v rastovom médiu.

(* -tatisticky významný rozdiel od kontroly na úrovni = 0,05; ** -tatisticky významný rozdiel od kontroly na úrovni = 0,01; *** -tatisticky významný rozdiel od kontroly na hladine = 0,001).

Priemerná d flka kore ov bola ovplyvnená zvy-ujúcimi sa koncentraciami TiO₂ NP v rastovom médiu. Pri koncentracii 400 mg/l dosiahli korene ja me a len polovi nú d flku oproti kontrole (obr.4). al-íe zvy-ovanie koncentrácie ufl nezvý-ilo negatívny efekt TiO₂ NP na d flku

kore a. Zvy–ovanie koncentrácií neovplyvnilo hmotnos nadzemných astí a kore ov ja me a (obr. 3). Taktiefl ani pri koncentracii chlorofylu *a a b* a celkového chlorofylu sa nezistil vplyv rôznych koncentrácií TiO₂ NP v rastovom médiu (obr. 5).



Obr. 5 Priemerná koncentrácia chlorofylu *a a b*, a celkového chlorofylu v listoch ja me a siateho (*Hordeum vulgare L.*) pri rôznych koncentráciách TiO₂ NP v rastovom médiu.

Transport TiO₂ NP do ja me a je obmedzený, na korene sa vä –ina TiO₂ NP pravdepodobne adsorbuje a nedostáva sa hlb–ie do pletiva. To vidie aj na obmedzenom transporte Ti do nadzemných astí rastlín zistenom meraním ICP-MS. podobným výsledkom sa dopracovali aj Larue et al. (2012).

TiO₂ NP mali na rast ja me a obmedzený a lokálny vplyv. Boli ovplyvnené korene, ktoré boli v priamom kontakte s rastovým médiom obohateným o nano astice. V podobnej –túdii Andersena et al. (2016) boli dva druhy rastlín z e ade *Poaceae* vystavené podobným koncentráciám (250 afl 1000 mg/l). Korene ovsa siateho (*Avena sativa L.*) boli vplyvom TiO₂ NP skrátene, no u mätonoha trváceho (*Lolium perenne L.*) sa efekt zvy–ovania koncentrácie nano astíc neprejavil. Lokálne môflu na rast kore ov nano astice vplýva produkciou reaktívnych kyslíkových –pecií, ktoré potom ovplyv ujú ich rast (Larue et al., 2012.)

ZÁVER

Transport TiO₂ NP do ja me a bol obmedzený. Do nadzemných astí sa dostával pri koncentráciách vy–ích ako 400 mg/l. Vplyv na rastové faktory ja me a bol taktiefl obmedzený a efekt TiO₂ NP bol pozorovaný len na kore och, ktoré boli v priamom kontakte s nano asticami.

Po akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 1/0203/14, SGS projektom SP2016/72 a grantom UK/139/2016.

POUŤITÁ LITERATÚRA

- Andersen, C.P., King, G., Plocher, M., Storm, M., Pokhrel, L.R., Johnson, M.G., Rygielwicz P.T., 2016: Germination and early plant development of ten plant species exposed to TiO₂ and CeO₂ nanoparticles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35, 2223-2229.
- Hoagland, D.R., Arnon, D.I., 1950: Circular. California Agricultural Experiment Station, 347, 1-32.
- Larue, C., Laurette, J., Herlin-Boime, N., Khodja, H., Fayard, B., Flank, A.M., Brisset, F., Carriere, M., 2012: Accumulation, translocation and impact of TiO₂ nanoparticles in wheat (*Triticum aestivum* spp.): influence of diameter and crystal phase. *Science of the Total Environment*, 431, 197-208.
- Larue, C., Castillo-Michel, H., Sobanska, S., Trcera, N., Sorieul, S., Cécillon, L., Ouerdane, L., Legros, S., Sarre, G., 2014: Fate of pristine TiO₂ nanoparticles and aged paint-containing TiO₂ nanoparticles in lettuce crop after foliar exposure. *Journal of Hazardous Materials*, 273, 17-26.
- Ngamta, S., Boonprakob, N., Wetchakun, N., Ounnunkad, K., Phanichphant, S., Inceesungvorn, B., 2013: A facile synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ from TiOSO₄ aqueous solution. *Materials Letters*, 105, 76-79.
- Ritchie, R.J., 2006: Consistent sets of spectrophotometric chlorophyll equations for acetone, methanol and ethanol solvents. *Photosynthesis Research*, 89, 27-41.
- Statista, 2016: World barley production from 2008/2009 to 2015/2016 (in million metric tons) [online]. New York, NY, USA: Statista, Inc. [cit. 12.10.2016]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/271973/world-barley-production-since-2008/>

STOPOVÉ PRVKY V PÔDACH ONDAVSKEJ VRCHOVINY

Peter Šefčík¹, Silvester Pramuka²

¹Ústny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava, peter.sefcik@geology.sk

²Ústny geologický ústav Dionýza Štúra, regionálne centrum Spišská Nová Ves
Marku-ovská cesta 1, Spišská Nová Ves, silvester.pramuka@geology.sk

ÚVOD

V rámci pokračovania vedecko-technického projektu š Výskum geologických faktorov flivotného prostredia ð boli skúmané abiotické zloflky regiónu Ondavská vrchovina. Sú as ou tohto výskumu je i pôdno-geochemická mapa regiónu, ktorá zobrazuje priestorové roz-írenie pôdnych jednotiek, environmentálne kategórie pH/H₂O pôd, výskyt limitných a nadlimitných obsahov rizikových prvkov. Metodika pôdno-geochemického výskumu regiónu, spracovania terénnych a laboratórnych výsledkov bola urobená pod a schválenej smernice š Smernica pre zostavovanie súboru máp geofaktorov flivotného prostredia (Bodi-et al., 2010).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Distribúcia prvkov v pôdach (migrácia a akumulácia) je determinovaná roz-írením pôdnych typov, pôdnymi vlastnos ami, charakterom pôdotvorných substrátov a vyuflitím pôd. Dominantným pôdnym typom regiónu sú kambizem a ranker, ktoré sa vyskytujú v pohoriach. Na úpä ových astiach svahov sa vyskytujú pseudogleje, ojedinele luvizeme a hnedozeme. Nivách riek Ondava, Top a a potokov sa vyskytujú fluvizeme a ojedinele iernice. Pri obciach Dubinné a ŤM-ová sa vyskytujú dva malé areály rendzín. Pôdne typy sú ve mi asto oglejené ako dôsledok pôdotvorných procesov a toku povrchovej a podzemnej vody. Oglejenie výrazne vplýva na sorp né procesy v pôdach.

Aktívna pôdna reakcia je v intervale 3,55-8,20, v regione sa vyskytujú pôdy extrémne kyslé afl stredne alkalické. V kategórii extrémne kyslých afl slabo kyslých pôd je 70% vzoriek, v kategórii neutrálnych pôd je 15% vz., v kategórii slabo alkalických afl stredne alkalických pôd je 15% vzoriek. Z 283 vzoriek boli karbonáty zistené len 7 vzorkách, hlavne vo fluvizemiach a kambizemiach na karbonátových pôdotvorných substrátoch.

Celkový obsah organického uhlíka (TOC) varíroval v intervale 0,48-11,6 %. Maximálna hodnota bola zistená v gleji mo iarnom Gly (OVP-82), ktorý sa nachádzal na pramenisku rieky Ondava. Najnižšie obsahy TOC, a tým i humusu,

boli zistené v orných pôdach a najvy—ie v lesných pôdach. Tento trend zvy-ovania obsahu humusu je v-eobecne platný a pre jednotlivé kategórie pôd sú v regione charakteristické nasledovné intervaly TOC: orná pôda (1,035-1,428 %), pôdy lúk (1,155-2,14 %) a lesné pôdy (1,575-2,623 %).

Obsah ílovej frakcie ($x < 0,002$ mm) varíruje v pôdach v intervale 4,45-40,50%, pri om mediánová hodnota je 15,02%, dolný kvartil 11,545% a horný kvartil 19,473%. 95-%til obsahu ílu v analyzovaných pôdach má hodnotu 27,055%. V pôdnych typoch regiónu stredná mediánová hodnota obsahu ílu sa zvy-uje v smere postupnosti fluvizem, pseudoglej, kambizem a luvizem. Zvý-ené obsahy ílu v kambizemiach sú spôsobené najmä tým, fle tento pôdny typ v regione vzniká na ílovitých pôdotvorných substrátoch a materských horninách pôd (íly a ílovce). Obsah ílu v pôdach významne vplýva i na erózno-akumulá né procesy georeliéfu v krajine.

Aktívna pôdna reakcia, obsahy TOC, obsah ílovej frakcie a stupe oglejenia pôd významne vplývajú nielen na migráciu a akumulácie flivín a kontaminantov, ale aj na kolobeh vody v pôde ó retenciu vody v pôde a v krajine.

Variabilita obsahov stopových prvkov je charakterizovaná -tatistickými parametrami distribúcie (tab. 1) a pod a smernice Bodi-et al. (2010) sú limitné hodnoty obsahov prvkov v pôde ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$): As = 18, Cd = 0,7, Cr = 156, Cu = 42, Hg = 0,25, Ni = 61, Pb = 52, Sb = 3, Zn = 137.

Arzén v pôdach je mozaikovito distribuovaný, pri om zvý-ené obsahy As sa vyskytujú v údolných oblastiach, pri sídlach a v pôdach na svahoch. Najvy—ie obsahy sú vo fluvizemiach ($\text{Me}=7,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). V okolí miest a sídiel sa vyskytujú i nadlimitné obsahy arzénu.

Kadmium sa v pôdach vyskytuje v intervale $< 0,1$ afl $2,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Najvy—ie obsahy boli zistené v luvizemiach, ktoré sa nachádzajú na údolných svahoch Tople. Mozaika distribúcie Cd indikuje jeho cezhrani ný atmosférický input zo SZ.

Obsahy chrómu pôdach sú v intervale 38-404 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a najvy—í charakteristický interval chrómu bol zistený vo fluvizemiach (117-158 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Distribúcia chrómu je geogénne

podmienená a jeho zvý-ené a aj nadlimitné obsahy sú viazané na horniny magurského príkrovu-
ra ianska jednotka vnútorná (centrálna
a severozápadná as regiónu).

Distribúcia medi v pôdach regiónu je
chaotická a obsahy sú v intervale 6-371 mg.kg⁻¹.
Najvy-íe obsahy Cu sú vo fluvizemiach a takmer
súvislá zóna zvý-ených obsahov Cu je vo
fluvizemiach Ondavy v úseku Svidník-Stropkov.

Ortu je v pôdach v rozsahu 0,01-0,67
mg.kg⁻¹, najvy-íe obsahy boli zistené v lesných
pôdach ó kambizemiach a to najmä v prihrani nej
zóny s Po skom a ojedinele pri Haflíne.

Obsahy niklu v pôdach regiónu sú v
intervale 6-87 mg.kg⁻¹, a najvy-íe obsahy sú vo
fluvizemiach. Podobne, ako v prípade Cr, je
distribúcia Ni geogénne podmienená a jeho
zvý-ené a nadlimitné obsahy sú viazané na horniny
magurského príkrovuóra ianska jednotka vnútorná,
s výraznou anomáliou v zóne Lodomírová-Svidník-
Stropkov. Geogénne podmienené obsahy
Ni a Cr v pôdach centrálnokarpatskej paleogénnej
panvy východného Slovenska popisuje aj
urlík et al. (2011).

Distribúcia olova podobne ako kadmium
indikuje cezhrani ný atmosférický input do pôdy,
obsahy Pb sú v intervale 6-105 mg.kg⁻¹. Zvý-ené
obsahy sa vyskytujú i v luvizemiach pri
Hankovciach a v kambizemiach na vrcholových
astiach kopcov vo východnej a severnej asti
regiónu.

Antimón sa pôdach vyskytuje v intervale
0,1-8,3 mg.kg⁻¹, najvy-í charakteristický interval
obsahu Sb bol zistený vo fluvizemiach 0,6-1,4
mg.kg⁻¹. Zvý-ené obsahy sa tiež vyskytujú
v lesných pôdach (kambizeme, rankre) prihrani nej
zóny s Po skom a v údoliach riek Ondava a Top a.

Zinok je distribuovaný v pôdach regiónu
mozaikovite, v intervale 26-181 mg.kg⁻¹, najvy-íe
obsahy sú vo fluvizemiach a kambizemiach
z vrcholových astí Ondavskej pahorkatiny
a prihrani nej zóny s Po skom.

Výskyt limitných a nadlimitných obsahov
stopových prvkov v pôdach bol zistený v 74
vzorkách (cca 26% vzoriek), pri om naj astej-íe sa
jednalo obsahy Cr a asociáciu Cr-Ni (tab. 2). Na
základe zistených parametrov distribúcie stopových
prvkov v pôdach regiónu, môfleme kon-tatova , fle
ich obsahy sú podobné ako pôdach z iných
fly-ových pohorí Slovenska a tiež, fle tieto hodnoty
kore-pondujú s hodnotami zistenými pri
zostavovaní geochemického atlasu pôd Slovenska
(urlík a Tšf ík, 1999) alebo celkovom zhodnotení
distribúcie rizikových prvkov v humusových
horizontoch pôd Slovenska (Tšf ík et al., 2012).

prvok	N	min.	DK	Me	HK	max.
As	283	2,6	4,9	6,4	8,2	40,8
Cd	283	< 0,1	0,1	0,2	0,3	2,2
Cr	283	38	90	109	136,5	404
Cu	283	6	13	17	23	371
Hg	283	0,01	0,06	0,08	0,1	0,67
Ni	283	6	23	34	45	87
Pb	283	8	16	22	26	105
Sb	283	0,1	0,5	0,6	0,9	8,5
Zn	283	26	50	68	84	181

Tab. 1 ^Tatistické parametre distribúcie rizikových
prvkov v pôdach regiónu (mg.kg⁻¹).

Vysvetlivky: N-po et vzoriek, min.-minimum, DK-dolný kvartil,
Me-medián, HK-horný kvartil, max.-maximum)

prvok/asociácia	N	prvok/asociácia	N
As	2	Cr-Ni	16
Cd	4	Cu-Zn	1
Cr	35	As-Cr-Hg	1
Cu	1	Cd-Cr-Pb	1
Ni	5	Cd-Hg-Pb	1
Pb	3	Cu-Ni-Zn	1
Zn	2	As-Cd-Cu-Ni-Sb	1

Tab. 2 Po etnos výskytu limitných a nadlimitných
obsahov stopových prvkov v pôdach ó prvky/asociácie
(N = 74).

ZÁVERY

Pôdno-geochemickým výskumom regiónu
Ondavskej vrchoviny boli zistené, fle v regióne:

- sa vyskytujú prevažne kyslé pôdy (kambizeme,
rankre, luvizeme) na pieskovochoch a ílovchoch a
takmer v-etky pôdy sú oglejené v B a C-
horizonte;
- celkové obsahy organického uhlíka (TOC) sú
najnižšie v orných pôdach a najvy-íe v lesných
pôdach, stredné obsahy TOC sú v pôdach
trvalých trávnych porastov;
- obsah ílovej frakcie v pôdach je v intervale 4-
27% (95 percentil), o významne vplýva na
retenciu vody v pôde a eróznno-akumula né
procesy v krajine;
- distribúcia stopových prvkov je ovplyvnená
geogénnymi zdrojmi (hlavne Cr a Ni),
cezhrani nými antropogénnymi zdrojmi (Cd,
Hg, Pb a Sb), lokálnymi antropogénnymi
zdrojmi (As, Cu a Zn);
- je prirodzené, fle distribúcia stopových prvkov
v regióne je v ur ítej miere podmienená
lokálnymi geogénno-antropogénnymi zdrojmi.

Z environmentálno-geochemického h adiska
môfleme kon-tatova , fle pôdy regiónu Ondavská
vrchovina a ich vlastnosti sú odrazom
pôdotvorných procesov na -pecifických
pôdotvorných substrátoch ó komplexoch

fly-oidných hornín (ílovce, pieskovce, sliene, zlepenca) a obsahy stopových prvkov v pôdach sú geogénneho, geogénno-antropogénneho a antropogénneho pôvodu.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bodiš, D., Gluch, A., Iglárová, M., Klukanová, A., Kováčik, M., Malík, P., Petro, P., Rapant, S., Tóthík, P., Záhorová, M., 2010: Smernica pre zostavovanie súboru máp geofaktorov flivotného prostredia. Manuskript, Fond správ TĽGÚDTM (Geofond), 1-22. In: Pramuka, S., Bajtoš, P., Dananaj, I., Gluch, A., Házyová, K., Olekák, S., Ondrejka, P., Petro, P., Tóthík, P., Záhorová, M. (2010): Súbor máp geofaktorov flivotného prostredia ubovnianska vrchovina a Spišská Magura. Manuskript, Fond správ TĽGÚDTM (Geofond), 1-60.
- urlík, J., Tóthík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky ó Pôdy. MfP SR, Bratislava, 1-99.
- urlík J., urfla O., Jurkovič, J., Hodossyová R., Kolesár M., 2011: Geogénna kontaminácia chrómom a níklom a šerpentinickéō pôdy v oblasti centrálno-karpatskej paleogénnej panvy východného Slovenska. Mineralia Slovaca, vol. 43, 4, 365-376.
- Tóthík, P., Bystrická, G. A Ká er, M., 2012: Pedogeochemické mapy ó Vysvetlivky. TĽGÚDTM Bratislava, 1-60.
- www.geology.sk/new/sites/default/files/media/geois/GeologickeMapy/Poda_mapy.pdf

GEOCHEMICKÉ MAPOVANIE PÔD SLOVENSKA Ó VÝSLEDKY A PERSPEKTÍVY

Peter Ťefík¹, Silvester Pramuka², Augustín Gluch²

¹Ťatny geologický ústav Dionýza Ťúra, Mlynská dolina 1, Bratislava, peter.sefcik@geology.sk

²Ťatny geologický ústav Dionýza Ťúra, regionálne centrum Spi-ská Nová Ves

Marku-ovská cesta 1, Spi-ská Nová Ves, silvester.pramuka@geology.sk, augustin.gluch@geology.sk

ÚVOD

Moderné environmentálno-geochemické mapovanie pôd Slovenska začalo v 90-tych rokoch minulého storočia pod vedením Doc. RNDr. Jána Ťurlíka, DrSc., učiteľa a geochémie flivotného prostredia so zameraním na genézu, mikromorfológiu a geochémiu pôd. Tento výskum bol zameraný na poznanie distribúcie celkových obsahov hlavných a stopových prvkov v pôdach, variability pôdných vlastností a rozšírenia pôdných jednotiek.

GEOCHEMICKÉ MAPOVANIE PÔD

Geochemické mapovanie pôd bolo realizované v rámci viacerých geologických úloh a projektov:

- **Geochemický atlas pôd Slovenska** (Ťurlík a Ťefík, 1999);
- **Súbor máp geologických faktorov flivotného prostredia v mierke 1:50 000 v regiónoch Slovenska:** 1-Záhorská níflina, 2-Chvojnická pahorkatina, 3-Trnavská pahorkatina, 4-Galanta, 5-Myjavská pahorkatina a Biele Karpaty, 6-Stredné Povafie, 7-Levice - severovýchod, 8-Horná Nitra, 9-Ipe ský región, 10-Banská Bystrica - Zvolen, 11-Ruflomberok - Liptovský Mikulá-, 12-Vysoké Tatry, 13-Luenecká a Rimavská kotlina, 14-Jel-ava - Lubeník - Hnú- a, 15-povodia Popradu a hornej Torusy, 16-Ko-ice - abiotická zloflka, 17-Humenné-Vranov-Stráflske, 18-TIBREG - sty ný región Slovensko-Ma arsko-Ukrajina, 19-ubovnianska vrchovina a Spi-ská Magura, 20-Ondavská vrchovina (obr. 1);
- **iné environmentálno-geochemické projekty a úlohy:** mapa kontaminácie pôd v regióne Horná Nitra; stav chemickej degradácie po no-hospodárskych pôd v okresoch Trnava - Hlohovec; cezhrani ná kontaminácia pôd vo vysokohorských oblastiach Slovenska vo vzahu ku geologickému podofiu a posúdenie súvisiacich dlhodobých rizík pre jednotlivé zloflky flivotného prostredia.

Metodika a postup prác environmentálno-geochemického výskumu pôd Slovenska bol robený na základe unifikovaných medzinárodne pouflivaných postupov, ktoré boli kodifikované vo forme metodík a smerníc na zostavovanie pôdných a pedogeochemických máp, pričom na základe výsledkov boli tieto postupy inovované v roku 2010 (Smernica MfiP SR . 5/1999-3 a . 6/1999-3; Ťurlík et al., 1998; Bodi-et al., 2010).

Asociácie chemických prvkov, ktoré boli analyzované v pôdach, boli rôzne. Pre geochemický atlas pôd boli stanovené obsahy 36 prvkov v A a C-horizonte (Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Ga, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, V, W, Y, Zn).

V rámci šSúboru máp geofaktorovô boli stanovované obsahy len vybraných prvkov a to len v pôdnom A-horizonte (As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, Zn). Vflady boli robené i pôdne rozbory za úelom stanovenia aktívnej a výmennej pôdnej reakcie, zrnitosti a obsahu karbonátov. V niektorých projektoch bol stanovovaný i obsah humusu a katiónová výmenná kapacita.

Výsledky z geochemického mapovania pôd Slovenska sú súčasťou poznatkovej databázy zlofliek flivotného prostredia, ktoré zobrazujú nielen acidifikáciu pôd (obr. 2), distribúciu prvkov (obr. 3), hodnotenie kontaminácie pôd (obr. 4), ale aj variabilitu pôdných vlastností (Ťefík, 2006; Ťefík et al., 2008, 2009, 2011, 2012).

Významnou mierou boli analytické pôdne rozbory pouflité pri výskume retencie vody v pôdach Slovenska (Malík et al., 2007). Priestorová distribúcia prvkov v pôdach (A- a C-horizont) umožnila identifikovať geogénne, geogénno-atropogénne a antropogénne plo- a difúzne zdroje kontaminácie.

Na základe získaných pôdno-geochemických výsledkov výskumu pedosféry Slovenska sa bolo možné zapojiť aj do medzinárodných environmentálnych projektov zameraných na: kritické limity pre Ťafké kovy v pôdach Európy (Ťurlík et al., 2000); dlhodobé riziká z

neprimeraných postupov riadenia na udrfate nos po nohospodárskych pôd (de Vries et al., 2003, 2005, 2006); distribúciu prvkov v A- a C-horizontoch v rámci Európy ó FOREGS (de Vos et al., 2005, 2006); distribúciu prvkov v orných pôdach a pasienkoch Európy ó GEMAS (Slaninka et al., 2011; Reimann et al., 2014a, 2014b).

Medzinárodné projekty FOREGS a GEMAS poskytli výsledky distribúcie prvkov rozírených asociácií na základe rôznych analytických metód a postupov:

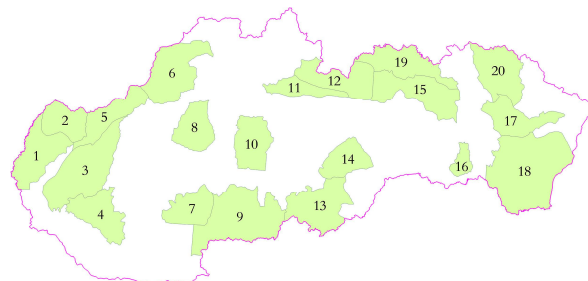
FOREGS - Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, C, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, NO₃⁻, P, Pb, Pr, Rb, S, Sb, Se, Si, Sm, Sn, SO₄²⁻, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr a elektrická vodivos , zrnitos , karbonáty, pH;

GEMAS - a) pH (CaCl₂), celkový obsah organického uhlíka (TOC), celkový obsah uhlíka (TC), celkový obsah síry, strata fíhaním (LOI), kationová výmenná kapacita (CEC); b) extrakcia 15g pôdy v lú avke krá ovskej a stanovenie obsahov: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr; c) celkový obsah (XRF): SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, SO₃, Cl, F, As, Ba, Bi, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr; d) Pb-izotopy (orné pôdy), Sr-izotopy (pôdy pasienkov); e) stanovenie K_d pre prvky: Ag, B, Co, Cu, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, V, Zn a f) zrnitos pôd.

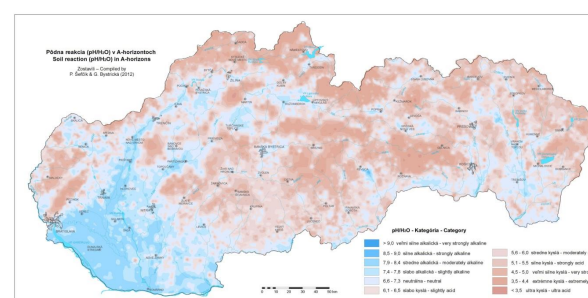
Doteraj-ie geochemické mapovanie pôd Slovenska a medzinárodná spolupráca umofnili získa rozsiahlu databázu analytických výsledkov, ktorá sa stala sú as ou Geologického informa ného systému TIGÚDTMa zárove sa stala základom pre budúce environmetálno-geochemické projekty a úlohy cie om by malo by :

- dokon enie zostavovania pôdne-geochemických máp v ostatných astiach Slovenska;
- geochemický výskum pôd v aglomeráciach a sídlach Slovenska so zameraním na distribúciu anorganických a organických kontaminantov;
- geochemický výskum fluviaálnych sedimentov a pôd v nívnych oblastiach so zameraním zmenu biogeochemických podmienok v dôsledku klimatických zmien a oscilácie redox potenciálu;

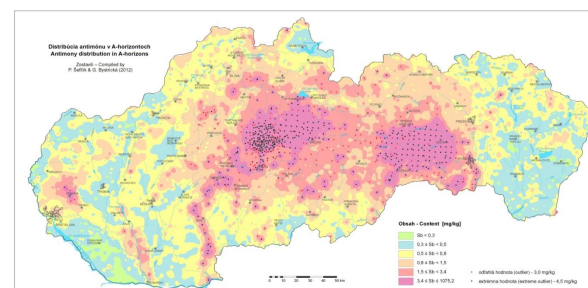
- frakcionácia chemických prvkov ó hlavných geogénnych a antropogénnych kontaminantov v pôdach a pôdotvorných substrátoch;
- integrovaný výskum komplexicity migrácie a akumulácie organických a anorganických kontaminantov v oblastiach environmentálnych zá affí a ich okolí.



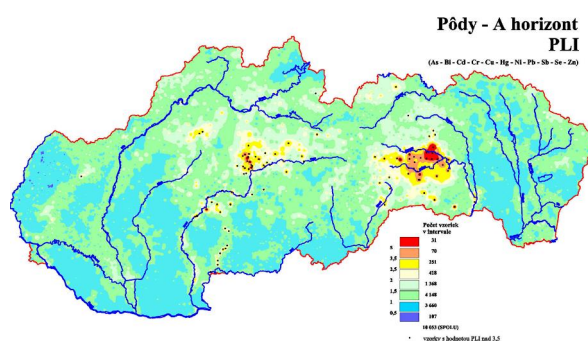
Obr. 1 Mapa regiónov geofaktorov



Obr. 2 Priestorová variabilita pH/H₂O pôd



Obr. 3 Priestorová variabilita distribúcie antimónu



Obr. 4 Variabilita PLI v A-horizonte pôd

Vzh adom k tomu, fle pôdy sú historickým záznamom environmentálnych procesov, ktoré boli alebo sú aktívne na ur ítom mieste v krajine môfleme záverom kon-tatova , fle proces environmentálno-geochemického výskumu pôd bude pokra ova i v budúcnosti.

LITERATÚRA

- Bodi, D., Gluch, A., Iglárová, ., Klukanová, A., Ková ík, M., Malík, P., Petro, ., Rapant, S., Ťef ík, P., Záhorová, ., 2010:** Smernica pre zostavovanie súboru máp geofaktorov flivotného prostredia. Manuskript, Fond správ ŤGÚD™ (Geofond), 1-22. In: Pramuka, S., Bajto, P., Dananaj, I., Gluch, A., Házyová, K., Olek-ák, S., Ondrejka, P., Petro, ., Ťef ík, P., Záhorová, ., 2010: Súbor máp geofaktorov flivotného prostredia ubovnianska vrchovina a Spi-ská Magura, ZS. Manuskript, Fond správ ŤGÚD™ (Geofond), 1-60.
- urlík, J., Ťef ík, P., 1999:** Geochemický atlas Slovenskej republiky ó Pôdy. MfiP SR, Bratislava, 1-99.
- urlík, J., Ťef ík, P., Ťarina, B., 1998:** Metodika pre zostavenie pôdnych a pedogeochemických máp. VÚPÚ, Bratislava, 1-50.
- urlík, J., Ťef ík, P., Viechová, Z., 2000:** Ad hoc International Expert Group on Effectóbased Critical limits for Heavy Metals. Proceedings, Soil Science and Conservation Research Institute, Bratislava, 1-164.
- De Vos W., Duris M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'Connor P.J., Olsson S.Å., Ottesen R.-T., Petersell V., Plant J.A., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U., Steinfeld A., Tarvainen T., 2005:** Geochemical Atlas of Europe. Part 1 - Background Information, Methodology and Maps. 1-526.
- De Vos, W., Tarvainen, T. (Chief-editors), Salminen, R., Reeder, S., De Vivo, B., Demetriades, A., Pirc, S., Batista, M.J., Marsina, K., Ottesen, R.T., O'Connor, P.J., Bidovec, M., Lima, A., Siewers, U., Smith, B., Taylor, H., Shaw, R., Salpeteur, I., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Slaninka, I., Lax, K., Gravesen, P., Birke, M., Breward N., Ander, E.L., Jordan, G., Duris, M., Klein, P., Locutura, J., Bellan, A., Pasieczna, A., Lis, J., Mazreku, A., Gilucis, A., Heitzmann, P., Klaver, G., Petersell, V., 2006:** Geochemical Atlas of Europe. Part 2 - Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications. 1-692.
- De Vries, W., Groenenberg, J.E., Murányi, A., urlík, J., Ťef ík, P., Romkens, P.F.A.M., Reinds, G.J., Bril, J., Modin, A.K., Sverdrup, H.U., Alloway, B.J., 2003:** Longóterm risks of inadequate management practices on the sustainability of agricultural soils. Alterra ó rapport 816, Wageningen, 1-230.
- De Vries, W., urlík, J., Groenenberg, B. J., Reinds, G.J., Ťef ík, P., Murányi, A. a Kádár, I., 2005:** Long-term impacts of different fertiliser scenarios on metal leaching and metal uptake in Slovakian and Hungarian agricultural soils. Ekológia, Vol. 24, No. 3, Bratislava, 314-335.
- De Vries, W., Groenenberg, B.J., Reinds, G.J., urlík, J., Ťef ík, P., 2006:** Long-term impacts of different fertiliser scenarios on metal leaching and metal uptake in Slovakian agricultural soils. Phytopedon (Bratislava), Vol. 5, 2006/2, 7630.
- Malík, P., Ba ová, N., Hron ek, S., Ko ický, D., Maglay, J., Ondrá-ík, M., Ťef ík, P., ernák, R., Ťvasta, J., Lexa, J., 2007:** Zostavovanie geologických máp v mierke 1 : 50 000 pre potreby integrovaného manaflmentu krajiny. Záver. správa, ŤGÚD™ Bratislava, 1-549.
- Reimann, C., Birke, M., Demetriades, A., Filzmoser, P., O'Connor, P. (eds.), 2014a:** Chemistry of Europe's agricultural soils - Part A: Methodology and interpretation of the GEMAS data set. Geologisches Jahrbuch (Reihe B). Schweizerbarth, Hannover, 1-528.
- Reimann, C., Birke, M., Demetriades, A., Filzmoser, P., O'Connor, P. (eds.), 2014b:** Chemistry of Europe's agricultural soils - Part B: General background information and further analysis of the GEMAS data set. Geologisches Jahrbuch (Reihe B). Schweizerbarth, Hannover, 1-352.
- Slaninka, I., Ťefcík, P., Pramuka, S., 2011:** Geochemické mapovanie po nohospodárskych pôd Európy. In: Geochémia 2011, Bratislava, 112-115.
- Smernica Ministerstva flivotného prostredia SR z 14.septembra 1999 . 6/1999-3** na zostavovanie a vydávanie pedogeochemickej mapy v súbore máp geologických faktorov flivotného prostredia v mierke 1:50 000. Vestník MfiP SR, Ro . VII, iastka 6, Bratislava, 86-91.
- Smernica Ministerstva flivotného prostredia SR z 14. septembra 1999 . 5/1999 ó 3** na zostavovanie a vydávanie základnej pôdnej mapy v súbore máp geologických faktorov flivotného prostredia v mierke 1 : 50 000. Vestník MfiP SR, Ro . VII, iastka 6, Bratislava, 72-85.
- Ťef ík, P., 2006:** Distribúcia rizikových prvkov v pôdach Slovenska. Po nohospodárstvo (Agriculture), 52(2), 57- 68.
- Ťefcík, P., Pramuka, S., 2009:** Faktor obohatenia a hodnotenie kontaminácie pôd Slovenska potenciálne toxickými prvkami. In: Geochémia 2009, Bratislava, 110-113
- Ťefcík, P., Pramuka, S., 2011:** Hodnotenie kontaminácie pôd Slovenska pod a Tomlisonovho indexu (PLI). In: Geochémia 2011, Bratislava, 106-109
- Ťef ík, P., Pramuka, S., Gluch, A., 2008:** Hodnotenie kontaminácie pôd pod a indexu geoakumulácie. Agriculture (Po nohospodárstvo), 54 (3), 119- 130.
- Ťef ík, P., Bystrická, G.A., Ká er, Ť, 2012:** Pedogeochemické mapy ó Vysvetlivky. ŤGÚD™ Bratislava, 1-60.
- www.geology.sk/new/sites/default/files/media/geois/GeologickeMapy/Poda_mapy.pdf**

MIKROSKOPICKÉ VLÁKNITÉ HUBY IZOLOVANÉ Z PÔDY A Z ODKALISKA OPUSTENÉHO ANTIMÓNOVÉHO LOFIŠKA NA LOKALITE POPRO A ICH ENZYMATICKÁ AKTIVITA

Alexandra Tšimonovi ová¹, Slavomír Šeranský²

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovi ova 6, 842 15 Bratislava

¹Katedra pedológie, ²Katedra environmentálnej ekológie

* asimonicova@fns.uniba.sk

ÚVOD

Opustené antimónové lofiško na lokalite Popro patrilo v minulosti k významným aflným zdrojom Sb (Jurkovi et al., 2010). Dôsledky aflby, ktorá trvala takmer tri storočia, dnes predstavujú významnú environmentálnu záťaž s negatívnymi dôsledkami na životné prostredie a potenciálne aj na zdravie ľudí. Okrem Sb a As boli na lokalite identifikované aj iné potenciálne toxické prvky, z ktorých mnohé výrazne prekročujú limitné hodnoty (Vaculík et al., 2013). Napriek týmto negatívam je substrát ošivený o mikroorganizmy (baktérie, aktinomycéty, mikroskopické vláknité huby - MVH) a ich metabolity (Tšimonovi ová et al., 2015a, b).

MATERIÁL A METODIKA

Na lokalite Popro sme analyzovali vzorky pôdneho substrátu (POP-1, POP-3) a vzorky z odkaliska (POP-4, POP-5) z hĺbky cca do 15 cm. Mikroskopické vláknité huby sme izolovali kultiváciou a následne identifikovali na základe podobnosti sekvencií PCR produktov so sekvenciami v databáze GenBank. Enzymatickú aktivitu sme testovali u v-ŕtkých izolovaných mikroskopických vláknitých húb nasledovne: celulóзовú aktivitu na CongoRed médiu, esterázovú aktivitu na Tween 80 médiu, lipázovú aktivitu na Spirit Blue médiu a proteázovú aktivitu na médiu Gelatine P3 (Blahovcová, 2015; Kraková et al., 2012).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Analyzované vzorky z oblasti opusteného antimónového lofiška Popro majú extrémne kyslú (POP-1 a POP-4), slabokyslú (POP-5) a alkalickú (POP-3) pôdnu reakciu a veľmi nízky (POP-1) a minimálny obsah (POP-3, 4 a 5) celkového uhlíka (Tšimonovi ová et al., 2015b).

Z uvedených vzoriek sme identifikovali 28 druhov MVH (tab. 1) z kme a *Ascomycota* a *Basidiomycota*. Pre veľmi nízky a minimálny obsah organických látok sa zástupcovia kme a

Zygomycota vo vzorkách nevyskytovali vôbec. V porovnaní so vzorkami z odkaliska, sú vzorky pôdy na mykocenózu bohatšie a to najmä vzorka POP-1, kde sme identifikovali zástupcov 8-ich rodov s dominanciou druhov rodu *Penicillium* (3 druhy), *Aspergillus* (2 druhy a jeden druh v teleomorfnom štádiu). Iba v tejto vzorke sa vyskytovali druhy *Byssochlamys spectabilis*, *Cladosporium pseudocladosporioides*, *Epicoccum nigrum*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium daleae* a *P. sacculum*. Menej druhov MVH (7) sme identifikovali vo vzorke POP-3, pričom iba v tejto vzorke sa nachádza druh *Chaetomium globosum* a *Paecilomyces carneus*. Obidve vzorky z odkaliska (POP-4 a 5) sú na MVH veľmi chudobné (4 rody a 5 druhov), pričom iba zo vzorky POP-4 sme izolovali druhy *Hamigera avellanea* a *Penicillium citreonigrum* a zo vzorky POP-5 druhy *Irpex lacteus* (tab. 1). Spoločným druhom vo v-ŕtkých vzorkách je *Aspergillus niger*, kozmopolitný predstaviteľ pôdnej mykocenózy. Tento druh má na genetickej úrovni vypracované mechanizmy, ktoré mu umožňujú nielen prežiť, ale aj existovať a rozmnožovať sa aj v extrémnych podmienkach. Je to druh s obrovským potenciálom využitia v procesoch biolúhovania ŕfkých kovov a iných kontaminantov z pôd a sedimentov (Ren et al., 2009; Zeng et al., 2015).

Enzymatická aktivita, ktorú vyjadruje tzv. "halo" efekt, je veľmi dôležitá, pretože v-ŕtky reakcie prebiehajúce v živých organizmoch sú katalyzované enzýmami. MVH zo vzoriek pôdy (POP-1, POP-3) nevykazovali celulóзовú, proteázovú ani esterázovú aktivitu. Lipázovú aktivitu vykazovali v-ŕtky druhy okrem *A. niger*. Podobná situácia bola aj vo vzorkách odkaliska (POP-4, POP-5). Zaujímavé však je, že najlepšie rast na médiách na stanovenie enzymatickej aktivity sme zaznamenali u v-ŕtkých vzoriek kme druhu *A. niger* a to aj napriek tomu, že enzymatická aktivita (okrem aktivity lipázovej) bola slabá. Ostatné druhy MVH vytvárali oveľa menšie kolónie s minimálnym "halo" efektom.

Tab. 1 Druhové zastúpenie mikroskopických vláknitých húb na lokalite Popro .

Druhy MVH	vzorka POP			
	1	3	4	5
Ascomycota				
KT283663 <i>Aspergillus fumigatus</i> 100%	+	+	-	+
AM270051 <i>A. niger</i> 100%	+	+	+	+
KJ027987 <i>Byssosclamyces spectabilis</i> 99%	+	-	-	-
KU158165 <i>Cladosporium pseudocladosporioides</i> 100%	+	-	-	-
KF993408 <i>Epicoccum nigrum</i> 100%	+	-	-	-
GU968675 <i>Hamigera avellanea</i> 100%	-	-	+	-
LC076686 <i>H. insecticola</i> 99%	+	-	-	+
KC460815 <i>Chaetomium globosum</i> 100%	-	+	-	-
KF640700 <i>Neosartorya fischeri</i> 100%	+	+	-	-
KC895544 <i>Paecilomyces variotii</i> 100%	+	-	-	-
KC180711 <i>P. carneus</i> 99%	-	+	-	-
HQ262512 <i>Penicillium chrysogenum</i> var. <i>chrysogenum</i> 100%	-	+	+	-
JN689966 <i>P. citreonigrum</i> 100%	-	-	+	-
KF313087 <i>P. daleae</i> 99%	+	-	-	-
<i>P. sacculum</i> ako KJ028785 <i>Eladia saccula</i> 99%	+	-	-	-
NR313087 <i>P. restrictum</i>	+	-	-	-
Basidiomycota				
KP794073 <i>Bjerkandera adusta</i> 100%	-	+	+	+
JX290579 <i>Irpex lacteus</i> 100%	-	-	-	+
28	11	7	5	5

V stresových podmienkach pôsobí ve a mechanizmov, ktoré navzájom interagujú a vytvárajú podmienky, ktoré autochtónnym mikroorganizmom, teda aj MVH, umožňujú nielen prežiť, rozmnožovať sa, ale zároveň vytvárajú základ budúceho osídlenia pre iné organizmy. Tým následne vytvárajú priestor pre vznik nových biotopov s významným environmentálnym potenciálom (Tymonovi ová a Paudit-ová, 2015).

ZÁVER

Napriek vysokej kontaminácii pôd a substrátu samotného odkaliska As, Sb a inými potenciálne toxickými prvkami a minimálnemu obsahu organických látok, MVH, ktoré sa tam nachádzajú, vykazujú lipázovú enzymatickú aktivitu. Hoci je autochtónna mykocenóza pomerne chudobná, vytvára základ budúceho osídlenia inými organizmami. Zároveň sa formuje priestor

pre nové biotopy s významným environmentálnym potenciálom.

Po akovanie: Príspevok je súčasťou grantovej úlohy VEGA 1/0482/15 a projektov APVV-0344-11 a APVV-0866-12.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Blahovcová, F., 2015:** Priestorová distribúcia autochtónnej mikrobiocenózy v pôdach kontaminovaných arzénom a antimónom na lokalite Popro . PRIF UK v Bratislave, Diplomová práca, 1-66.
- Jurkovi , ., Tšttník, P., F aková, R., Jankulár, M., fi eni-ová, Z., Vaculík, M., 2010:** Opustené Sb lofisko Popro - zdroj kontaminácie prírodných zlofi eiek v povodí Ol-avy. Mineralia Slovaca, 42, 109-120.
- Kraková, L., Chovanová, K., Pu-kárová, A., Bu ková, M., Pangallo, D., 2012:** A novel PCR-based approach for the detection and classification of potential cellulolytic fungal strains isolated from museum items and surrounding indoor environment. Letters in Applied Microbiology, 54, 433-440.
- Ren, W-X., Li, P-J., Geng, Y., Li, X-J., 2009:** Biological leaching of heavy metals from a contaminated soils by *Aspergillus niger*. Journal of Hazardous Materials, 167, 164-169.
- Tšmonovi ová, A., Paudit-ová, E., 2015:** Možnosti využitia mikroskopických vláknitých húb pri zmierní negatívneho vplyvu environmentálnych záfi eí. Environmentálne záfi e, Environmentálny magazín, SAfiP, 96-99.
- Tšmonovi ová, A., er anský, S., Pe ková, K., 2015a:** Mikrobiologická charakteristika opusteného antimónového lofi liska na lokalite Popro . In: Geochémia 2015, TšGÚD™ Bratislava, 158-159.
- Tšmonovi ová, A., er anský, S, Paudit-ová, E., Pe ková, K., 2015b:** Microbiology of abandoned antimony-bearing deposit in the Popro area (Slovakia). In: Book of Abstracts, VI Int. Conference of Environmental, Industrial and Applied Microbiology - BioMicroWorld2015, Barcelona (Spain), 28-30 October 2015, 94 p.
- Vaculík, M., Jurkovi , ., Matejkovi , P., Molnárová, M., Lux, A., 2013:** Potential risk of arsenic and antimony accumulation by medicinal plants naturally growing on old mining sites. Water, Air & Soil Pollution, 224, 1546.
- Zeng, X., Wei, S., Sun, L., Jacques, D.A., Tang, J., Lian, M., Ji, Z., Wang, J., Zhu, J., Xu, Z., 2015:** Bioremediation of heavy metals from contaminated sediments by the *Aspergillus niger* strain SY1. Journal of Soils and Sediments, Vol. 15, 1029-1038.

ORDOVICIAN ACID METAVOLCANICS FROM THE GELNICA GROUP (WESTERN CARPATHIANS) AND SICILY ó EXAMINATION OF THEIR POSSIBLE RELATION BASED ON THE COMPARISON OF KEY GEOCHEMICAL FEATURES

Mária ^Tšmurková, Peter Ivan

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovi ova 6, Mlynská dolina, Bratislava, simurkova.maria@gmail.com

INTRODUCTION

In the European pre-Variscan basement areas hidden in the Variscan and Alpine mountain chains there are many occurrences of the acid metavolcanics of Cambro-Ordovician and Ordovician age. The striking similarity of the pre-Variscan elements with the supposed location along the Gondwana margin in the pre-Silurian time (von Raumer et al., 2013) led to the presented work as well. Its goal is to examine plausible correlation or, on the contrary, to show differences between the two occurrences of studied rock types (within the Peloritani Mountains basement, Sicily, and Gelnica Group, Western Carpathians) with the emphasis on their geochemical features.

GEOLOGY

The **Gelnica Group (Gemic Superunit, Western Carpathians)** is build up by **(1)** volcanogenic complex, where the low-grade metamorphosed rhyolite tuffs (šporphyroidsö) are intercalated by phyllites. Effusive acid metavolcanics occur in subordinate amounts; **(2)** flysh-like sedimentary complexes composed of the alternated metamorphosed psammitic and pelitic sediments, locally also with subordinated black shales, black metacherts (lydites) or crystalline limestones, rare small intercalations of acid metavolcaniclastics are also present. The age of the metamorphosed rhyolites and their tuffs was determined as Cambro-Ordovician with two age groups, Cambro-Ordovician and mid-Ordovician (ca. 490 and 465 Ma; Vozárová et al., 2010).

The **Peloritan Mountains (Sicily)** are divided into an Upper and Lower Domain. The very low-grade metavolcanic suite (metabasalts, andesites, volcanoclastics and felsic šporphyroidsö) occurs near Taormina and Castelmola villages within the Lower Domain basement. This suite is interbedded in a metapelitic sequence, quartz schists, minor marbles. The complex was affected by Variscan as well as Alpine tectonics. The volcanic age was determined as mid-Ordovician

with tectonothermal Late Ordovician event at the base of combined evidence (Trombetta et al., 2004 and references therein).

Petrography

The studied succession of the Peloritain Mountains was divided into three units (cf Trombetta et al., 2004): **1)** the Intermediate Unit built up by the green massive andesitic rocks with still recognizable porphyritic (Pl) texture, quartz (Qtz)-feldspar groundmass, chlorite, apatite, Fe-Ti oxides; **2)** the Volcanoclastic unit of mixed volcano-sedimentary origin, consisting of alternating pyroclastic layers with foliations marked by chlorite, white mica and quartz grains. At some levels andesitic volcanic rocks similar to those of Intermediate Unit occur. **3)** The Felsic Porphyroid Unit is build up by grey to light green porphyroids with variable white mica content, idiomorphic phenocrysts of Qtz with embayments, Kfs and the Bt pseudomorphs deduced by the presence of Chl and Fe-Ti oxide intergrowths. Primary glassy groundmass is altered by Kfs and white mica. The metamorphic features are also quartz and albite veins, recrystallization of quartz and locally chessboard albite upon Kfs. As regards the petrography of the studied rocks from the Gelnica Group, see e.g. ^Tšmurková et al. (2016).

USED DATA

The used diagrams embrace whole-rock geochemical analyses divided into two main groups: **1)** the dataset of samples from the šPeloritain Mountainsö (šPMö in the following text; analyses stated by the ICP-AES and ICP-MS; Trombetta et al., 2002), which merges felsic and intermediate metavolcanics from Intermediate and Felsic Porphyroid Unit, the mixed volcanoclastic unit is omitted. **2)** The acid metavolcanics from the **Gelnica Group** (šGGö; ICP-MS; Vozárová et al., 2010, the unpublished analyses of P. Ivan and author of this contribution), dataset include mainly metarhyolites, metadacites as well as some šporphyroidsö.

GEOCHEMISTRY

In the Zr/TiO₂ vs. Nb/Y classification plot (Winchester and Floyd, 1977) the samples from the PM form two distinct groups with diverse Zr/TiO₂ ratio reflecting different silica content (andesites-dacites and rhyolites). The studied samples from the GG form two weekly distinct clusters within the dacite-rhyodacite and rhyolite fields. The Zr-enrichment is linked to the andesites-dacites and the lowest Zr content was observed in the most evolved samples, both in the samples from the PM as well as within the GG dataset. The Zr/Y vs. Th/Yb plot by Ross and Bédard (2009) indicates calcalkaline affinity of the predominant part of the studied samples as well as some heterogeneity in the source material. The samples from Sicily differ also in higher Nb/Y with a slight trend towards trachytic rock types. The Nb content of the PM samples lies in the range of 12 to 24 ppm, whereas the Nb content of the GG samples varies in the range of 5.9-16 ppm. This trend support also contents and ratios of other HFSE elements. In Th vs. Ta plot both compared areas form two groups with clearly different trends. The relative enrichment of Ta in PM (Ta=1.28-2.06) in comparison to GG (Ta=0.35-1.65 ppm) is apparent as well. As one of the four plots for geodynamic setting assessment by Gorton and Schandl (2002), the Ta vs. Th plot determine in general the active continental margin settings for the studied rocks. The Ta/Yb vs. Th/Yb plot ascribes to the GG samples transient geotectonic position between island arcs and active continental margins. The samples from the PM are localized in this diagram closer to the boundary of active continental margins and within-plate volcanic zones. Analogical picture gives the Ta/Hf vs. Th/Hf plot. The Yb vs Th/Ta plot delimits the active continental margin settings to the most of the samples (with exception of some GG samples falling into the island arc field). Noteworthy is the Yb relative enrichment of all of the PM samples in comparison to the major part of the GG samples, only minority of GG samples seems to follow similar trend, but at higher Th/Ta ratio content.

DISCUSSION AND CONCLUSION

As regards the similarities between the compared areas, 1) there are analogues in the petrography of the felsic rock types, 2) the majority of compared rocks show calc-alkaline series magmatic affinity, 2) the used plots for geodynamic settings assessment indicate an active

arc continental margin setting (only minor part of the GG samples fell within the field for island arcs), 3) decline of Zr as well as Zr/Hf ratio with SiO₂ content for samples of both areas. Following differences can be summarized: 1) the extent of compared study areas (ca 1200 km² vs. 2 km²); 2) the presence of intermediate volcanics (more in the PM), 3) the results of the geodynamic settings assessment, where the PM samples form a distinct line closer to the within-plate volcanic zone field. In general the PM samples are also more enriched in HFSE and REE. We can conclude that our preliminary research of the two compared areas showed some similar features but also a dissimilarity to some extent. More extensive comparison with other analogical pre-Variscan basement with Early Paleozoic metamorphosed felsic volcanic rock suites is therefore needed for further comprehension.

Acknowledgement: The study was supported by the VEGA agency grant No. 1/0555/13.

REFERENCES

- Ross, P.S., Bédard, J.H., 2009: Magmatic affinity of modern and ancient subalkaline volcanic rocks determined from trace-element discriminant diagrams. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 46(11), 823-839.
- Schandl, E.S., Gorton, M.P., 2002: Application of high-field-strength elements to discriminate tectonic settings in VMS environments. *Economic Geology*, 97(3), 629-642.
- Šturková, M., Ivan, P., Gargulák, M., 2016: Subsolidus alkali metasomatism in the metamorphosed Ordovician acid volcanics and volcanoclastics of the Gelnica Group (Gemic Superunit, Western Carpathians). *Acta Geologica Slovaca*, 8(1), 87-98.
- Trombetta, A., 2002: Magmatismo pre-Ercinico nel settore meridionale dei Monti Peloritani: studio petrografico, geochemico ed isotopico ó PhD thesis. Università degli Studi di Catania, 1-93.
- Trombetta, A., Cirrincione, R., et al. 2004: Mid-Ordovician U-Pb ages of porphyroids in the Peloritian Mountains (NE Sicily): Palaeogeographical implications for the evolution of the Alboran microplate. *Journal of the Geological Society*. London, 161, 265-276.
- von Raumer, J.F., Bussy, F et al. 2013: Pre-Mesozoic Alpine basements ó Their place in the European Paleozoic framework. *Geological Society of America Bulletin*, 125(1-2), 89-108.
- Vozárová, A., Ľárinová, K., Larionov, A., Presnyakov, S., Sergeev, S., 2010: Late Cambrian/Ordovician magmatic arc type volcanism in the Southern Gemicum basement, Western Carpathians, Slovakia: U-Pb (SHRIMP) data from zircons. *International Journal of Earth Sciences*, 99(1), 17-37.
- Winchester, J.A., Floyd, P.A., 1977: Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, 20, 325-343.

FORMY DUSÍKA V PODZEMNÝCH A POVRCHOVÝCH VODÁCH SLOVENSKA A ICH ASOVÉ ZMENY

Anna Tlučáková¹, Roman Cibulka¹, Juraj Michalko²

¹Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábrefte arm. gen. L. Svobodu 5, Bratislava, tlučakova@vuvh.sk;

²Ústny geologický ústav Dionýza Túrara, Mlynská dolina, Bratislava, juraj.michalko@geology.sk

ÚVOD

Formy dusíka ako dusi nany, amónne ióny a dusitany sú významnou zlofkou flivotného prostredia z h adiska zne istenia vôd, významnú úlohu majú tiež ako zdroj flivín. Nap anie implementa ných cie ov Slovenskej republiky v rámci Európskej únie prinieslo aj problematiku hodnotenia dusi nanov v podzemných a povrchových vodách na Slovensku.

Vzh adom na dosiahnutie a udrflanie dobrého stavu vôd je monitorovanie a následné hodnotenie stavu vôd ve mi dôleflitým prvkom, ktorý je nevyhnutný pre nastavenie správneho hospodárenia a manaflmentu nielen v po nohospodársky vyufflvanej krajine.

METODIKA

V predkladanom príspevku sme hodnotili dáta z monitorovania podzemných a povrchových vôd, ktoré boli poskytnuté Výskumným ústavom vodného hospodárstva (VÚVH), Slovenským hydrometeorologickým ústavom (SHMÚ), vodárenskými spoločnosťami (cez systém Zberak-VÚVH) a Ústnym geologickým ústavom Dionýza Túrara (TÚGÚD). Hodnotené dáta sú primárne vyufflvané pre reportovacie povinnosti SR v súvislosti s rámcovou smernicou o vode 2000/90/ES a dusi nanovou smernicou 91/676/EHS, kde je hodnotený aktuálny stav podzemných a povrchových vôd za sledované obdobie (6 resp. 4 roky), pričom sú hodnotené útvary podzemných a povrchových vôd a vplyv po nohospodárskej innosti ako aj aglomerácií na stav týchto vodných útvarov. V prípade podzemných vôd sme mali k dispozícii nehomogénny rad údajov zo 740 monitorovacích objektov (prameňov, vrtov), s monitorovaním od roku 1986 až 2014 s nepravidelnou periodicitou, v závislosti od lokality a úelu monitorovacieho bodu. V prípade povrchových vôd išlo o 626 lokalít za obdobie rokov 2004-2014 vo frekvencii 1 až 12 krát ročne. Dusí nany, dusitany a amónne ióny boli analyzované v Národnom referenčnom laboratóriu VÚVH, v prípade dát SHMÚ v Geoanalytických laboratóriách TÚGÚD v prípade vodárenských spoločností v nimi vybraných laboratóriách.

V pilotných 10 lokalitách (sie VÚVH) bolo stanovené izotopové zloflenie kyslíka ($^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$) a dusíka ($^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$) z dusi nanov rozpustených v podzemnej vode. Pretože izotopové zloflenie kyslíka dusi nanu môže byť ovplyvnené i výmenou kyslíka s vodou, v ktorej je dusi nan rozpustený, boli vrtov ovzorkované tak, aby sa zohľadnil i tento faktor. Z vrtov boli odobraté aj vzorky vody na stanovenie izotopového zloflenia kyslíka ($^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) a vodíka ($^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$) vody. Všetky preparácie a analytické práce boli vykonávané v laboratóriách izotopovej geológie TÚGÚD.

Vybrané dáta boli spracované v prostredí MS Excel, mapové výstupy boli spracované softvérom ArcGIS, pri spracovávaní pilotných lokalít bol vyufflvávaný aj produkt Google Earth.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

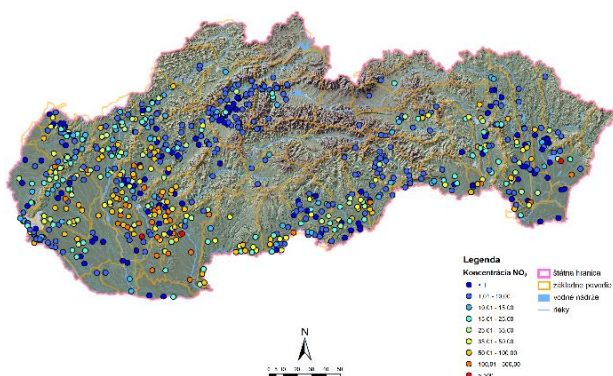
Dusi nany v podzemných vodách

Najvyššie koncentrácie dusi nanov v podzemných vodách sa nachádzajú v okolí Nitry, Trnavy, Nových Zámkov, Vrábov, Fieliezoviec. Ide o dolné toky riek Nitra, Hron, Parífl, stredný tok Váhu, ale aj Východoslovenskú kotlinu v povodí Bodrogu, Latorice, dolnejasti Ondavy a Hornádu (obr. 1). Sú to po nohospodársky najvyufflvanejšieasti SR, ale súčasne ide o zraniteľné oblasti, teda o podzemné vody kvartérnych náplavov riek, kde môže zneistenie prenikať do podzemných vôd ajšie. Zvyšované koncentrácie sledovaných látok zjavne pochádzajú z obvyklých po nohospodárskych aktivít, pričom extrémnych hodnotách (nad 500 mg/l NO_3^-) predpokladáme, že ide o blízky bodový zdroj zneistenia (neutesnená hnojná jama, skládka minerálnych dusíkatých hnojív a pod.). Celkový stav obsahu dusi nanov v sledovaných podzemných vodách SR (medián = 10 mg/l) je relatívne hlboko pod limitnou hranicou 50 mg/l (dusi nanová smernica, Nariadenie vlády SR 496/2010), no ve mi dôleflité je udrflanie aktuálneho stavu.

Amónne ióny v podzemných vodách

Vyšie hodnoty amónnych iónov v podzemných vodách (nad 1 mg/l) boli zaznamenané v Turianskej kotline, na Záhorí, aj v okolí Lučene, Rimavskej Soboty a Trenčína, v priemyselne aktívnych oblastiach (okolie Nitry, Trnavy, Skalice a Senice), ale aj na juhu Slovenska v okolí Veľkého Krtíča, Tornale, Roľavy (obr. 2). Na východe Slovenska je to v oblasti Vranova nad Topou, Strábskeho a Košíc. Sledované limity predstavujú hodnotu 0,5 mg/l, pričom nami vyšetrená hodnota mediánu pri amónnych iónoch v podzemných vodách Slovenska je 0,05 mg/l. Je dôležitý aktuálny stav minimálne udržať, zníženie hodnôt bude vítané.

Stredné hodnoty (mediány) koncentrácie dusíkanov v podzemných vodách za sledované obdobie



Obr. 1 Stredné hodnoty koncentrácie dusíkanov v podzemných vodách Slovenska

Dusi nany v povrchových vodách

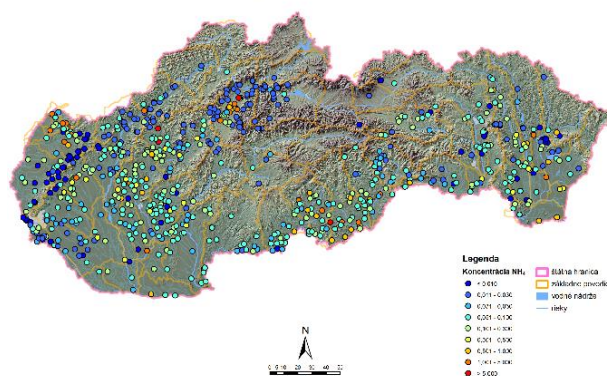
Rozšírenie dusínanov v povrchových vodách je v základných črtách podobné rozšíreniu dusínanov v podzemných vodách, zvýšené množstvá dusínanov sú v poľnohospodársky aktívnych zónach. Odlišnosti môžeme pozorovať lokálne, keďže antropogénne vplyvy sú rýchlejšie identifikovateľné v povrchovej vode. Obsah dusínanov pod 10 mg/l sa vyskytuje v horných partiach tokov riek, v severnejších oblastiach Slovenska, vyššie obsahy (nad 10 mg/l) sa nachádzajú v poľnohospodársky a priemyselne aktívnych oblastiach na južnom Slovensku (obr. 3).

Amónne ióny v povrchových vodách

Pri porovnávaní distribúcie amónnych iónov v povrchových a podzemných vodách nedochádza k výrazným zmenám. Pri hodnotení mediánov len minimum monitorovaných profilov presahuje hodnotu 1 mg/l, výnimku tvoria profily na Hornej Nitre (nad Novákmi), na Záhorí (pod Holíom) alebo Turca (pri ústí) (obr. 4). Výsledné porovnanie koncentrácií amónnych iónov v povrchových vodách SR sa javí ako zlepšujúce sa, hodnota mediánu je 0,04 mg/l, z čoho vyplýva aj kladné limitné porovnanie (0,5 mg/l). Tak ako pri

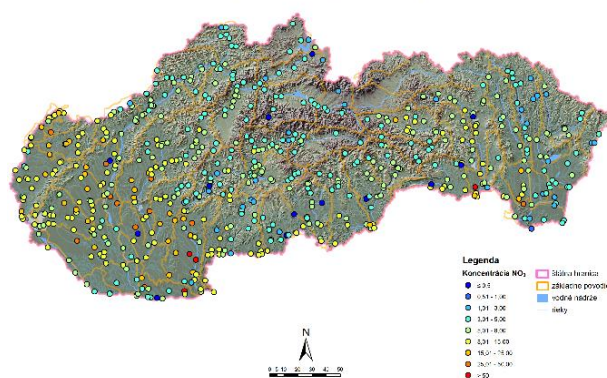
predchádzajúcich formách dusíka vo vodách, je nevyhnutné takýto stav minimálne udržať.

Stredné hodnoty (mediány) koncentrácie amónnych iónov v podzemných vodách za sledované obdobie



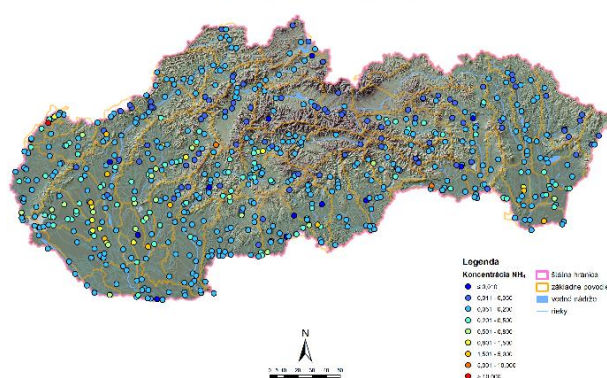
Obr. 2 Stredné hodnoty koncentrácie amónnych iónov v podzemných vodách Slovenska

Stredné hodnoty (mediány) koncentrácie dusíkanov v povrchových vodách za sledované obdobie



Obr. 3 Stredné hodnoty koncentrácie dusíkanov v povrchových vodách Slovenska

Stredné hodnoty (mediány) koncentrácie amónnych iónov v povrchových vodách za sledované obdobie



Obr. 4 Stredné hodnoty koncentrácie amónnych iónov v povrchových vodách Slovenska

Izotopy dusíka a kyslíka vo vode vybraných vrto monitorovacej siete VÚVH - pilotná štúdia

Pre monitorovanie obsahu dusínanov v podzemných vodách Slovenska, ktoré vyplýva z dusínanovej smernice 91/676/EHS, je dôležitá informácia poznať konkrétny zdroj dusínanov. Napriek tomu, keďže monitorovacie vrty na sledovanie dusíkatých látok sa nachádzajú v poľnohospodársky aktívnych zónach, na poliach,

pri po ných cestách a pod., zdrojom dusi nanov nemusi by vfdy po nohospodárska innos .

Z dôvodu presného ur enia tohto zdroja bolo do Rámcového programu monitorovania vôd Slovenska na obdobie rokov 2016-2021 zaradených 20 pilotných lokalít, kde sa budú odobera a analyzova vzorky podzemných vôd na stanovenie izotopového zlofienia dusíka a kyslíka vo vode so zahustenou frekvenciou.

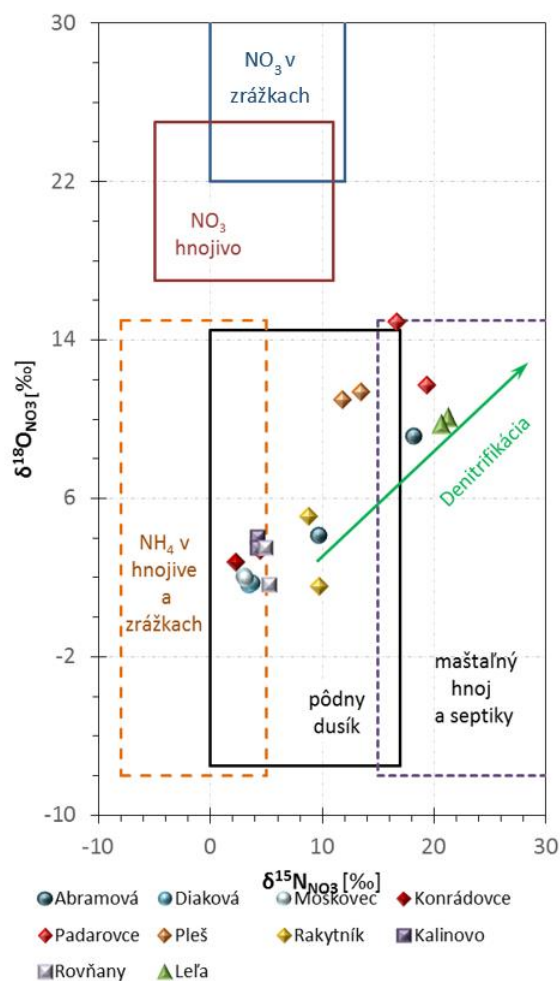
lokality	vrt	dátum odberu	NO ₃ (mg/l)	NO ₂ (mg/l)	NH ₄ (mg/l)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ (‰ A.R.)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ (‰ S.M.O.W.)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (‰ S.M.O.W.)	$\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ (‰ S.M.O.W.)
Abramová	1-117	03.11.2015	34.90	0.165	0.07	18.18	9.14	-9.80	-68.14
	1-117	23.02.2016	75.00	0.041	0.04	9.65	4.12		
Diaková	1-101	06.11.2015	15.90	0.011	0.02	3.46	1.61	-10.27	-72.23
	1-101	23.02.2016	14.20	<0.005	0.03	3.74	1.71		
Kalnovo	3-149	04.11.2015	38.10	0.010	0.06	4.19	4.04	-9.60	-66.56
	3-149	25.02.2016	36.80	0.010	0.05	4.18	3.52		
Konrádovce	3-86	10.11.2015	25.20	0.010	14.20	2.35	2.77	-9.39	-67.76
	3-86	25.02.2016	27.30	0.019	17.90	4.49	3.36		
Leľa	3-41	30.11.2015	74.40	0.063	0.02	21.29	10.06	-10.18	-66.84
	3-41	26.02.2016	97.70	0.080	0.10	20.70	9.75		
Moškovec	1-121	03.11.2015	38.10	0.008	0.05	2.97	2.06	-10.16	-67.84
	1-121	23.02.2016	39.10	<0.005	0.02	3.06	1.97		
Padarovce	3-111	04.11.2015	8.50	0.032	0.06	16.69	14.90	-8.73	-60.86
	3-111	25.02.2016	18.20	0.020	0.06	19.41	11.71		
Pleš	3-96	11.11.2015	17.30	0.189	0.05	11.89	10.96	-9.50	-64.39
	3-96	25.02.2016	18.40	0.187	0.08	13.50	11.35		
Rakytník	3-121	04.11.2015	70.90	0.007	0.06	8.82	5.08	-8.72	-61.63
	3-121	25.02.2016	161.00	0.007	0.03	9.80	1.51		
Rovňany	3-136	04.11.2015	32.70	0.035	0.04	4.92	3.51	-9.64	-63.43
	3-136	25.02.2016	30.10	0.01	0.06	5.28	1.65		

Tab. 1 Výsledky chemických a izotopových analýz vo vode vybratých vrtov monitorovacej siete VÚVH.

(zdroj údajov: chemické analýzy NRL VÚVH, izotopové analýzy Z. Grolmusová, LIG Oddelenia špeciálnych metód MÚÚT)

Pilotný odber prvých 10 vzoriek bol vykonaných v novembri 2015, následný zimný odber sa uskutočnil vo februári 2016 (tab. 1). Voda vo vŕtkách má jednoznačne zrážkový pôvod a pohybuje sa v rozsahu izotopového zlofienia zrážok uvádzaného pre Slovensko (Michalko, 1998, Holko et al., 2012). Na vzorkách nie je badať vplyv odparovania a teda možno predpokladať výmenu vody v sledovaných vrtoch. Nárast vodivosti a prírastok ťažkých izotopov kyslíka s teplotou vody nie je preukázaný, pri niektorých vrtoch však je preukázané pribúdanie ťažkého izotopu kyslíka s pribúdajúcou vodivosťou. Dokumentované izotopové zlofienie dusi nanu vo vrtoch svedčí o ich pestrej genéze.

Na základe prvých výsledkov môžeme konštatovať, že dusi nany s nízkym $^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ a $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ vo vrtoch v Moškoveci, Diakovej, Konrádovciach, Kalinove a Rovňanoch môžeme pravdepodobne odvodzovať od NH₄ hnojív a dusíka zo zrážok, prípadne pôdneho dusíka, v prípade dusi nanov z vrtov v Rakytníku a Pleši môžeme ísť o pôdny dusík. Dusi nany, ktoré možno odvodiť od hnojív organického pôvodu, sú prítomné vo vode v lokalitách Padarovce, Leľa a Abramová.



Obr. 4 Izotopové zlofienie vo vode rozpusteného dusi nanu - závislosť $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ na $^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ s vyznačením izotopových charakteristík základných zlofiek podľa Kendall (in Kendall & McDonnel, 1998).

ZÁVER

V prípade podzemných vôd nastal oproti 90. rokom mierny nárast obsahu dusi nanov, ako problém sa javia extrémne obsahy dusi nanov v monitorovacích vrtoch, ktoré rastú (možné riešenie je v lepšom manažmente špecie nohospodárstva priamo v regióne/obci/druftve, keď ide prevažne o bodové zdroje znečistenia). V prípade amónnych iónov je stav podobný, a to mierny nárast. V prípade povrchových vôd aktuálny obsah dusi nanov sa javí ako vyšší v porovnaní s minulou, čo však môže byť spôsobené situovaním odberových miest do oblastí s hustejším osídlením a intenzívnejším hospodárením. Pri hodnotení obsahu amónnych iónov v povrchových vodách sme nezaznamenali zásadné zmeny.

Pilotná štúdia identifikácie pôvodu dusi nanov na základe izotopov dusíka a kyslíka naznačila pestrou genézu dusi nanov v sledovaných lokalitách, keďže táto aktivita je súčasťou Rámcového programu monitorovania a hodnotenia vôd 2016-2021 v 20 lokalitách, budúce odbery

prinesú viac svetla do objasnenia pôvodu dusi nanov.

Na záver je potrebné zdôrazniť, že na udržaní relatívne dobrého stavu vôd (podzemných a povrchových) vzhľadom na dusi nany, amónne ióny a dusi nany je potrebná a zásadná spolupráca a komunikácia medzi poľnohospodármi, pestovateľmi a prírodovedcami, ako aj medzi environmentalistami a vodohospodármi, atď. Monitorovaním vôd získame obraz o stave vôd, no k zmene hospodárenia nedôjde, ak sa neurobia v tomto smere správne kroky (v lokalitách, kde je zlepšenie potrebné), a preto je medziodborová spolupráca veľmi dôležitá.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Holko, L., Dó-a, M., Michalko, J., Kostka, Z., Tóanda, M., 2012:** Isotopes of Oxygen-18 and Deuterium in Precipitation in Slovakia. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 60, 4, 265-276.
- Michalko, J. 1998:** Izotopová charakteristika podzemných vôd Slovenska. Kandidátska dizertácia práca, SAV, Bratislava, 1-94.
- Pitter, P., 2009:** *Hydrochemie*. 4. aktualizované vydání, Vydavatelství VÚCHT, Praha, 1-568.
- Tlušťáková, A., 2016:** *Asové zmeny foriem dusíka v podzemných a povrchových vodách Slovenska*, dizertácia práca, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, 1-136.
- Rámcový program monitorovania vôd Slovenska**, MfP SR, Bratislava, 2008, 2011, 2015.
- Smernica Rady z 12. decembra 1991 o ochrane vôd pred znečistením dusíkom z poľnohospodárskych zdrojov (91/676/EHS).**
- Smernica . 2000/60/ES Európskeho parlamentu a rady z 23. októbra 2000, ktorou sa stanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia spoločného vodného hospodárstva.**
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky . 496 z 8. decembra 2010, ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky . 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu.**

AMORPHOUS MANGANESE OXIDE COATING OF BIOCHAR IMPROVES ITS EFFICIENCY AT REMOVING VARIOUS METAL(LOID)S FROM SOLUTIONS

Luká–Trakal^{1*}, Zuzana Michálková¹, Luke Beesley², Martina Vítková¹
Petr Ouedník¹, Andreu Piqueras Barceló¹, Vojtěch Ettler³, Michael Komárek¹

¹Department of Environmental Geosciences, Faculty of Environmental Sciences
Czech University of Life Sciences Prague, CZ, *trakal@fzp.czu.cz

²The James Hutton Institute, Environmental and Biochemical Sciences group, Craigiebuckler, Aberdeen, UK

³Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University, CZ

INTRODUCTION

As reviewed by Mohan et al. (2014) the biochar removal efficiency usually results in a few milligrams of remediated metal(loid) per gram of activated carbon. Because of that and due to its porous structure, biochar has recently also been modified using various secondary oxides in order to improve its sorption efficiency. Biochar could be modified by Mn-oxides, which usually have had very high immobilization potential for metal(loid)s (Komárek et al., 2013). Specifically, Wang et al. (2015) demonstrated that metal(loid)s sorption was significantly improved for the biochar modified by birnessite and/or other Mn-oxides. Because of that, amorphous manganese oxide (AMO) could also be very suitable candidate for this modification due to its very high efficiency to immobilize various metal(loid)s (Della Puppa et al., 2013; Michálková et al., 2016).

MATERIAL AND METHODS

Biochar (from grape stalks) was used for the modification by AMO. Specifically, two AMO-modified biochars were prepared in two different ways at three AMO/BC ratios (1:2, 1:1, 2:1 (w/w)). In the first method, the AMO and biochar (AMO+BC) were mixed together at three AMO/BC ratios and agitated together in deionized water (20/1; L/S) for 24 hours at pH 9.00 (mean pH value between pH_{ZPC} of pristine BC and pure AMO, respectively). In the second method, biochar was added directly into the reaction mixture for the synthesis of AMO (AMOchar), where biochar was mixed with 0.4 M $KMnO_4$ solution and subsequently 1.4 M glucose solution was added. Such prepared AMO-biochar composites were compared with the pristine biochar for the sorption of As(V), Cd(II) and Pb(II). Next, pristine and all modified biochar samples were then analysed for: (i) pH value, pH_{ZPC} , CEC; (ii) BET surface (iii) surface functional groups by FTIR; (iv)

precipitated phases by XRD; (v) Mn binding energies using XPS and (vi) surface structure and composition using SEM-EDX and TEM, respectively. Finally, a dynamic leaching test was implemented using one selected sorbent (AMOchar 2:1) and a case contaminated material (Arsenate-rich wood ash; Mollon et al., 2016) under non-buffered pH conditions.

RESULTS AND DISCUSSION

The AMOchar material was formed mainly by Mn-oxalates, whereas in the AMO+BC composite, crystals of rhodochrosite were also detected in addition to Mn-oxalates (Fig. 1). In more detail, such Mn-oxalates coated the surface of the pristine biochar during the actual synthesis (AMOchar). The process of the biochar coating was further confirmed by high resolution TEM (Fig. 1). Specifically, biochar particles covered by a layer of AMO were identified (Figure 1), showing an efficient and well-proportioned surface coating as demonstrated by EDS spectra taken from several different spots. The attraction of the AMO on the surface of pristine biochar was confirmed by XPS deconvolution of Mn bond at binding energy 641.84 eV (responsible for $Mn-O_{org}$ bond; Fig. 1). The AMOchar was most efficient in the batch tests, with removal rates of 98.5% for Pb(II) and between 30 and 80% for Cd(II) and As(V), despite the initially high pH. The column leaching test, using an arsenic contaminated ash as the source of As, confirmed the predominance of HSO_4^{2-} species resulting from the lower pH induced by the AMOchar addition, compared to AsO_4^{3-} , predominantly leached from the ash alone. In comparison with the pristine biochar and a biochar-birnessite comparison material, the AMOchar was the most suitable sorbent for removing various metal(loid)s from aqueous solution whilst decrease Mn leaching associated with the application of pure AMO as a sorbent.

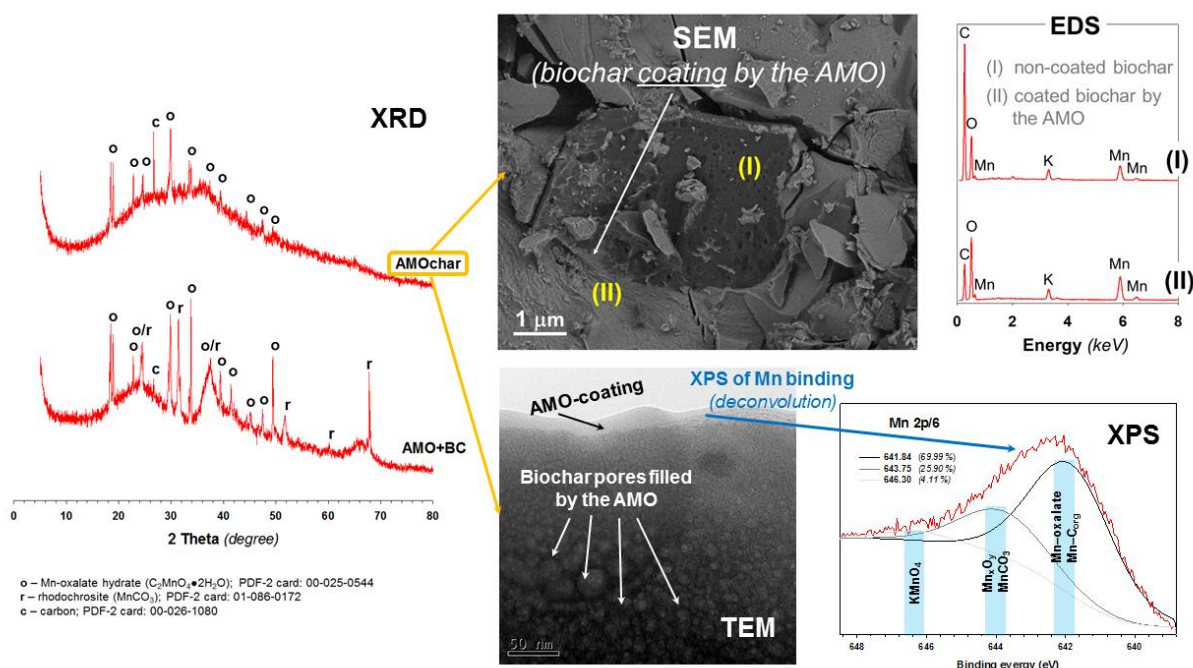


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns; SEM images with corresponding EDS spectra; cross-section of the AMO-coating using high resolution TEM and XPS of Mn binding and the bond deconvolution of the AMOchar.

CONCLUSION

The AMOchar was mainly formed by Mn-oxalates which coated the biochar during common synthesis. Such prepared AMOchar sorbs high amounts of various metal(loid)s, where the Mn leaching was reduced during sorption compared to the pure AMO.

Acknowledgement: This research was financed by the Czech Science Foundation (GA R 14-02183P).

REFERENCES

- Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bollinger, J.C., Joussein, E., 2013: Adsorption of copper cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 399, 99-106.
- Komárek, M., Van k, A., Ettler, V., 2013: Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated

soils using oxides ó a review. *Environmental Pollution*, 172, 9-22.

- Michálová, Z., Komárek, M., Veselská, V., íhalová, S., 2016: Selected Fe and Mn (nano)oxides as perspective amendments for the stabilization of As in contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 10841610854.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman Jr., C.U., 2014a: Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent ó a critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191-202.
- Mollon, L.C., Norton, G.J., Trakal, L., Moreno-Jimenez, E., Elouali, F.Z., Hough, R.L., Beesley, L., 2016: Mobility and toxicity of heavy metal(loid)s arising from contaminated wood ash application to a pasture grassland soil. *Environmental Pollution*, 218, 419-427.
- Wang, H., Gao, B., Wang, S., Fang, J., Xue, Y., Yang, K., 2015: Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood. *Bioresource Technology*, 197, 356-362.

BIOASISTOVANÉ LÚHOVANIE HLINÍKA - RELEVANTNÁ METÓDA NA STANOVENIE MOBILIZOVATE NEJ FRAKCIE?

Martin Urík, Katarína Boriová, Filip Polák, Marek Bujdo-, Eva Duborská

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov
Ilkovi ova 6, Mlynská dolina, Bratislava, Bratislava, urik@fns.uniba.sk

ÚVOD

Organické kyseliny sa vyskytujú v pôdach a sedimentoch prirodzene a predstavujú menej ako 3% frakciu z prírodných organických látok (Van Hees et al., 2002). Napriek tomu ich prítomnosť významne ovplyvňuje niektoré z chemicko-fyzikálnych a biologických charakteristík pôd, najmä vďaka schopnosti viazať kationy kovov (Terzano et al., 2015). Preto môže byť ich prítomnosť zvyčajne koncentráciou kovov v ich extrahovateľnej frakcii z pôd (Walna et al., 2005).

Jednou z dostupných šchemických metód stanovenia mobilnej frakcie je vyuffitie roztokov kyseliny octovej, či už v jedнокrokovú alebo viackrokovú extrakciu (Bondareva et al., 2014). Jej aplikácia, resp. vyuffitie iných organických kyselín ale nezodpovedá skutočnej kapacite organizmov produkovať tieto nízkomolekulové látky (Li et al., 2003).

Preto je cieľom tohto príspevku zhodnotiť možnosti vyuffitia laboratórne pripravených zmesných roztokov organických kyselín pri hodnotení mobility hliníka na modelových substrátoch. Zlofenie a koncentrácia organických kyselín však zodpovedá ich obsahom v roztokoch, ktoré sme získali laboratórnou kultiváciou beľného pôdneho druhu mikroskopickéj vláknitej huby *Aspergillus niger*.

METODIKA

Pre statickú kultiváciu sme vyuffili druh mikroskopickéj vláknitej huby *Aspergillus niger* CBS 140837, ktorý bol pôvodne izolovaný z lokality kontaminovanej ortuou (Urík et al., 2014). Suspenziou spór 7-dňovej kultúry sme inokulovali 50 mL kvívného média pod a Sabourauda (HiMedia, Mumbai) a inkubovali po dobu 19 dní. V rôznych časových bodoch sme stanovili obsah organických kyselín izotachoforézou (Villa Labeco, Spišská Nová Ves). Získané roztoky kvívných médií sme vyuffili na 24-hodinovú extrakciu hliníka v dynamických podmienkach (120 ot.min^{-1}) z oxidov a hydroxidov hliníkových.

Zistené obsahy organických kyselín sme vyuffili na prípravu zmesných roztokov kyselín – octovej, citrónovej a glukónovej (Centralchem, Bratislava), ktoré sme pouffili na extrakciu substrátov v rovnakých podmienkach uvedených v predchádzajúcom texte.

Hliník sme v roztokoch stanovili metódou optickej emisnej spektroskopie s indukciou viazanou plazmou (ICP-OES) na ICP spektrometri Jobin Yvon 70 Plus (Francúzsko).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kmene mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger* sú schopné produkovať organické kyseliny a to do hodnôt niekoľko desiatok mmol.L^{-1} (Santiya a Ting, 2006). Túto výnimočnú schopnosť je možné vyuffiť napríklad pri spracovaní sekundárnych zdrojov záujmových prvkov v priemysle (Koleník et al., 2011).

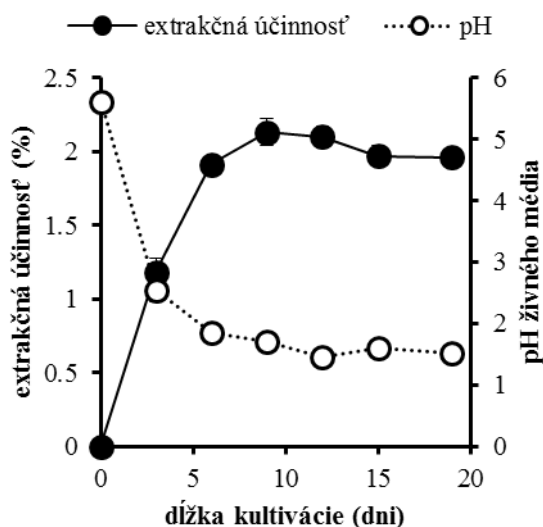
Niektoré organické kyseliny sú však produkované v relevantnom množstve. V tab. 1 sú preto uvedené tie, ktoré dosiahli koncentrácie minimálne 1 mmol.L^{-1} – octová, citrónová a glukónová. Na tieto kyseliny sme obmedzili aj ďalší výskum orientovaný na možnosti vyuffitia organických kyselín pri stanovení mobilizovateľnej frakcie hliníka.

de kultivácie	kyselina octová (mmol.L^{-1})	kyselina citrónová (mmol.L^{-1})	kyselina glukónová (mmol.L^{-1})
3	13,1	1,2	16,5
6	30,7	1,4	15,7
9	47,9	1,7	13,8
12	52,2	2,0	11,6
15	59,7	1,8	9,0
19	68,4	1,6	5,7

Tab. 1 Koncentrácie organických kyselín v kvívnom médiu po kultivácii druhu mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger*.

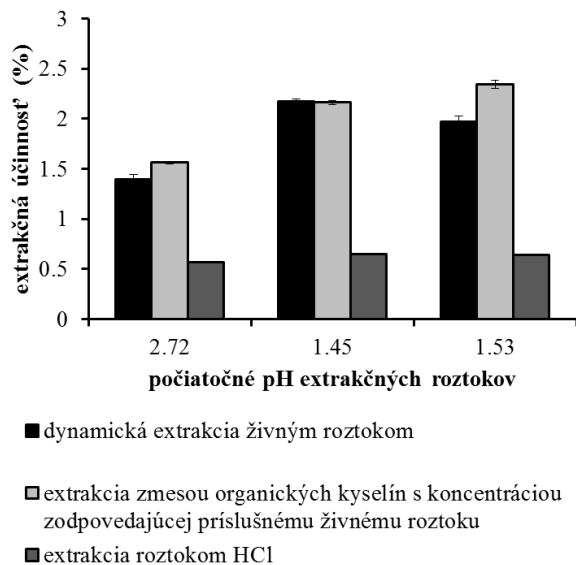
Z priebehu grafu na obr. 1 vyplýva, že extraktná úroveň kvívného média s obsahom metabolitov mikroskopickéj vláknitej huby koreluje so zmenami hodnôt pH. Najvýznamnejšie zvýšenie obsahu rozpustných foriem hliníka je preto v rozsahu prvých piatich dní, kedy aj hodnota

pH živného média významne klesla z hodnoty 5,6 aŕ na 1,6.



Obr. 1 Zmeny v pH a obsahov mobilnej fázy hliníka v živnom médiu po as kultivácie druhu mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger*.

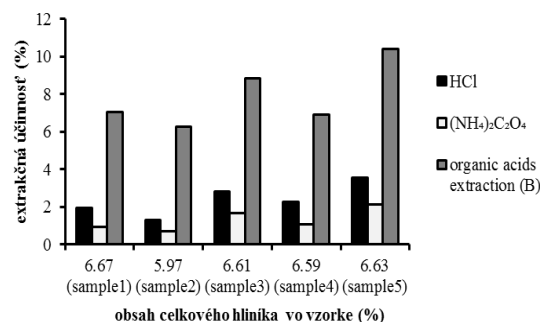
Ak v-ak experimentálne zhodnotíme extrakčnú účinnosť kyslých roztokov zo suspenzie oxidu hlinitého a kyseliny HCl s hodnotou pH 1,45, je zrejmé, že účinnosť extrakcie je viac než dvojnásobne nižšia v porovnaní s extrakciou organickými kyselinami.



Obr. 2 Vplyv hodnoty pH a extraktantov pripravených z organických kyselín, resp. živných médií na účinnosť extrakcie hliníka z modelového substrátu oxidu hlinitého.

Keďže účinnosť extrakcie pripravovaných zmesných roztokov organických kyselín s pH 1,45 bola štatisticky zhodná (na hladine 0,05) s účinnosťou extrakcie pomocou metabolitov mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger* získaných po 12-dňovej kultivácii, túto zmes sme použili na

experimentálnu extrakciu hliníka z pôdnych vzoriek. Na obr. 3 je vyjadrené porovnanie extrakcie zmesným roztokom organických kyselín s extrakciou úinnými extraktantami 0,5 mol.L⁻¹ HCl and 0,2 mol.L⁻¹ (NH₄)₂C₂O₄ ako boli uvedené v publikácii Matúš-*et al.* (2006).



Obr. 3 Porovnanie extrakčnej účinnosti pri extrakcii hliníka v jedнокrokových extrakčných postupoch pomocou 0,5 mol.L⁻¹ HCl and 0,2 mol.L⁻¹ (NH₄)₂C₂O₄.

Z porovnania týchto údajov je zrejmé, že účinnosť extrakcie využitím zmesných roztokov je niekoľkonásobne vyššia ako účinnosť štandardných jedнокrokových extrakcií definujúcich mobilizovateľnú frakciu hliníka. Preto predpokladáme, že podiel tejto frakcie je oveľa vyšší, ak v systéme uvažujeme o prítomnosti mikrobiálneho, metabolicky aktívneho inite a.

ZÁVER

Experimentálne výsledky našej práce naznačujú, že prirodzené metabolity mikroskopických vláknitých húb sú významným faktorom pri mobilizácii hliníka z pôdnych substrátov. Z toho dôvodu navrhujeme jednoduchú metódu pre stanovenie mobilizovateľnej frakcie jedнокrokovou extrakciou laboratorne pripravenými roztokmi dominujúcich metabolitov mikroskopických vláknitých húb a organických kyselín.

Po akovanie: Práca bola podporená agentúrou VEGA 1/0203/14 a 1/0836/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bondareva, L., Teisserenc, R., Pakharkova, N., Shubin, A., Le Dantec, T., Renon, L., Svoboda, I., 2014: Assessment of the bioavailability of Cu, Pb, and Zn through *Petunia axillaris* in contaminated soils. International Journal of Ecology, 2014, ID 378642.
- Koleník, M., Urík, M., Gardoňová, K., Littera, P., Matúš, P., 2011: Biological and chemical leaching of arsenic and zinc from adamite. Chemické Listy, 105, 961-965.

- Li, Y.H., Huang, B.X., Shan, X.Q., 2003:** Determination of low molecular weight organic acids in soil, plants, and water by capillary zone electrophoresis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 775-780.
- Matúř, P., Kubová, J., Bujdoř, M., Medved, J., 2006:** Free aluminium extraction from various reference materials and acid soils with relation to plant availability. *Talanta*, 70, 996-1005.
- Santhiya, D., Ting, Y.-P., 2005:** Bioleaching of spent refinery processing catalyst using *Aspergillus niger* with high-yield oxalic acid. *Journal of Biotechnology*, 116, 171-184.
- Terzano, R., Cuccovillo, G., Gattullo, C.E., Medici, L., Tomasi, N., Pinton, R., Mimmo, T., Cesco, S., 2015:** Combined effect of organic acids and flavonoids on the mobilization of major and trace elements from soil. *Biology and Fertility of Soils*, 51, 685-695.
- Urík, M., Hlodák, M., Mikuřová, P., Matúř, P., 2014:** Potential of microscopic fungi isolated from mercury contaminated soils to accumulate and volatilize mercury(II). *Water, Air, and Soil Pollution*, 225, 2219.
- Van Hees, P.A.W., Jones, D.L., Godbold, D.L., 2002:** Biodegradation of low molecular weight organic acids in coniferous forest podzolic soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 34, 1261-1272.
- Walna, B., Spsychalski, W., Siepak, J., 2005:** Assessment of potentially reactive pools of aluminium in poor forest soils using two methods of fractionation analysis. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1807-1816.

STANOVENIE PÓROVITOSTI PERLITU Z LOFISKA LEHÔTKA POD BREHMI POMOCOU PO ÍTA OVEJ 3D TOMOGRAFIE Ó METODIKA MERANIA, VÝHODY A NEVÝHODY METÓDY

Peter Varga¹, Jaroslav Lexa², Juraj Tárka³, Peter Uhlík¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovi ova 6, Bratislava
Katedra lofiskovej geológie, vargap@fns.uniba.sk

²Ústav vied o Zemi SAV, Geologický odbor, Dúbravská cesta 9, Bratislava

³Ústav vied o Zemi SAV, umbierska 1, Banská Bystrica

ÚVOD

Perlit ó významná nerudná surovina vulkanického pôvodu je po technickej úprave v súasnosti často využívaná v rôznych oblastiach priemyslu a stavebníctva.

Po as tepelnej úpravy, prevafne vo vertikálnej peci, nadržené hydratované vulkanické sklo sa pri teplotách 870-1100°C (Breese a Barker, 1994) expanziou vody transformuje na bielu sklovitú penu s extrémne nízkou hustotou. Vzniknutý expandovaný perlit môže mať svoj objem zväčšený voči surovému perlitu až 40-násobne. Expandovaný perlit sa používa pri výrobe akýchkoľvek stavebných materiálov, izolácii (zvukovej a tepelnej), v poľnohospodárstve a v akákoľvek významnej filtrácii jej schopnosti je aj dôležitou environmentálnou surovinou (Roulier et al., 2006).

Proces expandácie je podmienený prítomnosťou vody vo vulkanickom skle (Angelopoulos et al., 2013). Pôvod pomerne vysokého obsahu vody v perlite stále nie je dostatočne objasnený. Je však evidentná súvislosť medzi pórovitosťou a prítomnosťou vody v perlite (napr. Seligman et al., 2016). Perlity z lofiska Lehôtka pod Brehmi je možné na základe predchádzajúcich výskumov rozdeliť do dvoch typov: svetlé, silne pórovité perlity s veľkosťou pórov do 2 mm a tmavé a ľahšie perlity s mikropórmami do 25 μm (Varga et al., 2016).

V rámci riešenia projektu APVV-0339-12 bol realizovaný výskum pórovitosti perlitov z lofiska Lehôtka pod Brehmi s cieľom zistiť hodnoty celkovej a otvorenej pórovitosti a jej vplyvu na procesy perlitizácie a expandácie.

METODIKA

Z exploatovaného lofiska Lehôtka pod Brehmi bolo odobratých 14 vzoriek rôznych typov perlitu tak, aby reprezentovali jeho celkovú variabilitu. Pre stanovenie pórovitosti pomocou počítačovej tomografie (CT) bol použitý vysokoenergetický prístroj mikro-CT phoenix x L

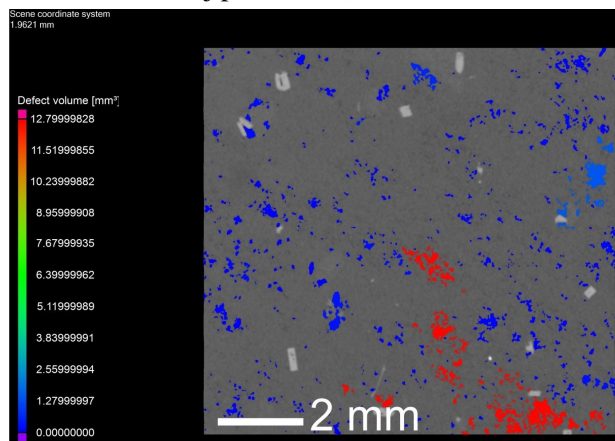
240 (Ústav vied o Zemi SAV, Banská Bystrica). Použitá bola unipolárna 240 kV RTG trubica otvoreného typu. Meranie bolo zamerané na overenie celkovej, otvorenej (prepojenej) a uzavretej pórovitosti na vzorkách s veľkosťou priemeru 1 x 1 x 1 cm. Minimálne možné rozlíšenie pre vzorky perlitu uvedených rozmerov bolo pre 1 voxel (3D pixel) stanovené na 16,134 μm.

Stanovenie pórovitosti pomocou CT je ovplyvnené aj subjektívnym faktorom. Jedná sa predovšetkým o skúsenosti analytika a znalosť vlastností skúmanej vzorky. 3D obraz sa skladá z jednotlivých voxelov, ktoré nadobúdajú jeden z 65 536 odtieňov sivej úmerne hustote. Obraz nie je kontrastný, lebo prítomnosť pórov ako je rozmer voxelu spôsobuje, že mnohé voxely nadobúdajú prechodné odtiene medzi odtieňmi skla a pórov. Použitý modul vyhodnocujúci pórovitosť pracuje na princípe stanovenia prahu (odtieň a sivej, ktorý v danom prípade predstavuje hranicu medzi pórmami a sklom), na základe ktorého algoritmus priradí daný voxel ku sklu alebo pórom. Na základe príslušných odtieňov modul priradí veľkosť pórov, ako aj ich objem. V závislosti od stanovenej prahovej hodnoty sivej sa hodnota vypočítanej pórovitosti výrazne mení. Ako príklad je možné uviesť vzorku tmavého typu perlitu PL-19, ktorá pri nastavení prahovej hodnoty sivej na 4200 vykazuje pórovitosť 1,19 %, ale pri nastavení na 4800 ufl vykazuje pórovitosť 18,83 %. Podobne vzorka svetlého perlitu PL-4A pri prahovej hodnote sivej 4000 vykazuje pórovitosť 17,93 % a pri 4600 ufl vykazuje pórovitosť 46,83 %. Analytik je teda nútený na základe vizuálneho posúdenia zadať prahovú hodnotu sivej tak, aby hranice pórov a skla boli blízke realite. Pri nízko nastavenej prahovej hodnote sivej nebude započítaná istá časť pórovitosti, pri vysoko nastavenej hodnote budú započítané aj tie, ktoré nie sú pórmami, napríklad tmavšie zóny, ktoré môžu vzniknúť po askenovaní vzoriek tzv. prstencový artefakt (CT ring artefakt). Pri hodnotení otvorenej pórovitosti nie je možné zamedziť započítanie objemu fraktúr vo vzorke, čím môžu vzniknúť nekorektné údaje.

Preto je vhodné mať pred meraním nezávislé údaje o celkovej pórovitosti vychádzajúce z vyhodnotenia optickej mikroskopie, BSE obrazov, SEM obrazov alebo meraní pyknometriou, Hg-porozimetriou i BET. Pre rozlíšenie otvorenej a uzavretej pórovitosti sme použili hraničnú hodnotu prepojenia pórov v rozsahu 1000 voxelov (1,61 μm). Póry prepojené na väčšiu vzdialenosť sú teda považované za otvorené.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vo vzorkách perlitu tmavého typu (obr. 1) celková pórovitosť varíruje v rozmedzí 0,52 % až 17,22 % (tab. 1), z toho otvorená pórovitosť predstavuje hodnoty 0,39 % až 15,85 % (75-92,04 % celkovej pórovitosti). Vzorky svetlého perlitu sú charakteristické výraznejšie vyvinutou pórovitosťou s hodnotami 15,59 % až 35,19 % pre celkovú pórovitosť, z toho otvorená pórovitosť predstavuje 14,62 % až 34,46 % (91,44-98,2 % celkovej pórovitosti). Priemerná hodnota celkovej pórovitosti tmavých perlitov je 7,01 % pri priemernej hodnote uzavretej pórovitosti 1,06 % a otvorenej pórovitosti 5,95 % (21,76 %, resp. 78,23 % celkovej pórovitosti). Priemerná hodnota celkovej pórovitosti tmavých perlitov je 26,62 % pri priemernej hodnote uzavretej pórovitosti 1,14 % a otvorenej pórovitosti 25,48 % (4,78 %, resp. 95,22 % celkovej pórovitosti).

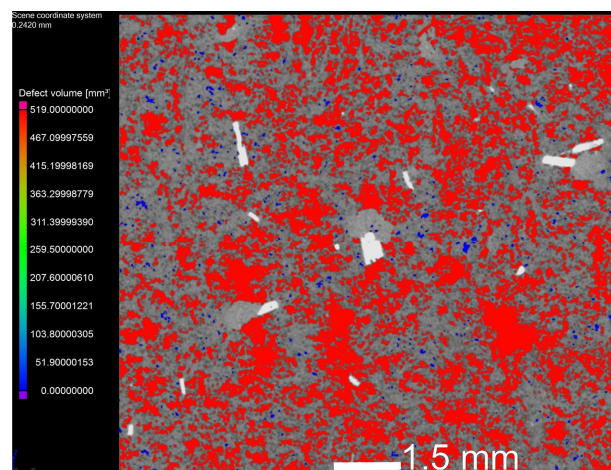


Obr. 1 Zastúpenie prepojenej (ervená) a uzavretej (modrá) pórovitosti vo vzorke tmavého typu PL-19, výstup CT

Medzi celkovou a otvorenou pórovitosťou pri zmene prahovej hodnoty sivej je priama korelácia u oboch študovaných typov perlitov. Priamu koreláciu medzi otvorenou a uzavretou pórovitosťou pri zmene prahovej hodnoty sivej je možné sledovať aj na vzorke PL-19 tmavého typu, no len pri hodnotách otvorenej pórovitosti do 4 %. Nad touto hodnotou sa korelácia správa nepriamo, teda s narastajúcim množstvom prepojených pórov,

ktoré klesá po et neprepojených pórov. Vzorka svetlého typu PL-4A vykazuje pri zmene prahovej hodnoty sivej nepriamu koreláciu medzi otvorenou a uzavretou pórovitosťou.

V práci Seligman et al. (2016) je uvedený difúzny model nízko-plotnej hydratácie na vzorkách z pomerne mladých geologických útvarov (0,3-10 Ka). Pomocou izotopického štúdia D a hrúbky prepáľok (stienok) medzi pórami v skle dokázali, že felzické sklá sa hydratujú už po 1500 rokoch s 1,5-3,5 hm.% H_2O a odhadli difúzny koeficient pri teplote do 25 °C medzi 10^{-3} až 10^{-4} $\mu\text{m}^2/\text{rok}$. Tento údaj konštantne predchádza difúznou rovnicou od autorov Zhang a Behrens (2000) pri teplotách nad 400 °C v intervale 10^{-8} až 10^{-10} $\mu\text{m}^2/\text{rok}$ a poskytuje podobné hodnoty stanovené Friedmanom et al. (1966) o 1 až 10 $\mu\text{m}/1000$ rokov. Vysoké hodnoty pórovitosti a vzájomné prepojenie pórov (obr. 2), s malou hrúbkou stienok medzi jednotlivými pórami, mohli byť vhodnými podmienkami pre úplnú hydratáciu perlitových brekcií pri Lehôtke pod Brehmi.



Obr. 2 Majoritné zastúpenie prepojenej pórovitosti (ervená) a efemérna uzavretá pórovitosť (modrá) vo vzorke svetlého typu PL-4A, výstup CT

Vulkanická aktivita jastrabskej formácie sa na základe K/Ar a Rb/Sr datovaní odohrala v časovom intervale 12,2-11,4 Ma (Chernyshev et al., 2013). Tento vek je viac ako dosť újaci pre úplnú hydratáciu. Celková, ale najmä otvorená pórovitosť je významným faktorom ovplyvňujúcim proces expanzie perlitu. Z vody obsiahnutej v surovom perlite sa expanzie zúčastní len tá časť, ktorá nestihne zo zrna uniknúť pri jeho zohrievaní na teplotu tavenia (Rouliá et al., 2006). Pórovitosť zjavne uľahčuje a zrýchľuje únik vody a tak znižuje množstvo vody, ktoré je k dispozícii v momente expanzie.

vzorka	typ	rozsa	celková pórovitosť (%)	otvorená pórovitosť (%)	uzavretá pórovitosť (%)	podiel otvorenej k celkovej pórovitosti (%)
PL-6a	tmavý	7100	17,22	15,85	1,37	92,04
PL-19	tmavý	4600	5,74	4,34	1,4	75,61
PL-20a	tmavý	6200	4,58	3,22	1,36	70,31
PL-93b	tmavý	7700	0,52	0,39	0,13	75,00
PL-4a	svetlý	4400	35,01	34,38	0,63	98,20
PL-4b	svetlý	4100	28,32	27,06	1,26	95,55
PL-6b	svetlý	4700	20,54	19,03	1,51	92,65
PL-22	svetlý	6500	34,03	33,16	0,87	97,44
PL-24b	svetlý	9000	35,19	34,46	0,73	97,93
PL-26a	svetlý	8000	26,65	24,37	2,28	91,44
PL-26b1	svetlý	8300	18,97	17,65	1,32	93,04
PL-26b2	svetlý	11700	20,65	19,5	1,15	94,43
PL-93a	svetlý	5300	31,29	30,57	0,72	97,70
PL-95	svetlý	6000	15,59	14,62	0,97	93,78

Tab. 1 Prahové hodnoty sivej, namerané hodnoty celkovej, otvorenej a uzavretej pórovitosti a vypoítané hodnoty otvorenej pórovitosti aproximované na celkovú pórovitosť

ZÁVER

Stanovenie pórovitosti pomocou počítačovej tomografie je veľmi výhodná metóda z pohľadu kvalitných výstupov (aj 3D) a štatistického spracovania dát. Ponúka veľké množstvo nastavení, pri ktorom je vhodné zodpovedajúce poznanie štruktúry vzorky a skúsenosti analytika. Výhodou metódy je tiež nedeštruktívnosť a nie veľká časová náročnosť (5-7 vzoriek/deň). Perlity z ložiska Lehôtky pod Brehmi je možné, s ohľadom na pórovitosť, rozdeliť do dvoch typov. Svetlé perlity sú výrazne pórovitejšie (26 %) oproti tmavým (7 %) a podiel otvorenej pórovitosti k celkovej predstavuje u svetlého typu 95 %. Tento typ má aj relatívne vyšší obsah vody 3,95 % (Uhlík et al., 2015). Na základe nameraných údajov je možné konštatovať, že štruktúrované vzorky majú výrazne vyvinutú nielen celkovú ale aj otvorenú pórovitosť, ktorá môže byť kľúčovou pri otázke pôvodu vody v perlite z ložiska Lehôtky pod Brehmi ako aj posúdení kvalitatívnych parametrov perlitu. V budúcnosti plánujeme pomocou nanofokusovej trubice overenie jemnej pórovitosti na totožných vzorkách s fragmentmi veľkosti 2 mm.

Poďakovanie: Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV- 0339-12 a grantom UK/103/2016. Zároveň chceme poďakovať firme LBK PERLIT s.r.o. za možnosť terénneho výskumu a poskytnutia vzoriek.

POUÍTÁ LITERATÚRA

Angelopoulos, P.M., Gerogiorgis, D.I., Paspaliaris, I., 2013: Model-Based Sensitivity Analysis and Experimental Investigation of Perlite Grain

Expansion in a Vertical Electrical Furnace. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52, 17953-17975.

Breese, R.O.Y., Barker, J.M., 1994: Perlite in Industrial Minerals and Rocks. 6th edition. Edited by D.D. Carr. Littleton, CO: SME, 735-749.

Friedman, I., Smith, R.L., Long, W.D., 1966: Hydration of natural glass and formation of perlite. Geological Society of America Bulletin, 77, 323-328.

Chernyshev, I.V., Konečný, V., Lexa, J., Kovalenker, V.A., Jeleš, S., Lebedev, V.A., Goltzman, Y.V., 2013: K-Ar and Rb-Sr geochronology and evolution of the Lehôtky Stratovolcano (Central Slovakia). Geologica Carpathica, 64, 327-351.

Rouliá, M., Chassapis, K., Kapoutsis, J.A., Kamitsos, E.I., Savvidis, T., 2006: Influence of thermal treatment on the water release and the glassy structure of perlite. Journal of Materials Science, 41, 5870-5881.

Sellingman, A.N., Bindeman, I.N., Watkins, J.M., Ross, A.M., 2016: Water in volcanic glass: From volcanic degassing to secondary hydration. Geochimica et Cosmochimica acta, 191, 216-238.

Varga, P., Lexa, J., Uhlík, P., 2016: Perlity z ložiska Jastrabá a Lehôtky pod Brehmi – porovnanie z pohľadu petrografického zloženia a pórovitosti. študentská vedecká konferencia, PRIF UK Bratislava, 1384-1389.

Uhlík, P., Varga, P., Palková, H., Lexa, J., 2015: Voda v perlite – termická analýza. In: Geochémia 2015, Zborník vedeckých príspevkov, TIGÚD Bratislava, 163-165.

Zhang, Y., Behrens, H., 2000: H₂O diffusion in rhyolitic melts and glasses. Chemical Geology, 169, 243-262.

BIODIVERZITA MIKROSKOPICKÝCH VLÁKNITÝCH HUB IZOLOVANÝCH Z OSTRAVSKÝCH LAGUN (LAGUNY OSTRAMO, ESKÁ REPUBLIKA)

Markéta Va-inková, Hana Vojtková

Vysoká škola báňská a Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta,
17. listopadu 15, Ostrava-Poruba, marketa.harwotova.st@vsb.cz

ÚVOD

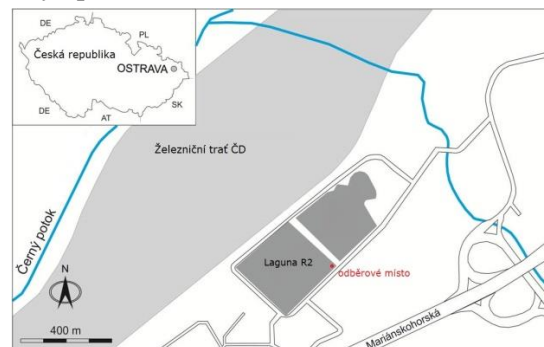
Sou asná skládka odpad státního podniku DIAMO známá pod názvem šLaguny Ostramož zaujímá tém 7 ha na území m sta Ostravy v eské republice. Vznikla ukládáním odpad z rafinérské výroby zahájené koncem 19. století, od roku 1965 zde byl ukládán i odpad z regenerace upot ebených mazacích olej . Po zastavení provozu podniku Ostramo v roce 1996 bylo vládním usnesením rozhodnuto o p evzetí ekologické zát fle státem. Skládku tvo í komplex t í lagun ozna ených R1, R2 a R3, které jsou odd leny hrázemi se zemními valy o vý- ce 5 m nad okolním terénem; laguna R0 se nacházela v jám zemníku bývalé cihelny, jejíž existence byla potvrzena aíl v roce 1999 (Salda et al., 2008).

Ostravské laguny jsou azeny mezi staré ekologické zát fle mimo ádného rozsahu. Vlastní prostor lagun je zat flován zne i- t ním horninového prost edí organické povahy. Hlavními organickými kontaminanty jsou ropné uhlovodíky nesoucí ozna ení NEL (nepolární extrahovatelné látky), polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), polychlorované bifenyly a fenoly (Hammer et al., 2007). Krom organického zne i- t ní se zde vyskytuje i celá ada toxických kov ó As, Cd, Cu, Hg, Ni, a Pb (Vojtková, 2015), pH lagun je kyselé aíl neutrální.

Biologické mechanismy podporující projev mikrobiální rezistence v i kov m zahrnují extracelulární sráfení kovových iont , vznik komplexních slou enin a krystal , biosorpci iont kov , jejich chelataci a adsorpci na biopolymerech bun ných st n, omezení transportu kov v etn propustnosti bun ných membrán, efflux a dal- í intracelulární bun nou kompartmentaci (Mehra et al., 1991, Juhásová et al. 2015). S ohledem na existenci vysokého po tu mechanism rezistence hub v i toxickým kov m se doporu uje mapování výskytu tolerantních kmen mikroorganism v etn mikroskopických vláknitých hub a možnosti jejich využití pro pot eby bioakumulace kov .

METODIKA

Z laguny R2 byly odebrány vzorky polo- tekutého odpadu kal z hloubky cca 10 cm (místo odb ru je ozna eno na obr. 1). Dále byla provedena izolace a kultivace mikroskopických hub standardním postupem s použitím média Sabouradova agaru (M063, HiMedia Laboratories) a následná identifikace pomocí mikroskopu Olympus CX41.



Obr. 1 Poloha Lagun Ostramo na území m sta Ostravy (eská republika)

VÝSLEDKY A DISKUZE

Toxické kovy v- eobecn sniřlují druhovou diverzitu i její etnost, a to výb rem tolerantních populací. P sobení toxických kov na abundanci se m ní dle druhu kovu, p ítomných organism a dal- ích environmentálních faktor (Gadd, 1993). Dosud identifikované mikroskopické vláknité houby byly dle pozorovatelných morfologických znak za azeny k rod m *Aspergillus* (obr. 2), *Cladosporium*, *Aureobasidium* a *Rhizopus* (obr. 3).



Obr. 2 Izolát *Aspergillus* sp. (Olympus CX41, zv. 400x)

Snířlení po tu mikroskopických vláknitých hub v kontaminovaných oblastech bylo vřlidy spjato

s p ítomností m di, kadmia, olova, arsenu a zinku (Babich et al., 1985). astým rodem izolovaným z lokalit kontaminovaných kovy i organickými polutanty je práv rod *Aspergillus* (Thippeswamy et al., 2012, fiemberyová et al., 2014).

V roce 1997 bylo zji-t no, že druh *Aspergillus niger* je schopen v kyselém prostředí naru-ovat írokou íkálu nerozpustných slou enin kov , v etn sulfidu kademnatého, fosfore nanu m natého, fosfore nanu nikelnatého i celistvých kovonosných minerál , nap . kupritu, rodochroziitu a celé ady dal-ích (Gharieb et al., 1998).

V Indii byly z kontaminovaných sediment toxickými kovy, pocházejících z pr myslových odpadních vod, izolovány kmeny rezistentních mikromycet pat ících k rod m *Aspergillus*, *Penicillium*, *Alternaria*, *Geotrichum*, *Fusarium*, *Rhizopus*, *Monilia* a *Trichoderma*. Nej ast ji se zde vyskytovali zástupci mikroskopických hub z rodu *Aspergillus* a *Rhizopus*, následovaly kmeny rodu *Penicillium* (Zafar et al., 2006). Mapování kov-rezistentních mikromycet z odpadních vod textilní továrny Kohinoor Mills Ltd. (Indie) ukázalo, že v prostředí kontaminovaných vod byly nej ast ji zastoupeny rody *Penicillium*, *Rhizopus* a *Candida* (Faryal et al., 2005).



Obr. 3 Izolát *Rhizopus* sp. z lagun Ostramo (zv.400x)

ZÁV R

V lokalitách se zvý-enou koncentrací toxických kov lze nalézt íroké spektrum zástupc íe *Fungi* ze v-ech hlavních taxonomických skupin. Tyto mikroorganismy jsou adaptovány na vysoké koncentrace toxických kov a jsou schopny r stu a rozmnofování i v prostředí s vysokou antropogenní kontaminací.

Vysoce toxické prostředí ostravských lagun p edstavuje zajímavou lokalitu pro studium mechanismu adaptace mikroorganismu na extrémní stresové podmínky, což m že vést k lep-ímu pochopení genetické podstaty tolerance v i toxickým látkám a následnému využití t chto poznatk v bioremedia ních procesech.

POUÍITÁ LITERATURA

- Babich, H., Stotzky, G., 1985:** Heavy metal toxicity to microbe-mediated ecologic processes: a review and potential application to regulatory policies. *Environmental Research*, 36, 111-137.
- Faryal, R., Hameed, A., 2005:** Isolation and characterization of various fungal strains from textile effluent for their use in bioremediation. *Pakistan Journal of Botany*, 37, 1003-1008.
- Gadd, G.M., 1993:** Interactions of fungi with toxic metals. *New Phytologist*, 124, 25-60.
- Gharieb, M.M., Sayer, J.A., Gadd, G.M., 1998:** Solubilization of natural gypsum (CaSO₄·2H₂O) and the formation of calcium oxalate by *Aspergillus niger* and *Serpula himantioides*. *Mycological Research*, 102, 825-830.
- Hammer, V., Horák, J., Vu ka, P., 2007:** Dokumentace zám ru šNápravná opat ení ó Laguny Ostramo o hodnocení vliv stavby na flivotní prostředí (podle P ílohy 4 Zákona 100/2001 Sb. a ve zn ní pozd j-ích p edpis ó EIA).
- Juhásová, J., er anský, S., Beláková, E., T ěmonovi ová, A., 2015:** Bioakumulácia a biovolatilizácia arzenu a antimónu z kontaminovaných pód v laboratórnych podmienkach. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae* (Bratislava), 23 (2), 29-35.
- Mehra, R.K., Winge, D.R., 1991:** Metal ion resistance in fungi: Molecular mechanisms and their regulated expression. *Journal of Cellular Biochemistry*, 45, 30-40.
- Salda, J., Navrátil, J., Jelínek, J., Síma, J., 2008:** Kvartální zpráva za III.Q/2008: Opat ení vedoucí k náprav ekologickej zát íe skládky odpad s.p. DIAMO v Ostrav šNápravná opat ení ó Laguny Ostramo o.
- Thippeswamy, B., Shivakumar, C.K., Krishnappa M., 2012:** Bioaccumulation potential of *Aspergillus niger* and *Aspergillus flavus* for removal of heavy metals from paper mill effluent. *Journal of Environmental Biology*, 33, 1063-1068.
- Vojtková, H., 2015:** Biodiversity of Pseudomonas bacterial strains isolated from Ostrava Lagoons, Czech Republic. 15th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2015, Albena, Bulgaria, 291-296.
- Zafar, S., Aqil, F., Ahmad, I., 2007:** Metal tolerance and biosorption potential of filamentous fungi isolated from metal contaminated agricultural soil. *Bioresource Technology*, 98, 2557-2561.
- fiemberyová, M., Okenicová, L., Barteková, J., T ěmonovi ová, A., Gáplovská, K., 2014:** Bioaccumulation of heavy metals from aqueous solutions by live biomass of *Aspergillus niger* wild type strains isolated from different environments. *Fresenius Environmental Bulletin* 23 (2a), 597-602.

THE ROLE OF SOIL COMPONENTS IN THE Cr(VI) ADSORPTION

Veronika Veselská, Jamal A. Siddique, Sylva íhalová, Michael Komárek

*Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Environmental Sciences,
Department of Environmental Geosciences, Prague, veselskav@fzp.czu.cz*

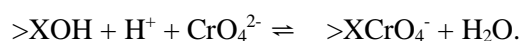
INTRODUCTION

Adsorption of Cr(VI) at the solid-soil solution interface is a major factor in determining its distribution (Fendorf, 1995; Bradl, 2004). This study investigates the mechanisms of Cr(VI) adsorption on mixtures of natural and synthetic soil components using quantitative thermodynamically based mechanistic surface complexation models (SCMs). In contrast to (semi)empirical adsorption models, SCMs have the greatest predictive power for real natural soil systems (Koretsky, 2000). The main aim of this study is to test a diffuse layer model (DLM) as the simplest approach in order to develop a robust suitable model, which could be able to capture the process of Cr(VI) adsorption in heterogenic systems. The component additivity (CA) approach was used when applying DLM to describe the Cr(VI) adsorption on mixtures of selected soil components. The results from the SCM on synthetic mixtures will be useful for further investigations of real soil samples, and improving the handling and remediation processes.

METHODS

First, the adsorption edge experiments were conducted for individual soil components including quartz, albite, kaolinite, illite, maghemite, ferrihydrite and humic acids under atmospheric conditions at different solution pH (3-10), solid-solution ratio (2-20 g/L), total Cr(VI) concentrations (10^{-4} , 10^{-5} , and 10^{-6} M) and ionic strengths (using 0.001, 0.01, and 0.1 M KNO_3 as the background electrolyte). Second, the suspensions consisting of different ratios of soil components were prepared in order to generate the multi-component mixtures according to the mineralogical and geochemical composition of real Cr-contaminated soil. Adsorption experiments for these mixtures were conducted in the same way as for the individual components. Surface areas were measured by N_2 adsorption isotherms using ASAP 2020 and ASAP 2050 surface area analyzers (Micromeritics, USA). The specific surface areas (SSA) were determined by the layered adsorption BET isotherm. The titration data were used to calibrate the two-pK DLM for individual

components and to optimize values of adjustable model parameters (including surface protonation constants and the total number of surface sites) using the program ProtoFit (Turner and Fein, 2006). The obtained values were then used to determine Cr(VI) surface complexation constants in FITEQL 4.0 (Herbelin and Westall, 1999), using equation for formation of single monodentate complex :



The median stability constant for a given reaction stoichiometry was then included into the thermodynamic database program Visual MINTEQ in order to obtain a final DLM for Cr(VI) adsorption onto individual adsorbents and later for their mixtures. The goodness of fit of each calculated edge to experimental data was assessed using the WSOS/DF ratio produced by the software.

RESULTS AND DISCUSSION

The total adsorbed Cr(VI) corresponded to amount of Cr adsorbed onto maghemite in the mixture containing silicates, clay minerals and maghemite (Figure 1A) while the most significant effect of maghemite was observed at the highest chromium concentration. This trend didn't change even when all components were present in the same ratio in the mixture. According to modeling results performed on pure silicates, Cr(VI) was adsorbed insignificantly on quartz. Thus, the presence of quartz as one of the most common soil component, had an insignificant effect on Cr(VI) adsorption on all mixtures of soil components. On the other hand, modeling results from mixtures containing humic acids and ferrihydrite (Figure 1B,C) showed a preferential effect of Fe (oxy)hydroxides on Cr(VI) adsorption. Combination of modeling with spectroscopic analyses for ferrihydrite indicated that the DLM provides a reasonable prediction for Cr(VI) adsorption at $\text{pH} < 7$, capturing the formation of spectroscopically confirmed single monodentate inner-sphere complexes (Veselská et al., 2016).

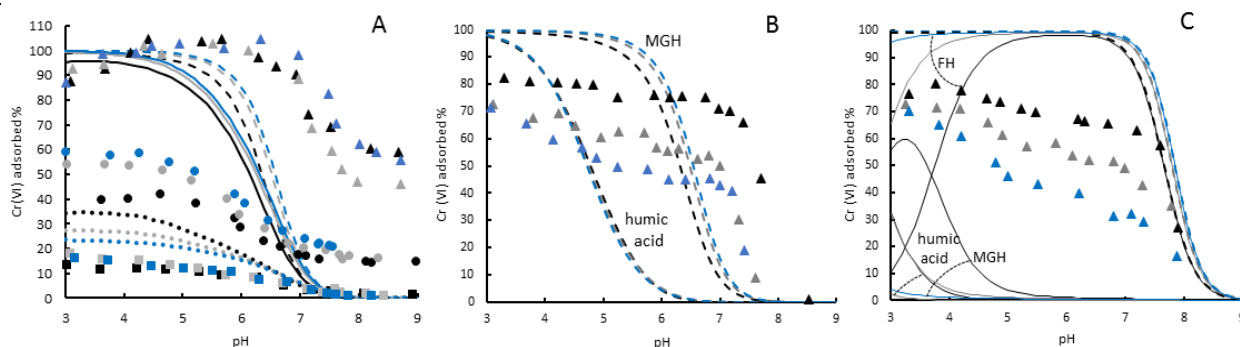


Fig. 1 Adsorption of Cr(VI) on mixture of quartz, albite, kaolinite, illite and maghemite (A) in presence of humic acids (B) and in presence of humic acids and ferrihydrite (C) at 10^{-4} M (square), 10^{-5} M (circle) and 10^{-6} M (triangle) Cr(VI) and with 0.1 M (black), 0.01 M (grey) and 0.001 M (blue) KNO_3 . Symbols represent experimental data; DLM edges are represented by dotted, solid and dashed lines at 10^{-4} M, 10^{-5} M and 10^{-6} M Cr(VI), respectively. Lines indicate DLM predictions using a component additivity approach with models developed for the pure solid systems.

Besides, inclusion of ferrihydrite into the mixtures of soil components improved the DLM fits, capturing the formation of single monodentate inner-sphere complexes (Figure 1). On the other hand, adsorption of Cr(VI) was strongly affected by the presence of humic acids. However, the role of humic acids is crucial particularly in evaluation of redox transitions of Cr(VI) within the mixtures. From this point of view, the results of this study are of general importance for further investigation of redox sensitive metal adsorption in natural soil systems.

CONCLUSION

In spite of effort to create the simplest and the most suitable SCM, poor DLM fits could reflect the dissolution of solid phases as well as presence of outer-sphere complexes not captured by these models. It is also notable that partial Cr(VI) reduction can occur as a consequence of the presence of humic acids. Nevertheless, a combination of SCM and spectroscopic approach is required as a useful approach for describing adsorption processes on the surfaces of soil components.

Acknowledgements: This research was funded by the Czech Science Foundation, Grant No. 15-17224Y.

REFERENCES

- Fendorf, S.E., 1995:** Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, 67, 55-71.
- Bradl, H.B., 2004:** Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 1-18.
- Koretsky, C., 2000:** The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. *Journal of Hydrology*, 230, 127-171.
- Turner, B.F., Fein, J.B., 2006:** Prototit: a program for determining surface protonation constants from titration data. *Computers & Geosciences*, 32, 1344-1356.
- Herbelin, A., Westall, J.C., 1999:** FITEQL: A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data, Version 4. Dept of Chemistry Rep 99-01, Oregon State University, Corvallis, OR, USA.
- Veselská, V., Fajgar, R., íhalová, S., Bolanz, R.M., Göttlicher, J., Steininger, R., Siddique, J.A., Komárek, M., 2016:** Chromate adsorption on selected soil minerals: Surface complexation modeling coupled with spectroscopic investigation. *Journal of Hazardous Materials*, 318, 433-442.

TYPOMORFNÉ AKCESORICKÉ MINERÁLY A EVOLÚCIA GRANITOV V OBLASTI PODSÚ OVÁ ó- BETLIAR ó U MA

Igor Broska a Michal Kubi-

Ústav vied o Zemi Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, P.O. Box 106, SK-840 05 Bratislava
igor.broska@savba.sk

ÚVOD

Geochemická charakteristika permských granitov Gemerickej jednotky indikuje ich orogénny pôvod, o ich odli-uje od permských A-typových granitov. Prvýkrát ich permský vek bol preukázaný na granitoch z oblasti Hnilca datovaním monazitu na mikrosonde (272 - 276 mil. Rokov; Finger a Broska 1999). Neskôr Poler a kol. (2002) metódou MS TIMS preukázali ich vek v intervale 273-246 mil. rokov. Re-Os datovanie molybdenitu v oblasti Hnilca potvrdilo aj permský vek metalogenetických procesov spätých s týmito granitmi (Kohút a Stein, 2005). Granity v oblasti Betliara majú pod a SHRIMP datovania vek 277 ± 1.9 mil. rokov (Radvanec et al. 2009), na druhej strane monazitové datovania indikujú ich nižší vek: 247 ± 13 resp. 251 ± 6.8 (Kubi- a Broska, 2010).

Ve ká pozornos sa venuje granitom v Podsú ovej resp. Dlhej doline lebo tu sú vyvinuté aj vzácno-kovové granity a navy-e v asociácii s nimi je aj lofisko vysokokvalitného mastenca, ktoré sa v sú asnosti aflí v Gemerskej Polome. Granity v Dlhej doline resp. na Podsú ovej boli -tudované v devä desiatych rokoch vrtmi (Malachovský et al. 1992), na povrchu sú známe len ich vonkaj-ie prejavy napr. kreme -kasiteritové flily. Ich evolúciu opísal Dianika et al. (2000) a Breiter et al. (2015) Naproti tomu granity v oblasti Betliara sú dobre odkryté a mohli by pre-tudované klasickým terénnym výskumom (Kubi- a Broska, 2010). Ne aleko výskytu granitov pri Betliari sa nachádzajú v doline nad obcou u ma výskyty apatitových flíl, ktoré sú výrazne obohatené o prvky vzácných zemín a aktinoidy. V blízkosti flíl sú opísané granity v -tôlni Gabriela, kde pod a vrtných prác, podobne ako na lokalite Betliar, vystupujú v dvoch typoch ó ako porfyrický a jemnozrnný granit. Medzi nimi na zlomovom pásme je vyvinutá známa Sb, Au-mineralizácia.

Pod a petrografických a mineralogických charakteristík tieto tri oblasti ó Podsú ová, Betliar a u ma tvoria jeden magmatický systém, ktorý predstavuje kompozitný granitový celok zložený z porfyrických a vzácno-kovových granitov. V príspevku je v krátkosti opísaná evolúcia

granitov z tejto oblasti a niektoré charakteristiky typomorfných akcesorických minerálov.

METODIKA

Granity boli -tudované z výbrusov opticky a ich mineralógia na mikrosonde. Na mikrosondové analýzy akcesorických minerálov boli poufíté prírodné -tandardy a meranie sa realizovalo pri 15 kV.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Asociácia akcesorických minerálov v orogénnych porfyrických granitoch Gemerickej jednotky je tvorená typickými S-typovými typomorfnými akcesorickými minerálmi ako zirkón, monazit, xenotím \pm granát, ktorá je roz-írená o turmalín, lebo ide o granity primárne obohatené o bór. Tieto granity sú umiestnené oby ajne hlb-ie ako apikálne intenzívne a in situ diferencované vzácno-kovové fázy. Vy-ie ulofené vzácno-kovové granity majú asociáciu S-typových akcesorických minerálov roz-írenú e-te o Nb, Ta, W, Sn fázy.

Len na Betliari sú porfyrické granity a vzácno-kovové v podobnej úrovni zrezu. Tu po as evolúcie granitového telesa i-lo o dvoj-tadiálne umiest ovanie granitovej taveniny v podmienkach vrchnej kôry. Najprv pri-lo v tektonickom reflime pozd fl zlomu k intrúzii diferencovanej magmy, ktorá vykry-talizovala do podoby ako rovnomernezrnných resp. jemno afl strednozrnných granitov. Pôvodné taveniny ve mi obohatené o volatílie (hydromagmy) boli diferencované pravdepodobne pod krytom jemnozrnných nadlofných granitov, ktoré v dôsledku tektonických udalostí jej uvo nili cestu do vy-ích astí kôry. Potom granity vlastnými volatíliami prekonali postmagmatickú alteráciu, ktorá viedla k vzniku albititov a tie sa mohli lokálne meni afl na greiseny so zvý-eným mnofstvom Nb-Ta-W-Th minerálnych fáz. Následne do-lo k umiestneniu magmy z hlb-ieho podlofného rezervoára a k tvorbe hrubozrnného porfyrického granitu. Podobný scenár vzniku kompozitných granitov sa dá predpoklada v celej oblasti.

Jednotlivé typomorfné akcesorické minerály majú odlišné zloženie v porfyrických biotitických granitoch a apikálnych vzácno-kovových. Zirkón má navyše aj odlišnú morfológiu, pričom vo vzácno-kovovej asti telesa má značne znížený parameter IA (index opacita), ale i pomer Zr/Hf_{váh.} Osobitné zloženie pre tieto dve skupiny granitov vykazuje aj monazit s diferenciáciou sa zvyšuje v podiel cheralitovej molekuly. Apatit vo vzácno-kovových typoch vystupuje takmer len v sekundárnej forme, pričom sa tu ukazuje veľa mobilita fosforu, ktorá viedla k tvorbe apatitových filov ako je to známe v oblasti Dlhá dolina. Vo vzácno-kovových granitoch, ktoré sú typické nízkym obsahom Ca a vysokým F, apatit sa stáva nestabilný a tvoria sa tu aluminofosfáty ako arrojadite, lacroixite, goyazite, gorceixite a viitaniemiite (Petrík et al. 2011, 2014).

ZÁVER

Špeciálna vzácno-kovová mineralizácia dala meno celej suíte špecializovaných S-typových granitov v Gemerickej jednotke. Vyčlenenie tejto suity umožnilo tieto granity lepšie charakterizovať lebo ide o osobitné S-typové granity, ktoré sú mineralogicky a geochemicky veľmi odlišné od masy S-typových granitov známych v tatriku a veporiku.

Po akovanie: Práca bola podporená grantom APVV 140278 a Vega 0067. Autori sú zviazaní za práce na mikrosonde P. Koneň a V. Kollárovej.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Diani-ka I., Breiter K., Broska I., Kubi- M., Malachovský P., 2002: First phosphorus-rich Nb-Ta-Sn specialised granite from the Carpathians of Dlhá dolina valley granite pluton, Gemeric

superunit, Slovakia. *Geol. Carpathica*, 53, spec. issue. CD

Finger F., Broska I., 1999: The Gemeric S-type granites in southeastern Slovakia: late Palaeozoic or Alpine intrusions? Evidence from electron-microprobe dating of monazite. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 79, 4396443.

Kohút M., Stein H., 2005: Re⁶⁰Os molybdenite dating of granite-related Sn-W-Mo mineralisation at Hnilec, Gemeric Superunit, Slovakia. *Mineral. Petrol.* 85, 1176129.

Kubi- M., Broska I., 2010: The granite system near Betliar village (Gemic Superunit, Western Carpathians): evolution of a composite silicic reservoir. *J. Geosci.*, 55, 1316148.

Malachovský P. et al. 1992: Záverečná správa, Gemerská Poloma. Manuscript, Geofond.

Petrík I., Kubi- M., Koneň P., Broska I., Malachovský P., 2011: Rare phosphates from the Surovec topazóli mica microgranite, Gemeric Unit, Western Carpathians, Slovak Republic: role of F/H₂O of the melt. *Can. Mineral.* 49, 5216540

Petrík I., Kubi- M., Miglierini M., Vaculovi T., Diani-ka I., Ozdín D., (2014) Alpine oxidation of lithium micas in Permian S-type granites (Gemic unit, Western Carpathians, Slovakia). *Mineral Mag* 78, 5076533

Poller U., Uher P., Broska I., Pla-ienka D., Janák M. 2002: First Permian-Early Triassic ages for tin-bearing granites from the Gemeric unit (Western Carpathians, Slovakia): connection to the post-collisional extension of the Variscan orogen and S-type granite magmatism. *Terra Nova* 14, 41648

Radvanec M., Koneň P., Ondrejka M., Puti- M., Uher P., Németh Z., 2009: The Gemeric granites as an indicator of the crustal extension above the Late-Variscan subduction zone and during the Early Alpine riftogenesis (Western Carpathians): an interpretation from the monazite and zircon ages dated by CHIME and SHRIMP methods. *Miner. Slov.* 41, 3816394.

GEOCHÉMIA 2016
Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Vydal Ústredný geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2016

Vedúci odd. vydavateľstva ÚGÚ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský

Technické spracovanie: RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD., RNDr. Igor Slaninka, PhD.

Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský

Rukopis neprešiel jazykovou úpravou

Tlač a knižárske spracovanie: Ústredný geologický ústav Dionýza Štúra

ISBN 978-80-8174-023-7

Čoltovo/Juh, akumulácia nespevneného sedimentu lievikovitého tvaru (závrt vyplnený pieskom) v hornej časti lomu
(foto Petronela Filipčíková)



Paleokrasová dutina vyplnená lateritickým materiálom, lokalita Čoltovo/Juh
(foto Petronela Filipčíková)



Hustý žilník (kremeň, karbonáty, polymetalické sulfidy) z podložia Karolína žily na drahokovovo polymetalickom ložisku na Rozália bani v Hodruši. Hostiteľská hornina andezit je nehomogénne alterovaná adularizáciou a sericitizáciou, lokálne s hojným chloritom a epidotom
(foto – Peter Koděra).



Acídne výtoky z hľad kremencov (Šobov) (foto Tomáš Lánczos)



Stav pred a po sanácii EZ Devínska Nová Ves – kameňolom Srdce
(foto Róbert Hovorič, Lubomír Jurkovič)



