Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava
Oddelenie geochémie životného prostredia

Slovenská asociácia geochemikov

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochémie

GEOCHÉMIA 2017

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Častá - Papiernička
6. 12. - 7. 12. 2017

Editori
Ľ. Jurkovič, I. Slaninka, O. Ďurža

Čestné predsedníctvo
RNDr. V. Jánová , PhD. (MŽP SR)
Ing. B. Žec, CSc. (ŠGÚDŠ)
doc. RNDr. M. Trizna, PhD. (PriF UK)

Recenzenti
prof. RNDr. E. Hiller, PhD.
doc. RNDr. O. Ďurža, CSc.
doc. RNDr. J. Milička, CSc.
doc. RNDr. P. Koděra, PhD.
RNDr. Š. Méres, PhD.
RNDr. I. Slaninka, PhD.
RNDr. Ľ. Jurkovič, PhD.
RNDr. J. Kordík, PhD.

Odborní garanti
prof. RNDr. E. Hiller, PhD. Prif UK Bratislava
RNDr. I. Slaninka, PhD. ŠGÚDŠ Bratislava

Organizačný výbor
RNDr. I. Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ)
RNDr. Ľ. Jurkovič, PhD. (PriF UK)
RNDr. J. Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)
doc. RNDr. O. Ďurža, CSc. (PriF UK)
Mgr. M. Jankulár, PhD. (ŠGÚDŠ)
Mgr. P. Šottník, PhD. (PriF UK)
Mgr. T. Kulikova (PriF UK)
Mgr. P. Filipčíková (PriF UK)

© Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2017
ISBN 978-80-8174-027-5

Predslov

Vážené kolegyne, vážení kolegovia,

otvorili ste zborník príspevkov z vedeckej konferencie „GEOCHÉMIA 2017“, ktorý sa tradične koná prvý decembrový týždeň v danom kalendárnom roku. Tohto roku konferencia „Geochémia“ oslavuje okrúhle jubileum – 20 ročník. Práve z tohto dôvodu sa konferencia výnimočne presunula do externého priestoru účelového zariadenia NR SR v Častej Paperničke. Za organizátorov konferencie veríme, že Vy, ako účastníci konferencie, sa budete v týchto priestoroch dobre cítiť.

Zborník predstavuje zhrnutie najnovších, ako aj dlhodobejších výsledkov základného a aplikovaného geochemického výskumu a prieskumu prezentovaných na tejto konferencii. Sú v ňom zahrnuté príspevky z rôznych častí geochémie a príbuzných vedných odborov a preto reprezentuje veľkú rozmanitosť, a dovoľujeme si povedať, aj význam a perspektívu geochémie ako vedného odboru, ako aj odboru s veľkým praktickým využitím, čoho dôkazom je stúpajúce zastúpenie prezentovaných výsledkov vo forme prednášok alebo posterov z prostredia geologických firiem a spoločností.

Konferencia je usporiadaná v rámci činnosti Slovenskej asociácie geochemikov v spolupráci s Oddelením geochémie životného prostredia ŠGÚDŠ v Bratislave, Katedrou geochémie PriF UK v Bratislave a ďalšími organizáciami a odborníkmi.

Hlavným cieľom konferencie je umožniť všetkým členom Slovenskej asociácie geochemikov, širokému okruhu odborníkov, najmä mladým pracovníkom, v rôznych oblastiach geochémie a príbuzných vedných odborov, prezentovať výsledky svojej práce a naznačiť hlavné smery vývoja geochémie a jej aplikácie vo svete a u nás.

V rámci tohto ročníka konferencie sa opäť uskutoční tradičná súťaž mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov o najlepšiu prednášku (cena akademika B. Cambela) a o najlepší poster (cena S. Gazdu). Aj týmto chceme napomôcť mladým vedeckým pracovníkom v ich súčasnom úsilí o zapojenie sa do vedeckej práce v rámci geochémie, čo ako dúfame, napomôže ďalšiemu úspešnému rozvoju geochémie aj vo vzdialenejšej budúcnosti.

Ďakujeme všetkým, ktorí prispeli k vzniku a naplneniu tohto zborníka, ako aj k celkovému zorganizovaniu konferencie „GEOCHÉMIA 2017“. Sú to predovšetkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garanti, členovia čestného predsedníctva a organizačného výboru.

V Bratislave 27. novembra 2017

Ľ. Jurkovič, I. Slaninka, O. Ďurža

Obsah

Geochemický model pilotního pokusu in-situ kolmatace průsakových vod z lagun Ostramo
Vendula Ambrožová, Jaroslav Hrabal ... 7

Vypracovanie modelov erózie na haldových poliach Podlipa a Reiner v Ľubietovej
Peter Andráš Jr., Peter Andráš ... 11

Význam identifikace izolovaných mikroorganismů z antimonového odkaliště Poproč
Kateřina Boturová, Marie Blinková, Aneta Babičová ... 13

Průzkum vlivu složiště popelovin na životní prostředí
Jan Bartoň ... 15

Malí obyvatelia vrtu v telese skládky CHZJD v Bratislavskej Vrakuni
Zuzana Bártová, Igor Slaninka, Jana Jenčárová, Róbert Kubinec, Jaroslav Blaško, Paulína Galbavá, Žofia Szaboóvá, Nikola Jureková, Daniel Kupka ... 18

Laboratórna premena perlitového odpadu na zeolity a ich potenciálne využitie pre sorpciu ťažkých kovov
Tomáš Binčík, Marek Osacký ... 21

Stabilizácia rizikových prvkov v pevných substrátoch na lokalite Poproč
Ondrej Brachtýr, Katarína Schwarzkopfová, Tomáš Faragó, Ľubomír Jurkovič ... 23

Zonálnosť a kompozitnosť granitového masívu Malej Fatry
Igor Broska, Martin Hrdlička ... 25

Oxaláty vápnika, ich fyziologický a pedogeochemický význam
Ján Čurlík ... 27

Formation of realgar in gley soil
Petr Drahota, Lukáš Falteisek, Christian Mikutta, Mariana Klementová, Magdaléna Knappová ... 31

Frakcionácia jódu v pôdach využitím metódy sekvenčnej extrakcie
Eva Duborská, Marek Bujdoš, Martin Urík ... 33

Skládka KO Lubina – Palčekove: Výsledky in-situ terénnych meraní za obdobie apríl - október 2017 vo vzťahu ku koncepčnému modelu lokality
Jana Fričovská, Branislav Fričovský, Klement Fordinál, Igor Slaninka, Jozef Kordík ... 37

Koncepčný model zdrojovej oblasti environmentálnej záťaže Skalica – skládka Zlatnícka dolina: Výsledky krátkodobých začerpávaní a in-situ meraní
Branislav Fričovský, Klement Fordinál, Jana Fričovská, Jozef Kordík, Igor Slaninka ... 41

Vplyv kovohút Krompachy na atmosférickú depozíciu vybraných prvkov
Jozef Hančuľák, Tomislav Špaldon, Oľga Šestinová ... 45

Stav riešenia environmentálnych záťaží v Bratislave
Jaromír Helma ... 47

In vitro rozpustnosť arzénu z urbánnych pôd v žalúdku človeka a vplyv vlastností pôd
Edgar Hiller, Lenka Filová, Ľubomír Jurkovič ... 53

Vertikální stratifikace anorganické kontaminace v extrémně znečistěných aquiferech
Jaroslav Hrabal, Vendula Ambrožová ... 57

Sorpcia liečiva diklofenak na niektorých prírodných a komerčných materiáloch
Eva Chmielewská, Renáta Górová, Hamada B.I. Hawash, T.C. Baldwin ... 61

Nález asociácie minerálov chrómu v metagabre z Rudnian-Závistlivca (zlatnícka skupina gemerika) a jej genetický význam
Peter Ivan ... 63

Stabilné izotopy dusíka v podzemných vodách vybraných znečistených území
Katarína Jančurová, Igor Slaninka, Juraj Michalko, Zuzana Grolmusová, Ján Bilohuščin, Michal Jankulár[2] ... 67

Sledovanie vplyvov prostredia na odber vzoriek vôd a interpretácia výsledkov na lokalite skládky CHZJD a v jej okolí
Vladimír Keklák, Andrej Machlica, Igor Slaninka, Robert Kubinec, Jaroslav Blaško ... 70

Vazba As v glejových půdách přírodní geochemické anomálie Smolotely u Příbrami
Magdaléna Knappová, Petr Drahota, Ondřej Kulakowski ... 73

Drahokovová mineralizácia a alterácie epitermálneho žilného systému Prochot-Lazy v Štiavnickom stratovulkáne
Peter Koděra, František Bakos, Alexander Kubač, Jaroslav Lexa, Peter Uhlík, Maroš Sýkora ... 75

Geochémia obsidiánov východného Slovenska - časť 2: odlišnosti v zložení skla a horniny
Milan Kohút, Tomáš Mikuš, Stanislava Milovská, Juraj Šurka, Patrik Konečný, Ivan Holický, Viera Kollárová, Karol Jesenák, Milan Drábik, Pavel Bačo ... 79

Monitorovanie chlórovaných uhľovodíkov vo vybraných znečistených územiach
Jozef Kordík, Igor Slaninka, Michal Jankulár *83*

Mineralógia a genéza epitermálnej Au-Ag-Pb-Zn-Cu mineralizácie vo východnej časti bane Rozália (Hodruša-Hámre)
Alexander Kubač, Martin Chovan, Peter Koděra, Peter Žitňan, Jaroslav Lexa, Rastislav Vojtko, Anthony E. Fallick *86*

Nové metódy identifikácie organických polutantov vo vodách
Róbert Kubinec, Jaroslav Blaško, Paulína Galbavá, Žofia Szabóová, Daniel Kupka, Zuzana Bártová, Eva Mačingová, Igor Slaninka, Andrej Machlica, Vladimír Keklák *88*

Asfaltity
Lukáš Kudlička, Ľubica Durdiaková *90*

Využití rentgenové fluorescence pro on-site stanovení rozsahu kontaminace na základě detekce prvkového zastoupení v zeminách – případové studie
Petr Lacina *92*

Laboratórna simulácia procesov litifikácie v pieskovcoch stolových hôr
Tomáš Lánczos, Roman Aubbrecht, Petronela Filipčíková, Ján Schlögl, Marek Audy *97*

C - izotopová a mikroprvková chemostratigrafia hraničnej triasovo-jurskej sekvencie v profile Kardolína (Vysoké Tatry)
Otilia Lintnerová *99*

Metasedimenty Západných Karpát – geochemické kritériá pre odlíšenie rôzneho protolitu a sedimentačného prostredia
Štefan Méres *103*

Biokoncentrácia potenciálne toxických prvkov do rastlín na haldovom poli Podlipa v Ľubietovej
Pavol Midula, Jana Dadová, Giuseppe Buccheri, Jozef Krnáč, Lýdia Kováčová Ferdinandová *108*

Poznatky zo sledovania kritických parametrov v povrchových vodách a dnových sedimentoch v povodí Klabavy - CHKO Brdy
Slavomír Mikita *110*

Predbežné výsledky geochemického zloženia asfaltu z Merníka
Ján Milička, Tomáš Faragó, Tatsiana Kulikova, Lukáš Kudlička, Ľubica Durdiaková *113*

História permafrostu v izotopových paleoklimatických archívoch zo slovenských jaskýň
Rastislav Milovský, Ľubica Luhová, Stanislava Milovská, Monika Orvošová, Juraj Šurka, Chuan-Chou Shen, Hu Hsun-Ming *115*

Vplyv metabolickej aktivity mikroskopickej huby *Aspergillus niger* na extrakciu prvkov zo zmesi prírodných hlinitokremičitanov
Filip Polák, Martin Urík, Marek Bujdoš, Peter Matúš *117*

Zaujímavosti chemického a izotopového zloženia neogénnych plynov viedenskej panvy
Pavol Polesňák, Radoslav Vaverčák *121*

The impact of potentially toxic elements on the health status of residents living in historical mining areas, Slovak Republic
Stanislav Rapant, Veronika Cvečková, Katarína Fajčíková *125*

Effect of calcium and magnesium contents in drinking water to the arterial stiffness, Krupina district
Stanislav Rapant, Veronika Cvečková, Katarína Fajčíková *126*

Bioaccessibility of As in mine waste in the historical mining village of Kaňk, Czech Republic
Karel Raus, Petr Drahota, Jan Rohovec *127*

Prvé výsledky molekulárnej stratigrafie z paleogénneho vrtu RK-1
Jana Rigová, Rastislav Milovský, Ján Soták, Achim Bechtel, Júlia Kotulová *129*

Geochemické a mineralogické zloženie produktov úpravy banských vôd na lokalite Poproč
Peter Sekula, Peter Šottník, Ľubomír Jurkovič, Bronislava Lalinská-Voleková, Katarína Schwarzkopfová, Zuzana Májeková *132*

Retencia nanočasíc ZnO a rozpusteného dusičnanu zinočnatéhov pôde
Martin Šebesta, Martin Urík, Marek Bujdoš, Peter Matúš *134*

Intenzifikácia mobilizácie arzénu a zinku kombináciou biochemického lúhovania s EDTA v pôdnej a sedimentárnej bioremediácii
Iveta Štyriaková, Darina Štyriaková, Jaroslav Šuba, Alexandra Bekényiová *137*

Monitorovanie environmentálnych záťaží a ich vplyvo na prírodné prostredie v oblasti Serede
Andea Šuranová, Jozef Kordík, Michal Jankulár, Klaudia Klárisová, Zlatica Ženišová, Ľubomír Jurkovič *141*

Problematika odstraňovania environmentálnych záťaží - sklady agrochemikálií
Veronika Tatarková *144*

Návrh geologického prieskumu a sanácie environmentálnej záťaže – Banská Štiavnica – odkalisko Lintich
Roman Tóth *146*

Charakteristika illitu na epitermálnom Au-Ag-Pb-Zn-Cu ložisku Banská Hodruša ako indikátora podmienok hydrotermálnych premien
Peter Uhlík, Peter Koděra, Adrian Biroň, Alexander Kubač, Boris Bača, Rastislav Milovský, Marek Osacký, Ľubica Puškelová *148*

Mineralogická charakteristika sedimentov Batizovského plesa
Peter Uhlík, Adrian Biroň, Radovan Pipík, Juraj Šurka, Dušan Starek, Rastislav Milovský *152*

Organické kyseliny v pôdach
Martin Urík, Filip Polák, Ingrid Hagarová *154*

Faktory ovplyvňujúce expandáciu perlitu
Peter Varga, Peter Uhlík, Julian Wagenhöfer, Jaroslav Lexa, Juraj Šurka *157*

Modeling approach, spectroscopis and isotope investigation of Cr(VI) redox transformation during adsorption on soil components
Veronika Veselská, Hana Šillerová, Jörg Göttlicher, Ralph Steininger, Stefan Mangold, Vladislav Chrastný, Michael Komárek *160*

Problematika stabilizace rizikových prvků v půdách: využití nanoželeza, biocharu a jejich modifikací jako potenciálních sorbentů
Martina Vítková, Lukáš Trakal, Zuzana Michálková, Petr Ouředníček, Michael Komárek *162*

Colloids from mine drainage waters and their role in Sb and As transport
Bronislava Lalinská-Voleková, Anežka Borčinová-Radková, Heather Jamieson, Ľubomír Jurkovič, Peter Šottník *165*

Transportně-reakční modelování vývoje důlních vod jako nástroj k pochopení procesů na ložiscích
Josef Zeman *167*

GEOCHEMICKÝ MODEL PILOTNÍHO POKUSU IN-SITU KOLMATACE PRŮSAKOVÝCH VOD Z LAGUN OSTRAMO

Vendula Ambrožová, Jaroslav Hrabal

MEGA a. s., Pod Vinicí 87, Stráž pod Ralskem, ČR
vendula.ambrozova@mega.cz, jaroslav.hrabal@mega.cz

ÚVOD

V roce 2016 proběhl na lagunách Ostramo pilotní pokus in-situ aplikace vápenného mléka do horninového prostředí pomocí tlakové injektáže, která byla završením studie zabývající se přípravou technických podkladů pro vypracování projektu obnovení těsnící funkce podzemní těsnící stěny a sanace saturované zóny. Cílem prací bylo laboratorní a pilotní ověření možnosti realizace in-situ neutralizace silně kyselých mineralizovaných vod a vytvoření nepropustné bariéry přímo v horninovém prostředí, která bude schopna zabránit dalším únikům kontaminantů do okolního prostředí. Příspěvek se věnuje zejména geochemickému modelování, pomocí kterého byly detailně studovány geochemické interakce různých typů aplikačních činidel v kontaminovaném horninovém prostředí a rozsáhlým laboratorním experimentům, které ověřovaly teoretické výsledky modelování a předcházely provedení pilotní aplikace na lokalitě.

Pod názvem laguny Ostramo je označována skládka odpadů z rafinerie minerálních olejů bývalého s. p. OSTRAMO o celkové rozloze 7 ha. Mimo areál lagun se přes netěsnosti v podzemní těsnící stěně šíří saturovanou zónou po bázi kolektoru silně mineralizované síranové vody asociace Al^{3+} – Fe^{2+} – SO_4^{2-} s kyselou reakcí a redukčním charakterem. Pro tyto vody je zaveden název solanky a definovány byly jako roztok charakterizovaný souběžnými koncentracemi SO_4^{2-} > 20 g/l, Fe > 3 g/l, Al > 2 g/l, NH_4^+ > 30 mg/l, Cr_{celk} > 3,0 mg/l, Be > 0,1 mg/l a hodnotami pH < 4 a elektrické konduktivity > 20 000 µS/cm.

METODIKA

Na základě detailního studia horninového prostředí, chemického složení kontaminantu a po posouzení kompletní situace na lokalitě, byl vytvořen úplný geochemický model vodného prostředí, podle kterého byla vybrána reakční činidla, se kterými bylo dále pracováno. Byly provedeny dvě na sobě nezávislé sady laboratorních vsádkových a 3 sady kolonových experimentů, které měly ověřit účinnost reakčních činidel na kolmataci prostředí při reakci se solankou a zajistit dostatečné množství dat pro vyhodnocení geochemického modelování.

Účelem laboratorních experimentů bylo studium geochemických pochodů při změně pH a dotaci látek zajišťujících krystalizaci nerozpustných sloučenin hlavních kontaminantů, síranového iontu, hliníku a železa. Mezi, ve vodě nerozpustné, resp. velmi omezeně rozpustné sloučeniny, je možno zahrnout sádrovec ($CaSO_4 \times 2H_2O$), celestin ($SrSO_4$) a baryt ($BaSO_4$). Z těchto minerálů byly jako cílové minerály srážení vybrány sádrovec a baryt a to především z hlediska komerční dostupnosti chemikálií potencionálně použitelných pro jejich srážení. Sádrovec by se v horninovém prostředí srážel na základě aplikace hydroxidu vápenatého podle následující rovnice:

$$Ca(OH)_2 + (SO_4)^{2-} \rightarrow CaSO_4 + H_2O$$

baryt by se srážel po dotaci hydroxidu barnatého podle rovnice:

$$Ba(OH)_2 + (SO_4)^{2-} \rightarrow BaSO_4 + H_2O$$

Oproti sádrovci je výhodou barytu jeho velmi nízká rozpustnost ve vodě (2 mg/l při 20 °C), která je o 3 řády nižší než u sádrovce. Použití Ba jako srážecího činidla by vedlo k téměř úplnému odstranění síranového iontu.

Metodika vsádkových testů

Pro vsádkové testy byly jako srážecí činidla zvoleny hydroxid vápenatý a hydroxid barnatý oktahydrát. Srážecí činidla byla aplikována do solanky odebrané v prostoru plánované pilotní aplikace. Solanka byla před začátkem experimentu analyzována v akreditované laboratoři. Na základě stanoveného obsahu síranů bylo do solanky dávkováno stechiometrické množství činidla, které bylo vypočítané pro jejich neutralizaci v poměru 20 %, 40 %, 60 %, 80 %, 100 % a 120 %. Tato množství byla aplikována do šesti kádinek s 250 ml solanky a s pomocí magnetického míchadla byla míchána do úplného rozpuštění. Pomocí výše popsaného pracovního postupu byl detailně studován vliv změn koncentrace reakčních činidel na úspěšnost srážení a neutralizace solanky. Při rozpouštění a srážení byl sledován vývoj změn fyzikálně chemických parametrů roztoku (pH, Eh,

konduktivita a teplota). Vzorky byly po 24 hod. zrání zfiltrovány. Ve filtrátu byly opět změřeny fyzikálně chemické parametry a byla provedena chemická analýza metodou ICP. Pevná fáze byla vysušena a zvážena. Následně byl proveden test zpětného rozpouštění, respektive test reakce vysrážené fáze se solankou.

Metodika kolonových testů

K provedení kolonových testů byla použita průtočná kolona (směr promývání proti směru gravitace), která obsahovala na svém dně vrstvu štěrku a ve zbytku svého objemu praný křemenný písek (0,5–2 mm). Délka kolony byla 50 cm, její vnitřní průměr byl 4 cm. Solanka byla do kolony vháněna středem podstavy. Srážecí činidlo pak ze strany umístěnou jehlou. Rychlost proudění kolonou odpovídala 4 pórovým objemům za 8 hod. (6 m/den). Koncentrace srážecích činidel byla zvolena na 50 g/l, což mělo simulovat koncentraci při reálném nasazení.

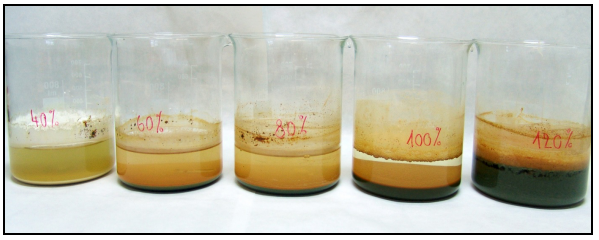
Metodika geochemického modelování

Bylo pracováno v modelovacím programu The Geochemist's Workbench v. 11 s rozšířenou databází thermo.com.V8.R6+. Pro práci byly využity moduly GSS, React a Act2. Podklad pro model tvořil úplný chemický rozbor solanky, se kterou byly prováděny laboratorní experimenty. Do stabilitních diagramů byly následně vyneseny hodnoty pH a Eh měření z laboratorních testů. Na základě získaných výsledků bylo charakterizováno chování systému v během pokusů a byly specifikovány geochemické změny, ke kterým v průběhu experimentů docházelo.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Vsádkové testy

Principem aplikace hydroxidu vápenatého byla neutralizace solanek a dodání Ca^{2+} iontu potřebného pro oxidaci a pro vysrážení sádrovce a dalších složek z roztoku tvořících minerální fáze v neutrálním prostředí. Vzhled jednotlivých šarží je uveden na obr. 1, procenta vyjadřují stechiometrický poměr aplikovaného činidla.



Obr. 1 Srážení solanky hydroxidem vápenatým

Po přidání $Ca(OH)_2$ došlo k nárůstu pH, poklesu redox potenciálu a konduktivity. Roztok byl převeden z redukčního prostředí do oxidačního. Obsah Ca v roztoku se nijak výrazně nezměnil. V nízkých dávkách v kyselém prostředí byl určován na základě srážení sádrovce, po alkalizaci roztoku pak součinem rozpustnosti $Ca(OH)_2$, a to odpovídalo cca 800 mg/l. Obsah Al prudce klesl a při pH 5 byl z roztoku zcela odstraněn. Naopak při zvýšení pH nad 10 koncentrace Al v alkalickém prostředí opět mírně stoupala. V případě Fe bylo dosaženo nízkých koncentrací až při pH 8,7. Sírany jako majoritní složka se srážely v závislosti na dotaci vápenného iontu. Jejich finální koncentrace cca 2,5 g/l byla určována součinem rozpustnosti sádrovce, nižší koncentrace tímto způsobem již dosáhnout nelze. Výše popsané výsledky jsou spolu s vývojem fyzikálně chemických parametrů během experimentů shrnuty v tab. 1 a 2.

	navážka	pH	Eh	konduktivita	teplota	sušina
	[g]		[mV]	[mS/cm]	[°C]	[g]
solanka		3,202	482,2	14,34	20,2	
$Ca(OH)_2$ - 40%	1,426	4,422	359	11,78	20,7 - 24,1	3,736
$Ca(OH)_2$ - 60%	2,139	5,12	308,2	9,39	19,8 - 23,6	7,547
$Ca(OH)_2$ - 80%	2,852	5,523	267,2	9,24	20,2 - 24,7	7,577
$Ca(OH)_2$ - 100%	3,565	8,702	283	5,27	20,5 - 25,8	10,922
$Ca(OH)_2$ - 120%	4,278	9,446	238,3	5,08	20,4 – 26,1	11,749

Tab. 1 Výsledky měření fyzikálně chemických parametrů při srážení $Ca(OH)_2$

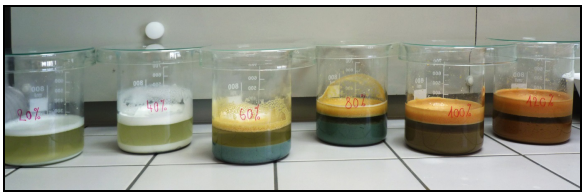
	Al	Ca	Fe	S	SO_4^{2-}
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
solanka	1 700	501	3 150	6 190	18 570
$Ca(OH)_2$ - 40%	30,5	498	2 580	3380	10 140
$Ca(OH)_2$ - 60%	<0,1	522	1 030	2340	7 020
$Ca(OH)_2$ - 80%	<0,1	494	855	2250	6 750
$Ca(OH)_2$ - 100%	0,258	527	<0,1	879	2 637
$Ca(OH)_2$ - 120%	7,97	515	0,381	849	2 547

Tab. 2 Výsledky chemických analýz při srážení $Ca(OH)_2$

Principem srážení hydroxidem barnatým byla neutralizace solanek a dodání Ba^{2+} iontu potřebného pro vysrážení barytu a dalších složek roztoku tvořících minerální fáze v neutrálním prostředí. Vzhled jednotlivých šarží demonstruje obr. 2, procenta opět označují stechiometrický poměr aplikovaného činidla. Z obr. 2 jsou velmi dobře patrné děje probíhající při srážení. Z důvodu černobílého tisku budou jednotlivé barevné efekty experimentu detailněji popsány. Bílý baryt vznikal v kyselém a redukčním prostředí (kádinky s 20 % a 40 %), následně byl zbarven do šedomodra (60 % a 80 %) sloučeninami Fe^{2+} a nakonec byl systém převeden do oxidovaného stavu (100 % a 120 % stechiometrického množství činidla), kde produkty srážení Fe^{3+} barvily sraženinu do rezavě hnědé barvy. Hustá pěna na povrchu kapaliny vznikla intenzivním mícháním a byla způsobena přítomností tenzidů v solankách.

Při přídavku $Ba(OH)_2$ došlo k nárůstu pH, poklesu redox potenciálu a konduktivity. Nejnižší

konduktivity bylo dosaženo při neutrálním pH. Roztok byl převeden z redukčního prostředí do oxidačního. Obsah Ba byl v roztoku do neutrálního pH pod mezí detekce, v nízkých dávkách v kyselém prostředí byl udáván srážením barytu.



Obr. 2 Srážení solanky hydroxidem barbatým

Po vyčerpání dostupných síranů Ba zůstával v systému jako rozpuštěný $Ba(OH)_2$. Rozpustnost této látky je při 20 °C cca 39 g/l (31 g/l Ba), což také odpovídalo analýzám. Nárůst obsahu Ba mezi 100 % a 120 % stechiometrického množství přibližně odpovídal rozdílu navážek. Obsah Al prudce klesal a stejně jako v experimentu s vápenným hydrátem již při pH 5 byl hliník z roztoku zcela odstraněn. Při zvýšení pH nad 10 docházelo ke zpětnému rozpouštění Al a k růstu jeho koncentrace v roztoku v alkalickém prostředí. V případě Fe bylo dosaženo nízkých koncentrací již při pH 5 a alkalizací roztoku nedošlo ke zpětnému rozpouštění sražených minerálů železa. V závislosti na dotaci iontu Ba docházelo k téměř úplnému odstranění síranů z roztoku. Kompletní výsledky experimentu jsou shrnuty v následujících tab. 3 a 4.

	navážka	pH	Eh	konduktivita	teplota	sušina
	[g]		[mV]	[mS/cm]	[°C]	[g]
solanka		3,17	451,7	14,75	20,2	
$Ba(OH)_2$ - 20%	3,035	3,89	420	12,68	20,2-23,4	1,361
$Ba(OH)_2$ - 40%	6,07	4,05	407	10,3	20,2- 22,7	3,048
$Ba(OH)_2$ - 60%	9,105	4,96	308,5	7,22	20,2 -23,0	8,819
$Ba(OH)_2$ - 80%	12,141	7,65	310,2	3,83	20,2 - 25,2	11,925
$Ba(OH)_2$ - 100%	15,176	11,9	90,3	4,52	20,2 - 25,1	13,501
$Ba(OH)_2$ - 120%	18,211	12,32	29	8,85	20,2 - 25,3	12,924

Tab. 3 Výsledky měření fyzikálně chemických parametrů při srážení $Ba(OH)_2$

	Al	Ca	Fe	S	SO_4^{2-}
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
solanka	1700		3150	6190	18570
$Ba(OH)_2$ - 20%	1001	391	2887	4753	14258
$Ba(OH)_2$ - 40%	356	323	2697	3649	10948
$Ba(OH)_2$ - 60%	1	218	<0,1	1785	5356
$Ba(OH)_2$ - 80%	0	107	<0,1	664	1991
$Ba(OH)_2$ - 100%	599	22	1	24	72
$Ba(OH)_2$ - 120%	893	18	0	28	83

Tab. 4 Výsledky chemických analýz při srážení $Ba(OH)_2$

Kolonové testy

Provedené kolonové experimenty potvrdily možnost kolmatace horninového prostředí srážením solanky. Uspořádání testů bylo voleno tak, aby bylo možno experiment udržet v provozu po dostatečně dlouho dobu. Z tohoto důvodu bylo zvoleno poměrně rychlé proudění nosného média (solanky), které bylo nastaveno na 6 m/den. Tato hodnota není v reálných podmínkách možná, nicméně nižší hodnoty by provedení testu neumožnily. Naměřené hodnoty v podstatě korespondovaly s výsledky vsádkových testů. Do systému bylo dávkováno pouze 30 % stechiometrického množství sráželdla (k síranům) v případě vápenného mléka a cca 5 % v případě hydroxidu barnatého. I přes tento velmi nízký poměr docházelo k vytvoření omezeně propustné zóny, kde K_f klesl o dva řády a kolony byly zcela zakolmatovány.

Geochemické modelování

Účelem modelování bylo co možná nejpodrobněji geochemicky charakterizovat solanky a procesy, které probíhaly při dávkování reakčních činidel. Pro tento účel byly vytvořeny tři sady geochemických modelů, jedna pro vstupní solanku, druhá pro její reakci se 100 % stechiometrickým množstvím dávkovaného $Ca(OH)_2$ a třetí pro stejné množství $Ba(OH)_2$. Do stabilitních diagramů byla následně vynášena laboratorní pH-Eh měření. Chemické složení zásobního roztoku solanky bylo zadáno do systému pomocí přepočítaných analyzovaných koncentrací jednotlivých složek na logaritmy aktivity:

log aktivity SO_4^{2-} = -1,54 log aktivity Fe^{2+} = -1,98

log aktivity Al^{3+} = -1,83 log aktivity Mg^{2+} = -1,69

log aktivity Ca^{2+} = -2,38 log aktivity Na^{+} = -2,67

chemické složení roztoku z reakce solanky s $Ca(OH)_2$ bylo zadáno pomocí logaritmů aktivit jednotlivých složek:

log aktivity SO_4^{2-} = -2,09 log aktivity Fe^{2+} = -5,99

log aktivity Al^{3+} = -4,25 log aktivity Mg^{2+} = -6,33

log aktivity Ca^{2+} = -2,39 log aktivity Na^{+} = -1,64

a stejně tak i chemické složení roztoku z reakce solanky s $Ba(OH)_2$:

log aktivity SO_4^{2-} = -2,13 log aktivity Fe^{2+} = -5,87

log aktivity Al_{3+} = -4,12 log aktivity Mg^{2+} = -6,62

log aktivity Ca_{2+} = -2,5 log aktivity Na^{+} = -1,64

Z důvodu omezeného prostoru tohoto příspěvku a značného rozsahu grafických výstupů z geochemického modelu budou v rámci následujícího textu výsledky interpretovány pouze slovně. Popisované výsledky korespondují i s tab. 2 a 4, navíc přesně specifikují v jaké podobě se bude studovaná složka v systému vyskytovat.

Hlavním kontaminantem ve vodném systému byly sírany. Ze stabilitních diagramů vyplývá, že před zahájením experimentu byly sirné látky přítomné v roztoku solanky jako vodná $AlSO_4^{+}$

specie a po nadávkování 100 % stechiometrického množství obou reakčních činidel došlo k vysrážení barytu (v případě $Ba(OH)_2$) a sádrovce, v případě aplikace hydroxidu vápenatého. Železo se v systému před aplikací činidel vyskytovalo v nejzastoupenější formě jako vodná specie $FeSO_4(aq)$ a po reakci s reakčními činidly se sráželo v obou případech v podobě $Fe(OH)_3$. Hliník byl v solance přítomný jako vodná specie $AlSO_4^+$ a po reakci byla jeho přítomnost v systému určována rovnováhou mezi krystalickou fází tvořenou Ca_2AlFeO_5 a mezi vodným AlO_2^-. Na rozdíl od ostatních kontaminantů byl hliník, co se týče jeho odstranění z roztoku pomocí neutralizace, nejvíce problematický. Výsledky laboratorních experimentů prokazovaly účinnost u $Ca(OH)_2$ ve 40 %, 60 % a 80 % následně u 100 % a 120% došlo k mírnému zpětnému rozpouštění. Dle modelu to bylo zapříčiněno tím, že u nižších stechiometrických poměrů byla stabilita v systému udávána rovnováhou s $Al(OH)_3$ u 100 % a 120 % je stabilita určována rovnováhou s Ca_2AlFeO_5. U baria jako reakčního činidla docházelo k zásadnějšímu zpětnému rozpouštění u vyšších stechiometrických poměrů, protože v systému byl jako jediná krystalická fáze do pH 13 přítomný pouze hydroxid hlinitý a to v tomto případě v rozmezí pH 5 až 8. Hořčík se v systému do aplikace 80 % $Ba(OH)_2$ vyskytoval pouze v roztoku v podobě $MgSO_4(aq)$ stejně jako v solance před zahájením experimentu. Při posunu systému dále do alkalické oblasti se začal srážet v podobě brucitu. Vápník se podobně jako hořčík vyskytoval v systému do $Ba(OH)_2$ 80 % ve vodném roztoku jako Ca^{2+} a při další aplikaci hydroxidu barnatého se s posunem pH do alkalické oblasti začal srážet v podobě hlinitanu $Ca_3Al_2O_6$. U aplikace $Ca(OH)_2$ do roztoku zůstával vápník během celého průběhu experimentu ve vodném prostředí jako $CaSO_4(aq)$.

ZÁVĚR

Laboratorní experimenty a geochemické modelování potvrdily předpoklady, že in situ zásah do kolektoru spočívající v neutralizaci solanek a dodání Ca^{2+} nebo Ba^{2+} iontu může vést k účinné eliminaci kontaminace vysrážením značného množství minerální fáze včetně minoritnch složek roztoku. Vysrážená jemnozrnná minerální fáze pak způsobuje několikařádové snížení propustnosti kolektoru. Pouhá neutralizace bez dodání dvojmocných kationtů by nevedla ke snížení mineralizace vod.

Nejefektivnější byly v ohledu reakce se sírany ionty Ba^{2+}, které vytváří nerozpustný baryt. Baryt vzniká i za velmi nízkého pH a je velmi omezeně rozpustný nejen ve vodě, ale i v kyselině sírové, jejíž zbytkové koncentrace se v solankách nacházejí. Reakce při dotaci iontů Ca^{2+} byly obdobné. Vzhledem k podstatně vyšší rozpustnosti vznikajícího sádrovce ($CaSO_4 \times 2H_2O$), dosahovaly zbytkové koncentrace síranu cca o dva řády vyšších hodnot (2 547 mg/l) v porovnání se srážení Ba^{2+} ionty.

Z hlediska dalších aspektů potenciálního využití srážení solanek in situ je nutno zohlednit i možné environmentální dopady. V případě Ba je jeho rozpustnost kontrolována výskytem síranového iontu. Do spotřebování síranů nelze Ba předávkovat tak, aby jeho koncentrace v podzemní vodě překročily hodnotu 1 mg/l. Reakce se sírany je důvodem obvykle velmi nízkých koncentrací Ba v podzemních vodách. Po vysrážení síranového iontu je koncentrace určována případným srážením s CO_2 nebo hydrogenuhličitany za vzniku velmi omezeně rozpustného $BaCO_3$. V případě aplikace Ca je situace obdobná, je však nutno počítat s poměrně vysokými zbytkovými koncentracemi síranů. Rozpustnost vápenného hydrátu je poměrně nízká (1,6 g/l při 20 °C), a tedy nelze docílit vysoké koncentrace rozpuštěného iontu Ca (max. 868 mg/l).

Po vyhodnocení všech výsledků byl čistě z geochemického hlediska vyhodnocen hydroxid barnatý jako nejvhodnější aplikační činidlo.

Po zvážení ekonomického a environmentálního hlediska, v závislosti na ceně baria a aplikaci závadné látky do horninového prostředí (pro kolnataci podzemní těsnící stěny musí být do horninového prostředí aplikováno několik tisíc tun reakčního činidla) byl vyhodnocen jako nejvhodnější reakční činidlo hydroxid vápenatý.

POUŽITÁ LITERATURA

Bethke, C.M., 2008: Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling. Cambridge, Cambridge University Press, 1-541.

Hrabal, J., Ambrožová, V., Kovář, M., Kovářová, K., 2016: Zajištění technických podkladů nezbytných pro vypracování projektu obnovení těsnící funkce podzemní těsnící stěny na lokalitě Laguny Ostramo a projektu sanace saturované zóny. Závěrečná zpráva, 1-84.

Zeman, J., 2014: Základy geochemického modelování a jeho využití v praxi. Brno, 1-160.

VYPRACOVANIE MODELOV ERÓZIE NA HALDOVÝCH POLIACH PODLIPA A REINER V ĽUBIETOVEJ

Peter Andráš Jr.[1,2], Peter Andráš[3]

[1]Vysoká škola báňská – Technická univerzita v Ostrava, 17. listopadu, 15, Ostrava-Poruba, ČR
[2]Štátna ochrana prírody SR, Tajovského 28B, Banská Bystrica, paand4@gmail.com
[3]Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Fakulta prírodných vied, Tajovského 40, Banská Bystrica;

ÚVOD

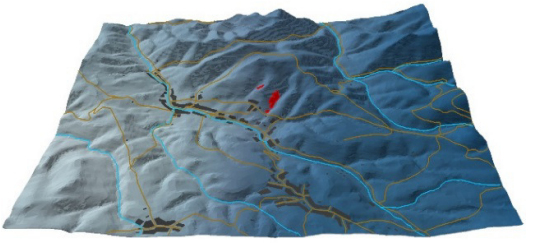
Rizikom erózie krajiny sa zaoberá rad prác, napr. Jabbar (2003), Dengiz a Akgul (2005), Yuksel et al. (2008) a ďalšie. Pri vypracovaní modelov erózie v oblasti Ľubietovej sa využila metodika, ktorú vypracoval Kubínsky (2013). Syntéza faktorov excerpovaných z GIS-metodík inkorporovaných do generovaného modelu umožnila vyčleniť polygón, ktorý by mohol byť kontaminovaný materiálom z odvalu obsahujúcim potenciálne toxické prvky (PTP), ktoré sa v hypergénnom prostredí šíria povrchovým odtokom a eróziou materiálu banských odvalov do ich okolia.

Šírenie polutantov (v našom prípade PTP) v krajine je výrazným spôsobom kontrolované odtokovými pomermi a pôdnou eróziou. Pri štúdiu erózie možno rozlíšiť reálnu dokonanú eróziu a potenciálnu eróziu, čiže erodovateľnosť, resp. erodibilitu ako odolnosť, prípadne náchylnosť pôdy voči vodnej, eolickej a inej erózii. Erodovateľnosť sa vyjadruje spravidla v potenciálnej strate pôdy z plošnej jednotky za určitý časový interval, napr. $t.ha^{-1}.rok^{-1}$. Vo všeobecnosti sa na výpočet erózie používa univerzálna rovnica:

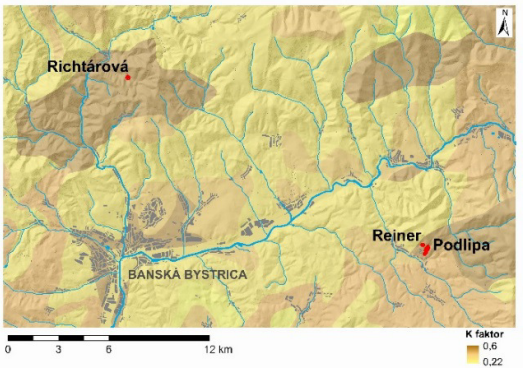
$$\mathbf{A = R * K * L * S * C * P} \qquad [t.ha^{-1}.rok^{-1}]$$

VÝSLEDKY

Pri výpočte rizika erózie sa zohľadňuje viacero faktorov. Množstvo, početnosť, intenzitu a množstvo zrážok, ako aj ich kinetickú energiu vyjadruje faktor dažďa **(R)**, zobrazený obr. 1. Odolnosť krajiny voči rozrušovaniu povrchu reliéfu v dôsledku dopadu dažďových kvapiek a voči pôsobeniu vody v povrchových tokoch zobrazuje faktor **K** (obr. 2). Ovplyvňujú ho základné pôdne parametre, predovšetkým zrnitosť, štruktúra, obsah organickej hmoty a permeabilita substrátu. Tento faktor zároveň zobrazuje aj schopnosť vody infiltrovať do pôdy a tým zároveň určuje aj jej množstvo v povrchovom odtoku.

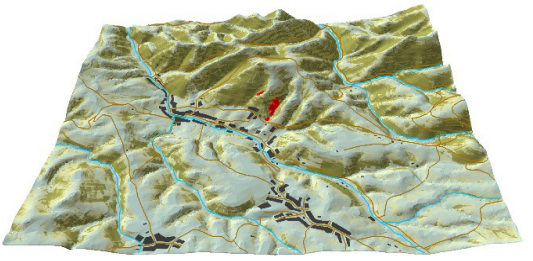


Obr. 1 Vizualizácia R faktora eróznej účinnosti



Obr. 2 Vizualizácia K faktora eróznej účinnosti

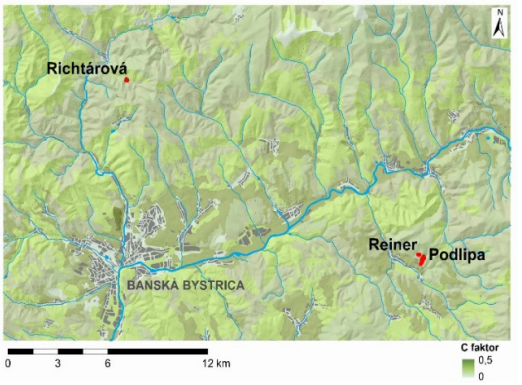
Odtokové pomery v krajine vyjadruje **LS** faktor, zobrazený na obr. 3.



Obr. 3 3D vizualizácia LS faktora, zobrazujúceho odtokové pomery v krajine

Ďalším z faktorov, ktorý vyjadruje vplyv zrážkovej a povrchovej vody na eróziu reliéfu je **C** faktor (obr. 4). Tento reflektuje vplyv vegetačného krytu a dopadov poľnohospodárskej činnosti na rozsah erózneho zmyvu. Ochranný vplyv

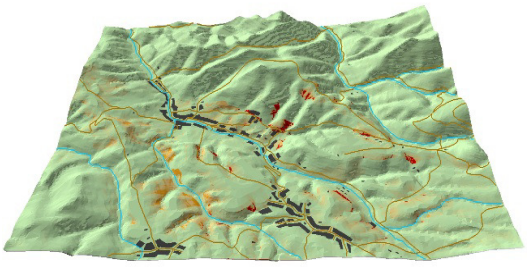
rastlinstva závisí od stupňa pokryvnosti vegetácie v období intenzívnej zrážkovej činnosti.



Obr. 4 Vizualizácia C faktora

Vzhľadom na skutočnosť, že v oblasti odvalov Podlipa a Reiner sa dosiaľ nerealizovali žiadne protierózne opatrenia, protierózny **P** faktor nebol pri spracovaní údajov zohľadnený.

K modelovaniu scenárov procesu erózie je potrebné poznať charakter krajiny, ktorej vlastnosti vplývajú na zmeny povrchového toku v čase a priestore. Pokiaľ **potenciálna erózia** (obr. 5) vyjadruje maximálne možné riziko ktoré pre územie predstavuje vodná erózia za podmienok, že sa neprihliada na úlohu ochranného účinku vegetačného krytu (obr. 4).



Obr. 5 3D vizualizácia potenciálnej erózie

ZÁVER

Vypracované modely indikujú výrazne zvýšenú erodovateľnosť, ktorá mimoriadne prekračuje predovšetkým v bezprostrednom okolí odvalov hodnotu 200 t/ha.rok^{-1}, čo je hlavne dôsledkom nedostatočnej a nevhodnej sanačnej úpravy terénu. Situácia sa prejavuje ako pomerne kritická aj v dôsledku značne nepriaznivých morfometrických ukazovateľov reliéfu a je v značnej miere kontrolovaná nedostatkom humóznej časti pôdy čo nachádza odraz v horšej schopnosti introdukcie rastlinných spoločenstiev, ktoré by boli schopné spevniť svahy odvalov a tak znížiť riziko šírenia kontaminantov povrchovým odtokom. Riziko šírenia polutantov z banských depónií je pre sídelnú štruktúru v Ľubietovej relatívne vysoké. Erózna aktivita ohrozuje aj obytnú zónu a priľahlé záhradky a sady, v ktorých miestne obyvateľstvo pestuje rôzne plodiny pre priamy konzum.

Riziko erózie na lokalite Podlipa a s tým súvisiaca možnosť masívneho znosu materiálu odvalov do údolia Zelenej doliny a odtiaľ ďalej do retenčnej nádrže, situovanej na terase nad obcou Ľubietová, nabáda z zvýšenej opatrnosti a realizácii sanačných opatrení. Zanedbanie preventívnych krokov na ochranu krajiny v tomto regióne môže viesť k deštrukcii, k akej došlo napríklad po prívalových dažďoch v roku 2010, keď bola dolná časť údolia Zelenej doliny erodovaná až po skalný podklad a strž, vyhĺbená v technogénnych sedimentoch, dosahovala hĺbku 2 m.

Poďakovanie: *Výskum bol finančne podporený grantmi VEGA 1/0538/15 a APVV 0663-10.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Dengiz, O., Akgul, S., 2005: Soil erosion risk assessment of the Golbasi environmental protection area and its vicinityusing the CORINE model. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 29, 439-448.

Jabbar, M.T., 2003: Application of GIS to estimate soil erosion using RUSLE. Geo-spatial Information Science, 6, 1, 34-37.

Kubínsky, D., 2013: Výpočet LS-faktoru (RUSLE) s využitím GIS a USLE2D; https://www.google.sk/#q=Kubinsky+GIS+RUSLE

Yuksel, A., Gundrogan, R., Akay, A.E., 2008: Using the Remote Sensing and GIS Technology for Erosion Risk Mapping of Kartalkaya Dam Watershed in Kahramanmaras, Turkey. Sensors, 8, 8, 4851-4865.

VÝZNAM IDENTIFIKACE IZOLOVANÝCH MIKROORGANISMŮ Z ANTIMONOVÉHO ODKALIŠTĚ POPROČ

Kateřina Boturová, Marie Blinková, Aneta Babičová

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta
17. listopadu 15, Ostrava-Poruba, ČR, katerina.boturova@vsb.cz

ÚVOD

Antimonové ložisko Poproč s přilehlými odkalištěmi těžebního odpadu se nachází v Petrově údolí, severovýchodně od obce Poproč, Slovenská republika. Opuštěné antimonové ložisko patřilo k významným rudním ložiskům v jižní části Slovenského Rudohoří, které svou těžbu ukončilo již v roce 1965. Vytěžená ruda obsahovala toxické i potenciálně toxické kovy a polokovy (například Sb, Fe, Cu, Zn, As, Pb i Au), ruda byla zpracovávána flotační metodou, při které vznikal odpad, který byl deponován na tři různá odkaliště situovaná nad obcí Poproč (Jurkovič et al., 2010).

Těžba a následné využívání nerostných surovin znamená vždy podstatný zásah do přírodních ekosystémů daného území. Těžbou jsou zasaženy především geologické a krajinné poměry, což se projevuje úbytkem půdního fondu, následně poklesem diverzity živých organismů včetně autochtonní mikroflóry. Vzhledem k rozsáhlé hornické činnosti na uvedeném území je dnes náročné rozlišit původní půdní profil od půdního profilu ovlivněného antropogenní činností s navážkami a materiálem z hald.

MATERIÁL A METODY

Odběr půdních vzorků byl realizován v těch místech odkaliště, která byla dlouhodobě vystavena kontaminaci po těžbě. Vzorky sedimentu odkaliště byly přeneseny na Petriho misky s trypton-sójovým médiem (M290, TSA, HiMedia Laboratories, Mumbai, India), narostlé kolonie byly izolovány přeočkováním na sterilní půdu TSA. Celkem bylo získáno 30 bakteriálních izolátů (POP-1 až POP-30); pro účely identifikační práce bylo zvoleno 20 izolátů grampozitivních bakterií. Nové izoláty grampozitivních bakterií byly identifikovány pomocí fenotypizačního systému BIOLOG (System MicroLog™, Biolog Inc., USA) na základě shody biochemických vlastností sledovaných izolátů s identifikační databází.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledná similarita a probabilita výsledků identifikace bakterií je zaznamenána v tab. 1.

Izolát	SIM	PROB	Výsledek identifikace
POP-2	0,410	–	*Bacillus* sp.
POP-3	0,796	94 %	*Bacillus megaterium A*
POP-4	0,610	99 %	*Arthrobacter histidinolovorans*
POP-5	0,534	96 %	*Arthrobacter ilicis*
POP-10	0,656	100 %	*Bacillus pumilus*
POP-12	0,728	100 %	*Bacillus amyloliquefaciens*
POP-13	0,400	–	*Bacillus* sp.
POP-14	0,556	100 %	*Arthrobacter histidinolovorans*
POP-15	0,456	–	*Arthrobacter* sp.
POP-16	0,360	–	*Paenibacillus* sp.
POP-17	0,683	100 %	*Paenibacillus polymyxa*
POP-18	0,445	–	*Bacillus* sp.
POP-19	0,676	99 %	*Bacillus pumilus*
POP-20	0,218	–	*Bacillus* sp.
POP-21	0,306	–	*Bacillus* sp.
POP-24	0,414	–	*Bacillus* sp.
POP-25	0,531	86 %	*Brevibacterium otitidis*
POP-27	0,396	–	*Arthrobacter* sp.
POP-29	0,937	100 %	*Paenibacillus pabuli*
POP-30	0,771	100 %	*Paenibacillus pabuli*

Tab. 1 Výsledky identifikace grampozitivních bakterií

Z výsledků fenotypové identifikace pomocí fenotypového systému BIOLOG vyplývá nejvyšší četnost u čtyř rodů grampozitivních bakterií: rod *Arthrobacter* se zástupci *A. histidinolovorans* a *A. ilicis*, rod *Bacillus* se třemi zástupci – *B. amyloliquefaciens*, *B. megaterium, B. pumilus*, rod *Brevibacterium* s jediným zástupcem *B. otitidis* a rod *Paenibacillus* se zástupci *P. pabuli* a *P. polymyxa*.

Z mnoha vědeckých studií vyplývá, že některé bakterie jsou schopné přežívat v půdách i vodách kontaminovaných vysokými obsahmi toxických kovů (Cai et al., 2009; Fernandez et al., 2009; Li et al., 2013). Bylo ověřeno, že rody bakterií *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium* a *Paenibacillus* jsou součástí mikroflóry v odkališti s vysokým obsahem As i Sb, toto zjištění je

v souladu s dříve popsanými izoláty z podobně zatížených ekosystémů.

Ze studie skládky odpadu s obsahem těžkých kovů (Karelová et al., 2010) vyplývá, že bakterie *Bacillus*, *Paenibacillus* a *Arthrobacter* dokáží přežívat vysoké koncentrace Ni, Co a Zn, neboť v půdě skládky byly tyto bakterie potvrzeny spolu s dalšími mikroorganismy. Technogenní substráty z této lokality obsahovaly také nižší koncentrace Fe, Cu, Sb a stopové koncentrace Cd.

Jinou významnou prací, zabývající se kontaminovanou lokalitou po bývalé hornické činnosti, je studie autochtonní mikroflóry alkalické technopůdy kontaminované vysokým množstvím As spolu s dalšími kovy (Cd, Cu, Mn, Pb, Zn). V zeminách této lokality byly prokázány bakterie rodu *Bacillus* a *Arthrobacter* (Šimonovičová et al., 2017).

V antropogenních sedimentech z odkaliště a půdach na lokalite Zemianske Kostoľany, které byly také výrazně kontaminovány arsenem, byla rovněž prokázána přítomnost autochtonních bakterií rodu *Bacillus* i rodu *Arthrobacter* (Šimonovičová et al., 2016).

Ze studie pocházející z roku 2013 (Li et al., 2013) vyplývá, že Sb-oxidační bakterie rodů *Arthrobacter*, *Acinetobacter*, *Bacillus, Janibacter*, *Paracoccus, Pseudomonas* a další, mohou převádět toxický Sb (III) na méně toxický Sb (V), a tím se tyto bakterie mohou aktivně podílet na bioremediaci kov-kontaminovaných lokalit. Mezi jmenovanými druhy bakterií byl potvrzen rod *Arthrobacter* a *Bacillus*, který je díky rezistenci vůči antimonu schopen přežívat obsah antimonu přesahující koncentraci až 36425,25 ± 141,1 mg/kg a As v koncentraci přesahující 87,23 ± 3,60 mg/kg; proto se tyto rody řadí rovněž mezi Sb-rezistentní bakterie. Mezi rezistentní baterie vůči arsenu byly dosud zařazeny druhy *Arthrobacter geobiformis*, *Arhtrobacter histidinolovorans* a *Bacillus subtilis*. Sb-rezistentním rodem je rovněž rod *Paenibacillus* se zástupcem *P. polymyxa*, který byl izolován z půdy přesahující kontaminaci 475,02 ± 11,7 mg/kg Sb a 0,11± 0,01 mg/kg As (Shi et al., 2013). Uvedené Sb-rezistentní bakterie byly také úspěšně použity při bioremediaci kovů z antropogenně zatížených půd.

ZÁVĚR

Izolace grampozitivních bakterií rodu *Arthrobacter*, *Bacillus* a *Paenibacillus* z průmyslově znečištěných půd dokazují, že mohou dobře přežívat v kov-kontaminovaných půdách a jsou schopny adaptace na podmínky přítomnosti kovových iontů, zejména arsenu a antimonu. Vysoké rezistenční schopnosti vůči uvedeným kovům řadí tyto nové izoláty bakterií k mikroorganismům, které je následně možné využít k úspěšné bioremediaci zemin po důlní a průmyslové činnosti.

Poděkování: *Autoři děkují za podporu práce projektem SGS č. SP2017/8.*

POUŽITA LITERATURA

Cai, L., Liu, G., Rensing, C., Wang, G., 2009: Genes involved in arsenic transformation and resistance associated with different levels of arsenic-contaminated soils. BMC Microbiology, 9, 130.

Fernandez, V.C., Albergaria, J.T., Oliva-Teles, T., Delerue-Matos, C., Marco, P., 2009: Dual augmentation for aerobic bioremediation of MTBE and TCE pollution in heavy metal-contaminated soil. Biodegradation, 20, 375-382.

Jurkovič, Ľ., Šottník, P., Fľaková, R., Jankulár, M., Ženišová, Z., Vaculík, M., 2010: Opustené Sb ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy. Mineralia Slovaca, 42, 109-120.

Karelová, E., Harichová, J., Ferianc, P., 2010: Štruktúra a diverzita kultivovateľnej zložky bakteriálneho spoločenstva v pôde znečistenej ťažkými kovmi. Acta Environmentalica Universitatis Comenianae (Bratislava), 2, 79-91

Li, J., Wang, Q., Zhang, S., Qin, D., Wang, G., 2013: Phylogenetic and genome analyses of antimony-oxidizing bacteria isolated from antimony mined soil. International Biodeterioration & Biodegradation, 15(76), 76-80.

Šimonovičová, A., Peťková, K., Jurkovič, Ľ., Ferianc, P., Vojtková, H., Remenár, M., Kraková, L., Pangallo, D., Hiller, E., Čerňanský, S., 2016: Autochthonous microbiota in arsenic-bearing technosols from Zemianske Kostoľany (Slovakia) and its potential for bioleaching and biovolatilization of arsenic. Water, Air, & Soil Pollution, 336, 2-17.

Šimonovičová, A., Ferianc, P., Vojtková, H., Pangallo D., Hanajík P., Kraková L., Feketová Z., Čerňanský S., Okenicová, L., Žemberyová, M., Bujdoš, M., Pauditšová, E., 2017: Alkaline Technosol contaminated by former mining activity and its culturable autochthonous microbiota. Chemosphere, 171, 89-96.

PRŮZKUM VLIVU SLOŽIŠTĚ POPELOVIN NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

Jan Bartoň

GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, Brno, ČR, barton@geotest.cz

ÚVOD

Účelem průzkumu byla identifikace a vyhodnocení potenciálních rizik, plynoucích z existence bývalého složiště popelovin v blízkosti Olomouce, do kterého byl v minulosti plaven popílek z Olomoucké elektrárny. Bylo zjištěno, že složiště, ač bylo situované u meandru řeky Moravy, v jejím záplavovém území, bylo vybudováno relativně vhodným způsobem, a to zejména v tom smyslu, že se nejednalo o odkaliště údolního typu, jak je to obvyklé a nebylo tak zjištěno významné šíření vody kontaminované arsenem ve směru hydraulického gradientu a následné ohrožení potenciálních příjemců rizik.

HISTORIE SLOŽIŠTĚ

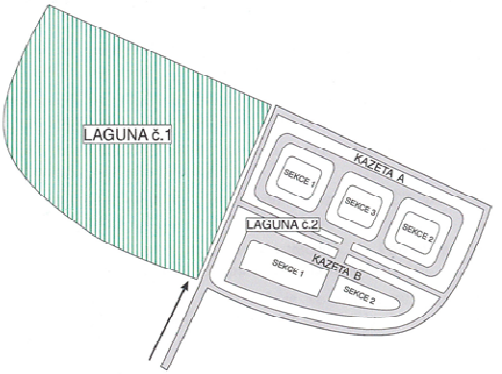
Lokalita byla od 19. století využívána pro těžbu písku. V 60. letech byly zahájeny úpravy prostoru bývalé pískovny pro naplavování popelovin a následně bylo zahájeno plavení popelovin do složiště. Doprava popelovin do složiště probíhala hydraulicky potrubím.

V době provozu bylo složiště tvořeno 2 samostatnými lagunami a celý prostor byl po obvodu ohraničen vnější základní hrází. Jednotlivé laguny byly ohraničeny vnitřními zvyšovacími hrázemi a od sebe odděleny dělící hrází. Hráze byly vybudovány z vytěženého popílku a štěrkopísku, jejich vnější svahy byly překryty zeminou a zatravněny, u základní hráze i osázeny stromovou vegetací. Na koruně hrází byly vybudovány komunikace, zpevněné silničními panely. Do každé laguny byla vybudována sjezdová rampa pro umožnění těžby usazených popelovin, přepadová věž, na níž bylo umístěno naplavovací potrubí a systém postřikového potrubí s čerpací stanicí. Maximální předpokládaná kapacita složiště po posledním navýšení hrází činila cca 300 000 m^3.

Součástí vnitřní zvyšovací hráze byl plošný vnitřní drén, z něhož byla prosáklá voda odváděna do obvodového příkopu. Odvodnění základní hráze bylo prováděno obvodovým drénem a obvodovým příkopem. Směs popele a vody (tzv. hydrosměs) byla z teplárny dopravována potrubím pomocí čerpadel a vypouštěna odbočkami do lagun. Zde směs strusky a popílku sedimentovala a odsazená voda byla odváděna do řeky Moravy.

Po ukončení provozu složiště nebyla provedena rekultivace, uložený popílek nebyl odtěžen a laguna postupně zarostla náletovou vegetací. V roce 2000 byl prostor laguny č. 1 navržen na Evropsky významnou lokalitu NATURA 2000, která byla vyhlášena Nařízením vlády v roce 2013. V současné době je laguna stále vedena jako vodohospodářské dílo, je vysušena a hustě zarostlá náletovými dřevinami.

V laguně č. 2 byla z vytěžených popelovin vybudována v letech 1996–1997 skládka – havarijní složiště stabilizátu. Prostor laguny č. 2 byl rozdělen dělící hrází na dvě kazety, kazetu A a kazetu B. Kazeta A byla dělícími hrázemi dále rozdělena na sekce 1–3, kazeta B na sekce 1 a 2. Sekce č. 1 kazety A byla utěsněna dvojitou PE-HD fólií o tloušťce 1,5 mm, zbývající sekce kazety A byly proti prašnosti překryty ochrannou geotextilií.



Obr. 1 Schéma lagun ve složišti

PŘÍRODNÍ POMĚRY

Složiště bylo situováno v prostoru vytěžené pískovny, která se nacházela v meandru řeky Moravy (zbytky původního koryta byly využity při budování vnějšího obvodového příkopu). Řeka Morava protéká podél východního okraje lokality ve vzdálenosti cca 60 m.

Lokalita se území nachází v záplavové oblasti řeky Moravy, zájmové území lokality a její okolí je zaplavováno již při 5 leté povodni na řece Moravě, avšak říční voda se nikdy nedostala přes hráze lagun.

Obvodové i vnitřní rozdělovací hráze odkaliště byly vybudovány z místního materiálu, tj. ze štěrkopísků a vytěženého popílku.

Nepropustné podloží je na lokalitě tvořeno neogenními jíly. Zvodněný kolektor tvoří kvartérní fluviální štěrky a písky řeky Moravy, tvořené středně zrnitým, písčitým štěrkem. Jejich mocnost se na lokalitě pohybuje od 3,4 do 5,8 m.

Podle klasifikace Jetela a Krásného jde o prostředí silně průlinově propustné s velmi vysokou transmisivitou. Podzemní voda vytváří souvislou zvodeň s volnou nebo mírně napjatou hladinou, která je v přímé souvislosti s hladinou povrchové vody v řece Moravě. Naražená hladina podzemní vody se při průzkumných pracích nacházela v hloubce 2,5 až 4,8 m pod terénem, ustálená hladina podzemní vody kolísá v průběhu roku v závislosti na úrovni hladiny v povrchovém toku, pohybuje se zhruba v rozmezí 1,9 až 3,5 m pod terénem.

Směr proudění podzemní vody je v prostoru odkaliště po většinu roku od severozápadu na jihovýchod, k řece Moravě, která podzemní vody v prostoru lokality drénuje. Pouze za zvýšených (při povodních) stavů hladiny podzemní vody v řece Moravě může krátkodobě dojít k otočení směru proudění podzemní vody a podzemní vody na lokalitě jsou řekou Moravou dotovány.

PRŮZKUMNÉ PRÁCE

V roce 1990 proběhl na lokalitě průzkum a bylo zjištěno, že negativní vliv složiště popelovin se projevuje především kontaminací povrchových vod řeky Moravy arsenem v důsledku vypouštěného množství odsazených odpadních vod. Zjištěné ohrožení kvality podzemních vod není tak akutní, neboť podzemní voda ve směru proudění od složiště není využívána a po většinu roku je podzemní voda na lokalitě řekou Moravou drénována. Zjištěné koncentrace v podzemní vodě v důsledku ředění nepředstavují ohrožení povrchových vod řeky Moravy.

Průzkum popílku a půdy

V rámci aktuálních průzkumných prací byl v sušině vzorků popelovin zjištěn obsah arsenu 67 mg/kg (vzorek z hloubky 0,5–1 m pod terénem) a 391 mg/kg (vzorek z hloubky 7–8 m pod terénem).

Dále byly odebrány vzorky zemědělských půd v okolí složiště a nebylo zjištěno negativní ovlivnění – koncentrace arsenu se pohybovala v rozmezí 5,1–5,8 mg/kg sušiny. Světový průměr v půdách je 6,8 mg/kg, průměrné koncentrace arsenu v organogenních půdách jsou 9,3 mg/kg (Čurlík 2011).

V případě popílku se jedná o čekávanou koncentraci arsenu – 317 až 391 mg/kg v sušině – uvedený popílek tedy nelze využívat na povrchu terénu.

Průzkum podzemní a povrchové vody

Na lokalitě probíhá pravidelný hydrochemický monitoring podzemních (7 vrtů) a povrchových vod (Morava nad a pod složištěm). Rovněž zde probíhá monitoring stability hrází.

Ze sledovaných ukazatelů podzemní vody byly zvýšené koncentrace zaznamenány pouze v případě arsenu. Koncentrace arsenu se na přítokovém profilu dlouhodobě pohybují od meze stanovitelnosti (0,001 mg/l) až po 0,1 mg/l. Koncentrace arsenu se na odtokovém profilu dlouhodobě pohybují od cca 0,01 mg/l až po cca 3 mg/l (maximálně 7,6 mg/l).

Povrchová voda (řeka Morava) na přítokovém ani odtokovém profilu nevykazovala známky kontaminace (obsah As_{max} = 0,017 mg/l).

VLIV SLOŽIŠTĚ

Podzemní voda v zájmovém území není využívána pro pitné ani užitkové účely, stejně tak s uloženým popílkem nepřichází obyvatelé do kontaktu, jelikož území leží v extravilánu a nebylo zjištěno využívání území obyvateli jakýmkoliv způsobem. Nejbližším povrchovým tokem je řeka Morava, která v bezprostřední blízkosti zájmového území meandruje. Koncepční model je zobrazen tabulkovou formou níže. Druhý a třetí scénář jsou vázány na záplavy.

transportní cesta	příjemce rizik
Infiltrace atmosférických srážek do tělesa a následný přestup do podzemních vod	Podzemní voda v okolí
Vylití řeky Moravy z břehů a následné zaplavení lagun, nasycení vody arsenem a dotace vody v řece Moravě	Řeka Morava
Vylití řeky Moravy z břehů a následné zaplavení lagun, nasycení vody arsenem a následné přelití	Zemědělská pole v okolí
Pád osob do nezabezpečené jímky	Návštěvníci složiště

Tab. 1 Předběžný koncepční model

Šíření znečištění v saturované zóně

Podzemní voda obohacená arsenem (primárně infiltrací atmosférických srážek přes složiště popílku) dotuje řeku Moravu. Generelní směr proudění podzemní vody se však může měnit v závislosti na vodních stavech řeky Moravy – při vyšších stavech bude docházet k břehové infiltraci – tedy k tomu, že říční voda bude dotovat vodu podzemní, otočí se hydraulický gradient a dojde k naředění podzemní vody obohacené arsenem o vcezenou říční vodu. V případě vysokých (povodňových) stavů na řece Moravě v blízkosti

zájmového území je vliv dotace omezen zpravidla na příbřežní zónu, jelikož podzemní voda teče téměř souběžně s tokem, poté opět infiltruje.

Šíření znečištění povrchovou vodou

Při obvyklých vodních stavech dotuje podzemní voda obohacená arsenem řeku Moravu, kde dochází k výraznému naředění.

Další možností šíření povrchovými vodami jsou extrémní vodní stavy na řece Moravě, kdy by došlo k vylití řeky z břehů a kontaktu s uloženým popílkem a následnému odnosu popílku povrchovou vodou. Avšak ani při velké povodni v r. 1997 (kdy byla zmiňována až 1000-letá voda a široké okolí bylo zaplaveno) nedostoupala vylitá voda kóty hrází a nedošlo tak ke kontaktu říční vody s uloženým popílkem. Vodní dílo je v současné době z hlediska stability v bezpečném stavu, zvýšené riziko poškození hrází je při povodňových průtocích v Moravě.

NÁVRH NÁPRAVNÝCH OPATŘENÍ

Vzhledem k tomu, že nebyla identifikována významná zdravotní ani environmentální rizika, nebylo přistoupeno k výpočtům cílových parametrů. Vodní dílo je v současné době z hlediska stability v bezpečném stavu, zvýšené riziko poškození hrází je při povodňových průtocích v Moravě.

Pro zájmové území byly cílové parametry navrženy v následujícím rozsahu: a) monitoring stability svahů hrází; b) monitoring podzemní a povrchové vody ve stávajícím rozsahu; c) v případě změny funkčního využívání území postupovat s platnými legislativními předpisy a usneseními (území je součástí NATURA 2000); d) zamezení ukládání nelegálních odpadů na skládku (tedy vzniku černé skládky); e) zabezpečení objektu čerpací stanice proti pádům do otevřené jímky.

ZÁVĚRY

V případě zájmového území sice bylo prokázání překročení legislativních limitů z hlediska kontaminace podzemní vody, avšak je třeba poukázat na následující skutečnosti:

- podzemní voda je kontaminována arsenem i proti směru proudění (0,012 až 0,032 mg/l) – tyto koncentrace jsou ovšem výrazně nižší, než v indikačních vrtech (zpravidla 0,01 až 1 mg/l, výjimečně i přes 3 mg/l);
- podzemní voda není v zájmovém území nijak využívána, ve směru proudění podzemní vody se nenachází žádné zdroje, které by mohla ohrozit;
- kontaminace podzemní vody je vázána na velmi krátký úsek mezi složištěm popílku a řekou Moravou, neexistuje mezi nimi transitní zóna;
- z environmentálního hlediska je jediným příjemcem rizik z kontaminované podzemní vody řeka Morava, která protéká bezprostředně vedle zájmového území, zde dochází k výraznému naředění;
- kontaminace arsenem v řece Moravě nebyla v rámci monitoringu nikdy prokázána; v rámci monitoringu povrchových vod, který probíhá od roku 2001 2× ročně byla tato norma překročena pouze jednou (0,017 mg/l v roce 2015), avšak pouze v úseku neovlivněném složištěm popílku.
- z hlediska hodnocení zdravotních rizik nebyl zjištěn relevantní příjemce rizik;
- z hlediska negativního vlivu na životní prostředí je riziko představované ponecháním stavebních prvků v krajině zanedbatelné; pouze jímka v objektu bývalé čerpací stanice představuje bezpečnostní riziko, tedy poškození zdraví pádem do hloubky a bude nutné ji zabezpečit.

Vzhledem ke zjištěným skutečnostem lze doporučit zachování stávající podoby hrází včetně materiálu uloženého uvnitř odkaliště. Hráze tvoří bariéru, která zabraňuje kontaktu říční vody (vylité z břehů při povodních) s uloženým popílkem.

POUŽITÁ LITERATURA

Bartoň, J., a kol., 2017: Olomouc – Nemilany, složiště popelovin, Analýza rizik kontaminovaného území, GEOtest, a.s.

Benkovič, P., 1988: Hydrogeologický posudek lokalit pro vybudování skládek popílku z odkališť teplárny Olomouc. GEOtest BRNO, s.p.

Benkovič, P., 1990: Závěrečná zpráva o podrobném hydrogeologickém průzkumu odkaliště teplárenského popílku pro posouzení jeho vlivu na kvalitu přírodních vod, GEOtest BRNO, s.p.,

Čurlík, J., 2011: Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. Univerzita Komenského v Bratislave. Jaroslav Suchoň – Suma Print, 1. vyd. 1-462.

MALÍ OBYVATELIA VRTU V TELESE SKLÁDKY CHZJD V BRATISLAVSKEJ VRAKUNI

Zuzana Bártová[1], Igor Slaninka[2], Jana Jenčárová[1], Róbert Kubinec[3], Jaroslav Blaško[3] Paulína Galbavá[3], Žofia Szaboóvá[3], Nikola Jureková[4], Daniel Kupka[1]

[1]Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, Košice, bartova@saske.sk
[2]Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava, igor.slaninka@geology.sk
[3]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Chemický ústav, Ilkovičova 6, Mlynská dolina Bratislava, robert.kubinec@uniba.sk
[4]Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 16, Košice, nikola.jurekova@student.upjs.sk

ÚVOD

V Bratislavskej Vrakuni v telese skládky CHZJD v hydrogeologickom vrte HGSV-9 sme objavili populáciu chvostoskokov, fylogeneticky príbuzných s druhom *Folsomia candida*. Prvýkrát sme ich prítomnosť zaznamenali 5. 9. 2017, pričom podzemná voda bola čerpaná z hĺbky cca 8,5 m (hladina PV sa nachádzala v hĺbke 7,76 m).

Folsomia candida je bežný a rozšírený typ chvostoskoka, ktorý sa vyskytuje v pôdach na celej Zemi. Rozmnožuje sa partenogeneticky a živí sa baktériami, hýfmi húb a organickými rozkladnými produktmi rastlín a živočíchov. Taktiež sa už viac ako 40 rokov používa na určovanie toxicity pesticídov a environmentálnych polutantov na pôdne článkonožce, ktoré však nie sú primárnym cieľom aplikácie týchto chemikálií (Fountain & Hopkin, 2005).

Chvostoskoky sú stálou súčasťou pôdnych ekosystémov a sú silno ovplyvňované pôdnym znečistením, ktoré často vzniká v dôsledku antropogénnej činnosti. Práve z toho dôvodu boli chvostoskoky navrhnuté ako testovací organizmus, na ktorom sa môže sledovať pôsobenie znečisťujúcich látok na pôdne organizmy. Organizácia pre hospodársku spoluprácu a rozvoj (OECD) navrhla smernice pre testy mortality a reprodukcie, pri ktorých sa využívajú dva štandardizované druhy chvostoskokov. Jedná sa o druh *Folsomia fimetaria* s pohlavným rozmnožovaním a druh *Folsomia candida* s nepohlavným rozmnožovaním.

Tieto druhy chvostoskokov sú ideálne objekty testovania na rôzne chemikálie, vrátane hormónov a endokrinných disruptorov (Krogh, 2008). Zaujímavá je napríklad ich reakcia na pôsobenie insekticídu DDT. Zatiaľ, čo po aplikácii DDT populácia rôznych pôdnych roztočov klesla na 5% pôvodnej hodnoty, populácia chvostoskokov stúpla až o 400% (Brooks, 1972). To môže byť spôsobené aj faktom, že roztoče pôsobia v danom ekosystéme ako predátory chvostoskokov a teda pri znížení ich počtu sa automaticky zvýši populácia chvostoskokov.

Kontaminantom môžu byť druhy vystavované buď prostredníctvom pôdy, kde sa nachádzajú, alebo cez potravu, ktorú prijímajú. Následne sa vyhodnocuje bioakumulácia kontaminantov v telách organizmov, potom vplyv na životné parametre a aj na správanie. Medzinárodná organizácia pre normalizáciu (ISO) navrhla test využívajúci druh *Folsomia candida* na určenie vplyvu ekotoxicity látky na rozmnožovanie chvostoskoka pod starším označením ISO 11267:1999 a novým ISO 11267:2004. Reprodukcia bezstavovcov je najčastejšie skúmaný ukazovateľ ekotoxicity, pretože je viac citlivý na dané činitele ako napríklad mortalita (Gerhardt, 1996).

Rod *Folsomia* patrí do čeľade *Isotomidae*, pre ktorú je typický dobre vyvinutý skákací aparát (furka). Prvýkrát ho popísal Willem v roku 1902 v článku „Note préliminaire sur les collemboles des grottes de Han et de Rochefort“ (Willem, 1902), Autor pozoroval jeho výskyt na hladine jazierka v Rochefortskej jaskyni v Belgicku. Tento druh dosahuje v dospelosti veľkosť 1,5 až 3,0 mm, je bielej až žltkastej farby. Nachádza sa často v jaskyniach, prípadne v baniach.

Populácia *F. candida* je tvorená výhradne partenogeneticky sa rozmnožujúcimi samičkami. Pohlavnú dospelosť dosahujú pri 20°C medzi 21. až 24. dňom. Jedna znáška obsahuje 30 až 50 vajíčok, nové jedince sa liahnu po 7 až 10 dňoch.

Zaujímavá je aj ich schopnosť tolerovať stredne veľkú kontamináciu prostredia ťažkými kovmi. Podľa pokusov, ktoré prevádzali Fountain a Hopkins, sa *F. candida* primárne vyhýba kontaminovanej potrave a následne je ešte schopná sa už prijatých látok zbaviť pomocou odstránenia epiteliálnej vrstvy stredného čreva a tiež exkréciou týchto látok z daných buniek. V tomto prípade sa toxický materiál nachádzal vo výlučkoch organizmu (Fountain & Hopkin, 2001).

METODIKA

Vzorky podzemnej vody z jednotlivých vrtov boli odoberané ponorným elektrickým vzorkovacím čerpadlom rýchlosťou približne 150 litrov za hodinu z hĺbky cca 8,5 m. Odbery do vzorkovníc pre laboratórne analýzy boli vykonané po ustálení fyzikálno-chemických parametrov (pH, elektrická vodivosť, oxidačno-redukčný potenciál, teplota a koncentrácia rozpusteného kyslíka). Tieto parametre boli merané terénnym prístrojom v prietokovej nádobe.

Jedince chvostoskoka sa nachádzali na hladine odčerpanej vody. Spolu s vodou z vrtu boli v uzatvárateľnej fľaši prenesené na katedru zoológie UPJŠ, kde boli postupne určené.

V prvom kroku sa populácia pozorovala pod stereolupou, pričom sa určilo, že je homogénna a skladá sa z jedincov rovnakého druhu. Následne sa teda urobil náhodný výber z populácie a dané jedince sa bližšie pozorovali pod fázovo-kontrastným mikroskopom. Jednotlivé znaky sa určovali pomocou príslušného kľúča na určovanie chvostoskokov (Potapov, 2001).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pozorované jedince boli vyššie popísanými metódami zaradené do čeľade *Isotomidae*, rod *Folsomia* druh *candida*. Je to bežný pôdny druh, ktorý sa však veľmi často využíva ako modelový laboratórny organizmus. Preto neboli s určovaním zvlášť problémy. Ako dobre preskúmaný druh môže byť užitočným ukazovateľom kvality skúmanej vody biologickými metódami.

Chemická analýza vzoriek podzemných vôd z rôznych monitorovacích vrtov v telese skládky ukázala výrazné rozdiely jednotlivých parametrov, čo reflektuje heterogénny charakter znečistenia samotnej skládky chemického odpadu.

V skúmanej oblasti by sa v antropogénne neovplyvnených podmienkach mali vyskytovať podzemné vody slabo alkalické (pH 7,1 – 7,5), vápenato-horečnato-hydrogénuhličitanového typu s hodnotami celkovej mineralizácie v rozmedzí 400 – 600 $mg.l^{-1}$. Prirodzené chemické zloženie podzemných vôd je v širšom okolí záujmového územia ovplyvnené znečistením anorganickými a organickými látkami. Vo všetkých objektoch bola zistená vyššia mineralizácia, vysoké hodnoty elektrickej vodivosti a zo sledovaných látok mali najvyššie zastúpenie chloridové, síranové ióny, z katiónov sodík a draslík.

Hodnoty fyzikálno-chemických parametrov podzemnej vody v objekte HGSV-9 sú v tab. 1.

teplota (□)	vodivosť (µS cm^{-1})	ORP* (mV)	pH	O_2 (% sat.)
14	1176	341	7,15	33
$ChSK_{Cr}$ ($mg\ l^{-1}$)	TOC ($mg\ l^{-1}$)	TIC ($mg\ l^{-1}$)	Sušina** ($mg\ l^{-1}$)	RL_{550} ($mg\ l^{-1}$)
1,3	3,6	58,7	784	
F^- ($mg\ l^{-1}$)	Cl^- ($mg\ l^{-1}$)	SO_4^{2-} ($mg\ l^{-1}$)	NO_3^- ($mg\ l^{-1}$)	HCO_3^- ($mg\ l^{-1}$)
0,4	120,6	95,2	36,8	269,7
Na^+ ($mg\ l^{-1}$)	NH_4^+ ($mg\ l^{-1}$)	K^+ ($mg\ l^{-1}$)	Mg^{2+} ($mg\ l^{-1}$)	Ca^{2+} ($mg\ l^{-1}$)
63,08	0,58	8,62	33,3	139,25

*Pozn: *oxidačno-redukčný potenciál prepočítaný na vodíkovú elektródu, **obsah sušiny stanovený lyofilizáciou*

Tab.1 Fyzikálno-chemické parametre podzemnej vody v objekte HGSV-9 (dátum odberu 2. 11.2017)

Obr. 1 Vrstva chvostoskokov plávajúcich na hladine odobranej vody

Obr. 2 Potrebné príslušenstvo na odoberanie vzoriek a terénnu analýzu podzemných vôd

Obr.3: Chvostoskoky pokrývajúce prístroje vytiahnuté z vrtu

ZÁVER

Prvýkrát sme prítomnosť chvostoskokov v objekte HGSV-9 zaznamenali 5. 9. 2017, pričom podzemná voda bola čerpaná z hĺbky cca 8,5 m (hladina PV sa nachádzala v hĺbke 7,76 m). Následne sme prítomnosť článkonožcov potvrdili opäť 2. 11. 2017, pričom vykazovali nižšiu aktivitu ako v septembri, čo môže byť spôsobené zmenou ročného obdobia. Zaujímavé je, že v žiadnom inom vrte v rámci skládky, ani v jej okolí sa podobný úkaz nevyskytoval. *Folsomia candida* je prevažne pôdny druh, dokáže však dlho prežívať na hladine vôd, na ktorej sa jedinci zhluknú do jednej vrstvy. Môžu byť zaujímavým ukazovateľom kvality vody v danom monitorovacom objekte.

Poďakovanie: *Práca bola podporená projektom „Spoločný projekt BSK, SAV a PriF UK na výskum možností dekontaminácie environmentálnej záťaže Bratislava – Vrakuňa - Vrakunská cesta, skládka CHZJD“ a projektom spolufinancovaným zo zdrojov EÚ ITMS: 26220120064.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

ISO 11267:2014 - Soil quality -- Inhibition of reproduction of Collembola (*Folsomia candida)* by soil contaminants. ISO/TC 190/SC 4, Biological methods, 1-19.

Brooks, G.T., 1972: Pesticides in Britain A2 - Matsumura, Fumio. In: G.M. Boush & T. Misato (Eds.): Environmental Toxicology of Pesticides, Academic Press, 61-114.

Fountain, M.T. & Hopkin, S.P., 2001: Continuous monitoring of *Folsomia candida* (Insecta: Collembola) in a metal exposure test. Ecotoxicology and Environmental Safety, 48(3), 275-286.

Fountain, M.T. & Hopkin, S.P., 2005: *Folsomia candida* (Collembola): A "standard" soil arthropod. Annual Review of Entomology, 50, 201-222

Gerhardt, A., 1996: Behavioural early warning responses to polluted water. Environmental Science and Pollution Research, 3(2), 63-70.

Krogh, P.H., 2008: Toxicity testing with the collembolans *Folsomia fimetaria* and *Folsomia candida* and the results of a ringtest. 1-44.

OECD. Test No. 232: Collembolan Reproduction Test in Soil. OECD Publishing.

Potapov, M., 2001: Synopses on Palaearctic Collembola, Volume 3: Isotomidae. State Museum of the Natural History Museum of Gorlitz, 1-603.

Willem, V., 1902: Note préliminaire sur les Collemboles des Grottes de Han et de Rochefort. Annales de la Société entomologique de Belgique, 46, 275-283.

LABORATÓRNA PREMENA PERLITOVÉHO ODPADU NA ZEOLITY A ICH POTENCIÁLNE VYUŽITIE PRE SORPCIU ŤAŽKÝCH KOVOV

Tomáš Binčík, Marek Osacký

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie
Ilkovičova 6, Mlynská dolina, Bratislava, bincik2@fns.uniba.sk

ÚVOD

Pri spracovaní perlitu na ložisku Lehôtka pod Brehmi vzniká jemný odpad s veľkosťou frakcie približne 100 μm, ktorý nemá využitie. Perlit má v určitých podmienkach schopnosť premeny na zeolity, ktoré majú široké využitie. Rôzne tlaky, teploty a reakčné časy sú hlavnými faktormi pri syntéze zeolitov (Querol et al., 2007). Medzi najdôležitejšie vlastnosti zeolitov patrí ich sorpcia, pričom medzi látky, ktoré zeolity dobre sorbujú, patria napr. amoniak, ťažké kovy, rádionuklidy, či zápachové plyny. Aplikácia zeolitov navyše zvyšuje hodnotu pH, čo spôsobuje vyzrážavanie pevných fáz nesúcich ťažké kovy (Moreno et al., 2001). V našej štúdii sme sa venovali skúmaniu najvhodnejších podmienok pre syntézu vysoko sorpčných zeolitov.

METODIKA

Na výskum syntézy zeolitov z perlitu sme použili perlitový odpad z ložiska Lehôtka pod Brehmi, z ktorého sme vyseparovali frakciu <63 μm.

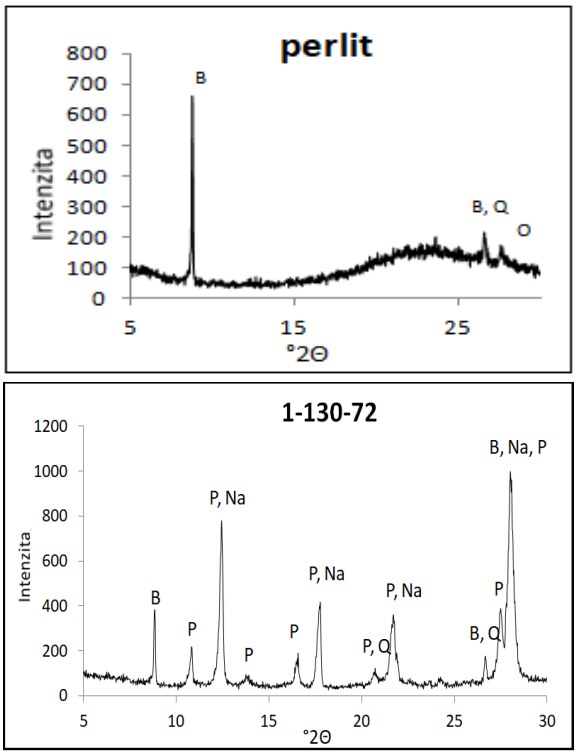
Perlit má nasledovné minerálne zloženie (hm.%): vulkanické sklo (93 – 95), živce (2 – 4), biotit (1 – 2), kremeň (1 –2), niekedy cristobalit (<2) a chemické zloženie (hm.%): SiO_2 71,78, Al_2O_3 13,45, K_2O 5,47, Na_2O 2,61, Fe_2O_3 2,50, CaO 1,65, MgO 0,42, TiO_2 0,21, MnO 0,09, P_2O_5 0,04.

20 g perlitu sme zmiešali s 220 ml 1 alebo 5 molárneho roztoku NaOH. Roztok sme v teflónovej trubici vložili do autoklávy na 6 – 144 hodín, pri teplote 70 – 190 °C. U časti vzoriek bol skúmaný aj vplyv miešania na syntézu zeolitov. Pri týchto vzorkách bolo počas pokusov zapnuté automatické miešadlo s rýchlosťou otáčok 100 – 200 rpm. Po uplynutí reakčného času sme vzorky centrifúgovali 20 min pri 4500 rpm, odsali roztok NaOH, zaliali destilovanou vodou a dali na 20 minút na trepačku. Novovzniknutý materiál sme kvôli zníženiu hodnoty pH desaťkrát preplachovali destilovanou vodou. Nakoniec sme vzorky presitovali na frakciu <250 μm. Týmto postupom sme pripravili pätnásť vzoriek zmesných syntetických zeolitov, ktoré sme dali na rtg difrakčnú analýzu pre zistenie ich minerálneho zloženia.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vplyv reakčných podmienok

Porovnanie rtg záznamov pôvodného materiálu a jednej zo vzoriek znázorňuje obr. 1. V oboch záznamoch je možné pozorovať vedľajšie minerály prítomné v perlite, ktorými sú biotit, ortoklas a kremeň. Tie ostávajú stabilné aj pri pôsobení NaOH za zvýšenej teploty.



Obr. 1 Rtg záznamy perlitu a vzorky 1-130-72. B – biotit, Na – NaP1, O – ortoklas, P – phillipsit, Q - kremeň

Teplota a koncentrácia NaOH boli hlavnými faktormi pri tvorbe rôznych typov zeolitov. Reakčný čas sa zdá byť v tomto ohľade menej podstatný, jeho funkciou je lepšia kryštalizácia zeolitov. Navyše sa pri rôznych reakčných časoch menia pomery výsledných produktov. Vplyv miešania bol pozorovaný iba pri vyšších otáčkach

(200 rpm). Jeho následkom bola tvorba jedného nového zeolitu.

Vzniknuté zeolity

Experimentálne podmienky a výsledné produkty sú uvedené v tab. 1. Zeolitmi s najširším rozmedzím reakčných podmienok sú Na-P1 a phillipsit. Tie vznikali ako jediné v 1 aj 5 molárnom NaOH, pri rôznych teplotách.

vzorka	čas (hod)	c (mol)	T (°C)	otáčky (rpm)	produkty
1-70-72	72	1	70	-	-
1-130-24	24	1	130	-	Na, P
1-130-72	72	1	130	-	Na, P
1-130-144	144	1	130	-	Na, P, A
1-190-6	6	1	190	-	A, Na, P
5-70-72	72	5	70	-	X, Na, S
5-100-72	72	5	100	-	Na, S, C
5-100-132	132	5	100	-	Na, S, C
5-130-24	24	5	130	-	C, S
5-130-36	36	5	130	-	C, S
5-190-6	6	5	190	-	C
5-80-24 M1	24	5	80	100	X, S, Na
5-80-72 M1	72	5	80	100	X, Na, S
5-80-144 M1	144	5	80	100	S, X, Na, P
5-80-24 M2	24	5	80	200	Na, S, X, L

Tab. 1 Experimentálne podmienky. A – analcím, B – biotit, C – kankrinit, L – zeolit A, Na – Na-P1, O – ortoklas, P – phillipsit, Q – kremeň, S – sodalit, X – zeolit X

V jednomolárnom roztoku NaOH bolo na tvorbu zeolitov Na-P1 a phillipsitu potrebné zvýšiť teplotu na 130 °C. Dlhší reakčný čas, ale najmä zvýšenie teploty na 190 °C mali za následok tvorbu analcímu.

V päťmolárnom rozotku NaOH sa jednotlivé zeolity tvorili a zanikali so stúpajúcou teplotou. Reflexy zeolitu X, phillipsitu a Na-P1 boli pozorované v teplotách do 100 °C, vedľajším zeolitom bol sodalit. So zvyšujúcou sa teplotou reflexy zeolitu X, Na-P1 a phillipsitu zanikali a zvyšovali sa reflexy sodalitu. V rozmedzí teplôt 130 – 190 °C bol dominantým zeolitom kankrinit, kým vedľajším bol sodalit.

Miešanie bolo aplikované pri 5 molárnych roztokoch NaOH a teplote 80 °C. Pri 100 rpm boli pri všetkých reakčných časoch pozorované takmer rovnaké produkty, menili sa však ich pomery. Vzniknutými zeolitmi boli zeolit X, Na-P1, sodalit, a phillipsit. Zmena nastala pri zvýšení otáčok na 200 rpm, kedy sa znížili reflexy všetkých zeolitov, no vznikol zeolit A.

ZÁVER

Pri syntéze zeolitov z perlitu boli najdôležitejšími faktormi pre vznik rôznych typov zeolitov teplota a koncentrácia NaOH, kým reakčný čas mal vplyv najmä na množstvo a pomery vzniknutých zeolitov. Miešanie malo vplyv na výsledné produkty pri otáčkach 200 rpm. Vzniknuté zeolity budú v budúcnosti testované v laboratórnych podmienkach na sorpciu ťažkých kovov. Ako najperspektívnejší sa javí zeolit X, kvôli rozmeru dutín v jeho štruktúre 0,81 nm a vysokej katiónovo výmennej kapacite 350 meq/100g (Mondargon et al., 1990, Scott et al., 2001). Jeho výhodou je, že sa dá jednoducho pripraviť a má vhodné vlastnosti pre sorpciu rizikových prvkov (Shih a Chang, 1996, Derkowski et al., 2016).

Poďakovanie: *Práca bola podporená Slovenskou grantovou komisiou, číslo grantu APVV 0339-12 a Grantom Univerzity Komenského č.UK/152/2017.*

LITERATÚRA

Derkowski, A., Franus, W., Beran, E., Czímerová, A., 2006: Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis. Powder Technology, 166, 47-54.

Mondragon, F., Rincon, F., Sierra, L., Escobar, J., Ramirez, J., Fernandez, J., 1990: New perspectives for coal fly ash utilisation: synthesis of zeolitic materials. Fuel, 69, 263-266.

Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., Fernández-Pereira, C., Jannsen-Jurkovicová, M., 2001: Utilization of Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash for the Purification of Acid Mine Waters. Environmental Science and Technology, Vol 35, No 17, 3526–3534.

Querol, X., Moreno, N., Alastuey, A., Juan, R., Andres, J., M., Lopez-Soler, A., Ayora, C., Medinaceli, A., Valero, A., 2007: Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash. Geologica Acta, Vol. 5, No 1, 49-57.

Scott, J., Guang, D., Naeramitmarnsuk, K., Thabuot, M., Amal, R., 2001: Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, 63-69.

Shih, W., Chang, H., 1996: Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications. Matterial Letters 28, 263-268.

STABILIZÁCIA RIZIKOVÝCH PRVKOV V PEVNÝCH SUBSTRÁTOCH NA LOKALITE POPROČ

Ondrej Brachtýr[1,2], Katarína Schwarzkopfová[1], Tomáš Faragó[1], Ľubomír Jurkovič[1]

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, Bratislava
[1]Katedra geochémie, [2]Katedra ložiskovej geológie, brachtyr1@uniba.sk

ÚVOD

Už od polovice 18. stor. sa na lokalite Poproč ťažila Sb-ruda. Po ukončení ťažby na mieste zostala environmentálna záťaž v podobe háld, odvalov a odkalísk, ktoré nie sú dostatočne (prípadne vôbec) zabezpečené proti šíreniu sa kontaminácie do okolitého prostredia a sú tak významným zdrojom kontaminácie jednotlivých zložiek životného prostredia, najmä potenciálne toxickými prvkami – As, Sb, Pb a Zn. Keďže tento antropogénny materiál, ktorý je dlhodobým zdrojom kontaminácie nie je možné z lokality odstrániť, je potrebné vyvinúť snahu pre minimalizáciu uvoľňovania rizikových prvkov do zložiek životného prostredia. Za týmto účelom boli v rámci výskumu zvolené dve stabilizačné činidlá – nulavalentné nanoželezo (Fe^0)a amorfný oxid mangánu (AMO).

METODIKA

Skúmané vzorky boli odobrané zo 4 rôznych miest v areáli opusteného Sb ložiska Poproč (ODV. ODK. – odkaliskový sediment z odvezeného odkaliska, RUDNÉ B. - odkaliskový sediment z odkaliska pri budovách Rudných baní, ODK. V LESE – odkaliskový sediment z odkaliska deponovaného v lese, AGNES – litozem nad štôlňou Agnes). Z každého odberného miesta bolo pomocou pôdneho vrtáku odobraných zhruba 2 až 2,5 kg vzorky, z hĺbky cca 20 cm bez nadložnej organickej vrstvy. Následne boli vzorky vysušené pri laboratórnej teplote, homogenizované a presitované na frakciu pod 2 mm.

Stabilizačné experimenty boli vykonávané vo variantoch bez pridania stabilizačného činidla a s jeho pridaním. Pri variante bez pridania stabilizačného činidla bola použitá navážka 100 g suchej vzorky (< 2 mm). Pri variante s pridaným stabilizačným činidlom (Fe^0 alebo AMO) bola použitá navážka 99 g suchej vzorky (< 2 mm) a 1g stabilizačného činidla. Následne bolo k vzorkám pridané odpovedajúce množstvo destilovanej vody pre dosiahnutie 60-70%-ného nasýtenia. Vzorky boli udržiavané pri vlhkosti 60-70% po dobu 3 mesiacov, za účelom ustálenia podmienok. Po uplynutí tejto doby boli vzorky vysušené pri laboratórnej teplote do dosiahnutia konštantnej hmotnosti a použité pre následné experimenty.

Extrakcia bola vykonávaná v súlade s normou EN 12457-2 zo septembra 2002, ktorá stanovuje postup pre charakteristiku vylúhovateľnosti zrnitých odpadov a kalov s veľkosťou častíc pod 4 mm (bez úpravy alebo po úprave). Navážka 3 g vzorky sa spolu s 30 ml destilovanej vody sa vložila do plastovej tuby (50 ml) a tuby so vzorkami sa premiešavali 24 hod. v laboratórnom multirotátore. Po extrakcii boli vo vzorkách výluhov zmerané parametre (pH, EC) a následne boli vzorky umiestnené do centrifúgy na 10 minút pri 20°C a 4800 RPM. Po ukončení centrifugácie sa odstredené roztoky prefiltrovali pomocou podtlakovej filtračnej aparatúry cez filter s veľkosťou pórov 0,4 µm a stabilizovali použitím 200 µl 65% roztoku HNO_3.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

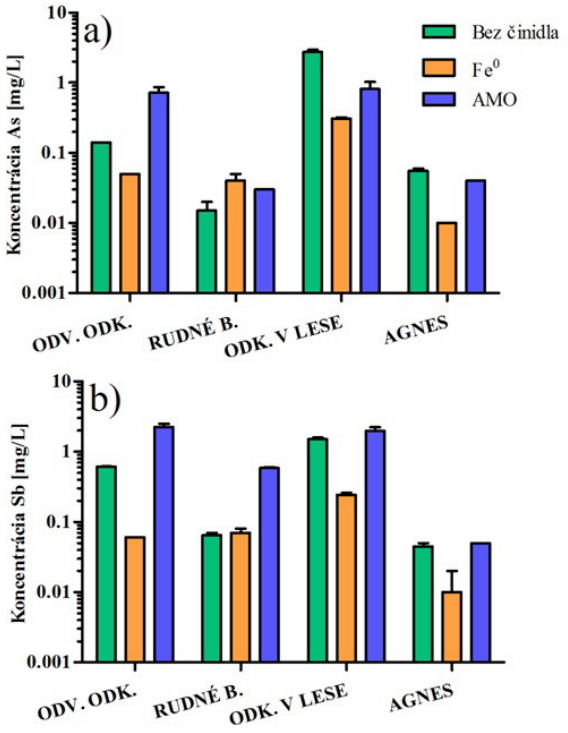
Na obr. 1 sú v grafickej forme zobrazené obsahy sledovaných prvkov (As, Sb) vo výluhoch realizovaných na pevných substrátoch po experimentálnej stabilizácii činodlami Fe^0 a AMO. Z obr. 1 vyplýva, že stabilizačné činidlo Fe^0 je pre stabilizáciu potenciálne toxických prvkov As a Sb v sledovaných vzorkách účinnejšie ako AMO. Vysoké koncentrácie Sb (obr. 1b) vo výluhoch so stabilizačným činidlom AMO naznačujú, že AMO sa nepreukázalo ako vhodné stabilizačné činidlo pre Sb v študovaných vzorkách, pretože koncentrácie Sb sú tu vyššie, ako pri vzorkách bez pridaného stabilizačného činidla.

Vylúhovateľnosť sledovaných potenciálne toxických prvkov (As, Sb, Zn, Pb) bola vypočítaná z hodnôt koncentrácií prvkov v pevnej fáze a vo výluhoch. Výsledné hodnoty vylúhovateľnosti sú uvedené v tab. 1.

Z údajov uvedených v tab. 1 vyplýva, že vylúhovateľnosť bola najvyššia pri vzorkách bez pridaného stabilizačného činidla. Výnimkou je však vylúhovateľnosť Sb, ktorá sa preukázala byť najvyššia pri vzorkách s pridaným stabilizačným činidlom AMO, čo potvrdzuje fakt, že AMO nie je vhodným stabilizačným činidlom pre stabilizovanie Sb v skúmaných vzorkách.

Vzorka	As [%]	Sb [%]	Pb [%]	Zn [%]
ODV. ODK. Bez činidla	0,08	1,26	0,0037	3,01
ODV. ODK. Fe^0	0,03	0,14	0,0053	7,44
ODV. ODK. AMO	0,38	4,61	0,0413	1,02
RUDNÉ B. Bez činidla	0,02	0,34	0,0022	13,71
RUDNÉ B. Fe^0	0,04	0,34	0,0055	9,14
RUDNÉ B. AMO	0,03	2,62	0,0043	1,59
ODK. V LESE Bez činidla	1,95	4,10	0,2411	4,48
ODK. V LESE Fe^0	0,22	0,59	0,0877	2,53
ODK. V LESE AMO	0,62	5,51	0,1674	1,60
AGNES Bez činidla	1,41	0,40	0,3325	3,38
AGNES Fe^0	0,28	0,11	0,0570	1,35
AGNES AMO	1,09	0,51	0,0000	1,16

Tab. 1 Vylúhovateľnosť jednotlivých prvkov v %



Obr. 1 Koncentrácia As (a) a Sb (b) vo výluhoch po stabilizácii Fe^0 resp. AMO

ZÁVER

Najväčšie riziko v predmetnej lokalite predstavuje kontaminácia As a Sb. Stabilizačnými experimentami a následnou extrakciou použitím destilovanej vody sa nám podarilo preukázať, že stabilizačné činidlo nulavalentné nanoželezo je pre stabilizáciu kontaminujúcich prvkov v skúmanom území účinnejšie ako stabilizačné činidlo amorfný oxid mangánu. AMO sa preukázalo ako nevhodné pre stabilizáciu Sb v skúmaných vzorkách, pretože vylúhovateľnosť Sb bola pri vzorkách stabilizovaných AMO dokonca vyššia, ako vylúhovateľnosť Sb pri vzorkách bez použitého stabilizačného činidla. Pre stabilizáciu Zn sa však AMO preukázalo byť účinnejšie ako činidlo Fe^0. Problémom pri stabilizácii prvkov v skúmanom území je najmä nízka hodnota pH zložiek životného prostredia, ktoré je spôsobené najmä výtokmi kyslých banských vôd z opustených banských priestorov. Podarilo sa nám dokázať, že aplikáciou stabilizačných činidiel Fe^0 a AMO došlo k zvýšeniu hodnôt pH oproti vzorkám bez pridaného stabilizačného činidla. Tento fakt však môže komplikovať účinnosť stabilizácie najmä pri aplikácii činidla AMO (ktoré zvyšovalo pH výraznejšie) do vzoriek so zásaditým pH, pretože ešte výraznejšie zvýšenie pH môže spôsobiť rozklad organickej hmoty, čím môže dosť k opätovnému uvoľneniu kontaminantov, ktoré boli na organickú hmotu viazané.

Poďakovanie: *Táto práca bola podporovaná projektom VEGA 1/0321/14 a 1/0597/17.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bolligner, J.-C., Joussein E., 2013: Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 399, 99-106.

EUROPEAN STANDARD EN 12457-2, 2002: Characterization of waste – Leaching – Complience test for leaching of granular waste materials nad sludges – Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction).

ZONÁLNOSŤ A KOMPOZITNOSŤ GRANITOVÉHO MASÍVU MALEJ FATRY

Igor Broska, Martin Hrdlička

Ústav vied o Zemi Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, Bratislava igor.broska@savba.sk

ÚVOD

Variske granity Západných Karpát patria k najstarším vo Varískej Európe. Boli generované počas vrchného devónu a spodného karbónu na hranici plášťa a spodnej kôry v iniciálnom štádiu subdukcie Paleotethys pod Galatský ostrovný oblúk (Stampfli et al., 2013). V tomto období sa primárne generovali granity typu I a následne aj granity typu S. Najstaršie granity boli zistené v Tribči, kde je vekové rozpätie tvorby granitov v rozmedzí 368-358 miliónov rokov, pričom najstaršie zaznamenaný vek je z oblasti Zlatna - 368 ± 2,5 miliónov rokov (Broska et al., 2013). Okrem týhto orogénnych granitov vznikajúcich na ostrovnom oblúku, ktoré môžno označiť aj ako granity andského typu, sú v oblasti Západných Karpát prítomné aj variske kolízne granity. Subdukciou iniciovaná tvorba granitov aj v typickom orogennom pásme Himaláji pokračuje generovaním kolíznych grantov typu S. Kolízne granity u nás nie sú zatiaľ spoľahlivo identifikované a datované ale mnohé indície nasvedčujú na ich viseánsky vek (spodný karbón). V pohorí Tríbeč boli kolízne granity identifikované ako tie, ktoré prenikajú cez alterované granity typu I a vznikali v kompresnom režime (Broska a Petrík, 2015). Takáto skladba granitov v jadrových pohoriach, kde sú prítomné subdukciou iniciované devónsko/spodnokarbónske granity typu I a S a kolízne granity typu S viseánskeho veku je vo svojej podstate amalgamácia granitových celkov do granitových masívov našich jadrových pohorí tvoriac kompozitné masívy. V Západných Karpatoch ako kompozitné granitové telesá boli najprv označené permské orogénne granity, v oblasti Betliara a Podsúľovej, kde ide ale o inú situáciu. Tu sú v kupolovej časti grantových telies zblížené porfyrické a mobilné vzácno-kovové granity (Kubiš a Broska, 2010).

GRANITY MALEJ FATRY

V Malej Fatre bol identifikovaný starší hybridný typ a relatívne mladší magurský (Ivanov a Kamenický, 1957, Kamenický a Macek, 1984). Hybridný typ v lúčanskej časti Malej Fatry bol nazvaný hybridný pre veľký podiel granitizovaného materiálu, ktorý sa v ňom nachádza. V krivánskej časti Malej Fatry Kamenický et al. (1987) opísali aj rozsiahle teleso metasomatických granitov. Broska et al. (1997) redefinoval hybridný typ ako I-typ granitu a magurský granit ako S-typový granit. Konvenčné datovanie zirkónov I-typov preukázalo vek 353 miliónov rokov (Scherbak et al., 1990), datovanie zirkónov granitov typu S metódou LA ICP MS dalo mladší vek 348 ± 10 miliónov rokov (Hrdlička, 2006). Monazity granitov typu S poskytli vek 346 miliónov rokov. Súčasný geochemický a mineralogický výskum v kryštaliniku Malej Fatry viedol k vyčleneniu minimálne troch granitových suít: *1.)* typu S; *2.)* typu I a *3.)* hybridné metagranity (Hrdlička, 2006). Granity typu S sú prevažne granodiority a granity, pričom granity s aplitmi na severe Malej Fatry v jej krivánskej časti, sú silne postihnuté draselnou metasomatózou. I-typová suita granitoidov v Malej Fatre je tvorená tonalitmi a granodioritmi, s plagioklasom s $An_{(21-48)}$, s Mg-biotitom s pomerom Mg/(Mg+Fe) nad 50, epidotom, allanitom-(Ce), hornblendom a intersticiálnym K-živcom. Na druhej strane S-typy majú plagioklasy s $An_{(12-35)}$, Fe-biotit s pomerom Mg/(Mg+Fe) v rozpätí 0,40 - 0,45 a fenokrysty K-živca. Naložená, pravdepodobne permská metamorfóza granitov má asociáciu Ca-granát, prehnit, epidot, titanit a aktinolit, kým alpínska predstavuje pumpelit, epidot, chlorit (Faryad a Dianiška, 2003). Typický je permský/aplínsky (?) rozpad monazitu za vzniku apatit vzácno-zeminových epidotových korón. Intenzívne premeny permského veku v granitoch typu I boli doložené tvorbou nového monazitu. Permskú metamorfózu granitov možno spájať s preteplením kôry pri prieniku bázických hmôt z plášťa, ktoré vytvorili v nich roje lamprofýrových žíl. Datovania apatitov týchto lamprofýrov poukazujú na ich permský vek 263,4 ± 2,6 Ma (Spišiak et al., Geol. Carpath. *in press*). Pokiaľ ide o hybridné granity tie sa vyskytujú v lúčanskej časti Malej Fatry a predstavujú najhlbšiu úroveň kryštalinika Malej Fatry lebo na východnom okraji tohto granitového celku sú na ich kontakte metamorfované horniny v granulitovej fácii (Hovorka, 1985, Janák a Lupták, 1997). Zonálnosť granitového masívu možno doložiť na základe charakteru a pozície hybridných granitov, granitov

typu I a S. Hybridné granity sú umiestnené v najhlbšej časti kôry, nad hybridnými granitmi je suita granitov typu I, najvyššiu úroveň zrezu kôry predstavujú granity typu S. Najplytšie umiestnené telesá granitov typu S postihla intenzívna draselná metasomatóza. Granity typu S sú pravdepodobne mladšia viseánska etapa a pravdepodobne ich genéza súvisí s variskymi kolíznymi udalosťami. Ich relatívne mladšiu pozíciu v granitovom masíve, ako aj ich prenikanie do granitov typu I, resp. hybridných granitov, pozoroval už L. Kamenický.

ZÁVER

Granity Malej Fatry v súčasnej eróznej pozícii sú odkryté v rôznych hĺbkových úrovniach kôry a možno hovoriť o zonálnosti granitového masívu. Navyše celý masív možno označiť aj ako kompozitný, lebo sú tu pravdepodobne zblížené dva genetické typy granitov: *1.)* granitogenéza iniciovaná subdukciou a *2.)* kolíziou. V súčasnom reze po terciérnej rotácii Západných Karpát v krivánskej časti Malej Fatry je navyše zonalita aj v tom zmysle, že z juhu v západo-východnom smere je odkrytý pruh granitov typu I, ktorý prechádza do severnejšieho pruhu granitov typu S.

Poďakovanie: *Práca bola podporená grantom VEGA 2/0084/17 a APVV140278.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Broska, I., Petrík, I., Benko, P., 1997: Petrology of the Malá Fatra granitoid rocks (Western Carpathians, Slovakia). Geologica Carpathica, 48, 27-37.

Broska, I., Petrík, I., Be`eri-Shlevin, Y., Majka, J., Bezák, V., 2013: Devonian/Missisipian I-type granitoids in the Western Carpathians: a subduction-related hybrid magmatism. Lithos, 162-163, 27-36.

Broska, I., Petrík, I.,2015: Variscan thrusting in I- and S-type granite rocks of the Tribeč Mountains, Western Carpathians (Slovakia): evidence from mineral compositions and monazite dating. Geol. Carpath. 66, 455-471.

Faryad, S.W. , Dianiška, I., 2003: Ti-bearing andradite-prehnite-epidote assemblage from the Malá Fatra granodiorite and tonalite (Western Carpathians). Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 83, 47-56.

Hrdlička, M., 2006: Granite petrology of the Malá Fatyra Mts.: implicatiions to the tectonogenesis of collisional West-Carpathian I-type granite suite. PhD thesis, 1-147.

Hovorka, D., Méres, Š. , Caňo, F., 1992: Petrology of the garnet-clinopyroxene metabasites from the Malá Fatra Mts. Mineralia Slovaca, 24, 45-52.

Ivanov, M., Kamenický, L., 1957: Bemerkungen zur Geologie und Petrographie des Kristallinikums des Gebirges Malá Fatra. Geol. Práce, Zoš. 45, 187-212 (in Slovak with German summary).

Janák, M., Lupták, B., 1997: Pressure-temperature conditions of high-grade metamorphism and migmation in the Malá Fatra crystalline complex, the Western Carpathians. Geologica Carpathica, 78, 287-302.

Kamenický, L., Macek, J., Krištín, J., 1987: Contribution to the petrography and geochemistry of the Malá Fatra granitoid rocks. Mineralia Slovaca, 19, 311-324 (in Slovak with English summary).

Kubiš, M., Broska, I., 2010: The granite system near Betliar village (Gemeric Superunit, Western Carpathians): evolution of a composite silicic reservoir. Journal of GEOsciences, 55, 131–148.

Shcherbak, N.P., Cambel, B., Bartnitsky, E.N. Stepanyuk, L.M., 1990: U-Pb age of granitoid rock from the quarry Dubná Skala – Malá Fatra Mts. Geol. Zbor. Geol. Carpath. 41, 407-414.

Spišiak, J., Vetráková, L., Chew, D., Ferenc, Š., Mikuš, T., Šimonová, V. (in press): Mineralogy and geochemistry of calc-alkaline lamprophyres from Malá Fatra Mts. (Western Carpathians, Slovakia). Geologica Carpathica.

OXALÁTY VÁPNIKA, ICH FYZIOLOGICKÝ A PEDOGEOCHEMICKÝ VÝZNAM

Ján Čurlík

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra geochémie, curlikj@ gmail.com

ÚVOD

Ca- oxaláty sú biominerály, ktoré plnia významné biogeochemické funkcie v rastlinách a v pôdach. Biogeochemický kolobeh ich tvorby a premien sa začína v rastlinách fotosyntetickou fixáciou atmosférického CO_2 v kyseline oxalovej a jej neutralizáciou v Ca-oxalátoch. Po odumretí rastlín sa Ca- oxaláty uvoľňujú do pôd, ale natrvalo sa neakumulujú. Prostredníctvom mikrobiálnej činnosti sa menia na autigénne karbonáty. V prvej etape (v rastlinách) plnia oxaláty dôležité fyziologické funkcie, v druhej (pôdnej, spojenej s premenou oxalátov) významné pedogeochemické funkcie (Franceschi a Nakata 2005; Aragno et al., 2010; Cailleau et al., 2004, 2011; Certini et al., 2000; Košir, 2006; Verrecchia et al., 2006; He et al., 2012). V príspevku viac zameranom na poznanie minerálneho a chemického zloženia separovaných foriem Ca- oxalátov z rastlín (rebarbora, špenát) sa tieto funkcie rozoberajú podrobnejšie. Výsledky ukázali, že v študovaných vzorkách Ca- oxalátov je prevládajúcou minerálnou formou weddellit. V týchto mineráloch nedochádza len k sekvestrácii vápnika a uhlíka, ale celého radu iných prvkov, ktoré môžu plniť zásobnú funkciu, ak sú rastlinami reabsorbované. Ich osud v pôde, po odumretí rastlín, nie je známy. Môžu sa uvoľňovať do pôd, alebo viazať v novotvorených karbonátoch. Príspevok nadväzuje na niektoré doterajšie práce autora a spolupracovníkov (Čurlík et al., 2014; Čurlík, 2014; Kolesár et al., 2015)

METÓDY ŠTÚDIA

Izolácia Ca- oxalátov bola urobená z rebarbory a špenátu pomocou modifikovanej metodiky opísanej v práci da Costa et al. (2009) pri použití peroxidu vodíka na dočistenie koncentrátu oxalátov od zvyškov rastlinných pletív, v poslednej etape premývania. Nakoniec boli vzorky separované a koncentrované pod binokulárnym mikroskopom a použité na ďalšie štúdium. Vzorky Ca- oxalátov boli nalepené na hliníkový terčík pomocou obojstrannej lepiacej pásky s uhlíkovou pastou, potom pokovované uhlíkom a pozorované pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu JXA-840- bez WDS 15-40kV, urychl. $1x10^{-9}$, prac. vzdialenosť 8 a 29mm (analytik M.Čaplovičová). RTg- difrakčné analýzy boli urobené na prístroji Philips Analytical.PC-APD, Diffraction software. Boli použité: CuKα žiarenie,40 kV, 20mA, monochromátor, v rozpäti 2,01-49,970 (2θ) na GÚ SAV Bratislava. (analytik Ľ. Puškelová.)

DISKUSIA A VÝSLEDKY

Tvorba Ca- oxalátov a ich fyziologické funkcie v rastlinách. Kyselina oxalová (šťaveľová) je jednoduchá dikarboxylová kyselina $H_2C_2O_4$. Je to bezfarebná kryštalická látka, ktorá patrí medzi najsilnejšie organické kyseliny so silne chelatizujúcimi účinkami krôznym kovom (Rahman a Kawamura, 2011). Vyskytuje sa prirodzene v rôznych druhoch organizmov vrátane zvierat, rastlín a húb. Spája takto viaceré trofické úrovne v rámci určitého ekosystému. Jej výskyt a koncentrácia enormne kolíše druhovo, vekovo, klimaticky a podľa typu pôd. Tvorí sa pri metabolizme rastlín rôznymi spôsobmi - premena glykolátov, rozklad oxaloacetátov resp. premena kyseliny askorbovej (Franceschi, 1987). Tvorí sa intracelulárne aj extracelulárne, hoci najčastejšie sa spája s membránami, kanálikmi alebo inklúziami v asociácii s bunkovými vakuolami (Franceschi a Nakata, 2011). Tvorí vodorozpustné soli s Na^+, K^+, NH_4^+ a nerozpustné s Ca^{2+}, Mg^{2+} a Fe^{2+}. Oxaláty sa tvoria aj s inými potenciálne toxickými prvkami. Ich rozpustnosť klesá v rade Ca > Cd > Zn > {Mn, Ni, Fe, Cu} > {As, Sb, Pb} > Hg (Noonan a Savage, 1999; Chatterjee, 2009). Vápnik a iné ióny (Mg, K, P, Na, Sr,. ai.) potrebné na tvorbu oxalátov v mnohých pôdach, pochádzajú zo suchých a mokrých spadov z atmosféry (morské aerosóly, kontinentálny prach, humus), z abiotického a biotického rozpúšťania karbonátových a silikátových minerálov, z rozkladu organickej hmoty v pôde (Cailleau et al., 2004, 2011; Capo a Chadwick, 1999; Čurlík, 1993).

Funkcie Ca-oxalátov závisia od ich tvaru, veľkosti, obsahu, uloženia v rastlinnom tele a od ich chemického zloženia. Niektoré majú mechanické a štruktúrne funkcie, ako podpora stability rastlinných pletív a rigidnosť rastlinných tiel, detoxikácia rastlín, ochrana pred herbivornými

živočíchmi (Franceschi, 1987; Franceschi a Nakata, 2005; Nakata, 2012). Rastliny využívajú syntézu oxalátov na reguláciu vnútrobunečného pH a na udržiavanie stabilnej hladiny Ca (Franceschi a Nakata, 2005). Detoxikačná funkcia Ca-oxalátov sa realizuje tým, že kontroluje hladinu dvoch iónovo aktívnych (potenciálne toxických) zložiek – kyseliny oxalovej a Ca, vyzrážaním ich nadbytku vo fyziologicky a osmoticky inaktívnej forme.

Ca-oxaláty nachádzame v podstatných množstvách vo všetkých taxonomických úrovniach fotosyntetizujúcich organizmov. Neobyčajne veľa Ca- oxalátov sa nachádza v niektorých rastlinných druhoch, resp. v ich orgánoch. Viac ako 75% rastlinných čeľadí vykazuje schopnosť produkovať Ca-oxaláty. V rastlinách sa najviac koncentrujú v listoch, menej v stonkách a najmenej v koreňoch (Noonan a Savage, 1999). Napríklad niektoré kaktusy obsahujú viac ako 80 % a niektoré orgány sóje až 24 % v suchej hmote (Ilarslan et al., 1999). Vysoké obsahy nachádzame tiež v rebarbore, špenáte, kysličke, petržlene, aj v orechoch, kakae, sóji, čiernom čaji a v mnohých ďalších kultúrnych plodinách, v drevitých rastlinách a v krmovinách (Rahman a Kawamura, 2011) (tab. 1).

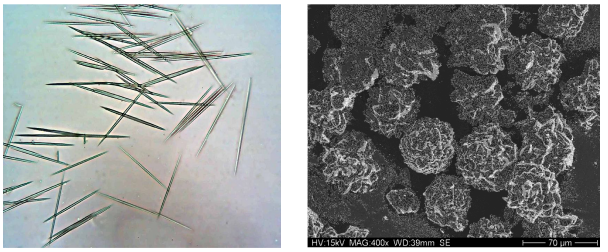
Rastlina	**Priemer. obsah***
Rebarbora	8 050
Šťaveľ	5 000
Cvikla	2 750
Špenát	12 500
Loboda jedla	9 000
Kakao	7 000
Zemiaky	800
Láskavec (starý druh obilia)	15 600
Čaj	11 500
Jablká	150
Rajčiaky	200
Petržlen	1 700
Kapusta	600
Šalát	120

Tab. 1 Obsahy Ca-oxalátov v niektorých druhoch konzumných rastlín *(* mg.100g $^{-1}$ čerstvej hmoty (FW)*

Minerálne formy oxalátov. Oxaláty patria medzi výrazne prevládajúce formy biominerálov. Tvoria vodorozpustné a nerozpustné soli, oxaláty sa tvoria aj s inými potenciálne toxickými prvkami. Chelatizačná schopnosť kyseliny oxalovej je dôležitým predpokladom mobilizácie a transportu mnohých potenciálne toxických stopových prvkov, jej vplyvu na zvetrávanie minerálov, diagenézu sedimentov, v širších súvislostiach i na zásobovanie rastlín živinami. Najviac rozšírené oxaláty sú: erlandit $Ca_3(C_6H_5O_2)_2.4H_2O$, whewellit $CaC_2O_4.H_2O$, weddellit $CaC_2O_4.2H_2O$, caoxit $CaC_2O_4.3H_2O$, glushinkit $MgC_2O_4.4H_2O$, Mn oxaláty $Mn_2C_2O_4.2H_2O$, guanin $C_5H_3(NH_2)N_4$.

Ca-oxaláty sú špecifické formy biominerálov. Hoci je Ca považovaný za dôležitú živinu, pri vysokých koncentráciach je toxický pre bunky. Oxalické rastliny, ale aj niektoré mikroorganizmy ko-akumulujú vápnik odoberaný z pôdy cez koreňovú zónu a kyselinu oxalovú z fotosyntetizujúceho uhlíka do inaktívnej podoby. Medzi dve najčastejšie sa vyskytujúce minerálne formy patria *weddellit* a *whewellit*. Rtg-štúdiom sme v našich vzorkách potvrdili len weddellit .

Weddellit $CaC_2O_4{\cdot}2H_2O$ (dihydrát), vytvára milimetrové kryštáliky v rastlinných pletivách. Je tetragonálny (tvrdosť 4), jeho štruktúra je podobná whewellitu. Ako autigénny minerál je prítomný v dnových sedimentoch a v rašelinách. Weddellit je pomenovaný podľa výskytu vo Weddellovom mori v Antarktíde, kde tvorí milimetrové kryštáliky v dnových sedimentoch. Je považovaný za najviac rozšírený biominerál v oxalotrofných rastlinách. Nami bol zistený pomocou Rtg- analýzy zo vzoriek separovaných z listov rebarbory (obr. 1).



Obr. 1 Separované Ca- oxaláty (SEM-snímky): a) rafidy - ihličkovité formy, b) drúzovité formy separované z listov rebarbory (weddellit)

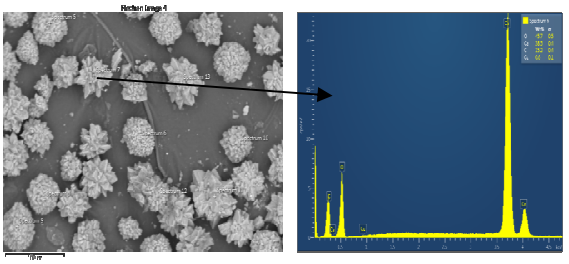
Whewellit $Ca(C_2O_4).H_2O$ (monohydrát) sa vyskytuje v karbonátových žilách, noduliach, v prostredí uhoľných slojov alebo v sedimentoch bohatých na organické látky (hustota 2,22 g.cm^{-3}). Je zriedkavou formou Ca-oxalátov, monoklinický (tvrdosť 2,5-3), pomerne odolný voči zvetrávaniu.

Kryštáliky Ca- oxalátov majú rozmanitú morfológiu – platničky, ihličky (rafidy), drúzy, bipyramídy a prizmy (obr. 2.) V živých bunkách rastlín sú často prítomné ako mikroskopické, bikonkávne disky, vajcovité kryštáliky alebo ako listové obálky. Vyznačujú sa druhovo špecifickým tvarom, veľkosťou a najmä expanziou rastlinných buniek pri raste kryštálov. Tento biomineralizačný proces nie je jednoduchý produkt chemického zrážania, ale je geneticky riadený.

Inklúzie kovov v Ca oxalátoch. Pri štúdiu separovaných foriem Ca- oxalátov pomocou SEM sme zistili ko-inklúzie viacerých prvkov (Mg, K, Sr, P, Cu). Sekvestráciu celého radu prvkov v oxalátoch a sulfátoch (Na, K, Al, Fe, Ba, Sr, Mn, Cu, Cd, Au) potvrdila štúdia He et al. (2013).

Viaceré štúdie poukazujú na dôležitú úlohu biomineralizácie v rastlinách, v biogeochemickom

kolobehu uhlíka a celého radu prvkov. Popri Ca-oxalátoch sa môžu tvoriť v rastlinách aj oxaláty s hliníkom a PTSP, čo významne vplýva na ich imobilizáciu a detoxikáciu rastlín. Ich detoxikačná funkcia pre rôzne prvky by mala byť preukázaná v ďalšom štúdiu



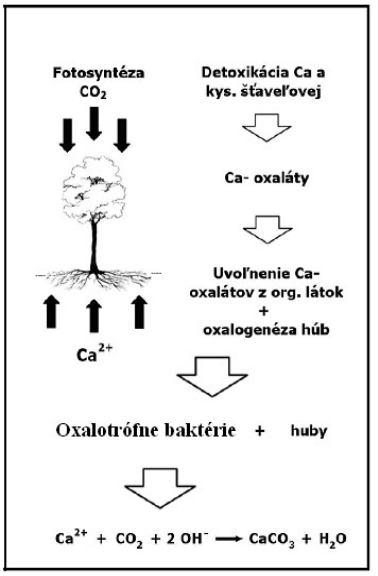
Obr. 2 Spektra energio-disperznej rtg. mikroanalýzy (EDX) weddelitu extrahovaného z rebarbory ukázali na inklúzie Mg, K, Sr, P,Cu

Premena Ca- oxalátov na autigénne karbonáty v pôde a ich pedogeochemické funkcie. Po odumretí rastlín sa Ca- oxaláty v pôde natrvalo neukladajú a nedegradujú na základné komponenty. V závislosti od podmienok sa pomaly *transformujú na autigénne karbonáty,* v ktorých sa dlhodobo sekvestruje uhlík (Braissant, et al., 2004; Verrecchia et al., 2006, Čurlík, 2014).

Ako uvádza celý rad autorov (Cromack et al., 1979; Certini et al., 2000; Verrecchia et al. 2006; Cailleau et al., 2011), aeróbna degradácia oxalátov vedie k tvorbe karbonátových a hydrogén-karbonátových iónov za súčasnej alkalizácie pôdnych roztokov, ktorá nastáva pri konzumácii H^+ iónov mikroorganizmami. Potom dochádza k reakcii s Ca uvoľneným z oxalátov (obr. 3). Pri procesoch aeróbnej degradácie Ca- oxalátov, polovica organického C sa uvoľní do atmosféry (ako CO_2) a druhá polovica sa viaže na *autigénny kalcit,* ktorý pretrváva v pôde 10 až 100 krát dlhšie (10^4 - 10^6 r) ako organický C (Retallack, 1990).

Na tvorbu autigénnych kalcitov je potrebné alkalické pH pôdnych roztokov (7,3 - 8,5) a stály prínos Ca (Mg) iónov (Franceschi a Nakata, 2005; Garvie, 2006). Prechodom cez cyklus Ca-oxalát-kalcit sa v pôde hromadí veľa karbonátov. Terestrický kolobeh uhlíka je preto dôležitou etapou jeho sekvestrácie a pôda dôležitou etapou atmosférického prepadu CO_2 z uvedených zdrojov. Ak sú prítomné oxalogénne rastliny a oxalotrófna aktivita je stabilná, prebieha biomineralizácia kalcitu napriek zmenám environmentálnych parametrov (pH, humidita ap.). Pretože oxaláty sú organické soli, premeny v systéme Ca-oxalát-kalcit predstavujú dôležitý spojovací článok medzi organickým a anorganickým svetom pôd a dôležitú etapu terestrického kolobehu C (Cailleau et al., 2005; Verrecchia et al., 2006).

Tvorbe autigénnych karbonátov, prechodom cez Ca- oxalátový cyklus, sa v poslednom období pripisuje veľký význam. V týchto procesoch sa prepája fotosyntetická fixácia atmosférického CO_2 so syntézou kyseliny oxalovej, s jej neutralizáciou v Ca-oxalátoch a končí kumuláciou a premenou v pôdach na autigénne karbonáty po odumretí rastlín (Ould Mohamed a Bruand, 1994; Braissant, et al., 2003, 2004; Franceschi a Nakata, 2005). Kalcit má čas pretrvávania v pôde rádovo 10^4-10^5 rokov. Preto sekvestrácia atmosférického uhlíka v porovnaní s organickým uhlíkom je kvázi-ireverzibilná (Aragno et al., 2010; Cailleau et al., 2004, 2011; Certini et al., 2000; Košir, 2006; Verrecchia et al., 2006). Uvedenou cestou dochádza nielen k sekvestrácii C, ale aj ostatných živín (Mg, K, Na a celého radu potenciálne toxických stopových prvkov).



Obr. 3 Schéma tvorby autigénnych kalcitov prechodom cez Ca-oxalátovú fázu (Čurlík, 2014)

Premena Ca- oxalátov na autigénne karbonáty hrá mimoriadnu úlohu pri zachovávaní karbonátovej povahy pôd. Zvýšenie obsahov Ca v pôdnom prostredí sa odráža vo zvýšených obsahoch Ca- oxalátov v rastlinných pletivách (Franceschi a Nakata, 2011). Ich premenou na autigénne karbonáty v povrch. horizontoch pôd sa udržuje karbonátová povaha pôd (Čurlík, 2014).

ZÁVER

Rastliny, ale aj niektoré mikroorganizmy ko-akumulujú vápnik, odoberaný z pôdy a kyselinu šťaveľovú (oxalovú) z fotosyntetizujúceho uhlíka, v podobe Ca- oxalátov, ktoré nachádzame vo všetkých taxonomických úrovniach fotosyntetizujúcich organizmov, niekedy v podstatných množstvách. Ich prevládajúcou minerálnou formou v nami študovaných vzorkách je weddellit.

Popri dlhodobej sekvestrácii C a Ca dochádza v Ca- oxalátoch k sekvestrácii celého radu prvkov. Pomocou SEM štúdii sme zistili ko-inklúzie Mg, K, Sr, P, Cu. Tieto môžu byť rastlinami reabsorbované, doplňujú zásobu živín v rastlinách, čím plnia zásobnú funkciu.

Po odumretí rastlín sa Ca-oxaláty menia na autigénne karbonáty, v ktorých sa dlhodobo sekvestruje uhlík. Preto by sa mali zahŕňať do celkovej terestrickej bilancie uhlíka. Akumulácia karbonátov v povrchových horizontoch pôd môže prispievať k uchovaniu ich karbonatickej povahy.

Pretože procesy tvorby Ca-oxalátov sa dajú usmerňovať, možno ich využiť pre dlhodobú sekvestráciu uhlíka v pôde (Čurlík, 2014).

LITERATÚRA

Braissant, O., Verrecchia, E.P., Aragno, M., 2002: Is the contribution of bacteria to terrestrial carbon budget greatly underestimated? Naturwissenschaften 89, 366-370.

Braissant, O., Cailleau, G., Aragno, M., Verrecchia, E.P., 2004: Biologically induced mineralization in the tree *Milicia excelsa* (Moraceae): its causes and consequences to the environment. Geobiology, 2, 59-66.

Cailleau, G., Braissant, O., Verrecchia, E.P., 2004: Biomineralization in plants as a long-term carbon sink. Naturwissenschaften, 91, (4), 191-194.

Cailleau, G., Braissant, O., Verrecchia, E.P., 2011: Turning sunlight into stone: the oxalate-carbonate pathway in a tropical tree ecosystem. Biogeosciences, 8, 1755-1767.

Capo, R.C., Chadwick, O.A., 1999: Sources of strontium and calcium in desert soil and calcrete. Earth and Planetary Science Letters, Vol. 170 (1-2), 61-72.

Cromack, K.jr, Sollins, P., Graustein, W.C., Speidelf, K., Todd, W.A., Spycher, G., Li, Ch.Y., Todd., R.L., 1979: Calcium oxalate accumulation and soil weathering in mats of the hypogeous fungus *Hysterangium crassum*. Soil Biology and Biochemistry, Vol. 11, 5, 463-468.

Čurlík, J., 1993: Karbonáty v spraši ach Slovenska, zmeny ich foriem a distribúcie pod vplyvom pedogenézy. Vedecké práce VÚPÚ 17/1992, Bratislava, 29-59.

Čurlík, J., 2014: Biominerály v rastlinách, ich tvorba a geochemický význam. Geochémia 2014, ŠGÚDŠ, Bratislava, 17-21.

Čurlík, J., Ďurža, O., Kolesár, M., 2014: Anorganická ekvestrácia uhlíka v autigénnych karbonátoch a ich distribúcia v pôdach na spraši: mikromorfologické aspekty. Acta Geologica Slovaca, Vol. 6, 2, 191-202.

Chatterjee, S., 2009: Calcite and calcium oxalate sequestration of heavy metals. ProQuest Dissertations and Theses, Udini, 1-160.

da Costa, L.M., Tronto, J., Regina, V., Constantino, L.M., Fonseca, K.A., Oliveira, A.P., Rocha da Costa, M., 2009: Extraction and concentration of biogenic calcium oxalate from plant leaves. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 33, 729-733.

Franceschi, V.R., 1987: Oxalic acid metabolism and calcium oxalate formation in *Lemna minor* L. Plant, Cell and Environment 10, 5, 397-406.

Franceschi, V.R., Nakata, P.A., 2011: Calcium oxalate in plants: formation and function. Asian-Australasian Journal of Animal Sciences, 24, 3, 439-448.

Garvie, L.A.J., 2006: Decay of cacti and carbon cycling. Naturwissenschaften. 93(3), 114-118.

He, H., Veneklaas, E.J., Kuo, J., Lambers, H., 2014: Physiological and ecological significance of biomineralization in plants. Trends in Plant Science March, Vol. 19, No. 3, 166-174.

Ilarslan, H., Palmer, R.G., Horner, H.T. 2001: Calcium oxalate crystals in developing seeds o f soyabeen. Annals of Botany, 88, 2, 243-257.

Kolesár, M., Čaplovičová, J., Čurlík, J., 2014: Oxaláty ako dôležité biominerály a ich význam pri sekvestrácii uhlíka. Životné prostredie, č.1, 55-58.

Košir, A., 2006: Calcite biomineralization in plant roots: an important process of secondary $CaCO_3$ accumulation in soils. Geophysical Research Abstracts, 8: 10284.

Nakata, P.A., 2012: Plant calcium oxalate crystal formation, function, and its impact on human health. Frontiers in Biology, 7(3), 254-266.

Noonan, S.C., Savage, G.P., 1999: Oxalate content of foods and its effect on humans. Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition, 8, 1, 64-74.

Ould Mohamed, S., Bruand, A., 1994: Secondary calcite in soil. In: Ringrose, A.J., Voase Humpreys, S,. (Eds.): Soil Mircomorphology: Studies in manag. and genesis. Elsevier, 27-37.

Rahman, M.M., Kawamura, O. 2011: Oxalate Accumulation in Forage Plants: Some Agronomic, Climatic and Genetic Aspects. Asian-Aust. J. Anim. Sci. V. 24, No. 3, 439-448.

Verrecchia, E, Braissant, O, Cailleau, G., 2006: The oxalate-carbonate pathway in soil carbon storage: the role of fungi and oxalotrophic bacteria. In: Fungi in Biogeochemical cycles, G.M. Gadd (ed.), Cambridge University Press.

FORMATION OF REALGAR IN GLEY SOIL

Petr Drahota[1], Lukáš Falteisek[2], Christian Mikutta[3], Mariana Klementová[4], Magdaléna Knappová[1]

[1]*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University, Albertov 6, Prague 2, Czech Republic (drahota@natur.cuni.cz)*
[2]*Department of Ecology, Faculty of Science, Charles University, Viničná 7, Prague 2, Czech Republic*
[3]*Institute of Biogeochemistry and Pollutant Dynamics, Department of Environmental Systems Science, CHN, ETH Zurich, CH-8092, Switzerland*
[4]*Institute of Inorganic Chemistry of the CAS, v.v.i., Husinec-Řež, Czech Republic*

INTRODUCTION

Microbial reduction of sulfate by sulfate-reducing bacteria (SRB) in anoxic environments is the only major source of low-temperature sulfide in natural waters. Sulfide can react with metal(loid)s to form insoluble products. Formation of AsS phases by SRB under certain laboratory conditions was demonstrated in the 1990s (Newman et al., 1997); later, first field evidence showing recent formation of AsS phases in low-temperature environments has been documented in an aquifer sediment from a former pesticide manufacturing facility near San Francisco Bay (O`Day et al., 2004). However, the microbiological, geochemical, and mineralogical interactions leading to AsS biomineralization in complex natural systems have not been deciphered. Here we report low-temperature, biologically mediated realgar (As_4S_4) precipitation from dilute natural solutions. The formation of realgar has recently been identified as a prominent As sequestration pathway in the naturally As-enriched gley soil at the Mokrsko geochemical anomaly (Czech Republic) (Drahota et al., 2017). Here we used bulk soil and water analyses, synchrotron X-ray absorption spectroscopy, S isotopes, and DNA extractions to determine the distribution and speciation of As as a function of soil depth and metabolic properties of microbial communities in wetland soil profiles.

RESULTS AND DISCUSSION

Total solid-phase analyses showed that As was strongly correlated with organic matter, caused by a considerable As accumulation (up to 21 g/kg) in an organic-rich soil horizon artificially buried in 1980 at a depth of ~80 cm. Arsenic K-edge XANES spectra and their LSFs of soil samples show that the upper part of the soil profile (≤60 cm depth) mainly contained As(V) (87-97%) and minor quantities of As(III) (3-13%), consistent with oxic soil conditions. Below a depth of 60 cm, As(V) fraction declined to 0-21% and As(II) became the dominant oxidation state, accounting for 71-95% of total As (Fig. 1).

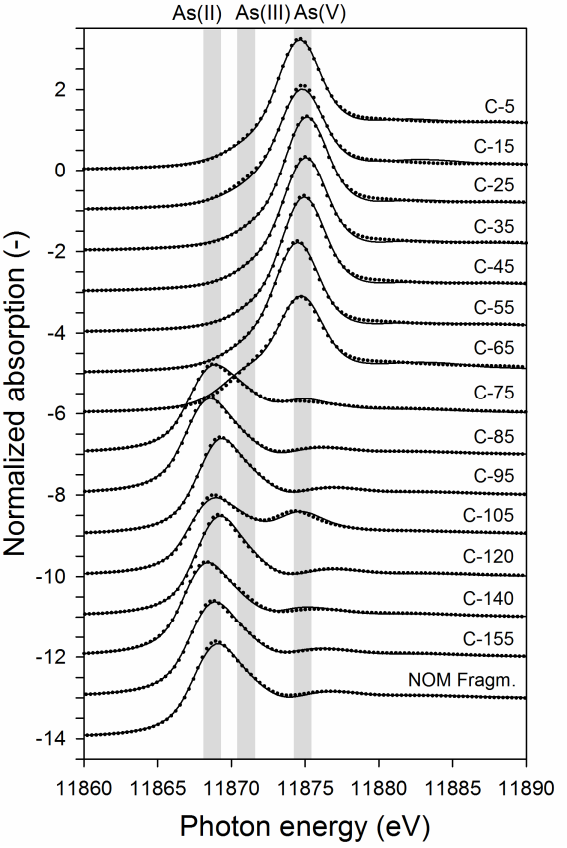


Fig. 1 Normalized As K-edge XANES spectra of bulk soil samples. Experimental data and model fits are shown as solid and dotted lines, respectively. The shaded areas indicate approximate white-line maximum positions of As(II), As(III), and As(V) reference compounds.

Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy revealed that As in the buried organic horizon was predominantly present as realgar occurring as nanocrystallites (50-100 nm) in millimeter-scale deposits associated with particulate organic matter (Fig. 2).

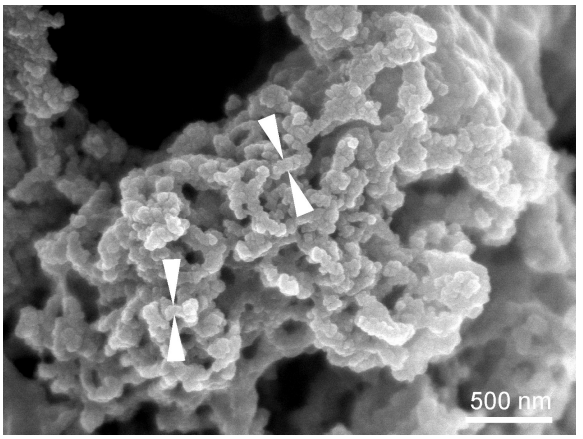


Fig. 2 The detailed FESEM image shows that the realgar aggregates consist of particles with a diameter of approx. 100 nm (diameter indicates by white arrowheads).

The realgar was depleted in the ^{34}S isotope by 9-12.5‰ relative to aqueous sulfate supplied to the soil, implying its biologically induced formation. Analysis of the microbial communities by 16S rDNA sequencing showed that realgar deposits formed in strictly anaerobic organic-rich domains dominated by sulfate-reducing and fermenting metabolisms. In contrast, realgar was not observed in similar domains with even small contributions of oxidative metabolisms. Different sulfate reducers have been found in specific realgar samples, indicating that realgar formation was not associated with any particular microbial species. Our investigation shows that strongly reducing microenvironments associated with buried organic matter are significant biogeochemical traps for As, with an estimated As accumulation rate of 61 g As/m^2/yr.The finding of no difference in pore water As concentration associated with realgar deposits and the deeper soil indicates that AsS precipitation rates are slow compared with the rate of As-bearing groundwater flow. This phenomenon suggests that formation of AsS minerals in the Mokrsko wetland, and in analogous nature environments worldwide, might have a relatively low potential for remediating As-bearing waters, regardless of whether the As is derived from natural or anthropogenic sources.

Acknowledgement: *This research was supported by Grant GACR 16-09352S from the Czech Science Foundation.*

REFERENCES

Drahota, P., Mikutta, C., Falteisek, L., Duchoslav, V., Klementová, M., 2017: Biologically induced formation of realgar deposits in soils. Geochimica et Cosmochimica Acta, 218, 237-256.

Newman, D.K., Beveridge, T.J., Morel F.M.M., 1997: Precipitation of arsenic trisulfide by Desulfotomaculum auripigmentum. Applied and Environmental Microbiology, 63, 2022-2028.

O`Day, P.A., Vlassopoulos, D., Root, R.A., Rivera, N.A., 2004: The influence of sulphur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. Proceedings of the National Academy of Sciences of the Inuted States of America, 101, 13703-13708.

FRAKCIONÁCIA JÓDU V PÔDACH VYUŽITÍM METÓDY SEKVENČNEJ EXTRAKCIE

Eva Duborská*, Marek Bujdoš, Martin Urík

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

ÚVOD

Jód je stopový prvok nevyhnutný pre produkciu rastových hormónov štítnou žľazou pre všetky stavovce, ktoré ho prijímajú potravou. Následkom nedostatočného alebo extenzívneho príjmu jódu sú rôzne choroby ako endemická struma, hypo- a hypertyreóza, potraty a iné. Výskyt týchto chorôb je často viazaný na lokality, kde je v geochemickom prostredí deficit jódu (Khun a Čerňanský, 2011). Viazanie t.j. sorpcia v pôde sa vyskytujúcich foriem jódu na pôdne komponenty prispieva k vzniku chorôb z jódovej deficiencie endemického charakteru, aj napriek dostatočnej prítomnosti (ale zároveň aj nedostupnosti) jódu v pôde. V pôde jód podlieha viacerým fyzikálnym a chemickým procesom, ktoré ovplyvňujú jeho vlastnosti a mobilitu. Vďaka tomu sa v pôde môže nachádzať vo viacerých chemických formách a v asociácii s rôznymi pôdnymi časticami.

Na hodnotenie mobility, fytotoxicity a ďalších vlastností jódu v pôde je potrebné identifikovať a charakterizovať jeho prítomné chemické formy alebo frakcie. Existuje niekoľko metód na frakcionáciu celkového jódu v pôde. Jednou z týchto metód je sekvenčná extrakcia, pomocou ktorej sa zo skúmanej matrice postupne získajú jednotlivé frakcie prvku pomocou rôznych extrakčných činidiel. Pri hodnotení mobility prirodzene sa vyskytujúceho jódu v pôdach alebo v kontaminovaných vzorkách pôd je sekvenčná extrakcia najvhodnejším spôsobom ako zistiť prítomnosť jeho frakcii a ich distribúciu v pôde. Cieľom tejto práce je hodnotenie obsahu jódu viazaného v jednotlivých frakciách pôd vo vybraných nekontaminovaných lesných a poľnohospodárskych pôdach Slovenska.

METODIKA

V experimentoch boli použité pôdne vzorky bežných pôdnych typov Slovenska: A horizont černozeme kultizemnej (ČMa), čiernice modálnej (ČAm), hnedozeme kultizemnej (HMa), kambizeme luvizemnej pseudoglejovej (KMlg) a fluvizeme kultizemnej (FMa); B horizont kambizeme rubifikovanej (KMr) a glejový redukčný horizont fluvizeme kultizemnej (FMk gr). Po mechanickej úprave sa stanovili vybrané fyzikálne a chemické parametre podľa metodík uvedených v práci Fiala et al. (1999). Obsah Fe, Al a Mn v ich slabo kryštalických a amorfných oxidoch, hydroxidoch a oxohydroxidoch bol stanovený atómovou absorpčnou spektrometriou v plameni (F-AAS) po ich extrakcii so šťavelanom amónnym. Základné pôdne charakteristiky sú uvedené v tab. 1.

Počas experimentov sa využila modifikovaná metóda sekvenčnej extrakcie jódu podľa Hansen *et al.* (2011), na navážke 4g pôdy s veľkosťou častíc < 0,5 mm v uzavretých 50 ml centrifugačných skúmavkách pričom sme zistili nasledovné frakcie: *(F1) vodou extrahovateľná frakcia, (F2) iónovýmenná frakcia, (F3) frakcia viazaná v uhličitanoch, (F4) frakcia viazaná v oxidoch, (F5) frakcia viazaná v humínových kyselinách, (F6) frakcia viazaná v fulvokyselinách a (F7) rezíduum.* Použité extrakčné činidlá, teplotné podmienky a doba trvania extrakcie je znázornená v tab 2. Pred sekvenčnou extrakciou sa vo vzorkách stanovil celkový obsah jódu extrakciou 5% roztoku tetrametylammóniumhidroxidu (TMAH) pri teplote 90 °C po dobu 4 hodín.

Na zistenie obsahu jódu viazaného v fulvokyselinách (F6) sa časť roztoku získanú extrakciou TMAH pri izbovej teplote okyslila s 10 % roztokom HCl tak aby pH klesal pod 1,5. Po 30 min sa vyzrážali humínové kyseliny, vzorka sa odcentrifugovala a supernatant bol prevedený do odmernej banky. Obsah jódu stanovený pri tomto kroku sa odpočítal z obsahu jódu stanoveného z pôvodného roztoku. Výsledok predstavuje frakciu jódu viazaného v humínových kyselinách (F5).

Po jednotlivých krokoch sa vzorky odcentrifugovali, supernatant sa vylial do odmerných baniek. Následne sediment bol rozsuspendovaný redestilovanou vodou, miešaný po dobu 10 min, centrifugovaný a supernatant sa pridal k predchádzajúcemu extraktu.

	ČMa	ČAm	HMm	KMlg	KMr	FMk	FMk gr
Hĺbka [cm]	0-15	0-50	0-5	5-10	20-30	0-35	50-90
Druh	Hlinitá	Piesčito-hlinitá	Hlinitá	Hlinito-piesčitá	Ílovitá	Hlinitá	Hlinitá
Íl [%]	19,9	17,4	12,4	4,5	48,5	24,2	8,2
pH[H2O]	7,98	7,82	6,73	4,1	6,39	7,58	8,05
TOC [%]	2,82	1,66	2,28	4,73	2,80	1,65	0,61
HK [%]	0,53	0,31	0,12	0,79	0,29	0,37	0,08
FK [%]	0,59	0,14	0,72	1,69	1,15	0,36	0,02
Fe [mg.g^{-1}]	1,27	2,95	1,36	2,97	2,35	2,14	2,70
Al [mg.g^{-1}]	0,92	1,10	1,12	1,56	2,71	1,06	0,83
Mn [mg.g^{-1}]	0,39	0,23	0,68	0,32	0,29	0,11	0,30

Tab. 1 Vybrané fyzikálno-chemické parametre skúmaných pôd

Frakcia jódu	Extraktant	Teplota [°C]	Čas [h]	pH
F1	H_2O	25	1	pH matrice
F2	1 mol.l^{-1}NH_4Ac-HAc	25	2	7
F3	1 mol.l^{-1}NH_4Ac-HAc	25	2	5
F4	0,04 mol.l^{-1}NH_2OH.HCl	80	6	3
F5, F6	5 % TMAH	25	4	14
F7	5 % TMAH	90	4	14

Tab.2 Použité extrakčné činidlá a laboratórne podmienky jednotlivých krokoch extrakcie

	ČMa	ČAm	HMm	KMlg	KMr	FMk	FMk gr
F1 [%]	4,4	3	7,8	4,1	6,9	1,9	2,9
F2 [%]	1,4	0,5	1,5	4,4	2,2	0,1	1,6
F3 [%]	2,4	1,1	1,6	2,5	1,9	3,2	6,6
F4 [%]	32	26,6	28,7	23,7	36,5	40,3	75,9
F5 [%]	35,3	38,7	34	34,7	32,2	28,9	4,2
F6 [%]	5,1	3,7	12,2	15,5	11,3	3,4	6,6
F7 [%]	19,4	26,4	14,2	15,1	9	22,2	2,2
Total [mg.kg^{-1}]	3,8 ± 0,2	1,6 ± 0,1	2,9 ± 0,1	2,6 ± 0,2	8,4 ± 2,2	1,0 ± 0,0	0,8 ± 0,1

Tab. 3 Percentuálny podiel celkového jódu v jednotlivých frakciách a celkový obsah jódu v skúmaných pôdach

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Stanovenie celkového obsahu a frakcionácia jódu v skúmaných pôdach

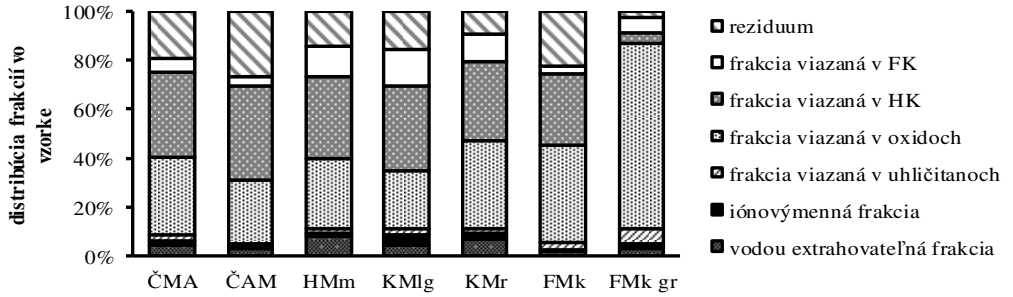
Po jednokrokovej extrakcii pôdnych vzoriek TMAH za zvýšenej teploty, ktorá slúži na stanovenie celkových obsahov jódu v prírodných matriciach, sa zistil prirodzený obsah jódu v skúmaných pôdnych vzorkách, viď tab. 3.

Podľa práce Johnson (2003), priemerný obsah jódu v pôdach vzdialené aspoň 50 km od morí a oceánov je 2,6 mg.kg^{-1} za podpriemerné sa dajú považovať len 3 pôdy: ČAm (1,65 mg.kg^{-1}), FMk (1,00 mg.kg^{-1}) a FMkgr (0.81 mg.kg^{-1}).

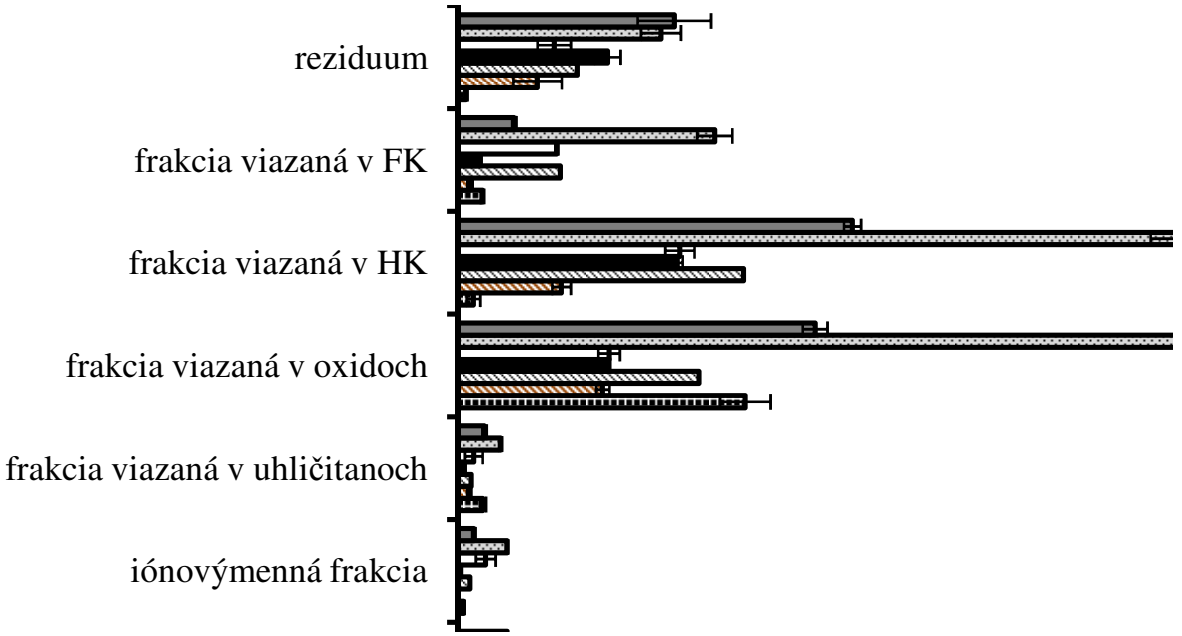
Relatívny podiel jednotlivých frakcií jódu po ich extrakcii z pôdnych vzoriek príslušnými extrakčnými činidlami znázorňuje obr 1 a tab 2. Literárne zdroje uvádzajú, že spravidla najviac jódu získame z organickej frakcie, ale značný podiel z celkového obsahu jódu je viazaný aj v redukovateľnej frakcii alebo je vodou extrahovateľný (Englund et al., 2010, Hansen et al., 2011, Hou, 2009, Yamada et al., 1999). Naše výsledky tieto zistenia potvrdzujú. V priemere najviac jódu obsahovala (1) frakcia viazaná v oxidoch (37,7 %) v poradí pôd so znižujúcim sa obsahom jódu: FMk gr > FMk > KMr > ČMa > HMm > ČAm > KMlg a (2) frakcia viazaná v humínových kyselinách (29,7 %) v poradí ČAm > KMlg > HMm > ČMa > KMr > FMk > FMk gr. Najvyšší relatívny podiel jódu viazaného v redukovateľných oxidoch bol v pôdach FMk (40,3 %) a FMK gr (75,9 %), ktoré zároveň obsahovali aj najmenej organickej hmoty (tab. 1). Relatívne vysoký obsah jódu bol tiež v rezíduu (v priemere 15,5 % z celkového obsahu jódu) v poradí ČAm > ČMa > FMk > KMlg > HMm > KMr > FMk gr.

Ostatné frakcie obsahovali v priemere len menej ako 10 % z celkového jódu: (1) frakcia viazaná vo fulvokyselinách (8,3 %), (2) frakcia viazaná v uhličitanoch (2,8 %), ktorá tvorila najvyšší podiel (6,6 %)v pôde FMk gr s najvyšším obsahom $CaCO_3$; (3) iónovýmenná frakcia s priemerným podielom 1,7 % z celkového obsahu predstavuje na jód najchudobnejšiu frakciu. (4) vodorozpustná frakcia, ktorá je teoreticky biodostupnejšia, a teda z biogeochemického hľadiska najvýznamnejšia, tvorila v priemere len 4,4 % z celkového obsahu jódu v skúmaných pôdach, jej podiel sa znižoval v poradí HMm >

KMr > ČMa > KMlg > ČAm > FMk gr > FMk. Je zaujímavé, že distribúcia jednotlivých frakcií jódu v pôdach je približne rovnaká, ako je to zrejmé aj z obr. 1, rozdiely sú podmienené len pôdnymi charakteristikami. Porovnateľne nízky podiel vodorozpustnej frakcie zistili aj Fuge a Johnson (1986). Obsah extrahovaného jódu z jednotlivých frakcií pre jednotlivé pôdy znázorňuje obr. 2. Napriek tomu, že vodorozpustnú frakciu by mali predstavovať predovšetkým jodidy, kvôli ich vyššej mobilite a rozpustnosti, Yamada et al. (1999) zistili, že jodidy tvoria maximálne len polovicu vodorozpustného jódu v pôdach. Whitehead (1973) zistil, že v priemere 23,5 % jódu je z pôdy extrahovateľných vriacou vodou. Xu et al. (2011) uvádzajú, že najmobilnejšou formou jódu v pôdach sú jeho vo vode rozpustené organické zlúčeniny a organojódové zlúčeniny viazané v koloidoch pôdneho roztoku.



Obr. 1 Percentuálna distribúcia jódu v jednotlivých frakciách skúmaných pôd



Obr. 2 Obsah extrahovaného jódu z jednotlivých frakcii pre jednotlivé pôdy

Korelačná analýza

Hodnoty koncentrácií jódu stanovené po jeho extrakcii s 5 % TMAH (celkový obsah) sme využili ďalej na zistenie závislosti obsahu jódu v od jednotlivých parametrov pôd, z ktorých boli extrahované. Koeficienty korelácie vzťahov medzi hodnotami obsahu jódu a vybranými pôdnymi vlastnosťami stredne silnú závislosť, udáva **tab. 4.**

Výsledky korelačnej analýzy naznačujú, že najvýznamnejšiu úlohu pri zadržiavaní jódu v pôdach má obsah amorfného a slabo kryštalického Al, obsah ílovej frakcie, celkové obsahy Al a Fe a organická hmota. Podobné vzťahy medzi obsahom jódu a parametrami pôd zistili aj Hu *et al*. (2009). Oxidy železa a hliníka poskytujú pozitívne väzbové pozície, na ktoré sa môžu jodidy viazať. Pozitívne nabité sorpčné miesta sa nachádzajú aj na hranách ílových minerálov typu 2:1 (napr. smektit) a typu 1:1 (napr. kaolinit) (Whitehead, 1978, Yoshida, et al., 1992), čo je v súlade s nami zistenými vysokými korelačnými koeficientmi s ílovou frakciou.

Parameter	Obsah I [mg.kg^{-1}]
Amorfný Al	0,89**
TOC	0,40
HL	0,42
FK	0,53
$CaCO_3$	-0,59
pH_{H2O}	-0,27
Piesok	-0,62
Íl	0,80*
Al	0,62
Fe	0,54
Mn	-0,23

Tab. 4 Korelačné koeficienty medzi obsahom jódu a vybranými pôdnymi vlastnosťami
*(výsvetlivky: * hladina významnosti pri α < 0,05; ** hladina významnosti pri α < 0,01)*

ZÁVER

Zistili sme, že najviac jódu obsahujú pôdy KMr, ČMa, HMm a KMlg. Tieto pôdy obsahovali viac ako 2,5 mg.kg^{-1} jódu. Ostatné pôdy obsahovali menej jódu a jeho obsah sa znižoval v poradí ČMa > FMk > FMK gr. Na základe výsledkov korelačnej analýzy sme zistili, že najvýznamnejšiu úlohu pri zadržiavaní jódu v pôdach má organická hmota, amorfné a slabo kryštalické formy hliníka, obsah ílovej frakcie a minerály hliníka a železa. Najviac jódu v skúmaných pôdach analyzovaných pomocou sekvenčnej extrakcie obsahovala v priemere frakcia viazaná v oxidoch, potom frakcia viazaná v humínových kyselinách a rezíduum. Ostatné frakcie obsahovali v priemere len menej ako 10 % z celkového jódu.

Poďakovanie: *Práca bola podporená grantom VEGA 1/0164/17.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Englund, E., Aldahan, A., Hou, X.L., Petersen, R., Possnert, G., 2010: Speciation of iodine (^{127}I and ^{129}I) in lake sediments. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 268, 7–8, 1102-1105.

Fiala, K. et al., 1999: Záväzné metódy rozborov pôd. Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy Bratislava, Bratislava, 1-139.

Fuge, R., Johnson, C., 1986: The geochemistry of iodine — a review. Environmental Geochemistry and Health, 8, 2, 31-54.

Hansen, V., Roos, P., Aldahan, A., Hou, X., Possnert, G., 2011: Partition of iodine (^{129}I and ^{127}I) isotopes in soils and marine sediments. Journal of Environmental Radioactivity, 102, 12, 1096-1104.

Hou, X., 2009: Chapter 15 - Iodine Speciation in Foodstuffs, Tissues, and Environmental Samples: Iodine Species and Analytical Method. In: Watson, E.b.R.P.N.B. (ed.): Comprehensive Handbook of Iodine, Academic Press, San Diego, 139-150.

Hu, Q., Moran, J.E., Blackwood, V., 2009: Chapter 10 - Geochemical Cycling of Iodine Species in Soils. In: Preedy, V.R., Burrow, G.N. a Watson, R. (ed.): Comprehensive Handbook of Iodine, Academic Press, San Diego, 93-105.

Johnson, C., 2003: Database of the iodine content of soils populated with data from published literature. British Geological Survey, Nottingham, UK, 1-40.

Khun, M., Čerňanský, S., 2011: Geofaktory a zdravotné aspekty kvality života. Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava.

Whitehead, D.C., 1973: The sorption of iodide by soils as influenced by equilibrium conditions and soil properties. Journal of the Science of Food and Agriculture, 24, 5, 547-556.

Xu, C., Miller, E.J., Zhang, S., Li, H.-P., Ho, Y.-F., Schwehr, K.A., Kaplan, D.I., Otosaka, S., Roberts, K.A., Brinkmeyer, R., Yeager, C.M., Santschi, P.H., 2011: Sequestration and Remobilization of Radioiodine (^{129}I) by Soil Organic Matter and Possible Consequences of the Remedial Action at Savannah River Site. Environmental Science & Technology, 45, 23, 9975-9983.

Yamada, H., Kiriyama, T., Onagawa, Y., Hisamori, I., Miyazaki, C., Yonebayashi, K., 1999: Speciation of iodine in soils. Soil Science and Plant Nutrition, 45, 3, 563-568.

Yoshida, S., Muramatsu, Y., Uchida, S., 1992: Studies on the sorption of I – (iodide) and IO_3 – (iodate) onto Andosols. Water, Air, and Soil Pollution, 63, 3-4, 321-329.

SKLÁDKA KO LUBINA – PALČEKOVE: VÝSLEDKY IN-SITU TERÉNNYCH MERANÍ ZA OBDOBIE APRÍL – OKTÓBER 2017 VO VZŤAHU KU KONCEPČNÉMU MODELU LOKALITY

Jana Fričovská[1], Branislav Fričovský[2], Klement Fordinál[3], Igor Slaninka[4], Jozef Kordík[4]

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava
[1]Oddelenie 3D/4D geologického modelovania, jana.fricovska@geology.sk, [2]Oddelenie hydrogeológie a geotermálnej energie, branislav.fricovsky@geology.sk, [3]Oddelenie geológie mladších útvarov, klement.fordinal@geology.sk, [4]Oddelenie geochémie životného prostredia, jozef.kordik@geology.sk

ÚVOD

Skládka KO Lubina – Palčekove predstavuje v zmysle registra EZ potvrdenú environmentálnu záťaž (SK/EZ/NM/526) s rizikom ohrozenia kvality podzemných vôd, respektíve poľnohospodárskej pôdy. Príspevok prezentuje výsledky realizácie pravidelného mesačného monitorovania in-situ parametrov podzemných vôd v období apríl-október 2017 v nadväznosti na monitorovaciu kampaň realizovanú v rámci projektu Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenska v roku 2015 (Kordík et al., 2015) a zostavený koncepčný model lokality (Fričovský et al., 2016), ako aj na predchádzajúce etapy prieskumu skládky (Kubička et al., 1994; Kubička, 2007; Žitňan, 2012).

DEFINÍCIA LOKALITY

Charakteristika skládky a kontaminantov

Teleso skládky s celkovou plochou 2,2 ha bolo založené v 70-tych rokoch bez zriadenia systému aktívnej ochrany proti interakcii ukladaného odpadu s pedosférou a hydrosférou. Pôvodne technický a priemyselný (zdravotnícky) materiál je postupne dopĺňaný predovšetkým odpadom stavebným a komunálnym. Ukladanie materiálu prebieha systémom 3-4 m hrubých zhutnených kaziet s povrchovou prekrývkou 1-2 m hrubej vrstvy charakteru siltov až ílov. Skládka je aj napriek proklamovanému zámeru aktívna naďalej. Z realizovaných prác na lokalite je určiť ako potenciálne (priame alebo proxy) indikátory kontaminácie: úroveň EC, Cl^-, B^-, $CHSK_{Mn}$, (tab. 1) a pre dané prostredie nie prirodzenú prítomnosť Ba, Sr, Cu, Ni alebo Zn vo vrte VN148-2.

Iniciálny koncepčný model lokality

Na základe realizovaného monitoringu z roku 2015 prezentovali Fričovský et al. (2016) koncepčný model lokality Lubina- skládka KO Palčekove. Podľa toho predpokladaný režim transportu kontaminácie prebieha prostredníctvom hlavnej expozičnej cesty – prúdením podzemnej vody v preferenčných „bifurkačných“ kanáloch pieskov deluviálnych svahovín a preferenčných, orientovaných systémoch puklín podložných ílovcov až piesčitých ílovcov lubinského súvrstvia. Podľa tohto modelu existuje predpoklad saturácie geologického prostredia v zdrojovej oblasti (teleso skládky) v trvalom kontakte s kazetovým materiálom na jeho báze, čím dochádza k tvorbe výluhov. Ako sekundárny zdroj transportu boli definované kontaminované priesaky v dažďovom období ako zdroj prieniku kontaminantov k zvodni. Potenciálnou transportnou cestou bola identifikovaná sekundárna infiltrácia priesakovej kvapaliny pod JZ stenou skládky na ornú pôdu v čase vysokých stavov podzemnej vody. Koncepčný model zároveň v JZ, vonkajšej časti indikačnej oblasti predpokladá vplyvom saturácie horninového prostredia výraznú atenuačnú kapacitu zvodne v kombinácii so sorbčným potenciálom ílov respektíve ílovcov kvartéru a paleogénu. S výnimkou potenciálnej ingescie lokálnou faunou, eventuálne kapilárnym saním komponentmi flóry, nepredstavuje lokalita výrazné ohrozenie obyvateľstva (obr. 1). Primárny recipient kontaminácie predstavuje v koncepčnom modeli ľavostranný prítok Šášnatej prostredníctvom procesu skrytých, dnových prestupov alebo brehovej drenáže. Prakticky je možné lokalitu charakterizovať ako EZ konvekčného typu.

REALIZOVANÉ PRÁCE (04-10 /2017)

Cieľom monitorovacích prác v roku 2017 bolo špecifikovať neistoty iniciálneho koncepčného modelu. Realizované práce je možné zhrnúť nasledovne:

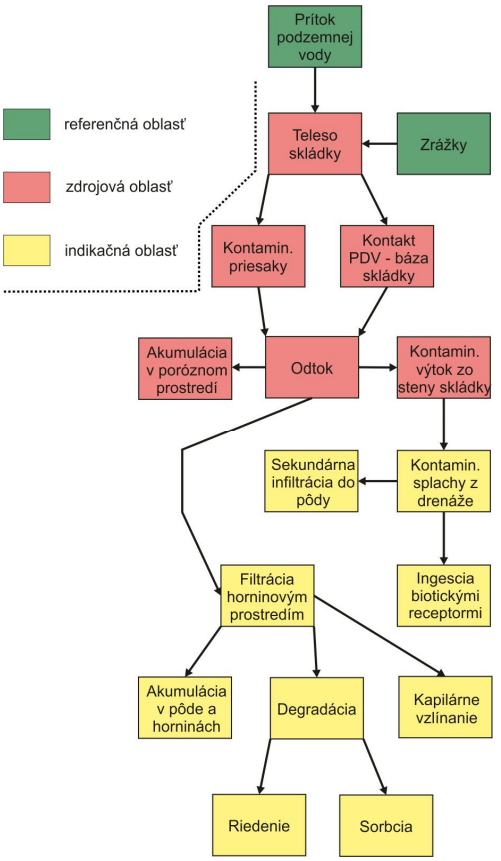
- vertikálne profilovanie elektrolytickej vodivosti a teploty v monitorovacích objektoch – vrtoch s konštantnou dĺžkou meracieho kroku 1 m, celkovo 7 cyklov,
- meranie hladiny podzemnej vody v monitorovacích objektoch - vrtoch; celkovo 7 cyklov,
- orientačná, krátkodobá začerpávacia skúška v trvaní 2 hodiny na vrte VN148-2 s následnou

stúpacou skúškou v trvaní 0,5 hodiny a kontinuálnym meraním profilov elektrolytickej vodivosti a teploty: pred čerpaním, po 2-hod čerpaní, po 0,5-hod stúpaní a po 24-hod stúpaní.

- odber vzoriek podzemných vôd pre analýzu základného rozborového súboru a stopových prvkov na 4 vrtoch (VN148-1 až VN148-4) v celkovo 2 odberových cykloch (tab. 1)

ID	DTM	pH	EC mS.m^{-1}	Cl^- mg.l^{-1}	NO_3^- mg.l^{-1}	HCO_3^- mg.l^{-1}	CHSK-Mn mg.l^{-1}	Mn mg.l^{-1}	B mg.l^{-1}
VN148-1	4-15	6,83	108,6	68,2	31,3	547,2	1,6	0,443	0,138
VN148-1	6-15	6,93	90,5	54,1	45,7	383,7	0,7	0,024	0,059
VN148-1	6-17	7,3	78,9	45,4	57,9	276	0,5	0,009	-
VN148-1	10-17	7,07	79,8	51,4	59,7	268	1,6	1,34	0,02
VN148-2	4-15	6,67	198,2	237	14,1	777,8	3,1	0,051	0,711
VN148-2	6-15	6,61	203	228	15,3	738,1	3,1	0,042	0,728
VN148-2	6-17	6,63	208	202	2,58	737	3,6	0,042	0,729
VN148-2a	10-17	6,73	205	205	20,5	714	2,8	0,041	0,68
VN148-2b	10-17	6,7	205	203	19,8	720	2,6	0,036	0,69
VN148-3	4-15	7,13	93,9	55	64,8	417,2	0,7	-	0,101
VN148-3	6-15	7,07	98,4	48,6	63,3	401,4	-	-	0,108
VN148-3	6-17	7,14	96,8	46,4	55,5	386	-	0,002	0,096
VN148-3	10-17	7,13	95,7	49,9	57,5	372	-	0,009	0,09
VN148-4	4-15	7,16	86,2	17,2	1,02	549	0,5	0,008	0,025
VN148-4	6-15	6,98	87,7	18,2	3,36	500,2	-	0,002	0,025
VN148-4	6-17	7,4	90,7	20,7	5,1	483	-	0,008	0,021
VN148-4	10-17	7,15	85,5	22,8	6,39	470	0,6	0,006	0,05
VO148-1	4-15	6,63	57,5	14,8	80,9	270,2	3,7	0,004	0,019
VO148-1	6-15	6,7	95,1	21,1	2,52	554,5	13,6	0,297	0,02

Tab. 1 Prehľad vybraných kvalitatívnych ukazovateľov kontaminácie podzemných vôd so zvýraznením prekročenia 75-teho percentilu sledovaných hodnôt na základe laboratórnych rozborov



Obr. 1 Iniciálny koncepčný model lokality Lubina – skládka KO Palčekove (Fričovský et al., 2016)

VÝSLEDKY

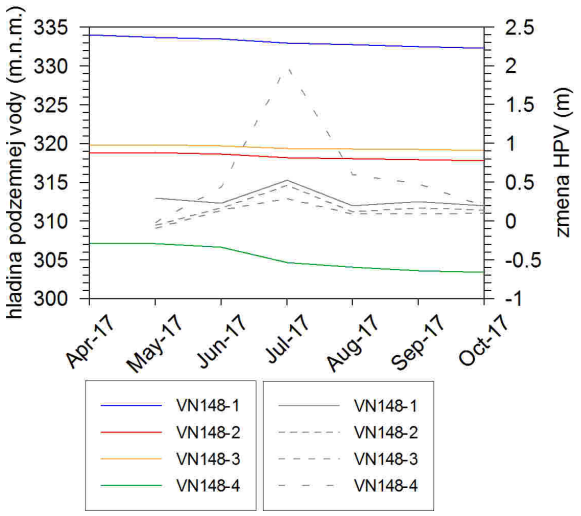
Hydrogeologický režim okolia EZ

V období 04-10/2017 bolo možné sledovať oproti aprílu nástup hladiny podzemnej vody vo vrtoch VN148-2 až VN148-4 v máji, s následným poklesom, kým vo vrte VN148-1 (zdrojová oblasť) dochádzalo k jej zaklesávaniu sústavne. Pri možnom zdržaní podzemnej vody v zvodni cca 1-2 mesiace ide zrejme o záznam odtoku tavných vôd z územia (obr. 2). Krátkodobé úhrny zrážok na hladinu podzemnej vody (06/2017) vplyv nemali. Odtok tavných vôd z územia potvrdzuje ustálený pokles saturovanej výšky zvodne v mesiacoch vrcholiaceho deficitu zrážok (07-09/2017). Obdobie zvýšenej zrážkovej činnosti (09-10/2017) nezmenilo všeobecne poklesávajúci trend hladiny podzemnej vody. Infiltrácia zrážok v zdrojovej oblasti je sťažená pribúdajúcimi navážkami.

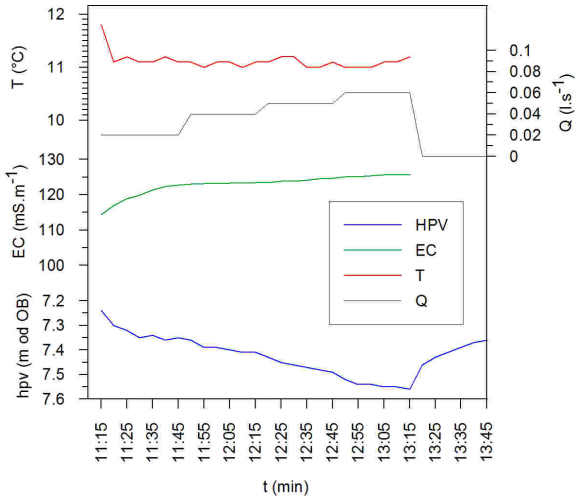
Elektrolytická vodivosť (meranie prístrojom Solinst LTC)

Kvalitu podzemnej vody ovplyvňovali v sledovanom období kontaminované priesaky predovšetkým tavnej vody, menej zrážok, a kontakt saturovanej zvodne s okrajom bázy skládky. Tomu zodpovedá nárast EC v mesiacoch apríl-jún (pre VN148-2 EC = 122 → 155 mS.m^{-1}) vo všetkých monitorovacích objektoch, kedy zároveň došlo ku

kulminácii, a následnému poklesu v mesiacoch júl-október (pre VN148-2 EC = 155 → 119 mS.m^{-1}). Vplyvom deficitu zrážok v období 06-09 2017 nevylučujeme difúzny transport kontaminácie na okraji telesa skládky, čo zodpovedá stabilnej EC ≈ 69 mS.m^{-1} nad úrovňou kalníka vrtu VN148-1 v daných mesiacoch, kým EC vrchnej časti vodného stĺpca kontinuálne poklesávala.



Obr. 2 Záznam vývoja hladiny podzemnej vody a relatívneho poklesu HPV v období 04-10/2017

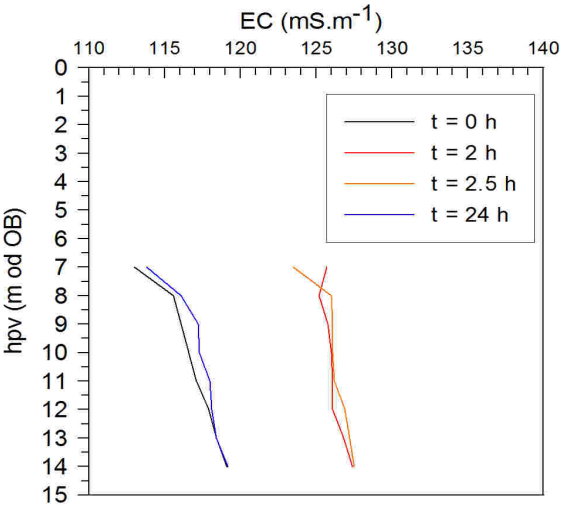


Obr. 3 Záznam začerpávacej skúšky (HPV, EC, T) na vrte VN148-2 z 9. 10 2017

Začerpávacia skúška

Účelom krátkodobej začerpávacej skúšky bolo sledovanie vývoja EC a T na monitorovacom objekte VN148-2 pri výdatnosti Q = 0,02-0,06 l.s^{-1}. Počas čerpania bol zaznamenaný nárast EC z pôvodných EC = 114,3 mS.m^{-1} na EC = 125,7 mS.m^{-1} na výtoku z čerpadla pri poklese hladiny o δh = 0,32 m v priebehu 120 minút (obr. 3). Teplota exploatovanej vody bola stabilizovaná v rozsahu T = 11,1-11,2 °C).

Vertikálne profily EC po 2-hod čerpaní a 0,5-hod stúpaní zachovávajú pôvodný tvar typovej krivky bez výrazných rozhraní pri súčasnom posune elektrolytickej vodivosti o δEC = 8-10 mS.m^{-1} a inverznou gradáciou. Po 24-hod. stabilizovaní vrtu došlo k opätovnému poklesu elektrolytickej vodivosti k iniciálnym hodnotám (obr. 4).



Obr. 4 Vertikálne profily EC počas začerpávacej skúšky na vrte VN148-2 z 9. 10 2017

ZHRNUTIE

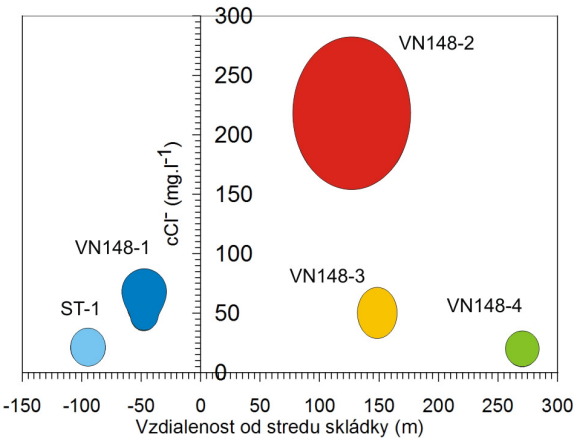
Cieľom realizovaného monitoringu (pokračujúcom v období 11/2017-04/2018) je na mesačnej báze objasniť neistoty pôvodného koncepčného modelu s ohľadom na spôsob generácie a režimový dosah transportu kontaminácie zo zdrojovej oblasti (teleso skládky) k indikačnej oblasti (IO). Prezentované obdobie sa vzťahuje na vrcholiaci odtok tavných vôd z územia s následným nedostatkom zrážok. Charakter materiálu podmieňuje vznik kontaminovaných priesakov (zrážky, tavné vody) pre konvektívny transport v zvodni. Pre mesiace 03-05 na vnútornom okraji EZ (VN148-2), 04-06 na vonkajšom okraji EZ (VN148-4) podľa výšky snehovej pokrývky a nástupu „jarných dažďov" je možné očakávať so vzdialenosťou výrazne slabnúci (obr. 5) dosah kontaminačného mraku. Pre tvorbu kontaminovaných priesakov pod stenou skládky je zrejme nevyhnutná kombinácia hrubej snehovej pokrývky a dostatku zrážok v mesiacoch 04-05.

Nárast hrúbky telesa skládky spomaľuje vertikálnu filtráciu vôd v ZO, parciálna saturácia puklín a zvyšková vlhkosť podložného paleogénu uľahčuje difúzne procesy v zvodni.

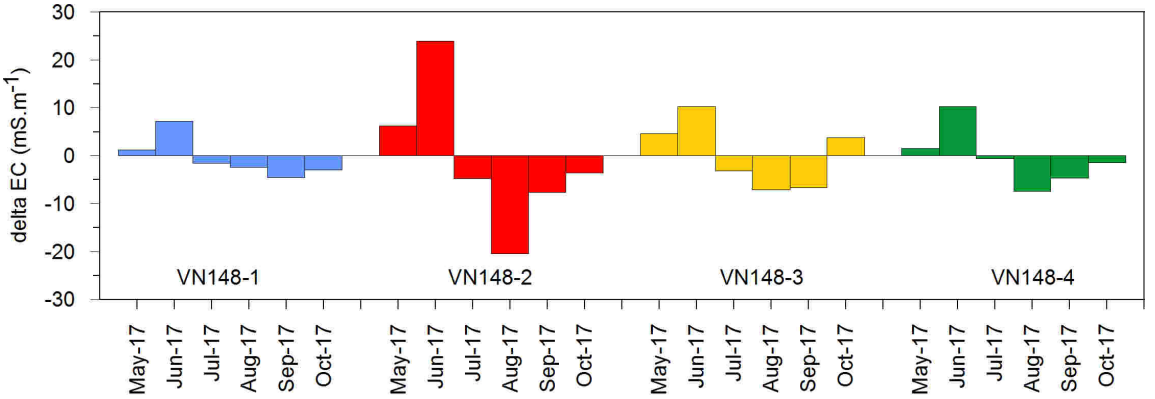
Pri deficite nasýtenia a pomalej filtrácii podzemnej vody tak dochádza k stabilnému presunu mraku k IO. Odrazom toho je spomalenie poklesu EC vo vertikálnych profiloch pre ustálené

prúdenie (obr. 6), pri variácii koncentrácií ukazovateľov znečistenia vo vrtoch. Stabilitu čiastočne potvrdila začerpávacia skúška (obr. 3). Deficit saturácie zvodne podporuje formovanie vertikálnej stratifikácie vodného stĺpca (pokles EC k pôvodným hodnotám po ustálení prúdenia indikuje prítok podzemnej vody s nižšou celkovou mineralizáciou) v zvodni. Pri deficite zrážok kontroluje atenuačnú kapacitu geologického prostredia IO sorbcia. Pri zvýšení saturácie zvodnenca narastá vplyv narieďovania

Skládka Lubina – Palčekove zodpovedá typu EZ s konvektívnym prenosom znečistenia. Tlak na zložky životného prostredia pri deficite zrážok klesá. Negatívny dopad na pôdu a potenciálne ohrozenie bioty je možný len v prípade kombinácie vysokej snehovej pokrývky a dostatku zrážok. Záťaž je naďalej aktívna.



Obr. 5 Vzťah koncentrácie chloridov a EC (šírka bublín) voči vzdialenosti vrtov od stredu skládky



Obr. 6 Vývoj zmeny priemernej elektrolytickej vodivosti vo vertikálnych profiloch monitorovacích vrtov

POUŽITÁ LITERATÚRA

Fričovský, B., Fričovská, J., Fordinál, K., Kordík, J., Slaninka, I., 2016: Conceptual Site Model of the Lubina – Palčekove Landfill Environmental Loading: A Synthesis and Outcomes of a Short–term Seasonal In–situ and Analytical Measurements. Acta Facultatis Ecologiae, 34 (2016), 15-31.

Kordík, J. et al., 2015: Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. Záverečná správa. ŠGÚDŠ Bratislava. 1-252.

Kubička, P., Potyš, Z., 1994: Stará Turá – skládka TKO: vplyv skládky na podzemné vody a horninové prostredie. Záverečná správa, Hydrodata s.r.o., Snežnica, 1-33.

Žitňan, M., 2012: Skládka odpadov Stará Turá – Palčekove – monitoring vplyvu skládky na kvalitu podzemných vôd, rok 2012. AQUA-GEO s.r.o., Bratislava, 7 s.

KONCEPČNÝ MODEL ZDROJOVEJ OBLASTI ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE SKALICA – SKLÁDKA ZLATNÍCKA DOLINA: VÝSLEDKY KRÁTKODOBÝCH ZAČERPÁVANÍ A IN-SITU MERANÍ

Branislav Fričovský[1], Klement Fordinál[2], Jana Fričovská[3], Jozef Kordík[4], Igor Slaninka[4]

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava
[1]Oddelenie hydrogeológie a geotermálnej energie, branislav.fricovsky@geology.sk, [2]Oddelenie geológie mladších útvarov, klement.fordinal@geology.sk, [3]Oddelenie 3D/4D geologického modelovania, jana.fricovska@geology.sk, [4]Oddelenie geochémie životného prostredia, jozef.kordik@geology.sk

ÚVOD

Skládka Zlatnícka dolina predstavuje potvrdenú environemntálnu záťaž (EZ) v dôsledku korózie uložených sudov v terénnych depresiách lokálnej elevácie s kaliarenskými soľami a rezíduami materiál-spracujúcich procesov. Indikátormi kontaminácie boli v etape 1983-1984 (Drábik et al., 1984), 1987-1988 (Hlavatá et al., 1990), 1992-1993 (Ostrolúcky, 1995) a 2015 (Fričovský et al., 2016) potvrdené CN^-, Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, B^-, Na^+, K^+, As a EC. Predpoklad reziduálneho typu znečistenia (Ostrolúcky, 1995) čiastočne spochybnila priestorová a časová variabilita koncentrácií z roku 2015 (Fričovská et al., 2017). Cieľom príspevku je prezentácia koncepčného modelu zdrojovej oblasti na základe in-situ monitoringu v období 04-10/2017.

CHARAKTERISTIKA LOKALITY

Vymedzenie zdrojovej oblasti (ZO)

Primárnu zdrojovú oblasť EZ tvoril ohradený areál skládky. Syntézou dát z obdobia 1983-2017 je možné predpokladať, že druhotná ZO v zmysle sekundárnej akumulácie kontaminačného mraku chloridov (a ich zlúčenín) je rozšírená vejárovite k spojniciam medzi vrtom HGS-5 a vrtmi HGS-13, HGS-17 respektíve HGS-16 s perimetrom do 60 m od oplotenia skládky.

Charakteristika zvodne

Geologické prostredie tvoria 1-5 m hrubé deluviálne sedimenty charakteru siltu až piesčitých ílov, na podloží prechádzajúce do zvetralinového plášťa svodníckeho súvrstvia (ílovce až pieskovce) s hrúbkou do 10-15 m v zdrojovej oblasti. Báza zvetraného profilu je považovaná za nepriepustnú.

Zvodeň je hydraulicky spojitá, s vertikálnou anizotropiou priepustnosti. Filtračné podmienky delúvia (medzizrnová priepustnosť) závisia na distribúcii priestorovo izolovaných kanálov (sklzy) s vyšším podielom piesčitej frakcie. Hydraulická charakteristika paleogénu (puklinová priepustnosť) sa odvíja od preferenčnej orientácie a koncentrácie puklín vo vrchnom zvetralinovom plášti, všeobecne s hĺbkou poklesáva (Fričovský et al., 2016).

Koncepcia transportu kontaminácie

Koncepcia bola odvodená z režimového pozozorovania hladín podzemnej vody (HPV), vodivosti (EC), a modelu priestorovej distribúcie Cl^- za obdobie 01-11/2015 (Fričovský et al., 2016; Fričovská et al., 2017).

Režim transportu závisí od rozdielu saturácie paleogénnej časti zvodne medzi zdrojovou a indikačnou oblasťou. Evakuácia je kontrolovaná gravitačne, časovo neusporiadane, v zmysle budovania gradientu napätia v puklinových systémoch. Z povahy kontaminačného mraku vyplýva prirodzené budovanie vertikálnej stratifikácie zvodne, s výrazným koncentrovaním kontaminantov na báze. Preto rýchlosť filtrácie a senzitivita narieďovania zrážkami je rozdielna medzi stropnou a bázovou časťou zvetralinového plášťa; s hĺbkou poklesáva.

EZ Skalica – Zlatnícka dolina je možné považovať za koncepciu konvektívneho typu; transport kontaminácie (mraku) je viazaný na prúdenie podzemných vôd, pravdepodobne periodického, dažďovo-snehového charakteru.

MONITORING 04/2017 – 10/2017

Koncept monitorovania bol navrhnutý tak, aby zodpovedal hydrologickému obdobiu odtoku tavných vôd (04), obdobie zrážok (04/05 resp. 09/10) a sucha (05-09), s realizáciou aktivít:

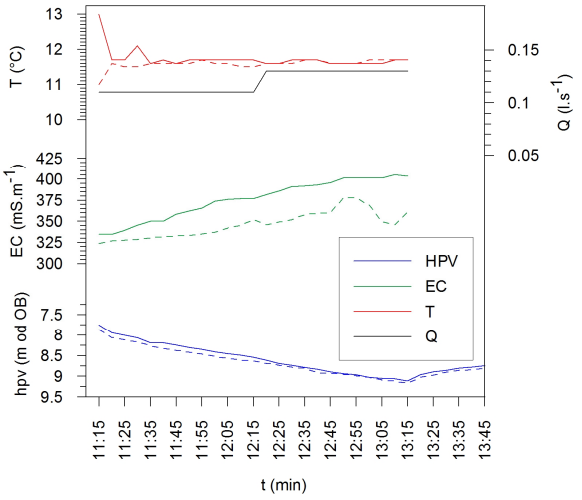
- vertikálne profilovanie HPV, EC a teploty vody (T) s krokom merania 1 m,
- krátkodobé začerpávacie skúšky s kontinuálnym meraním HPV, EC a T na vrte HGS-13 a súbežnými vertikálnymi profilmi vývoja in-situ parametrov vo vrte,
- odber vzoriek podzemných vôd pre komplexnú laboratórnu analýzu a fotospektrometrické meranie koncentrácie Cl^-.

VÝSLEDKY

Začerpávacie skúšky (HGS-13)

Skúšky prebiehali režimom 1-hod. intervalov odberu 0,11 $l.s^{-1}$ resp. 0,13 $l.s^{-1}$ s čerpadlom 12 V Gigant zabudovaným v hĺbke 13,5 m od odmerného bodu (OB) (≈ 2 m nad okrajom kalníka), s následnou kontrolou nástupu HPV. Odobrané boli vzorky podzemnej vody pre spektrofotometrické meranie Cl^-, resp. komplexný chemický rozbor (10) na začiatku a na konci čerpania. Obdobia zodpovedajú terminácii deficitu (08) a nástupu jesenných zrážok (10) v oblasti.

Hladina podzemnej vody bola na úrovni 7,75 m (08) respektíve 7,86 m (10) od OB pred začatím čerpania, čo zodpovedá paleogénnej časti zvodne. Z priebehu poklesu HPV je zrejmé, že režim vyprázdňovania puklinového systému nie je časovo konštantný, napriek skutočnosti, že po iniciálnom tlakovom šoku dochádza vo vrte k ustálenému prítoku podzemnej vody pri kvázi-konštantnom poklese hladiny (obr. 1). Vypočítaný efektívny polomer depresného kužeľa na konci čerpacej skúšky dosahoval pri $T = 4{,}4.10^{-4}$ $m^2.s^{-1}$ $R_0 \approx 15$ m, čo znamená, že aktívne nezasahoval okraj skládky (≈ 40 m od HGS-13).



Obr. 1 Začerpávanie vrtu HGS-13 v 08/2017 (plná čiara) a 10/2017 (prerušovaná) 2017

Elektrolytická vodivosť na ústí vrtu

Trend EC v auguste je možné považovať za pseudo-logaritmický, ustáľujúci sa v čase, pričom platí $EC_{(t=2hod)} > EC_{(t=0hod)}$. Naopak októbrový vývoj EC ($EC_{(t=2hod)} > EC_{(t=0hod)}$) je skôr exponenciálny. Nech záznam poklesu HPV reprezentuje ustálené prítokové podmienky a hĺbka zapustenia čerpadla zónu na báze zvetralinového plášťa paleogénu. Potom pre obdobie sucha je možné predpokladať prítok kontaminovanej vody z vonkajšej časti ZO, ktorej EC sa ustáľuje ako obraz filtrácie bazálnej časti kontaminačného mraku bez konvektívnej dotácie z areálu skládky. Pri zachovaní rovnakých vstupných aproximácií exponenciálny nárast EC na ústí vrtu pre októbrový záznam môže znamenať aktiváciu prítokových kanálov dotovaných konvektívne z centrálnej zóny skládky (obr. 1) po období dažďov. Zároveň ale platí $EC_{(08)} > EC_{(10)}$.

Elektrolytická vodivosť vo vertikálnych profiloch

Spoločným znakom vertikálnych profilov EC počas začerpávacích skúšok je krátkodobé zvýšenie EC na konci čerpacej fázy, a následný pokles hodnôt EC počas krátkodobého stúpacieho pozorovania, respektíve po 24-hodinovom ustálení (Obr. 2), pričom $EC_{(t=24hod)} < EC_{(t=0hod)}$. Pre obe obdobia tento spoločný trend interpretujeme ako postupný prítok podzemných vôd vyšších častí kontaminačného mraku pri obnovovaní iniciálnych podmienok, pre ktoré $EC_{(i+1)} < EC_{(i-1)}$.

Spektrofotometria

Spektrofotometrické merania (SFM) boli realizované z odberov vzoriek za mesiace 07/- 08/- a 10/- 2017 s cieľom identifikovať priestorovú distribúciu chloridov v podzemnej vode. Analýza bola uskutočnená do 24 hodín po odbere vzorky.

Kým koncentrácie chloridov vo vrte HGS-5 sú v porovnaní s referenčnými údajmi (Drábik et al., 1984; Ostrolúcky, 1995) rovnaké, eventuálne vyššie (cCl^- = 100-600 $mg.l^{-1}$), vo vrte HGS-13 dochádza k výraznému poklesu (2000-2500 $mg.l^{-1}$).

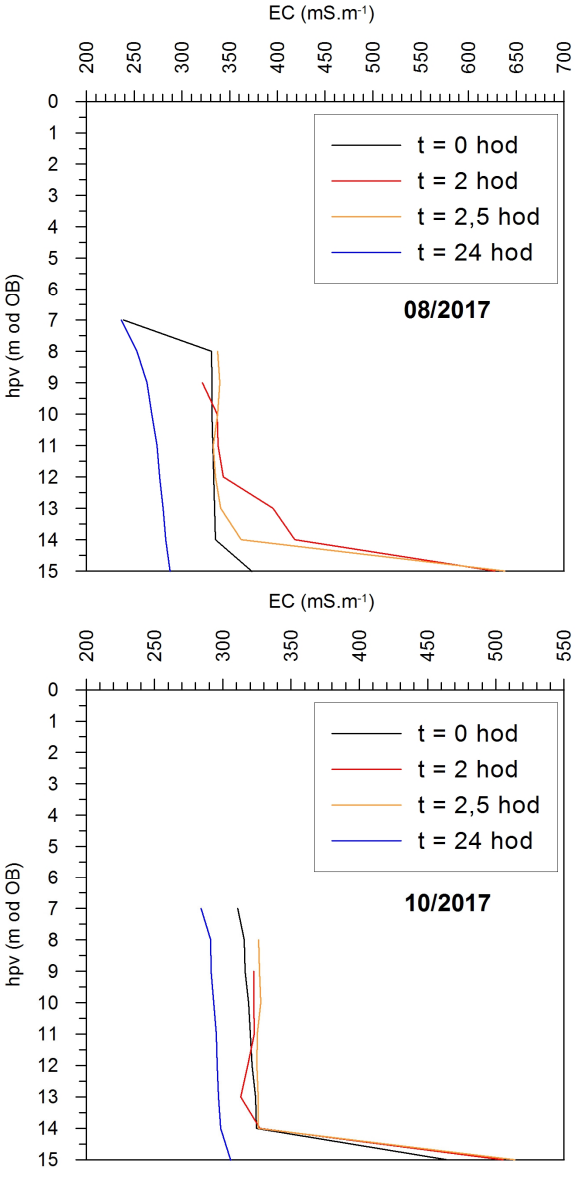
Pri porovnaní koncentrácii chloridov na začiatku (a) a po 2-hodinovom čerpaní (b) je pozorovateľný výrazný nárast, čo potvrdzuje prítok podzemných vôd s výraznejšou kontamináciou k vrtu, aktivovaním nižších filtračných zón zvodne pod vplyvom hĺbky zavedenia čerpadla (tab. 1).

ID vrtu	Parameter	06/2017	07/2017	10/2017
HGS-5	Cl ($mg.l^{-1}$)	540	639	675
	EC ($mS.m^{-1}$)	299	341	363
HGS-13(a)	Cl ($mg.l^{-1}$)	590	660	855
	EC ($mS.m^{-1}$)	451	464	548
HGS-13(b)	Cl ($mg.l^{-1}$)	-	1048	1260
	EC ($mS.m^{-1}$)	-	638	673
HGS-12	Cl ($mg.l^{-1}$)	34	57	38
	EC ($mS.m^{-1}$)	130	137	149
HGS-16	Cl ($mg.l^{-1}$)	52	68	31
	EC ($mS.m^{-1}$)	189	193	207

Tab. 1 Výsledky spektrofotometrického stanovenia chloridov vo vrtoch zdrojovej oblasti a okolí

Fakt, že chloridy v okrajovom vrte centrálnej zóny skládky (HGS-5) si zachovávajú pôvodnú úroveň, poukazuje na možnosť pokračujúceho generovania znečistenia v telese, aj keď zrejme vo

výrazne nižšej miere v porovnaní s úrovňou, bola preukázaná prvotnými etapami monitorovania lokality (Drábik et al., 1984; Hlavatá et al., 1990; Ostrolúcky, 1995). Kyanidy neboli stanovované spektrofotometricky v danom období v podz. vode.



Obr. 2 Profily EC na vrte HGS-13 pri skúške

Režimové merania

Hladina podzemnej vody

Z režimových pozorovaní ZO (HGS-5 a HGS-13) vyplýva výrazne odtokový charakter územia, kedy v období 04-10/2017 dochádzalo k sústavnému poklesu HPV. To súvisí s odtokom tavných vôd z územia v mesiacoch apríl – máj a zvyšovaní deficitu saturácie zvodne, ktorú neboli sporadické zrážky (04-05/2017 a 09-10/2017) schopné kompenzovať. Podobný režim si zachoval aj vrt HGS-12 v blízkosti telesa skládky.

Elektrolytická vodivosť

EC profilovanie vrtu HGS-5 poukázalo na nárast hodnôt elektrolytickej vodivosti systematicky v období 04-07/2017, s následným poklesom. Elektrolytická vodivosť vo vrte HGS-13 v hĺbke do 11 m kulminovala rovnako v júli, v intervali 11-13 m v máji, pod touto úrovňou si ale vrt kontinuálne zachováva prakticky rovnaké ostré rozhranie (EC = 564-622 $mS.m^{-1}$) v priebehu celého obdobia, aj keď oproti aprílu rovnako poklesli (EC = 673,2 $mS.m^{-1}$).

V čase vrcholu deficitu zrážok (06-09/2017) je saturácia puklinového systému zvodne deficitná. Tým sa pravdepodobne vytvárajú podmienky pre difúzny prenos chloridov v bazálnej časti kontaminačného mraku medzi centrálnou zónou a oblasťou sekundárnej akumulácie ZO. Tak môže dochádzať k nárastu koncentrácii chloridov (odoberaných zo spodnej časti vrtu) pri poklese EC (a zároveň celkovej mineralizácie) vo vrchnej časti zvodne.

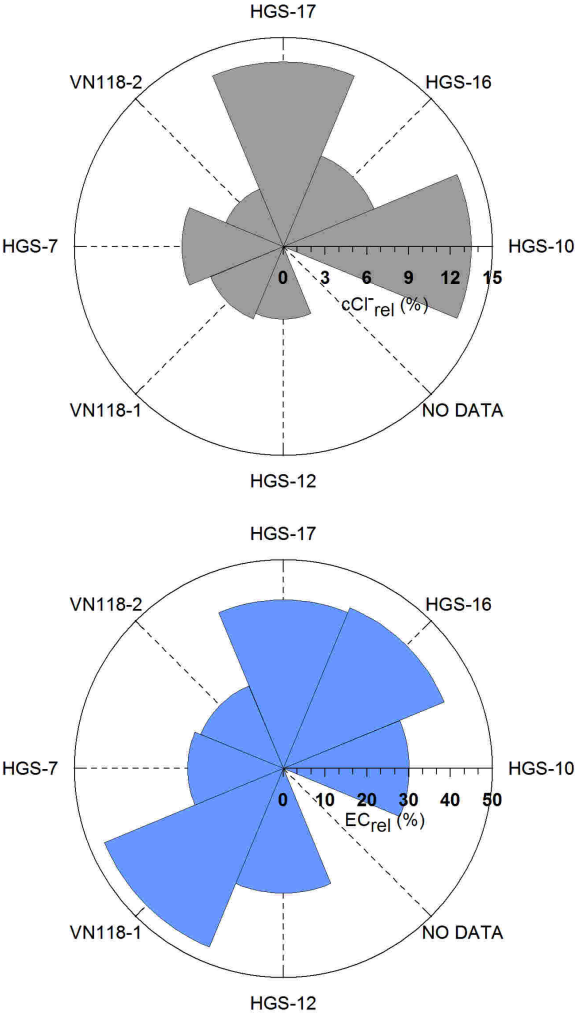
ZHRNUTIE

Monitorované obdobie 04-10/2017 sa vyznačovalo mimoriadným hydrologickým suchom v ostrom protiklade proti roku 2015. Relevantným zdrojom dotácie zvodneného prostredia boli tavné vody s odtokom v období 03-05/2017, v závislosti od vzdialenosti monitorovacích bodov od centra skládky umiestnenej v morfologickej elevácii. Sporadická zrážková činnosť nemala vplyv na zmenu hladiny podzemnej vody v zvodni, ktorej deficit saturácie puklinového systému kulminoval v období 06-09/2017.

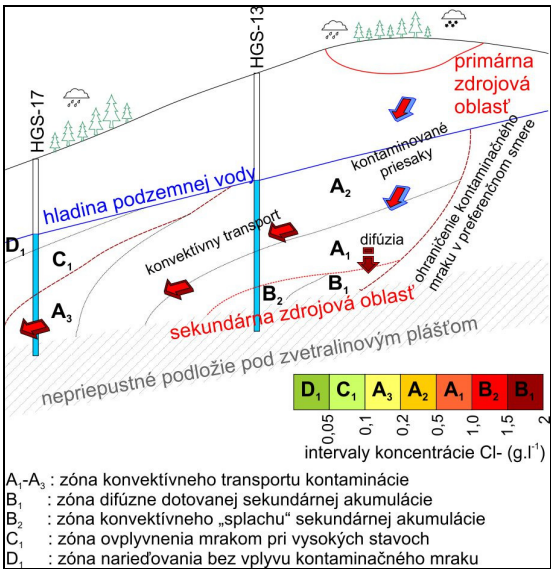
Na základe in-situ monitorovania je pre zdrojovú oblasť možné konštatovať:

- generáciu kontaminácie v centrálnej zóne ZO nie je možné vylúčiť (evakuácia korodovaných sudov, alebo puklinového systému),
- v bazálnej časti zvodne na spojnici vrtov HGS-5, HGS-13 a okraja skládky dochádza s určitosťou k sekundárnej akumulácii kontaminačného mraku a jeho následnému splachu k indikačnej oblasti,
- existuje samostatná „východná“ evakuačná zóna k vrtu VN118-1 (obr. 3), kde pri nízkej hladine chloridov ($cCl^- = 30\text{-}60\ mg.l^{-1}$) je značne zvýšená koncentrácia sodíka ($cNa^+ = 310\text{-}380\ mg.l^{-1}$), bóru ($cB^- = 1\text{-}5\ mg.l^{-1}$) a špecifická vodivosť (EC = 200-250 $mS.m^{-1}$),
- generálny trend časovo neusporiadaného konvektívneho „splachu“ kontaminačného mraku zo zdrojovej oblasti je SV-SZ, preferenčný smer evakuácie puklinového systému neexistuje (obr.3),

- kontaminačný mrak je vertikálne aj horizontálne stratifikovaný, ovplyvnený je celý vertikálny profil zvodne ZO (obr. 4),
- pri kulminácii hydrologického sucha sa v spodnej časti zvodne zdrojovej oblasti uplatňuje difúzia, podmieňujúca dotáciu sekundárnej akumulačnej zóny ZO v smere SV od areálu skládky,
- podľa pozorovaní v roku 2015 je možné uvažovať o kombinovanom, dažďovo-snehovom režime konvektívnej evakuácie ZO, v mesiacoch 03-05/2017 a 10-11/2017,
- záznam z obdobia 04-10/2017 implikuje snehový (tavný) mechanizmus konvektívnej evakuácie ZO v smere k indikačnej oblasti, ktorý môže byť platný v prípade rokov s výrazným hydrologickým suchom v jarnom a letnom období.



Obr. 3 Distribúcia relatívneho podielu EC a Cl⁻ v indikačnej oblasti skládky Zlatnícka dolina voči hodnotám zdrojovej oblasti (HGS-5 a HGS-13)



Obr. 4 Koncepčný model a zonalita distribúcie kontaminačného mraku v zdrojovej a indikačnej oblasti

POUŽITÁ LITERATÚRA

Drábik, A., Motlíková, H., Fecek, P., 1984: ZVL Skalica- HGP. Manuskript, ZS, archív Geofond, ŠGÚDŠ Bratislava, 1-73.

Fričovská, J., Fričovský, B., Fordinál, K., Vizi, L., Zlocha, M., 2017: Príspevok k stanoveniu mechanizmov generovania a transportu kontaminácie na skládke Skalica – Zlatnícka dolina. In: Geochémia 2017, Bratislava, ŠGÚDŠ, v tlači.

Fričovský, B., Vizi, L., Fričovská, J., Fordinál, K., 2016: A contribution to the initial conceptual site model for the Skalica, Zlatnícka dolina landfill. In: Geochémia 2016, Bratislava, ŠGÚDŠ, 35-39.

Hlavatá, O., Vranovský, P., Motlíková, H., 1990: ZVL Skalica – HGP skládok Zlatnícka dolina a Žebráky. Manuskript, ZS, archív Geofond, ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-173.

Ostrolúcky, P., 1995: Záverečná správa z monitorovacích prác v okolí sanovaných skládok ZVL a.s. Žilina, lokalita Skalica – Zlatnícka dolina a Žebráky. Manuskript, ZS, OSTROLÚCKY, Bratislava, 1-74.

VPLYV KOVOHÚT KROMPACHY NA ATMOSFÉRICKÚ DEPOZÍCIU VYBRANÝCH PRVKOV

Jozef Hančuľák, Tomislav Špaldon, Oľga Šestinová

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

ÚVOD

Zloženie atmosférickej depozície (AD) je v lokálnom aj regionálnom meradle často ovplyvnené vplyvom miestnych emisných a meteorologických podmienok. Štúdium a analýza jednotlivých zložiek AD môže poskytnúť cenné informácie o zdrojoch, pôvode, šírení a dosahu znečisťujúcich látok a tým aj kvalite životného prostredia (Davis et al., 2014; Mijić et al., 2011). V súčasnosti, v oblasti Krompách pôsobí jediný významný špecifický zdroj emisií, miestne medené kovohuty. Príspevok je zameraný na hodnotenie depozície vybraných majoritných a stopových prvkov (Fe, Al, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Cd, As) v tejto oblasti z hľadiska vplyvu týchto emisií.

Sledovaná oblasť sa nachádza v údolí rieky Hornád, s generálnou orientáciou východ – západ, s vysokým 58 % výskytom bezvetria. Prevládajú vetry západných a východných smerov, s nízkou priemernou rýchlosťou 1 $m.s^{-1}$. Kovohuty, a.s., Krompachy, sú lokalizované na severovýchodnom okraji mesta. Spracovávajú odpad na báze kovového šrotu a technologických odpadov s obsahom medi nad 5 %. Hlavnými technológiami pyrometalurgie sú: šachtová pec, ktorá je hlavným zdrojom emisií, konvertory a anódová pec. Okrem plynných emisií emitujú aj tuhé znečisťujúce látky (TZL) s obsahom ťažkých kovov. Množstvo emitovaných emisií TZL a ťažkých kovov (Cu, Zn, Cd, As) z Kovohút, a.s., Krompachy v rokov 2009 – 2016 sú spracované v tab. 1 (www.air.sk, 2017).

METODIKA

Princíp metodiky spočíva v záchyte vertikálnej zložky mokrej a nedefinovanej časti suchej depozície do otvorených PET nádob tvaru valca (priemer 12 cm) s mesačnými odbermi. Metodika odberov, spracovania, prípravy a analýza vzoriek a použitá technika bola podrobne popísaná (Hančuľák et al., 2014, 2016). Mesačné vzorky boli kumulované do polročných, z hľadiska vykurovacej sezóny za prevažne letné (máj – september) a zimné obdobie (október – apríl). Analýzy boli prevedené metódou AAS a ICP-MS. V príspevku sú spracované výsledky zo 7 odberných miest vo vzdialenosti od 1,2 do 10 km od päty komína, z 8 zimných a 7 letných období od októbra 2009 do apríla 2017. Od apríla 2015 prebieha monitoring len na 3 stanovištiach (3KL, 4KR, 6KO).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Priemerné denné depozičné toky sledovaných prvkov za celé sledované obdobie sú spracované v tab. 2. Hodnoty depozície vykazujú medzi stanovišťami relatívne veľkú variabilitu. Najväčšie rozdiely boli zistené v prípade prvkov Pb, Cu, Cd a Zn. Ich najvyššie hodnoty boli zaznamenané na stanovištiach č. 4KR, č. 6KO a č. 5KA, lokalizovaných vo vzdialenosti 1,2; 2,4 a 1,4 km od päty komína. Najnižšie boli namerané na najvzdialenejšom odbernom mieste 1MA, vo vzdialenosti cca. 10 km. Priemerné hodnoty depozície týchto kovov z najviac exponovaného stanovišťa 4KR vzdialeného 1,2 km východne od kovohút sú niekoľkonásobne vyššie oproti hodnotám 10 km západne vzdialeného stanovišťa 1MA. Relatívne nízke hodnoty vzhľadom k vzdialenosti od zdroja boli namerané v prípade odberného miesta 5KA (cca 1,4 km), ktoré je lokalizované mimo smeru prevládajúcich vetrov.

Závislosť medzi depozíciou vybraných prvkov a vzdialenosťou od zdroja bola študovaná pomocou regresnej analýzy. Bola zistená určitá závislosť v zostupnom poradí, v prípade prvkov Cu, Pb, Cu, Cd a As. Na obr. 1 je prezentovaný prípad medi.

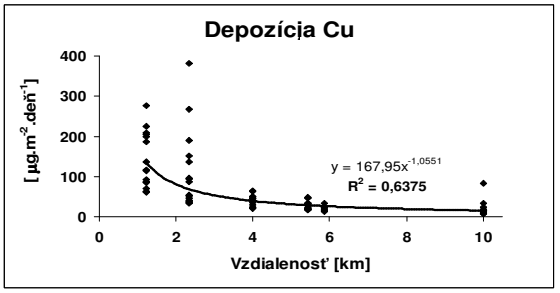
Pearsonovou korelačnou analýzou boli zistené dve nezávislé skupiny prvkov. Skupina Fe, Mn, Al a Cr so vzájomnými kladnými krížovými koeficientmi korelácie v rozmedzí 0,27 až 0,79 a prvky Zn, Cd, Pb a Cu s koeficientmi v rozsahu 0,52 až 0,79. Priemerné hodnoty depozície z Krompách boli porovnané s nameranými hodnotami z iných lokalít (Hančuľák et al., 2014). V tomto porovnaní bola zistená vysoko nadpriemerná depozícia Cd, Pb, Cu a Zn, hlavne v prípade odberných miest lokalizovaných v tesnej blízkosti kovohút (4KR, 6KO). Úroveň depozície Zn výrazne prevyšuje depozíciu Cu, čo ostro kontrastuje s porovnaním evidovaných emisií týchto 2 prvkov uvedených v tab. 1

Rok/látka	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
TZL	25,107	15,200	12,570	9,459	3,586	2,756	12,146	11,031
Cu	5,532	4,831	3,787	3,257	0,800	0,760	2,149	2,376
Zn	0,027	0,042	0,043	0,039	0,027	0,035	0,035	0,047
Cd	0,052	0,041	0,034	0,042	0,002	0,001	0,006	0,007
As	0,106	0,028	0,017	0,011	0,001	0,001	0,045	0,051

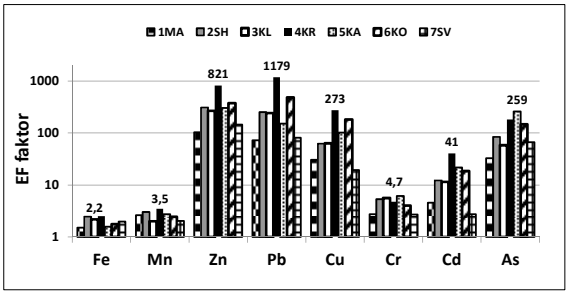
Tab. 1 Ročné emisie tuhých zneč. látok (TZL) a kovov evidovaných NEIS z Kovohút. a.s., Krompachy[t].

Stanovište	Vzdialenosť [km]	Fe	Al	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As
1MA	10,0	689	916	27,8	85,9	11,4	23,1	3,0	0,56	0,55
2SH	5,5	687	557	19,6	158,9	24,0	28,7	3,6	0,91	0,86
3KL	4,0	817	746	17,4	183,1	30,7	39,2	5,1	1,15	0,79
4KR	1,2	783	619	25,1	464,4	124,6	139,9	3,6	3,37	2,06
5KA	1,4	378	476	15,2	132,3	12,3	40,3	3,5	1,39	2,25
6KO	2,4	664	754	21,4	257,3	61,8	114,3	3,7	1,87	2,02
7SV	7,0	1295	1307	31,0	173,5	18,0	21,1	4,3	0,48	1,58

Tab. 2 Priemerná denná atmosférická depozícia sledovaných prvkov a vzdialenosť od zdroja emisií [$\mu g.m^{-2}.deň^{-1}$].



Obr. 1 Závislosť medzi atmosférickou depozíciou medi a vzdialenosťou od kovohút.



Obr. 2 Hodnoty faktorov nabohatenia AD pre jednotlivé prvky a stanovištia.

Pre určenie pôvodu sledovaných prvkov sa využíva tzv. faktor nabohatenia EF (Mijić et al., 2011). EF bol vypočítaný podľa vzťahu:

$$EF = (x/Al)_{vzorka} / (x/Al)_{zem.kôra}$$

Pravdepodobnosť antropogénneho pôvodu stúpa s rastom EF. Výsledky pre jednotlivé prvky a stanovištia sú prezentované graficky na obr. 2. Ako vysoko až stredne nabohatené boli na jednotlivých stanovištiach vypočítané hodnoty EF pre depozíciu Pb (73 -1171), Zn (102 – 821), Cu (19 – 773), As (33 – 259) a čiastočne pre Cd (3 – 41).

ZÁVER

Okrem očakávaných vysokých hodnôt depozície Cu, boli v oblasti zistené aj nadpriemerne vysoké depozície Pb, Zn a Cd vo vzdialenosti do 3 km od hlavného zdroja. Podrobná analýza depozície preukázala pôvod týchto prvkov v emisiách kovohút. Namerané absolútne hodnoty depozície zinku indikujú výrazné podhodnotenie jeho evidovaných emisií.

Poďakovanie: *Práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR (VEGA) pri riešení projektu č. 2/0194/15*

POUŽITÁ 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, 147-162.

Hančuľák, J., Kurbel, T., Fedorová, E., Briančin, J., Šestinová, O., Findoráková, L., Špaldon, T., 2016: Atmospheric Deposition of Solid Particles in the Area of Košice. Solid State Phenomena, 244, 188-196.

Hančuľák, J., Kurbel, T., Kupka, D., Špaldon, T., Šestinová, O., Findoráková, L., Fedorová, E., 2014: Influence of the Copper Smeltery in Krompachy (Slovakia) on Atmospheric Deposition. Inżynieria Mineralna, 15, 45-50.

Mijić, Z., Stojić, A., Perisić, M., Rajsić, S., Tasić, M., Radenković, M., Joksić, J., 2010: Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. Atmospheric Environment, 44, 3, 3630-3637.

www.air.sk, 2017. [online], [cit.2017-11-09].

STAV RIEŠENIA ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ V BRATISLAVE

Jaromír Helma

Slovenská agentúra životného prostredia, Tajovského 28, Banská Bystrica, jaromir.helma@sazp.sk

ÚVOD

Najväčšia hustota environmentálnych záťaží (EZ) v rámci SR je v Bratislave. Súvisí to najmä s dlhodobou intenzívnou priemyselnou činnosťou už od čias pred 2. svetovou vojnou. S prechodným útlmom niektorých druhov priemyselnej činnosti a zároveň s rozširujúcim sa mestom Bratislava, najmä v posledných rokoch, je tendencia budovať obytné zóny a miesta služieb (polyfunkčné objekty, obchodné strediská, ...) v priestoroch, kde prebiehala v minulosti intenzívna priemyselná činnosť. Tieto priestory, kedysi situované na periférii mesta, sa odrazu ocitli v jeho centre, a preto je o ne intenzívny záujem z hľadiska iného využitia, zatiaľ čo nová priemyselná činnosť je v súčasnosti vytláčaná na perifériu súčasného mesta.

V rámci novej výstavby sa geologickým prieskumom zistilo a zisťuje, že predchádzajúce využitie spôsobilo znečistenie podzemnej vody a horninového prostredia, ktoré je nevyhnutné sanovať tak, aby nepredstavovalo zdravotné ani environmentálne riziko pri súčasnom resp. budúcom využití územia. Špecifickým problémom je, že jednotlivé EZ – presnejšie povedané – znečistenie šíriace sa z rôznych zdrojov znečistenia vzhľadom na ich malé vzájomné vzdialenosti sa mieša, pričom v súčasnosti je niekedy veľmi ťažko odlíšiť, ktorá lokalita „patrí“ ku ktorej EZ. Jednotlivé EZ v Bratislave sú v rôznom štádiu riešenia z hľadiska ich odstraňovania, pričom tieto procesy sú niekedy mimoriadne náročné z technického aj ekonomického hľadiska. Kvôli komplikovanej situácii v súvislosti so stretmi záujmov (intenzívna výstavba viacerými rôznymi investormi v rôznom štádiu na mnohých parcelách, enormné množstvo rôznych majiteľov pozemkov) je v súčasnosti nereálne resp. takmer nereálne riešiť dané územie komplexne. Jednotlivé plochy znečistenia EZ sa investormi kúskujú a parciálne riešia – sanujú. Cieľom tohto príspevku je poskytnúť aspoň orientačný prehľad o EZ v Bratislave a o stave ich riešenia.

POČET ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ V BRATISLAVE

Napriek tomu, že je pomerne ťažké „škatuľkovať“ niektoré časti územia Bratislavy na jednotlivé EZ, určitá schematizácia kvôli oficiálnej evidencii v Informačnom systéme environmentálnych záťaží (ďalej ISEZ) a procesom, súvisiacim s ich postupným odstraňovaním, je nevyhnutná. Ďalšou oficiálnou evidenciou je zoznam schválených záverečných správ s analýzou rizika znečisteného územia, ktoré prešli procesom posudzovania a schvaľovania v Komisii pre posudzovanie a schvaľovanie záverečných správ s analýzou rizika znečisteného územia, ktorá je zriadená ako poradný orgán MŽP SR (ďalej komisia) pri sekcii geológie a prírodných zdrojov. V prípade niektorých EZ v Bratislave prešlo posudzovaním v komisii viacero záverečných správ.

Okres (jeho časť – počet EZ)**/časť registra**	**A**	**AC**	**B**	**BC**	**C**	**∑**
BA I *(Staré Mesto – 4)*	1	0	1	2	0	**4**
BA II *(Pod. Biskup. – 5, Ružinov – 25, Vrakuňa – 3)*	10	3	7	2	11	**33**
BA III *(N. Mesto – 10, Rača – 6 , Vajnory – 1)*	5	0	7	1	4	**17**
BA IV *(Dev. N. Ves – 7, Dúbravka – 2, Lamač – 3)*	4	2	0	1	5	**12**
BA V *(Jarovce – 2, Petrž. – 11, Rusovce – 3)*	8	1	1	2	4	**16**
Bratislava spolu	**28**	**6**	**16**	**8**	**24**	**82**

Tab. 1 Počet lokalít v jednotlivých častiach registra ISEZ zaevidovaných v Bratislave

V súčasnosti je v ISEZ zaevidovaných 82 lokalít v Bratislave (tab. 1). V súvislosti s intenzívnou výstavbou je špecifická situácia (spomínaná v úvode) najmä v oblasti Starého Mesta a prípadne Ružinova (tab. 2), kde za hlavný zdroj znečistenia (najmä v oblasti Starého Mesta) sa považuje bývalá rafinéria Apollo. Okrem rafinérie Apollo sa na znečistení zrejme podieľala aj bývala Chemika, Gumon, Kablo. Plošne rozsiahle znečistenie je resp. sa predpokladá (je to trochu menej preskúmaná oblasť ako Staré Mesto) aj v Novom Meste, kde hlavným zdrojom znečistenia je bývalý závod CHZJD nazývaný neskôr aj ISTROCHEM.

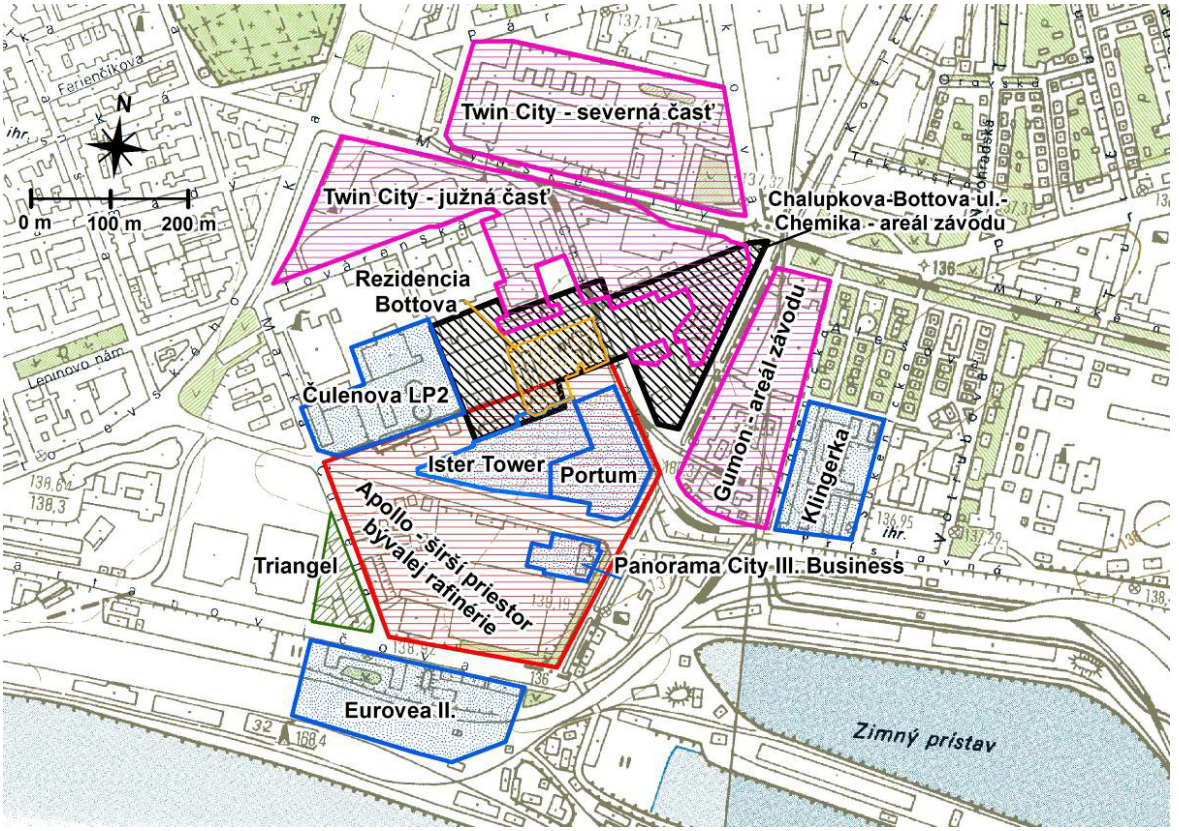
Názov environmentálnej záťaže	**Identifikátor**	**Register**
B1 (002)/Bratislava-Staré Mesto – Apollo – širší priestor bývalej rafinérie	SK/EZ/B1/115	BC
B1 (003)/Bratislava-Staré Mesto – Chalupkova–Bottova ul.– Chemika – areál závodu	SK/EZ/B1/116	B

B1 (1986)/Bratislava-Staré Mesto – Twin City – južná časť	SK/EZ/B1/1986	BC
B2 (006)/Bratislava-Ružinov – Gumon – areál závodu	SK/EZ/B2/122	B
B2 (1904)/Bratislava-Ružinov – Prístav	SK/EZ/B2/1904	B
B2 (2057)/Bratislava-Ružinov – Twin City – severná časť	SK/EZ/B2/2057	B

Tab. 2 Zoznam vybraných lokalít v ISEZ zaevidovaných v častiach Starého Mesta a Ružinova

V oblasti Starého Mesta a Ružinova sa realizovalo niekoľko geologických prieskumov životného prostredia, ale aj sanačné práce. Relatívne rozsiahlymi a komplexnými prácami z tejto oblasti boli práce súvisiace s výstavbou mostu Apollo (Maloveský a kol., 2002, Auxt a kol., 2002). Prieskumom bolo zistené rozsiahle znečistenie ropnými látkami vcelku výstižne reprezentované skupinovým ukazovateľom NEL-IR. Zistená bola tiež voľná fáza ropných látok na hladine podzemnej vody. Samozrejme overené bolo tiež znečistenie konkrétnymi látkami, ako sú PAU, BTEX, ClU. Znečistenie bolo resp. je rozšírené v okolí ulíc Košická, Landererova, Chalupkova, Bottova, Čulenova. Z výsledkov analýzy rizika vyplynulo, že existuje environmentálne riziko pre receptory v biologickej kontaktnej zóne, ako aj riziko šírenia sa znečistenia podzemnou vodou. Tiež sa zistilo, že existuje aj zdravotné riziko. V posledných rokoch v tejto oblasti prebiehala a prebieha intenzívna výstavba. Zavedením legislatívy v súvislosti s riešením problematiky EZ vznikla povinnosť predkladať záverečné správy s analýzou rizika na posúdenie a schválenie do komisie.

Od r. 2012 boli v komisii viaceré záverečné správy s analýzou rizika z tejto oblasti (tab. 3, obr. 1). Na základe niektorých výsledkov záverečných správ boli vyčlenené samostatné lokality s EZ (Bratislava-Ružinov – Twin City – severná časť), niektoré nahradili novým názvom pôvodnú lokalitu (Bratislava-Staré Mesto – Prysmian Kablo – areál závodu bola nahradená lokalitou Bratislava-Staré Mesto – Twin City – južná časť). Niektoré výsledky prieskumov vo forme záverečných správ boli priradené k prvotne zaradeným lokalitám (Bratislava-Staré Mesto – Apollo – širší priestor bývalej rafinérie, Bratislava-Ružinov – Gumon – areál závodu, Bratislava-Staré Mesto – Chalupkova – Bottova ul. – Chemika – areál závodu). V prípade niektorých zasahuje znečistenie z Apolla do ich priestoru iba čiastočne (Bratislava-Ružinov – Prístav), nakoľko majú aj „vlastné znečistenie“ (zo zdrojov v samotnom prístave, súvisiacim s činnosťou prístavu).



Obr.1 Lokality zo záverečných správ s analýzou rizika posudzovaných v Komisii vo vzťahu k vybraným lokalitám v IS EZ zaevidovaných v častiach Starého Mesta a Ružinova

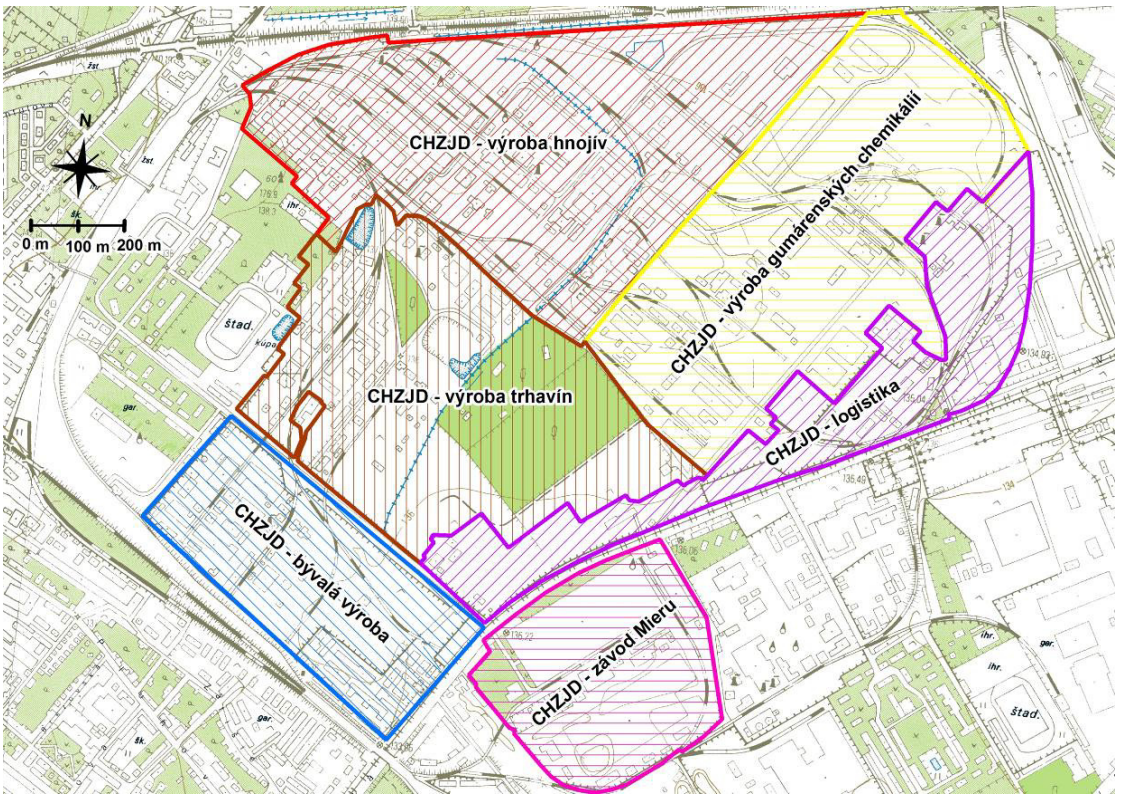
Geolog. práce	Názov záverečnej správy s analýzou rizika	Rok ZS	Názov environmentálnej záťaže
Prieskum	Polyfunkčná stavba Twin City – južná časť, Karadžičova, Továrenská, Chalupkova, Košická ul., Bratislava	2012	B1 (1986)/Bratislava-Staré Mesto – Twin City – južná časť
Sanácia	Polyfunkčná stavba TWIN CITY juh, objekty A2.101, A3.101, sanácia EZ B1 (1986)/Bratislava-Staré Mesto – TWIN CITY – južná časť (SK/EZ/B1/1986)	2015	B1 (1986)/Bratislava-Staré Mesto – Twin City – južná časť
Sanácia	Polyfunkčná stavba TWIN CITY juh, objekt A4, sanácia EZ B1 (1986)/ Bratislava-Staré Mesto TWIN CITY – južná časť (SK/EZ/B1/1986)	2015	B1 (1986)/Bratislava-Staré Mesto – Twin City – južná časť
Prieskum	Bratislava TWIN CITY sever, geologický prieskum životného prostredia	2015	B2 (2057)/Bratislava-Ružinov – Twin City – severná časť
Prieskum	Administratívna budova Panorama City III. Business, geologický prieskum životného prostredia	2016	B1 (002)/Bratislava-Staré Mesto – Apollo – širší priestor bývalej rafinérie
Prieskum	Geologický prieskum oblasti Čulenova – LP2 Bratislava	2016	B1 (002)/Bratislava-Staré Mesto – Apollo – širší priestor bývalej rafinérie
Prieskum	Podrobný geologický prieskum životného prostredia a analýza rizika polyfunkčného komplexu Klingerka	2016	Bratislava-Ružinov – Gumon – areál závodu, B1 (002)/Bratislava-Staré Mesto – Apollo – širší priestor bývalej rafinérie
Prieskum	Polyfunkčný komplex EUROVEA II. Bratislava, záverečná správa z prieskumu znečistenia životného prostredia s analýzou rizika znečisteného územia	2017	B1 (002)/Bratislava-Staré Mesto – Apollo – širší priestor bývalej rafinérie
Prieskum	Rezidencia Bottova, geologický prieskum životného prostredia a analýza rizika	2017	B1 (002)/Bratislava-Staré Mesto – Apollo – širší priestor bývalej rafinérie, B1 (003)/Bratislava-Staré Mesto – Chalupkova – Bottova ul.– Chemika – areál závodu
Prieskum	ISTER TOWER – gpžp	2017	B1 (002)/Bratislava-Staré Mesto – Apollo – širší priestor bývalej rafinérie
Prieskum	Bratislava – Landererova ulica – polyfunkčný komplex PORTUM	2017	B1 (002)/Bratislava-Staré Mesto – Apollo – širší priestor bývalej rafinérie
Sanácia	Polyfunkčná stavba TWIN CITY – juh, objekt A1, sanácia environmentálnej záťaže B1 (1986)/Bratislava-Staré Mesto – Twin City – južná časť	2017	B1 (1986)/Bratislava-Staré Mesto – Twin City – južná časť

Tab. 3 Zoznam záverečných správ s analýzou rizika posudzovaných v Komisii vo vzťahu k lokalitám v ISEZ zaevidovaných v častiach Starého Mesta a Ružinova

Pomerne rozsiahlym územím „zaťaženým“ znečistením je aj časť Nového Mesta, kde hlavným zdrojom znečistenia je bývalý závod CHZJD, nazývaný neskôr aj ISTROCHEM. V priestore bývalého CHZJD sa realizovali viaceré prieskumné práce. K tým relatívne novším patria práce Poláka a kol. (2009ab), Chovanca (2011) a Chovanca s Holubcom (2011). Znečisťujúcimi látkami sú pesticídy (DDT, propazín), nutrienty (amoniak...), ťažké kovy (arzén), NEL, BTEX, chlórbenzén, ... Pôvodná lokalita zaradená v ISEZ ako Bratislava-Nové Mesto – CHZJD – širší priestor bývalého závodu sa logicky rozdelila na základe znečistenia a druhu činností, ktoré EZ spôsobili, na CHZJD – výroba hnojív, CHZJD – výroba gumárenských chemikálií, CHZJD – výroba trhavín, CHZJD – závod Mieru, CHZJD – bývalá výroba, CHZJD – logistika. Toto rozdelenie má význam aj z hľadiska postupného riešenia logicky vyčlenených celkov.

Názov environmentálnej záťaže	Identifikátor	Register
B3 (2060)/Bratislava-Nové Mesto – CHZJD – výroba hnojív	SK/EZ/B3/2060	B
B3 (2061)/Bratislava-Nové Mesto – CHZJD – výroba gumárenských chemikálií	SK/EZ/B3/2061	B
B3 (2062)/Bratislava-Nové Mesto – CHZJD – výroba trhavín	SK/EZ/B3/2062	B
B3 (2063)/Bratislava-Nové Mesto – CHZJD – závod Mieru	SK/EZ/B3/2063	B
B3 (2064)/Bratislava-Nové Mesto – CHZJD – bývalá výroba	SK/EZ/B3/2064	B
B3 (2065)/Bratislava-Nové Mesto – CHZJD – logistika	SK/EZ/B3/2065	B

Tab. 4 Zoznam lokalít bývalého CHZJD v registri ISEZ zaevidovaných v časti Nového Mesta



Obr.2 Lokality bývalého CHZJD v registri ISEZ zaevidované v časti Nového Mesta

STAV RIEŠENIA ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ V BRATISLAVE

Stav riešenia EZ v Bratislave je rôzny. Ako vyplýva z tabuliek 2 a 3, lokality v blízkosti centra (v súčasnosti to už asi môžeme považovať aj za širšie centrum Bratislavy) „idú“ svojím režimom v súlade s výstavbou. Realizovali sa tam viaceré podrobné alebo doplnkové geologické prieskumy životného prostredia, miestami aj sanácie, ktoré boli financované zo súkromných zdrojov. Vždy však ide iba o relatívne malé znečistené územia pod novými stavebnými objektmi, ktoré sa postupne preskúmavajú a sanujú. Sanácia sa spravidla realizuje tak, že sa odťaží kontaminovaná zemina do hĺbky zakladania stavby, spravidla cca po úroveň hladiny podzemnej vody, pričom sa vybuduje podzemná tesniaca stena a zároveň sa odstráni voľná fáza ropných látok z hladiny podzemnej vody. Realizujú sa tiež ďalšie opatrenia na elimináciu rizík, ako je napríklad špeciálna izolácia stavebných konštrukcií, aby sa zabránilo prenikaniu kontaminovaného pôdneho vzduchu do priestoru budov. Komplikáciou v tejto oblasti sú zmeny prúdenia podzemnej vody ovplyvnené jednak zmenou úrovne hladiny Dunaja, ale aj jednotlivými stavbami. Ideálne by bolo celú oblasť riešiť naraz a komplexne, čo však v súčasnosti už nie je reálne.

Z tab. 3 vyplýva, že ide o relatívne nové prieskumné práce (väčšinou z rokov 2015 – 2017) sanácia viacerých ešte nie je ukončená resp. ani sa nezačala. Lokalita Bratislava-Staré Mesto – Twin City – južná časť bola najskôr preskúmaná doplnkovým geologickým prieskumom životného prostredia (Mészárosová, Masiar, 2012) a teraz sa postupne po častiach sanuje (Matiová. a kol., 2015ab, Matiová, 2017). Stále je však sanovaná iba menšia časť tejto priestorovo vymedzenej lokality. Lokalita Bratislava-Staré Mesto – Apollo – širší priestor bývalej rafinérie svojím znečistením de facto zasahuje do celej tejto oblasti v súčasnosti typickej intenzívnou výstavbou. Administratívna budova Panorama City III. Business sa už v súčasnosti stavia, a teda zrejme sa už realizovala resp. sa realizuje aj sanácia pod týmto objektom. V priestore rezidencie Bottova (Masiar a kol., 2017) taktiež prebieha výstavba, teda zrejme aj sanácia. V priestore Čulenovej (Žitňan a kol., 2016) sa realizoval prieskum a v súčasnosti sa tam tiež už realizuje výstavba. V priestore Klingerka (Mészárosová, 2016) sa ešte po prieskume výstavba nezačala (Klingerka je v IS EZ priradená na základe priestorových vzťahov prioritne k lokalite Bratislava-Ružinov – Gumon – areál závodu, ale pravdepodobne ide o miešanie sa znečistenia z Apolla a Gumonu). V priestore Eurovea II (Lichý a kol., 2017) je v súčasnosti

parkovisko, a teda výstavba sa zatiaľ nerealizuje. Plochami bez výstavby sú aj Portum (Auxt a kol., 2017) a ISTER TOWER (Antal a kol., 2017). Na všetkých troch sa už prieskum realizoval.

Riešeniu EZ nielen v Bratislave, ale aj v rámci celej SR výrazne pomohli finančné prostriedky z európskych fondov. Zoznam lokalít v Bratislave, kde boli financované náklady na geologické práce (prieskumy, sanácie, monitorovanie) v rámci Operačného programu Životné prostredie (OPŽP), sú v tabuľke 5. ŠGÚDŠ monitoroval v rámci OPŽP 6 lokalít (projekt: Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky, Kordík a kol., 2015). V súčasnosti lokality uvedené v tabuľke 5 sa budú monitorovať v rámci úloh Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra. Tie, kde bol realizovaný prieskum resp. sanácia, budú monitorované v rámci projektu z Operačného programu Kvalita životného prostredia (OP KŽP, kód výzvy OPKZP-PO1-SC142-2015-4: Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť), ostatné v rámci úlohy financovanej zo štátneho rozpočtu (Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky – udržateľnosť – lokality ŠGÚDŠ). Z tabuľky č. 5 vyplýva, že sa monitorovalo a bude monitorovať aj 6 lokalít bývalého CHZJD resp. ISTROCHEMU uvedených v tabuľke 4. Rovnako sa monitorovali a budú monitorovať aj lokality v širšom centre Bratislavy: Bratislava-Staré Mesto – Chalupkova – Bottova ul.– Chemika – areál závodu, Bratislava-Ružinov – Gumon – areál závodu.

Názov environmentálnej záťaže	Identifikátor	Zdroj – geol. práce
B4 (001)/Bratislava-Devínska Nová Ves – kameňolom Srdce	SK/EZ/B4/147	OPŽP – sanácia
B4 (006)/Bratislava-Devínska Nová Ves – skládka odpadov pri Volkswagene	SK/EZ/B4/152	MŽP SR – štátny rozpočet – prieskum
B2 (020)/Bratislava-Vrakuňa – Vrakunská cesta – skládka CHZJD	SK/EZ/B2/136	OPŽP – prieskum
B2 (004)/Bratislava-Ružinov – Čierny les	SK/EZ/B2/120	OPŽP – prieskum
B2 (017)/Bratislava-Ružinov – Ústredná nákladná stanica	SK/EZ/B2/133	OPŽP – prieskum
B2 (1904)/Bratislava-Ružinov – Prístav	SK/EZ/B2/1904	OPŽP – prieskum
B4 (001)/Bratislava-Devínska Nová Ves – kameňolom Srdce	SK/EZ/B4/147	OPŽP – sanácia
B2 (008)/Bratislava-Ružinov – Na paši č. 4 – chemická čistiareň	SK/EZ/B2/124	OPŽP – prieskum
B3 (004)/Bratislava-Nové Mesto – Tepláreň II – Turbínová – Magnetová ul.	SK/EZ/B3/140	OPŽP – prieskum
B3 (002)/Bratislava-Nové Mesto – CHZJD – širší priestor bývalého závodu *(v súčasnosti zahŕňa 6 lokalít z tab.. 4)*	SK/EZ/B3/138	OPŽP – monitoring
B5 (007)/Bratislava-Petržalka – Matador – areál bývalého závodu	SK/EZ/B5/161	OPŽP – monitoring
B2 (006)/Bratislava-Ružinov – Gumon – areál závodu	SK/EZ/B2/122	OPŽP – monitoring
B2 (007)/Bratislava-Ružinov – Malý Dunaj – vtokový objekt	SK/EZ/B2/123	OPŽP – monitoring
B2 (015)/Bratislava-Ružinov – SPP Votrubova ul.	SK/EZ/B2/131	OPŽP – monitoring
B1 (003)/Bratislava-Staré Mesto – Chalupkova–Bottova ul.– Chemika – areál závodu	SK/EZ/B1/116	OPŽP – monitoring

Tab. 5 Zoznam lokalít v Bratislave, kde boli financované náklady na geologické práce (prieskumy, sanácie, monitorovanie) v rámci OPŽP resp. štátneho rozpočtu

MŽP SR zároveň pripravuje sanáciu lokality Bratislava-Vrakuňa – Vrakunská cesta – skládka CHZJD, ktorá bude financovaná z prostriedkov v rámci OP KŽP.

Okrem štátneho rozpočtu a prostriedkov z európskych fondov sú mnohé lokality s EZ alebo ich časti riešené zo súkromných zdrojov. Niektoré sú spomínané viackrát v texte a sú v tabuľke 2 (riešenie v súvislosti s investičnou výstavbou). Sú však aj ďalšie lokality v rámci Bratislavy riešené zo súkromných zdrojov v súvislosti resp. v nadväznosti na procesy zákona č. 409/2011 o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej záťaže a o zmene a doplnení niektorých zákonov. Ide napríklad o lokalitu Bratislava-Rača – terminál Slovnaft, ktorú SLOVNAFT, a. s. sanoval z vlastných zdrojov. Podobne postupuje aj v prípade čerpacích staníc pohonných hmôt. Sanovaná bola lokalita Bratislava-Ružinov – ČS PHM Zlaté piesky, prieskum sa realizoval napríklad na lokalite Bratislava-Rača – ČS PHM Krasňany.

Z vyššie uvedeného vyplýva, že riešenie EZ v Bratislave úspešne pokračuje, ale vyžaduje si to značné množstvo časovo, technicky, a tým aj finančne náročných prác. Takéto práce nie je možné financovať iba z jedného zdroja, a okrem verejných prostriedkov je nevyhnutné aj zapojenie súkromných zdrojov. Na niektorých lokalitách sa čoraz viac dostáva do popredia koordinácia aktivít, ktorá je nevyhnutná z hľadiska efektívneho a úspešného odstraňovania EZ.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Antal, J., Antal, M., Kovács, T., Scherer, S., Tatarková, V., Tóth, R., 2017: ISTER TOWER – gpžp, podrobný geologický prieskum životného prostredia, záverečná správa s analýzou rizika znečisteného územia, HYDRANT s. r. o. Bratislava.

Antal, J., 2007: MFZ Vajnorska Strasse – ekologický audit. Záverečná správa z prieskumu geologických činiteľov ovplyvňujúcich životné prostredie. GPŽP. Hydrocomp Bratislava.

Auxt, A., Ingár, K., 2017: Bratislava – Landererova ulica – polyfunkčný komplex PORTUM, doplnkový geologický prieskum životného prostredia, HES – COMGEO, spol. s r.o., Banská Bystrica.

Auxt, A., Šuchová, M., Murín, M., Drastichová, I., Murínová, M., 2002: Ekologické riešenie priestoru Košická – Landererova v Bratislave. Sanácia ekologickej záťaže v širšom priestor priemyselnej zóny bývalej rafinérie Apollo v Bratislave. Čiastková úloha: Riziková analýza (hodnotenie rizika). PIO KERAMOPROJEKT Trenčín, a. s. a HES-Comgeo spol. s r. o., Banská Bystrica.

Holubec, M., Chovanec, J., 2011: Sanácia areálu Istrochem – 1. Etapa – časť analýza rizík. DEKONTA Slovensko, spol. s r. o., Ekorozvoj.

Chovanec, J. a kol., 2011: Sanácia areálu Istrochem – 1. Etapa – časť prieskum znečistenia. DEKONTA Slovensko, spol. s r. o.

Kordík, J., Slaninka, I. a kol., 2015: Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. Záverečná správa. ŠGÚDŠ Bratislava.

Lichý, A., Schwarz, J., Piegsová Z., 2017: Polyfunkčný komplex EUROVEA II. Bratislava, záverečná správa z prieskumu znečistenia životného prostredia s analýzou rizika znečisteného územia, ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica.

Maloveský, M., Tupý, P. et al., 2002: Prieskum starej environmentálnej záťaže v území trasy a okolia stavby most Košická, geologický prieskum životného prostredia, etapa podrobného prieskumu. Záverečná správa – skrátená verzia. ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica.

Masiar, R., Mészárosová, Z., Lichý, A., 2016: Administratívna budova Panorama City III. Business, záverečná správa s analýzou rizika., podrobný geologický prieskum životného prostredia, ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica.

Masiar R., Piegsová Z., 2017: Rezidencia Bottova, geologický prieskum životného prostredia a analýza rizika, ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica.

Mészárosová, Z., Masiar, R., 2012: Polyfunkčná stavba Twin City – južná časť, Karadžičova, Továrenská, Chalupkova, Košická ul., Bratislava, doplnkový geologický prieskum životného prostredia a analýza rizika, ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica.

Mészárosová, Z., Schwarz, J., Hovorič, R., 2016: Podrobný geologický prieskum životného prostredia a analýza rizika polyfunkčného komplexu Klingerka, záverečná správa s analýzou rizika znečisteného územia, ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica.

Matiová, Z., Janečková, G., Ftáčnik, M., Fusko, A., 2015a: Polyfunkčná stavba TWIN CITY juh, objekty A2.101, A3.101, sanácia EZ B1 (1986)/Bratislava-Staré Mesto – TWIN CITY – južná časť (SK/EZ/B1/1986), sanácia environmentálnej záťaže, HGM Žilina, s.r.o., Žilina.

Matiová, Z., Janečková, G., Fusko, A., 2015b: Polyfunkčná stavba TWIN CITY juh, objekt A4, sanácia EZ B1 (1986)/ Bratislava-Staré Mesto – TWIN CITY – južná časť (SK/EZ/B1/1986), sanácia environmentálnej záťaže, HGM Žilina, s.r.o., Žilina.

Matiová, Z., Janečková, G., Friedmanova, J., Ftáčnik, M., Fusko, A., 2017: Polyfunkčná stavba TWIN CITY – juh, objekt A1, sanácia environmentálnej záťaže B1 (1986)/Bratislava-Staré Mesto – Twin City – južná časť, HGM Žilina, s. r. o., Žilina.

NR SR, 2011: Zákon o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej záťaže a o zmene a doplnení niektorých zákonov.

Polák, M. a kol., 2009a: Istrochem Bratislava – prieskum znečistenia environmentálnych záťaží – základný závod. DEKONTA, a. s., Praha.

Polák, M., Kozubek, p., 2009b: Riziková analýza – základný závod, ZS, voľná príloha k ZS: Polák, M. a kol., 2009: Istrochem Bratislava – prieskum znečistenia environmentálnych záťaží – základný závod. DEKONTA, a. s., Praha.

Schwarz, J., Hovorič, R., 2017: Triangel – polyfunkčný objekt, záverečná správa s analýzou rizika znečisteného územia, podrobný geologický prieskum životného prostredia, ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica.

Vlasko, I., Vlasko ml., I., Výboch, M., Zatlakovič, M., 2015: Bratislava TWIN CITY sever, podrobný geologický prieskum životného prostredia, V&V GEO, s. r. o., Bratislava.

www.enviroportal.sk – Informačný systém environmentálnych záťaží.

Žitňan, M., Zervanová, J., Jurkovič, Ľ., Šottnik, P., 2016: Geologický prieskum oblasti Čulenova – LP2 Bratislava, podrobný geologický prieskum životného prostredia, Aqua-Geo, s. r. o., Bratislava.

IN VITRO ROZPUSTNOSŤ ARZÉNU Z URBÁNNYCH PÔD V ŽALÚDKU ČLOVEKA A VPLYV VLASTNOSTÍ PÔD

Edgar Hiller[1], Lenka Filová[2], Ľubomír Jurkovič[1]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, Bratislava
[2]Univerzita Komenského v Bratislave, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Katedra aplikovanej matematiky a štatistiky, Mlynská dolina, Bratislava

ÚVOD

Arzén je neesenciálny, toxický chemický prvok, ktorý má preukázateľne karcinogénne a nekarcinogénne účinky pre človeka (Abdul et al., 2015). Tento polokov sa prirodzene vyskytuje vo všetkých typoch hornín s priemernou koncentráciou v zemskej kôre 1,7 mg/kg. Z tohto dôvodu sú koncentrácie As v pôdach regulované najmä jeho výskytom v podložných horninách a pedogenézou. Na druhej strane, pôdy sa obohacujú o As vďaka používaniu As a jeho zlúčenín v rôznych produktoch, ako sú pesticídy, moridlá, rastové regulátory, zliatiny, elektronické zariadenia a farbivá, ako aj v dôsledku antropogénnych emisií zo spaľovania uhlia a odpadov. Napriek tomu, že človek je exponovaný voči As najmä cez pitnú vodu, potravu a vzduch, je čoraz viac dôkazov, že pôda môže taktiež prispievať k celkovej expozícii človeka s As. Expozícia s As cez pôdu je zvlášť dôležitá pre malé deti, ktoré často prichádzajú do kontaktu s pôdou počas pobytu na ihriskách. Viaceré práce naznačujú existenciu vzťahu medzi obsahom As v pôdach a negatívnymi účinkami na zdravie detí (McDermott et al., 2011), čo znamená, že expozícia detskej populácie s As v pôde nie je zanedbateľná. Tieto zistenia sú o to zaujímavejšie, keď sa zoberie do úvahy skutočnosť, že nie celý obsah As v pôde je rozpustný v žalúdku človeka po príjme pôdy, t.j. iba určitý podiel prijatého kontaminantu pôdou je bioprístupný.

V súčasnosti je celý rad laboratórnych postupov na určenie bioprístupnosti kovov a polokovov v pôdach. Veľkú popularitu získal jednokrokový test, tzv. Simple Bioaccessibility Extraction Test (SBET), ktorý simuluje rozpúšťanie chemických prvkov z pôdy do žalúdočných štiav. Vhodnosť použitia SBET je overená pomocou *in vivo* štúdií bioprístupnosti As na zvieratách. Bioprístupnosť pôdneho As závisí od vlastností pôd (Yang et al., 2002; Palumbo-Roe et al., 2015). Cieľom tohto príspevku je: (1) stanoviť celkové obsahy As v pôdach detských ihrísk vo frakcii <150 μm, (2) zhodnotiť bioprístupnosť As v pôdach pomocou testu SBET a (3) nájsť vzťah medzi bioprístupnosťou As a vybranými pôdnymi vlastnosťami použitím korelačnej a viacnásobnej lineárnej regresnej analýzy.

METODIKA

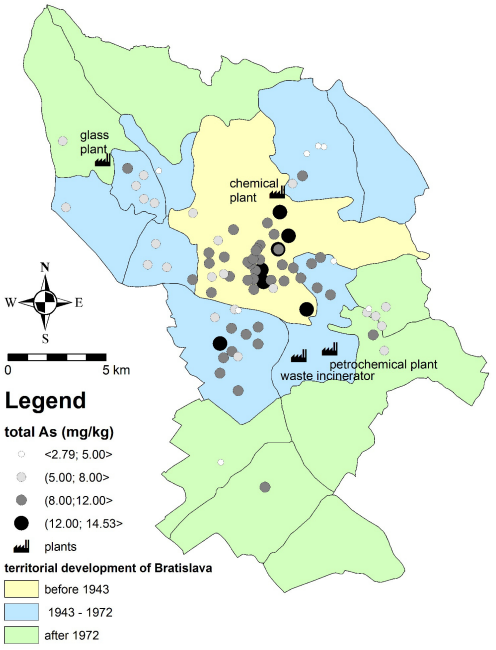
Podrobnosti o odberoch pôd ihrísk, spracovaní pôdnych vzoriek, meraných parametroch a o experimentálnych prácach je možné nájsť vo viacerých našich článkoch (Hiller et al. 2016, 2017a, 2017b). Pôdne vzorky sa odoberali do hĺbky 10 cm od povrchu z 59 verejných materských škôl a 19 parkov, resp. zelených zón v rámci Bratislavy. Po spracovaní sa získala jemnozem (<2000 μm) a frakcia pod 150 μm, ktorá sa zachytáva na rukách detí. Spolu sa získalo 80 reprezentatívnych pôdnych vzoriek.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pôdne vlastnosti a celkové koncentrácie As

Základné štatistické veličiny pôdnych vlastností a celkové koncentrácie As vo frakcii pôd <150 μm ukazuje tab. 1. Prevládajúcou pôdnou frakciou je piesčitá (v priemere 61,6%) a väčšina pôd patrí do kategórie piesčito-hlinitá alebo hlinito-piesčitá. Iba jedna vzorka je slabo kyslá (pH <6,5), pričom do neutrálnych pôd patrí 26,3% vzoriek a 72,5% pôdnych vzoriek tvoria alkalické pôdy. Obsah organického uhlíka sa pohybuje od 0,99% do 3,63%, s priemerom 2,19%.

Celkové obsahy As vo frakcii <150 μm sú v intervale od 2,79 mg/kg do 14,5 mg/kg, s priemerom 8,47 mg/kg a mediánom 8,63 mg/kg. V porovnaní s celkovými obsahmi As vo frakcii <2000 μm tých istých pôdnych vzoriek (Hiller et al., 2016), približne ¾ pôdnych vzoriek majú 1,05 až 2-krát vyššie obsahy As vo frakcii <150 μm. Tento nárast v obsahu As vo frakcii pôd <150 μm je súčasne doprevádzaný nárastom obsahu celkového Fe, čo naznačuje, že minerály Fe môžu byť nositeľom As v pôdach. Sedem lokalít má koncentráciu As v pôde vyššiu ako je limitná hodnota 12 mg/kg platná pre As v pôde obytných oblastí. Podrobnejší náhľad na výsledky dokumentuje, že distribúcia obsahov celkového As v pôde odráža historický rozvoj Bratislavy (obr. 1).



Obr. 1 Priestorová distribúcia obsahov celkového As v pôdach ihrísk Bratislavy (pôdna frakcia <150 µm) vo vzťahu k veku začlenenia jednotlivých častí k Bratislave.

Výsledky ANOVA ukazujú štatistické rozdiely v obsahoch As vo vzťahu k veku (p = 9,85×10^{-4}), konkrétne centrum mesta a blízke zóny, ktoré predstavujú najdlhšiu históriu osídlenia mesta, majú najvyšší priemerný obsah As (9,46 mg/kg) a značne klesajú (priemer 6,22 mg/kg) smerom k vonkajším zónam mesta, ktoré sú mladšie vzhľadom k začleneniu do Bratislavy. Možný vplyv pôdnych vlastností na obsah As v pôdach ihrísk bol identifikovaný pomocou viacnásobnej lineárnej regresie (tab. 2). Obsah celk. As najlepšie vysvetľuje pH, TOC a obsah ílovitej frakcie.

Bioprístupné obsahy As a faktory ovplyvňujúce bioprístupnosť As

Bioprístupnosť As je vyjadrená v absolútnych číslach (ako obsah As_{SBET} v mg/kg) a relatívnych číslach (ako podiel BAF_{As} v % z jeho celkového obsahu) a výsledky sú uvedené v tab. 1. Hodnoty As_{SBET} sú v intervale od 0,4 mg/kg do 5,6 mg/kg. Tieto bioprístupné obsahy premietnuté do podielov zodpovedajú hodnotám BAF_{As} medzi 7,29% a 56,1%, s priemerom 17,5% a mediánom 15,7%, čo naznačuje, že rozpustnosť As v žalúdku človeka je pomerne nízka.

	Priemer	Medián	Smerodajná odchýlka	Minimum	Maximum
pH	7,69	7,82	0,42	5,81	8,42
TOC[a] (%)	2,19	2,18	0,70	1,00	3,63
Fe[b] (%)	1,64	1,45	0,51	0,86	2,64
Fe_{HH}[c] (mg/kg)	1371	1361	175	1031	1829
Fe_{DCB}[d] (mg/kg)	7514	7538	2166	3946	12717
Piesok (%)	61,6	63,0	11,9	32,9	84,8
Prach (%)	33,3	33,7	9,49	11,3	53,1
Íl (%)	4,80	3,16	4,82	0,04	20,0
As_T (mg/kg)	8,47	8,63	2,56	2,79	14,5
As_{SBET} (mg/kg)	1,52	1,20	0,97	0,40	5,60
BAF_{As} (%)	17,5	15,7	8,07	7,29	56,1
As_{HH}[c] (mg/kg)	2,76	2,66	0,91	1,14	5,31
As_{DCB}[d] (mg/kg)	5,01	5,04	1,41	1,94	8,44

Tab. 1 Pôdne vlastnosti, celkový obsah As (As_T), jeho bioprístupný obsah (As_{SBET}) a podiel (BAF_{As}) v 80 vzorkách pôd (pôdna frakcia <150 µm) z Bratislavy.

[a] Obsah organického uhlíka; [b] Celkový obsah Fe; [c] Obsah Fe a As viazaný v málo kryštalických oxidoch Fe; [d] Obsah Fe a As viazaný na málo kryštalické spolu s kryštalickými oxidmi Fe

Pôdna reakcia je dôležitým faktorom, ktorá reguluje sorpciu As v pôdach a teda aj jeho bioprístupnosť (Yang et al., 2002). Zmeny v pH značne modifikujú celkový elektrický náboj pôdy, kedy pri vyšších hodnotách pH prevládajú záporne nabité pozície, zatiaľ čo pri nižšom pH dominujú kladne nabité pozície. Z toho dôvodu, vysoké pôdne pH potláča sorpciu oxy-aniónov As v pôde a pôdnych komponentoch a zvyšuje bioprístupnosť As. V našom prípade pozorujeme všeobecný trend nárastu As_{SBET} a BAF_{As} s rastúcim pH pôd, avšak, význam pH pre bioprístupnosť As v pôdach ihrísk bude pravdepodobne zanedbateľný, pretože väčšina pôd má úzky interval hodnôt pH (~7,20–8,40). Obsah ílovitej frakcie je ďalšia vlastnosť, ktorá môže mať vplyv na bioprístupnosť As, pričom s rastúcim obsahom ílovitej frakcie klesá bioprístupnosť As (Girouard a Zagury, 2009). V súlade s predchádzajúcimi prácami, obsah ílovitej frakcie pôd ihrísk nepriamo úmerne koreluje s hodnotami As_{SBET} a BAF_{As}. Viaceré práce popisujú nárast bioprístupnosti As s rastúcim obsahom organického uhlíka v pôdach (Girouard a Zagury, 2009), ale sú práce, ktoré nenašli žiadny vzťah. Naše výsledky naznačujú, že rozdielna bioprístupnosť As sa nedá vysvetliť rozdielmi

v obsahu organického uhlíka v pôdach. Biopríst upný obsah As koreluje kladne s obsahom celkového As (Spearman r = 0,73; p <0,001), čo je v súlade so zisteniami iných autorov (De Miguel et al., 2012). Obsah celkového As v pôdach najlepšie vysvetľuje As_{SBET} aj viacnásobná lineárna regresná rovnica (tab. 2). Veľmi významné vzťahy sú aj medzi As_{SBET} a As_{HH}, resp. As_{DCB}. Keď sú premenné As_{HH} a As_{DCB} včlenené do regresného modelu, As_{HH} vystupuje ako premenná vysvetľujúca As_{SBET} (tab. 2). Tieto vzťahy naznačujú, že As viazaný na amorfné a kryštalické oxy-hydroxidy Fe spolu so špecificky a nešpecificky viazaným As predstavujú zdroj biopríst upného As. Oxy-hydroxidy Fe sú účinným akumulátorom pôdneho As a teda vedú k zníženiu jeho biopríst upnosti s nárastom obsahu oxy-hydroxidov Fe v pôdach (Yang et al. 2002). Naše výsledky podporujú tento záver, pričom záporné znamienko regresného koeficientu pre Fe_{DCB} a Fe_{HH} v lineárnej rovnici pre As_{SBET} a BAF_{As} (tab. 2) je dôkazom, že rozpustnosť As v žalúdku človeka je nižšia v pôdach s vyšším obsahom Fe_{DCB}.

$As_T = -23{,}37(6{,}27)^{***} + 3{,}450(0{,}745)^{***}pH + 1{,}370(0{,}440)^{**}TOC - 0{,}138(0{,}056)^{*}$ílovitá frakcia $+ 2{,}271\times10^{-4}(1{,}213\times10^{-4})Fe_{DCB}$ n = 80, adj. R^2 = 0,2885, Fstatistic = 7,408, $p = 1{,}116\times10^{-5}$
$As_{SBET} = 0{,}919(0{,}445)^{*} + 0{,}211(0{,}022)^{***}As_T + 1{,}317\times10^{-4}(1{,}555\times10^{-5})^{***}Fe_T - 3{,}358\times10^{-4}(3{,}712\times10^{-5})^{***}Fe_{DCB} - 6{,}004\times10^{-4}(3{,}458\times10^{-4})^{***}Fe_{HH}$ n = 76, adj. R^2 = 0,7515, Fstatistic = 60,74, $p = <2{,}20\times10^{-16}$ $As_{SBET}^{a} = 0{,}881(0{,}407)^{*} + 0{,}113(0{,}032)^{***}As_T + 0{,}386(0{,}097)^{***}As_{HH} + 1{,}069\times10^{-4}(1{,}553\times10^{-5})^{***}Fe_T - 2{,}783\times10^{-4}(3{,}690\times10^{-5})^{***}Fe_{DCB} - 7{,}599\times10^{-4}(3{,}187\times10^{-4})*Fe_{HH}$ n = 76, adj. R^2 = 0,7923, Fstatistic = 61,27, $p = <2{,}20\times10^{-16}$
$BAF_{As} = 9{,}749(10{,}239) + 1{,}479\times10^{-3}(1{,}500\times10^{-4})^{***}Fe_T - 3{,}674\times10^{-3}(3{,}696\times10^{-4})^{***}Fe_{DCB} - 6{,}311\times10^{-3}(3{,}424\times10^{-3})Fe_{HH} + 2{,}567(1{,}321)pH$ n = 79, adj. R^2 = 0,6589, Fstatistic = 39,16, $p = <2{,}20\times10^{-16}$ $BAF_{As}^{a} = 13{,}643(9{,}956) + 1{,}253\times10^{-3}(1{,}580\times10^{-4})^{***}Fe_T - 3{,}2\times10^{-3}(3{,}8\times10^{-4})^{***}Fe_{DCB} - 7{,}6\times10^{-3}(3{,}3\times10^{-3})^{*}Fe_{HH} + 3{,}231(0{,}987)^{**}As_{HH} + 1{,}851(1{,}337)pH$ n = 79, adj. R^2 = 0,6965, Fstatistic = 31,22, $p = <2{,}20\times10^{-16}$

Tab. 2 Viacnásobné lineárne regresné rovnice pre celkový obsah As (As_T), biopríst upný obsah (As_{SBET}) a podiel (BAF_{As}) [a] Rovnice zahŕňajú aj As_{HH} a As_{DCB} ako premenné; [b] počet vzoriek; Hodnoty v zátvorkách sú smerodajné chyby. Symboly *, **, a *** označujú hladinu významnosti 0,05, 0,01, a 0,001

ZÁVER

V tomto príspevku sa sledovali pôdy z detských ihrísk materských škôl, parkov a obytných zón v Bratislave pre výskyt a gastrickú biopríst upnosť arzénu (As) v pôdnej frakcii <150 μm. Výsledky ukazujú, že priestorová distribúcia obsahov celkového As súvisí s historickým rozvojom mesta s vyššími koncentráciami As v centre mesta a susediacich mestských zónach a nižšími obsahmi v okrajových zónach mesta. Biopríst upné koncentrácie a podiely As (rozpustené v žalúdku človeka) boli značne rozdielne, v intervale od 0,4 mg/kg do 5,6 mg/kg a od 7,29% do 56,1%. Korelačná a viacnásobná lineárna regresná analýza ukazuje, že biopríst upné obsahy As sú priamo úmerne závislé od jeho celkových obsahov, pričom obsah Fe extrahovateľný roztokom ditionátu-citranu-hydrogenuhličitanu (Fe_{DCB}) je hlavnou pôdnou vlastnosťou, ktorá reguluje biopríst upnosť As. S rastúcim obsahom Fe_{DCB} v pôdach sa rozpustnosť As znižuje, čo potvrdzuje dôležitosť Fe viazaného na amorfné a kryštalické oxy-hydroxidy Fe pre obmedzenie biopríst upnosti As v pôdach ihrísk v Bratislave

Poďakovanie: *Tento príspevok vznikol vďaka finančnej podpore projektov VEGA 1/0038/14 a 1/0521/16*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Abdul, K.S.M., Jayasinghe, S.S., Chandana, E.P.S., Jayasumana, C., De Silva, P.M., 2015: Arsenic and human health effects: A review. Environmental Toxicology and Pharmacology, 40, 828-846.

De Miguel, E., Mingot, J., Chacón, E., Charlesworth, S., 2012: The relationship between soil geochemistry and the bioaccessibility of trace elements in playground soil. Environmental Geochemistry and Health, 34:677-688.

Girouard, E., Zagury, G.J., 2009: Arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils: Influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction. Science of the Total Environment, 407, 2576-2585.

Hiller, E., Mihaljevič, M., Filová, L., Lachká, L., Jurkovič, Ľ., Kulikova, T., Fajčíková, K., Šimurková, M., Tatarková, V., 2017a: Occurrence of selected trace metals and their oral bioaccessibility in urban soils of kindergartens and parks in Bratislava (Slovak Republic) as evaluated by simple in vitro digestion procedure. Ecotoxicology and Environmental Safety, 144, 611-621.

Hiller, E., Filová, L., Jurkovič, Ľ., Lachká, L. et al., 2017b: Arsenic in playground soils from kindergartens and green recreational areas of Bratislava city (Slovakia) – occurrence and gastric bioaccessibility (submitted to Archives of Environmental Contamination and Toxicology) (under review)

Hiller, E., Lachká, L., Jurkovič, Ľ., Ďurža, 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, 75:1390.

McDermott, S., Wu, J., Cai, B., Lawson, A., Aelion, C.M., 2011: Probability of intellectual disability is associated with soil concentrations of arsenic and lead. Chemosphere, 84, 31-38.

Palumbo-Roe, B., Wragg, J., Cave, M., 2015: Linking selective chemical extraction of iron oxyhydroxides to arsenic bioaccessibility in soil. Environmental Pollution, 207, 256-265.

Yang, J.K., Barnett, M.O., Jardine, P.M., Basta, N.T., Casteel, S.W., 2002: Adsorption, sequestration, and bioaccessibility of As(V) in soils. Environmental Science & Technology, 36, 4562-4569.

VERTIKÁLNÍ STRATIFIKACE ANORGANICKÉ KONTAMINACE V EXTRÉMNĚ ZNEČISTĚNÝCH AQUIFERECH

Jaroslav Hrabal, Vendula Ambrožová

MEGA a.s., Pod Vinicí 87, Stráž pod Ralskem, ČR
jaroslav.hrabal@mega.cz, vendula.ambrozova@mega.cz

ÚVOD

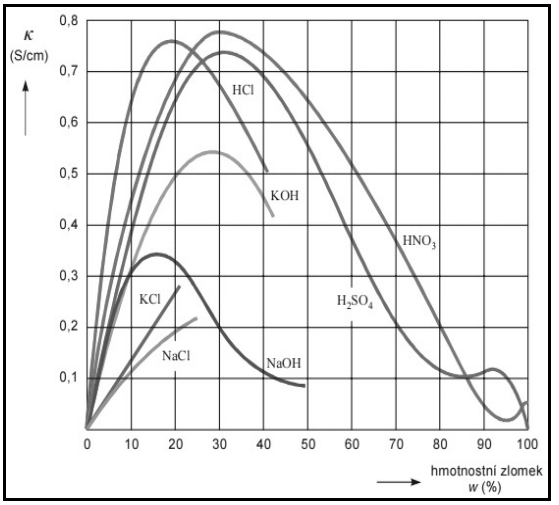
Hnací silou přenosu látek ve vodném prostředí je podle teorie rozdíl koncentrací látek v různých částech systému. Jediným procesem přerozdělení iontů a molekul ve stagnantním prostředí je difuze. Molekuly a ionty se pohybují z míst, kde je jich více, do míst, kde je jich méně, až se jejich počty v různých částech systému vyrovnají. Vertikální stratifikace by tedy neměla nastat. Hydrochemická zonálnost přesto vzniká v kontinentálním, regionálním i místním měřítku.

Výskyt ostře vertikálně stratifikovaných a silně mineralizovaných podzemních vod v mělkých kolektorech je vázán na antropogenní kontaminaci nejčastěji charakteru solí silných kyselin. Hustota koncentrovaných kyselin dosahuje téměř dvojnásobku hustoty vody (H_2SO_4 1,85 g/cm^3, H_3PO_4 1,84 g/cm^3). Při průniku koncentrovaných a hustých roztoků do zvodně dochází k jejich akumulaci na bázi kolektoru. Vytváří se ostré fázové rozhraní a roztoky o vyšší hustotě se nemísí s nadložní zvodní. V oblastech s omezeným prouděním podzemních vod, například v odkalištích chráněných podzemní těsnící stěnou, dochází k projevům vertikální stratifikace aquiferu i v případě průsaků slaběji kontaminovaných výluhů z uložených odpadů a mineralizace se také postupně koncentruje na bázi kolektoru. Vysoce mineralizované roztoky se mimo jiné vyznačují i značně vyšší viskozitou oproti vodě. V reálných podmínkách se chovají jako nezávislá kapalina a směr jejího pohybu je určován tvarem báze kolektoru a nikoliv směrem proudění podzemních vod. Rychlost proudění je určována sklonem báze a je významně zpomalována vyšší viskozitou.

METODIKA PRŮZKUMU

Optimální postupy průzkumu gravitačně stratifikovaných podzemních vod musí respektovat charakter distribuce mineralizace v aquiferu. Metodika dynamických odběrů, obvykle doporučovaná až bigotně vyžadovaná pro odběr reprezentativních vzorků podzemních vod, je v těchto případech naprosto nevhodná a může vést ke zcela zkresleným výsledkům závislých na hloubce zapuštění čerpadla, délce čerpání, kolísání hladiny podzemní vody i na změnách mocnosti vrstvy mineralizovaných vod. Návazné interpretace výsledků pak můžou být naprosto chybné.

Prvním krokem na lokalitě s potenciálním výskytem vertikálně diferenciovaných podzemních vod je vždy posouzení výsledků konvenčního monitoringu. V případě zachycení vyšších hodnot mineralizace vod je nutno provést proměření vertikálních změn fyzikálně chemických parametrů vod ve vrtech. Stanovení konduktivity umožňuje orientační odhad koncentrace iontově rozpuštěných látek a celkové mineralizace ve vodách.



Obr. 1 Graf závislosti konduktivity na koncentraci u koncentrovaných roztoků

Konduktivita závisí na koncentraci iontů, jejich nábojí, pohyblivosti a na teplotě roztoku. Zatímco u kovových vodičů přenášejí elektrický náboj elektrony, u elektrolytů je přenos zprostředkován disociovanými ionty rozpuštěné látky a konduktivita roztoku je závislá na stupni jejich disociace. V oblasti nízkých koncentrací se měrná vodivost roztoku zvětšuje téměř lineárně s koncentrací, při vyšších hodnotách hmotnostního zlomku již nárůst lineární není. U některých kyselin a zásad dosahuje měrná vodivost maximální hodnoty při určité koncentraci a se stoupající hodnotou hmotnostního zlomku opět klesá. V koncentrovaných roztocích tedy konduktivita není přímo úměrná mineralizaci a odchylky se zvětšují s nárůstem mineralizace

vzorku. Pokud kolísá poměr hlavních složek kontaminantu, nemůžeme vyvozovat závěry z porovnání měrných vodivostí roztoků bez znalosti přesného chemického složení každého roztoku, ve kterém byla konduktivita měřena.

Jednou z důležitých vlastností silně mineralizovaných roztoků je jejich vyšší hustota způsobená rozpuštěnou mineralizací. Hustota je určována koncentrací rozpuštěných solí a jejich relativní atomovou hmotností. Použití speciálně upravených odběrných nádob pro měření hustoty je zdlouhavé a nepraktické. Pro stanovení hustoty ve vrtech se osvědčila metoda přímého měření tíhové síly v profilu vrtu. Těleso o vhodné hustotě (mírně vyšší než měřená kapalina) je spouštěno do hydrogeologického objektu, přičemž je měřena tíhová síla. Na základě odvozené hydrostatické vztlakové síly tělesa a změřené tíhové síly je pak vypočtena hustota kapaliny. Stanovení hustoty, respektive jejího vývoje v profilu vrtu jednoznačně definuje vertikální stratifikaci mineralizace a je nejprokazatelnějším parametrem.

Pro objektivní popis vertikální stratifikace aquiferu je firmou MEGA a.s. používáno semikontinuální měření fyzikálně chemických parametrů podzemní vody za použití multiparametrové sondy a standardního terénního měřicího přístroje od firmy WTW. Sonda má ve svém těle zabudované tlakové čidlo pro určení přesné hloubky úrovně měření a obsahuje tři konektory, do kterých je možno připojit požadované měřicí elektrody. Během prostupu sondy vodním sloupcem se ve zvolených časových intervalech ukládají do paměti přístroje aktuálně měřené hodnoty fyzikálně-chemických vlastností zvodně. Měření s multiparametrovou sondou vyžaduje precizní řízenou manipulaci, která umožní spouštět sondu kontinuální rychlostí i ve velmi hlubokých vrtech. K tomuto účelu byl zkonstruován multifukční přístroj, který umožňuje řízené nastavení různých rychlostí spouštění sondy, přizpůsobitelné usazení na variabilní rozměry zhlaví vrtů a bezpečné zpětné vyzdvihování sondy z hlubokých HG objektů. Bez tohoto přístroje není možné udržet přesnou rychlost spouštění. Zvolená rychlost spouštění v kombinaci s automatickým zápisem umožňuje záměry hodnot v kroku již od 1,5 cm.

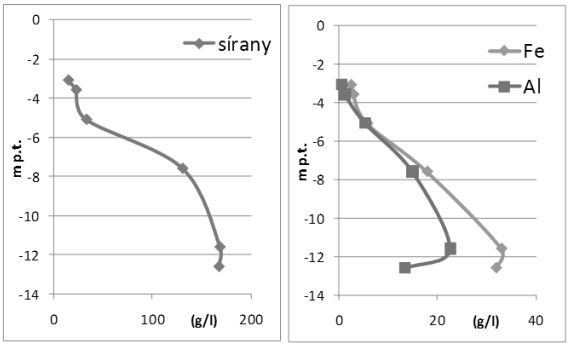
LOKALITA KONTAMINOVANÁ ODPADY S KYSELINOU SÍROVOU

Modelovým územím v ČR s prokázaným masívním výskytem silně mineralizovaných vod jsou Laguny Ostramo, na které byly dlouhodobě ukládány odpady z rafinace ropy. Mezi nimi kapalné odpady s vysokými obsahy kyseliny sírové, síranu hlinitého a upotřebených hlinek. Laguny jsou sice chráněny podzemní těsnící stěnou (dále PTS), avšak v podloží kvartéru jsou vyerodována přehloubená údolí, která PTS nezachytila. Mineralizované vody (zde nazývané solanky) PTS podtékají a šíří se do okolí.

Obr. 2 Řízené spouštění multiparametrové sondy do hydrogeologických vrtů

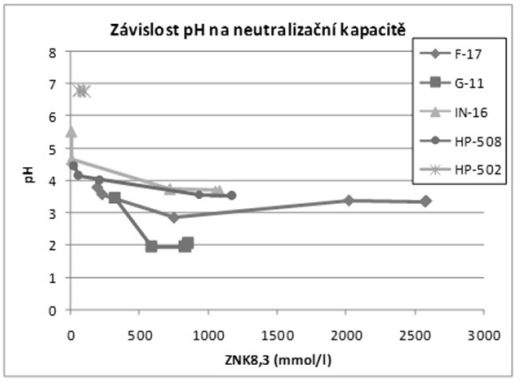
V prostoru PTS, kde je vysoce omezeno proudění podzemních vod, stále dochází k dotaci kontaminace z nadložní zvodně. Typický profil mineralizace vod je uveden na obr. 3.

m	pH	$ZNK_{8,3}$ mmol/l	Vodivost mS/cm	SO_4 g/l	Fe g/l	Al g/l	Ca mg/l
3,1	3,78	198	21,20	14,6	2,41	0,676	417
3,6	3,57	234	21,40	22,6	2,9	1,18	436
5,1	2,86	754	28,30	33,	5,74	5,31	491
7,6	3,38	2020	42,40	131,0	17,9	14,9	421
11,6	3,35	2570	42,90	169,0	33,0	22,5	387
12,6	3,37	2580	44,20	168,0	31,9	13,3	408



Obr. 3 Vertikální stratifikace solanek v odkališti

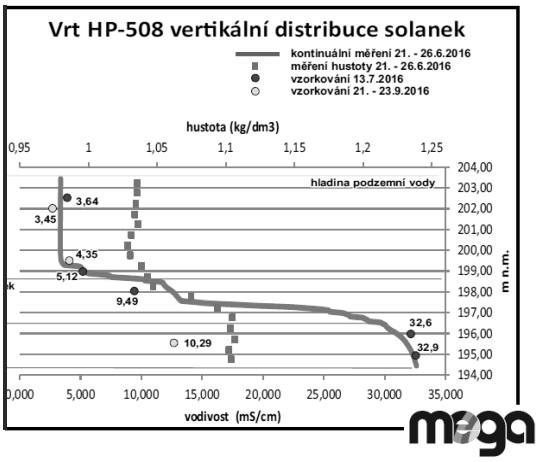
V profilu vrtu nedochází k příliš výrazné změně pH. Hodnota pH obecně na dané lokalitě necharakterizuje intenzitu solankové kontaminace. Jako optimální parametr kvantifikace solanek se jednoznačně jeví zásadová neutralizační kapacita. Absence závislosti mezi těmito dvěma parametry je zřejmá z obr. 4, ve kterém jsou vyneseny vrty lagun (F-17, G-11), vrty za PTS (IN-16, HP-508) a vrt rozptylové aureoly (HP-502). Se zvyšováním solnosti obecně nedochází k poklesu pH.



Obr. 4 Vyhodnocení závislosti pH na neutralizační kapacitě solanek

Závislost obsahu síranů na neutralizační kapacitě je přibližně lineární s odchylkami na jednotlivých vrtech. V hlubších partiích laguny je zřejmý posun k vyšší ZNK, tj. neutralizační kapacita je výrazně vyšší, než odpovídá obsahu síranů, což je způsobeno mimo jiné i přítomností volné kyseliny. Obsah Ca^{2+} je vyrovnaný v celém profilu, což souvisí s jeho srážením do sádrovce. Hodnota ZNK je v celém profilu koncentrovaných solanek téměř shodná, což signalizuje homogenní prostředí bez výrazné indikace dotace silněji kyselých roztoků z povrchu. S hloubkou se zvyšují obsahy Fe a Al. Zajímavý je vertikální profil Na a především K, kdy nejvyšší obsahy jsou ve svrchní vrstvě solanek a směrem do podloží se obsahy Na snižují a K je z roztoku téměř odstraněn.

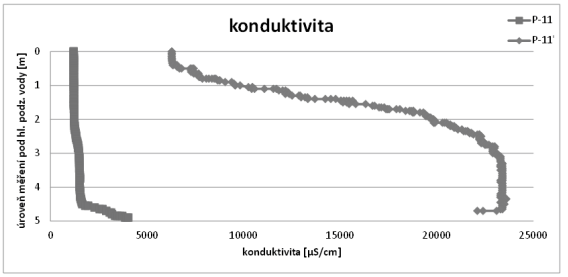
Rozhodujícím faktorem geologicko-hydrogeologických fenoménů s dopadem na distribuci solanek jsou tzv. „visutá údolí". Jedná se o erozní rýhy na původním předkvartérním povrchu terénu, které byly modelovány tekoucí vodou. Mají charakter úzkých a hlubokých erozivních rýh v peneplenizovaném reliéfu, podle současných informací hlubokých až 7 m. Tato erozivní údolí budou mít zcela jistě drobnější boční přítoky. Solanky jako gravitačně separovaná kapalina s vyšší hustotou stékají do těchto prohlubní, ve kterých dál pokračuje gravitační separace mineralizace s vyčleněním vysoce koncentrovaných solanek na dně depresí. Migrace této kontaminace, pokud není promíchána čerpáním, je řízena gravitací. Solanky se tedy pohybují po spádu terénu a využívají k tomu visutá údolí. Vymapování těchto úzkých preferenčních migračních cest vyžaduje poměrně podrobný geologický průzkum a kvalitní revizi a interpretaci všech dostupných dat. Interpretace prostorového rozložení kontaminace je složitá. Obecně zde nelze použít obvyklé metodiky hodnocení migrace a dispergace znečištění (např. matematické modely proudění), protože distribuce kontaminace není určována prouděním podzemních vod.



Obr. 5 Vertikální profil mineralizace na vrtu vně PTS

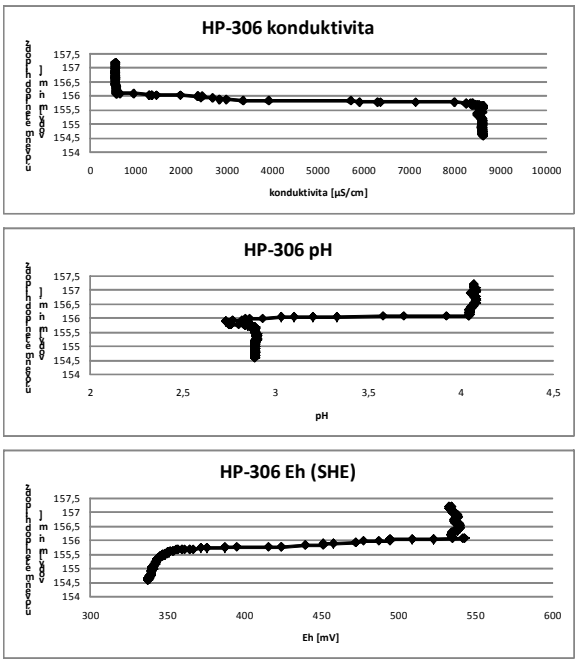
LOKALITA KONTAMINOVANÁ VÝROBOU KYSELINY FOSFOREČNÉ

V areálu chemičky byla vyráběna kyselina fosforečná rozpouštěním apatitu a dalších fosfátů kyselinou sírovou. Při manipulaci s chemikáliemi docházelo k únikům kyseliny sírové, NaOH i roztoků s obsahem kyseliny fosforečné a dalších látek (především As). Odpady z výroby byly ukládány nejdříve do slepých ramen řeky a následně do odkaliště (v současné době uzavřeného PTS). Odkaliště bylo plněno hydraulicky naplavováním rmutu takzvané fosfosádry, tedy sádrovce se zbytkovými obsahy fosfátů. Obsah síranů byl řízen součinem rozpustnosti sádrovce. V podloží odkaliště se však vyvinuly vertikálně stratifikované silně mineralizované vody s mineralizací až 26 g/l. Na obr. 6 je porovnání konduktivity vrtu v odkališti těsně před PTS (P11´) a kontrolního vrtu za PTS (P11).



Obr. 6 Vertikální profil mineralizace na vrtu uvnitř a vně PTS

V místě bývalé výroby kyseliny fosforečné (zrušené již více jak 25 let) je geochemicky velmi zajímavé prostředí. Úniky kyseliny sírové a fosforečné způsobily téměř úplnou kolmataci horninového prostředí a vznik chemogenních slepenců v saturované i nesaturované zóně. Silně mineralizovaná voda s výrazně vyšší viskozitou, nižším pH a také výrazně nižším Eh vytváří na bázi kolektoru samostatnou a velmi ostře oddělenou fázi. Přechodová zóna dosahuje pouze několika cm.



Obr. 7 Vertikální profil fyzikálně chemických parametrů dokumentující výskyt silně mineralizované fáze podzemní vody na bázi kolektoru

ZÁVĚR

Principem gravitační separace látek ve zvodni je rozdíl v hustotě vody a v ní přimísených látek a to i látek ve vodě rozpuštěných. Gravitační separace se netýká jen omezeně mísitelných kapalin s vodou, ale i dalších případných polutantů (sírany, fosforečnany, apod.) rozpuštěných ve vodě. Vyšší hustota kapalin vede k jejich prostupu směrem k bázi kolektoru, kde se za jistých podmínek mohou akumulovat. Proti tomuto procesu působí řada dalších faktorů jako například difůze, proudění podzemní vody a také longitudální, transverzální a vertikální disperzivita horninového prostředí. Koeficient hydrodynamické disperze je pro proces gravitační separace v průlinově propustných horninách rozhodující, jelikož propustnost ve vertikálním směru je obvykle nejnižší. V puklinových kolektorech může být naopak vertikální směr prostupu těžších kapalin prioritní.

Důsledkem gravitační separace může být kumulace silně mineralizovaných vod na bázi kolektoru. Tento jev je možno ve specifických případech zachytit například na některých lokalitách extrémně kontaminovaných anorganickým znečištěním, kde mineralizované vody vytváří samostatné kapaliny nezávislé na proudění podzemních vod. Indicie gravitační separace iontů je však možno pozorovat i v kontaminací nezasažených zvodních s mocnějším vodním sloupcem, kde bývá obvykle pozorován i vliv infiltrace srážkových vod v povrchové vrstvě kolektoru. Nezanedbatelný vliv má samozřejmě i interakce podzemních vod s horninovou matricí.

Problematika vzniku vertikální stratifikace podzemních vod není teoreticky zcela jednoznačně vysvětleným fenoménem, v každém případě je však všeobecně velmi podceňovaným aspektem při průzkumech kontaminovaných lokalit a následně i při sanacích. Požadavek na provádění dynamických odběrů vzorků může být v těchto případech vysoce kontraproduktivní a vede k irelevantním výsledkům. Pro sledování mocnějších zvodní je pak jednoznačně nutno volit metodiku prostorově orientovaných odběrů vzorků, jejímž nezbytným předpokladem je kontinuální měření fyzikálně-chemických parametrů podzemních vod, které by se mělo stát standardním postupem.

Možnou variantou sanace takovýchto lokalit je chemická kolmatace zvodně za využití in-situ srážecích reakcí. Příklad takovéhoto postupu je popsán v tomto sborníku (GEOCHÉMIA 2017) v příspěvku: Ambrožová V., Hrabal J.: Geochemický model pilotního pokusu in-situ kolmatace průsakových vod z lagun Ostramo, kde je hodnocena i hydrochemie vod včetně geochemického modelování.

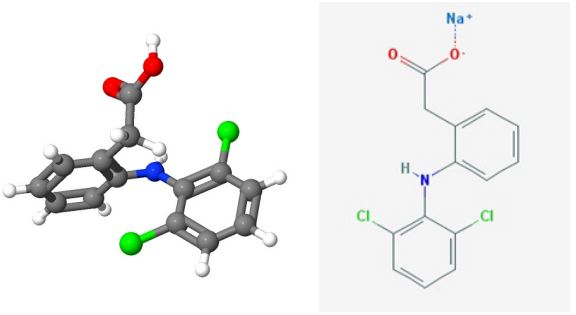
SORPCIA LIEČIVA DIKLOFENAK NA NIEKTORÝCH PRÍRODNÝCH A KOMERČNÝCH MATERIÁLOCH

Eva Chmielewská[1], Renáta Górová[1], Hamada B.I. Hawash[1], T.C. Baldwin[2]

[1]*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, Bratislava*
[2]*Faculty of Science and Engineering, University of Wolverhampton, WV1 1LY, United Kingdom*

ÚVOD

Na zmiernenie bolesti a zápalu, najmä pri ochoreniach, ako napr. artritíde, sa najčastejšie používajú nesteroidne analgetika a antiflogistika, ktoré sa rozdeľujú podľa chemickej štruktúry, pričom vhodnejšie by bolo ich delenie podľa miery inhibície prozápalového enzýmu cyklooxygenázy. Klinicky veľmi významným analgetikom a antiflogistikom je diklofenak. Má pomerne dlhú farmakologickú históriu. Prvýkrat bol uvedený na trh v roku 1974 v Japonsku pod firemnou značkou Voltaren. Od tohto roku sa odhaduje, že sodnú soľ diklofenaku (obr. 1) užila viac ako 1 miliarda obyvateľstva Zeme. Lieky s obsahom diklofenaku, ktorých je na slovenskom trhu niekoľko, môžu však znamenať i zvýšené riziko pre srdcovocievny systém pacientov (Gažová, 2017; Hrdlička, 2016).



Obr. 1 Štruktúrny vzorec sodnej soli diklofenaku

Aj kvapalný zeolit ako 100%-ný prírodný organicko-celulárny produkt dodávaný od nedávna predovšetkým na nemecký, britský a americký trh ako koloidná zmes čistých kryštálov prírodného zeolitu (klinoptilolitu) s veľkosťou častíc menšou ako 5 mikrometrov vo fyziologickom roztoku, ktorý bol mikroskopicky vyselektovaný a následne fortifikovaný biovitamínmi, je údajne najnovší, vedecky overený a klinicky testovaný prípravok, ktorý bunkám dodáva vitalitu a prirodzené pufračné a remineralizačné účinky a dokáže penetrovať cez bunečné membrány. Tento už niekoľko rokov známy profylaktický suplement vraj aktívne chráni organizmus človeka, účinne znižuje obsah ťažkých kovov a toxínov a pufruje zvýšené pH v zažívacom trakte, čím zosilňuje imunitný systém človeka. V konečnom dôsledku tak zabraňuje úplnému prepuknutiu choroby (Chmielewská, 2014). Niektoré webportály (www.liquidzeolite.org alebo http://silberstab.de) objasňujú princíp detoxikácie zeolitom v znižovaní resp. redukcii voľných radikálov z akýchkoľvek biologických médií pomocou negatívneho povrchu zeolitu, pretože práve voľné radikály sú zväčša potenciálne zárodky onkologických a kardiovaskulárnych ochorení.

V živote súčasného človeka sa vyskytuje obrovská ponuka liekov a pomocných prípravkov, ktoré v konečnom dôsledku končia najčastejšie v odpadovej vode. Našim cieľom bolo zhodnotiť účinnosť odstraňovania diklofenaku, v predmetnom výskume ako polutantu vôd na tuzemskom zeolite (klinoptilolite) resp. jeho modifikáciach a túto účinnosť porovnať s inými prírodnými alebo komerčnými adsorbentami.

MATERIÁL A METÓDY

Adsorpčné experimenty sa vykonali v stacionárnom režime pri dosiahnutí rovnováhy systému. Použili sa 50 ml centrifugačné vialky s 30 ml vodného roztoku diklofenaku (Sigma Aldrich) a 0,3 g adsorbentu. Suspenzia sa miešala v multirotátore (Multi RS-60), rýchlosť 180 ot.min^{-1}. Merania rovnovážnych koncentrácií diklofenaku sa uskutočnili na kvapalinovom chromatografe Agilent Technologies 1200 Series, v spojení s automatickým dávkovačom a DAD detektorom. Na analýzu sa použila chomatografická kolóna Zorbax SB-C18 3,5 µm, 150 x 2,1 mm. Mobilná fáza bola v zložení: A-methanol, B-voda, C-1%-ná kyselina mravčia v metanole, gradientová elúcia od 60% A, 30% B, 10 % C, v 15. minúte 90% A, 10% D, potom 8 minút kondicionácia kolóny pri počiatočných podmienkach, prietok mobilnej fázy 250 µl/min. Dávkovali sa 2 µl vhodne zriedených vodných vzoriek, diklofenak sa detekoval pri 278 nm a bol kvantifikovaný metódou kalibračnej krivky v koncentračnom rozsahu 0,45 – 450 mg/l. TEM snímky boli vyhotovené na transmisnom elektrónovom mikroskope Jeol 2100 TEM s LAB6 katódou pri 200 KV, s kamerou Gatan One View - Model no. 1095

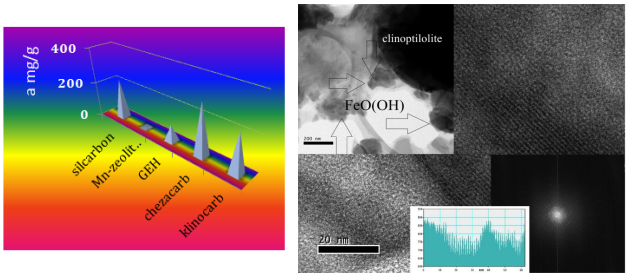
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Diklofenak ako 2-(2,6-dichlorofenylamino) fenyl octan sodný so sumárnym vzorcom $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2Na$ má podľa literárnych zdrojov veľkosť priestorovej štruktúry 20.09 Å *x* 6.89 Å *x* 19.84 Å (King, 2011; https://www.ccdc.cam.ac.uk, obr. 1) a teda podľa viacerých autorov nie je schopný penetrovať do kanálov a dutiniek mikropórovitých zeolitov. Napriek tomu podľa výsledkov niektorých prác (Martucci et al., 2012) syntetický zeolit Y (faujazit) je schopný prijať do vnútorných dutín s veľkosťou (12 Å x 7,4 Å x 7,4 Å) erytromycín po určitej deformácii svojej molekuly (štruktúra s veľkosťou cca 32 Å x 23 Å x 10 Å), čo autori potvrdili rtg analýzami s Rietveldovym spresňovaním ako aj termogravimetricky. Z tohto dôvodu sme sa pokúsili preskúmať možnosti odstraňovania modelového farmaceutika diklofenaku z vody pomocou domáceho prírodného zeolitu klinoptilolitu resp. jeho chemických modifikácií a niektorých komerčných alebo iných prírodných materiálov. Keďže náš klinoptilolitový tuf sa na základe cca 20% prímesí klasifikuje ako mikro-mezopórovitá hornina, s kanálmi zeolitu o veľkosti 3.3 Å × 4.6 Å; 3.0 Å × 7.6 Å a 2.6 Å × 4.7 Å, zaujímalo nás, či skúmaný diklofenak môže penetrovať do vnútroštruktúrnych dutín alebo sa adsorbuje len na externom povrchu.

Podľa výsledkov meraní (obr. 2, vľavo) najvyššiu účinnosť odstraňovania tohto farmaceutika preukázali predovšetkým uhlíkaté adsorbenty (chezacarb, silcarbon) a prírodný zeolit len v zmesi s aktívnym uhlím. Spoločnosť Zeocem, a.s. dodáva tento sorbent pod komerčným označením klinocarb. Magnetické adsorbenty a zeolit vrátane jeho modifikácii v ODA, FeO(OH) alebo Mn - forme dosahovali podstatne nižšie účinnosti. Z doterajších skúšok teda možno konštatovať, že diklofenak sa adsorbuje len viac-menej na povrch klinoptilolitu. Pre názornú vizualizáciu charakteristickej vrstevnatej štruktúry zeolitu, naviac obohatenú o FeO(OH) – hydrogély a početné hydroxylové skupiny, uvádzame tiež TEM snímku FeO(OH) – zeolitu (obr. 2, vpravo).

ZÁVER

EU Smernica 2013/39/EU odporúča sledovať vo vodách už 45 prioritných látok, v rámci ktorých sa spomínajú aj lieky ako diklofenak a antibiotiká. Biologický spôsob čistenia vôd aktivovaným kalom v závislosti od jeho veku a ďalších parametrov môže čiastočne znížiť koncentráciu farmaceutík vo vodách, nie však dostatočne. Ani membránové procesy nie sú na základe dobrej rozpustnosti týchto polutantov vo vodách dostatočne účinné, preto niektoré nemecké ČOV už využívajú na ich odstránenie kombináciu ozonizácie a adsorpcie práve na aktívnom uhlí.



Obr. 2 Účinnosť odstraňovania diklofenaku na rôznych adsorbentoch (vľavo) a TEM snímky z FeO(OH)-zeolitu (vpravo)

***Poďakovanie**: Tento projekt podporila Agentúra pre vedu a výskum APVV v Bratislave pod označením SK-SRB-2015-0001 – Adsorbenty na báze zeolitov pre environmentálnu remediáciu. Autori súčasne ďakujú za finančnú podporu projektov ITMS 26240220071 a ITMS 26240220086 v rámci OP Výskum a vývoj.*

POUŽITÁ LITERATURA

Gažová, A., Kyselovič, J., 2017: Známe a neznáme fakty o diklofenaku, Praktické lekárnictvo, 7(1), 28-29, www.solen.sk.

Hrdlička, L., Prousek, J., 2016: Odstránenie liečiva diklofenaku pomocou systému kovový hliník – kyselina. In: 9. konferencia s medzinárodnou účasťou - Odpadové vody, Štrbské Pleso 2016, 139-144.

Chmielewská, E., 2014: Prírodné zdroje na ochranu životného prostredia. Vydavateľstvo Univerzity Komenského v Bratislave, 1.vydanie, 1-152.

King, M.D., Buchanan, W.D., Korter, T.M., 2011: Analytical Chemistry 83, 3766.

Martucci, A., Pasti, L., Marcetti, N., Cavazzini, A., Dondi, F., Alberti, A., 2012: Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. Microporous and Mesoporous Materials, 148, 174-183.

www.liquidzeolite.org

http://silberstab.de

www.ccdc.cam.ac.uk/structures/search?id=doi:10.5517/ccw4sd5&sid=DataCite

NÁLEZ ASOCIÁCIE MINERÁLOV CHRÓMU V METAGABRE Z RUDNIAN-ZÁVISTLIVCA (ZLATNÍCKA SKUPINA GEMERIKA) A JEJ GENETICKÝ VÝZNAM

Peter Ivan

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, Bratislava, ivan@fns.uniba.sk

ÚVOD

Oblasť rudnianskeho rudného poľa bola už v minulosti známa výskytom veľkého počtu rôznych minerálov, medzi ktorými bol aj fuchsit – varieta muskovitu s obsahom chrómu. Smaragdovozelený hydrotermálny kvarcit s obsahom fuchsitu bol považovaný za najstaršiu časť výplne sulfidicko-sideritových žíl (napr. Bernard, 1961). Neskôr boli spolu s fuchsitom identifikované aj reliktné chrómspinelidy a horniny obsahujúce tieto minerály boli označené ako listvenity t.j. produkty hydrotermálne-metasomatickej premeny ultrabázických hornín. Pôvodné úvahy o väzbe ultrabázických hornín na zvrstvenú gabroidnú intrúziu (Mandáková et al., 1971) sa nepotvrdili. Ako primárne horniny rôznych typy listvenitov boli opísané serpentinizované alpinotypné ultrabazity pôvodne súvisiace z rulami a amfibolitmi klátovskej skupiny a následne plasticky vyvlečené po poruchách do nadložných súvrství (napr. Ivan, 1985). V ostatných rokoch boli v okolí Rudnian horninové komplexy pôvodne pripisované vrchnému karbónu identifikované ako sedimentárna ofiolitová melanž s blokmi hornín ofiolitovej sekvencie (Ivan a Méres, 2012) a v klastických sedimentoch jej matrixu bola lokálne zistená hojná prítomnosť detritických chrómspinelidov spolu s ich metamorfnými produktami. Zloženie týchto chrómspinelidov poukazuje na ich pôvod z ultrabázických hornín (Méres a Ivan, 2017). Vo svetle súčasných poznatkov bol preto dosť prekvapujúce zistenie asociácie chrómových minerálov ako súčasti bázickej horniny – metagabra. V tomto príspevku prinášame prvé údaje o tomto náleze

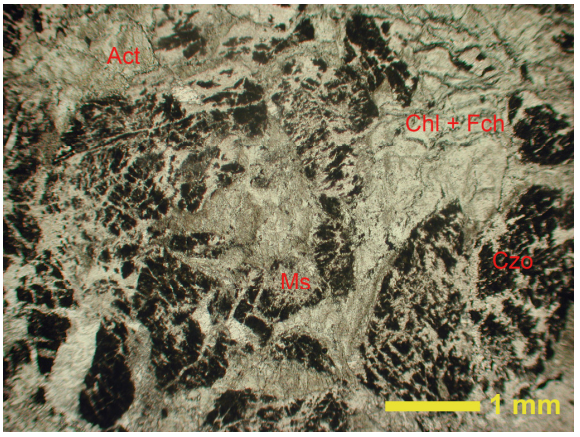
GEOLÓGIA

Metagabro s asociáciou minerálov chrómu bolo nájdené v údolí potoka v časti Rudniansky les asi 400 m na Z od osady Rudňany – Závistlivec. Oblasť je budovaná polymetamorfovanou sedimentárnou ofiolitovou melanžou závistliveckej formácie, ktorá tvorí spodnú časť zlatníckej skupiny, patriacej k paleozoickým litotektonickým jednotkám severného gemerika (Ivan a Méres, 2012). Melanž je na tomto mieste reprezentovaná blokmi rôznej veľkosti (max. asi prvé desiatky metrov), tvorenými metamorfovanými izotrópnymi gabrami, doleritmi a bazaltami. Uložené sú v matrixe pozostávajúcom z metamorfovaných sedimentov prevažne psamitickej až pelitickej zrnitostnej frakcie, v ktorých dominuje materiál magmatického pôvodu. Metagabro obsahujúce minerály chrómu bolo zistené ako ojedinelé úlomky v suti tvorenej pestrým horninovým materiálom melanže.

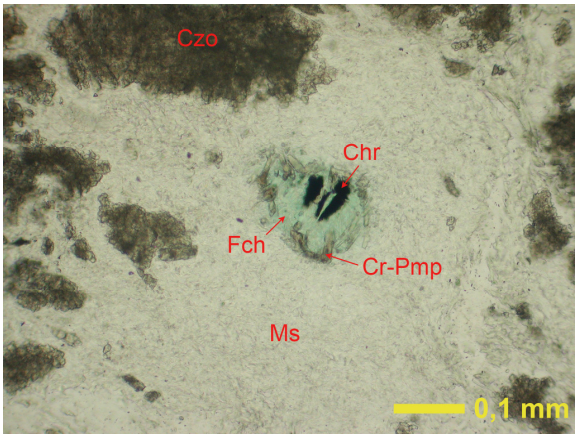
PETROGRAFIA

Skúmané metagabro má podobne ako na lokalite prevládajúce metagabrá primárne klinopyroxénovo-plagioklasového zloženia dobre zachovalú reliktnú gabrovú štruktúru, kde veľkosť pôvodných magmatických minerálov dosahovala veľkosť okolo 1 cm. Nápadne sa však líši prevládajúcou žltozelenkastou farbou so zdanlivo hojnými, makroskopicky pozorovateľnými drobnošupinkovitými agregátmi smaragdovo-zeleného fuchsitu. Mikroskopicky je v hornine ešte pozorovateľná reliktná blastogabrová štruktúra, ale pôvodné magmatogénne minerály sú už prakticky úplne nahradené metamorfnou minerálnou asociáciou. Prevládajúcimi minerálmi sú klinozoisit, muskovit, chlorit a amfiboly, v menšom množstve je prítomný albit, karbonát a leukoxenizovaný ilmenit. Klinozoisit mikroskopicky prerastajúci sa s albitom tvorí hnedo zakalené, nízkodvojlomné, agregátne zhášajúce celky, ktoré v značnej miere spodobujú pôvodné bázické plagioklasy gabra a súčasne dokladajú aj ich následnú kataklázu a zatláčanie (obr. 1). Premena magmatických mafických silikátov začala po kataklázach, teraz fantómovo vyznačených drobným rudným pigmentom, až neskôr prebehlo nahradenie takmer bezfarebným, nepleochroickým Mg-chloritom. Tvar pôvodných katakláz naznačuje, že v gabre boli primárne prítomné olivín a pyroxén. Amfibol vznikal vo viacerých generáciách, ktoré sa sčasti aj zachovali, ako možno zistiť z morfológie jeho agregátov a optických vlastností. Amfiboly starších generácií

tvoria kompaktné zrná alebo agregáty niekoľkých zŕn, lokalizovaných na intergranulárach pôvodných magmatických minerálov. Vyznačujú sa hnedozelenkastým, zelenkastým alebo modrozelenkastým sfarbením a zreteľným pleochroizmom. Rozptýlený pigment Ti oxidov v niektorých z nich naznačuje, že boli pôvodne prítomné aj hnedé, vyššie teplotné amfiboly. Mladšie, bezfarebné amfiboly lemujú okraje sfarbených amfibolov, prípadne samostatné kompaktné zrná.



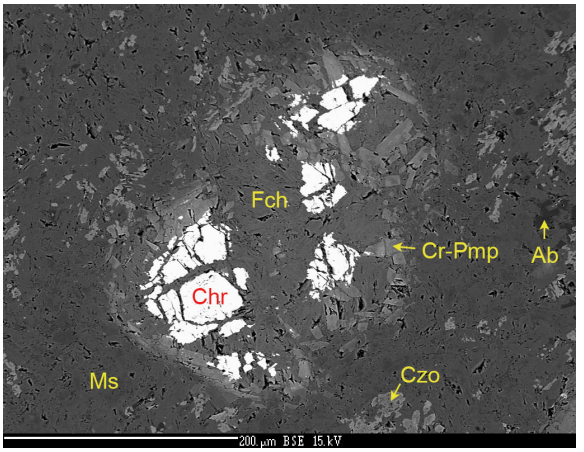
Obr. 1 Metagabro s reliktnou blastogabrovou štruktúrou. Pôvodné plagioklasy sú nahradené klinozoisitom (Czo), olivín agragátom chloritu (Chl) so žilkami fuchsitu (Fch), aktinolit (Act) a drobnošupinkovitý muskovit (Ms) zatláčajú staršie produkty metamorfnej premeny.



Obr. 2 Zrno chromitu (Chr) obklopené aureolou fuchsitu (Fch) s ružovkastým chrómovým pumpellyitom (Cr-Pmp) na jej okraji. Okolie je tvoremé agregátmi klinozoizitu (Czo) a muskovitu (Ms).

Prítomné sú tiež v podobe radiálne usporiadaných alebo orientovaných ihličkovitých agregátov, zatláčajúcich chlorit. Tvary zriedkavých zŕn leukoxenizovaného ilmenitu naznačujú, že bol posledným kryštalizujúcim magmatickým minerálom. Minerálmi naloženej mladšej fázy premeny sú muskovit a karbonát. Kým karbonát je prítomný len sporadicky v podobe tenkých žiliek, muskovit ako drobnozrnný agregát tvorí podstatnú časť horniny, intenzívne zatláča chlorit aj klinozoisit. V nalej miere ho sprevádzajú malé agregáty drobnozrnného albitu.

Ako pozoruhodný akcesoricky zastúpený minerál bol v tomto metagabre zistený chromit sprevádzaný fuchsitom a chrómovým pumpellyitom. Chromit tvorí drobné (0,05-0,1 mm) veľké kataklazované zrná, obklopené aureolou intenzívne smaragdovozeleného fuchsitu, v ktorej na okraji vystupujú stĺpčeky naružovelého chrómového pumpellyitu (obr. 2). Snímky v odrazených elektrónoch ukazujú, že kryštály chrómového pumpellyitu majú blokovú až zonálnu stavbu (obr. 3). Tvar aureoly naznačuje, že pôvodný chrómspinelid tvoril idiomorfne obmedzené kryštály do veľkosti cca 0,3 mm. Prevažná časť fuchsitu v metagabre však vystupuje nezávisle od zŕn chromitu – spolu s drobným rudným pigmentom tvorí sieť žiliek v agregátoch Mg-chloritu, ktorých tvar kopíruje pôvodné kataklázy v primárnom olivíne.

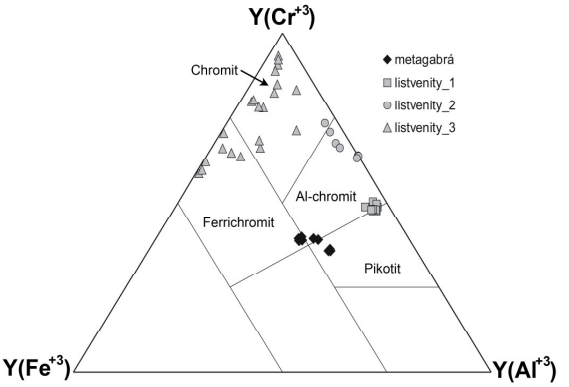


Obr.3: Kataklazované zrno chromitu (Cr) obklopené aureolou fuchsitu (Fch) s chrómovým pumpellyitom (Cr-Pmp). Okolie je tvorené agregátmi muskovitu (Ms), klinozoizitu (Czo) a albitu (Ab). Obraz v odrazených elektrónoch.

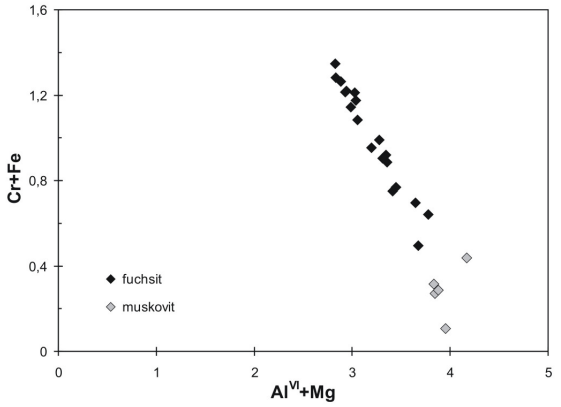
MINERALÓGIA

Z prítomných minerálnych fáz sme najväčšiu pozornosť venovali práve zloženiu chrómových minerálov. Zloženie chromitov v metagabrách varíruje len v malom rozsahu a v klasifikácii leží na hranici medzi picotitom a ferri-chromitom. Zložením sa líšia ako od primárnych chrómspinelidov plášťových peridotitov, lokálne zachovalých v mastencovo-karbonátových listvenitoch, tak aj od produktov metamorfnej premeny týchto chrómspinelidov. Pomer Cr/Al majú však zhodný ako pláštové chrómspinelidy (obr. 4). Charakteristický je relatívne vyšší obsah Ti (až 1,04 %) zväčša prevyšujúci výrazne obsahy aj v metamorfne alterovaných plášťových

chrómspinelidoch, kým obsahy Zn nedosahujú vyšších hodnôt (výnimočne do 1,9 % ZnO).



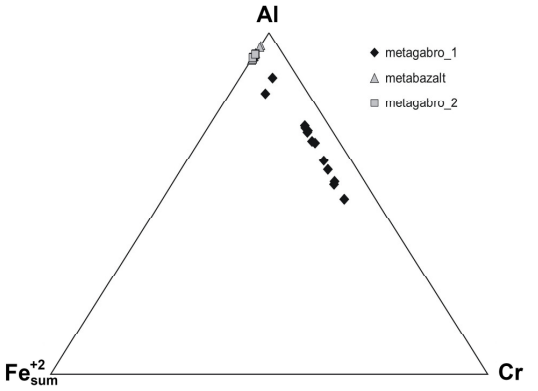
Obr. 4 Chromit z metagabier v klasifikačnom diagrame pre minerály typu spinelov. Pre porovnanie je vynesené zloženie pôvodných plášťových chrómspinelov zachovaných v mastencovo- karbonátových listvenitoch (1) a ich metamorfných produktov(2,3).



Obr.5: Korelácia medzi obsahmi $Al^{VI}aMg$ a Cr spolu s Fe vo fuchsite, naznačujúca ich vzájomnú substitúciu najmä pri vyšších obsahoch chrómu.

Obsahy chrómu vo fengitickom muskovite silne varírujú v závislosti na ich pozícii v hornine. Mimoriadne vysoké obsahy boli zaznamenané vo fuchsitoch z aureol okolo chromitových zŕn, kde maximálny obsah dosiahol až 9,89% Cr_2O_3 (1,078 p.f.u.), o niečo nižšie obsahy sú vo fuchsite z pseudomorfóz po olivíne (5,9 % Cr_2O_3; 0,615 p.f.u.), kým najrozšírenejší muskovit z drobnošupinkovitých agregátov, ktoré v metagabre prevládajú, môže mať obsahy Cr_2O_3 menšie ako 0,01%. Pri vysokých koncentráciách Cr badať dokonalú substitúciu Cr+Fe ↔ Al^{VI}+Mg, ktorá sa ich poklesom mení (obr. 5).

Chromitý pumpellyit patrí k pomerne raritným minerálom a rovnako ako na iných lokalitách vykazuje pomerne veľkú variabilitu obsahov chrómu, u ktorých bolo zistené kolísanie v intervale 2,99-16,81 % Cr_2O_3 (2,269-0,378) u jedincov priamo z fuchsitovej aureoly okolo chromitu. Pumpellyit sa v zlatníckej skupine vyskytuje aj bez väzby na chromitové zrná v metabazaltoch aj metagabrách primárne pyroxénovo-plagioklasového zloženia, ale v týchto prípadoch prakticky neobsahuje Cr (<0,03%; obr. 6).



Obr.6: Variabilia obsahov Cr v chromitom pumpellyite zo skúmaného metagabra (1) v diagrame Al-Fe^{2+}-Cr. Pre porovnanie je vynesené aj zloženie pumpellyitov z metabazaltov a metagabier pôvodne pyroxénovo-plagioklasového zloženia (2).

Orientačné skúmanie zloženia amfibolov potvrdilo variabilitu ich zloženia, predpokladanú na základe optických vlastností. V metagabre pori prevládajúcom aktinolite bol zaznamenaný aj tremolit a magnézihornblend. Prekvapením je kontrastný obsah chrómu v nich, kde popri prakticky nulových koncentráciách vykazuje značná časť analýz obsahy prevyšujúce 0,5% Cr_2O_3 (maximálne až 1,1% Cr_2O_3). Podobná situácia bola zistená pri klinozoizite/epidote (1,5 % Cr_2O_3) a chlorite (2,18% Cr_2O_3).

DISKUSIA A ZÁVERY

Nález metagabra s asociáciou chrómových minerálov predstavovaných chromitom, fuchsitom a chrómitým pumpellyitom v zlatníckej skupine gemerika nie je len mineralogickou kuriozitou, ale má aj značný genetický význam. Prítomnosť ofiolitových hornín predstavujúcich relikty variskej oceánskej kôry v sedimentárnej melánži závistliveckej formácie bola doložená presvedčivými mineralogickými, petrografickými aj geochemickými dôkazmi. Dosiaľ to však vždy boli horniny najvrchnejšej časti profilu oceánskou kôrou (metabazalty, metadolerity, izotrópne pyroxénovo-plagioklasové metagabrá, plagio-granity; Ivan a Méres, 2012), prípadne chrómspinelidový detrit a s istým otáznikom aj bloky listvenitov, odvodené od vrchnoplášťovej časti profilu (Méres a Ivan, 2017). Skúmané

metagabro je prvou vzorkou oceánskej spodnej kôry, identifikovanej v tejto oblasti. Predstavuje primárne horninu zloženú z olivínu, pyroxénu, bázického plagioklasu, ilmenitu a chrómspinelidu, snáď kumulátovej genézy. Pestrosť metamorfnej minerálnej asociácie v nej dokladá polymetamorfnú evolúciu celého komplexu závistliveckej formácie pri rôznej miere intenzity uplatnenia sa jednotlivých metamorfných fáz v rámci rôznych blokov v melánži. Prítomnosť chrómového pumpellyitu je nielen raritou, známou z niekoľkých mála miest na svete, ale je dôležitým faktom, že tieto lokality sú geodynamickými režimami blízke zlatníckej skupine – ide spravidla o ofiolitové melánže s uplatnením veľmi nízkostupňovej metamorfózy, ktorá prechádza do metamorfózy subdukčnej (napr. Hamada et al., 2010). Zistená osobitosť zloženia chromitu, ktorý sa neviaže na ultrabázické ale bázické horniny, bude veľmi užitočná pri ďalšom detailnejšom štúdiu možných zdrojov klastických chrómspinelidov v meta-sedimentoch závistliveckej formácie.

Zatiaľ najbližším analógom nami skúmanej horniny z Rudnian – Závistlivca je olivinické metagabro z oblasti doliny Koleso na S od Heľpy, ktoré taktiež obsahuje chrómspinelid, ale je pravdepodobne staršieho veku a prešlo inou metamorfnou históriou (Ivan et al., 1996).

Poďakovanie: *Práca bola podporená vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky č. projektu 1/0085/17.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Bernard, J.H., 1961: Mineralogie und Geochemie der Siderit-Schwerspatgänge mit Sulfiden im Gebiet von Rudňany, (Tschechoslowakei). Geol. Práce, Zoš., 58, 5-222.

Hamada, M., Seto, S., Akasaka, M., Takasu, A., 2008: Chromian pumpellyite and associated chromian minerals from Sangun metamorphic rocks, Osayama, southwest Japan. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 103, 6, 390-399.

Ivan, P., 1985: Hydrotermálno-metasomatické premeny základných horninových typov v okolí žilných štruktúr rudianskeho rudného poľa. In: Rudnianske rudné pole – geochemicko-metalogenetická charakteristika. Cambel, B. a Jarkovský, J. (eds.). Bratislava, Veda, 130-145.

Ivan, P., Hovorka, D., Méres, Š., 1996: Gabbroic rocks – a newly found member of the leptyno-amphibolite complex of the Western Carpathians. Slovak Geological Magazine, 3-4/96, 199-203.

Ivan, P., Méres, Š., 2012: The Zlatník Group – Variscan ophiolites on the northern border of the Gemeric Superunit (Western Carpathians). Mineralia Slovaca, 44, 1, 39-56.

Mandáková, K., Drnzíková, L., Hudáček,, J., 1971: Eruptívne horniny v rudnianskom rudnom poli a ich metasomatické produkty. Mineralia Slovaca, 3, 11, 215-230.

Méres, Š., Ivan, P., 2017: Detritické chrómspinelidy z metasedimentov závistliveckej formácie zlatníckej skupiny gemerika – zloženie a pôvod. In: Aktuálne trendy geochemického štúdia geologického prostredia. Jurkovič, Ľ., Kulikova, T., (eds.). Bratislava, Slovenská asociácia geochemikov, 87-92.

STABILNÉ IZOTOPY DUSÍKA V PODZEMNÝCH VODÁCH VYBRANÝCH ZNEČISTENÝCH ÚZEMÍ

Katarína Jančurová[1], Igor Slaninka[2], Juraj Michalko[2], Zuzana Grolmusová[2], Ján Bilohuščin[2], Michal Jankulár[2]

[1]Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábrežie arm. gen. L. Svobodu 5, Bratislava, katarina.jancurova@vuvh.sk
[2]Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava

ÚVOD

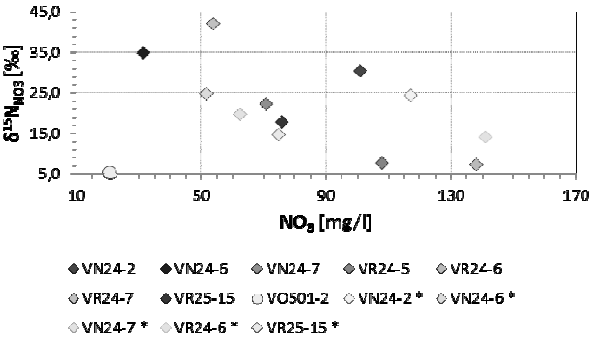
Cieľom práce je porovnanie izotopového zloženia dusičnanov v podzemnej vode znečistenej skládkou komunálneho odpadu pri mestskej časti Bratislavy – Devínska Nová Ves a podzemnej vody znečistenej skládkou priemyselného odpadu a poľnohospodárskou činnosťou pri Seredi. Vychádzali sme z predpokladu, že skládka komunálneho odpadu bude zdrojom znečistenia dusičnanov, ktoré vznikli rozkladom organických látok. Znečistenie pochádzajúce zo skládky priemyselného odpadu bude tvorené predovšetkým amónnymi soľami, podliehajúcich frakcionačným procesom a neskôr transformovaných do formy dusičnanov. Znečistenie z poľnohospodárskej činnosti môže pochádzať z umelých alebo živočíšnych hnojív. Vychádzali sme z jedenástich vzoriek odberanej podzemnej vody, ktoré sa spracovávali na Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave a Spišskej Novej Vsi.

METODIKA

V geochemickej praxi sa využívajú väčšinou dve analytické metódy, pomocou ktorých sa dá zistiť izotopové zloženie dusíka v danej vzorke. Chemická metóda, spracovávajúca N vo forme amónnych iónov a mikrobiologická, založená na analýze oxidu dusného (N_2O), produkovaného špeciálnym kmeňom denitrifikačných baktérií *Pseudomonas chlororaphis* z dusičnanov. Ku vzorke sa pridávajú v nadbytku, aby zabezpečili úplnú denitrifikáciu dusičnanov, rozpustených vo vzorke, na plynnú fázu. Klasická denitrifikačná cesta sa skladá z postupného znižovania dusičnanov na dusitany, oxid dusnatý, oxid dusný až voľný dusík: $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$. Baktérie *Pseudomonas chlororaphis* však majú blokovanú N_2O reduktázu, takže denitrifikujú dusičnany na plynnú formu N_2O, ktorý je neskôr meraný GasBench II a hmotnostným spektorometrom IRMS Delta V Plus.

VÝSLEDKY

Zdokumentované izotopové zloženie dusičnanov (pri koncentráciách od 20,89 mg/l do 138 mg/l) sa pohybuje vo veľkom rozsahu $\delta^{15}N_{NO3}$ od 5,40 ‰ do 42,10 ‰ a $\delta^{18}O_{NO3}$ od 5,49 ‰ do 23,29 ‰, čo môže byť spôsobené rôznorodou antropogénnou činnosťou. Na základné vyhodnotenie izotopov dusíka a kyslíka z dusičnanov bol použitý graf závislosti izotopov kyslíka z dusičnanov ($\delta^{18}O_{NO3}$) na izotopovom zložení dusíka z dusičnanov ($\delta^{15}N_{NO3}$), ako vidno na obr. 2. V grafe sú vykreslené hranice rozsahu izotopového zloženia dusičnanov pre jednotlivé typické zdroje a zložky, ako ich udáva Kendall et McDonnel (1998). Tiež je znázornený proces denitrifikácie, kedy sa ľahké izotopy prednostne dostávajú do produktov reakcie a ťažké sa hromadia vo zvyškovom východiskovom dusičnane. Vyhodnotenie grafického znázornenia by mohlo viesť k teórii, že vzorky VN24-6 a VR24-7 podliehali procesu denitrifikácie. Potvrdením by pre vzorku VN24-6 mohol byť tiež fakt, že sa voda vo vzorkovanom vrte obohatila od roku 2015 o ťažké izotopy dusíka a kyslíka a klesla v nej koncentrácia dusičnanov (obr. 1).

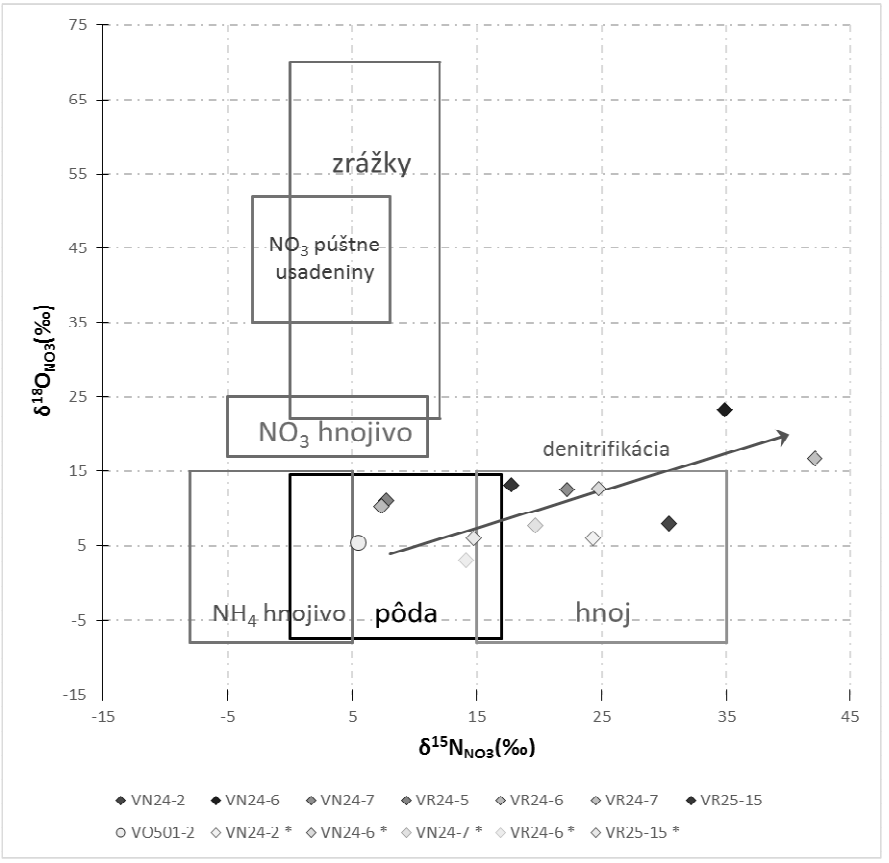


Obr. 1 Vzťah obsahu dusičnanu s pomerom izotopového zloženia dusíka ($\delta^{15}N_{NO3}$) (* vzorky z marca 2015 in Kordík et al., 2016)

Denitrifikačný proces tiež badať pri vzorke VN24-2. Pre vzorku VR24-7 denitrifikáciu nemožno potvrdiť, keďže nevieme, ako zmenila svoj stav od roku 2015. Dal by sa však tento proces predpokladať. Podľa obr. 1 by sme mohli predpokladať, že vo vzorke dochádza k procesu nitrifikácie, kedy sa amónne ióny (v koncentrácii 19,49mg/l) transformujú na dusičnany obohatené o

ľahký izotop a naopak zvyškové NH_4^+ sa obohacujú o ťažký izotop. Izotopové zloženie vzorky VR25-15 v oblasti typickej pre maštaľný hnoj môžeme vysvetliť vplyvom rozkladu organického materiálu podobného charakteru ako má maštaľný hnoj, prípadne teoreticky možným uskladňovaním maštaľného hnoja v dotknutej oblasti. Vzorky VN24-7 a VN24-2 môžu pochádzať z maštaľného hnoja, lebo v tesnej blízkosti miesta ich odberu sa vykonáva poľnohospodárska činnosť.

Vzorky VR24-5 a VR24-6 by mali mať pôvod v pôdnom dusíku. V ich prípade však môže prichádzať aj k riedeniu alebo k sorpcií, ako vidno na obrázku 1. Je pravdepodobné, že vo vzorkách prišlo k nitrifikácii, čo by vysvetľovalo vysoký obsah dusičnanov s ľahkými izotopmi dusíka. K takémuto procesu mohlo prísť tiež pri vzorke VN24-2. Nízky obsah NH_4^+ (6,21 mg/l) nasvedčuje proces nitrifikácie, ktorá vyčerpala zásoby amónnych solí. Nasledujúci proces denitrifikácie by mohol spôsobiť zvýšený obsah ťažkých izotopov dusíka.



Obr. 2 Izotopové zloženie rozpusteného dusičnanu vo vode - závislosť $\delta^{18}O_{NO3}$ na $\delta^{15}N_{NO3}$ s vyznačením izotopových charakteristík základných zložiek podľa Kendalla (Kendall et McDonnel, 1998) (* vzorky z marca 2015 in Kordík et al., 2016)

Z lokality v Devínskej Novej Vsi sa podarilo odobrať tri vzorky , ale iba jedna bola použiteľná na metódu bakteriálnej konverzie. Bola to vzorka VO501-2, v ktorej prítomný dusík pochádza pravdepodobne z pôdy. Koncentrácia amónnych solí a dusičnanov v nej bola taká nízka, že sa nedali badať žiadne výrazne prebiehajúce reakcie (obsahuje ľahké izotopy N_{NO3}, O_{NO3}) ani obohatenie, spôsobené činnosťou človeka (hnojenie, výluhy skládky).

DISKUSIA A ZÁVER

Cieľom práce bolo porovnať izotopové zloženie dvoch odlišných lokalít a zistiť pôvod dusíkatých zložiek v podzemnej vode. Na presnejšie hodnotenie výsledkov by bolo potrebné väčšie množstvo odobraných vzoriek, aby sa dal pohyb podzemnej vody a v nej rozpustených dusičnanov lepšie sledovať. Viacnásobne opakovaný odber vzoriek počas roka by tiež prezradil sezóne kolísanie dusičnanov a získané výsledky by tak boli lepšie interpretovateľné. Pre presnejšie spoznanie možných zdrojov dusíka vo vode by boli potrebné dynamické kolónové experimenty materiálov, ktoré pripadajú do úvahy ako zdroj znečistenia. Nám sa z prvej lokality (Devínskej Novej Vsi) podarilo odobrať iba tri vzorky a z druhej (Sereď – Dolná Streda) osem

vzoriek. Prvotným plánom bolo porovnať nielen dusičnany, ale tiež amónne ióny. Keďže rozbiehanie analytických metód na spracovanie izotopov dusíka bolo v začiatočných štádiách, podarilo sa nám uskutočniť spracovania vzoriek iba biologickou analytickou metódou. Prostredníctvom baktérii *Pseudomonas chlororaphis* sa dusičnany vo vzorke prekonvertovali na oxid dusný, ktorý sa neskôr meral na hmotnostnom spektrometri. Chemickou analytickou metódou, sme chceli získať pomer izotopového zloženia dusíka v amónnych soliach , no nepodarilo sa ju uskutočniť. Z vyššie spomenutých dôvodov by sa táto práca dala považovať za pilotnú časť k rozsiahlejšiemu štúdiu danej problematiky.

Limitujúcimi faktormi pri nami využitej analytickej metóde (bakteriálnej) je dosiahnutý obsah dusičnanov, ktorý musí mať minimálnu koncentráciu 5 mg/l. Na prvej lokalite (DNV) sa táto hranica podarila prekročiť iba jednej vzorke, preto hodnotenie prvej lokality nemôžeme považovať za dostatočné. Podľa izotopového zloženia dusičnanov by zdrojom dusíka vo vzorke podzemnej vody vrtu lokalizovaného nad skládkou mala byť pôda. Prostredníctvom terénnych meraní a chemických analýz podzemnej vody však môžeme povedať, že bývala skládka komunálneho odpadu pri Devínskej Novej Vsi reálne ovplyvňuje podzemnú vodu a šíri zvýšené koncentrácie niektorých prvkov, aj keď znečistenie prostredníctvom dusičnanov a iónov vo vzorkovaných vrtoch potvrdené nebolo. V smere prúdenia podzemnej vody klesá obsah rozpusteného kyslíka a vzniká anoxické prostredie (znižuje sa hodnota Eh) a narastá celková mineralizácia.

Zo vzoriek z druhej lokality (Sereď – Dolná Streda) sa podarilo stanoviť izotopové zloženie dusičnanov v siedmych vzorkách. Iba jedna nesplnila limitnú hodnotu pre biologické spracovanie dusičnanov. Z vyhodnotených chemických analýz vieme určiť, že podzemná voda daného územia je znečistená a prekračuje limitné hodnoty pre pitné vody. Dusík vo väčšine vzoriek pochádza z organického materiálu (typovo podobného maštaľnému hnoju), ktorý v niektorých vzorkách už podliehal degradačným procesom. V niekoľkých vzorkách však bola preukázaná zdrojom dusíka pôda. Ako zdroj prítomného dusíka v podzemnej vode sa skládka lúženca nepotvrdila. Môže to však byť spôsobené absentujúcou analýzou dusíka z amónnych solí. Ďalší faktor, ktorý mohol negatívne ovplyvniť výsledky izotopového pomeru dusíka a kyslíka v dusičnanoch je časová komplikácia pri uskladňovaní a spracovávaní vzoriek, ktoré bolo možné vzhľadom na technické dôvody analyzovať až po určitom čase.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Clark, I., 2015: Groundwather Geochemistry and Isotopes; CRC Press LLC, USA, 2015, 1-456.

Kendall, C., McDonnell, J.J., 1998: Isotope Tracers in Catchment hydrology. Elsevier Science, 1-839.

Kolektív autorov (Kordík, J. et al.), 2015: Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky, Záverečná správa, MINŽP, ŠGÚDŠ, Bratislava, 2015, 1-230.

SLEDOVANIE VPLYVOV PROSTREDIA NA ODBER VZORIEK VÔD A INTERPRETÁCIA VÝSLEDKOV NA LOKALITE SKLÁDKY CHZJD A V JEJ OKOLÍ

Vladimír Keklák[1], Andrej Machlica[1], Igor Slaninka[2], Robert Kubinec[3], Jaroslav Blaško[3]

[1]DEKONTA Slovensko, spol. s r.o., Odeská 49, Bratislava, keklak@dekonta.com, machlica@dekonta.com
[2]Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1,Bratislava, igor.slaninka@geology.sk
[3]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Chemický ústav, Ilkovičova 6, Bratislava robert.kubinec@uniba.sk jaroslav.blasko@uniba.sk

ÚVOD

Skládka odpadov z Chemických závodov Juraja Dimitrova (CHZJD), nachádzajúca sa na území hlavného mesta, sa stala v ostatnom roku predmetom zvýšenej pozornosti laickej i odbornej verejnosti. Už počas prieskumných prác v rokoch 2014 a 2015 realizovala spoločnosť DEKONTA Slovensko podrobný prieskum životného prostredia, ktorým sa potvrdil transport znečisťujúcich látok smerom do mestskej časti Vrakuňa a následne ďalej do oblasti za Bratislavu. Za účelom monitorovania stavu znečistenia boli vybrané vrty do monitorovacej siete, jednak na skládke, ako aj v jej okolí. Monitoring realizuje Štátny geologický ústav Dionýza Štúra v Bratislave v štvrťročných intervaloch, pričom sleduje vybrané ukazovatele (napr. chlórované uhľovodíky, pesticídy) a zároveň sú merané základné fyzikálno-chemické parametre vzorkovanej vody priamo v teréne. Na skládke sú okrem pravidelných odberov vykonávané aj cielené odbery odborníkmi zo štátneho, verejného aj súkromného sektora. Cieľom výskumu na skládke a v jej okolí je snaha identifikovať jednak ďalšie potenciálne nebezpečné látky a metabolity pesticídov v predmetnej oblasti, ako aj vývoj znečistenia v čase. Prostredie skládky sa javí ako veľmi heterogénny útvar, ktorý vykazuje značné anomálie, čo sa týka koncentrácie znečisťujúcich látok, ako aj výskytu samotných látok. Vylúhovateľnosť kontaminantov do podzemnej vody je počas roka rôzna a ich koncentrácie sú závislé od viacerých faktorov. Z uvedeného dôvodu sme sa rozhodli poukázať na niektoré dôležité fakty a postrehy vyplývajúce zo skúseností a práce na skládke a v jej okolí.

METODIKA

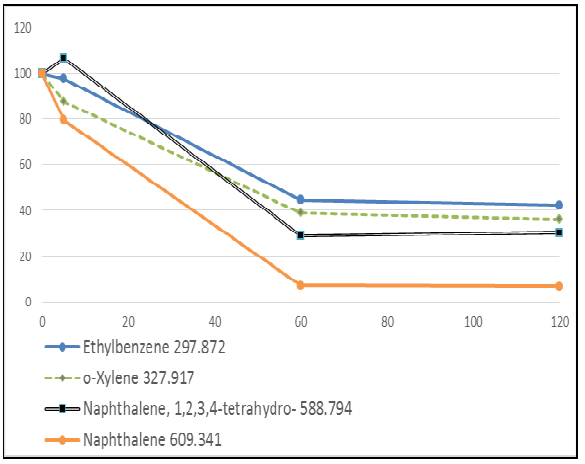
Pre účely zistenia obsahu znečisťujúcich látok v podzemnej vode predmetnej oblasti, sú používané štandardné metódy vzorkovania podzemných vôd a merania fyzikálno-chemických parametrov. Štandardné odbery podzemných vôd aj v rámci pravidelného monitoringu pozostávajú zo zmerania hladiny podzemnej vody v sledovanom objekte pomocou hladinomera, následne sa premeria hĺbka vrtu pre posúdenie možného zanášania vrtu a inštaluje sa do vrtu vo zvolenej úrovni čerpacia technika. Na odber vzoriek vôd sa používajú najmä prenosné 12V vzorkovacie čerpadlá typu GIGANT s regulátorom výdatnosti čerpania. Prečerpávaná podzemná voda preteká prietočnou celou, kde sú merané základné fyzikálno-chemické parametre - teplota, vodivosť, pH, oxidačno-redukčný potenciál a obsah kyslíka. Vzorka sa odoberá až po ustálení fyzikálno-chemických parametrov, čím je zabezpečená reprezentatívnosť vzorky vzhľadom na dané prostredie. V rámci pravidelného monitoringu je možné zistiť vývoj koncentrácií kontaminantov v rôznych obdobiach roka, čo môže pomôcť pri hodnotení rizika šírenia sa znečistenia nielen v rámci skládky, ale aj v jej okolí. Výsledky monitoringu sú spracovávané do databázy. V prípade používania rôznych spôsobov odberu (zmena hĺbky odberu, doby čerpania, výdatnosti čerpania, atď.), môže byť ohrozená konzistencia výsledkov s predošlými odbermi. Spôsob odberu vzorky sa ukazuje na tejto lokalite ako kľúčový. Vzhľadom na skutočnosť, že problematike skládky vo Vrakuni sa v súčasnosti venujú už 4 odborné tímy, ktoré sa môžu svojimi poznatkami dopĺňať bol v rámci výmeny poznatkov o skládke zrealizovaný aj spoločný čerpací pokus. Na pokuse sa podieľali výskumníci z ŠGÚDŠ, SAV, PriF UK v Bratislave a zo spoločnosti DEKONTA Slovensko. Použité bolo výkonné čerpadlo Grundfos na 230 V napájané z prenosnej elektrocentrály s výtlakom až do 70 m. Počas pokusu boli každých 30 minút merané fyzikálno-chemické parametre a odoberané vzorky vody na analytické stanovenie.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Čerpací pokus

Dňa 12.9.2017 bol realizovaný na skládke CHZJD na vrte HGSV-5 čerpací pokus, za účelom

zistenia heterogenity prostredia a potreby dodržania rovnakej metodiky odberu vzorky v čase. Pokus začal o 10:00 a bol ukončený o 13:00. Čerpané množstvo dosahovalo 2,5 l/s, pričom počas čerpania sa pri konštantnom výkone dosiahlo zníženie hladiny podzemnej vody len o 2 cm. Počas pokusu boli namerané nasledovné parametre: T v rozsahu od 12, 4 do 12,6°C, pH od 7,2 do 7,49, vodivosť od 1307 po 1373 µs/cm, Eh od -86 po -145 mV a obsah kyslíka bol nulový.



Obr. 1 Závislosť zmeny koncentrácie aromatických uhľovodíkov (ug/l) v závislosti od času (t v min.) odčerpávania vody.

Ihneď po spustení čerpania bola voda sfarbená do čierna od drobných čiastočiek pravdepodobne organického pôvodu, pričom toto čierne sfarbenie sa zmenilo po cca 30 minútach na takmer číru vodu, pričom charakteristický chemický zápach bol stále prítomný. Na obr. 1 je uvedený príklad časovej zmeny koncentrácií vybraných kontaminantov, pričom najväčšia zmena je v porovnaní hodnôt vzoriek odobratých na začiatku a v druhom slede.

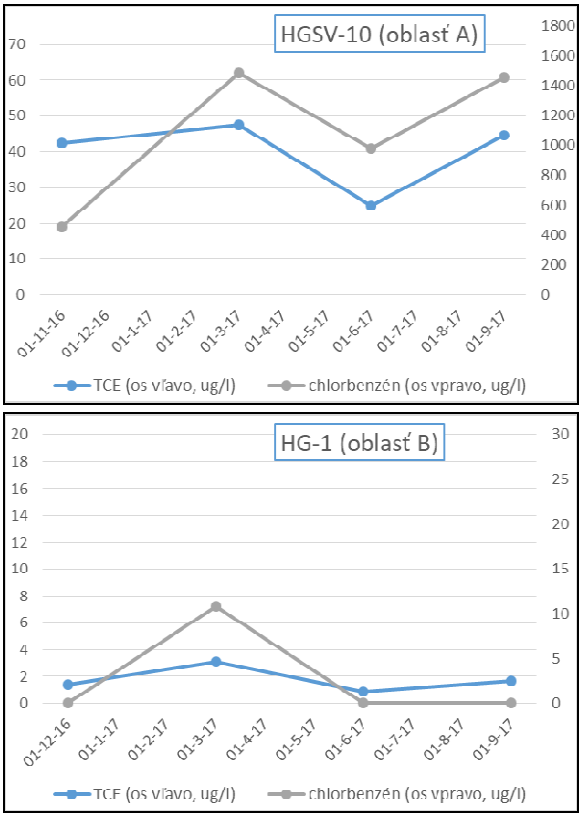
oblasť	parameter	pH	vodivosť mS/m	rozp. O_2 %	Eh mV
A	1	6,29	117,1	0	-127
	2	7,49	401	33	386
	3	**6,88**	**176,45**	**5,98**	**92**
B	1	6,44	86,6	0	67
	2	7,47	144	40	302
	3	**7,09**	**122,09**	**9,6**	**208**
C	1	6,93	92,9	0	216
	2	7,08	142,1	72,4	465
	3	**7,02**	**119,72**	**23,54**	**355**

Vysvetlivky: A – oblasť skládky, B – oblasť tesne pod skládkou, C –vzdialenejšia oblasť; 1 – minimum, 2 – maximum, 3 - priemer

Tab. 1 Štatistické parametre terénnych ukazovateľov (počet meraní 62)

Výsledky monitoringu

Na prezentovanej lokalite prebieha od konca roku 2016 pravidelný monitoring ŠGÚDŠ. V rámci monitoringu sa sleduje množstvo ukazovateľov. Spomedzi nich je možné spomenúť napríklad chlórované uhľovodíky a pesticídy. Okrem toho sú merané aj terénne ukazovatele (T_{vody}, pH, vodivosť, rozp. O_2, Eh). Prehľad základných štatistických parametrov z nameraných terénnych údajov je uvedený v tab. 1. Podľa výsledkov je zrejmé že priamo na skládke majú vody vyššie hodnoty vodivosti a naopak nižšie hodnoty rozpusteného kyslíka a Eh. V smere prúdenia sa hodnoty zlepšujú. Relatívne vysoká heterogénnosť meraných údajov je zrejmá z veľkého rozsahu väčšiny zistených terénnych hodnôt.



Obr. 2 Príklady časovej distribúcie hodnôt vybraných ukazovateľov, pre oblasť skládky (A) a oblasť tesne pod skládkou (B)

Podobne ako pri terénnych ukazovateľoch bola na skládke zistená výrazná plošná ako aj časová heterogenita aj pri niektorých v laboratóriu stanovovaných ukazovateľoch. V tab. 2 sú uvedené štatistické parametre pre vybrané ukazovatele, zvlášť pre jednotlivé oblasti (skládka, tesne pod ňou a vzdialenejšia oblasť). Z porovnania hodnôt vyplýva, že obsah väčšiny kontaminantov klesá so vzdialenosťou od skládky. Výnimkou je obsah PCE, ktorý dosahuje zvýšené hodnoty aj ďalej od skládky. Vzhľadom na povahu tohoto

kontaminantu a jeho častý výskyt vo vodách je však možné, že jeho pôvod je viac zdrojový.

Pri odberoch podzemnej vody boli najčastejšími zistenými problémovými látkami vo vrte HGSV-5: chlórbenzén, dichlórbenzén, tetrachlórbenzén, tetrachlóretén, trichlóretén, HCH a jeho metabolity, ametrín, atraton, atrazin-2-hydroxy, chloridazón, chloridazón desfenyl, lenacil, propazín, simazín-2-hydroxy, simetrín, lenacil. V jednom prípade sa objavili dokonca aj novo identifikované látky zo štandardne stanovovaných látok ako aclonifén, DEET, diflufenikán, fenuron a naptalám. Z cielene identifikovaných látok mimo štandardy boli zistené na skládke aj v jej okolí najmä benztiazol, metylbenzotiazol a jeho deriváty. Pri sledovaní výskytu chloridazónu a jeho metabolitu chloridazónu desfenylu sa ukazuje smerom na Žitný ostrov neistota pôvodu uvedených dvoch látok. Aj keď ich obsahy sú veľmi vysoké, obsahy chloridazónu aj desfenylu sú už v súčasnosti pomerne bežné, napr. aj v Českej republike, kde sa zaradili medzi sledované pesticídy.

oblasť	parameter	PCE	TCE	cis-DCE	VC	benzén	1,4-dichlór-benzén	chlór-benzén	OCP	atrazín	propazín	prometryn
A	1	2	0,1	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,0125	0,01	0,01	0,01
	2	41,7	47,6	6,6	14	852	41,3	1489	5,49	1,5	1,39	1492
	3	**14,03**	**9,59**	**1,97**	**2,2**	**111,89**	**5,82**	**207,41**	**0,43**	**0,12**	**0,11**	**69,64**
B	1	1,8	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0125	0,01	0,01	0,01
	2	19,1	4	2,9	2,6	2,5	0,9	20,6	0,1	0,37	0,02	15,2
	3	**10,36**	**1,96**	**1,06**	**0,77**	**0,53**	**0,27**	**4,46**	**0,05**	**0,09**	**0,01**	**3,68**
C	1	0,9	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0125	0,01	0,01	0,01
	2	40,5	3,3	4,1	1,3	0,7	1,8	11,3	0,029	0,25	0,02	2,95
	3	**12,73**	**1,38**	**1,12**	**0,46**	**0,18**	**0,23**	**1,28**	**0,02**	**0,05**	**0,01**	**0,48**

Vysvetlivky: A – oblasť skládky, B – oblasť tesne pod skládkou, C –vzdialenejšia oblasť; 1 – minimum, 2 – maximum, 3 – priemer

Tab. 2 Štatistické parametre vybraných analytických ukazovateľov získaných z monitoringu (počet meraní 54)

ZÁVER

Pri skúmaní vývoja látok v oblasti skládky CHZJD a v jej okolí sa objavujú stále nové súvislosti a neistoty súvisiace so znečisťujúcimi látkami. Dlhodobejším monitoringom, ako aj cielenými odbermi v širšej oblasti skládky je možné dospieť k záveru, že znečistenie ktoré sa dávalo do súvisu so skládkou nemusí mať vždy svoj pôvod na skládke a niektoré kontaminanty môžu pochádzať aj zo znečistenia nachádzajúceho sa mimo skládku, napr. v starých priemyselných prevádzkach a vďaka silnému prúdeniu podzemných vôd sa dostáva v smere prúdenia až do oblasti začínajúceho Žitného ostrova.

Zároveň sa prieskumnými a monitorovacími aktivitami podarilo zistiť, že znečistenie na skládke a v jej okolí nie je homogénne, čo sa týka plošnej ako aj časovej distribúcie. Dôležitým faktorom je aj metodika odberu a ďalšie faktory potenciálne ovplyvňujúce koncentrácie kontaminantu vo vzorkách podzemných vôd.

Poďakovanie: *Príspevok bol vypracovaný s podporou projektu „Výskum nového integrovaného procesu čistenia podzemných vôd znečistených zmesou organických a anorganických látok priemyselného pôvodu“ podporeného MH SR, ako aj projektu financovaného z OPKŽP s názvom „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť“ ITMS kód 310011B426*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Pitter, P., 1999: Hydrochemie. Praha, Vyd. VŠCHT, 1-568.

VAZBA As V GLEJOVÝCH PŮDÁCH PŘÍRODNÍ GEOCHEMICKÉ ANOMÁLIE SMOLOTELY U PŘÍBRAMI

Magdaléna Knappová, Petr Drahota, Ondřej Kulakowski

Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova
Albertov 6, 128 4, Praha 2, ČR, magda.pp@volny.cz

LOKALITA

Obec Smolotely se nachází ve středočeském kraji 20 km jihovýchodně od Příbrami. Je součástí Smolotelsko-líšnického zlatonosného rudního revíru, jehož zrudnění se nachází na kontaktu Jílovského pásma s granitoidy středočeského plutonu. Ve Smolotelsko-líšnickém revíru jsou nejčastějšími horninami amfibolické syenity, amfibol-biotické diority, granodiority a albitity. Zlatonosné žíly jsou vyplněny křemenem a sulfidickými minerály: zejména arzenopyrit, méně hojný pyrit, vzácně bismutin a telluridy (Morávek 1992). V 80. letech 20 století v rudním revíru proběhl metalometrický průzkum půd, který odhalil zvýšené koncentrace As v půdách (Seidl, 1991). Nejvyšší půdní koncentrace As na této lokalitě dosáhla 1,9 hm. % (Drahota a kol., in review). Tato studie prokázala, že As se v oxických půdách váže zejména do Fe (hydr)oxidů (ferrihydrit a goethit) a sekundárních arzeničnanů (arseniosiderit, bariofarmakosiderit a yukonit). Vazba As v glejových půdách (≤ 590 mg As/kg) nebyla zcela odhalena (Drahota et al., in review), protože jedinými nalezenými minerály obsahující As (≤ 2,7 hm.% As_2O_5) v těchto půdách byly dobře krystalické Fe (hydr)oxidy (goethit a hematit); ty se však v glejových půdách vyskytovaly jen v akcesoricém množství. Až při jedné z nedávných návštěv lokality jsme v glejové půdě nalezli žluté povlaky na pohřbených fragmentech organické hmoty (kořeny), které dle rentgenografického studia odpovídají realgaru. Jedná se tedy zřejmě o teprve druhý světový nález makroskopických akumulací As sulfidů vzniklých za nízkoteplotních podmínek v glejových půdách.

METODIKA

Na podzim tohoto roku byly na lokalitě vykopány dva profily, z kterých byly odebrány půdní vzorky (po 10cm intervalech) pro mineralogické, geochemické a izotopové analýzy. Vzorky byly odebrány do PE pytlíků v inertní atmosféře. V anoxických podmínkách byly vzorky usušeny (pomocí lyofilizace) a dále upraveny pro mineralogickou a geochemickou analýzu. Podobným způsobem byly upraveny vzorky sulfidů As, které byly mechanicky vyseparovány z povrchů fragmentů organické hmoty (obr. 1).

Obr. 1 Žlutý makroskopický realgar na povrchu organické hmoty.

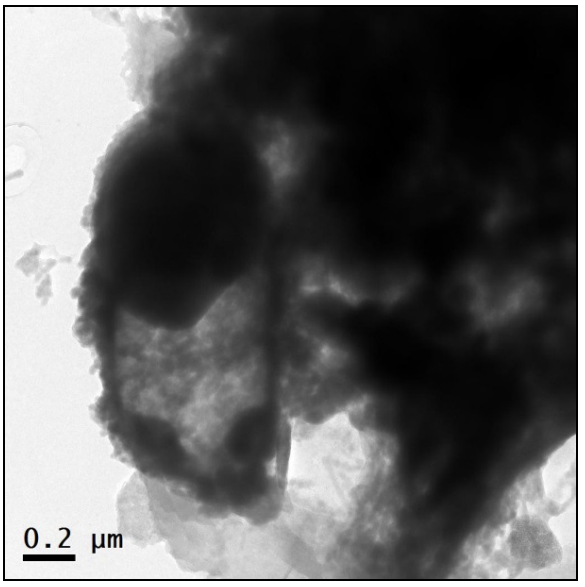
Takto zpracované vzorky byly studovány mineralogickými metodami (optická mikroskopie, RTG, Ramanova spektrometrie) a byly také studovány pomocí elektronového mikroskopu (EMPA a TEM).

VÝSLEDKY

Prášková difrakční analýza společně s výsledky z TEM/EDS potvrdily, že ve žlutých povlacích na organické hmotě dominuje realgar, se kterým často asociuje framboidální pyrit s 1 hm.% As. Výsledky studia pomocí Ramanovy mikrospektrometrie naznačují, že realgar není zřejmě jedinou As-S fází ve zkoumaných vzorcích. Vznik sekundárních sulfidů obsahující As je zřejmě úzce spjat s mikrobiálními procesy, které probíhají na povrchu fragmentů organické hmoty. Důkazem pro toto tvrzení může být intimní asociace zrna As-S fáze na obr. 2.

PERSPEKTIVA

Cílem probíhajícího projektu bude pomocí mineralogických a geochemických metod charakterizovat vazbu As v glejových půdách na lokalitě Smolotely a dále pak pomocí izotopických poměrů S posoudit vliv mikrobiální činnosti na sulfidizaci těchto půd.



Obr. 2 Bakterie inkrustovaná As-S fází

***Poděkování**: Tento výzkum je podporován Grantovou agenturou České republiky (GAČR 16-09352S).*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Drahota, P., Kulakowski, O., Culka, A., Knappová, M., Rohovec, J., Veselovský, F., Racek, F.: Arsenic mineralogy of near-neutral soils and mining waste at the Smolotely-Líšnice historical gold district, Czech Republic. Applied Geochemistry, under review.

Morávek, P., Janatka, J., Pertoldová, J., Straka, E., Ďurišová, J., Pudilová, M., 1989: Mokrsko gold deposit – the largest gold deposit in the Bohemian Massif, Czechoslovakia. Economic Geology. Monograph 6.

Seidl, K., 1991: Jílovské pásmo – dílčí úkol Smolotely. MS Geofond Praha (FZ 6371), 1-57.

DRAHOKOVOVÁ MINERALIZÁCIA A ALTERÁCIE EPITERMÁLNEHO ŽILNÉHO SYSTÉMU PROCHOT-LAZY V ŠTIAVNICKOM STRATOVULKÁNE

Peter Koděra[1], František Bakos[2], Alexander Kubač[1], Jaroslav Lexa[3], Peter Uhlík[1], Maroš Sýkora[2]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie Ilkovičova 6, Mlynská dolina, Bratislava, kodera1@uniba.sk
[2]Green View s. r. o., Nevädzová 5, Bratislava
[3]Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava

ÚVOD

Epitermálna žilná Au-Ag mineralizácia na lokalite Prochot v plášti štiavnického stratovulkánu patrí medzi menej známe lokality s historickou ťažbou drahých kovov v rámci stredoslovenských neovulkanitov. Staré banské práce malého rozsahu sa nachádzajú 1 km južne od obce Prochot pri usadlosti Lazy. Novodobé prieskumné aktivity, ktoré tu začali až koncom 20. storočia, zistili prítomnosť rozsiahlych zón hydrotermálnych premien a brekciácie (Knésl a Knéslová, 2000).

Od roku 2013 na tejto lokalite spoločnosť Green View s.r.o. realizuje vyhľadávací prieskum, v rámci ktorého bolo odobratých 45 litogeochemických vzoriek z priestoru medzi obcou Prochot a usadlosťou Lazy. V blízkom okolí starých banských prác bolo vykopaných 8 prieskumných rýh s dĺžkou 9 až 75 m (celkovo 281,5 m), z ktorých bolo odobratých 157 vzoriek. Odvŕtané tu boli vrty PT-1 a PT-2 s hĺbkou 73 a 150 m. Na vzorkách z vyhľadávacieho prieskumu bol realizovaný mineralogický výskum žilnej mineralizácie a hydrotermálnych premien, ktorého výsledky boli už čiastočne publikované v práci Koděra et al. (2016). Cieľom tejto práce je sumarizácia výsledkov doterajších prieskumných a výskumných prác, ako aj prezentácia nových údajov, najmä z litogeochemických vzoriek a z vrtu PT-2, ktorý bol vŕtaný v auguste 2017.

GEOLOGICKÁ STAVBA

Skúmaná mineralizácia pri obci Prochot vystupuje v prostredí vulkanitov v južnej časti pohoria Vtáčnik. V tejto oblasti sú vulkanity rozčlenené relatívne mladými zlomami SV–JZ až S–J smeru na tektonické bloky medzi Žiarskou kotlinou na východe a vyzdvihnutým chrbátom predvulkanického podložia pod hlavným hrebeňom Vtáčnika na západe (Šimon et al., 1997). V priestore medzi zlomami je predvulkanické podložie v hĺbke 500–800 m a vulkanity sú dominantne zastúpené horninami I. etapy štiavnického stratovulkánu bádenského veku. Tie sú západne od Prochote prekryté amfibolickým andezitom plešinskej formácie (vrchný báden) a lávovými prúdmi vtáčnickej formácie (sarmat). Južne od Prochote ich prekrývajú horniny žiarskeho komplexu (sarmat). Hostiteľské horniny mineralizácie pri Prochoti tvorí efuzívny komplex prevažne pyroxénických andezitov komplexu I. etapy, do ktorého prenikajú horniny prochotského intruzívneho komplexu.

Prochotsky intruzívny komplex zahŕňa silly amfibolicko-pyroxenického andezitového porfýru a intruzie amfibolicko-pyroxenického dioritového porfýru. Tieto horniny sú postihnuté propylitizáciou a pyritizáciou variabilnej intenzity, pričom identifikovaná tu bola impregnačno-žilníková mineralizácia s pyritom, pyrotitom a zriedkavým chalkopyritom, sfaleritom a galenitom (Konečný et al., 1998).

METODIKA

Na analytické štúdium mineralizácie a hydrotermálnych alterácií boli použité vzorky poleného jadra vrtov, ako aj vzorky z prieskumných rýh, odkryvov a litogeochemické vzorky. Na geochemické analýzy zlata bola využitá metóda AAS, na analýzu ostatných prvkov metóda ICP. Mineralogické a petrologické štúdium bolo realizované na leštených výbrusoch s využitím optického polarizačného mikroskopu s prechádzajúcim a odrazeným svetlom. Na určenie chemického zloženia rudných a nerudných minerálnych fáz sa použila elektrónová mikroanalýza (EDS a WDS). Vzájomné vzťahy minerálov sa študovali a dokumentovali metódou spätne rozptýlených elektrónov (BSE). Minerálne zloženie alterovaných hornín sa zisťovalo pomocou RTG difrakčných analýz neorientovaných a orientovaných preparátov (kvantitatívna celohorninová analýza a semikvantitatívna analýza ílovej frakcie). Podrobnosti o jednotlivých metodikách sú uvedené v práci Koděra et al. (2016).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Mineralizácia

V študovanej oblasti sa prejavy epitermálnej mineralizácíe vyskytujú na ploche 4 x 1,5 km v prostredí andezitov I. etapy štiavnického stratovulkánu. Súčasný prieskum ukázal, že mineralizácia je lokalizovaná vo viacerých zhruba paralelných zónach, ktoré sa prejavujú výraznou argilizáciou, silicifikáciou, hydrotermálnou brekciáciou a miestami aj kremenným žilníkom a kremitými sintrami.

Hlavná zóna je pravdepodobne viazaná na regionálny zlom a bola sledovaná aj starými banskými prácami. Lokalizovaný tu bol šikmý vrt PT-1. Povrchové vzorky alterovaných hornín v SZ časti zóny majú obsahy Au nad 3 ppm, žiloviny z haldových vzoriek až do 20 ppm. Textúra žiloviny je pórovitá až kostrovitá s pseudomorfózami kremeňa po čepeľovitom kalcite. Podľa výskytu vyťažených priestorov vo vrte PT-1 je táto štruktúra rozfáraná najmenej do hĺbky 40 m od povrchu.

Vo vrte PT-1 od povrchu do hĺbky 46 m boli prítomné hydrotermálne brekcie, pričom tmel brekcií tvoria ílové minerály, opál-chalcedón, kremeň a pyrit (od 3 do 5 %, lokálne >10 %). Zvýšený obsah Au v desatinách ppm je typický len pre silicifikované brekcie. Masívne žilné zrudnenie sa navŕtalo v hĺbke 46 - 48 m vo forme jemnozrnného kremeňa s hrubozrnným kalcitom, priemernými obsahmi 5,4 ppm Au a 10,5 ppm Ag. Nižšie, v hĺbke 48–58 m sa prevŕtali vyťažené priestory. Pod nimi v argilitizovanom andezite vystupuje 2 m hrubá zóna s kremeňovo-kalcitovým žilníkom, s obsahmi v desatinách ppm Au, pod ktorou je prítomný už len silne alterovaný andezit bez prejavov mineralizácie.

Pomer Au:Ag v žilovine je 1:1 až 1:6. V nadloží žilnej štruktúry sa zistil postupný nárast pomeru Au:Ag smerom k povrchu a to až do hodnoty 1:100. Obsahy Cu, Bi, Mo, Pb i ďalších kovov sú takmer pod medzou stanoviteľnosti. Zvýšený obsah dosahuje len Sb (priemerne 81 ppm, max. do 148 ppm), As (71 ppm, v okolí žíl priemerne 201 ppm, max. 555 ppm) a veľmi mierne Zn (max. do 52 ppm).

Vo vzorkách žilnej mineralizácie zachytenej prieskumným vrtom PT-1 v hĺbke 47–48 m sa zistila prítomnosť kremeňa, karbonátov, zlata, tetraedritu a pyritu. Zlato o rýdzosti 772-822 sa vyskytuje vo forme samostatných alotriomorfných zŕn v kremeni, v asociácii s pyritom a tetraedritom, ktorý obsahuje v priemere 9,8 hm % Ag, 7,0 hm% Zn a 1,9 hm% As. Z karbonátov bol identifikovaný kalcit, rodochrozit a siderit.

JV pokračovanie Hlavnej alteračnej zóny bolo sledované prieskumnými ryhami, vzorkovaním odkryvu Jastrabského potoka a vrtom PT-2. V povrchových prieskumných prácach sa zistila prítomnosť brekcií viacerých generácií s fragmentami alterovaných hornín a kremeň-karbonátovej žiloviny. Brekcie sú tmelené ílom a prenikané kremenným žilníkom s pyritom. Na okrajoch brekciových zón je andezit intenzívne argilitizovaný a husto impregnovaný pyritom. V šikmom vrte PT-2 bola hlavná zóna brekcií zachytená v nepravej hrúbke 50 m (od metráže 76 m do 108 m).

Vo vzorkách z povrchových prieskumných diel boli obsahy zlata v priemere 0,53 ppm Au (max. 3,25 ppm). Zvýšené obsahy Au tu boli v brekciách a kremeňovom žilníku s priemernou hrúbkou mineralizovaných štruktúr 8,3 m. Argilitizovaný andezit s bohatými impregnáciami pyritu obsahuje len do 0,24 ppm Au. Pomer Au:Ag (~1:1–1:2) a obsahy Zn, Sb a As sú tu veľmi podobné ako v nadloží žilnej štruktúry v PT-1.

Vo vrte PT–2 zvýšené obsahy Au (0,31 - 2,21 ppm) boli zistené len v intervale 78-85 m, teda v centrálnej časti zóny brekcií, kde je prítomná aj silná silicifikácia. Žilná mineralizácia vrtom zistená nebola, len lokálne je tu hojný kremeň-kalcitový žilník.

Asi 70 m východne od hlavnej zóny sa v prieskumnej ryhe PTR-5 zistila užšia paralelná zóna brekcií o hrúbke 5 m, s priemernými obsahmi 0,26 ppm Au a 0,12 ppm Ag.

Hydrotermálne premeny

Hydrotermálne premeny boli podrobnejšie sledované vo vrtoch PT-1, PT-2, v prieskumných ryhách a odkryvoch.

Vo vrchnej časť vrtu PT-1 v oxidačnej zóne (do 20 m) sa vyskytujú variabilne argilizované hydrotermálne brekcie s hojnými Fe-oxidmi a pravdepodobne kaolinitom. RTG analýza ílovej frakcie vzorky z hĺbky 14,6 m poukázala na dominantnú prítomnosť alunitu, doprevádzaného cristobalitom, menej smektitom. Geochemické údaje tu zistili zvýšené obsahy Hg.

V hĺbke 20–32 m sa intenzita argilizácie znižuje a hornina je menej dezintegrovaná. Spočiatku sa vyskytujú hlavne brekcie tmelené opálom/chalcedónom, hlbšie je prítomný pyrit. Podľa RTG analýz je tu hlavným alteračným minerálom smektit, doprevádzaný zriedkavejším kaolinitom. Primárne magmatické minerály tu zostali čiastočne zachované.

Od hĺbky 32 m až po žilnú štruktúru v hĺbke 47 m sa vyskytuje polymiktná sivá a sivozelená hydrotermálna brekcia, tmelená silicifikovanou

horninovou múčkou bohatou na impregnácie pyritu. Podľa RTG analýzy je tu dominantne prítomný adulár (až 52 %), kremeň (32 %) a pyrit s markazitom (13 %). Geochemicky sa tento úsek prejavil zvýšeným obsahom K, S, Fe, As a Cu.

Pod žilnou štruktúrou sa vyskytujú propylitizované andezity, lokálne s náznakmi brekciovitej textúry. Podľa RTG analýzy je tu hlavný alteračný minerál smektit (30 %), ale významne je tu zastúpený aj chlorit (10 %), kalcit (13 %), kaolinit (11 %), illit (5 %) a K-živec (11 %) a kremeň (11%). Horniny majú zvýšený obsah Ca a Mn.

V JV pokračovaní Hlavnej alteračnej zóny v odkryve Jastrabského potoka sa zistili podobné typy alterácií ako v nadložnej, brekciovitej zóne vrtu PT-1. Podľa RTG analýz je tu vysoký obsah aduláru (60 až 76 %), menej kremeňa (13 až 27 %), pyritu (6 až 8 %) a variabilne illitu (1 až 10 %). Lokálne sa zistili prejavy brekciácie. Geochemicky horniny majú vysoký pomer K/Na, vysoký obsah Mn a zvýšené hodnoty Fe a S. Pri severnému konci vzorkovaného úseku, sú horniny menej alterované so zachovaným plagioklasom (38 %), K-živcom (30 %), chloritom (10 %), kremeňom (7 %), smektitom (7 %) a kalcitom (4 %).

Vo vrte PT-2 oxidačná zóna zasahuje do hĺbky 26 m a pod ňou až do úrovne 75 m je len slabo alterovaný andezit. V úseku pred zónou intenzívnej brekciácie je alterácia intenzívnejšia, pričom podľa RTG analýzy je tu zastúpený najmä illit (36 %), K-živec (28 %), chlorit (14 %), kremeň (12 %) a smektit (4 %). V mineralizovanej časti brekcií dominuje adularizácia, silicifikácia a pyritizácia, pričom obsah K-živca dosahuje až 51 %, kremeňa 39 % a pyritu 8 %. V nasledujúcom nemineralizovanom úseku zbrekciovanej horniny je charakter alterácie podobný ako pred úsekom brekcií, s výnimkou zastúpenia významnejšieho zastúpenia kalcitu (8 %) a kaolinitu (5,5 %). V úseku pod brekciami až do konca vrtu v 150 m je andezit so zachovanou porfyrickou textúrou, s plagioklasom (50 %) a K-živcom (22 %). Vo zvýšenej koncentrácii je tu aj smektit (11 %) a kremeň (7 %).

Na severnom konci Hlavnej zóny je podľa RTG analýz vzoriek z ryhy PTR-4 prítomný argilit s hojným zastúpením smektitu (35 až 37 %) a neusporiadanej modifikácie SiO_2 (opal-C alebo opal-CT). Z ďalších minerálov je prítomný kaolinit (9 – 17 %), illit (2 – 5 %) a K-živec (2 – 4 %).

Hydrotermálne premeny boli sledované aj v litogeochemických vzorkách, odobraných severne od Hlavnej zóny, t.j. v priestore južne od Prochotského intruzívneho komplexu. V smernom SSZ pokračovaní Hlavnej zóny sa zistila prítomnosť silicitov v pásme siahajúcom až do vzdialenosti 2 km od historických banských prác a vrtu PT-1. Východne od nich sa zistili paralelne distribuované vzorky s alunitom (19 – 37 %), opálom (20 %) a kaolinitom (20 – 26 %), t. j. podobné premeny ako v najvrchnejších častiach vrtu PT-1. Vo väčšej vzdialenosti od pásma silicitov sa v litogeochemických vzorkách vyskytujú už len menej intenzívne alterované horniny s čiastočne zachovaným plagioklasom (25 %), kremeňom (~28 %), illitom/smektitom (14 + 19 %) a kaolinitom (5 %). Takmer všetky vzorky severne od Hlavnej zóny majú už len veľmi nízke obsahy zlata (pod 0,01 ppm).

DISKUSIA A ZÁVER

Vyhľadávací prieskum v oblasti Prochot-Lazy zistil prítomnosť drahokovovej žilnej mineralizácie vo vrte PT-1, ako aj rozsiahlych zón hydrotermálnych brekcií a rôznych typov alterácií v zonálnom usporiadaní. Mineralizácia a okoložilné premeny majú znaky epitermálnych systémov nízkosulfidačného aj strednesulfidačného typu (napr. Sillitoe a Hedenquist, 2003).

Vo vrte PT-1 bolo dobre dokumentované zonálne usporiadanie jednotlivých typov premien. Kaolinit a alunit s cristobalitom v najvrchnejšej časti vrtu reprezentuje pôvodnú vadóznu zónu parou prehriateho prostredia, indikovanú aj zvýšeným obsahom ortuti a nízkou koncentráciou ostatných kovov. Parou prehriata zóna postupne prechádza do koreňovej zóny s dominantným smektitom a kaolinitom, čo indikuje kontinuálnu zmenu k menej kyslím podmienkam, pravdepodobne pod paleohladinou spodnej vody. Opál/chalcedón, ktoré tmelia zbrekciovaný andezit na báze parou prehriatej zóny pravdepodobne reprezentuje silicifikáciu v úrovni paleohladiny podzemnej vody. Hlbšie vo vrte v nadloží mineralizovanej štruktúry sa vyskytuje zóna adularizácie so silicifikáciou a pyritizáciou, pričom tento typ premeny býva charakteristickým znakom blízkeho okolia nízko- až strednesulfidačných systémov. Rozsiahlu brekciáciu hornín v tomto prostredí pravdepodobne spôsobilo upchávanie málo priepustnej zóny silicifikácie, následné zvyšovanie tlaku a frakturácia hornín a to aj v nadložnej zóne parou prehriateho prostredia. Podložie mineralizovanej štruktúry je menej intenzívne brekciované, s minerálnym zložením premien typickým pre regionálnu propylitizáciu.

Značne odlišná intenzita alterácií a brekciácie hornín v nadloží a podloží žilnej štruktúry naznačujú, že mineralizovaná štruktúra je uklonená. Rozsiahle alterácie hornín v nadloží epitermálnych systémov sú typicky spôsobené

únikom pár z vriacich fluíd, stúpajúcich cez priepustné tektonické štruktúry, pričom var fluíd je považovaný aj za hlavný spúšťač precipitácie zlata. Mineralizovaná štruktúra je pravdepodobne uklonená na SV, čomu nasvedčuje priebeh historických banských a povrchových prác a smer Hlavnej alteračnej zóny na povrchu, ktorá rešpektuje topografiu terénu iba za predpokladu SV sklonu zóny.

Hydrotermálne alterácie na lokalite Prochot-Lazy sú obdobné jednotlivým alteračným typom, ktoré boli definované vo vrte PT-1. V južnom pokračovaní Hlavnej alteračnej zóny sú premeny s hojným adulárom a brekciáciou ekvivalentné nadložnej brekciovitej zóne vo vrte PT-1. Napriek zvýšeným obsahom Au v zónach adularizovaných brekcií, potvrdených aj vrtom PT-2, sa tu však diskrétna žilná štruktúra nezistila. Jej absenciu je možné interpretovať ako dôsledok vyklinenia žilnej štruktúry v hlbšej úrovni, než dosiahli prieskumné práce, alebo tu žilné zrudnenie chýba v dôsledku rozvetvenia hlavnej štruktúry do viacerých menších paralelných štruktúr. Podobná situácia je pravdepodobne aj v SZ pokračovaní Hlavnej zóny, kde JJZ-SSV usporiadanie jednotlivých typov premien (adularizácia+ silicifikácia, premeny parou prehriateho prostredia, propylitizácia) naznačuje kontinuitu Hlavnej zóny v smere ku Prochotskému intruzívnemu komplexu. Táto významná zóna premien má v tom prípade dĺžku dosahujúcu takmer 3 km, avšak jej rudonosnosť je v tomto priestore otázna vzhľadom na absenciu zlata v odobratých litogeochemických vzorkách.

Získané informácie o geologických pomeroch a vlastnostiach mineralizácie umožňujú jej začlenenie do metalogenetického vývoja štiavnického stratovulkánu. Mineralizácia sa vyskytuje v prostredí alterovaných pyroxénických andezitov predkalderového vývoja stratovulkánu, pričom relikt lávového prúdu vrchnobádenskej Plešinskej formácie nie je postihnutý alteráciou. To naznačuje, že študovaná mineralizácia je pravdepodobne bádenského veku a teda je relatívne staršia v porovnaní s typickými epitermálnymi systémami stredoslovenských neovulkanitov. Táto interpretácia je v súlade s orientáciou mineralizovanej zlomovej štruktúry, ktorá indikuje SV–JZ orientovanú extenziu, ktorá je charakteristická pre obdobie bádenu (Nemčok et al., 1993). V oblasti štiavnického stratovulkánu je študovaná mineralizácia časovým zaradením podobná drahokovovo-polymetalickej mineralizácii na Rozália bani v centrálnej zóne štiavnického stratovulkánu, avšak jej štruktúrne pomery sú odlišné, súvisiace s vývojom strižnej zóny (Koděra et al., 2017). Epitermálna mineralizácia na lokalite Prochot môže súvisieť s hydrotermálnou aktivitou, viazanou na magmatickú komoru pod centrálnou zónou štiavnického stratovulkánu (podobne ako ložisko na Rozália bani), alebo s lokálnou magmatickou komorou pod Prochotským intruzívnym komplexom, s odtokom fluíd pozdĺž významnej zlomovej štruktúry SSZ-JJV smeru.

Poďakovanie: *Práca bola podporená grantom VEGA č. 1/0560/15, projektom APVV-15-0083 a firmou Green View. s.r.o.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Koděra, P., Bakos, F., Kubač, A., Lexa, J., Sýkora, M., 2016: Epithermal Au-Ag mineralisation at the locality Prochot-Lazy in the mantle of the Štiavnica Stratovolcano. Acta Geologica Slovaca, 8, 149-163.

Koděra, P., Kubač, A., Uhlík, P., Osacký, M., Vojtko, R., Chovan, M., Lexa, J., Žitnaň, P., 2017: Hydrothermal alteration of a shallow-dipping epithermal Au-Ag-Pb-Zn-Cu deposit in Banská Hodruša, Slovakia. Proc. 14th Biennial SGA Meeting, Québec City, Canada.

Knésl, J., Knéslová, A., 2000: Prochot – Au, Ag rudy, vyhľadávací prieskum, stav k 31.12.1998. Záverečná správa, archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-17.

Konečný, V. et al., 1998: Vysvetlivky ku geologickej mape Štiavnických vrchov a Pohronského Inovca 1:50000 (Štiavnický stratovulkán). GÚDŠ, Bratislava, 1-473.

Sillitoe, R.H., Hedenquist, J.W., 2003: Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositions, and epithermal precious metal deposits. In: Simmons S.F. & Graham I. (Eds.): Volcanic, geothermal, and ore-forming fluids: Rulers and witnesses of processes within the earth. Society of Economic Geologists, Economic Geology Special Publications, 10, 315-343.

Šimon, L. et al., 1997: Vysvetlivky ku geologickej mape Vtáčnika a Hornonitrianskej kotliny 1:50 000. Geol. služba SR, Bratislava, 1-271.

Nemčok, M., Hók, J., Kováč, P., Marko, F., Madarás, J., Bezák V., 1993: Tektonika Západných Karpát v terciéri. In: Rakús M. & Vozár J. (Eds.): Geodynamický model a hlbinná stavba Západných Karpát. GÚDŠ Bratislava, 263-268.

GEOCHÉMIA OBSIDIÁNOV VÝCHODNÉHO SLOVENSKA - ČASŤ 2.: ODLIŠNOSTI V ZLOŽENÍ SKLA A HORNINY

Milan Kohút[1], Tomáš Mikuš[2], Stanislava Milovská[2], Juraj Šurka[2], Patrik Konečný[3], Ivan Holický[3], Viera Kollárová[3], Karol Jesenák[4], Milan Drábik[4], Pavel Bačo[5]

[1]Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava, milan.kohut@savba.sk
[2]Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, Banská Bystrica
[3]Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina, Bratislava
[4]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, Bratislava
[5]Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Košice

ÚVOD

Obsidián je rýchlo stuhnutá magmatická, vulkanická hornina, ktorá vznikla prevažne z kyslej ryolitickej, zriedka z bázickej bazaltoidnej taveniny a často sa označuje aj ako „vulkanické sklo“ s.s. Obyčajne má sivo-čiernu, alebo hnedo-sivú farbu so sklovitým leskom a typickým lastúrnatým lomom. Na jeho zložení sa podieľa dominantne amorfné, tmavé, nepriehľadné, ale v tenkých úštepoch často priesvitné vulkanické sklo (tvorí aj viac ako 95 objemových % horniny) a v menšej miere rôzne minerály, ako sú: biotit, plagioklas, K-živec, kremeň, pyroxény, amfiboly, magnetit a Fe-Ti oxidy, pyrhotín, pyrit, olivín, zirkón, apatit, ilmenit monazit a uraninit, pozorovateľné zväčša len pod mikroskopom. Tieto minerálne formy odrážajú ich primárnu kryštalizáciu z taveniny, respektíve predstavujú xenolity/xenokrysty z asimilujúcich hornín, ako aj zdrojových plášťových hornín. Obsidiány sa vyznačujú nízkym obsahom vody (pod 1 hm.%) pri svojom vzniku, čím sa odlišujú od druhotne hydratovanej formy vulkanického skla - perlitu. Prechodnou formou je tzv. marekanit (Judd, 1886; cf. Šalát & Ončáková, 1964), čo je označenie pre perlit s nehydratovanými oválnymi časťami obsidiánu s typickými výskytmi v oblasti Viničiek. Historické aspekty, ako aj prepojenie archeologického a geologického výskumu „*Karpatských obsidiánov*“ v zmysle terminológie archeológov v prehľadnej forme priniesla práca Kohút et al. (2016) a faciálnu pozíciu obsidiánov spojených s neogénnym vulkanizmom na východnom Slovensku práca Bačo et al. (2017). Zámerom tohto príspevku je prezentovať petrogenetický význam štúdia obsidiánov východného Slovenska (OVS).

METODIKA

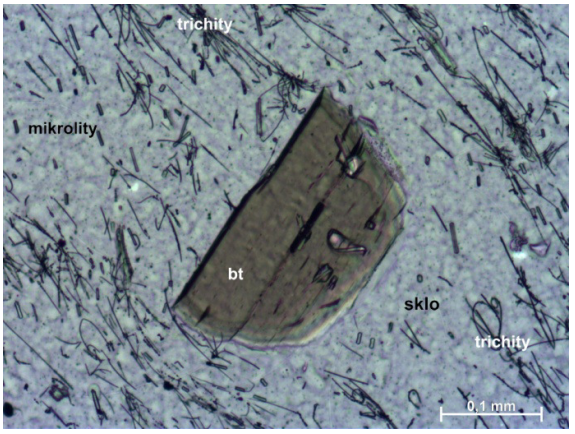
Chemické analýzy OVS získané LA ICP-MS (stanovenie chemického zloženia pomocou laserom generovanej indukovanej plazmy) reprezentujúce priemery 6 – 7 bodových analýz v práci Kohút et al. (2016) vyvolali v kuloároch otázku, či sú dostatočne reprezentatívne, najmä s ohľadom na existujúce primárne údaje o zložení OVS publikované v prácach Šalát & Ončáková (1964) a Kaminská & Ďuďa (1985), ktoré priniesli v modernej dobe nepotvrdené výsledky stanovení OVS s enormne zvýšenými hodnotami Fe_2O_3 a CaO, kompenzované zníženými hodnotami SiO_2, Na_2O a K_2O. Z tohto dôvodu sme sa rozhodli pre komplexný výskum zahrňujúci aj celohorninové chemické analýzy z medzinárodného laboratória – AcmeLabs – dnes Bureau Veritas Vancouver. Keďže obsidiány sú tvorené z viac ako 95 obj. % sklom, rozdiely v zložení sklo/hornina boli analyzované EPMA prístrojmi CAMECA SX-100 na ŠGÚDŠ Bratislava a JEOL JXA 8530F (FEG - Field Emission Gun) na ÚVZ SAV Banská Bystrica. Distribúcia minerálnych foriem v OVS bola študovaná s pomocou vysokoenergetického Phoenix mikro-CT v|tome|x L 240 na ÚVZ SAV Banská Bystrica. Obsah vody/LOI bol študovaný s využitím termickej analýzy na Prírodovedeckej fakulte UK Bratislava. Zloženie skla a minerálnych foriem bolo študované Ramanovou spektroskopiou na ÚVZ SAV Banská Bystrica.

VÝSLEDKY

Petrografické štúdium

Amorfná sklovitá textúra obsidiánov nedáva veľkú šancu na priame pozorovanie minerálneho zloženia voľným okom. V polarizačnom mikroskope sa dajú identifikovať väčšie fenokrysty biotitu, pyroxénov, mikrolity pyroxénov, železité trichity, ako aj miestami väčšie xenolity/xenokrysty (obr. 1). Detailná identifikácia minerálnych foriem je možná najmä s využitím EMPA, ako aj Ramanovej spektroskopie. Takýmto spôsobom bola stanovená široká plejáda minerálov v OVS ako sú: biotit, plagioklas, K-živec, kremeň, pyroxény, amfiboly, magnetit a Fe-Ti oxidy, pyrhotín, pyrit, olivín, zirkón, apatit, ilmenit, monazit a uraninit. Zaujímavosťou je, že v rámci mikrolitických pyroxénov s podobným tvarom boli

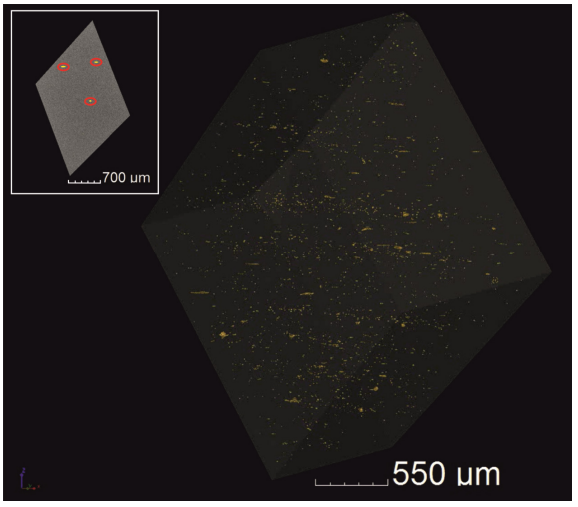
identifikované železité ferosility, ako aj Ca-Mg-Fe augitické formy. Plagioklasy varírujú v širokom rozsahu od xenokrystov anortitového zloženia po kyslé albity. Trichity sú tvorené väčšinou Fe-Ti oxidmi, ale aj čistým magnetitom. Olivíny sa vyskytujú v podobe xenokrystov, kde sú spolu s pyroxénmi.



Obr. 1 Mikrofoto obsidiánu z Brehova, II nikoly.

μ-CT štúdium

Moderné prístrojové vybavenie ÚVZ SAV na pracovisku v Banskej Bystrici bolo pre nás výzvou na štúdium priestorovej distribúcie minerálnych foriem v obsidiánoch. Bol urobený makro-CT sken na úlomku veľkom 2 cm, kde sa dali identifikovať nevýrazne usporiadané výrastlice biotitu a xenolity/xenokrysty magnetitu, pyrhotínu a olivínu. Mikro-CT sken z identického úlomku veľkého 2,5 mm (vďaka lepšej rozlišovacej schopnosti) však odhalil výrazné tokové usporiadanie mikroinklúzií magnetitu a Fe-Ti-oxidov, prípadne aj mikropórov (obr. 2).

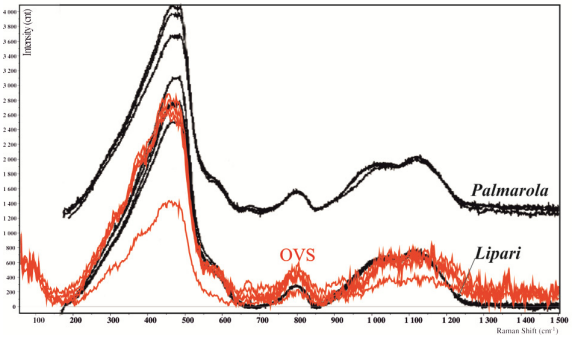


Obr. 2 Distribúcia mikrouzavrenín v obsidiáne z Viničiek na základe μ-CT skenu.

Z prvého pohľadu na celkovú priestorovú distribúciu týchto inklúzií by sa zdalo, že objemové zastúpenie týchto inklúzií sa odhadom pohybuje v rozmedzí 5 – 10 obj. %. Obrazová analýza z jednotlivých rezov však odhalila, že zastúpenie mikroinklúzií/mikropórov nedosahuje ani 1 obj. % (viď. vložený obrázok vľavo hore **v obr. 2).**

Ramanova spektroskopia

Ramanova spektroskopia, ako nedeštruktívna metóda, je možná alternatíva pri štúdiu obsidiánov, najmä pri identifikácii pôvodu obsidiánov nachádzajúcich sa v prehistorických lokalitách. Pretože takéto štúdium ešte nebolo realizované na OVS, v práci prinášame pilotné záznamy Ramanových spektier z našich obsidiánov (obr. 3).



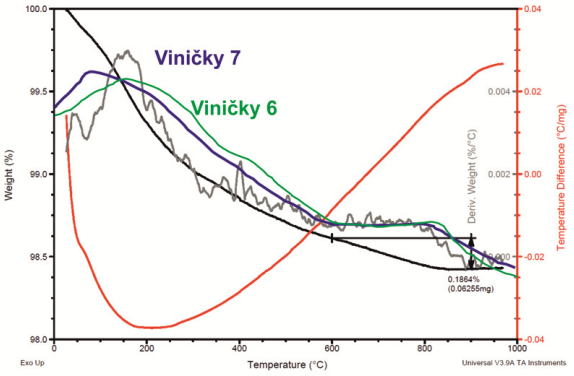
Obr. 3 Ramanové spektrá OVS po bazálnej korekcii v porovnaní so spektrami Mediteránnych obsidiánov.

Ramanové spektrá OVS vykazujú atribúty čistých kremenných skiel. Tetraéderové reťazce $[SiO_4]^{4-}$ spájané premosťujúcimi kyslíkmi sú miestami pretrhané (depolymerizácia), pričom stupeň depolymerizácie závisí aj na obsahu alkalických kovov a prechodných prvkov. V predložených spektrách dominuje pás medzi 400-500 cm^{-1}, predstavujúci vibrácie premosťujúcich kyslíkov, ako aj indikuje medzitetraédrické predĺženie. Pásy okolo 800 cm^{-1} poukazujú na prítomnosť série Si-O valenčných vibrácií v tetraédroch a široké pásy v oblasti 1000-1200 cm^{-1} reflektujú prítomnosť tetraedrov s rôznym počtom nepremosťujúcich kyslíkov. Z predložených spektier (obr. 3) je evidentná podobnosť so spektrami obsidiánov Mediterránnej oblasti (Bellot-Gurlet et al., 2004) hoci ich chemické zloženie je odlišné. Podľa prvých zistení študované obsidiány vykazujú nižší stupeň depolymerizácie štruktúry ako napr. obsidiány z Pantellerie (Bellot-Gurlet et al., 2004), majúce zvýšené hodnoty FeO^t a znížené Al_2O_3.

Termogravimetrická analýza

Termogravimetria, ako základná metóda termickej analýzy (TA), študuje zmeny hmotnosti vzorky v závislosti od teploty. Prvé použitie TA pri štúdiu OVS na stanovenie obsahu vody realizovali Šalát a Ončáková (1964). Vo vzorke jemne

zomletého obsidiánu z Viničiek autori stanovili 0,18 hm. % vody. Keďže táto hodnota obsahu H_2O v obsidiáne je nižšia, ako nám poskytujú bežné analýzy (či už klasické – titráciou = „mokrou cestou“, alebo moderné s využitím prístrojov ako LA ICP-MS), rozhodli sme sa verifikovať 50 rokov staré TA stanovenia na modernom prístroji Universal V3.9A TA Instruments, nielen na obdobných práškových vzorkách OVS, ale aj drobných úlomkoch hornín (obr. 4).



Obr. 4 Porovnanie TA záznamu zo vzorky V-1 s originálnymi z práce Šalát a Ončáková (1964).

Je až prekvapujúce, že sme získali identickú hodnotu obsahu vody v obsidiáne z Viničiek – 0,1864 hm.% (viď. obr. 4). Celkove sa obsah vody v analyzovaných vzorkách OVS pohybuje v rozsahu od 0,1378 po 0,2115 hm.%.

EPMA štúdium

Mikroanalýza elektrónovej sondy (EPMA) realizovaná mikrolúčovým (microbeam) prístrojom, ktorý sa primárne, dlhodobo používa na „in situ“ chemickú analýzu malých pevných vzoriek v µm rozmeroch, poskytuje značné možnosti pri štúdiu obsidiánov. Prvé EPMA analýzy OVS boli publikované Bíró et al. (1986), aj keď je treba povedať, že to boli EDS analýzy na skenovacom elektrónovom mikroskope (SEM) firmy JEOL – JSM 35 a ich prezentácia formou impulzových pomerov, neumožňuje rýchlu koreláciu. Náš súčasný výskum je realizovaný simultánne na dvoch pracoviskách a na dvoch generačne odlišných prístrojoch: CAMECA SX-100 a JEOL JXA 8530F (FEG - Field Emission Gun), avšak na identických výbrusoch. EPMA využívame na identifikáciu a kvalitatívnu analýzu jednotlivých minerálnych fáz, stanovenie chemizmu obsidiánového skla, ako aj CHIME datovanie monazitov. Ako už názov napovedá v tomto príspevku sa fokusujeme na stanovenie chemizmu skla. Nie je prekvapením, že po rovnakej štandardizácii a za zhodných podmienok merania sme na oboch prístrojoch dosiahli navzájom porovnateľné výsledky. Priemerné hodnoty chemizmu skla z Viničiek v porovnaní s dostupnými celohorninovými údajmi z tejto lokality podáva tab. 1.

	1 (n=37)	**2** (n=10)	**3** (n=6)	4	**5**
SiO_2	77.183	76.650	77.12	76.13	76.15
TiO_2	0.098	0.069	0.04	0.06	0.07
Al_2O_3	12.954	12.818	12.68	12.78	13.14
FeO^t	0.596	0.948	0.82	1.04	1.19
MnO	0.075	0.044	0.07	0.05	0.05
CaO	0.832	0.963	0.87	0.88	0.97
MgO	0.028	0.079	0.07	0.09	0.11
Na_2O	3.147	3.346	3.32	3.45	3.39
K_2O	4.529	4.307	4.33	4.41	4.38
P_2O_5	0.018	0.027	0.01	0.02	0.03
LOI			0.64	0.63	0.40
Total	99.462	99.251	99.95	99.54	99.88

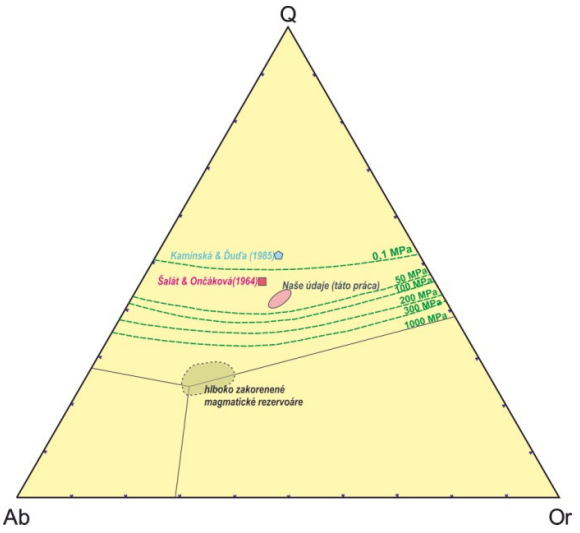
Tab. 1 Reprezentatívne zloženie skla a celej horniny z Viničiek; *Legenda: 1 – priemer z 37 stanovení EPMA skla (táto práca); 2 – priemer z 10 stanovení EPMA skla (Marlina Elburg, osobná komunikácia); 3 – priemer zo 6 stanovení LA ICP-MS horniny (Kohút et al., 2016); 4 – analýza horniny z ACME Labs (táto práca); 5 – analýza horniny z ACME Labs (Illášová & Spišiak, 2011).*

Z výsledkov v predloženej tab. 1 je zrejmé, že vulkanické sklo je dominantným komponentom OVS, nakoľko rozdiely v hodnotách jednotlivých oxidov medzi sklom a horninou sú minimálne. Zároveň sa potvrdzuje aj naše zistenie z CT štúdia a obrazovej analýzy, že výrastlice biotitu a xenolity/xenokrysty magnetitu, pyrhotínu a olivínu, spolu s objemom mikroinklúzií/mikropórov dosahujú maximálne do 1 obj. %.

DISKUSIA

Na základe vyššie podaných výsledkov je zrejmé, že všeobecká geochemická charakteristika vybraných OVS podaná v práci Kohút et al (2016) zostáva v platnosti. Ako diferencované horniny vulkanických oblúkov patria študované OVS k peraluminóznej, vápenato-alkalickej ryolitovej sérii sodno-draselných magmatitov, pričom zvýšené hodnoty FeO^t pri súčasne znížených hodnotách MgO (hm.%) určujú ich železitý charakter. Pri ich genéze sa uplatnili viacetapové komplikované procesy s primárnou bazaltovou magmou z plášťového zdroja, tavením na rozhraní plášť/kôra, tvorbou rezervoára v kôre, pričom došlo k sekundárnemu taveniu okolných hornín, opakovaným procesom asimilácie a frakcionácie, čím vznikla pestrá suita hornín od bazaltov po ryolity so suchými obsidiánmi, čo je v zhode s predstavou Konečný (2010) a Kohút et al. (2012). Celkove nízke obsahy vody v skle/hornine spolu s normalizovanými záznamami REE študovaných OVS zaraďujú študované obsidiány spolu s ich

hostiteľskými ryolitmi medzi „suché“ – vysokoteplotné ryolity redukčných prostredí v zmysle Christiansen (2005) a Bachmann & Bergantz (2008), odzrkadľujúc genézu ich magmy z plášťových a kôrových zdrojov. Aj keď súčasný vysoko-kremitý charakter (SiO_2 = 76,4 ~ 77,5 hm.%) ich priraďuje skôr ku kôrovým, recyklovaným horninám, na ich prvotný plášťový základ nás upozorňuje bipolárna mineralógia OVS.



Obr. 5 Normatívny Ab-Q-Or (ablit-kremeň-ortoklas) diagram s kotektickými líniami v haplogranitovom systéme s Ca korekciou podľa Blundy & Cashman (2001). Izolínie indikujú pred-eruptívnu hĺbku.

V záverečných fázach vývoja sa nedokonale homogenizovaná magmatická tavenina, pred finálnou erupciou nachádzala v plytko umiestnenom rezervoári (obr. 5).

ZÁVER

Náš doterajší mineralogicko-petrologický výskum OVS potvrdil dominanciu vulkanického skla na zložení študovaných obsidiánov s pestrou asociáciou minerálnych foriem odrážajúcich ich plášťovo-kôrový pôvod. Mafické minerálne komponenty v OVS tvoria minoritné objemové zastúpenie (pod 1 obj. %). Ramanové spektrá OVS sú podobné obsidiánom Mediteránnej Sicílsko – Liparskej oblasti. Študované OVS majú celkove nízky obsah vody a volatílnych komponentov pod 0,5 hm.%, charakteristický pre suché magmy.

Poďakovanie: *Práca bola podporená projektmi: APVV-0549-07, APVV-14-278, VEGA 0067/16, VEGA 0084/17 a MŽP SR-03 07 a 05 08.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Bačo, P., Kaminská, Ľ., Lexa, J., Pécskay, Z. Bačová, Z., Konečný, V., 2017: Occurrences of volcanic glass in the Eastern Slovakia – Raw material source for the Stone industry. Anthropologie, LV/1-2, 207-230.

Bachmann, O., Bergantz, G.W., 2008: Rhyolites and their source mushes across tectonic settings. Journal of Petrology, 49, 2277-2285.

Bellot-Gurlet, L., Le Bourdonnec, F-X., Poupeau, G., Dubernet, S., 2004: Raman micro-spectroscopy of western Mediterranean obsidian glass: one step towards provenance studies? Journal of Raman Spectroscopy, 35, 671-677.

Bíró, K.T., Pozsgai, I., Vladár, A., 1986: Electron beam microanalyses of samples from geological and archeological sites. Acta Archaeologia Acad. Sci. Hungaricae, 38, 257-278.

Blundy, J., Cashman, K., 2001: Ascent-driven crystallization of dacite magmas at Mount St. Helens, 1980–1986. Contribution to Mineralogy and Petrology, 140, 631-650.

Christiansen, E.H., 2005: Contrasting processes in silicic magma chambers: evidence from very large volume ignimbrites. Geological Magazine, 142, 669-681.

Illášová, Ľ., Spišiak, J., 2011: Šperkové kamene Slovenska. 1. Časť: Prírodné sklá. Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre, 1-126.

Kaminská, Ľ., Ďuďa, R., 1985: K otázke významu obsidiánovej suroviny v paleolite Slovenska. Archeologické rozhledy 37, 121–129.

Kohút, M., Lexa, J., Michalko, J., Carl, C., Huhma, H., Konečný, P., 2012: Horninové zdroje a genéza neovulkanitov Západných Karpát vo svetle izotopického výskumu. Konferencia GEOCHÉMIA 2012, Bratislava, Konferencie, sympóziá a semináre ŠGUDŠ Bratislava, 71-75.

Kohút, M., Pearce, N.J.G., Westgate, J.A., 2016: Geochémia obsidiánov Východného Slovenska – Aké presné sú dnešné analýzy? GEOCHÉMIA 2016, Bratislava, Konferencie, sympóziá a semináre ŠGUDŠ Bratislava, 78-81.

Konečný, P., 2010: Petrografia a petrológia ryolitových hornín Východného Slovenska. In: Demko, R. (Ed): Mapy paleovulkanickej rekonštrukcie ryolitových vulkanitov Slovenska a analýza magmatických a hydrotermálnych procesov. Manuskript Archív Geofondu – ŠGÚDŠ Bratislava, 397-454.

Šalát, J., Ončáková, P., 1964: Perlity, ich výskyt, petrochémia a praktické použitie. Veda vydavateľstvo SAV, Bratislava, 1-147.

MONITOROVANIE CHLÓROVANÝCH UHĽOVODÍKOV VO VYBRANÝCH ZNEČISTENÝCH ÚZEMIACH

Jozef Kordík, Igor Slaninka, Michal Jankulár

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Oddelenie geochémie životného prostredia
Mlynská dolina 1, Bratislava, jozef.kordik@geology.sk, igor.slaninka@geology.sk

ÚVOD

Znečistenie podzemných vôd chlórovanými uhľovodíkmi (ClU) zo starých environmentálnych záťaží predstavuje na Slovensku v súčasnosti významný problém. V rámci monitorovania environmentálnych záťaží realizovaných ŠGÚDŠ v rokoch 2012-2015 bolo spomedzi 161 sledovaných lokalít až na približne štvrtine z nich zistená kontaminácia týmito látkami (Kordík et al., 2015). Cieľom príspevku je zhodnotenie výsledkov monitorovania chlórovaných uhľovodíkov, ktoré pokračovalo aj v rokoch 2016 a 2017, z dvoch známych kontaminovaných území v oblasti Piešťan a Zlatých Moraviec

CHARAKTERISTIKA LOKALÍT

Piešťany

Environmentálna záťaž je tvorená znečistením areálu bývalej Chirany a Tesly a priľahlého územia v Piešťanoch, zahŕňajúceho najmä sídlisko A. Trajana, okolie zimného štadióna až takmer po SĺňavU. Konkrétne údaje o príčinách vzniku kontaminačného mraku chlorovanými alifatickými uhľovodíkmi nie sú dostupné. Pravdepodobnou príčinou bola nedbalosť pri nakladaní s látkami obsahujúcimi chlórované alifatické uhľovodíky, prípadne nevyhovujúce skladové a manipulačné zariadenia v minulosti. Predpokladaný vznik záťaže je datovaný okolo roku 1980. Vzhľadom k prírodným podmienkam na lokalite (najmä relatívne dobrá priepustnosť kolektora) sa kontaminačný mrak ClU výrazne rozšíril a v súčasnosti zasahuje aj obývané oblasti, aj s občasne využívanými studňami (záhradkárska oblasť SĺňavA). Postihnutá oblasť je navyše v druhom ochrannom pásme kúpeľov Piešťany. Hlavnými kontaminantmi sú tetrachlóretylén (PCE), dichlóretylén (DCE) a trichlóretylén (TCE).

Zlaté Moravce

Environmentálna záťaž sa nachádza v areáli bývalého závodu Calex Zlaté Moravce. V areáli počas celej existencie závodu prebiehala elektrotechnická priemyselná výroba – výroba chladničiek. Následne prišlo ku kontaminácii podzemných vôd chlórovanými uhľovodíkmi. Ide o dlhodobý negatívny vplyv. Environmentálna záťaž vznikla pred rokom 1992. Hlavnými kontaminantmi sú: tetrachlóretylén (PCE), trichlóretylén (TCE), dichlóretylén (DCE) a vinylchlorid (VC). Prítomnosť ďalších organických látok (BTEX, PAU) zistená nebola, resp. bola zistená v nízkych koncentráciách.

VÝSLEDKY

Výsledky analýz podzemných vôd sú štandardne porovnávané v zmysle smernice Ministerstva životného prostredia SR č. 1/2015–7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia, v ktorej sú určené nasledovné indikačné a intervenčné kritériá znečisťujúcich látok:

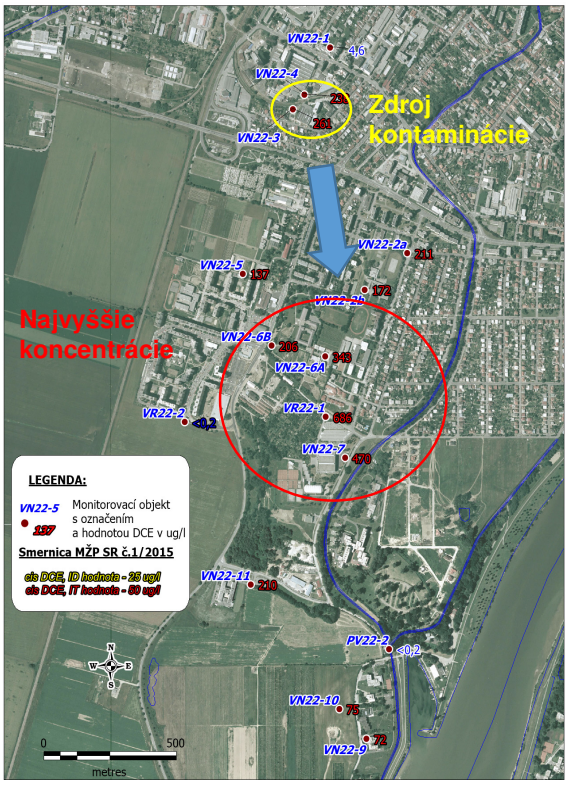
PCE	10 $\mu g.l^{-1}$ (ID), 20 $\mu g.l^{-1}$ (IT),
TCE	25 $\mu g.l^{-1}$ (ID), 50 $\mu g.l^{-1}$ (IT),
DCE	25 $\mu g.l^{-1}$ (ID), 50 $\mu g.l^{-1}$ (IT),
VC	5 $\mu g.l^{-1}$ (ID), 10 $\mu g.l^{-1}$ (IT).

Piešťany

Hlavný kolektor podzemných vôd (hrúbka do 20 m), tvorený kvartérnymi zvodnenými pieskami a štrkmi, má prevažne dobrú až veľmi dobrú medzizrnovú priepustnosť. Prúdenie podzemnej vody je teda v tomto prostredí rýchle, s čím súvisí možnosť šírenia sa kontaminácie na veľkú vzdialenosť. Túto skutočnosť potvrdzujú aj výsledky monitorovania znečistenia. Podložné neogénne íly a silty vytvárajú nepriepustnú bázu a zabraňujú tak prieniku znečistenia do väčších hĺbok. Vzhľadom na charakter znečistenia (ClU ťažšie ako voda) má veľký význam morfológia nepriepustného podložia. Predpokladáme, že v miestach lokálnych depresií môže dohádzať k akumulácii znečisťujúcich látok bez ich ďalšieho pohybu v smere prúdenia podzemnej vody. Tento fakt komplikuje možnosti presného poznania rozsahu znečistenia v oblasti. V súčasnosti prepokladáme, že kontaminačný mrak dosahuje rozlohu okolo 4 km^2.

Na príklade distribúcie DCE (obr. 1) je vidieť, že najvyššie koncentrácie v podzemnej vode boli zistené vo veľkej vzdialenosti od pôvodných

zdrojov znečistenia. Čelo mraku kontaminácie predpokladáme až približne vo vzdialenosti 2 km od zdrojov znečistenia. Podobne aj v prípade TCE (obr. 2) je zrejmé, že v oblasti pôvodného zdroja kontaminácie sú jeho obsahy v podzemnej vode väčšinou podstatne nižšie (cca 70 – 140 µg.l^{-1} vo vrte VN22-4) ako v súčasnom ohnisku znečistenia vzdialenom od zdroja cca 1150 m (nad 150 µg.l^{-1} vo vrte VN22-1). Vo vrte VN22-11 vo vzdialenosti cca 2 km od zdroja boli zistené nízke obsahy TCE (4 – 13 µg.l^{-1}). Z meraní prezentovaných na obr. 2 je vidieť pomerne výraznú variabilitu koncentrácií TCE, bližšia interpretácia týchto zistení bude možná až po získaní údajov za dlhšie časové obdobie.

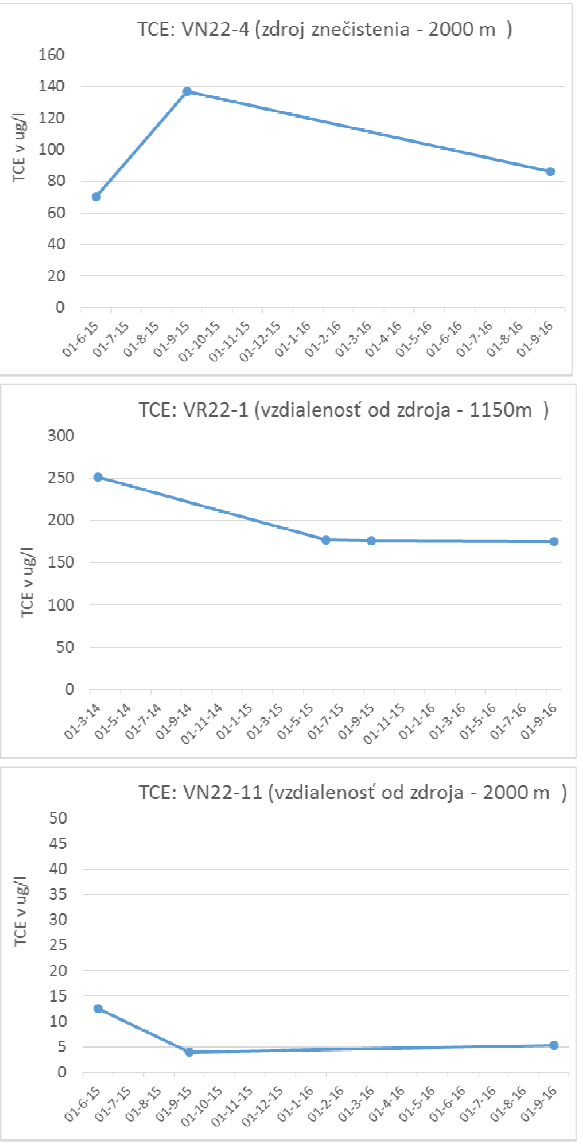


Obr. 1 Distribúcia DCE pôvodom z bývalých podnikov Chirana a Tesla Piešťany

Zlaté Moravce

Na geologickej stavbe územia sa podieľajú sedimenty neogénu a kvartéru. Neogénne pelitické sedimenty volkovského komplexu sú veľmi slabo priepustné a vyznačujú sa nízkym až veľmi nízkym koeficientom filtrácie. Obeh podzemných vôd je viazaný na psamitické (piesčité) polohy s medzizrnovou priepustnosťou. Z hydrogeologického hľadiska význam neogénnych sedimentov spočíva v tom, že tvoria relatívne nepriepustné podložie kvartérnym aluviálnym sedimentom Žitavy s hrúbkou do 3 m.

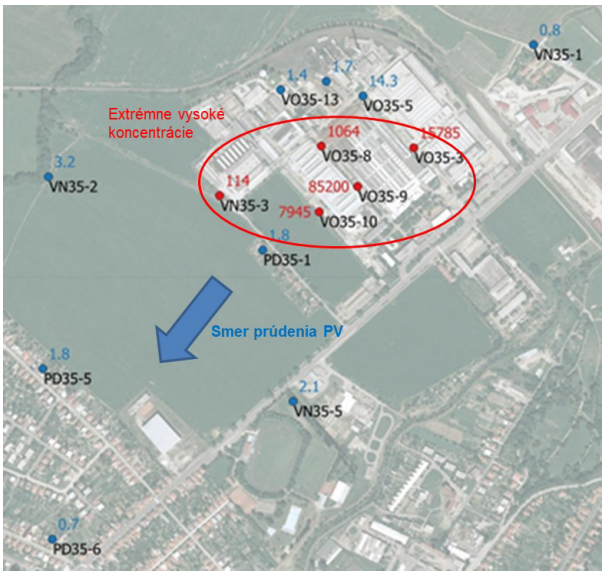
Intenzívna a plošne rozsiahla kontaminácia podzemnej vody chlórovanými uhľovodíkmi v hodnotenom území pretrváva aj v súčasnosti. Kontaminácia je najvýraznejšia v areáli bývalého podniku CALEX (obr. 3) a v menšej miere sa šíri v smere prúdenia podzemnej vody až do okrajovej časti obytnej zóny mesta Zlaté Moravce (Rázusova ulica a okolie). V porovnaní s Piešťanmi, vzhľadom k rozdielnym hydrogeologickým a geochemickým podmienkam, je kontaminačný mrak menej rozsiahly.



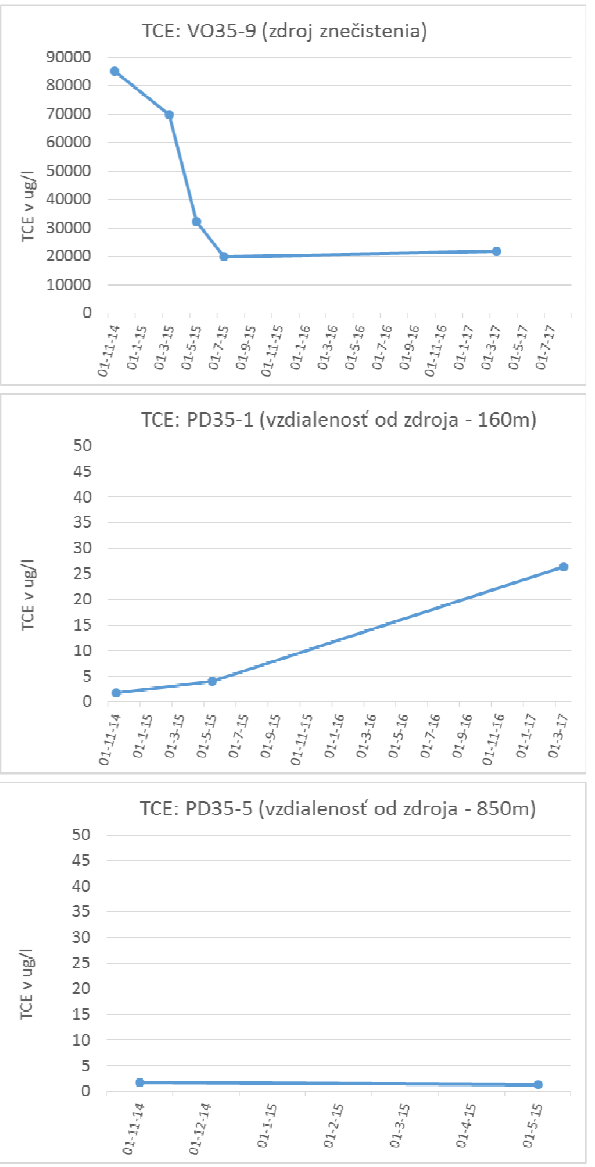
Obr. 2 Obsahy TCE v rôznej vzdialenosti od zdroja kontaminácie (Piešťany)

V oblasti pôvodného zdroja kontaminácie sú obsahy TCE v podzemnej vode výrazne najvyššie (vo vrte VO35-9 v rozmedzí 20 – 85 mg.l^{-1}). V blízkej vzdialenosti od zdroja (cca 160 m) v domovej studni PD35-1, boli zistené obsahy TCE do 26 µg.l^{-1}). V domovej studni PD35-5 vo

vzdialenosti cca 850 m od zdroja boli zistené nízke obsahy TCE na úrovni medze stanovenia danej analytickej metódy (2 µg.l^{-1}). Z meraní prezentovaných na obr. 4 je zrejmá pomerne výrazná variabilita koncentrácií TCE v podzemnej vode vo vrte VO35-9 aj domovej studni PD35-1. Predovšetkým výrazný pokles koncentrácií vo VO35-9 je zrejmý a bude veľmi zaujímavé sledovať vývoj obsahov TCE v nasledujúcom období.



Obr. 3 Distribúcia TCE v okolí bývalého podniku CALEX Zlaté Moravce



Obr. 4 Obsahy TCE v rôznej vzdialenosti od zdroja kontaminácie (Zlaté Moravce)

***Poďakovanie**: Príspevok bol vypracovaný s podporou projektu financovaného zo zdrojov OPKŽP s názvom "Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť" ITMS kód: 310011A874*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Kordík, J. et al., 2015: Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. Záverečná práva. ŠGÚDŠ Bratislava. 1-252.

MINERALÓGIA A GENÉZA EPITERMÁLNEJ Au-Ag-Pb-Zn-Cu MINERALIZÁCIE VO VÝCHODNEJ ČASTI BANE ROZÁLIA (HODRUŠA-HÁMRE)

Alexander Kubač[1], Martin Chovan[2], Peter Koděra[1], Peter Žitňan[3], Jaroslav Lexa[4], Rastislav Vojtko[5], Anthony E. Fallick[6]

[1,2,5]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, Bratislava
[1]Katedra ložiskovej geológie, [2]Katedra mineralógie a petrológie, [5]Katedra geológie a paleontológie
alexander.kubac@gmail.com
[3]Slovenská Banská, spol. s.r.o., Hodruša-Hámre
[4]Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava,
[6]Scottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride, Glasgow, UK

ÚVOD

Epitermálne žilné Au-Ag-Pb-Zn-Cu ložisko na Rozália bani predstavuje jediné aktívne ložisko tohto typu v centrálnej Európe. Tento typ mineralizácie je tu ťažený od roku 1992, pričom od roku 2007 sa ťaží východné pokračovania ložiska. Práve na túto časť ložiska je v poslednom čase zameraný komplexný výskum s cieľom zefektívniť prieskumné aktivity a prognózovanie. V príspevku sú zhrnuté najnovšie výsledky štúdia mineralizácie vo východnej časti ložiska z hľadiska mineralógie (textúry, minerálne asociácie, chemické zloženie žilných minerálov, vývoj mineralizácie), hydrotermálnych alterácií (priestorová distribúcia, chemické zloženie alteračných minerálov) a genetických aspektov (pôvod, zloženie a P-T podmienky rudotvorných fluíd).

METODIKA

Terénny výskum v bani Rozália sa vykonal v rokoch 2011 až 2017. Informácie o vzťahoch a chemizme žilných a alteračných minerálov sa získavali mikroskopickým a mikroanalytickým štúdiom (WDS a EDS analýzy) leštených výbrusov. Analýzy boli vyhotovené mikroanalyzátormi CAMECA SX-100 (ŠGÚDŠ, Bratislava) a JEOL JXA 8530FE (GÚ SAV, Banská Bystrica). Informácie o minerálnom zložení premien boli získavané najmä z RTG analýz orientovaných a neorientovaných preparátov. Meranie preparátov sa vykonalo na difraktometri Philips PW 1710 (SAV, Bratislava). Mikrotermometrické merania fluidných inklúzií sa vykonali na zariadení Linkam THMSG-600 (PriF UK, Bratislava). Izotopové zloženie kyslíka a síry sa meralo na hmotnostných spektrometroch VG SIRA II (SUERC, Glasgow) a Thermo Scientific MAT 253 (SAV, Banská Bystrica).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Mineralógia a vývoj mineralizácie

Mineralizácia je tvorená viacerými žilnými systémami, pričom ich viacštádiový vývoj súvisí so vznikom a vývojom strižnej zóny. V prvom štádiu vývoja ložiska vznikli plytko uklonené polohy bezrudných (0–2 g/t Au) silicitov až silicifikovaných brekcií (žila Svetozár) na báze strižnej zóny. Druhé štádium reprezentuje vznik žilníkovej zóny Karolína so strmým sklonom na J, s rodonit-rodochrozitovou, kremeň-sulfidicko-karbonátovou a kremeň-zlatou asociáciou. Hlavnými minerálmi sú tu sfalerit a galenit v asociácii s chalkopyritom, zlatom, pyritom a teluridmi hessitom a petzitom. V nerudnej zložke dominuje kremeň v asociácii s karbonátmi (kalcit, rodochrozit, dolomit-ankerit a siderit) a silikátmi (rodonit, chlorit ± adulár a illit). Tretie štádium korešponduje so vznikom žilného systému Krištof v tezných trhlinách so stredne strmým sklonom na JV a plytko uklonenéhо systému Agnesa, lokalizovaného v strope strižnej zóny. Pre žilný systém Krištof sú charakteristické kremeňové žily s makroskopicky viditeľným elektrom v asociácií s hessitom a petzitom (kremeňovo-zlatá asociácia). Žilný systém Agnesa má hojné zastúpenie sulfidov (galenit, sfalerit, chalkopyrit, pyrit) v asociácií so zlatom, hessitom a Cu-cervelleitom (sulfidicko-zlatá asociácia). Kremeň je tu hlavný a často jediný nerudný minerál. V štvrtom štádiu po umiestnení kremeňovo-dioritového porfýru vznikali zriedkavé jalové kremeňové žily.

Zlato vystupuje dominantne vo forme prerastov s polymetalickými sulfidmi alebo vypĺňa voľné priestory v kremeni a karbonátoch. Celková rýdzosť zlata sa pohybuje v intervale 730–920 so znižovaním rýdzosti od najstarších štádií po najmladšie (s výnimkou žily Agnesa). Precipitácia zlata, teluridov a Mn-minerálov pravdepodobne súvisí s varom fluíd. Vo východnej časti sa zistilo podobné minerálne a chemické zloženie žíl ako v západnej časti (Maťo et al., 1996; Jeleň a Háber,

2000; Šály et al., 2003), avšak štruktúrne parametre sú často odlišné.

Hydrotermálne alterácie

V študovanej časti ložiska bolo vyčlenených 5 hlavných typov alterácií so zonálnym usporiadaním. Silicifikácia typicky vytvára súvislú zónu (= žila Svetozár) na báze ložiska. Silná adularizácia je prítomná v nadloží silicitov a je charakteristická aj pre okolie žilného systému Karolína, pričom vznikala v dôsledku intenzívneho varu fluíd. Slabá adularizácia sa vyskytuje vo forme súvislej zóny, oddeľujúcej silne adularizované horniny v nadloží silicitov od argilitizovaného stropu ložiska. Argilitizácia je reprezentovaná výlučne illitom, pričom vytvára súvislý horizont v nadloží ložiska, pravdepodobne sledujúci vrchnú plochu strižnej zóny v nadloží žilného systému Agnesa. Horizont argilitov pravdepodobne predstavuje priestor, kde dochádzalo ku kondenzácii pár z vriacich hydrotermálnych fluíd. Propylitizácia reprezentuje regionálnu premenu slabej intenzity, lokalizovanú v nadloží ložiska nad zónou argilitizácie.

V porovnaní s publikovanými informáciami o sukcesii premien na západnom ložisku (Maťo et al., 1996) je možné konštatovať pomerne dobrú zhodu vo výskyte premien v oboch častiach ložiska. Alteračné siderity a dolomit majú v porovnaní so žilnými sideritmi a dolomitmi prevažne vyšší podiel FeO na úkor ostatných zložiek. V študovaných alteračných chloritoch (klinochlór) predstavuje najvýznamnejšiu prímes MnO, pričom bolo spozorované systematické znižovanie jeho obsahu v chloritoch od starších štádií ku mladším.

Genéza mineralizácie

Štúdiom fluidných inklúzií sa zistilo, že mineralizácia vznikala pravdepodobne z fluíd nízkej salinity (0,5–5 hm. % NaCl ekv.) pri teplotách 240–310°C. Hlavným procesom precipitácie zlata bol var fluíd, pričom pri systéme Karolína sa čiastočne uplatnilo aj zmiešavanie magmatických fluíd s meteorickou vodou. Tento trend bol opísaný aj v západnej časti ložiska (Jeleň a Háber, 2000), avšak štúdium Koděru et al. (2005) takýto fenomén nezistilo. Žily typu Krištof a Agnesa sa vyznačujú mierne zvýšenými hodnotami homogenizačných teplôt v porovnaní s údajmi zo žilného systému typu Karolína. Variabilné hodnoty vypočítaného tlaku z parametrov vriacich fluíd žily Karolína a Agnesa poukázali na kolísanie tlaku medzi suprahydrostatickými a hydrostatickými podmienkami (53–86 barov), tak ako to opísali Koděra et al. (2005) zo západnej časti ložiska. Namerané izotopové zloženie síry $\delta^{34}S$ sulfidov sa pohybuje v rozsahu 1,3 až 7,4 ‰, pričom sa nezistil rozdiel v izotopovom zložení sulfidov rôznych štádií, resp. generácií. Namerané hodnoty $\delta^{34}S$ sulfidov a vypočítané hodnoty $\delta^{34}S_{fluid}$ (-0,8 až 7,6 ‰) indikujú najskôr magmatický zdroj síry s relatívne redukovaným charakterom fluida a sú veľmi podobné hodnotám zisteným v západnej časti ložiska (Maťo et al., 1996). Intervaly izotopového zloženia kyslíka kremeňov rôznych štádií (5,6 až 10,2 ‰ $\delta^{18}O$) a vypočítaných hodnôt izotopového zloženia rovnovážnych fluíd (-2,5 až 2,5 ‰ $\delta^{18}O_{fluid}$) sú taktiež veľmi podobné hodnotám, ktoré zistili Koděra et al. (2005) v západnej časti ložiska.

ZÁVER

Študovaná mineralizácia patrí z hľadiska minerálneho zloženia žíl a okoložilných premien do skupiny strednesulfidačných epitermálnych systémov. Začlenenie mineralizácie k tomuto typu je dané asociáciou alteračných minerálov (adulár, illit, chlorit a karbonáty), zastúpením hlavných kovov a charakteristickou asociáciou minerálov žilnej výplne, reprezentovanou pomerne vysokým obsahom polymetalických sulfidov, karbonátov a Mn-silikátu rodonitu. V porovnaní s inými významnými epitermálnymi ložiskami strednesulfidačného typu v oblasti Karpatského oblúka je študovaná mineralizácia unikátna, a to najmä z hľadiska štruktúrnych pomerov.

Poďakovanie: *Práca bola podporená projektmi VEGA č. 1/0560/15 a APVV-15-0083, v spolupráci s firmou Slovenská banská, spol. s.r.o.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Jeleň, S., Háber, M., 2000: Mineralógia mineralizácií bane Rozália, Hodruša-Hámre. Rukopis, archív SAV, Banská Bystrica.

Koděra, 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.

Maťo, Ľ., Sasvári, T., Bebej, J., Kraus, I., Schmidt, R., Kalinaj, M., 1996: Štruktúrne kontrolovaná žilná mezotermálna zlato-kremeňová a epitermálna drahokovovo-polymetalická mineralizácia v hodrušskom rudnom poli, stredoslovenské neovulkanity. Mineralia Slovaca, 28, 455-490.

Šály, J., Biroň, A., Hók, J., Lepeň, I., Prcúch, J., Reck, V., 2003: Komplexné zhodnotenie zatvoreného ložiska Au, Ag – Hodruša. Rukopis, archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-95.

NOVÉ METÓDY IDENTIFIKÁCIE ORGANICKÝCH POLUTANTOV VO VODÁCH

Róbert Kubinec[1], Jaroslav Blaško[1], Paulína Galbavá[1], Žofia Szabóová[1], Daniel Kupka[2], Zuzana Bártová[2], Eva Mačingová[2], Igor Slaninka[3], Andrej Machlica[4], Vladimír Keklák[4]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Chemický ústav Ilkovičova 6, Bratislava, robert.kubinec@uniba.sk
[2]Ústav Geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, Košice, dankup@saske.sk
[3]Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava, igor.slaninka@geology.sk
[4]DEKONTA Slovensko, spol. s.r.o., Odeská 49, Bratislava, machlica@dekonta.com

ÚVOD

Práca sa zaoberá identifikáciou neznámych organických látok v podzemných vodách zo skládky vo Vrakuni. Na identifikáciu jednotlivých látok sa použila kombinácia metód plynovej a kvapalinovej chromatografie s hmotnostnou detekciou (GC-MS, HPLC-MS), preparatívnou HPLC s nukleárnou magnetickou rezonanciou (NMR) a infračervenou spektrometriou (FTIR). Kombináciou týchto metód je možné identifikovať viac ako 85% organickej hmoty nachádzajúcej sa v podzemnej vode pod skládkou.

Toxická skládka z bývalých Chemických závodov Juraja Dimitrova sa nachádza v bývalom Mlynskom ramene, kde je pod povrchom približne 100-tisíc m^3 odpadu. V tejto oblasti dochádza k vylúhovaniu znečisťujúcich látok do podzemných vôd. V čase, kedy skládka slúžila, podnik vyrábal predovšetkým rôzne gumárenské chemikálie a pesticídy, z výroby ktorých ukladal chemický odpad na miesto bez akejkoľvek izolácie dna.

METODIKA

Vzorky znečistených vôd sa odobrali z hydrogeologických vrtov HGSV-4, 5, 6, 8, 9, 10 nachádzajúcich sa v telese skládky.

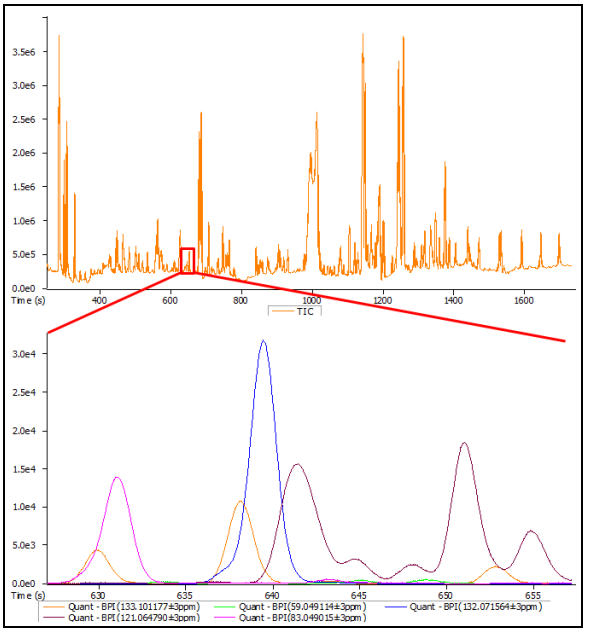
Nepolárne a mierne polárne látky sa z vody extrahovali pomocou chloroformu v pomere 50:1 (voda:chloroform). Na identifikáciu polárnych kontaminatov sa vzorka najprv lyofilizovala a následne derivatizovala na príslušné trimetylsilyl deriváty.

Na analýzu sa využila vysoko účinná plynová chromatografia s kvadrupólovým hmotnostno-spektrometrickým detektorom (GC-MS). Separácia jednotlivých zložiek extraktov a derivatizovaných lyofilizovaných vzoriek prebiehala na 30m nepolárnej kapilárnej kolóne DB-5MS, s teplotným gradientom 10°C/min od 60°C do 300°C. Na identifikáciu neznámych vzoriek sa použila kombinácia spektrálnych techník:

- vysokorozlišovacieho hmotnostno-spektrometrickeho detektora typu „time of flight“ (GC-TOF-MS), ktorý umožňoval získať hmotnostné spektra s presnosťou na tri desatinné miesta,
- po izolácii frakcii použitím preparatívnej vysoko-účinnej kvapalinovej chromatografie, NMR spektroskopie,
- infračervenej spektrometrie.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pri komplexnej identifikácií neznámych chemických látok, nachádzajúcich sa v podzemnej vode pod skládkou, sme použili kombináciu rôznych separačných a identifikačných metód. Na obr. 1 je znázornený chromatografický záznam získaný z GC-MS-TOF. Vrchná časť obrázku predstavuje súčet všetkých látok, nachádzajúcich sa



Obr. 1 Chromatografický záznam získaný pomocou GC-MS-TOF z extraktu vzorky vody z vrtu HGSV-10.

vo vzorke vody z vrtu HGSV-10 a sú analyzovateľné pomocou plynovej chromatografie. V dolnej časti je zobrazený krátky časový výrez z

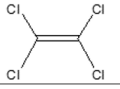
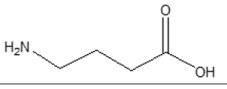
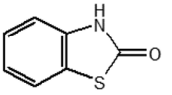
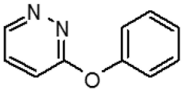
chromatogramu, na ktorom sú zobrazené píky jednotlivých látok s rozdielnym koncentračným zastúpením.

Vo vzorkách podzemných vôd zo skládky bola zistená prítomnosť 965 látok. Z tohto počtu sa identifikovalo celkovo 282 látok (tab. 1). Tento počet identifikovaných látok predstavoval približne 90% celkovej hmoty organických látok nachádzajúcich sa vo vzorkách podz. vôd. Počet identifikovaných látok je daný optimalizáciou medzi ekonomickou náročnosťou takejto analýzy a prínosom do poznania chemického zloženia kontaminácie vôd pod skládkou.

Aby mohla byť látka spoľahlivo identifikovaná musí spĺňať nasledovné podmienky:

- musí mať zhodné retenčné charakteristiky ako štandard (zakúpený alebo nasyntetizovaný),
- musí mať zhodné hmotnostné spektrum so štandardom alebo publikovanou látkou (NIST knižnica MS),
- odchýlka v nameranej hmotnosti jednotlivých hmotnostných fragmentov musí byť menšia ako 3 ppm,
- jej retenčný index musí byť zhodný s údajmi publikovanými v literatúre,
- jej retencia na minimálne dvoch kolónach s rôznou stacionárnou fázou musí spĺňať koreláciu retencia-štruktúra.

Týmto spôsobom identifikované látky majú pravdepodobnú zhodu so skutočnosťou min. 90 %. Pri identifikácií z veľkého počtu prítomných chemických látok sa dávala priorita látkam s najvyšším obsahom. Identifikácia získaná len pomocou porovnania nameraných MS spektier s NIST knižnicou umožnila identifikovať cca. 90 látok, pričom ich zhoda so skutočnou identitou bola nižšia ako 40%.

č. látky	Retenčný čas (s)	Názov identifikovanej chemickej látky	CAS číslo	Retenčný index i.u.	Štruktúra
1	250.997	Tetrachloroethylene	127-18-4	795	
2	253.413	4-Aminobutanoic acid	56-12-2	-	
197	993.013	2(3H)-Benzothiazolone	934-34-9	1351	
198	996.005	3-Phenoxypyridazine	5639-03-2	1431	
281	1614.23	Nonacosane	630-03-5	2900	
282	1653.87	Triacontane	638-68-6	3000	

Tab. 1 Jednotlivé identifikované látky v podzemných vodách na skládke Vrakuňa

ZÁVER

Kombináciou zvolených metód sa podarilo identifikovať 282 rôznych chemických látok nachádzajúcich sa v podzemnej vode na skládke Vrakuňa, čo predstavuje asi 90% hmoty organických látok. Väčšina týchto látok nie zahrnutá v norme na sledovanie obsahu znečisťujúcich látok v podzemných vodách, pričom ich koncentrácia je podstatne vyššia a tieto látky môžu mať vysoký toxický účinok.

Poďakovanie: *Práca bola podporená projektom „Spoločný projekt BSK, SAV a PriF UK na výskum možností dekontaminácie environmentálnej záťaže Bratislava – Vrakuňa - Vrakunská cesta, skládka CHZJD“, grantom Univerzity Komenského UK/216/2017 a projektom spolufinancovaným zo zdrojov EÚ ITMS: 26240120025.*

ASFALTITY

Lukáš Kudlička, Ľubica Durdiaková

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, Mlynská dolina, Bratislava 4, kudlicka1@uniba.sk

ÚVOD

Ropa je termodynamicky metastabilní za geologických podmínek a z toho důvodu je po jejím nahromadění v kolektoru citlivá na alteraci. Ta může souviset s relativní nestabilitou ropy a/nebo s faktem, že naftové pasti jsou na jedné straně otevřeným systémem, anebo se může měnit jejich úroveň pohřbení vlivem další subsidence či eroze. Ropa v naftových pastích, impregnacích a průsacích může být v závislosti od geologických podmínek alterována fyzikálními a chemickými procesy (např. termální alterace, biodegradace a promývání), což může mít za následek degradaci ropy a vznik rozličných degradačních produktů – tuhých a polotuhých bitumenů (Tissot a Welte, 1984).

Tuhé bitumeny můžeme klasifikovat podle rozpustnosti v CS_2 na rozpustné (*bitumeny*) a nerozpustné (*pyrobitumeny*). Bitumeny dále dělíme na tavitelné (minerální vosky), středně tavitelné (asfalty) a těžko tavitelné (asfaltity). Pyrobitumeny se dělí na základě atomárního poměru H/C na dvě skupiny. Do první skupiny náleží (H/C > 1) elaterit, ingramit, wurtzilit a albertit, a do té druhé (H/C < 1) impsonit a antraxolit (Hunt, 1996). Další a podrobnější informace o klasifikaci tuhých bitumenů a taktéž o přírodních asfaltech již byly publikovány dříve (Macek, 2011) a proto v tomto příspěvku na ně navážeme skupinou „asfaltitů“. Podáváme informace o jejich vzniku, výskytu a vlastnostech, a to z toho důvodu, že tato skupina bitumenů je v domácí odborné literatuře poměrně málo známa.

CHARAKTERISTIKA ASFALTITŮ

Asfaltity jsou přírodní bitumeny s teplotou tavení nad 110 – 120 °C. Jejich typickými představitely jsou gilsonit, lesklá smola a grahamit (Abraham, 2013). Asfaltity byly pravděpodobně odvozeny ze sapropelu slaných jezer. Jsou běžně asociovány s roponosnými břidlicemi. Klasifikace asfaltitů je založena primárně na jejich specifické hmotnosti a jejich vysokého bodu tavení a rozpustnosti. Všechny tři substance jsou téměř kompletně rozpustné v sirouhlíku (Boggs, 2009). Obsahují velmi málo či žádné kyslíkaté sloučeniny a krystalizovatelné parafíny. Všeobecně se uvádí, že asfaltické materiály jsou vytvořené migrací ropy a solidifikací v trhlinách během tektonického pohybu (Kavak et al., 2010). Vyskytují se primárně v pravých a ložních žílách, které se prořezávají sedimentárními vrstvami. Jsou tvrdší a hustší než asfalty a taví se za vyšších teplot (Boggs, 2009). Všeobecně nemají asfaltity bod tavení, ale spékají se a nakonec rozkládají (Carman a Bayes, 1961).

Elementární analýza šesti asfaltitů ukázala, že obsahují asi 80 - 90% C, 6 - 10% H a 0,6 - 8% S. Kromě vysokého obsahu síry mají také vysoký obsah volatilních látek. Taktéž obsahují nepatrný podíl minerální hmoty, kyslíku a stopové množství N a Cl (Carman a Bayes, 1961). Asfaltické žíly nebo asfaltity obsahují velké množství autigenních minerálů podobných těm, které precipitují uvnitř černých břidlic, včetně jílových minerálů, křemene, albitu, ortoklasu a framboidálního pyritu. Mají vysoký obsah popela a jsou bohaté na kovy včetně Mo, Ni a Ti (Kavak et al., 2010). V Kolumbii asi 1000 km západně od ložisek Ni a V centrální Venezuely se vyskytuje ložisko asfaltitu s obsahem 3000 $mg.kg^{-1}$ V a 1000 $mg.kg^{-1}$ Mo (Chilingarian a Yen, 1978). Urano-nosné asfaltity jsou známé z Velké Británie, z nichž některé obsahovaly téměř až 20 % U (Finkelman a Cardott, 1993).

Gilsonit (*uintait*) je černý, homogenní, pevný uhlovodík, v čerstvém stavu lesklý, ale matný ve stavu zvětralém (Verbeek a Grout, 1993). Vytváří roje subparalelních, severozápadně směřujících, laterálních a vertikálně rozsáhlých souvislých žíl (mocných až 6 m) v třetihorních sedimentech pánve Uinta v Utahu a Coloradu. Běžně je zde asociován s roponosnými břidlicemi. Zdrojem gilsonitu byly vrstvy kerogenonosné roponosné břidlice obsažené v zóně Mahogany oil shale v rámci formace Green River. Žíly se vytvořily ve dvou fázích asociovaných s termální maturací Mahogany oil shale. Velký přetlak v hloubce pánve Uinta vypudil velké množství termální vody z kolektorských hornin a hydrofrakturoval nadložní vrstvy. Následně hustý kapalný gilsonit unikl z kolektorské horniny a vytlačil se otevřenými frakturami do nadložních vrstev. Gilsonit později solidifikoval v těchto frakturách, pravděpodobně následkem chladnutí a polymerizace (Taylor a Tripp, 2012).

V rámci tuhých uhlovodíků má gilsonit

poměrně vysoký obsah (88 %) volatilních látek (Verbeek a Grout, 1993). Vysoký obsah uhlíkatého zbytku (16 %) a vysoký index lomu (1,62) indikují přítomnost kondenzovaných kruhů. Gilsonit má vysoký obsah dusíku (cca 2,5 %) ve srovnání s jinými bitumeny v pánvi Uinta (Chilingarian a Yen, 1978). Dusík je přítomen v pyrolu, pyridinu a amidových funkčních skupinách. Jeho vysoký obsah indikuje, že při vzniku gilsonitu hrál významnou roli bilkovinný materiál (Nciri et al., 2014). Veškerý obsah porfyrinu v gilsonitu je přítomen jako Ni komplex. Přítomnost tohoto porfyrinu naznačuje, že gilsonit je zpravidla rostlinného původu (Chilingarian a Yen, 1978).

Lesklá smola (*manjak*) se podobá gilsonitu vnějším vzhledem, s výjimkou vrypu, který je výrazně hnědý v případě gilsonitu a černý u lesklé smoly. Má také vyšší specifickou hmotnost a produkuje větší množství C_{org}. Rozpustnost v CS_2 dosahuje obvykle více než 95 %. Průměrně obsahuje manjak 80 - 85 % C, 7 - 12 % H, 2 - 8 % S a stopové množství N a O. Zdá se, že je to intermediát mezi přírodními asfalty a grahamitem. Na povrchu je manjak tvrdý a křehký s vysokým bodem tavení, avšak v nižších úrovních je měkčí a s mnohem nižším bodem tavení a podobá se spíše asfaltu než asfaltitu (Abraham, 2013). Známým výskytem lesklé smoly je ostrov Barbados. Dále se vyskytuje na Trinidadu a Kubě, v Mexiku, Argentině, Německu, Estonsku, Sýrii, Palestíně a Iráku. Ložiska v Utahu obsahují relativně vysoký obsah U a V (Carman a Bayes, 1961).

Grahamit je pevný bitumen podobající se gilsonitu, od kterého se liší poněkud vyšším obsahem kyslíku a minerální hmoty a vyšší specifickou hmotností (Carman a Bayes, 1961). Složení grahamitu a jeho fyzikální vlastnosti značně kolísají. Nicméně zpravidla je grahamit černý, křehký, lesk má velmi jasný až matný, vryp černý. Má nejvyšší bod tavení ze všech asfaltitů (190 - 330 °C). Chemicky je tvořen z 86,6 % C, 8,7 % H, 1,8 % S, 2,2 % N a 0,7 % O (Chilingarian a Yen, 1978).

Grahamit je nejzralejší asfaltit a vyvíjí se jako ostatní evaporací; avšak zdá se, že pro vývoj tohoto pokročilejšího stádia asfaltitu je nezbytná vyšší teplota a/nebo delší geologický čas podobně jako v případě prouhelňování. Ložiska grahamitu nejsou tak běžná jako u jiných asfaltitů. V horninách mezozoika a kenozoika je grahamit vzácný. Častý je jeho výskyt v horninách paleozoika, jako např. v Oklahomě (Parnell et al., 1993). Dále se nachází na Kubě a Trinidadu, v Argentině, Peru a Mexiku (Carman a Bayes, 1961). V Turecku se grahamit nachází v jihovýchodní Anatólii. Obsahuje velké množství ropy, S (4,1 - 6,4 %) a Mo (1300 $mg.kg^{-1}$) a má vysokou výhřevnost (Kavak et al., 2010).

Poděkování: *Práce byla podpořena grantem UK/6/2017.*

POUŽITÁ LITERATURA

Abraham, H., 2013: Asphalts and Allied Substances. Their Occurence, Modes of Production, Uses. Originally published 1920. Published by Forgotten Books 2013, London, 1-608.

Boggs, S.J., 2009: Petrology of Sedimentary Rocks. University of Oregon, Cambridge University Press, Cambridge, 1-600.

Carman, E.P., Bayes, F.S., 1961: Occurence, properties, and uses of some natural occuring bitumens. U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Washington, 1-41.

Finkelman, R.B., Cardott, J.B., 1993: Trace element content of solid hydrocarbons from Oklahoma. Oklahoma Geological Survey, 53 (4), 136-144.

Hunt, J.M., 1996: Petroleum Geochemistry and Geology. W. H. Freeman and Company, New York, 1-743.

Chilingarian, G.V., Yen, T.F., 1978: Bitumens, asphalts and tar sands. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1-331.

Kavak, O., Connan, J., Erik, N.Y., Yalcin, M.N., 2010: Organic Geochemical Characteristics of Sirnak Asphaltites in Southeast Anatolia, Turkey. Oil Shale, 27 (1), 58-83.

Macek, J., 2011: Geochemická charakteristika a vznik pevných bituménov v prírode. Konferencie, sympózia, semináre – Geochémia 2011, ŠGÚDŠ, Bratislava, 69-71.

Nciri, N., Song, S., Kim, N., Cho, N., 2014: Chemical Characterization of Gilsonite Bitumen. Journal of Petroleum and Environmental Biotechnology, 5, 193.

Parnell, J., Kucha, H., Landais, P., 1993: Bitumens in Ore Deposits. Springer-Verlag, Berlin, 1-520.

Taylor, B., Tripp, B.T., 2012: Gilsonite veins of the Uinta Basin, Utah. Special study 141, Utah geological survey – a division of Utah department of natural resources, 1-50.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984: Petroleum Formation and Occurence. Second Revised and Enlarged Edition, Springer-Verlag, Berlin, 1-699.

Verbeek, E.R., Grout, M.A., 1993: Geometry and Structural Evolution of Gilsonite Dikes in the Eastern Uinta Basin, Utah. USGS Bull., 1787 HH, Denver, 1-42.

VYUŽITÍ RENTGENOVÉ FLUORESCENCE PRO ON-SITE STANOVENÍ ROZSAHU KONTAMINACE NA ZÁKLADĚ DETEKCE PRVKOVÉHO ZASTOUPENÍ V ZEMINÁCH – PŘÍPADOVÉ STUDIE

Petr Lacina

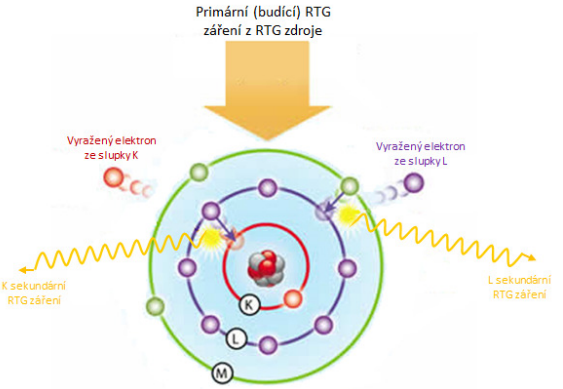
GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, Brno, ČR, lacina@geotest.cz

ÚVOD A TEORIE

Rentgenové (RTG) záření je známé především pro své diagnostické aplikace v medicíně, avšak jeho využití je základem i mnoha výkonných analytických technik, především těch, které se týkají prvkových analýz. Hojně se využívá tzv. rentgenová fluorescenční (XRF – X-ray fluorescence) spektroskopie za účelem identifikace a kvantifikace prvků v různých látkách a matricích. Rentgenová fluorescence se řadí mezi metody prvkové analýzy (atomová spektrometrie), která je v současné době nedílnou součástí analytických metod nejen ve výzkumu, ale i mnoha výrobních procesů. Rentgenová fluorescenční spektrometrie je metoda, jejíž počátky sahají až do prvních let 20. století. První komerční prototyp fluorescenčního spektrometru byl vyroben v 50. letech 20. století. Principem metody je interakce rentgenového záření, které emituje rentgenka, se vzorkem a následné měření a vyhodnocování tzv. sekundárního (fluorescenčního) rentgenového záření emitovaného vzorkem (obr. 1). Analyzovaný vzorek je ozářen vysokoenergetickým rentgenovým zářením (označované také jako primární nebo budící), čímž dojde k ionizaci atomů prvků obsažených ve vzorku. Během ionizace dochází k „vyražení“ elektronů z vnitřních elektronových orbitalů K nebo L. Atom se stává nestabilním iontem a následuje zaplnění vakantních pozic elektrony z vnějších elektronových orbitalů (L nebo M). Jinými slovy dojde k přesunu elektronu z hladin na vyšší energetické úrovni do nově neobsazeného místa. Tímto procesem dochází ke snížení energetického stavu elektronu a přebytek energie se uvolní v podobě kvanta energie (fotonu) známého jako sekundární rentgenové záření. Energie (E) emitovaného fotonu rentgenového záření je určena rozdílem energií mezi jednotlivými energetickými hladinami, na kterých dochází k přechodu elektronu, a je popsána následující rovnicí (1):

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \qquad (1)$$

kde h je Planckova konstanta (h = 6,626 176.10^{-34} J.s), c je rychlost světla a λ je charakteristická vlnová délka fotonu. Z rovnice vyplývá, že toto sekundární záření je charakterizováno určitou vlnovou délkou, která je pro každý prvek specifická. Ozářením vzorku tak vzniká RTG emisní spektrum, ve kterém jsou obsaženy charakteristické čáry každého prvku obsaženého ve vzorku. Každý prvek je charakterizován souborem emisních čar (K, L, M), které mají definovanou energii a intenzitu. Na základě poloh (energií) jednotlivých čar ve vyzářeném spektru je možno určit jaké prvky jsou obsažené ve studovaném materiálu a analýzou intenzit charakteristických čar je možno stanovit rovněž jejich kvantitativní zastoupení. XRF spektrometrie se řadí mezi nedestruktivní metody, tedy nedochází ke zničení analyzovaného vzorku, a nepožadují žádnou nebo jen velmi krátkou dobu jejich přípravy.



Obr. 1 Princip rentgenové fluorescence

PŘENOSNÉ XRF SPEKTROMETRY

Přenosné XRF spektrometry byly vyvinuty především pro potřeby rychlé kontroly kvality různých materiálů, především pak materiálů kovových. Vzhledem k tomu, že se jedná o nedestruktivní metodu, našly tyto přístroje uplatnění i v dalších oblastech jako právě ochrana životního prostředí, geologie, těžební odvětví apod. Obecně se rozlišují dva typy přístrojů na základě způsobu detekce sekundárního záření přicházejícího ze vzorku, a to vlnově disperzní (WD) a energiově disperzní (ED). WD přístroje obsahují následující součásti: zdroj budícího záření, pohyblivý monochromátor rozkládající sekundární

záření a detektor. Naproti tomu ED přístroje neobsahují monochromátor, jsou však vybaveny výkonným detektorem, který je schopen nejenom registrovat dopadající rtg. fotony, ale zároveň určovat jejich energii. V případě WD-XRF spektrometrů tak dochází ke skenování jednotlivých vlnových délek sekundárního záření, které jsou na detektor propuštěny postupně na základě pohybu monochromátoru. Analýza je sice mnohem pomalejší, ale tyto přístroje mají lepší rozlišení a nižší meze detekce (od 50 ppm). ED-XRF spektrometry nemají monochromátor a sekundární záření je tak načteno najednou. Funkci monochromátoru pak tvoří proporcionální detektor, který je schopen rozlišit nejen počet fotonů, ale i jejich energii. ED-XRF spektrometry mají sice horší rozlišení a vyšší limity detekce, avšak neobsahují žádné pohyblivé části a dochází k rychlému načtení sekundárního záření. Z pohledu terénního využití je proto zřejmé, že větší uplatnění nacházejí právě ED-XRF spektrometry.

ED-XRF spektrometry prošly v posledních letech řadou významných inovací, miniaturizací a vylepšením analytické výkonnosti. Spektrometry a analyzátory ED-XRF v dnešní době dělíme na ruční, stolní a laboratorní. Liší se jak rozsahem analyzovaných prvků, tak citlivostí, výkonností a možnostmi kalibrací. Metoda je nedestruktivní a spolehlivá, nevyžaduje žádnou nebo jen velice malou přípravu vzorků a je vhodná pro pevné, kapalné a sypké skupenství vzorků. Jsou schopny v krátkém časovém intervalu řádu minut stanovit širokou škálu prvků v měřeném vzorku. ED-XRF spektrometr Delta Premium (obr. 2) od kanadské firmy Innov-X byl na případových lokalitách, které jsou uvedeny dále, využit pro on-iste stanovení rozsahu kontaminace na základě prvkového zastoupení v kontaminovaných zeminách a odpadech. Nastavením vhodného módu dokáže během 2 minut v měřeném místě stanovit následující škálu chemických prvků P, S, K, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, W, Hg, Pb, Bi, Th, U (dále pak také Al, Mg, Si) v širokém dynamickém rozmezí v koncentracích od úrovně ppm až do prakticky 100 % hmotnosti. V rámci akreditačního procesu bylo zjištěno, že nejistota stanovení přístroje se pohybuje v rozmezí od 25 % do 50 % v závislosti na úpravě vzorku. Je zřejmé, že měřením v terénních podmínkách se bude tato nejistota měnit mnohem výrazněji, avšak účelem terénních měření je především porovnání s pozaďovými vzorky.

POPIS A PRAKTICKÉ VYUŽITÍ ED-XRF SPEKTROMETRU

Analyzátor DELTA je kompaktní ruční přístroj bez pohyblivých součástí uživatelsky zcela přizpůsobený pro práci v terénu. Sestává ze tří hlavních komponent: rentgenka (zdroj primárního RTG záření – ionizace, excitace), detektor (detekce sekundárního záření) a výpočetní jednotka (zpracování signálu). Rentgenka i detektor jsou společně umístěny v části přístroje označované jako sonda (obr. 2). Sonda obsahuje analytické okénko, kterým prochází jak budící rentgenové záření, tak i sekundární záření emitované vzorkem zpět do detektoru. Analytické okénko je kryto polypropylenovou folií, která neabsorbuje rentgenové záření. Sonda přístroje je přiložena ke vzorku tak, aby analytické okénko těsně přiléhalo k analyzované části pevné matrice. Po zmáčknutí spouště dochází k ozáření vzorku vysokoenergetickým primárním rentgenovým zářením generovaným rentgenkou a současně k detekci sekundárního záření, které je emitováno vzorkem při deexcitaci přítomných atomů prvků, detektorem. Signál z detektoru je okamžitě zpracován a kvantifikován ve výpočetní jednotce, výsledná hodnota je pak zobrazená na displeji.

Obr. 2 Prvkový analyzátor DELTA a jeho popis

Vzhledem k tomu, že jde o nedestruktivní metodu a snadno přenosný přístroj, nachází široké uplatnění v mnoha oblastech – může být použit pro stanovení obsahu těžkých kovů v zeminách, kalech, sedimentech, stanovení rozsahu kontaminace u starých ekologických zátěží, při charakterizaci odpadů na základě prvkového zastoupení, identifikace neznámých práškových materiálů, stanovení kontaminace stavebních sutí, při řízení technologických procesů a sledování kvality výrobků, při průzkumu ložisek rudy a mnoho dalších.

PŘÍPADOVÉ LOKALITY

Přenosný prvkový ED-XRF analyzátor Delta Premium byl použit na několika tuzemských i zahraničních lokalitách, na kterých bylo potřeba lokalizovat povrchovou kontaminaci.

Skládka organochlorových pesticidů Nubarashen – Arménie

Lokalita poblíž hlavního města Yerevanu v oblasti Erebuni. Jednalo se o zastaralou a nezabezpečenou podpovrchovou skládku z 80. let minulého století s obsahem cca 600 m^3 čistých organochlorových pesticidů (OCP) včetně sině kontaminované okolní zeminy. V minulosti došlo k nelegálnímu otevření skládky a rozšíření kontaminace na povrch a do blízkého okolí skládky. V létě 2017 byl proveden doprůzkum lokality, jehož cílem bylo přesně lokalizovat umístění čistých OCP a stanovit aktuální rozsah kontaminace. Na základě výsledků pak byl navržen technologický proces odstranění staré ekologické zátěže a dekontaminace oblasti. Součástí doprůzkumu bylo mj. stanovit rozsah povrchové kontaminace pomocí přenosného prvkového analyzátoru DELTA Premium (obr. 3). Vzhledem k tomu, že se jednalo o chlorované organické látky, byla během měření pozornost věnována především prvku Cl a dále prvkům S, Zn, Cu, Ni, Cr, Hg a As, které byly rovněž ve velké míře detekovány v čistých pesticidech odebraných ze skládky (obr. 3b). Za tímto účelem byl zrealizována síť cca 200 měřených bodů v areálu skládky i jejím blízkém okolí. Na základě detekce a míry zastoupení vybraných prvků byl následně stanoven rozsah povrchové kontaminace (obr. 4) a určena místa pro odběr vzorků zeminy na laboratorní stanovení.

Obr. 3 Průzkum povrchové kontaminace a měření čistých pesticidů z tělesa skládky pomocí ED-XRF spektrometru DELTA

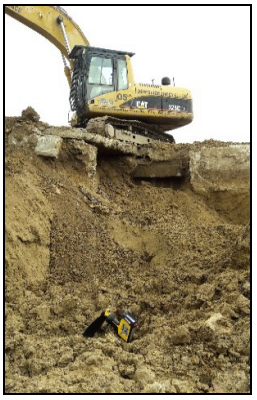
Sanace bývalé chromovny

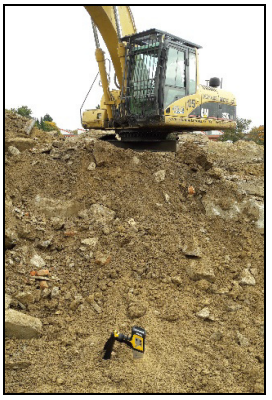
Jednalo se o lokalitu starého automobilového závodu na jejímž území se nacházel objekt bývalé chromovny. Budova chromovny byla silně kontaminována Cr^{6+}, což bylo patrné i na jejích zdech, kde byly pozorovány žluté výkvěty solí Cr^{6+} (obr. 5). Vzhledem k tomu, že budova byla ve značně zchátralém stavu, docházelo vlivem srážek k dlouhodobé výrazné kontaminaci jak horninového podloží nacházejícího se pod chromovnou a v jejím blízkém okolí, tak i saturované zóny v hloubce cca 20 m. V nejvíce kontaminovaných místech pod objektem byly detekovány koncentrace v řádu až jednotek g/kg z čehož převážnou většinu tvořil Cr^{6+}.

Obr. 4 Odhad rozsahu a úrovně povrchové kontaminace v okolí skládky organochlorových pesticidů na základě výsledků naměřených ED-XRF spektrometrem DELTA

Obr. 5 Zdivo bývalé chromovny s patrnou kontaminací solemi Cr^{6+}

Návrh sanačních opatření na této lokalitě zahrnoval mj. odtěžbu nejvíce kontaminovaných vrstev zeminy a následné vytvoření nepropustné jílové bariéry, po které následovala sanace saturované zóny. Vzhledem k tomu, že se s odtěženou zeminou nakládalo jako s nebezpečným odpadem, bylo z ekonomických důvodů přikročeno k řízené odtěžbě, tj. operativnímu sledování míry kontaminace na jehož základě byla činnost efektivně řízena. Právě pro tyto účely byl použit ED-XRF spektrometr DELTA, jehož pomocí bylo možné přímo během bagrovacích prací průběžně provádět síť bodových měření s primárním zaměřením na Cr. Limit pro odtěžbu byl stanoven 1000 ppm. Na základě získaných výsledků pak byla přímo v terénu odtěžba koordinována a řízena.





Obr. 6 Odtěžba kontaminované zeminy kontrolovaná pomocí ED-XRF spektrometru DELTA

Průmyslové a komunální skládky – průzkum a detekce odpadů

Dalšími oblastmi, kde byl ED-XRF spektrometr úspěšně využit, byly skládky průmyslových a komunálních odpadů. Na těchto lokalitách sloužil spektrometr pro detekci a lokalizaci odpadů uložených na skládkách. V takovýchto případech se provádí síť bodových měření na vrtných jádrech v celé jejich délce a na základě prvkového zastoupení lze v porovnání s pozaďovými vzorky do určité míry lokalizovat vrstvy s odpady nebo vrstvy, které jsou odpady ovlivněny (výluhy apod.).

Obr. 7 ED-XRF Delta při průzkumu skládky komunálních odpadů

ZÁVĚR

Ruční ED-XRF spektrometry, které jsou během krátké doby schopné stanovit širokou škálu převážně těžkých kovů, mohou být výborným nástrojem pro předběžný nebo doplňkový monitoring kontaminovaných míst. Díky mobilitě je možné provádět průzkum přímo v terénu a v reálném čase. Získaná data tak mají v daném místě a daném čase mnohem vyšší vypovídací hodnotu než při transportu vzorků do laboratoří a jejich následné laboratorní analýze. Mobilita a rychlý zisk dat jsou však vykoupeny určitými limitacemi, z nichž nejvýznamnější jsou relativně

vysoké detekční limity a fakt, že výsledky nelze brát vždy jako absolutní. Nicméně z pohledu komparativního vyhodnocení a možnosti rychle získávat relevantní data přímo v terénu a v reálném čase jsou ED-XRF spektrometry velmi silným nástrojem pro realizaci průzkumu a stanovení rozsahu kontaminace. V tomto článku bylo uvedeno pouze několik praktických aplikací, avšak je zřejmé, že potenciál využití těchto přístrojů je mnohem širší, a to nejen v oblasti ekologie. Kromě kontroly kvality různých materiálů a detekci odpadů má tento přístroj významný potenciál využití i v oblastech těžebního průmyslu, geochemie, geologických průzkumů apod. Ačkoliv je manipulace a měření s přístrojem uživatelsky poměrně nenáročný proces, jsou velmi důležitým aspektem zkušenosti, znalosti a rozlišovací schopnosti operátorů, kteří získaná data interpretují a rozhodují o jejich relevanci ve vztahu ke konkrétním odvětvím a aplikačním oblastem.

POUŽITÁ LITERATURA A ZDROJE

Bartoň, J., Lacina, P., 2015: Využití přenosného analyzátoru prvků na bázi rentgenové fluorescence pro detekci kontaminace ve skládce komunálních a průmyslových odpadů. In: Sanační technologie XVIII – sborník příspěvků, 19.-21. 5. 2015, Uherské hradiště. Jiří Bukhard, Olga Halousková (Edit.), 120-121.

Mestek, O., 2010: Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenově fluorescenčního analyzátoru (pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF). VŠCHT, Praha.

Mikita, S., Lacina, P., Bartoň, J., 2017: Environmentální zátěž znečištěná chrómem – příklad in-situ. In: Znečištěné územia - zborník prednášok, 16.-18. 10. 2017, Štrbské pleso, SAŽP, 67-80.

Urbánek, B., Barson, P., Lacina, P., Pazdíek, O., Černý, M., 2017: Detailed Design, Technical Definition of Works, and Supporting Assessments/Studies required for the Removal of POPs Pesticides and Recovery of Associated Contaminated Soil along with Site Cleanup, Stabilization, Containment, and Monitoring applied to the Nubarashen Burial Site (Yerevan, Armenia) – Final Report of the project; GEOtest, a.s., Brno.

Rentgenové spektrometry ED-XRF – princip (dostupné z: https://www.bas.cz/rentgenove-spektrometry/xrf-rentgenove-spektrometry.php)

DELTA Mining and Geochemistry Handheld XRF Analyzer (dostupné z: https://innovx.ca/DELTA_MINING___GEOCHEM.html)

LABORATÓRNA SIMULÁCIA PROCESOV LITIFIKÁCIE V PIESKOVCOCH STOLOVÝCH HÔR

Tomáš Lánczos[1], Roman Aubbrecht[2], Petronela Filipčíková[1], Ján Schlögl[2], Marek Audy[3]

[1,2]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, Bratislava
[1]Katedra geochémie, [2]Katedra geológie a paleontológie, lanczos@fns.uniba.sk
[3]Česká speleologická spoločnosť, Tyršova 332, Jedovnice, ČR

ÚVOD

V príspevku je prezentovaná hypotéza vzniku jaskýň v kvarcitových horninách založená na selektívnej litifikácii pôsobením litifikačných fluid vznikajúcich lateritizáciou nadložných sedimentov bohatých na alumosilikátové minerály. Selektívna litifikácia sa prejavuje tzv. prúdením prstami, teda preferenčným prúdením vznikajúcim na rozhraní vrstiev jemnozrnných a hrubozrnných vrstiev pieskov. Výsledkom tohto procesu je tvorba stĺpovitých útvarov čiastočne litifikovaného pieskovca. Po odstránení nelitifkovanej časti vrstvy eróznymi procesmi vznikajú jaskynné priestory. Postupná erózia stĺpov vedie k zrúteniu stropov, vďaka čomu vznikajú obrovské podzemné priestory (Aubrecht et al., 2008, 2011, 2012).

Iný typ preferenčného prúdenia vzniká v prostredí vrstiev s krížovým zvrstvením, tzv. prúdenie lievikom, čo taktiež vedie k neúplnej litifikácii v dôsledku vyššej rýchlosti prúdenia litifikačných fluid. Na stolovej hore Akopán boli v prostredí krížového zvrstvenia pozorované menšie jaskyne a previsy trojuholníkového tvaru.

Horeuvedené hypotézy boli overené sériou laboratórnych pokusov prúdenia litifikačných fluid a následnej litifikácie pieskov. Výsledky pokusov boli konfrontované s konkurenčnou arenizačnou teóriou, ktorá za hlavný speleogenetický proces považuje arenizáciu pieskovcov, t.j. uvoľňovanie zŕn piesku z pieskovca v dôsledku rozpúšťania rekryštalizovaného kremitého tmelu medzi zrnami (Martini, 1979, 2002, 2004).

METODIKA

Ako litifikačné fluidum bolo použité tzv. „vodné sklo“, t.j. roztok kremičitanu sodného o koncentrácii cca. 36%.

Experimenty s vrstvami s kontrastnou zrnitosťou boli uskutočnené v nádobách naplnenými vrstvami piesku so zrnitosťou 0,08 – 0,5 mm a mocnosťou 2 – 3 cm striedané s vrstvami so zrnitosťou 0,5 – 1,5 mm a mocnosťou 5 – 10 cm. Pre experimenty s krížovým zvrstvením sme použili iba jemnozrnnú frakciu, napodobňujúc eolickú sedimentáciu. Jednotlivé vrstvičky v krížových vrstvách boli akcentované jemnou vrstvou kaolinitu. Prienik litifikačných roztokov do súvrstvia bol simulovaný pomalým kvapkaním roztoku kremičitanu sodného na povrch modelov. Výsledky pokusov boli fotodokumentované a porovnávané s terénnou dokumentáciou a fotografiami z terénneho výskumu na povrchu stolových hôr Churí a Akopán ktoré sú súčasťou masívu Chimantá a tiež Roraimy Tepuy a tiež v jaskynných systémov týchto hôr (jaskynné systémy Churí Tepuy a Ojos de Cristal).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Modely aj napriek malej mierke efektívne simulovali štruktúry pozorované na stolových horách a ich jaskyniach, napr. rovné dná a stropy podopierané stĺpmi po prúdoch prstami. Stĺpy sú väčšinou kolmé k nad- a podložným vrstvám, avšak sa miestami vyskytujú aj mierne šikmé. Niektoré stĺpy boli miestami buľvovito zhrnuté, čo pripomína stĺpy popísané Saurom et al. (2013b) v jaskyni Imawarí Yeuta na Akopáne. Niektoré stĺpy zostávajú neukončené vo vývoji, tvoriac hrubé a krátke kvapľovité útvary nazývané po španielsky miestnymi speleológmi „tetas“, čiže „prsníky“. Výsledky experimentov s krížovým zvrstvením vykazujú efektívnu litifikáciu horizontálne uložených vrstiev a oveľa slabšiu litifikáciu krížového zvrstvenia vytvárajúc trojuhoľníkovité previsy, aké boli pozorované na stolovej hore Akopán.

Prezentovné výsledky experimentov poskytli presvedčivý dôkaz podporujúci našu hypotézu vzniku jaskýň v kvarcitoch stolových hôr. Nie všetky aspekty pozorovateľné v teréne je však možné reprodukovať modelmi takýchto malých rozmerov. Hrubozrnné vrstvy napr. nemali dostatočnú mocnosť k tvorbe dokonale tvarovaných stĺpov s rozšírením na hornom a aj dolnom konci, určujúce procesy sú však evidentné.

Hlavnou konkurenčnou hypotézou je arenizácia podľa Martini (1979, 2004), ktorej viaceré aspekty boli diskutované s našim autorským kolektívom na stránkach Journal of

Geomorphology (Sauro et al., 2013a; Aubrecht et al. 2013a). V novšej publikácii podporujúcej teóriu arenizácie (Sauro, 2104) je vznik stĺpov vysvetľovaný tektonickou predispozíciou vetikálnymi puklinami ohraničujúcimi jednotlivé stĺpy. V miestach porušených puklinami bol materiál pieskovca erodovaný. Tomuto predpokladu však protirečí tektonická neporušenosť nadložných a podložných vrstiev, v ktorých sa stĺpy nenachádzajú.

ZÁVER

Výsledky našich pokusov pomerne verne reprodukujú pozorované geomorfologické črty na stolových horách, ako aj v jaskyniach ktoré sa v nich nachádzajú ako sú stĺpy po prstových prúdoch, trojuholníkové previsy, náznaky stĺpov visiace zo stropov („tetas"). Selektívna litifikácia ako hypotéza, ktorú sme sa uvedenými laboratórnymi modelmi pokúšali dokázať, teda vysvetľuje väčšinu geomorfologických prvkov, ktoré súvisia so speleogenézou, kým arenizáciou je možné vysvetliť iba niektoré čiastkové javy.

Poďakovanie: *Táto práca bola podporená projektom APVV 14-0276.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Aubrecht, R., Lánczos, T., Šmída, B, Brewer-Carías, Ch., Mayoral, F., Schlögl, J., Audy, M., Vlček, L., Kováčik, Ľ., Gregor, M., 2008: Venezuelan sandstone caves: a new view on their genesis, hydrogeology and speleothems. Geologia Croatica, 61, 2-3, 345-362.

Aubrecht, R., Lánczos, T., Gregor, M., Schlögl, J., Šmída, B., Liščák, P., Brewer-Carías, Ch., Vlček, L., 2011: Sandstone caves on Venezuelan tepuis: return to pseudokarst? Geomorphology, 132, 3-4, 351-365.

Aubrecht, R., Barrio-Amoros, C., Breure, A., Brewer-Carías, Ch., Derka, T., Fuentes-Ramos, O.A., Gregor, M., Kodada, J., Kováčik, Ľ., Lánczos, T., Lee, N.M., Liščák, P., Schlögl, J., Šmída, B., Vlček, L., 2012: Venezuelan tepuis – their caves and biota. Acta Geologica Slovaca - monograph, 1-168.

Aubrecht, R., Lánczos, T., Gregor, M., Schlögl, J., Šmída, B., Liščák, P., Brewer-Carías, Ch., Vlček, L., 2013a: Reply to the Comment on "Sandstone caves on Venezuelan tepuis: Return to pseudokarst?". Geomorphology, 197, 1, 197-203

Aubrecht, R., Lánczos, T., Schlögl, J., Vlček, L., Šmída, B., 2013b: Arenitic caves in Venezuelan tepuis: what do they say about tepuis themselves? In: Filippi, M. and Bosák, P. (eds.): Proceedings of the 16th International Congress of Speleology, July 21-28, 2013, Brno, Czech Republic, Vol. 3, 221-226.

Martini, J.E.J., 1979: Karst in Black Reef Quartzite near Kaapsehoop, Eastern Transvaal. Ann. Geological Survey of South Africa, 13, 115-128.

Martini, J.E.J., 2000: Dissolution of quartz and silicate minerals. In: Klimchouk, A.B., Ford, D.C., Palmer, A.N., Dreybrodt, W. (eds.): Speleogenesis, Evolution of Karst Aquifer, January 2000 edition. NSA, Inc., Huntsville, Alabama, 171-174.

Martini, J.E.J., 2004: Silicate karst. In: Gunn J. (Ed.): Encyclopedia of caves and karst science. Fitzroy Dearborn, London, 1385-1393.

Sauro, F., Piccini, L., Mecchia, M., De Waele, J., 2013a: Comment on "Sandstone caves on Venezuelan tepuis: Return to pseudokarst?" by R. Aubrecht, T. Lánczos, M. Gregor, J. Schlögl, B. Smída, P. Liscák, Ch. Brewer-Carías, L. Vlcek, Geomorphology 132 (2011), 351-365. Geomorphology, 197, 1, 190-196.

Sauro, F., Vergara, F., De Vivo, A., De Waele, J., Lira, J., 2013b: In the House of Gods on Devil's Mountain. Imawarí Yeuta Cave, Auyan Tepui, Canaima National Park, Venezuela. NSS News, September, 2013, 7, 10-19.

Sauro, F., 2014: Structural and lithological guidance in quartz-sandstone caves: evidences of the arenisation process. Geomorphology, 226, 106-123.

C - IZOTOPOVÁ A MIKROPRVKOVÁ CHEMOSTRATIGRAFIA HRANIČNEJ TRIASOVO-JURSKEJ SEKVENCIE V PROFILE KARDOLÍNA (VYSOKÉ TATRY)

Otilia Lintnerová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra ložiskovej geológie, otilia.lintnerova@uniba.sk

ÚVOD

Triasovo-jurské (T/J) hraničné sekvencie obsahujú záznam jedného z najväčších vymieraní organizmov počas Phanerozoika. Obdobne ako pri iných vymieraniach, primárnou príčinou boli veľké zmeny v geologickom vývoji. T/J hraničný interval je spájaný s erupciami mohutných prúdov bazaltov centrálnej atlantickej magmatickej provincie (CAMP) v počiatočných fázach delenia Pangei (Ruhl et al., 2011). Erupcie vulkanických plynov viedli k zmene klímy (od "green-hausovej" do "hot-hausovej") a nárastu teploty o 4 až 8 stupňov. Táto zmena mohla spôsobiť masívne vymieranie organizmov najmä v moriach, ale aj na kontinentoch (McElwain et al., 2007, Preto et al., 2010). Nárast CO_2 a teploty v atmosfére zrejme sprevádzalo uvoľňovanie klatrátového metánu zo sedimentoch oceánov (Palfy et al., 2001). Masívne uvoľňovanie a oxidácia tohto biogénneho metánu môže tiež prispieť k vysvetleniu pozorovaných zmien uhlíkového cyklu a izotopového zloženia C v karbonátoch, alebo v organickej hmote. Uvedené vysvetlenie bolo akceptované pri definovaní korelačných parametrov pre nový globálny stratotypový profil (GSSP - Kuhjoch) T/J hranice (resp. bázy hetanžu) v Alpách (Ruhl et al., 2011).

Nová etapa výskumu profilov T/J hranice v Západných Karpatoch bola úzko spätá s revíziou GSSP (Michalík et al., 2007, 2010, 2013, a.i.). Analýza stabilných izotopov C a O v karbonátoch ($\delta^{13}C_{carb}$, $\delta^{18}O_{carb}$) bola prvýkrát použitá pre indikáciu hraničného úseku v profiloch z Vysokých Tatier (Michalík et al., 2007). Neskôr izotopová analýza uhlíka v organickej hmote ($\delta^{13}C_{org}$) spolu s peľovou analýzou alebo s mineralogickou charakteristikou ílov (najmä kaolinitu) umožnila charakterizovať paleoklimatické podmienky na konci triasového obdobia (Michalík et al., 2010, Lintnerová et al., 2013).

Cieľom tohto príspevku je prezentovať výsledky izotopovej stratigrafie $\delta^{13}C_{org}$ a vyhodnotiť distribúciu prvkov vzácnych zemín (REE) v T/J hraničnom súvrství vo vrchnej časti profilu Kardolína.

Lokalizácia a opis profilu

Profil Kardolína sa nachádza blízko obce Tatranská Kotlina na odlesnenom svahu vrchu Pálenica (vo vrcholovej časti vo výške 975 m nm). Lokalizácia profilu a geologické podmienky boli publikované napr. v prácach Michalík et al. (2007, 2013) a Lintnerová et al. (2013). Je to celkovo výnimočný profil v rámci Západných Karpát, pretože dokumentuje sekvenciu najvrchnejšieho triasu s plynulým prechodom do súvrstvia spodnej jury. Ílovito-piesčité kopienické súvrstvie je však z veľkej časti zakryté zvetralinami a pôdou vo vrcholovej časti, čo čiastočne sťažuje výskum bázy spodnej jury (hetanž).

Súvrstvie karpatského keupra v oblasti Vysokých Tatier ukazuje, že severný okraj tetýdneho šelfu bol vo vrchnom triase čiastočne alebo úplne vynorený a sedimentácia bola ovplyvňovaná najmä prínosom materiálu zo súše. Vývoj rétskeho súvrstvia začína morskou transgresiou a formovaním karbonátovej platformy - Fatranského súvrstvia (Michalík et al., 2013). Tvoria ho organodetritické a organogénne (koraly, lastúrniky, krinoidy a i.) vápence, oolitické vápence a dolomity. Vek vápencov bol definovaný najmä na základe foraminifer, prípadne aj iných organizmov (Michalík et al., 2013). „Život" platformy bol ukončený ešte počas rétu, kedy karbonátovú sedimentáciu nahradila ílovito piesčitá sekvencia kopieneckého súvrstvia, v ktorej sa nachádza aj T/J hranica. Toto súvrstvie tvorí podstatnú čas spodnej jury - hetanžu. Uvedený litofaciálny vývoj bol opísaný aj pre iné T/J hraničné súvrstvia a je porovnateľný s GSSP (Ruhl et al., 2011).

METODIKA

Na základe mikrofaciálneho výskum, obsahu karbonátového (TIC) a organického uhlíka (TOC) a analýz $\delta^{13}C_{carb}$, $\delta^{18}O_{carb}$ v celom profile (viac ako 240 vzoriek, Michalík et al. 2007, 2010, 2013) boli vybraté vzorky na izotopovú analýzu uhlíka v organickej hmote (OM). Analýzy boli robené najmä v laboratóriu Ústavu vied o Zemi SAV v Banskej Bystrici (viac Lintnerová et al. 2013). Analýzy hlavných, vedľajších, stopových prvkov a

REE z 23 celohorninových vzoriek sa realizovali v ACME Laboratory v Kanade, technické detaily analýz sú uvedené na www.acmelab.com, prípadne v Lintnerová et al. (2013).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Izotopový pomer C v organickej hmote ($\delta^{13}C_{org}$)

$\delta^{13}C_{org}$ bol stanovený najmä od vrstvy 49 do 110, vo vápencoch a slieňoch fatranského súvrstvia a ílovcoch kopieneckého súvrstvia (90 vzoriek). $\delta^{13}C_{org}$ hodnoty sa nachádzajú v celkovom rozsahu (ΔC^{13}) 7,5 ‰ : od -28,33 ‰ do -20,86 ‰ VPDB. Uvedený rozsah dobre dokumentuje aj celkový trend rastu hodnôt (menej negatívne) smerom k T/J hranici. Pokles nie je kontinuálny a pozorované $\delta^{13}C_{org}$ posuny je možné spájať s litologickými zmenami, cyklicitou sedimentu, ktorá je riadená aj orbitálnymi a klimatickými zmenami (Michalík et al., 2013). Zápornejšie hodnoty sú vo vápencov a reprezentujú izotopovú rovnováhu uhlíka morskej vody, v ktorej sa „tvorila" morská OM. Hodnoty od -26,6 do -24,3 ‰ (ΔC^{13}=2,3 ‰) vo vrstvách 90-94 zaznamenávajú posledné obdobie vývoja platformy s veľkou produkciou karbonátov (84–93% $CaCO_3$). Ich triasový (rétsky) vek bol určený na základe foraminifer. Z ich distribúcie bolo tiež možné dokumentovať vymieranie morských organizmov. Prostredie zanikajúcej platformy však nebolo vhodné pre akumulovanie OM. TOC hodnoty sú v rozsahu od 0,01 po 0,4 % a ani detailná chemo-stratigrafická analýza žiadny horizont obohatený o organický uhlík nepreukázala. Toto zistenie viac–menej odpovedá na otázku, prečo nemožno očakávať a ani nebola zaznamenaná väčšia diferenciácia $\delta^{13}C_{org}$ v tomto úseku. Z GSSP profilu sú opisované negatívnejšie hodnoty v rozsahu -27 až -32 ‰ tesne pod T/J hranicou, kde sa však nachádza horizont obohatený o OM morského pôvodu (Ruhl et al., 2011).

Výrazný posunu $\delta^{13}C_{org}$ (v rozsahu -27,30 až -20,86 ‰) pozorujeme vo vrstvách 96 až 110 na báze kopieneckého súvrstvia. Menej negatívne hodnoty (v rozsahu 26–24 ‰) sa už skôr objavili v slienitých preplástoch vápencového súvrstvia. Indikujú meniace sa lokálne podmienky (prínos materiálu z kontinentu), ktoré však vývoj platformy ešte nedokázali ukončiť. Uvedený relatívne náhly posun ΔC^{13} až o 6 ‰ potom musí odrážať významnejšiu zmenu súvisiacu s rastúcimi green-hausovými podmienkami. Tento $\delta^{13}C_{org}$ event (pokles a nárast) bol zaznamenaný medzi vrstvami 104 a 105 a indikuje T/J hranicu, respektíve bázu spodnej jury. V nadložných ílovcoch a pieskovcoch sa hodnoty ustálili v intervale -23,5 až -25,5 ‰. Signalizujú pretrvávajúci vplyv transportovanej kontinentálnej OM, ale aj následný rast OM z morskej produkcie.

Podobné hodnoty a trend $\delta^{13}C_{org}$ boli zaznamenané aj na profile Furkaška, ale aj v iných sekvenciách ovplyvnených prínosom siliklastík z rôznych častí sveta (McElwain et al., 2007, Michalík et al., 2010, Lintnerová et al., 2013).

Chemický index alterácie (CIA) a REE distribúcia

Rast intenzity zvetrávania v horninách sekvencie dokumentujeme pomocou Chemical Index of Alteration (CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO* + Na_2O + K_2O)], kde CaO* je ne-karbonátové CaO* = Na_2O (Nesbitt a Young, 1982). CIA dokumentujú rozdielnu intenzitu alterácie - nižšiu (64–80) v alumosilikátovej zložke fatranských vápencov (vrstvy 25–99) a vyššiu v ílovcoch kopieneckého súvrstvia (CIA 80–94), v ktorej sa nachádza aj T/J hranica (tab. 1). Dve hodnoty nižšie ako 70 môžu signalizovať nezvetraný – (vulkanický?) materiál, čo však nebolo overené inými metódami.

Lokálne obohatenie o skupinu ťažkých prvkov REE (HREE) je indikované zníženými hodnotami LREE/HREE pomeru (3,6–6,4) v porovnaní s hodnotou 9,5 pre PAAS. Mohlo by to tiež poukazovať na vulkanický zdroj, keďže vulkanická aktivita je pre T/J obdobie často interpretovaná z rôznych častí sveta. K akumulácii HREE (respektíve strednej skupiny REE - MREE) dochádza aj počas intenzívneho zvetrávania a re-sedimentácie (ílových rezíduí, akcesórií), prípadne počas diagenézy v sedimente. Pri zmene redox podmienok sa REE hromadia najmä v oxidoch Fe, alebo aj v karbonátoch a v bio-apatitoch, kde však zohráva úlohu aj rozklad organickej hmoty (Halley et al., 2003, Shield a Webb, 2004).

Vo vzorkách v profile rastie obsah najmä Ga a Dy (10,1 až 61,7 ppm, resp. 5,2 až 31,4 ppm) v siliklastických polohách (tab. 1). Tieto vrstvy majú tiež zvýšené obsahy Fe, resp. voľných oxidov Fe a P_2O_5 a CIA hodnoty naznačujú prítomnosť silno zvetraného materiálu (tab. 1). Potom relatívne obohatenie o HREE, môže indikovať akumuláciu zvetralín s obsahom reziduálnych minerálov (napr. xenotínu) alebo HREE sa akumuláciu v Fe oxidoch vzniknutých v dôsledku extrémnych klimatických podmienok. Pozorovaná akumulácia Ga a Dy v železitých polohách v dvoch horizontoch naznačuje časovo limitovaný prínos materiálu (hraničné súvrstvie, green-hausové podmienky) ako aj rýchle uloženie a prekrytie vrstiev.

Porovnateľné REE obohatenie však zatiaľ nebolo zistené z iných profilov z Vysokých Tatier - Furkašky a Červeného úplazu s Fe oolitovými resp. Fe-onkolitovými „rudami" a kaolínovou kôrou

zvetrávania (Michalík et al., 2010, Lintnerová et al., 2013). Prezentovaná výsledky poukazujú na významnosť lokálnych podmienok na REE distribúciu v študovanom intervale.

ZÁVER

Izotopový pomer uhlíka v organickej hmote je dôležitým indikátorom globálnych zmien uhlíkového cyklu v súvrstviach triasovo-jurskej hranice a umožňuje ich koreláciu v rôznych, lokálne odlišných podmienkach Posun hodnôt $\delta^{13}C_{org}$ sledovanej časti profilu je typický pre T/J hraničné sekvencie so zánikom karbonátové platformy v dôsledku prínosu silikátového materiálu a OM z kontinentu.

Rastúca miera alterácie (CIA) a distribúcia REE prvkov v prezentovanom sedimentárnom modeli potvrdzujú green-hausové klimatické podmienky. Relatívne zmeny hlavných aj stopových prvkov v profile môžu efektívne doplňovať (a spresňovať) interpretáciu základnej $\delta^{13}C_{org}$ chemostratigrafickej krivky pri detailnom (high resolution) odbere vzoriek, a tak potvrdiť pozíciu T/J hranici, resp. bázu spodnej jury (hetanž). Akumuláciu HREE prvkov by bolo potrebné overiť v ďalších vzorkách a profiloch.

	CIA	TREE	LREE	HREE	L/HREE	Gd	Dy
Vzorky		ppm					
K-108B	94	537,6	421,5	116,1	3,6	61,76	31,39
K-108A	82	345,2	318,3	26,9	11,4	7,19	7,21
K-108	86	136,2	112,6	23,6	4,8	8,59	6,86
K-107	83	139,0	120,3	18,7	6,4	6,34	5,18
K-104	93	200,5	171,8	28,7	6,0	10,01	8,25
K-99,3	82	91,6	82,5	9,2	9,0	3,36	2,63
K-87	72	54,1	48,6	5,5	8,7	1,82	1,58
K-79	76	210,6	182,2	28,3	6,4	10,09	8,10
K-69-01	64	60,7	53,8	6,9	7,7	2,44	2,06
K-55	72	175,8	154,8	21,0	7,4	7,11	5,73
K-51	74	147,3	135,2	12,1	11,2	4,40	3,60
K-42	76	186,3	160,6	25,8	6,2	9,13	7,12
K-30,2	64	21,3	19,0	2,2	8,4	0,77	0,64
K-25,1	71	23,4	21,2	2,2	9,8	0,75	0,61
PAAS	70-90	184,7	167,1	17,6	9,5	4,66	4,68

Tab. 1 Geochemické charakteristiky vzoriek z fatranského a z kopieneckého súvrstvia z profilu Kardolína. CIA – Chemical Index of Alteration, REE: T – Total REE, L –light, H – heavy a ich pomer L/HREE, PAAS : Post - Archean Australien Shale, ako porovnávacie údaje.

Poďakovanie: *Práca bola podporená z projektu VEGA 2/0057/16, 2/0034/16 a APVV 14-0118.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., Macmanus, J., 2004: Rare earth elements in pore water of marine sediments. Geochimica et Cosmochim Acta, 68, 1256-1276.

McElwain, J.C., Popa, M.E., Hasselbo, S.P., Haworth, M., Surlyk M., 2007: Macroecological response of terrestrial vegetation to climatic and atmospheric changes across the Triassic/Jurassic boundary in East Greenland. Paleobiology 33, 547-573.

Lintnerová, O., Michalík, J., Uhlík, P., Soták, J., Weissová, Z., 2013: Latest Triassic climate humidification and kaolinite formation (Western Carpathilans, Tatric Unit of the Tatra Mts.). Geological Quarterly, 57, 4, 701-723.

Michalík, J., Biroň, A., Lintnerová, O., Götz, A.E., Ruckwied, K., 2010: Climatic change at the T/J boundary in the NW Tethian realm (Tatra Mts. Slovakia). Acta Geologica Polonica, 4, 535-548.

Michalík, J., Lintnerová, O., Gaździcki, A., Soták, J., 2007: Record of environmental changes in the Triassic-Jurassic boundary interval in the Zliechov Basin, Western Carpathians. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 244, 71-88.

Michalík, J., Lintnerová, O., Wójcik-Tabol, P., Gaździcki, A., Grabowski, J., Golej, M., Šimo, V., Zahradníková, B., 2013: Paleoenvironments during the Rhaetian transgression and the colonization history of marine biota in the Fatric Unit (Western Carpathians). Geologica Carpathica, 64,1, 39-62.

Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1984 : Prediction of some weathering trends of plutonic and volanic rocks based on thermodynamic and kinetic consideration. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 1523–1534.

Pálfy, J., Demény, A., Hass, J., Hetényi, M., Orchard, M., Vető, I., 2001: Carbon isotope anomaly and other geochemical changes at rhe Trassic/Jurassic boundary from marine section in Hungary. Geology, 29, 1047-1050.

Preto, N., Kustatscher, E., Wignall, P.B., 2010: Trassic climates - state of the art and perspectives. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 290, 1-10.

Ruhl, M., Bonis, N.R., Reichart, G.J., Sinninghe Damsté, J.S., Kürschner, W.M., 2011: Atmospheric carbon injection linked to end-Trassic mass extinction. Science, 333, 430-434.

Shield, G., Webb, G.E., 2004: Has the REE composition of seawater changed over geological time? Chemical Geology, 204, 103-107.

METASEDIMENTY ZÁPADNÝCH KARPÁT – GEOCHEMICKÉ KRITÉRIÁ PRE ODLÍŠENIE RÔZNEHO PROTOLITU A SEDIMENTAČNÉHO PROSTREDIA

Štefan Méres

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, Bratislava
Katedra geochémie, meres@fns.uniba.sk

ÚVOD

Materskými horninami metamorfovaných hornín (protolitom) môžu byť rôzne typy magmatických, sedimentárnych a metamorfovaných hornín. Z toho dôvodu býva minerálne a tým aj chemické zloženie metamorfovaných hornín veľmi heterogénne. Metasedimenty Západných Karpát sú horniny, ktoré vznikli regionálnou metamorfózou protolitu sedimentárneho pôvodu rôzneho zloženia. Na ich chemickom zložení sa podieľalo veľa faktorov. Určujúcimi pre ich chemické zloženie boli materské horniny v zdrojovej oblasti. Následné procesy (intenzita zvetrávania, transport, sedimentácia, pochovanie, diagenéza a metamorfóza) mohli v závislosti od ich intenzity významne zastrieť geochemický charakter pôvodného zdroja. V tejto práci sa pokúsime na základe všeobecne akceptovaných zákonitostí distribúcie chemických prvkov dokázať, že metasedimenty majú veľa zdedených geochemických charakteristík, ktorých dešifrovanie poskytuje veľmi cenné informácie o ich genéze. Rekonštrukcia protolitu metamorfovaných hornín je základnou podmienkou paleorekonštrukcií kryštalinických komplexov. Relevantné údaje o protolite metamorfitov sú nevyhnutné pre korelácie horninových komplexov (jednotiek, litológií), ktoré prekonali spoločnú geologickú históriu. Okrem protolitu majú veľký význam aj informácie o podmienkach, ktoré panovali v zdrojovej oblasti a počas transportu protolitu, informácie o podmienkach sedimentácie a o geotektonickej pozícii bazéna v ktorom sedimentovali.

Metamorfované horniny predterciérnych komplexov tatrika Západných Karpát boli podľa geotektonického prostredia vzniku (Hovorka & Méres, 1993, Hovorka et al., 1994 1997,) rozdelené na tri základné skupiny: (1) metamorfity leptynitovo-amfibolitového komplexu, (2) metamorfity vulkanicko-sedimentárnych komplexov a (3) metamorfity, ktoré predstavujú relikt hornín oceánskeho dna so zachovalou vrchnou časťou kôry oceánskeho bazéna. Súčasťou týchto skupín sú aj rôzne genetické typy svorov, rúl a ich diaftority a fylonity. Časť z nich má sedimentogénny a časť magmatogénny pôvod. Ruly zo všetkých spomínaných komplexov boli v minulosti považované za metamorfované droby a ílové bridlice. Takýto záver bol spravidla doložený len metamorfnými paragenézami a analýzami iba hlavných chemických prvkov. Protolitom rúl a ich diaftoritov (svory, svorové ruly, fylonity) z leptynitovo-amfibolitového komplexu však boli aj magmatity spodnokôrového pôvodu (Hovorka et al. 1997, Ivan & Méres 2007, Ivan 2016). Protolitom fylitov, rúl a svorov vulkanicko-sedimentárnych komplexov mohli byť zasa rôzne petrografické typy siliciklastických sedimentov. Petrografický typ týchto sedimentov bol priamo závislý od zloženia kontinentálnej kôry v zdrojovej oblasti, od zvetrávania v zdrojovej oblasti a od geotektonickej pozície sedimentačného bazéna a od podmienok, ktoré panovali počas sedimentácie. Protolitom metamorfitov, ktoré predstavujú relikt hornín z oceánskeho dna mohli byť rôzne pelagické sedimenty (autigénne, chemogénne, organogénne a produkty alterovaných bazaltov).

V tejto práci sme sa zamerali identifikáciu spoločných/odlišných geochemických vlastností staropaleozoických metasedimentov tatrika Západných Karpát z týchto jadrových pohorí: Malé Karpaty, Tribeč, Považský Inovec, Strážovské vrchy, Malá Fatra a Tatry. Metamorfity leptynitovo-amfibolitového komplexu nie sú v práci zahrnuté.

METODIKA

Odlíšenie rôzneho protolitu a sedimentačného prostredia sme sa snažili dosiahnuť petrografickými a geochemickými metódami výskumu metasedimentov. Výskum pozostával: (1) z odberu a terénneho štúdia geologickej pozície vzoriek, (2) z klasickej petrografickej charakteristiky vzoriek a výberu reprezentatívnych litologických typov na chemické analýzy, (3) zo zhotovenia chemických analýz základných litologických typov, (4) z podrobnej geochemickej analýzy migrácie chemických

prvkov počas procesov, ktoré formovali výsledné chemické zloženie metasedimentov. Pri odbere geochemických vzoriek metasedimentov sme rešpektovali základné vlastnosti metasedimentov (napr. vrstevnatosť, zrnitosť, petrografickú variabilitu), ktoré ovplyvňujú minerálnu a tým aj chemickú variabilitu. V súbore analyzovaných vzoriek je zastúpená celá asociácia metasedimentov (kompletná litológia) zo študovaných geologických jednotiek (skupín, komplexov) bez ohľadu na jej kvantitatívne zastúpenie. Chemické analýzy metasedimentov boli realizované komerčne metódami ICP-OES a ICP MS a metódou INAA (Méres, 2007).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Cieľom tejto práce bolo komplexne vyhodnotiť chemické zloženie fylitov, rúl a grafitických fylitov a rúl z Malých Karpát, rúl, grafitických rúl a metasilicitov zo Strážovských vrchov (Suchý a Malá Magura), rúl z Malej Fatry, rúl a svorových rúl zo spodnej jednotky Tatier, svorov, rúl a kremenných rúl zo severného bloku kryštalinika Považského Inovca a svorov z rázdielskej časti kryštalinika Tribeča. Petrografická charakteristika študovaných metasedimentov, lokalizácia a chemické analýzy sú uvedené v práci Méres (2007).

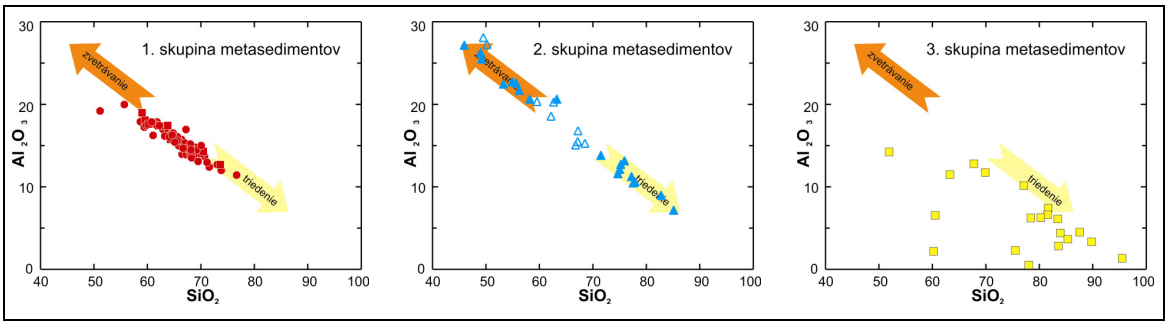
V staropaleozoickom kryštaliniku tatrika Západných Karpát boli podrobnou geochemickou analýzou chemického zloženia (obsahy hlavných prvkov, stopových prvkov a lantanoidov) vyššie uvedených metasedimentov identifikované tri základné genetické skupiny.

(1) Prvá skupina metasedimentov má relatívne malý rozptyl obsahov Al_2O_3 (10-20 hm%) a SiO_2 (55-75 hm%, obr. 1), nízke hodnoty paleozvetrávacieho indexu (CIA < 65, Nesbitt & Young, 1982, Fedo et al., 1995, obr. 2), nízke hodnoty plagioklasového indexu alterácie (PIA = 50-70, Nesbitt & Young, 1982, Fedo et al., 1995). Tieto výsledky poukazujú na minimálne chemické zvetrávanie v zdrojovej oblasti a počas transportu protolitu metasedimentov do sedimentačného bazéna. Dokumentuje to aj skoro identické chemické zloženie metapelitov a metapsamitov z Malých Karpát (Méres, 2007). Okrem variabilného chemického zloženia sú pre túto skupinu metasedimentov charakteristické hodnoty pomerov Th/U (> 1), Th/Sc (0,3-0,8), La_N/Yb_N > 5 a Eu/Eu* (0,6-0,9). Tieto parametre sú typické pre mladý diferencovný oblúk (YDA, McLennan et al., 1993, Girty et al., 1996). YDA provincia zahŕňa mladé (z plášťa derivované) vulkanické alebo plutonické horniny z ostrovného a kontinentálneho oblúka, ktoré podstúpili významnú intrakrustálnu diferenciáciu (majú negatívne Eu anomálie).

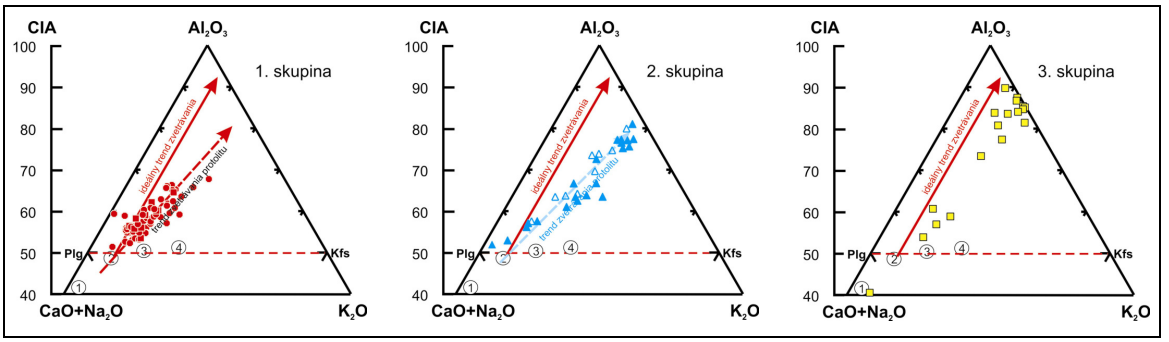
Geochemické charakteristiky tejto skupiny poukazujú na to, že protolit bol podobný drobám/litickým arenitom±organická hmota. Sedimentačným prostredím bol kontinentálny svah a sedimentácia prebiehala v oxidačných aj redukčných podmienkach (obr. 3). Diskriminácie na základe La-Th-Sc a Th-Sc-Zr/10 (Bhatia & Crook, 1986, obr. 4) sú podobné geotektonickej pozícií sedimentačného bazéna v kontinentálnom ostrovnom oblúku. Sedimentácia bola lokálne doprevádzaná synchrónnym bázickým vulkanizmom produkujúcim bazalty OIB (bazalty oceánskych ostrovov) typu (Ivan et al., 2001, Ivan & Méres, 2006).

Typickým reprezentantom tejto skupiny metasedimentov sú ruly (obr. 1-4, červené krúžky) a grafitické ruly (obr. 1-4, červené štvorce) pezinskej skupiny v Malých Karpatoch (Ivan et al., 2001, Méres, 2005, Ivan & Méres, 2006). Do tejto skupiny metasedimentov možno na základe geochemickej analýzy zaradiť aj ruly zo Strážovských vrchov (Ivan & Méres, 2015) a ruly kryštalinika Žiaru (Kohút et al., 2014).

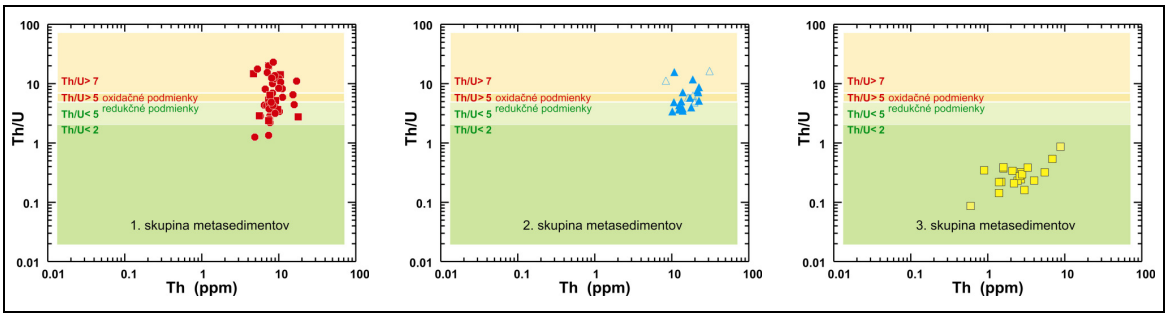
(2) Druhá skupina metasedimentov má veľký rozptyl obsahov Al_2O_3 (5-28 hm%) a SiO_2 (45-90 hm%, obr. 1), veľký rozptyl hodnôt PIA (45-90), ktoré vytvárajú sedimentárny trend a široký rozptyl hodnôt CIA (obr. 2). Variabilné chemické zloženie, vysoké hodnoty Th/U (3-10), Eu/Eu*, Th/Sc, La_N/Yb_N, Th/Yb vs. Ta/Yb) poukazujú na materiál pochádzajúci zo starej vrchnej kontinentálnej kôry (OUC, McLennan et al., 1993, Girty et al., 1996). Hodnoty Th/Sc vs. Zr/Sc a Th/Sc vs. Hf vytvárajú trend typický pre recyklované sedimenty (McLennan et al., 1993, Girty et al., 1996). Diskriminácie na základe La-Th-Sc a Th-Sc-Zr/10 (obr. 4) sú podobné sedimentom, ktoré sedimentovali na pasívnom kontinentálnom okraji. Geochemické charakteristiky tejto skupiny poukazujú na protolit, v ktorom sa striedali kremenné piesky a ílové bridlice resp. ich mix s rôznym kvantitatívnym zastúpením jedného z nich. Zdroj protolitu bol na pasívnom kontinentálnom okraji a v zdrojovej oblasti bolo intenzívne chemické zvetrávanie. Sedimenty boli transportované do sedimentačného bazéna na kontinentálnom svahu a sedimentovali prevažne v oxidačných podmienkach (obr. 3). Pre túto skupinu metasedimentov je charakteristický deficit bazaltov.



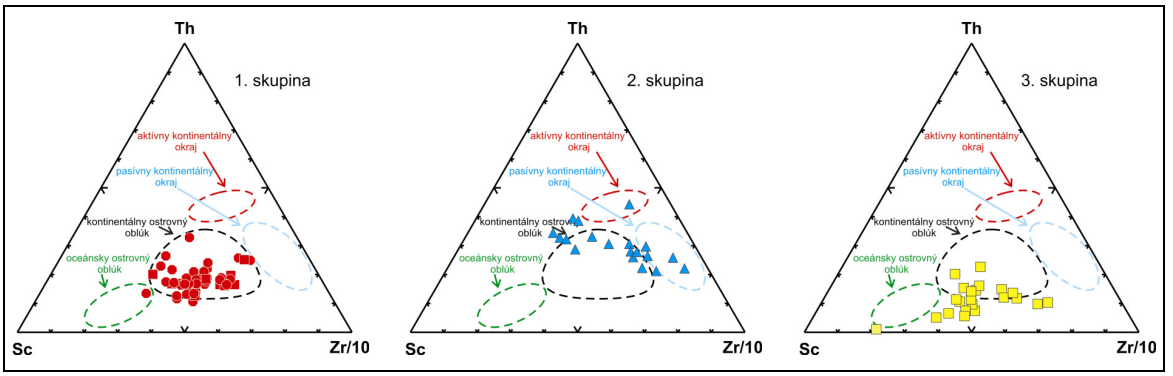
Obr. 1 Rozdiely v distribúcii obsahoch Al_2O_3 a SiO_2 v troch základných genetických skupinách metasedimentov Západných Karpát.



Obr. 2 Rôzna intenzita chemického zvetrávania materských hornín protolitu metasedimentov ZK vyjadrená paleozvetrávacím indexom CIA=100x[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O+K_2O)] (Nesbitt & Young, 1982).*



Obr. 3 Diagramy Th/U vs. Th poukazuje na odlišné oxidačno-redukčné podmienky v sedimentačnom prostredí protolitu metasedimentov Západných Karpát (Méres, 2007).



Obr. 4 Diagramy Th-Sc-Zr/10 (polia podľa Bhatia & Crook, 1986) dokumentuje na rôznu geotektonickú pozíciu sedimentačného bazéna protolitu troch základných genetických skupín študovaných metasedimentov.

Typickým reprezentantom tejto skupiny metasedimentov sú ruly a svorové ruly spodnej jednotky kryštalinika Tatier (Janák et al., 1988, Janák, 1994). Do tejto skupiny metasedimentov možno na základe geochemických výsledkov zaradiť aj svory a kremenné ruly severného bloku Považského Inovca a svory Tribeča.

(3) Tretiu skupinu metasedimentov charakterizujú nízke hodnoty Al_2O_3 (< 15 hm%) a vysoké hodnoty SiO_2 (60-95 hm%, obr. 1), variabilné a nízke hodnoty PIA (< 50) a variabilné hodnoty CIA (obr. 2).

Geochemické charakteristiky tejto skupiny poukazujú na protolit podobný chemogénnym/ organogénnym pelagickým silicitom, pelagickým ílom, halmyrolyticky alterovaným hyaloklastitom a alterovaným bazaltom N-MORB typu s variabilným podielom organickej hmoty. Tento záver potvrdzuje aj absencia kontinuálneho trendu zvetrávania typického pre siliciklastické sedimenty (obr. 1 a obr. 2).

Vysoké obsahy U (až 20 ppm) a vysoké obsahy V (až 1200 ppm), variabilné a nízke hodnoty Th/Sc a relatívne stabilné hodnoty Zr/Sc, hodnoty Th/Yb vs. Ta/Yb, nízke hodnoty ΣREE, nízke hodnoty La_N/Yb_N, rôzny charakter Eu/Eu* (pozitívna, negatívna), negatívne Ce/Ce*, diskriminácie na základe La-Th-Sc a Th-Sc-Zr/10 (obr. 4) poukazujú na to, že sedimentačným prostredím protolitu metasedimentov bolo oceánske dno. Sedimentácia prebiehala vo výrazne anoxických podmienkach (obr. 3). Sedimentácia bola sprevádzaná riftovým vulkanizmom produkujúcim bazalty N-MORB typu a hydrotermálnou činnosťou za vzniku stratiformných hydrotermálnych sulfidických polôh v sedimentoch. Potvrdzuje to afinita mnohých geochemických charakteristík metasedimentov k metabazaltom N-MORB typu. Typickým reprezentantom tejto skupiny sú grafitické fylity, metasilicity+organická hmota a aktinolitické bridlice+organická hmota perneckej skupiny v Malých Karpatoch a Strážovských vrchoch (Ivan et al., 2001, Méres, 2005, Ivan & Méres, 2006, Ivan & Méres, 2015).

ZÁVER

V staropaleozoickom kryštaliniku Západných Karpát je možné na základe geochemických kritérií vyčleniť tri základné litostratigrafické skupiny (vývoje). Tieto sa odlišujú rôznou zdrojovou oblasťou, podmienkami zvetrávania v zdrojovej oblasti, protolitom, sedimentačným prostredím a rôznou geotektonickou pozíciou sedimentačných bazénov.

Zdrojová oblasť prvej skupiny metasedimentov bola na aktívnom kontinentálnom okraji. V zdrojovej oblasti bolo slabé chemické zvetrávanie. Protolitom metasedimentov boli litické arenity±organická hmota rôznej zrnitosti (pelity a psamity). Materskými horninami protolitu boli vulkanity/vulkanoklastiká pravdepodobne dacit-ryodacitového zloženia. Sedimentácia prebiehala v oxidačných aj redukčných podmienkach a sedimentačný bazén mal pozíciu blízko kontinentálneho ostrovného oblúka

Protolit druhej skupiny metasedimentov bol charakteristický striedaním sa minerálne zrelých kremenných pieskov a chemicky zrelých ílových bridlíc. Zdroj protolitu bol na pasívnom kontinentálnom okraji so starou dobre diferencovanou kontinentálnou kôrou. V zdrojovej oblasti bolo intenzívne chemické zvetrávanie. Sedimenty boli transportované do sedimentačného bazéna na kontinentálnom svahu. Časť protolitu zodpovedala recyklovaným sedimentom.

Protolitom metasedimentov tretej skupiny boli oceánske sedimenty: chemogénne/ organogénne pelagické silicity, pelagické íly, halmyrolyticky alterované hyaloklastity a alterované bazalty N-MORB typu s variabilným podielom organickej hmoty. Sedimentačným prostredím bolo oceánske dno a sedimentácia prebiehala vo výrazne anoxických podmienkach. Sedimentácia bola sprevádzaná riftovým vulkanizmom produkujúcim bazalty N-MORB typu a hydrotermálnou činnosťou za vzniku stratiformných hydrotermálnych sulfidických polôh v sedimentoch.

Poďakovanie: *Práca bola podporená vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky č. projektu 1/0085/17.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Bhatia, M.R., Crook, K.A.W., 1986: Trace element charakteristics of greywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basin. Contributions to Mineralogy and Petrology, 92, 181-193.

Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1995: Unravelling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. Geology, 23, 921-924.

Girty, G.H., Ridge, D.L., Knaack, C., Johnson, D., Al-Riyami, K., 1996: Provenance and depositional setting of Paleozoic chert and argillite, Sierra Nevada, California. Journal of Sedimentary Research, 66, 107-18.

Hovorka, D., Méres, Š., 1993: Leptynitovo-amfibolitový komplex Západných Karpát: vystupovanie a litologická náplň. Mineralia Slovaca, 25, 1, 1-9.

Hovorka, D., Méres, Š., Ivan, P., 1994: Pre-Alpine Western Carpathians Basement Complexes: Lithology and Geodynamic Setting. Mitt. Österr. Geol. Ges., 86, 33-44.

Hovorka, D., Ivan, P., Méres, Š., 1997: Leptyno-amphibolite complex of the Western Carpathians: its definition, extent and genetical problems. In: Grecula, P., Hovorka, D., Putiš, M. (Eds.): Geological evolution of the Western Carpathians. Mineralia Slovaca, Monography, 269-280.

Ivan, P., 2016: Klátovská skupina gemerika ako unikátny horninový komplex spodnokôrového pôvodu: výsledky geochemicko-petrologického výskumu. Konferencie, sympóziá, semináre – Geochémia 2016. Zborník vedeckých príspevkov z konferencie. Bratislava, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, 60-63.

Ivan, P., Méres, Š., 2006: Litostratigrafické členenie a pôvod staropaleozoickej časti kryštalinika Malých Karpát - nový pohľad na základe výsledkov geochemického výskumu. Mineralia Slovaca, 38, 165-186.

Ivan, P., Méres, Š., 2007: Geochemical types of the metamorphosed igneous rocks in the leptynite-amphibolite complex of the Veporic Unit (Western Carpathians), and their genetic implications. Mineralogia Polonica - Special Papers.,31, 143-146.

Ivan, P., Méres, Š., 2015: Geochemistry of amphibolites and related graphitic gneisses from the Suchý and Malá Magura Mountains (central Western Carpathians) – evidence for relics of the Variscan ophiolite complex. Geologica Carpathica, 66, 5, 347-360.

Ivan, P., Méres, Š., Putiš, M., Kohút, M., 2001: Early Paleozoic metabasalts and metasedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians): Evidence for rift basin and ancient oceanic crust. Geologica Carpathica, 52, 67-78.

Janák, M., 1994: Variscan uplift of the crystalline basement, Tatra Mts., Central Western Carpathians: evidence from ^{40}Ar-^{39}Ar laser probe dating of biotite and P-T-t paths. Geol. Carpath., 45, 5, 293-300.

Janák, M., Kahan, Š., Jančula, D., 1988: Metamorphism of pelitic rocks and metamorphism in SW part of Western Tatra Mts. crystalline complexes. Geol. Zborn. Geol. carpath., 39, 455-488.

Kohút, M., Méres, Š., Miko, O., 2014: Genéza rúl z pohoria Žiar. Konferencie, sympóziá, semináre – Geochémia 2014, Zborník vedeckých príspevkov z konferencie. Bratislava, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, 96-99.

McLennan, S., Hemming, S., McDaniel, D.K., Hanson, G.N., 1993: Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. In: M.J. Johnsson & A. Basu Eds.: "Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments". Geological Society of America, Spec. Paper 285, 21-40.

Méres, Š., 2005: Major, trace element and REE geochemistry of metasedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians, Slovak Republic): Implications for sedimentary and metamorphic processes. Slovak Geological Magazine, 11, 2-3, 107-122.

Méres, Š., 2007: Geochémia metasedimentov vybraných pohorí Západných Karpát. Dizertačná práca. Manuskript, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, 1-172.

Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1982: Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. Nature, 299, 715-717.

BIOKONCENTRÁCIA POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV DO RASTLÍN NA HALDOVOM POLI PODLIPA V ĽUBIETOVEJ

Pavol Midula[1], Jana Dadová[2], Giuseppe Buccheri[1], Jozef Krnáč[3], Lýdia Kováčová Ferdinandová[1]

[1]Univerzita Mateja Bela, Fakulta prírodných vied, Tajovského 40, Banská Bystrica; pavol.midula@umb.sk; giubuc@gmail.com
[2]Štátna ochrana prírody SR, Tajovského, 28B, Banská Bystrica, jana.dadova@sopsr.sk
[3]Slovenský vodohospodársky podnik, Radničné nám. 8, Banská Štiavnica; krnac.jozo@gmail.com

ÚVOD

Haldové pole Podlipa v Ľubietovej reprezentuje územie zmenené historickou exploatáciou Cu-rúd. Zmeny hodnôt pH a Eh v technogénnych sedimentoch spôsobujú uvoľnenie potenciálne toxických prvkov (PTP) z tuhej fázy, kde sa nachádzajú vo forme ťažšie rozpustných minerálov alebo v sorpčnom komplexe, do podzemnej a povrchovej vody. Riziko acidifikácie je vodítkom pre stanovenie stupňa rizika environmentálnej kontaminácie krajiny PTP. Nand a Verloo (1985) charakterizovali mobilnú frakciu kovov ako sumu rozpusteného podielu kovov v kvapalnej fáze a podielu, ktorý síce ostáva v pevnej fáze, avšak môže postupne prejsť do pôdneho roztoku. Na akumuláciu PTP v rastlinných orgánoch má vplyv celý rad činiteľov ako napr. koncentrácia PTP v pôde, vlastnosti pôdy (množstvo a charakteristika organickej zložky, pôdna reakcia, obsah prvkov Ca/Mg (ktoré majú často inhibičné vlastnosti), prítomnosť ílových minerálov, katiónová výmenná kapacita atď. (Čurlík et al., 2016).

Zmyslom metódy chemickej stabilizácie je aplikovanie prídavných látok minerálneho alebo organického pôvodu, ktoré fungujú ako sorbenty minimalizujúce transfer a tak isto aj biodostupnosť potenciálne toxických prvkov nachádzajúcich sa v kontaminovanej pôde. V praxi sa často používajú fosfáty, zeolity, ílové minerály, nanooxidy železa a mangánu, rôzne organické materiály, vápenec alebo navyšovanie množstva Ca a Mg ako zásaditých zložiek pôdy (Castaldi et al., 2005).

Vstupovanie PTP do rastlinných orgánov je ovplyvnené do istej miery aj pomerom Ca/Mg v sorpčnom komplexe pôd. Všeobecne známy je aj pozitívny vplyv nízkych hodnôt pH na zvýšenie biodostupnosti PTP do rastlinných orgánov. Ľubietovské Cu-ložisko je lokalizované v horninovom súbore prevažne kyslých pôd, takže pomer Ca/Mg je > 1. Vápnik je prvok ktorý má prevažne väčšiu mieru rozpustnosti a v dôsledku toho aj vyšší stupeň biodostupnosti v zrovnaní s Mg, ktorý sa spravidla akumuluje v hlbších horizontoch pôd. Jednou z príčin akumulácie Ca vo vrchnejších vrstvách pôdy je aj hromadenie Ca v odumretých častiach rastlín (Bowen, 1979).

VÝSLEDKY

Aktívne pH_{H2O} aj výmenné pH_{KCl} vykazujú z chemického hľadiska blízko neutrálne hodnoty (v priemere 7,25 a 7,02), čo v zmysle pedologických klasifikácií zodpovedá mierne alkalickým pôdam. Hodnoty aktívneho a výmenného pH v pôde na kontaminovanej ploche odvalov je o niečo nižšie (5,40 a 5,19), čo zodpovedá mierne kyslým pôdam. Priemerné Eh na RF stanovené v suspenzii s destilovanou vodou je -31 a v suspenzii 1M KCl -14, čo v obidvoch prípadoch v kombinácii s údajmi rH_2 naznačuje, že ide o slabo prevzdušnené (čiastočne oglejené) pôdy s mierne anoxickým charakterom. Naopak, Eh pôd na odvaloch (56 a 67) vykazuje hodnoty typické pre zvetraliny v oxidačnom prostredí.

Obsahy študovaných kovov v orgánoch drevín na kontaminovaných haldových stanoviskách klesajú v rade: Fe → Mg → Ca → Cu → As → Co → Sb → Zn → Pb → Ag → Au. Poradie obsahu PTP v drevinách odobratých z RF vykazujú isté odlišnosti. V poradí prvých piatich prvkov (Fe → Mg → Ca → Cu → As) sa zmena nezaznamenala, avšak ďalšie prvky vykazujú voči drevinám z haldového poľa v poradí isté zmeny. Obsah týchto prvkov (kovov) klesá v poradí: Pb → Sb → Zn → Co → Ag → Au. Hlavným zdrojom PTP sú sulfidické rudné minerály, bohaté hlavne na prvky Fe, As a Sb s prímesou Ag (±Co). Výnimku tvorí Mg, ktorého časť má pôvod v zvetrávaní okolných hornín a Ca, ktorého zdroj tvoria vápence a dolomity.

Na RF sa preukázali negatívne hodnoty koeficientu r len u Fe a Co. Na kontaminovanej ploche haldových polí a v ich okolí je situácia odlišná: tu sa negatívna korelačná závislosť medzi hodnotami pH a obsahmi kovov v drevinách preukázala u Ag, As a Sb. V tejto súvislosti je

potrebné poznamenať, že aj pozitívne korelačné koeficienty r u ostatných kovov majú značne nízke hodnoty.

Fe	Cu	Zn	Pb	Ag	Co	As	Sb
referenčná plocha							
-0,20	0,14	0,16	0,20	0,17	**-0,06**	0,35	0,35
kontaminovaná plocha							
0,45	0,24	0,64	0,30	**-0,10**	0,59	**-0,06**	**-0,41**

Tab. 1 Korelačné koeficienty r, vyjadrujúce vzťah hodnôt pH voči PTP v oblasti RF a v oblasti haldového poľa *(vysvetlivky k tab. 1 až 3: negatívne hodnoty korelačných koeficientov sú zvýraznené)*

Údaje v tab. 2 prezentujú korelačné koeficienty medzi obsahmi Ca v pôde a vybranými PTP v študovaných drevinách. Všetky kovy vykazujú voči Ca veľmi nízky stupeň korelácie, avšak negatívnu koreláciu preukazujú len dvojice Ca/Fe a Ca/Co, čo naznačuje, že Ca na RF pôsobí inhibične len na vstup Fe a Co do rastlinných orgánov. Obsahy Mg na obidvoch stanovištiach RF sú rovnaké (0,34 %) a preto sa korelácia medzi obsahmi Mg a PTP nedá vypočítať.

Fe	Cu	Zn	Pb	Ag	Co	As	Sb
-0,20	0,14	0,16	0,20	0,17	**-0,06**	0,24	0,35

Tab. 2 Korelačné koeficienty vyjadrujúce vzťah Ca v pôde voči PTP v drevinách v oblasti RF

Priemerný obsah prvkov Ca a Mg v pôde (resp. v technogénnych sedimentoch) v oblasti haldového poľa je 0,61 % a 3,06 %. Obsahy Mg v pôde vykazujú voči Ca vyššie hodnoty; pomer Ca/Mg = 0,199. Korelačný koeficient Ca/Mg je mimoriadne nízky (r = 0,0513), čiže závislosť medzi týmito prvkami je nízka. Korelačné koeficienty r medzi obsahmi Ca a Mg voči PTP (Fe, Cu, Zn, Pb, Ag a Sb) sú uvedené v tab. 3.

Ca/Fe	Ca/Cu	Ca/Zn	Ca/Pb	Ca/Ag	Ca/As	Ca/Sb
0,55	1,90	0,88	0,99	**-0,61**	**-0,58**	**-0,95**
Mg/Fe	Mg/Cu	Mg/Zn	Mg/Pb	Mg/Ag	Mg/As	Mg/Sb
-0,61	**-0,95**	**-0,42**	**-0,99**	0,61	0,49	0,95

Tab. 3 Korelačné koeficienty vyjadrujúce vzťah obsahu Ca a Mg v pôde voči PTP v drevinách z oblasti haldových polí

Negatívna korelácia Ca/Ag, Ca/As, Ca/Sb, Mg/Fe, Mg/Cu, Mg/Zn a Mg/Pb indikuje, že Ca a Mg pôsobia na vstupovanie vyššie uvedených PTP do rastlín inhibične.

ZÁVERY

Celá banskou činnosťou dotknutá oblasť na východnom konci intravilánu Ľubietovej je zaťažená zvýšenými obsahmi PTP vo všetkých zložkách životného prostredia. Najvyššie obsahy sa potvrdili pre PTP: železo, meď, olovo, zinok, kobalt, arzén a antimón. Zvýšená biodostupnosť PTP sa preukázala len v prípade niektorých kovov.

Pomer Ca/Mg je typický pre kyslý charakter hornín a negatívna korelácia Ca/Ag, Ca/As, Ca/Sb, Mg/Fe, Mg/Cu, Mg/Zn, Mg/Pb, indikuje, že Ca a Mg pôsobia na vstupovanie vyššie uvedených PTP do rastlinných orgánov inhibične.

Poďakovanie: *Výskum bol finančne podporený grantmi VEGA 1/0538/15 a APVV 0663-10.*

LITERATÚRA

Bowen, H.J.M., 1979: Environmental chemistry of the elements, Academic Press, London, 1-333.

Castaldi, P., Santona, L., Melis, P., 2005: Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. Chemosphere 60, 365–371.

Čurlík, J., Kolesár, M., Ďurža, O., Hiller, E., 2016: Dandelion (*Taraxacum officinale*) and Agrimony (*Agrimonia eupatoria*) as Indicators of Geogenic Contamination of Flysch Soils in Eastern Slovakia. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 70(3), 475-486.

Nand, R., Verloo, M., 1985: Effect of various organic materials on the mobility of heavy metals in soil. Environmental Pollution (B) 10, 241-248.

POZNATKY ZO SLEDOVANIA KRITICKÝCH PARAMETROV V POVRCHOVÝCH VODÁCH A DNOVÝCH SEDIMENTOCH V POVODÍ KLABAVY – CHKO BRDY

Slavomír Mikita

GEOtest, a.s. – organizačná zložka, Stavbárska 27, Bratislava, mikita@geotest.cz

ÚVOD

Záujmové územie sa nachádza v CHKO Brdy v jeho strednej časti (centrálne Brdy) vymedzenej povodím rieky Klabavy po obec Strašice. Monitorované územie zasahuje do I., II. a III. zóny ochrany územia. Brdy sú rozsiahlym lesnatým pohorím stredných Čiech a významným refugiom v okolitej kultúrne obhospodarovanej krajine. Od triciatych rokov 20. stor. bola veľká časť dnešnej CHKO (stredné Brdy) pod vojenskou správou, ktorá zásadne ovplyvnila súčasnú podobu brdskej prírody.

Výskyt rakov a ostatných vodných živočíchov vrátane rýb je v území CHKO Brdy obmedzovaný predovšetkým nízkym pH v niektorých tokoch alebo ich častiach (napr. Rezerva). Najväčšie nebezpečie zo strany človeka v súčasnosti predstavuje hospodárenie na rybníkoch, ktoré často spôsobuje zanášanie tokov bahnom počas vypúšťania rybníkov a rozkolísanie prietokov pri manipulácii s výškou vodnej hladiny. Špecifickým problémom sú Padrťské rybníky, kde voda s nízkou hodnotou pH a prítomnosťou toxických kovov bola umelo privádzaná priamo do miest výskytu rakov, s čím súvisel ich úhyn v toku pod nádržami v rokoch 2010 a 2011 (Anonymus, 2013).

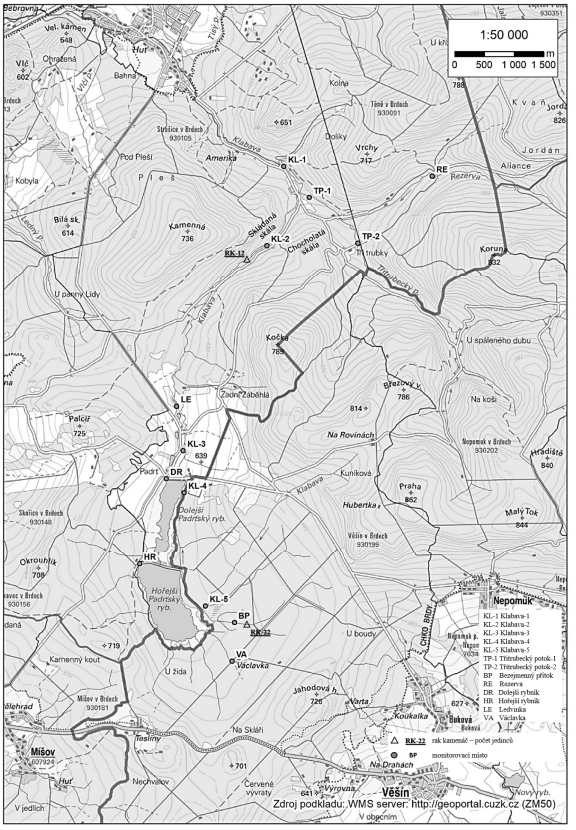
METODIKA

Vzhľadom k zameraniu štúdie a jej cieľom boli zisťované a vyhodnocované fyzikálno-chemické vlastnosti tečúcich a stojatých vôd a dnových sedimentov na vybraných miestach v rámci povodia rieky Klabava v období október 2016 až júl 2017.

Monitoring pozostával predovšetkým z nasledujúcich prác: odber a príprava vzoriek vody a sedimentov pre analýzy, meranie parametrov vody v mieste odberu (teplota vody, merná elektrická vodivosť, hodnota pH, oxidačne-redukčný potenciál, rozpustený kyslík, farba, priehľadnosť), laboratórne analýzy vzoriek vody a sedimentov podľa požadovaných rozsahov.

Pre monitorovanie bolo určených 13 odberných miest v povodí Klabavy. Z toho boli na 8 miestach odobrané tiež vzorky z dnových sedimentov. Prehľad monitorovaných miest je znázornený na obr. 1.

Odber a analýza vzoriek vody prebehli v troch obdobiach: 12. - 13.10.2016, 11.4.2017 a 25.7.2017. Vzorkovanie sedimentov sa uskutočnilo jednorazovo (12. - 13.10.2016).



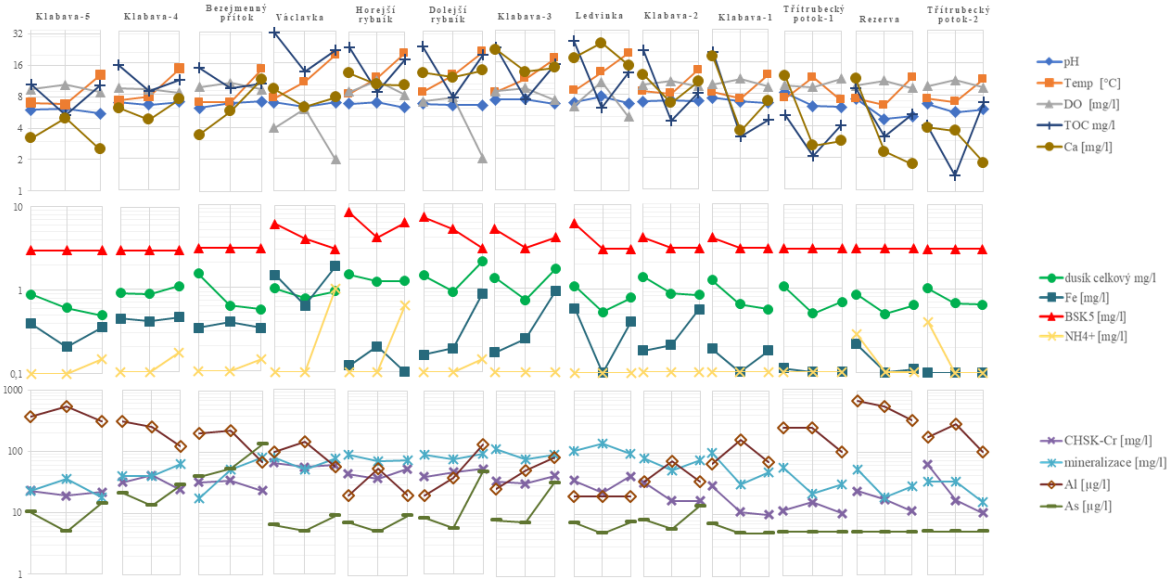
Obr. 1 Situácia monitorovacích miest.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Stanovené a analyzované hodnoty vybraných parametrov sú graficky vyjadrené na obr. 2. Údaje z monitoringu boli vyhodnotené na základe požadovaných limitov stanovených legislatívou i prostredníctvom určených limitných hodnôt pre kritické ukazovatele, ktoré boli špecifikované na základe štúdia odbornej literatúry zaoberajúcej sa vzťahom kvality vody a životných podmienok (nárokov) raka kamenáča.

Vyhodnotenie výsledkov poukazuje na nie príliš vyhovujúci stav kvality vody v záujmovej oblasti. Problematické pre výskyt rakov môžu byť predovšetkým: *dlhodobo znížené hodnoty pH vôd, zvýšené koncentrácie kovov s toxickými účinkami vo vodách a sedimentoch, zhoršené kyslíkové parametre vody a lokálne znečistenie vody.*

Prvé dve podmienky majú v záujmovom území prirodzený geogénny pôvod, avšak v prípade prítomných historických banských diel sa dá do istej miery uvažovať o narušení prírodného prostredia človekom. Kritické podmienky pre prítomnosť rakov v záujmovej oblasti môžu predstavovať predovšetkým toxické formy kovov pochádzajúcich zo zrudnenia. Ich prítomnosťou sa vo vodách môže vytvárať minerálna kyslosť, ktorá neumožňuje dostatočné oživenie vody a z dlhodobého hľadiska môže negatívne pôsobiť na prítomnosť rakov. Naproti tomu pri rovnakých hodnotách pH podmienených prítomnosťou fulvokyselín a huminových kyselín sa vo vode pravdepodobne môžu vytvárať podmienky, ktoré sú organizmy schopné znášať. Lokálne znečistenie vody sa najviac prejavilo v rybníku Václavka, kde zrejme dochádza k antropogénnemu ovplyvňovaniu. Pre prípadné nápravné opatrenie by bolo potrebné poznať proces hospodárenia na tejto vodnej nádrži. Ďalej je tiež potrebné zlepšiť kyslíkové pomery vo vode a zamedziť prípadnému vnikaniu cudzorodých látok.



Obr. 2 Zmeny vybraných parametrov za sledované obdobie (13.10.2016 – 11.04.2017 – 25.07.2017).

Úloha stojatých vôd, predovšetkým Padrťských rybníkov, je sporná. Na jednej strane umožňujú chemickú stabilizáciu do nich pritekajúcich kyslých vôd (zmierňujú acidifikáciu a znižujú obsahy hliníka a iných toxických kovov), fotochemický rozklad huminových látok a biologicky rozklad niektorých organických látok, na druhej strane ich nevhodná regulácia ovplyvňuje kyslíkový režim vôd – odumretá biomasa sa môže hromadiť na dne nádrží a svojim rozkladom sa podieľať na zvýšených hodnotách $CHSK_{Cr}$, TOC, a obsahoch N a P. Tiež tu môže dochádzať k vyzrážaniu kovov z pritekajúcich vôd a ich sorpcii na dnové sedimenty vodnej nádrže. Tie sa potom pri jesennom výlove rybníkov môžu spolu s vypúšťanou vodou vyplavovať a ovplyvňovať životné podmienky pre raky vyskytujúce sa v tokoch pod nádržami.

Špecifickú funkciu z hľadiska vplyvu na biologické hodnoty v záujmovej oblasti predstavuje hospodárenie na hornom a dolnom Padrťskom rybníku. Po úhyne rakov v r. 2010 a 2011 pod vodnými nádržami sa prijalo niekoľko opatrení (Faina, 2011). Jedným z hlavných opatrení pre minimalizovane vznosu kalu pri vypúšťaní vody z rybníkov bolo vybudovanie rozdeľovacieho objektu pod dolným rybníkom v roku 2012. Pomocou tohoto rozdeľovacieho zariadenia je voda so suspenziou odvedená z koryta do ľavobrežných mokradných plôch, kde sa voda rozleje a častice sa usadia. Prečistená voda potom samospádom preteká mokraďami a vracia sa späť do koryta. Toto opatrenie sa javí ako vhodný spôsob k zlepšeniu podmienok pre raka kamenáča v Klabave.

ZÁVERY

Hodnotenie vzťahu rakov ku kvalite vody nie je jednoznačné. Kvalitatívne parametre vody sú dôležitým faktorom pri hodnotení ekologických podmienok pre výskyt a rast zdravej populácie rakov, avšak ako naznačujú mnohé komplexnejšie štúdie, rak kamenáč nie je dobrým bioindikátorom kvality vody a znáša i krátkodobo zhoršené kvalitatívne podmienky. V niektorých prípadoch môžu byť negatívne faktory kvality vody vyvážené inými prírodnými faktormi natoľko, že raci sú schopný sa prispôsobiť i zdanlivo nepriaznivým podmienkam. I keď parametre kvality vody hrajú dôležitú úlohu, pre populáciu raka je zrejme omnoho viacej dôležitý jeho biotop a výskyt prípadných predátorov. Vyhodnotenie kvality vody vzhľadom k podmienkam prítomnosti raka je nevyhnutné zvažovať v širších súvislostiach pre danú oblasť, a nie len porovnávaním s požadovanými limitmi.

Sledované územie predstavuje špecifický a zároveň komplexný systém. Získané poznatky vzhľadom k tomu vychádzajú z pomerne obmedzeného rozsahu a frekvencie monitorovania. V území je žiadúce uskutočniť systematické a dlhodobé monitorovanie vôd, ideálne tiež v súčinnosti s ostatnými faktormi, ktoré ich podmieňujú (hospodárenie na vodných nádržiach, klimatické prejavy apod.), a súčasne sledovať ich dôsledky (napr. populáciu rakov vo vodách).

Až po lepšom spoznaní fungovania celého ekosystému bude možné prijímať vhodné opatrenia pre dobrý stav populácie raka kamenáča v CHKO Brdy.

LITERATÚRA

Anonymus [kolektiv pracovníků AOPK ČR], 2013: Plán péče o CHKO Brdy na období 2016–2025. Manuscript, depon. in: AOPK ČR, KS Praha a střední Čechy, 1-45.

Faina, R., 2011: Posouzení rybářského hospodaření na rybnících Padrťský dolní a horní z hlediska možnosti realizace opatření šetrných k populaci raků v Padrťském potoce. Manuscript, depon in: AOPK ČR, KS Praha a střední Čechy, 1-8.

Pitter, P., 2015: Hydrogeochemie. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 5 vyd. 1-794.

PREDBEŽNÉ VÝSLEDKY GEOCHEMICKÉHO ZLOŽENIA ASFALTU Z MERNÍKA

Ján Milička, Tomáš Faragó, Tatsiana Kulikova, Lukáš Kudlička, Ľubica Durdiaková

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra geochémie, milicka@fns.uniba.sk

ÚVOD

V katastrálnom území obce Merník v oblasti Pagrúňa sa nachádza opustené ložisko (obr. 1), kde bola dlhodobo vykonávaná ťažba, spracovanie a úprava ortuťovej rudy. Najintenzívnejšia ťažba prebiehala v 1935-36. O rok neskôr bola z dôvodu vyčerpania zásob ťažba definitívne zastavená a baňa zatopená (Daniel et al., 2003). Výsledkom spomínaných ťažobných a úpravárenských činností je, okrem iného, aj koncentrácia haldového materiálu v danej lokalite. Erózia, rozplavovanie a vylúhovanie háld a odvalov povrchovou vodou predstavuje v danej lokalite primárny zdroj znečistenia okolitých zložiek životného prostredia najmä rizikovými prvkami geogénneho pôvodu ako ortuť, antimón, nikel ako aj látkami typickými pre banské lokality, teda Fe, Mn a sírany (Jurkovič et al., 2016). Z tohto dôvodu prebieha aj v súčasnosti výskum intenzity a rozsahu kontaminácie okolitých zemín a vôd.

V danom území boli popísané a charakterizované aj niektoré organické minerály (e.g. Ďuďa a Tözser, 1978), ako aj výskyt pevných bituménov - prírodných asfaltov uvádzaných často ako „kvapôčky nafty“ (l.c., 1978). Ako amorfný asfalt ho opisuje Slavík (1951). V tomto príspevku podávame predovšetkým geochemickú charakteristiku prírodného asfaltu a jeho zdroja, teda pôvodnej ropy.

STRUČNÁ GEOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA OKOLIA LOKALITY

Ložiskové územie je tvorené sedimentami centrálnokarpatského paleogénu s prevahou flyšovej pieskovcovo-ílovcovej fácie zubereckého súvrstvia s vložkami intraformačných merníckych zlepencov. Paleogénne sedimenty sú prerážané ryodacitovými telesami vrchnobádenského až spodnosarmatského veku.

Zrudnenie tvorené prevažne rumelkou má impregnačno-žilníkový charakter a najčastejšie sa koncentruje pri nadložnom kontakte ryodacitových telies. Hg ložisko Merník je tiež charakteristické výskytom organických minerálov a prírodného asfaltu. Podrobne je vzťah výskytu nerastných surovín ku geologickej stavbe popísaný napr. v práci Tözser a Rudinec (1975).

Obr. 1 Situačná schéma bývalého ortuťového ložiska pri Merníku a miesto výskytu asfaltu v suti ryodacitu. A-prírodný asfalt.

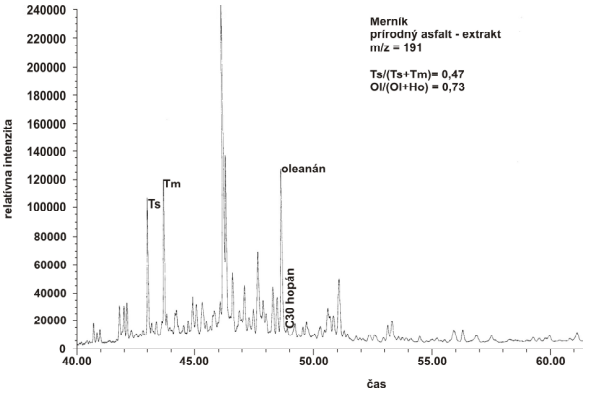
METODIKA

V súčasnosti máme k dispozícii dve vzorky prírodných asfaltov – z prekopu v štôlni Anna zo staršieho obdobia a čerstvo odobratú vzorku zo suti ryodacitov, dosiaľ neanalyzované. Prezentované výsledky pochádzajú z analýzy staršej vzorky.

Analýzy boli vykonané v ČGS Praha (izotopické zloženie uhlíka alifatickej a aromatickej frakcie), resp. v pobočke Brno (elementárna analýza, pyrolýza Rock Eval, GC a GC-MS).

Z hľadiska interpretácie pôvodu a detailného molekulárneho zloženia asfaltu je najefektívnejšou metódou analýza GC-MS. Po extrakcii asfaltu dichlórmetánom bol extrakt rozdelený na jednotlivé frakcie. Alifatická a aromatická frakcia boli upravené na vhodnú koncentráciu a analyzované systémom GC/MS Hewlett-Packard HP 5998A v kapilárnej kolóne (60m) s vnútorným priemerom

0,25mm a hrúbkou filmu stacionárnej fázy 0,25µm. Nosným plynom bolo He pri tlaku 160 kPa. Analýzy boli vykonané v režime SIM na viacerých špecifických fragmentoch, z ktorých boli pre interpretáciu využité najviac fragmenty m/z 218 a m/z 191 (obr. 2).



Obr. 2 Fragmentogram m/z 191 prírodného asfaltu z Merníka. Ts: 18α(H)-22,29,30-trinorneohopane, Tm: 17α(H)-22,29,30-trinorhopán; Ol: oleanán.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Asfalt vystupuje vo forme tmavohnedého až čierneho viskózneho tmelu alebo ako povlaky na puklinách ryodacitov. V $CHCl_3$ je spontánne rozpustný za studena, extrakt je čierny, kalný.

Analýza Rock Eval poskytla informácie o type pôvodného kerogénu (III-II) ako aj o zrelosti kerogénu na úrovni štádia tzv. ropného okna.

Asfalt je zložený dominantne z atómov uhlíka (75,9%), zvyšok tvoria heteroatómy (H: 8,3%; S: 1,8%; N. 1,4%. Zvyšok tvorí kyslík, dá sa tiež predpokladať prítomnosť V a Ni v porfyrínových štruktúrach, tieto však neboli analyzované. Z hľadiska komponentnej analýzy obsahuje najmenej alifatických HC (22%), podiel aromatických (42%) a neuhľovodíkových, tzv. NSO zložiek (36%) prevláda a je pomerne vyrovnaný. Izotopické zloženie uhlíka alifatickej ($\delta^{13}C$= -25,8‰) a aromatickej frakcie ($\delta^{13}C$= -25,1‰) svedčí o termogénnom (zrelom) pôvode asfaltu bez významného prepracovania mikrobiálnou činnosťou.

Analýza biomarkerov (GC-MS) preukázala vysoký podiel oleanánu v asfalte (oleanánový index 0,73; Moldowan et al., 1994), indikujúci terciérny pôvod ropy s prínosom značného množstva terestrického rastlinného materiálu do morského sedimentačného prostredia. Zmiešaný terestricko-morský pôvod kerogénu potvrdzuje relatívne vyrovnaný podiel distribúcie C27 steránov typických pre morské prostredie (37,7%) a C29 steránov pochádzajúce z vyšších rastlín (36,2%).

ZÁVER

Prírodný asfalt predstavuje degradačný produkt pôvodnej surovej ropy, ktorá v rámci sekundárnej migrácie, resp. pri porušení tesnosti akumulácie podľahla termálnej a mikrobiálnej deštrukcii, oxidácii, a strate ľahkých HC, ako aj vymytiu alifatických a aromatických uhľovodíkov. Z hľadiska vyššie uvedených organicko geochemických charakteristík, časových súvislostí a vzájomnej geologickej pozície je najpravdepodobnejším zdrojom ropa z paleogénnych zdrojových hornín aktívne generovaná v najhlbších častiach sedimentačného priestoru CKP pred jeho výzdvihom a eróziou (e.g. Milička a Macek, 2014).

Poďakovanie: *Práca bola podporená grantom VEGA 1/0597/17 a Grantu UK/281/2017.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Daniel, J., Bezák, J., Máťuš, J., Lučivjanský, L., Mašlárová, I., Danielová, K., 2003: Komplexné zhodnotenie zatvoreného ložiska Merník, regionálny geologický výskum, Bratislava: MŽP SR Spišská Nová Ves: URANPRES, 1-197.

Ďuďa, R., **Tözser, J., 1978:** Organické minerály - sprievodná asociácia ortuťovej mineralizácie ložiska Dubník. Mineralia Slovaca, 10, 6, 539-549.

Jurkovič, Ľ., Šottník, P., Sekula, P., Peťková, K., Kotúč, J., Leššo, J., Bačik, M. Hiller, E., Malý, V., 2016: Geochemické hodnotenie environmentálnych rizík na lokalite opusteného Hg ložiska Merník (východné Slovensko). Mineralia Slovaca, 48, 157-170.

Milička, J., Macek, J., 2014: Geochemická charakteristika povrchových prejavov prírodných uhľovodíkov vo vybraných roponosných terénoch Západných Karpát na Slovensku. Univerzita Komenského v Bratislave, 2014, 1-127.

Slavík, F., 1951: Nerastopis a ložiská užitkových minerálov Slovenska, zv. 3. Edícia Poznanie, Martin, Matica slovenská, 1-78.

Moldowan, J.M., Dahl, J., Huizinga, B.J., Fago, F.J., Hickey, L.J., Peakman, T.M., Taylor, D.W., 1994: The Molecular fossil record of Oleanane and its relation to Angiosperms. Science, 265, 768-771.

Tözser, J., Rudinec, R., 1975: Geologická stavba a nerastné suroviny neogénu východného Slovenska a jeho podložia. Mineralia Slovaca, 7, 3, 81-104.

HISTÓRIA PERMAFROSTU V IZOTOPOVÝCH PALEOKLIMATICKÝCH ARCHÍVOCH ZO SLOVENSKÝCH JASKÝŇ

Rastislav Milovský[1], Ľubica Luhová[1], Stanislava Milovská[1], Monika Orvošová[2] Juraj Šurka[1], Chuan-Chou Shen[3], Hu Hsun-Ming[3]

[1]Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, Banská Bystrica, milovsky@savbb.sk
[2]Slovenské múzeum ochrany prírody a jaskyniarstva, Školská 4, Liptovský Mikuláš
[3]Department of Geosciences, National Taiwan University, Taipei 10617, Taiwan

PREJAVY PERMAFROSTU V JASKYNIACH

Výskumu permafrostu je v súčasnosti venovaná veľká pozornosť, najmä pre jeho potenciál uvoľňovať pri topení do atmosféry skleníkové plyny. Dynamika rastu a topenia permafrostu v minulosti je kľúčová k predpovedaniu budúcich zmien. Ku tradičným indikátorom prítomnosti permafrostu (mrazové kliny, termokras, pingy) v nedávnej minulosti pribudol nový, tzv. jaskynný kryogénny kalcit. Zaznamenáva prítomnosť ľadovej výplne v jaskyniach v zóne permafrostu. Druhým, celkom novým potenciálnym indikátorom permafrostu sú kryogénne lámané kvaple. Cieľom nášho výskumu je overiť a definovať tento nový nástroj. Na rozdiel od konvenčných zaznamenávajú nové jaskynné indikátory nielen prítomnosť, ale aj hĺbku a vekové rozpätie permafrostu, majú teda charakter paleoklimatického archívu.

Jaskynný kryogénny kalcit bol skúmaný z viacerých jaskýň strednej Európy (Žák et al. 2012, Orvošová et al. 2014), jeho izotopové zloženie s extrémne ťažkým uhlíkom a ľahkým kyslíkom je pokladané za dôsledok kryštalizácie z mrznúceho roztoku. Kryogénne lámanie speleotém v dôsledku pnutia a toku ľadovej výplne bolo presvedčivo odlíšené od seizmických porúch (Kempe et al. 2009, Lundberg & McFarlane 2012), avšak pre nedostatok izotopových údajov jeho potenciál pre rekonštrukciu udalostí dosiaľ nebol plne docenený. Pre pochopenie súslednosti procesov tvorby a zániku permafrostu v jaskyniach uvádzame krátku synopsu podľa súčasných názorov: 1) *Teplé obdobie*: v jaskyni aj masíve sú kladné teploty, normálny skvap a depozícia speleotém. 2) *Chladné obdobie*: vytvorenie permafrostu na povrchu, ustávajúci skvap, spomalenie až zastavenie rastu speleotém. 3) *Glaciálne maximum*: permafrost nadobúda veľkú mocnosť, jaskynné priestory sú suché prechladené, speleotémy nerastú. 4) *Oteplenie*: topenie permafrostu od povrchu, prieniky vody a jej vymŕzanie v podchladených jaskynných sieňach. V reziduálnom roztoku vnútri ľadového monolitu kryštalizuje kryogénny kalcit. 5) *Ďalšie otepľovanie*: ústup permafrostu, topenie ľadových monolitov v jaskyni, lámanie kvapľov pri pohyboch ľadu. 6) *Teplé obdobie*: obnovený skvap pokračuje v depozícii kalcitu diskordantne na polámaných speleotémach. Z tohto prehľadu je zrejmé, že kryogénny kalcit a lámané kvaple zaznamenávajú rôzne fázy glaciálneho/štadiálneho cyklu a ich datovaním je možné zostaviť chronológiu postupu a ústupu permafrostu.

MATERIÁL A METÓDY

Študované vzorky boli odobraté z jaskyne Zlomísk v Jánskej doline, na severnej strane Nízkych Tatier. Jaskyňa Zlomísk je vhodná na štúdium paleoklimatických archívov vďaka svojej topografii – ide o labyrint úzkych chodieb a veľkých siení v rôznej hĺbke pod úrovňou terénu, bez aktívneho toku a bez dynamickej ventilácie. Kryogénny kalcit sme našli v podobe drobných akumulácií v strede veľkých jaskynných siení celkovo na 34 miestach. Kryogénna frakturácia je v jaskyni veľmi rozšírená, vyhľadávali sme špeciálny prípad zlomených kvapľov, ktoré boli diskordantne dorastané, tak aby zaznamenávali hore opísané fázy zaľadnenia. Päť takýchto vzoriek bolo podrobne zdokumentovaných a odobratých. V rozrezaných stalagmitoch sme odvŕtali vzorky kalcitu na datovanie U-Th rozpadovou radou (MC-ICP-MS Neptune, Thermo, NTU Taipei, veky uvádzame v tvare BP, t.j. pred 1.1.1950) a v profiloch s rozlíšením 1mm a 200µm na analýzu stabilných C-O izotopov (Gasbench III + MAT253, Thermo). Pozdĺž tých istých profilov sme skenovali pomer Sr/Ca pomocou XRF mikrospektrometrie (M4Tornado, Bruker). Textúry boli pozorované na epifluorescenčnom mikroskope (AxioImager, Zeiss) a polymorfy $CaCO_3$ rozlíšené Ramanovou mikrospektroskopiou (LabRam HR800, Horiba JY).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kryogénny kalcit pozostáva z viacerých morfologických typov, ktoré možno na základe

prerastania zoradiť do kryštalizačnej sukcesie. Pomery stabilných izotopov sa pozdĺž tejto sukcesie plynulo menia v rozsahoch: $\delta^{13}C$ (-3,5 .. +8,9‰ PDB) a $\delta^{18}O$ (-6,4 .. -21,6‰ PDB), čo je typický frakcionačný trend kryštalizácie v uzavretom systéme počas vymŕzania ľadu. V niektorých akumuláciách sa rysujú dva alebo viaceré paralelné trendy, čo by naznačovalo cyklicitu. Datované boli všetky morfologické typy kalcitu v celej šírke jeho C-O izotopového rozsahu. Pomerne široké vekové rozpätie 14,02–36,2 ka (n=22) je výrazne zhustené medzi 24,9 a 27,7 ka (n=13), spadá teda do obdobia posledného glaciálneho maxima.

Kryogénne lámané stalagmity datujeme v celej dĺžke s dôrazom na štyri výrazné eventy: začiatok rastu (za predpokladu že je k dispozícii), ukončenie rastu pred zlomením, začiatok diskordantného prerastu, koniec prerastu. Stalagmity s úplne zachovanou pätou svojimi prvými prírastkami zachytávajú začiatok eemskeho interglaciálu (127 – 126 ka). Posledné prírastky sú datované vo veľmi širokom rozpätí od 93 do 36 ka, rast kvapľov bol teda ukončený v rôznych obdobiach viselského glaciálu, a môže súvisieť s ochladením počas štadiálov GS-8 (zač. 36,58 ka), GS-15.2 (55,4 ka), GS-19.2 (70,38 ka), GS-22 (87,6 ka) a interštadiálu GI-23.1 (veky podľa Rasmussen et al. 2014). Veľká rôznorodosť týchto vekov naznačuje postupné vytváranie ostrovovitého až nesúvislého permafrostu, blokujúceho prístup vody diachrónne v rôznych častiach jaskynného systému. Obnovenie skvapu a začiatok nového diskordantného rastu stalagmitov nastal až po dlhom období permafrostu a následnom zaľadnení počas glaciálneho maxima (datované kryogénnym kalcitom). Veky prvých prírastkov (14,02–16,13 ka) sa kryjú, príp. predbiehajú koniec najstaršieho Dryasu a oteplenie na začiatku Bøllingu (14,692 ka) – keď uvážime tepelnú zotrvačnosť ľadovej výplne aj horninového masívu, je zrejmé že oteplenie muselo začať ešte skôr, rádovo o stovky rokov. (Tento zaujímavý nesúhlas s väčšinou paleoklimatických archívov bude podrobne študovaný v blízkej budúcnosti). Väčšina diskordantných nárastov bola aktívna počas holocénu do nedávnej minulosti, príp. súčasnosti – 400-3000 rokov BP.

Izotopové krivky uhlíka a kyslíka v pleistocénych častiach stalagmitov ukazujú vysokofrekvenčné výkyvy s amplitúdou až 3,2 resp. 1,5 ‰, s vysokou mierou kovariácie. To nasvedčuje určitej kinetickej frakcionácii, ktorá je však podmienená klimaticky a pravdepodobne odráža množstvo zrážok. Tieto fluktuácie sú naložené na dlhodobé trendy, kde pozorujeme mimoriadne obohatenie o ťažký uhlík v niektorých petrograficky výrazných prírastkoch (často doprevádzaných aragonitom a zastavením rastu) až o 3-5 ‰, smerom k záveru rastu až o 5-9 ‰ na hodnoty -3 až +4‰. V týchto extrémoch sa prejavuje znížený prísun ľahkého pedogénneho uhlíka (podľa našich súčasných meraní má $\delta^{13}C$ v pôdnom CO_2 v oblasti jaskyne -16 až -18‰). Príčinou môže byť spomalenie respirácie v pôdnom kryte a redukcia A_0 horizontu pôdy, ktorý vyvíja najviac CO_2. Tieto procesy teda najskôr odrážajú chladnú suchú klímu a postupné vytváranie permafrostu.

ZÁVER

Prebiehajúci izotopový výskum a datovanie dokazuje schopnosť kryogénne lámaných kvapľov zaznamenávať dôležité paleoklimatické eventy počas glaciálov. V kombinácii s kryogénnym kalcitom sú veľmi užitočným nástrojom, ktorý v blízkej budúcnosti použijeme na plošné mapovanie rozsahu a veku permafrostu.

Poďakovanie: *Výskum je podporený projektom VEGA- 2-0193-15.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Kempe, S., Bauer, I., Dirks, H., 2009: Glacial cave ice as the cause of widespread destruction of interglacial and interstadial speleotehm generations in Central Europe. Submitted to the 15th Intern. Speleological Congress, Kerrville, Texas July 2009.

Lundberg, J., McFarlane, D.A., 2012: Cryogenic fracturing of calcite flowstone in caves: theoretical considerations and field observations in Kents Cavern, Devon, UK. International Journal of Speleology, 41(2): 309-318.

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, vol. 43, no. 3, 750-758

Rasmussen, S.O., Bigler, M., Blockley, S.P., Blunier, T., Buchardt, S.L., Clausen, H.B., et al., 2014: A stratigraphic framework for abrupt climatic changes during the Last Glacial period based on three synchronized Greenland ice-core records: refining and extending the INTIMATE event stratigraphy. Quaternary Science Reviews, 106, 14-28.

Žák, K., Richter, D.K., Filippi, M., Živor, R., Deininger, M., Mangini, A., Scholz, D., 2012: Coarsely crystalline cryogenic cave carbonate – a new archive to estimate the Last Glacial minimum permafrost depth in Central Europe. Climate of the Past, 8, 1821-1837.

VPLYV METABOLICKEJ AKTIVITY MIKROSKOPICKEJ HUBY *ASPERGILLUS NIGER* NA EXTRAKCIU PRVKOV ZO ZMESI PRÍRODNÝCH HLINITOKREMIČITANOV

Filip Polák, Martin Urík, Marek Bujdoš, Peter Matúš

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta; Ilkovičova 6, Bratislava
Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, filip.a.polak@gmail.com

ÚVOD

Štúdie zaoberajúce sa vplyvom metabolizmu mikroskopických vláknitých húb na substráty obsahujúce hliník sa zameriavajú primárne na spracovanie odpadných produktov, napr. červeného kalu (Ghorbany, 2008) alebo nebilančných rúd (King & Dudeney, 1987; Ghorbani et al., 2007). Aj napriek tomu, že sú pri tomto type extrakcie hliníka využívané mechanizmy biologicky podmienenej acidolýzy, komplexolýzy alebo redoxolýzy tuhých substrátov (Ceci et al., 2015), ktoré prebiehajú prirodzene aj v pôdach a sedimentoch, je výskum prirodzenej interakcie mikroorganizmov s minerálnymi fázami hliníka akými sú hlinitokremičitany nedostatočný. *Aspergillus niger*, bežne rozšírený zástupca dominantnej skupiny pôdnych mikroorganizmov, prirodzene sa vyskytujúci v pôdnom prostredí (Schuster et al., 2002; Samson, 2011), využíva uvedené procesy na získavanie živín zo svojho prostredia (Santhiya & Ting, 2005). Mimo toho je *A. niger* známy svojou schopnosťou výrazne znižovať hodnotu pH svojho okolia (Schrickx et al., 1995; Ruijter et al., 1999), čo tiež vplýva na mobilitu hliníka (Gadd, 1999). Vďaka uvedeným mechanizmom môže *A. niger* pôsobiť na zdroje hliníka viazané v hlinitokremičitanoch (Allen, 1989) a ovplyvňovať jeho mobilitu a potenciálne zapríčiniť jeho šírenie do prostredia.

METODIKA

Počas experimentu sme použili kmeň *A. niger*, ktorý nám poskytla zbierka Botanického ústavu SAV v Bratislave.

Na identifikáciu vzoriek minerálnych fáz hliníka sme využili RTG práškovú difrakčnú spektrometriu (XRD), ktorou sme analyzovali frakciu bentonitu pod 0,1 mm.

Na stanovenie celkovej koncentrácie prvkov v bentonite (tab. 1) bola použitá plameňová atómová absorpčná spektroskopia (FAAS). Prvky boli stanovované po rozklade v HF + HNO_3 + $HClO_4$ + H_2O_2 za otvoreného rozkladu pri 200 °C.

Počas experimentu sme použili tekuté živné médium Sabouraud Dextrose Broth (Himedia, Mumbai, India). Aby sme sa vyhli mikrobiálnej kontaminácii, všetky médiá boli pred prácou sterilizované pri teplote 120 °C, počas 20 minút. Do polypropylénových Erlenmayerových baniek s objemom 100 ml sme navážili 0,1 - 3 g bentonitu, uzatvorili ich zátkou z buničinovej vaty a sterilizovali 60 minút pri teplote 90 °C a ešte raz po 24 hod.. V sterilných podmienkach očkovacieho boxu sme do vychladnutých baniek so sterilnou vzorkou bentonitu pridali 50 ml média a naočkovali ho spórami *A. niger*. Mikroskopickú hubu sme kultivovali 19 dní v termostate pri T = 25 °C v tme.

Biomasa bola po skončení kultivácie z média vyňatá, dôkladne opláchnutá destilovanou vodou a sušená pri teplote 50 °C do dosiahnutia konštantnej hmotnosti.

Na porovnanie vplyvu pH a pôsobením *A. niger* bol zvolený experiment v ktorom sme bentonit lúhovali v destilovanej vode s HCl, ktorej finálna koncentrácia H_3O^+ korešpondovala najnižšie zaznamenanej hodnote pH počas experimentu. Tento experiment sme zvolili ako formu kontroly, ktorá umožňuje odlíšiť vplyv pH a vplyv organických kyselín s nízkou molekulovou hmotnosťou.

V roztokoch médií sme stanovili pH a filtrovali ho na 0,45 µm membránovom filtri, prítomnosť prvkov (Al, Si, Fe) bola stanovená pomocou FAAS a koncentrácie organických kyselín v roztoku pomocou kapilárnej izotachoforézy (ITP).

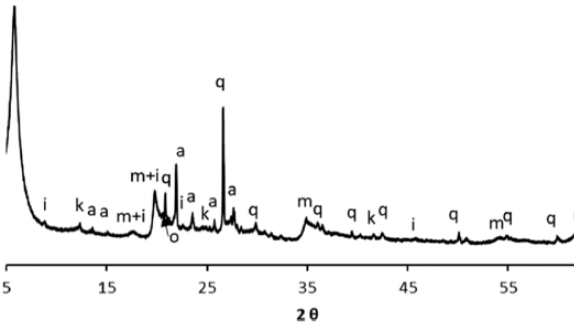
Obsah prvkov [mmol.g^{-1}]		
Si 9,8	Al 3,7	Fe 0,9
K 0,4	Ca 0,3	Na 0,2
	Mn 0,01	

Tab. 1 Prvkové zloženie bentonitu

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Veľký podiel pôdneho hliníka je viazaný vo forme hlinitokremičitanov. Z toho dôvodu sme v

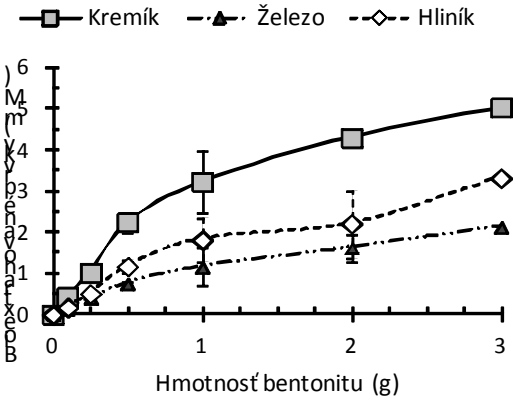
našej štúdii hodnotili vplyv mikrobiálnej mobilizácie hliníka (a iných prvkov) na vzorke prírodných hlinotoktremičitanov. Pomocou XRD sme určili zloženie tejto vzorky (v texte ďalej len bentonit) (obr. 1) ako zmes kremeňa [SiO_2] (q), albitu [$Na(AlSi_3O_8)$] (a), opálu-CT [$SiO_2.nH_2O$] (o) a prírodne vyskytujúcich sa ílových minerálov zastúpených - kaolinit [$Al_4Si_8O_{10}(OH)_8$] (k), illit [$K_{0,89}(Al_{3,7}Fe_{0,1}Mg_{0,2})(Si_{6,4}Al_{1,6})O_{20}(OH)_4$] (i), montmorillonit [$(Ca,Na,K)_x(Al_{2,61}Fe_{1,01}Mg_{0,38})(Si_{7,44}Al_{0,56})O_{20}(OH).nH_2O$] (m) (Stríček et al., 2011; Osacký et al., 2013)



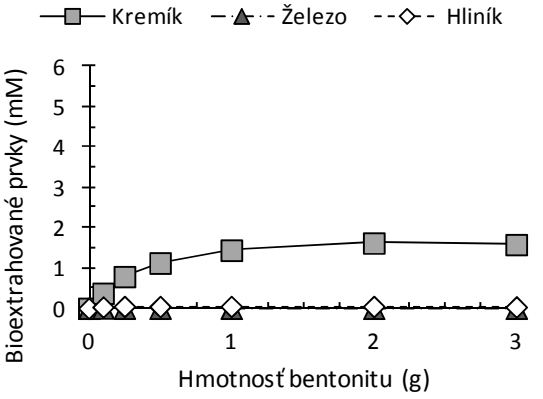
Obr. 1 XRD spektrum bentonitu

Obr. 2 ukazuje schopnosť druhu *A. niger* bioextrahovať prvky z bentonitu. Vysokú štatistickú významnosť vplyvu bioextrahovaných prvkov na rastové schopnosti *A. niger* ukazuje obr. 4A. Na tomto môžeme sledovať pozitívny rastový trend oproti kontrole bez bentonitu približne do 1 g. Po prekročení tejto navážky je schopnosť huby produkovať biomasu ovplyvnená negatívne. Pri menších navážkach pravdepodobne stimuluje prítomnosť lúhovaných mikronutrientov (tab. 1) metabolizmus *A. niger*, avšak pri vyšších navážkach bentonitu dochádza k uvoľňovaniu hliníka v takých koncentráciách, ktoré vyvolávajú spomalenie rastu biomasy (obr. 4A), dokonca zvýšené extracelulárne obsahy acetátu (obr. 4B). Za normálnych podmienok sa do exracelulárneho priestoru dostáva len zanedbateľné množstvo acetátu (Lewis, 1951; Ruijter et al., 1999). Jeho zvýšené koncentrácie indikujú intenzívnu fermentatívnu oxidáciu. Pomocou nej je bunka schopná pokryť zvýšenú spotrebu ATP, ktorá pravdepodobne súvisí so snahou vylúčiť hliník z cytosolu (Hamilton et al., 2001). Výrazne zvýšená koncentrácia citrátu v médiu v porovnaní s kontrolou tiež indikuje funkciu citrátu pri stabilizovaní bunkovej homeostázy v podmienkach zvýšených obsahov hliníka (Ma et al., 2001; Jian et al., 2006), no na druhej strane môže acetát viesť k stimulácii produkcie kyseliny citrónovej (Halliwell, 1952).

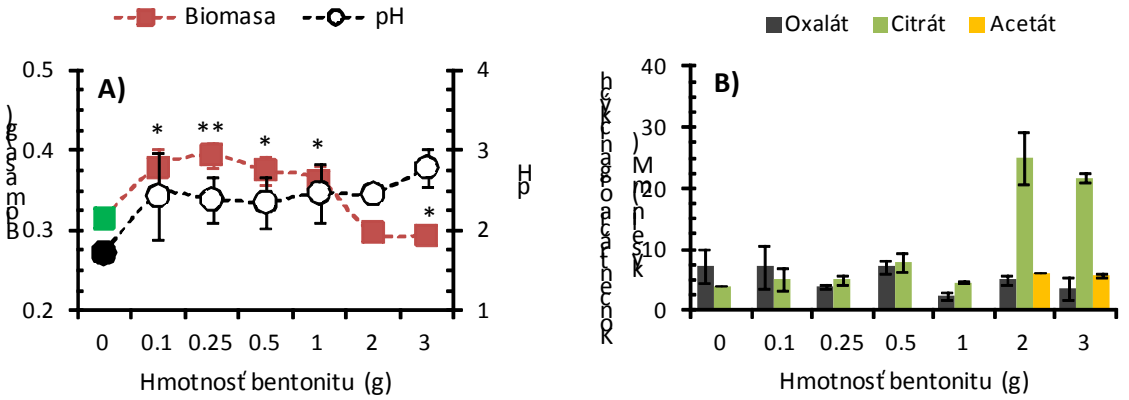
Podobne ako v prípade práce Boriová et al. (2016) pri lúhovaní gibbsitu, tak aj v našom prípade nebol vplyv anorganických kyselín dostatočný na to, aby došlo k výraznejšiemu uvoľneniu prvkov (obr. 3). Extrakcia prvkov pomocou roztokov HCl bola v porovnaní s bioextrakciou natoľko neúčinná, že do roztoku sa uvoľnilo v prípade hliníka len 0,25 mM a v prípade železa 0,02 mM, čo predstavuje v porovnaní s bioextrakciou (obr. 2) zanedbateľnú frakciu. Z toho dôvodu je možné povedať, že extracelulárne metabolity vláknitých húb sa významnou mierou podieľajú na mobilizácii prvkov z bentonitu.



Obr. 2 Bioextrakciaprvkov hubou A. niger



Obr. 3 Extrakcia prvkov vplyvom kyslého pH



Obr. 4 Vplyv extrahovaných prvkov na rast A. niger (A), na extracelulárny transport organických kyselín (B)

ZÁVER

Náš experiment ukázal, že pôdna huba *Aspergillus niger* je schopná svojou metabolickou aktivitou výrazným spôsobom vplývať na stabilitu hlinitokremičitanov. Naším experimentom sme potvrdili predošlé pozorovania z podobných experimentov, ktoré dokladujú výrazný vplyv organických kyselín s nízkou molekulovou hmotnosťou na extrakciu prvkov z tuhých substrátov. Len aktivita H^+ iónov nebola dostatočná nato, aby došlo k relevantnému uvoľňovaniu sledovaných prvkov. Dôkazy získané naším experimentom ukazujú, že stabilita spomínaných prvkov v minerálnych fázach hlinitokremičitanov je ovplyvňovaná predovšetkým produkciou metabolických produktov mikroskopickej vláknitej huby *A. niger*.

Poďakovanie: *Táto práca bola podporovaná grantom UK/115/2017 a projektom VEGA 1/0203/14.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Allen, B.L., Hajek, B.F., 1989: Mineral occurence in soil environments. Minerals in soil environments. J. B. Dixon, Weed, S.B. Madison, Wisconsin, USA, Soil Science Society of America, 199-279.

Boriová, K., Urík, M., Bujdoš, M., Pifková, I. and Matúš, P., 2016:. Chemical mimicking of bio-assisted aluminium extraction by *Aspergillus niger*'s exometabolites. Environmental Pollution, 218, 281-288.

Ceci, A., Kierans, M., Hillier, S., Persiani, A.M., Gadd, G.M., 2015: Fungal bioweathering of mimetite and a general geomycological model for lead apatite mineral biotransformations. Applied and Environmental Microbiology, 81, 15, 4955-4964.

Gadd, G.M., 1999:. Fungal production of citric and oxalic acid: Importance in metal speciation, physiology and biogeochemical processes. Advances in Microbial Physiology, 41, 47-92.

Ghorbani, Y., Oliazadeh, M., Shahvedi, A., Roohi, R., Pirayehgar, A., 2007: Use of some isolated fungi in biological Leaching of Aluminum from low grade bauxite. African Journal of Biotechnology, 6(11), 1284-1288.

Ghorbany, Y., Olizadeh, M., Shahvedy, A., 2008: Aluminium solubilization from red mud by some indigenous fungi in Iran. Journal of Applied Biosciences, 7, 207-2019.

Halliwell, G., Walker, T.K., 1952: The Metabolism of Glucose and Acetate in *Aspergillus niger*. Jurnal of Experimental Botany, 3(8), 155-161.

Hamilton, C.A., Good, A.G., Taylor, G.J., 2001: Vacuolar H+-ATPase, but not mitochondrial F1F0-ATPase, is required for aluminum resistance in *Saccharomyces cerevisiae*. FEMS Microbiology Letters, 205(2), 231-236.

Jian, L.Y., Zhang, L., Ya, Y.L., Jiang, F.Y., Wu, J., Shao, J.Z., 2006: Citrate transporters play a critical role in aluminium-stimulated citrate efflux in rice bean (*Vigna umbellata*) roots. Annals of Botany, 97(4), 579-584.

King, A.B., Dudeney, A.W.L., 1987: Bioleaching of nepheline. Hydrometallurgy, 19(1), 69-81.

Lewis, K.F., Weinhouse, S., 1951: Studies on the Mechanism of Citric Acid Production in *Aspergillus niger*. Journal of the American Chemical Society, 73(6), 2500-2503.

Ma, J.F., Ryan, P.R., Delhaize, E., 2001: Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids. Trends in Plant Science, 6(6), 273-278.

Osacký, M., Šucha, V., Czímerová, A., Pentrák, M., Madejová, J., 2013: Reaction of smectites with iron in aerobic conditions at 75°C. Applied Clay Science, 72, 26-36.

Ruijter, G.J.G., Van De Vondervoort, P.J.I., Visser, J., 1999: Oxalic acid production by *Aspergillus niger*: An oxalate-non-producing mutant produces citric acid at pH 5 and in the presence of manganese. Microbiology, 145(9), 2569-2576.

Samson, R.A., Hourbraken, J., Summerbell, R.C., Flannigan, B., Miller, J.D., 2011: Common and immportant species of fungi and actinomycetes in indoor enronments. Microorganisms in home and indoor work environments: diversity, health impact, investigation and control. B. Flannigan, Samson, R.A., Miller, J.D. New York, CRC Press, 321-515.

Santhiya, D., Ting, Y.P., 2005: Bioleaching of spent refinery processing catalyst using *Aspergillus niger* with high-yield oxalic acid. Journal of Biotechnology, 116(2), 171-184.

Schrickx, J.M., Raedts, M.J.H., Stouthamer, A.H., Van Verseveld, H.W., 1995: Organic acid production by *Aspergillus niger* in recycling culture analyzed by capillary electrophoresis. Analytical Biochemistry, 231(1), 175-181.

Schuster, E., Dunn-Coleman, N., Frisvad, J., Van Dijck, P., 2002: On the safety of *Aspergillus niger* - A review. Applied Microbiology and Biotechnology, 59(4-5), 426-435.

Stríček, I., Baliak, F., Uhlík, P., 2011: Mock-up Experiment for Bentonite barrier testing. AGH Journal of Mining and Geoengineering, 35(2), 543-548.

ZAUJÍMAVOSTI CHEMICKÉHO A IZOTOPOVÉHO ZLOŽENIA NEOGÉNNYCH PLYNOV VIEDENSKEJ PANVY

Pavol Polesňák, Radoslav Vaverčák

NAFTA a.s,. Plavecký Štvrtok č. 900, pavol.polesnak@nafta.sk, radoslav.vavercak@nafta.sk

ÚVOD

Chemické a izotopové analýzy uhľovodíkových plynov sa nevyužívajú len pre geochemickú charakteristiku ložísk plynu, ale sú tiež dôležitou súčasťou pochopenia uhľovodíkového systému. Riešenie otázok genetického pôvodu plynu (termogénny, biogénny, zmiešaný) má praktický význam pre prieskum uhľovodíkov. Podľa Whiticara (1986), viac ako 20% svetových zásob tvorí biogénny plyn. V oblasti Viedenskej panvy (VP) s vysokým stupňom preskúmanosti, sa uhľovodíkovým systémom zaoberá viacero prác, ktoré riešia vznik, migráciu a akumuláciu uhľovodíkov (Šimánek, 1968, Ladwein, 1988, Franců et al.,1994, Milička et al., 1994, Pícha et al., 2006).

Jednou z hlavných pracovných náplní spoločnosti Nafta a.s. je aj prieskum a ťažba uhľovodíkov v slovenskej časti VP. Z chemických analýz súčasných ložísk plynu tejto oblasti, spracovaných v Nafte a.s. a izotopových analýz vyhodnotených na Ústave vied o Zemi SAV prezentujeme výsledky, ktoré si zaslúžia pozornosť.

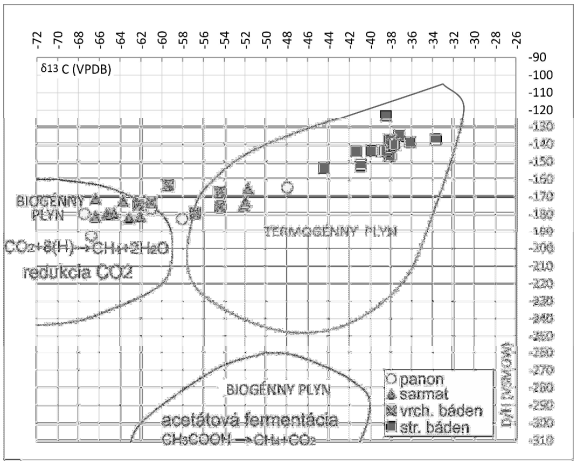
METODIKA

Cieľom príspevku je charakterizovať súčasné ložiskové uhľovodíkové plyny na juhu slovenskej časti Viedenskej panvy z genetického hľadiska, ďalej identifikovať hĺbkovú zonalitu chemického a izotopového zloženia plynov, v priestore charakterizovať rozdielnosť plynov vo vzťahu k faciálnemu vývoju VP a vysvetliť mechanizmus vzniku biogénneho plynu. Genetická charakteristika plynu sa opiera o graf izotopových charakteristík $\delta^{13}C$ a δD v metáne (Coleman, 1993). Obr. 1 vyčleňuje oblasť termogénneho plynu a dve oblasti biogénneho plynu. Na ľavej strane s hodnotami $\delta^{13}C$ pod -60 je biogénny plyn, ktorý vznikol bakteriálnym rozkladom organickej hmoty na CO_2 a následnou redukciou s produkciou metánu. V dolnej časti grafu s izotopicky veľmi ľahkým vodíkom je biogénny metán, ktorý vznikol acetátovou fermentáciou (hnitím). Pre vysvetlenie hĺbkovej zonality chemickej a izotopovej charakteristiky plynov sú použité hodnoty $\delta^{13}C$ v metáne a koeficient suchosti plynu C1/C2+C3. Pre pochopenie priestorových vzťahov chemického a izotopového zloženia plynov, sme využili paleogeografickú mapu fácií v sarmate VP.

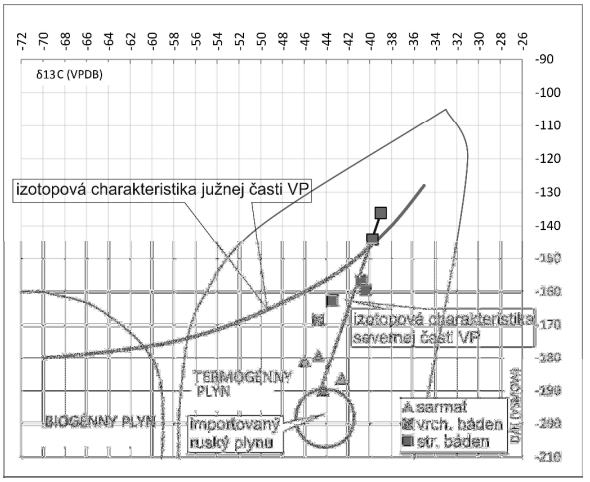
VÝSLEDKY A DISKUSIA

V genetickom grafe podľa Colemana (obr. 1) kde sú zobrazené plyny z južnej časti VP, možno pozorovať termogénne plyny stredného bádenu. Veľmi zaujímavý je posun vrchnobádenských, sarmatských a panónskych plynov smerujúce k biogénnemu metánu, ktorý vznikol redukciou CO_2 z bakteriálneho rozkladu organickej hmoty. V rozmedzí hodnôt $\delta^{13}C$ -60 až -50 sa nachádzajú plyny zmiešaného typu biogénno-termogénneho metánu. Iná situácia je na obr. 2, kde sú v Colemanovom grafe zobrazené izotopové charakteristiky metánu v severnej časti VP z oblasti Břeclav a Podvorov. Všetky tieto plyny z bádenu a sarmatu sú v termogénnej oblasti a na rozdiel od južnej časti VP sarmatské plyny sa posúvajú k veľmi ľahkému vodíku v termogénnej oblasti. Čiastočným vysvetlením rozdielu s izotopicky ťažkým uhlíkom sarmatských plynov severnej časti oproti južnej časti VP môže byť tektonika. Do centrálnej moravskej depresie smeruje od juhu výrazný Steinbergsko – Schrattenbergský zlomový systém, po ktorom sa termogénne plyny mohli dostať až do sarmatu. No izotopicky veľmi ľahký vodík zároveň s izotopicky ťažkým uhlíkom v metáne oproti južnej časti VP v sarmate, sa tým vysvetliť nedá. Vysvetlenie treba hladať v mechanizme tvorby biogénneho metánu. Na obr. 3 je zobrazená paleogeograficko faciálna mapa sarmatu VP (Seifert, 1992). Vzorky plynu z južnej časti VP sú situované v delte, ktorá smeruje do panvy od západu. Organická hmota sedimentov delty je tvorená prevažne rastlinným materiálom terestrického pôvodu, ktorý sa bakteriálnou degradáciou rozkladá na CO_2 a následnou redukciou s vodíkom je produkovaný metán. Tento mechanizmus bakteriálneho rozkladu popísal Whiticar (1986). Na druhej strane pre morský typ organickej hmoty je charakteristická nízka produkcia bakteriálneho metánu, ale vysoká produkcia termogénneho metánu spolu s ropnými uhľovodíkmi. Z paleogeografickej mapy sarmatu VP (obr. 3) možno predpokladať na severe panvy prítomnosť morského typu organickej hmoty v

sedimentoch, z ktorej sa bakteriologicky vytvára priamo metán bez redukcie CO_2. Rozdielne izotopové zloženie vodíka a uhlíka v metáne severnej a južnej časti panvy sa dá preto vysvetliť rozdielnym typom organickej hmoty a rozdielnym mechanizmom bakteriologickej tvorby metánu. Viditeľný rozdiel je tiež v tom, že na juhu v oblasti delty máme prevažne plynové ložiská, na rozdiel od toho sever VP, je typicky ropným regiónom. V grafe č. 2 je tiež zobrazená pozícia importovaného tzv. „Ruského plynu“, ktorý je geneticky blízky sarmatským plynom zo severnej časti VP. Z voľne dostupných zdrojov ide o ropo plynové ložiská oblastí Yamburg, Urengoy, Medvezhye z hĺbok 1000 – 1700 m, kde môže prebiehať podobný proces bakteriálneho rozkladu organickej hmoty morského pôvodu na metán, ako na severe VP.



Obr. 1 Izotopová charakteristika plynov v metáne južnej časti VP v genetickom grafe podľa Colemana (1993)



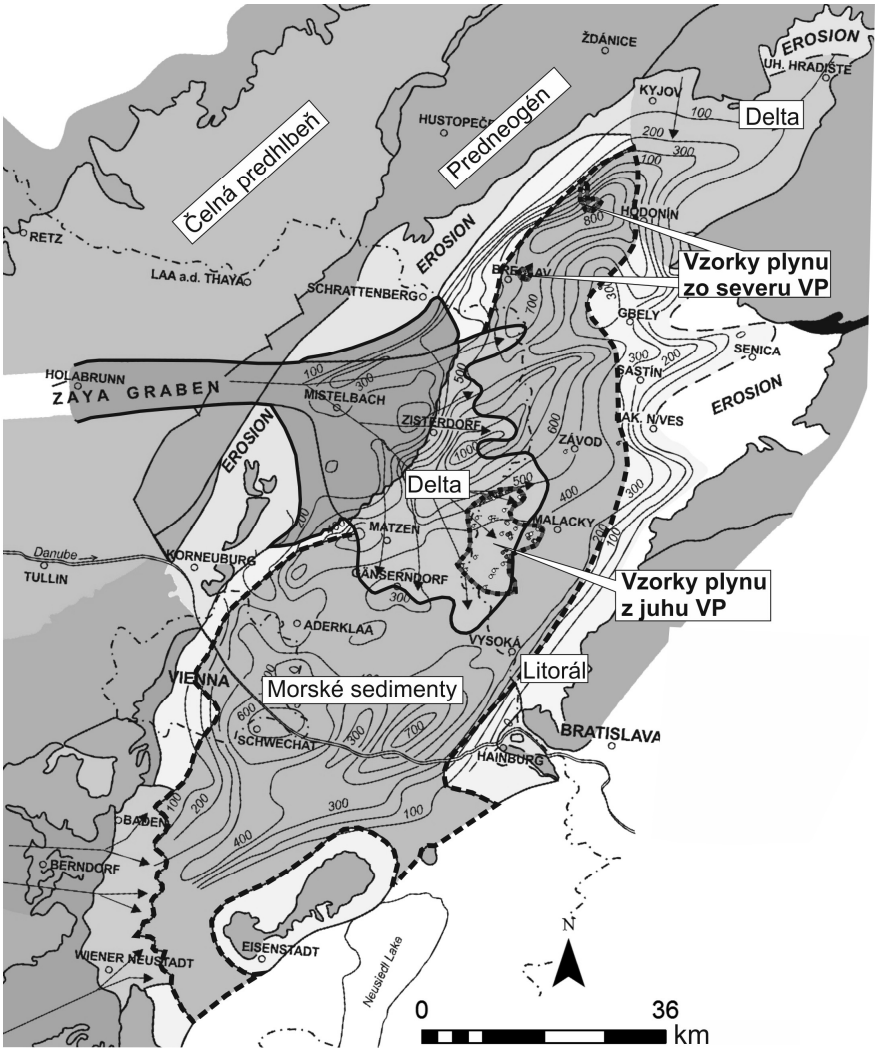
Obr. 2 Izotopová charakteristika plynov v metáne severnej časti VP v gen. grafe podľa Colemana (1993)

Hĺbková zonalita plynov južnej časti VP je riešená koeficientom suchosti (k.s.) a izotopovým zložením $\delta^{13}C$ v metáne (obr. 4). Výskyt čistého termogénneho plynu možno sledovať od 1500 m a nižšie (hodnoty k.s. pod 50). Jeho miesto vzniku je však od 3500 m a hlbšie. Možno to predpokladať z výskumov zrelosti kerogénu (Franců et al., 1990) u ktorého je určená horná hranica ropného okna 3500 m. Prítomnosť termogénneho plynu s ropou v strednom bádene je v južnej časti VP súčasťou celopanvového uhľovodíkového systému ropných uhľovodíkov. Od vrchného bádenu (1500 m) smerom do nadložia, možno pozorovať v plyne výrazný skok v hodnotách $\delta^{13}C$ z -45 na -55, pričom so zmenšovaním hĺbky sa hodnoty zmiešaného plynu postupne dostávajú až do zóny čistého biogénneho plynu ($\delta^{13}C$ menej ako -60). Na rozhraní vrchný – stredný báden je tiež rádový posun v k.s. v prospech suchšieho plynu. Táto zmena v $\delta^{13}C$ a k.s. pravdepodobne oddeľuje dva uhľovodíkové systémy. Na jednej strane ropo plynový termogénny uhľovodíkový systém celopanvového charakteru s hlavnými zásobami ropy v strednom bádene a na druhej stane regionálny uhľovodíkový systém z vrchnobádenskej, sarmatskej a panónskej delty, ktorá je zároveň zdrojovou aj akumulačnou oblasťou uhľovodíkového plynu prevažne biogénneho pôvodu, ktorý vznikol v procese nízkoteplotnej diagenézy. Podľa izotopového zloženia hĺbkovej závislosti $\delta^{13}C$ v plynoch vrchného bádenu, možno predpokladať začiatok tvorby čistého biogénneho plynu od hĺbky 1300 m, čo zodpovedá ložiskovej teplote 50 °C. Na pravej strane obr. 4 je pričlenená hĺbková zonalita plynov podľa Hunta (1979), ktorá zodpovedá tvorbe biogénneho plynu tiež od 50 °C. Pre rastlinný typ kerogénu (humic) je výraznejšia tvorba biogénneho metánu v procese redukcie CO_2 a tiež výraznejšia tvorba termogénneho CO_2 oproti morskému (sapropelic) kerogénu (Hunt, 1979). Aj z tejto Huntovej zonálnosti je zrejmé, že rastlinný typ kerogénu je bohatý na bakteriálny CO_2 z ktorého sa následne v redukčnom morskom prostredí tvorí biogénny metán. Maximum tvorby CO_2 termogénnym rozkladom organickej hmoty je pri ložiskovej teplote 100 °C. Z tohoto termogénneho CO_2 v sledovenej oblasti nevzniká biogénny metán, skôr sa spotreboval v reakciách hornina - voda pri rozklade karbonátov na hydrouhličitany. Na tento proces petrogénnej metamorfózy hlbinných vôd poukazuje chemické zloženie strednobádenských hlbinných vôd oblasti Gajary, ktoré sú výrazne obohatené o hydrouhličitany, čím sa líšia od vrchnobádenských a sarmatských marinogénnych vôd. Hĺbková závislosť hodnôt $\delta^{13}C$ a k.s. pre vrchný báden v intervale od 1500 m až 1170 m s určením hranice začiaku tvorby biogénneho plynu je jednoznačná. Vzorky plynu zo sarmatu však majú túto jednoznačnú hĺbkovú zonalitu narušenú. Vysvetlenie treba hľadať v tektonike, ktorá môže byť príčinou vertikálnej migrácie plynu do

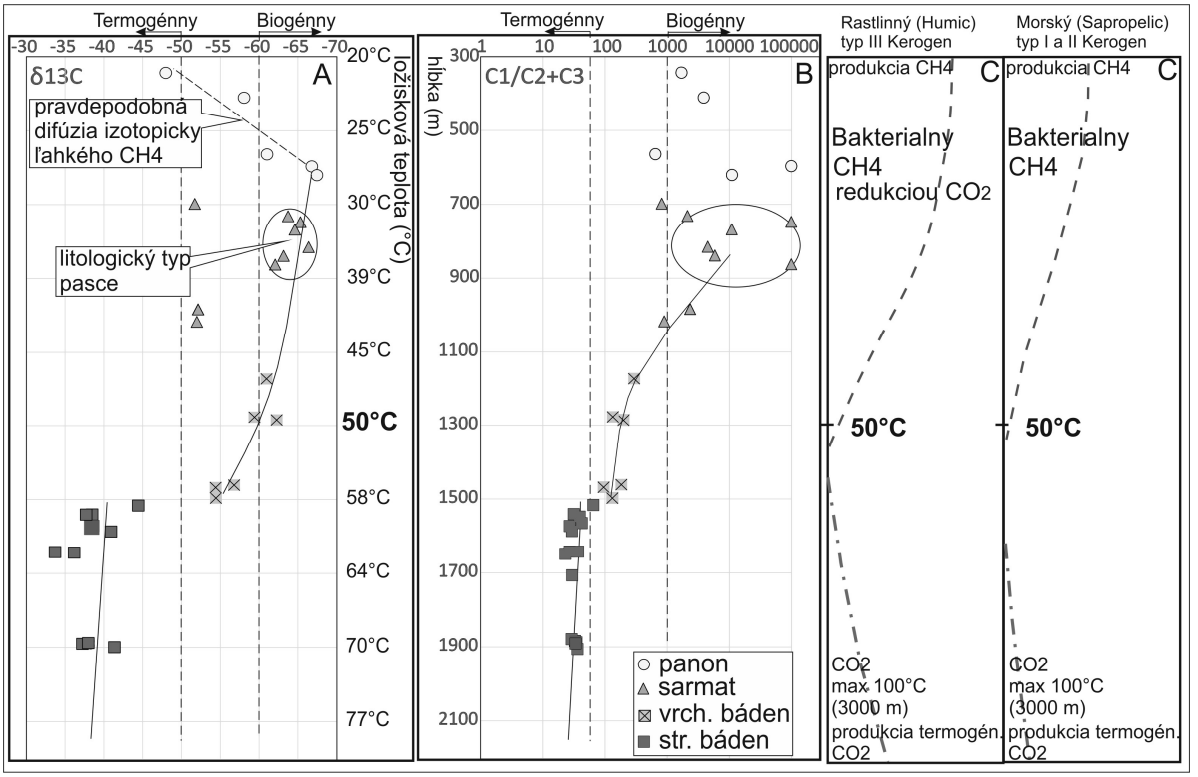
nadložia. Podľa izotopových a chemických charakteristík plynu, pôvod niektorých sarmatských plynov môže byť z vrchného bádenu. Na druhej strane tu máme skupinu sarmatských suchých plynov u ktorých je k.s. viac ako 1000 a $\delta^{13}C$ v metáne je menej ako -60 (obr. 4). Geologickou interpretáciou 3D seizmiky bolo u týchto akumulácií plynu zistené, že sa jedná o litologický typ pascí do ktorých biogénny plyn namigroval z okolitých sarmatských sedimenov. Podobná situácia s heterogénnymi chemickými a izotopovými charakteristikami je tiež v panóne. Dokonca akumulácia plynu z hĺbky 340 m z 5. panónu podľa hodnoty $\delta^{13}C$ v metáne, spadá do termogénneho plynu. U tohoto plytkého ložiska plynu môžno predpokladať ešte jeden efekt a to prednostná difúzia izotopicky veľmi ľahkého metánu oproti ťažšiemu z ložiska k povrchu, čím sa ložisko plynu môže druhotne obohacovať o izotopicky ťažší metán. V prevažne piesčitom panóne je tento proces difúzie pravdepodobný. Naznačuje to aj hĺbková závislosť v panóne (obr. 4). Môže ísť tiež o kombinované procesy difúzie a tektoniky.

ZÁVER

V príspevku sme zviditeľnili dva uhľovodíkové systémy v južnej časti VP, termogénny a biogénny s vyčlenením hĺbkovej zonality. Poukázali sme na rozdielny mechanizmus tvorby biogénneho plynu s rozdielnym typom organickej hmoty v sedimentoch severnej a južnej časti VP. Vysvetlili sme výskyt plynových ložísk prevažne biogénneho plynu, ktoré sú ekonomicky významné s najväčším panónskym ložiskom plynu Suchohrad - Gajary s 3 mld. m^3 plynu. Aplikácia ďalších geochemických metód výskumu organickej hmoty vo vrtných jadrách (mikroskopický výskum organickej hmoty, pyrolýza, biomarkery) nám pomôže ešte presnejšie zadefinovať uhľovodíkový systém biogénneho plynu, čo je užitočné pre samotný prieskum uhľovodíkov južnej časti VP.



Obr. 3 Pozícia vzoriek plynu v paleogeogragickej mape sarmatu s izopachami (Seifert, 1992, modifikované).



Obr. 4 Hĺbková závislosť vo vzorkách ložísk plynu južnej časti VP: A) od izotopového zloženia $\delta^{13}C$ v metáne, B) od koeficientu suchosti, C) s pričlenením hĺbkovej závislosti tvorby biogénneho CH_4 a termogénneho CO_2 v rastlinnom a morskom type kerogénu podľa Hunta (1979).

POUŽITÁ LITERATÚRA

Coleman, D.D., Liu, C.L., Hackley, K.C., Benson, L.J., 1993: Identification of landfill methane using carbon and hydrogen isotope analysis. Proceedings of 16th International Madison Waste Conference, Municipal & Industrial Waste, Dept. of Engineering Professional Development, Univ. of Wisconsin Madison, 303-314.

Hunt, J.M., Huc, A.Y., Whehan, J.K., 1980: Generation of light hydrocarbons in sedimentary rocks. Nature, vol. 288, 688-690.

Ladwein, M.V., 1988: Organic geochemistry of the vienna Basin: Model for hydrocarbon generation in overthrust belts. AAPG bull, 72, 5, 586-599.

Milička, J., Massault, M., Franců, J., 1994: Carbon and hydrogen isotopes in foulr natural gases from the Slovak and Czech part of the Vienna basin. Geologica Carpathica, 45, 6, 379-382.

Franců, J., Müller, P., Šucha, V., Zatkalíková, V., 1990: Organic matter and clay minerals as indicators of thermal history in the Transcarpathian depression (East Slovakian Neogene basin) and the Vienna basin. Geol. zbor. - Geol. Carpathica, 41, 5, 535-546.

Picha, F.J., Stráník, Z., Krejčí, O., 2006: Geology and hydrocarbon resources of the Outer Western Carpathians and their foreland, Czech Republic. In: J. Golonka and F. J. Picha (eds.) The Carpathians and their foreland: Geology and hydrocarbon resources: AAPG Memoir 84, 49-175.

Seifert, P., 1992: Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft, 85, Band 1992

Šimánek, V., 1968: Geochemistry of source and reservoir rock in Czechoslovak part of the Carpathians. Technical report, 85 (in Czech)

Whiticar, M.J., Feber, E., Schoell, M., 1986: Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation – isotope evidence: Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 50, 693-709.

THE IMPACT OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS ON THE HEALTH STATUS OF RESIDENTS LIVING IN HISTORICAL MINING AREAS, SLOVAK REPUBLIC

Stanislav Rapant, Veronika Cvečková, Katarína Fajčíková

State Geological Institute of Dionyz Stur, Mlynská dolina 1, Bratislava, Slovak Republic, stanislav.rapant@geology.sk

Impact of potentially toxic elements (PTE) on the health status of population of the Slovak Republic has been studied in two historical mining areas with ore extraction from Middle Ages (the Middle Slovak Neovolcanics, the Slovak Ore Mts.) and one historical mining area with more than hundred years brown coal mining (Upper Nitra region). The contents of PTE were analysed in groundwater/drinking water and soils. The health status of resident population was evaluated based on 43 health indicators classified according to the international classification of diseases (ICD, 10th revision), including mainly those indicators characterizing mortality on cardiovascular and oncological diseases. In these areas the health status of population living in municipalities with increased PTE contents (As, Pb, Zn, Cu, Cd, Hg and Sb) was compared with that in adjacent municipalities showing low PTE contents. A total of 138 contaminated and 155 non-contaminated municipalities of similar socioeconomic, natural and geochemical-geological character were compared. PTE contents in soils of polluted municipalities reported considerably increased levels – between 2 to 10 times higher in contrast to non-contaminated municipalities. On the other hand, PTE contents in groundwater were almost identical in both contaminated as well as non-contaminated areas. Based on the assessment of the health status of population (using 43 health indicators), no significant difference in the health status of population in contaminated and non-contaminated municipalities has been reported. Based on the statistical analysis (Pearson, Spearman) and calculations of artificial neural networks no significant relationship between values of 43 health indicators and PTE contents was documented. We can conclude that if groundwater used for drinking purposes show no PTE contamination, the local population inhabiting these historical mining areas might be at much lower risk than has been, in general, reported so far.

Acknowledgments: *This research has been performed within the projects Geohealth (LIFE10 ENV/SK/000086) and Life for Krupina (LIFE12 ENV/SK/000094) which are financially supported by the EU's funding instrument for the environment: Life + programme and Ministry of the Environment of the Slovak Republic.*

EFFECT OF CALCIUM AND MAGNESIUM CONTENTS IN DRINKING WATER TO THE ARTERIAL STIFFNESS, KRUPINA DISTRICT

Stanislav Rapant, Veronika Cvečková, Katarína Fajčíková

State Geological Institute of Dionyz Stur, Mlynská dolina 1, Bratislava, Slovak Republic, stanislav.rapant@geology.sk

Mg contents in drinking water on the arterial stiffness of resident population living in the Krupina district, Slovak Republic. The Ca and Mg contents in groundwater/drinking water ("water hardness") used for public supply of residents vary significantly according to geological structure of the territory. The lower Ca and Mg contents are found in drinking water in the geological environment made of Neogene volcanites while increased Ca and Mg contents are typical for geological environment of sedimentary Neogene (aquifers located in greater depth).

The study was based on the two-phase measurement of the arterial stiffness in a sample of 144 randomly selected respondents, being divided into two groups according to Ca and Mg contents in the drinking water. One group of respondents was supplied by soft water (Ca < 25 $mg.l^{-1}$, Mg < 10 $mg.l^{-1}$) and the second group was supplied by harder water (Ca > 80 $mg.l^{-1}$, Mg > 20 $mg.l^{-1}$). Arterial stiffness was determined by measuring the aortic pulse wave velocity (PWVao). Based on the measured levels of PWVao the arterial age of respondents was calculated. Achieved results have documented higher arterial stiffness (i.e. lower elasticity of arteries) of the respondents drinking soft water deficient in Ca and Mg contents. This was reflected in higher PWVao levels, higher number of pathological cases (PWVao >10 $m.s^{-1}$) and in higher arterial age of respondents supplied by the soft drinking water in comparison with their real age. "The absolute difference" between the real and arterial age in the case of two evaluated groups of respondents (soft vs. harder water) was in average nearly 5 years (5.5 in the 1st phase and 4.3 year in 2nd phase of measurements).

Acknowledgments: *This research has been performed within the project Life for Krupina (LIFE12 ENV/SK/000094) which is financially supported by the EU's funding instrument for the environment: Life + programme and Ministry of the Environment of the Slovak Republic.*

BIOACCESSIBILITY OF As IN MINE WASTE IN THE HISTORICAL MINING VILLAGE OF KAŇK, CZECH REPUBLIC

Karel Raus[1], Petr Drahota[1], Jan Rohovec[2]

[1] Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University, Albertov 6, Prague 2, Czech Republic, karel.raus@natur.cuni.cz
[2] Institute of Geology, Academy of Science of the Czech Republic, v.v.i., Rozvojová 269, Prague 6-Lysolaje

INTRODUCTION

Medieval mining activities in the village of Kaňk (in the northern part of the Kutná Hora ore district, Czech Republic) produced large amounts of mine wastes which contain significant amounts of As. Centuries of exposure to, and weathering of, the abundant mine waste dumps has resulted in the mobilization and increased spatial distribution of metal(loid)-bearing mine wastes in this region; mobilized by erosion (rainwater runoff, streams, and eolian transport of windblown fine-grained mine waste particles), as well as by uncontrolled anthropogenic dispersion of the historical mine waste materials (Bílek et al., 1965; Horák and Hejcman, 2016). The proximity of residential communities to the wastes of this historical mining presents potential health risks for residents, especially via the incidental ingestion of contaminant-bearing particles. Once ingested, a portion of the metal(loid) contaminant may solubilize (i.e., become bioaccessible) in the gastrointestinal tract; and some of this may be absorbed (i.e., be bioavailable) in the systemic circulation (Basta and Juhasz, 2014). As relative bioavailibility may be influenced by a number of physiological parameters in addition to the physicochemical properties and effects of the mineralogical compositions of As-bearing soil/waste (Meunier et al., 2010). Estimating the bioaccessibility of As from site-specific samples provides a more accurate approximation of the relevant dose, and as such is an important component of the risk assessment.

We investigated samples of mine waste (n = 5), urban soil (n = 6), and road dust (n = 5) using a combination of methods (XRD, SEM/EDS, oxalate extractions), as well as on in vitro bioaccessibility in simulated gastric fluids to assess the potential exposure risks for humans.

METHODS

The samples were sieved to collect the <250 µm particle size fraction (which can adhere to fingers and thus is potentially available for incidental ingestion). The <250 µm fraction was used for pH determination, elemental and mineralogy analyses, as well as for bioaccessibility testing using an in vitro solubility bioaccessibility research consortium method (SBRC) (Kelley et al. 2002). The sample was added to the gastric phase of the SBRC (0.4 M glycine, pH 1.5) at a solid/solution ratio of 1:100. Suspensions were incubated at 37 °C, in a shaking incubator at 40 rpm for 1 h. The <250 µm fraction of six samples (two of each type) was prepared as polished sections and studied using SEM equipped with EDS. The concentration of As, Cu, Fe, Pb, S, and Zn in the leachate and the extracts from SBRC was determined by ICP OES.

Concentrations of As, Cu, Fe, Pb and Zn in the leachate and the extracts from SBRC gastric test were then compared to the local regulatory levels (Metodický pokyn MŽP, 1996).

RESULTS AND DISCUSSION

Chemistry and mineralogy of samples

The pH of the samples was generally moderately acidic to slightly alkaline (ranging from 5.4 to 7.7), with the exception of three extremely acidic mine waste samples (pH<3.5). The <250 µm particle size fraction of the mine wastes contains the highest concentration of Fe (6.4–9.2 wt%), S (0.9–4.0 wt%), and As (9250–15,500 mg/kg). Concentrations of As in the urban soils and road dusts were also high (urban soil: 154–10,350; road dust: 87–1402 mg/kg), but generally displayed values 1–2 orders lower than those in the mine wastes. The only contaminant-bearing phase identified using bulk XRD analysis includes the crystalline ferric arsenate, scorodite, which was detected at trace amounts in mine waste samples. Arsenic mineralogy in the mine waste samples was dominated by Fe arsenates and As-bearing Fe (hydr)oxides, with the latter phases dominating in the urban soil and the road dust samples. The Fe (hydr)oxides act as scavengers of As (up to 13.2 wt% As_2O_5).

In all of the samples, total As was substantially explained by Fe (R^2>0.95, p<0.001) and S (R^2=0.54, p<0.001), which reflects the

contamination of the urban soil and road dust by sulfide- and sulfoarsenide-bearing mine wastes (Kocourková-Víšková et al. 2015).

Bioaccessibility results

The lowest relative bioaccessibility (as shown in Tab. 1) was found in the mine waste samples (4–7%) that were rich in amorphous and reactive ferric arsenates (e.g. kaňkite) and (hydr)oxides, and which also containing poorly-soluble scorodite and rarely arsenopyrite. The higher relative bioaccessibilities in two mine waste samples can be attributed to the presence of Ca–Fe arsenates that replace the assemblage of ferric arsenates, unstable under the near-neutral conditions of the soil. This could mean that the higher pH in the mine waste samples coincides with a greater fraction of As being bound to Ca–Fe arsenates and other mineral phases easily soluble in the low pH of a gastric solution. This suggestion is supported by the positive correlation of the relative As bioaccessibilities and the pH of the mine waste samples (R^2 = 0.94, p<0.5). In the soil and road dust samples, with low amounts of arsenates and sulfides, chemical dissolution (bioaccessibility: 7–13%) is probably limited by the slow dissolution kinetics of As-bearing Fe (hydr)oxides.

Reg. level ($mg.kg^{-1}$)			Concentration ($mg.kg^{-1}$)				
			Spl. 1	Spl. 2	Spl. 3	Spl. 4	Spl. 5
As	70	total conc.	9250	15500	9700	11800	11025
		bioaccess.	556	552	399	520	795
Cu	600	total conc.	877	288	416	498	189
		bioaccess.	332	21	123	161	60
Pb	300	total conc.	104	204	219	81	131
		bioaccess.	6	<0,5	1	<0,5	5
Zn	2500	total conc.	7050	280	808	195	359
		bioaccess.	3260	6	337	23	136

Tab. 1 Comparison of total and bioaccessible concentrations of main contaminants in the samples from mine wastes with the regulation level stated in Metodický pokyn MŽP (1996).

Comparison with the local regulatory levels

The Czech guideline values for soil As, Cu, Pb, and Zn at urban sites correspond to 70, 600, 300 and 2500 mg/kg, respectively (Metodický pokyn MŽP 1996). In all of the samples collected from the historical mining village, arsenic exceeds the Czech guideline value by up to 2 orders of magnitude as shown at Tab. 1. The concentrations of Cu, Pb, and Zn do not exceed the local regulatory levels in most of the mine waste or soil samples, and in none of the road dust samples.

CONCLUSION

The findings of this study indicated that the historical mining village of Kaňk is highly contaminated by metal(loid)s (As, Cu, Pb, Zn), of which arsenic is the most significant contaminant. The observed differences in gastric bioaccessibility of As and other pollutants between different types of samples are related to the differences in their mineralogical compositions. The bioaccessible As concentrations were approx. one order lower than the total As concentrations, and exceeded the regulatory levels only in mine waste. These findings suggest that taking into account the bioaccessible data instead of bulk concentrations may prevent an overestimation of site risk assessment and contribute to more profound results.

Acknowledgements: *This work was funded by the Czech Science Foundation (GAČR) Grant 16-09352S.*

REFERENCES

Basta, N.T., Juhasz, A.L., 2014: Using In Vivo Bioavailability and/or In Vitro Gastrointestinal Bioaccessibility Testing to Adjust Human Exposure to Arsenic from Soil Ingestion. Mineralogy & Geochemistry, 79, 451-472.

Bílek, J., Hoffman, V., Trdlička, Z., 1965: Kutnohorské odvaly. Sborník Oblastního muzea v Kutné Hoře, řada geologicko-báňská, 7, 1-45.

Horák, J., Hejcman, M., 2016: 800 years of mining and smelting in Kutná Hora region (the Czech Republic)–spatial and multivariate meta-analysis of contamination studies. Journal of Soils and Sediments, 16(5), 1584-1598.

Kocourková-Víšková, E., Loun, J., Sracek, O., Houzar, S. Filip, J., 2015: Secondary arsenic minerals and arsenic mobility in a historical waste rock piles at Kaňk near Kutná Hora, Czech Republic. Mineralogy and Petrology, 109(1), 17-33.

Metodický pokyn MŽP, 1996: Kritéria pro znečištění zemin, podzemní vody a půdního vzduchu. Ministerstvo životního prostředí České republiky, Praha.

Meunier, L., Walker, S.R., Wragg, J., Parsons, M.B., Koch, I., Jamieson, H.E., Reimer, K.J., 2010: Effects of soil composition and mineralogy on the bioaccessibility of arsenic from tailings and soil in gold mine districts of Nova Scotia. Environmental Science & Technology, 44, 2267-2674.

PRVÉ VÝSLEDKY MOLEKULÁRNEJ STRATIGRAFIE Z PALEOGÉNNEHO VRTU RK-1

Jana Rigová[1], Rastislav Milovský[1], Ján Soták[1], Achim Bechtel[2], Júlia Kotulová[3]

[1]Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, Banská Bystrica
[2]Lehrstuhl für Erdölgeologie, Montanuniversität Leoben, Peter-Tunner-Straße 5, Leoben, Rakúsko
[3]Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava

ÚVOD

Pod pojmom molekulárna stratigafia sa rozumie distribúcia fosílnych biologických markerov pozdĺž vrtu smerom do hĺbky. Biologické markery alebo biomarkery (Eglinton et al., 1964; Eglinton a Calvin, 1967) sú molekulárne fosílie derivované z organizmov, zložené z atómov uhlíka, vodíka a iných prvkov. Jednotlivé študované biomarkery sú vhodným nástrojom pre výskum podmienok prostredia počas depozície a diagenézy, termálnej zrelosti a niektorých aspektoch veku a litológie (Peters et al., 2005). Využívajú sa najčastejšie pri explorácii uhľovodíkov, paleoklimatických a ekologických výskumoch.

Tento príspevok prezentuje prvé výsledky z vrtu RK-1, ktorý je lokalizovaný pri Ružomberku. Konečné výsledky spolu s inými kontrolnými parametrami (mikropaleontológia, izotopové zloženie, organická petrografia) budú súčasťou dizertačnej práce.

METODIKA

Skúmané vzorky boli odobraté z vrtu RK-1, v intervale 1 vzorka na 1 meter vrtného jadra od 14,3m do 31,8m. Po odobratí boli vzorky umyté, vysušené a po naprášková boli extrahované cca 12 hod. Soxhletovou extrakciou v zmesi dichlórmetánu s metanolom (9:1). Po získaní totálneho extraktu sa vzorky saponifikujú, pričom získame neutrálnu frakciu a frakciu mastných kyselín. Nakoniec využívame separačnú metódu stĺpcovej chromatografie na oddelenie 4 frakcií z neutrálnej zložky – alifatickej, ketónovej, alkoholovej a sterolovej a frakcie s GDGT. Do alkoholovej frakcie a frakcie s mastnými kyselinami bolo pridané derivatizačné činidlo a do každej sa pridal interný štandard deuterovaný tetrakozán. Počas laboratórnych úkonov je veľmi dôležité dbať na čistotu použitých chemikálií, laboratórneho skla a pomôcok, a predchádzať tak kontaminácii.

Následne boli frakcie analyzované pomocou GC-MS na nepolárnej kapilárnej kolóne s nosným plynom He. Výsledkom analýzy boli chromatogramy, v ktorých boli identifikované a kvantifikované molekulárne zložky jednotlivých frakcií. Ich integráciou sme získali číselné hodnoty, ktoré boli použité na výpočet bezrozmerných proxy indexov alebo prepočítané na hmotnosť frakcie. Najpoužívanejším proxy indexom je pomer pristánu a fytánu (Pr/Ph), ktorý odráža redoxné podmienky podmienky počas depozície (Didyk et al., 1978). Pomer Pr/Ph je bezrozmerné číslo, ktoré je citlivé na druh primárnej produktivity a závisí aj od stupni zrelosti. Preto sa využíva spolu s inými proxy alebo biomarkermi. Pr/Ph bol využitý spolu s pomerom MTTC (metyltrimetyltridecyl-chrómany) ako grafický záznam paleosalinity (Sinninghe Damsté et al., 1993) MTTC pochádza z morského fytoplanktónu, ktorý žil vo fotickej zóne. Iným základným indexom je TAR_{HC} – terrigenous to aquatic ratio, čiže pomer morskej a terigénnej primárnej produktivity (Bourbonniere & Meyers, 1996). Dominujúca prítomnosť n-alkánov C_{27}, C_{29} a C_{31} indikuje hlavný zdroj geolipidov, akým sú epikutikulárne vosky vyšších suchozemských rastlín (Rieley et al., 1991). n-Alkány s kratším reťazcom (C_{15}, C_{17}, C_{19}) reprezentujú primárnu riasovú produkciu. Z toho vyplýva, že hodnoty $TAR_{HC} > 1$ pripadajú terigénnej rastlinej produkcii a $TAR_{HC} < 1$ morskej riasovej produkcii.

Ostatné biomarkery použité v tomto príspevku: HBI C_{25} (vysokorozvetvený izoprenoid) – ukazovateľ prítomnosti rozsievok; perylén – indikátor prítomnosti terigénnej organickej hmoty, požiarov a húb (Aizenshtat, 1973; Chunqing Jiang et al., 2000; Wakeham et al., 1979). Suma diterpenoidov a suma triterpenoidov indikuje typ terigénnej organickej hmoty. Diterpenoidy sú typické pre nahosemenné rastliny a triterpenoidy pre krytosemenné (Wahlberg and Eklund, 1992). Pozorovali sme aj tzv. homohopánovú izomerizáciu C_{31} – 22S(22S+22R), čo je tvorba hopánových homológov, ktorá je typická pre nezrelé sedimenty (Schoell et al., 1983).

GEOLÓGIA A POPIS VRTU

Študovanou oblasťou je centrálnokarpatská paleogénna panva (podtatranská skupina). Je situovaná v horskom pásme Západných Karpát a

vyplnená sedimentmi flyšovej povahy. Vznikla eocénnou transgresiou do subsidenčných oblastí Centrálnych Západných Karpát. Podtatranská skupina je tvorená štyrmi súvrstviami (Gross et al., 1984) – borovským, hutianskym, zubereckým a bielopotockým súvrstvým s lokálnými pucovskými zlepencami. Sedimentárna výplň je datovaná od bartónu po spodný miocén (Soták et al., 2001).

Profil vrtu RK-1 je strigraficky datovaný na vrchný priabon, rupel až vrchný rupel. V profile sa mení primárna produktivita. Vo vrchnej časti litologicky prevládajú bridličnaté vápnité ílovce, s pieskovcovými polohami. Smerom do hlbších častí vrtu – od cca 30 m, sa začínajú objavovať tenko laminované slabo vápnité až nevápnité menilitové vrstvy, ktoré vykazujú znaky anoxie ako pyritizované schránky foraminifer a framboidálny pyrit (J. Soták, osobné zdelenie).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Spracovaných bolo 19 vzoriek z vrtu RK-1. Po laboratórnych úkonoch a analýze na GC-MS boli chromatogramy kvantifikované v software Xcalibur. Vypočítané indexy a prepočítané hmotnosti jednotlivých zložiek vo frakciách na základe známeho množstva TOC a interného štandardu, boli následne vynesené do grafu spolu s hĺbkou odberu vzoriek.

TOC všetkých vzoriek sa pohybuje nad úrovňou 0,5 hm.%, maximálne TOC je 2,02 hm.% pre vzorku 30,8m, kde by mala začínať menilitová sekvencia, ktorá je bohatá na obsah organického uhlíka. Hodnoty pomeru HBI C_{25}/n-C_{21} vykazujú zvýšené hodnoty v najhlbších skúmaných súvrstviach – menilitoch, čo je v súlade s ich kremitým charakterom. Pomer Pr/Ph vo vrchnej časti vrtu nepresiahne hodnotu 1, najvyššie hodnoty sa nachádzajú v strede vrtu a hodnoty okolo 1 v spodnej časti vrtu. MTTC pomer spolu s Pr/Ph, ako záznam paleosalinity, sa nachádzajú v úrovni, ktorá je typická pre normálny al. štandardný morský environment. Nízke hodnoty hopánovej izomerizácie C_{31} hopánu- ~0,4 pre väčšinu vzoriek dokazujú, že vzorky sú nezrelé, iba vzorka 31,3m vykazuje dosiahnutie ropného okna. Podľa TAR_{HC} dominuje terigénny prísun organickej hmoty.

PAH (polyaromatický uhľovodík) perylén vystupuje ako biomarker pre terigénny prínos, huby a veľké požiare, taktiež fluktuuje, ale v dvoch prípadoch vykazuje extrémny nárast, ktoré môžu indikovať mohutné lesné požiare. Pomer diterpenoidov a triterpenoidov nie je markantný. Podľa týchto biomarkerov by sme mohli usudzovať, že v rastlinnom zložení bol približne rovnaký podiel krytosemenných a nahosemenných rastlín.

ZÁVER

Z doterajších výsledkov vrtu RK-1 možno konštatovať, na základe sledovaných indexov a biomarkerov, že sedimenty RK-1 pochádzajú z morského prostredia a neboli tepelne postihnuté. Smerom do hĺbky pribúda hmnožstvo pochovanej organickej hmoty a na základe pomeru HBI C_{25}/n-C_{21} aj množstvo rozsievok. Tieto informácie korelujú s faktom, že v spodnej časti vrtu sa nachádzajú kremité menilitové vrstvy. Čo sa týka primárnej porduktivity, vo vrte prevláda najmä terigénna organická hmota, ktorá do sedimentačného priestoru mohla byť donesená. Z terigénnej organickej hmoty sú to nahosemenné a krytosemenné rastliny, ktorých podiel v zastúpení je takmer rovnaké. Prítomnosť terigénnej organickej hmoty potvrzduje aj biomarker perylén, kde extrémne výkyvy perylénu môžu indikovať mohutné požiare.

Poďakovanie: *Výskum je podporený projektmi APVV-14- 0118 Oblastné stratotypy pre genetické, vekové a paleoenvironmentálne charakteristiky sedimentárnych paniev Západných Karpát a VEGA 2/0034/16 Korelačné eventy globálnej stratigrafie a paleoprostredia v kriedových a paleogénnych súvrstviach Západných Karpát: biotické, sedimentárne a geochemické indikátory.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Aizenshtat, Z., 1973: Perylene and its geochemical significance. Geochimica et Cosmochimica Acta, 37, 559-567.

Bourbonniere, R. A., Meyers, P. A., 1996: Sedimentary geolipids of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. Limnology and Oceanography, 41(2), 352-359.

Didyk. B.M., SImoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978: Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. Nature, 272, 216-222.

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.

Gross, P., Köhler, E., Samuel, O., 1984: A new lithostratigraphical division of the Inner-Carpathian Paleogene. Geologické Práce, Správa, 81:103-117.

Goad, L.J., Withers, N., 1982: Identification of 27-nor-(24R)24-methylcholesta-5,22-dien-3B-ol and brassicasterol as the major sterols of the marine dinoflagellate Gymnodinium simplex. Lipids, 17, 853-8.

Chunqing, J., Alexander, R., Kagi, R.I., Murray, A.P., 2000: Origin of perylene in ancient sediments and its

geological significance. Organic geochemistry, 31, 1545-1559.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005: The biomarker guide. Volume I, Cambridge University, 1-471.

Rieley, G., Collier, R. J., Jones, D. M., Eglinton, G., 1991: The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-1: Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid recors. Organic geochemistry, 17, 901-912.

Schoell, M., Teschner, M., Wehner, H., Durand, B., Oudin, J.L., 1983: Maturity related biomarker and stable isotope variations and their application to oil/source rock correlation in the Mahakam Delta, Kalimantan. In: Advances in Organic geochemistry 1981 (M. Bjoroy, C: Albrecht, C. Cornfold, et al., eds.) John Wiley & Sons, New York, 156-63.

Sinninghe Damsté, J.S., Keely, B.J., Betts, S.E. 1993: Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse Basin: a molecular sedimentary record of paleosalinity. Organic geochemistry, 20, 1201-15.

Soták, J., Pereszlényi, M., Marschalko, R., Milička, 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.

Wahlberg, I., Eklund, A.M., 1992: Cembranoids, pseudopteranoids, and cubitanoids of natural occurrence. In: Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, 59 (W. Hertz, G.W. Kirby, R. E. Moore, W. Steglich and C. Tamm, eds.), Springer-Verlag, New York, 142-294.

Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., Boon, J.J., de Leeuw, J.W., 1979: Perylene in sediments from the Namibian Shelf. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 1141-4.

GEOCHEMICKÉ A MINERALOGICKÉ ZLOŽENIE PRODUKTOV ÚPRAVY BANSKÝCH VÔD NA LOKALITE POPROČ

Peter Sekula[1], Peter Šottník[1], Ľubomír Jurkovič[2], Bronislava Lalinská-Voleková[3], Katarína Schwarzkopfová[2], Zuzana Májeková[2]

[1,2]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, Bratislava
[1]Katedra ložiskovej geológie, sekulapeter@gmail.com, [2]Katedra geochémie
[3]Slovenské Národné Múzeum, Prírodovedné Múzeum, Vajanského nábrežie 2, 81006 Bratislava

ÚVOD

Lokalita Poproč je značne kontaminovaná antimónom a arzénom po bývalej banskej činnosti. Hlavným zdrojom znečistenia je banská voda vytekajúca zo štôlne Agnes, v ktorej hodnoty týchto potenciálne toxických prvkov mnohonásobne prekračujú limity pre povrchovú vodu (Jurkovič et al., 2015). Na lokalite sme zostrojili polopriepustnú geochemickú bariéru, ktorá je tvorená nulavalentným železom vo forme odpadových železných špôn a sedimentačnú nádrž. Reaktívne materiály v rámci bariér sú vyberané tak, aby podporovali geochemické reakcie, ktoré vedú k deštrukcii alebo stabilizácii kontaminantov podzemných vôd (Hashim et al., 2011). Príspevok sa venuje chemickému zloženiu oxidačných produktov použitých železných špôn na základe mikrosondovej analýzy.

METODIKA

Pasívny systém na čistene banskej vody bol realizovaný priamo vo výtoku zo štôlne Agnes, pričom predstavuje systém dvoch na seba nadväzujúcich nádrží – sedimentačnej nádrže a nádrže s reakčnou bariérou. Ako náplň reakčnej bariéry (1m^3) bolo použité nulavalentné železo vo forme železných špôn (odpad pri spracovávaní železa a ocele, cca 150 kg) a bol umiestnený do portálu štôlne Agnes. Banská voda zo štôlne (cca 5 l/min) je cez PVC rúru s priemerom 5 cm privádzaná do sedimentačnej nádrže, kde dochádza k precipitácií Fe okrov z banskej vody, ktoré na seba viažu Sb a As. Odtiaľ banská voda priamo tečie do nádrže s Fe0. Výtok z nádrže je nastavený na 5 l/min a retenčný čas v geochemickej bariére je okolo 50 minút. Chemické zloženie kôr zvetrávania vznikajúcich v dôsledku oxidácie železného šrotu v prostredí remediačnej bariéry bolo stanovené prostredníctvom elektrónovej mikroanalýzy. Vzorky boli analyzované na prístroji CAMECA SX 100 (ŠGÚDŠ Bratislava) pri nasledujúcich podmienkach: lúč 20 nA; akceleračné napätie 20 kV, hrúbka lúča 1-5 µm. Použité štandardy: Mg (Kα, forsterite, TAP); Al (Kα, Al_2O_3, TAP); Si (Kα, SiO_2, TAP); S, Fe, Cu (Kα, $CuFeS_2$, PET); P (Kα, GaP, PET); Ca (K, wollastonite, PET); Mn (Kα, metallic Mn, LIF); Co (Kα, metallic Co, LIF); Ni (Kα, metallic Ni, LIF); Zn (Kα, ZnS, LIF), Pb (Mα, PbS, PET); Sb (Lβ, Sb_2S_3, PET), As (Lβ, FeAsS, TAP), Gr (Kα, metallic Cr, LIF).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

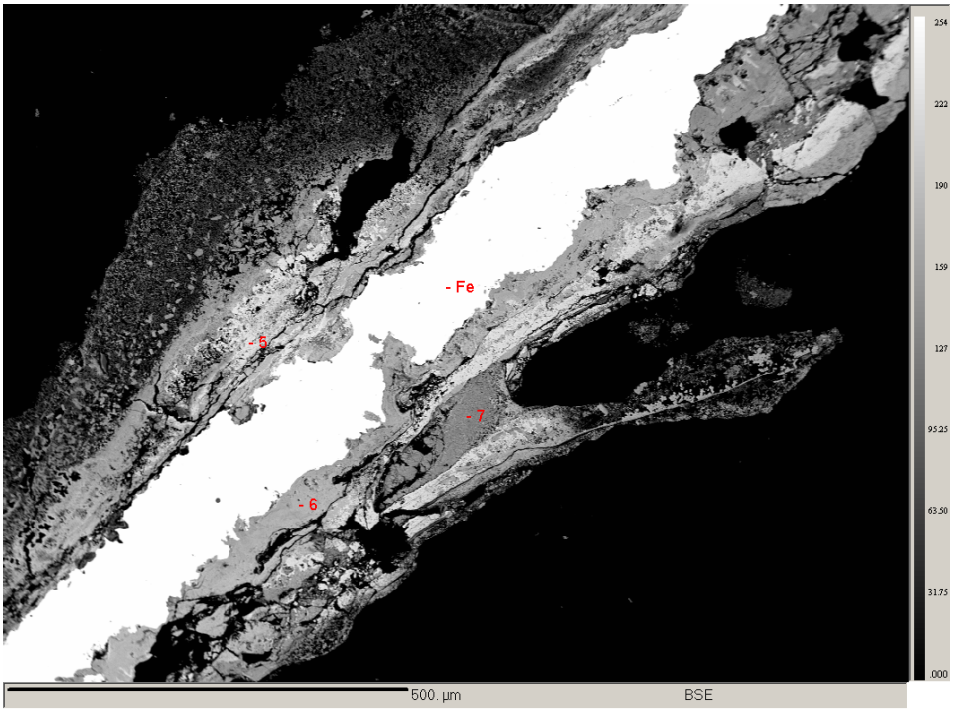
Náplň prietokovej permeabilnej remediačnej bariéry na ložisku Poproč je tvorená železným šrotom rôzneho pôvodu. Jednotlivé Fe špony sa líšia veľkosťou, hrúbkou, kompaktnosťou a charakterom oxidačných produktov (obsah sledovaných prvkov), ktoré sa tvoria na ich povrchu. V dôsledku oxidácie Fe šrotu v prostredí permeabilnej bariéry vznikajú na jeho povrchu oxidačné produkty rôzneho chemického zloženia (tab. 1). Z morfologického hľadiska sa jedná o povlaky, lemy a kôry zvetrávania (oxidácie) dosahujúce hrúbku od 10 do 1000 µm (obr. 1). V procese tvorby oxidačných lemov dochádza k adsorpcií niektorých prvkov na ich povrch a v niektorých prípadoch aj do vnútorných priestorov ich kryštálových štruktúr.

Vzorka	As	Sb	Zn	O	Fe	Total
SPN-1	0,024	0,0718	0,064	20,038	68,273	88,962
SPN-2	2,138	0,6346	0,766	18,957	58,16	82,481
SPN-3	0,089	0,0514	0,129	16,875	53,38	72,156
SPN-4	0,259	0,2975	0,648	18,057	58,87	79,341
SPN-5	0,433	0,051	0,011	17,309	56,508	76,335
SPN-6	0,627	0,093	0,311	17,684	56,867	76,996
SPN-7	1,964	0,441	0,030	19,688	57,794	82,630
SPN-8	0,266	0,078	0,082	16,854	56,686	74,555
SPN-9	2,006	0,421	0,028	19,855	58,658	83,434
SPN-10	1,492	0,282	0,009	19,879	57,643	82,211
priemerr	0,929	0,242	0,207	18,519	58,285	79,910

Tab. 1 Chemické zloženie (vybrané prvky) oxidačných produktov Fe špôn na základe mikrosondovej analýzy.

Daný predpoklad potvrdzujú zvýšené koncentrácie Sb (až do 0,636 wt.%), As (až do 2,138 wt.%), Zn (až do 0,766 wt.%) a Si (až do

2,02 wt.%) v oxidačných lemoch (tab. 1). Zdrojom daných prvkov je banská voda pretekajúca Fe bariérou, pretože ich obsah v primárnom Fe šrote je minimálny. Oxidačné produkty majú často zonálny charakter (obr. 1) a jednotlivé zóny sa vyznačujú rozdielnymi koncentráciami sledovaných prvkov (Fe, Sb a As). Z minerologického hľadiska predstavujú oxidačné lemy a kôry pravdepodobne zmes amorfných a kryštalických fáz s dominantným zastúpením Fe a O. Na základe chemického zloženia (tab. 1) je ich možné identifikovať ako minerály goethite (α-FeOOH) prípadne ferrihydrite ($Fe_2O_3.0,5H_2O$). Zvýšené koncentrácie As, Ni, Sb, Cr a Si v oxidačných produktoch sú v súlade s adsorpčnou schopnosťou týchto minerálov. Viacero autorov popisuje vysokú schopnosť adsorpcie niektorých prvkov z banských roztokov na goethite a ferrihydrite (Schwertmann a Cornell, 1991, Seehra et al., 2004; Kersten a Vlasová, 2009).



Obr. 1 Mikrosondová analýza Fe špôn (biela farba reprezentuje Fe šponu, sivá farba jej oxidačné lémy).

ZÁVER

Elektrónová mikroanalýza potvrdila vysokú mieru viazania potenciálne toxických prvkov As a Sb na oxidačné lémy Fe špôn. Po roku prevádzky geochemickej bariéry sa museli železné špony vymeniť, kvôli značnému rozpadu materiálu a korózii. Použité železo musí byť z dôvodu akumulácie potenciálne toxických prvkov uložené na skládke nebezpečných odpadov.

Poďakovanie: *Práca bola podporená grantovými úlohami APVV-0344-11, VEGA 1/0597/17 a GUK UK/149/2017.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Hashim, M.A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J.N., Sengupta, B., 2011: Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. Journal of Environmental Management, 92, 2355-2388.

Kersten, M., Vlasova, N., 2009: Arsenite adsorption on goethite at elevated temperature. Applied Geochemistry, 24, 32–43.

Seehra, M.S., Roy, P., Raman, A., Manivannan, A., 2004: Structural investigations of synthetic ferrihydrite nanoparticles doped with Si. Solid State Communications, 130, 597-601.

Schwertmann, U., Cornell, R.M., 1991: Iron Oxides in the Laboratory. VCH Verlagsgesellschaft, 1-137.

Jurkovič, Ľ., Šottník, P., Sekula, P. ml., Peťková, K., Bačík, M., Sekula, P. st., Auxt, A., 2015: Prieskum environmentálnej záťaže Poproč – Petrová dolina a pasívne sanačné opatrenia pre banské vody. Podzemná voda, Roč. 21, 47-57.

RETENCIA NANOČASTÍC ZnO A ROZPUSTENÉHO DUSIČNANU ZINOČNATÉHO V PÔDE

Martin Šebesta, Martin Urík, Marek Bujdoš, Peter Matúš

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, Bratislava
Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, sebesta9@uniba.sk

ÚVOD

Používanie nanočastíc sa zvyšuje v mnohých odvetviach priemyslu, ale aj v rôznych komerčných aplikáciách. Nanočastice oxidu zinočnatého (ZnO-NP) sú často používanými v aplikáciách ako vulkanizácia gúm, v náteroch, farbách a papieroch, v kozmetike, solárnych článkoch, ako účinné katalyzátory a iné (Moezzi et al., 2012). ZnO-NP sa môžu uvoľniť z týchto produktov a môžu sa dostať do čistiarenského kalu. Aplikáciou čistiarenského kalu na pôdu alebo aplikáciou ZnO-NP ako potenciálne lepšieho hnojiva ako jeho ekvivalenty (napr. $ZnSO_4$) sa môžu ZnO-NP dostávať do pôd (García-Gómez et al., 2017). Je preto dôležité vedieť ako vplýva povaha týchto foriem na distribúciu ZnO-NP v pôde. V pôdach s neutrálnou až mierne zásaditou pôdnou reakciou sa ZnO-NP nebudú rýchlo rozpúšťať a preto je možné predpokladať, že sa budú správať ako malé koloidné nanočastice, vďaka čomu môže mať Zn v pôde potenciálne inú distribúciu ako pri rozpustenom $ZnSO_4$.

Cieľom tejto práce bolo zistiť, či sa v pôde, ktorá má mierne zásaditú pôdnu reakciu, distribúcia Zn medzi kvapalnou fázou a tuhou frakciou pôdy vo forme ZnO-NP líši od distribúcie Zn v rozpustenej forme.

METODIKA

Na porovnanie retencie nanočastíc v pôde a rozpustnej formy zinku sa použili ZnO-NP s priemerom primárnych častíc 40 nm (20 hmot.% suspenzia ZnO-NP v H_2O, Sigma Aldrich, 721077), a rozpustené $ZnSO_4$ (CentralChem). Ako pôda sa použila černozem kultizemná, karbonátová, ktorá bola odobratá v rámci katastra obce Senec (tab.1). Bola použitá pre jej mierne zásaditú pôdnu reakciu, pri ktorej by sa mala zachovať väčšina ZnO ako nerozpustená. Pôda bola presitovaná na frakciu pod 2 mm.

Bol pripravený 1000 násobne koncentrovaný roztok umelej dažďovej vody so zložením podobným zloženiu dažďovej vody, ktorá dopadá nad územím Slovenska. Hodnota koncentrácií sa vypočítala spriemerovaním vážených priemerov koncentrácii z piatich rokov (2011-2015) z piatich staníc, ktoré monitorujú koncentrácie znečisťujúcich látok v atmosférických zrážkach. Následne sa vytvoril tisícnásobný koncentrát s týmto zložením: 0,2705 g/l NaCl, 1,2397 g/l $(NH_4)_2SO_4$, 0,3044 g/l $NaNO_3$ a 2,1726 g/l $Ca(NO_3)_2{\cdot}4(H_2O)$.

Roztok $ZnSO_4$ a suspenzia ZnO-NP sa pripravili pomocou pridania 0,1 ml tisícnásobného koncentrátu umelej dažďovej vody, vhodnej koncentrácie buď 1 mol/l $ZnSO_4$ alebo 20 hmot.% suspenzie ZnO-NP a destilovanej vody do 100 ml odmernej banky, tak aby sa vytvorili roztoky/suspenzie o koncentráciách 0, 1, 3, 5, 8 a 10 mmol/l Zn. V prípade ZnO-NP boli suspenzie pred aplikáciou do nádobkového experimentu sonikované v ultrazvukovom kúpeli po dobu 15 min.

Názov vzorky pôdy	Senec Čma-c 0-15
Miesto odobratia	Severovýchod Senca, 48°13'23"S, 17°23'28"V
Podtyp, varieta	Černozem kultizemná karbonátová
Hĺbka odobratej pôdy (cm)	0-15
Pôda, druh	Hlinitá
Piesok (%)	34,3
Prach (%)	45,8
Íl (%)	19,9
TOC (%)	2,8
pH H_2O	7,98
pH KCl	7,45
$CaCO_3$ (%)	3,3
Amorfné Fe (%)	4,9
Amorfné Al (%)	1,8

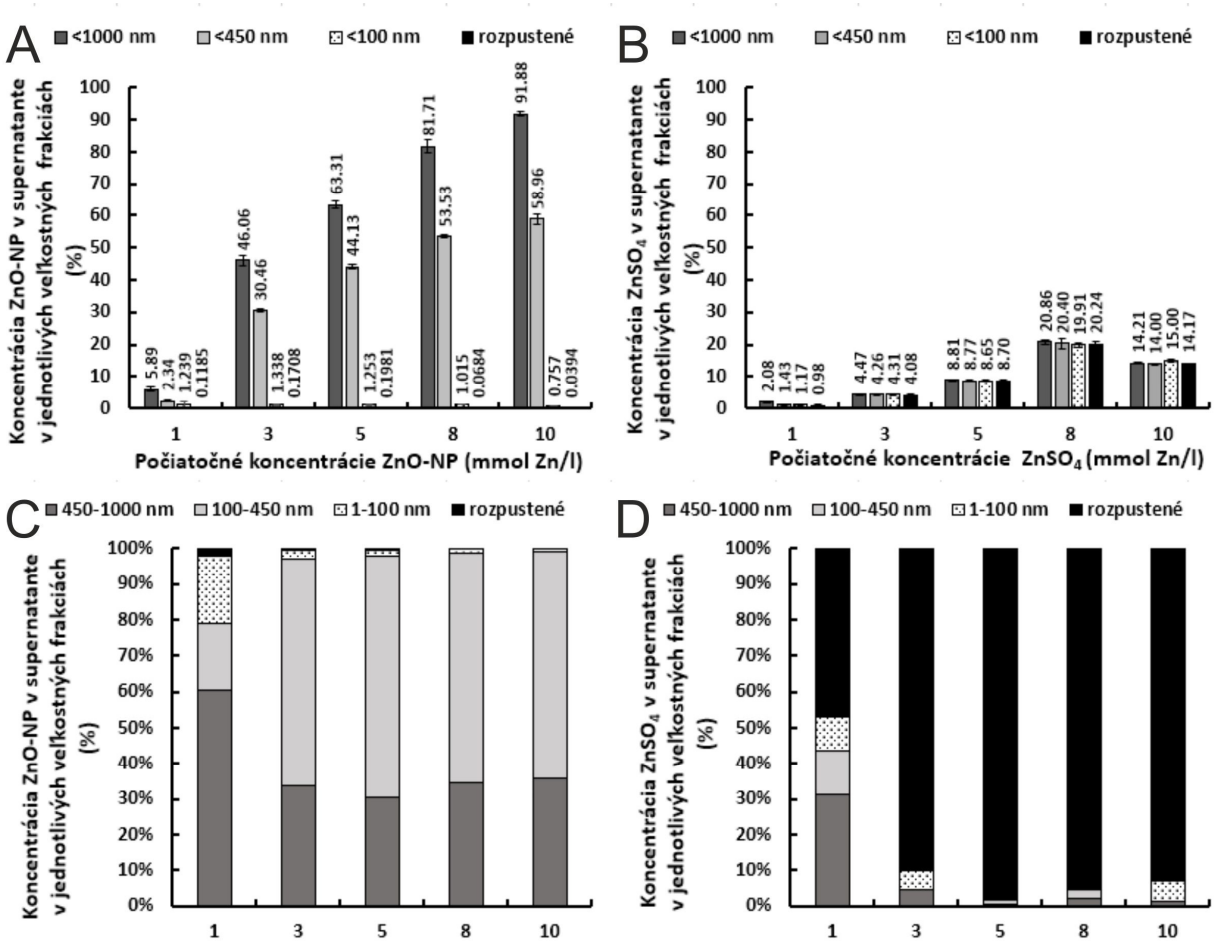
Tab. 1 Vybrané vlastnosti použitej pôdy

Nádobkové experimenty pre zistenie distribúcie medzi tuhou fázou pôdy a vody boli uskutočnené pomocou pridania 0,790 mg pôdy do 15 ml centrifugačných skúmaviek (Centrifuge tubes, metal-free, with screw cap, VWR). Potom sa do skúmaviek pridal ekvivalent 0, 1, 3, 5, 8

a 10 mmol/l Zn buď vo forme roztoku $ZnSO_4$, suspenzie ZnO-NP, tak aby sa vytvoril pomer voda:pôda 20:1. Každá koncentrácia bola v dvoch opakovaniach. Skúmavky boli naplnené tak, aby bol vzduch zastúpený v čo najmenšej miere. Skúmavky boli miešané na rotátore pri 5 otáčkach/min po dobu 24 hod. Malé zastúpenie vzduchu v skúmavke a pomalé otáčky majú zabezpečiť lepšie priblíženie k stavu, ktorý panuje pri prichytávaní nanočastíc na častice pôdy v reálnych podmienkach (Treumann et al., 2014, Cornelis, 2015). Po 24 hod boli skúmavky odobraté, a zo skúmavky sa odobralo 4 ml supernatantu do centrifugačných ultrafiltračných jednotiek (Sartorius Vivaspin® 6 ml, 3 kDA, Sigma-Aldrich). Tie boli centrifugované 20 min pri 3500 *g*. Z centrifugačných ultrafiltračných jednotiek bol odobratý 1 ml filtrátu na analýzu obsahu Zn. Skúmavky, kde prebiehal nádobkový experiment boli postupne centrifugované pri 700 *g* po dobu 1 min, 3500 *g* po dobu 1 min, a 3500 *g* po dobu 20 min. Po každej centrifugácii sa odobral 1 ml supernatantu, ktorý reprezentuje veľkostnú frakciu nanočastíc ZnO-NP pod 1000 nm (700 *g*, 1 min), 450 nm (3500 *g*, 1 min) a 100 nm (3500 *g*, 20 min) a ten bol analyzovaný na obsah Zn (plameňová atómová absorpčná spektrometria). Zo získaných hodnôt koncentrácii boli vypočítané tieto veľkostné frakcie: 450-1000 nm, 100-450 nm, 1-100 nm a frakcia rozpusteného Zn.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hodnoty koncentrácií zistených pre jednotlivé supernatanty a filtráty z ultrafiltrácie a z nich vypočítané veľkostné frakcie možno vidieť na obr. 1.



Obr. 1 Porovnanie koncentrácii Zn v jednotlivých veľkostných frakciách, ktoré sa získali po centrifugácii pri rôznych g a časoch centrifugácie zo supernatantov.

Zinok v iónovej forme Zn^{2+} (ako pridané rozpustené $ZnSO_4$) sa pri aplikovaných koncentráciách viazal na pôdu silnejšie ako ZnO-NP. Taktiež bola veľká väčšina Zn^{2+} viazaná na frakcie pôdy, ktoré boli už v prvej fáze sedimentácie pomocou centrifugácie odstránené zo

supernatantu. Ostatok Zn z rozpusteného $ZnSO_4$ bol v supernatante ako rozpustené voľné ióny alebo naviazaný na malé molekuly, ktoré vedia prejsť cez ultrafiltračnú membránu. Len pri najnižšej koncentrácii, 1 mmol/kg, sa významná časť Zn viazala vo frakcii 450-1000 nm (obr.1 A,C).

ZnO-NP sa pri všetkých koncentráciách viazali na pôdu menej (pri počiatočnej koncentrácii 8 a 10 mmol/l sa pri oddelení častíc väčších ako 450 nm viazala na pôdu len polovičná koncentrácia Zn oproti rozpustenej forme $ZnSO_4$). Rozpustená frakcia Zn tvorila len nepatrnú časť z koncentrácie veľkostných frakcií, ktoré ostávajú v supernatante. Pri najnižšej aplikovanej koncentrácii 1 mmol Zn/l prevažovala veľkostná frakcia 450-1000 nm. Pri vyšších aplikovaných koncentráciách to bola frakcia menších agregátov nanočastíc o veľkosti 100-450 nm, ktorá tvorila okolo 60 hmot.% častíc v supernatante. Druhú najväčšiu veľkostnú frakciu tvorili častice o veľkosti 450-1000 nm (cca do 35 hmot.%) (obr.1 B,D).

Pri rozpustených iónoch sa pri nádobkových experimentoch bežne používa filtrácia cez 0,45 μm membránový filter ako dostačujúca metóda pre oddelenie rozpustných foriem prvkov od prvkov naviazaných na pôdu, čo sa potvrdilo aj pri tomto experimente s rozpusteným Zn. Tu sa kvôli špecifikám nanočastíc zvolila ekvivalentná metóda sedimentácie častíc ZnO väčších ako 450 nm pomocou centrifugácie, ktorá do menšej miery skresľuje výsledky. Pri filtrácii cez membránové filtre sa na filtroch v nezanedbateľnom množstve zachytávajú aj častice oveľa menšie ako je uvádzaný rozmer pórov na membránových filtroch (Schwertfeger et al., 2017). V prípade ZnO-NP by sa mohla pri takýchto experimentoch podceniť schopnosť mobility agregátov nanočastíc ZnO-NP o veľkosti väčšej ako 450 nm. Tieto agregáty sa môžu v pôde vyskytovať ako homoagregáty ZnO-NP no taktiež aj ako heteroagregáty ZnO-NP s početnou skupinou organických a anorganických koloidov, ktoré sa v pôdach vyskytujú.

ZÁVER

Retencia dvoch rozdielnych fyzikálno-chemických špécii Zn (ZnO-NP a Zn^{2+} ako $ZnSO_4$) v mierne alkalickej pôde mala odlišný charakter. Iónové špécie Zn^{2+} boli viazané na pôdu silnejšie ako ZnO-NP. Na pôdu nenaviazané ZnO-NP sa najčastejšie vyskytovali ako frakcia agregátov o veľkosti 100-450 nm. Aplikácia ZnO-NP na mierne alkalické pôdy by mohla oproti aplikácii rozpustených Zn^{2+} zvýšiť mobilitu Zn v pôde, čo by mohlo pozitívne vplývať na rast rastlín v tých mierne alkalických pôdach, kde je jeho prirodzená bioprístupná frakcia príliš nízka.

Poďakovanie: *Práca bola podporená projektami VEGA 1/0203/14, VEGA 1/0836/15 a grantom Univerzity Komenského UK/84/2017.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Cornelis, G., 2015: Fate descriptors for engineered nanoparticles: the good, the bad, and the ugly. Environmental Science Nano, 2, 19-26.

García-Gómez, C., Obrador, A., González, D., Babín, M., Fernandes M.D., 2017: Comparative effect of ZnO NPs, ZnO bulk and $ZnSO_4$ in the antioxidant defences of two plant species growing in two agricultural soils under greenhouse conditions. Science of the Total Environment, 589, 11-24.

Moezzi, A., McDonagh, A.M., Cortie, M.B., 2012: Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. Chemical Engineering Journal, 185-186, 1-22.

Schwertfeger, D.M., Velicogna, J.R., Jesmer, A.H., Saatcioglu, S., McShane, H., Scroggins, R.P., Princz, J.I., 2017: Extracting metallic nanoparticles from soils for quantitative analysis: method development using engineered silver nanoparticles and SP-ICP-MS. Analytical chemistry, 89, 2505-2513.

Treumann, S., Torkzaban S., Bradford, S.A., Visalakshan, R.M., Declan, P., 2014: An explanation for differences in the process of colloid adsorption in batch and column studies. Journal of Contaminant Hydrology, 164, 219-229.

INTENZIFIKÁCIA MOBILIZÁCIE ARZÉNU A ZINKU KOMBINÁCIOU BIOCHEMICKÉHO LÚHOVANIA S EDTA V PÔDNEJ A SEDIMENTÁRNEJ BIOREMEDIÁCII

Iveta Štyriaková[1], Darina Štyriaková[2], Jaroslav Šuba[3], Alexandra Bekényiová[3]

[1]Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, regionálne centrum Košice, Jesenského 8, Košice, iveta.styriakova@geology.sk
[2]Ústav geovied, fakulta BERG,Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 15, Košice, Darina.Styriakova@tuke.sk
[3]Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, Košice, jsuba@saske.sk

ÚVOD

Znečistené životné prostredie je jedným z najzávažnejších problémov súčasnej doby. Kontaminanty, či už organické alebo anorganické ohrozujú naše zdravie vo všetkých zložkách životného prostredia. Zvlášť vážny problém predstavuje znečistenie prostredia ťažkými kovmi a polokovmi, čiže toxickými prvkami, ktoré migrujú do povrchových a podzemných vôd z pôd a sedimentov cez geologické činitele. Ílové minerály patria medzi hlavné minerály, ktoré interagujú s takmer všetkými kontaminantmi pôd a sedimentov a kvôli ich adsorpčným vlastnostiam predstavujú krátkodobý sorbent týchto znečisťujúcich látok. Ílové minerály často predstavujú veľký podiel v pôdach a sedimentoch a podľa autora Donga (2012) často obsahujú až polovicu železa v pôdach a sedimentoch, ktoré môže byť redukované chemicky alebo biologicky počas zvetrávania. Železo (Fe^{3+}) viazané v ílových mineráloch môže byť považované za dôležitý elektrónový akceptor podporujúci rast baktérií v pôdnom alebo sedimentárnom ekosystéme (Kostka et al., 2002) a tak môže byť dôležitou zložkou, ktorá ovplyvňuje migráciu toxických prvkov.

Heterotrofné baktérie sa zúčastňujú množstva ekologicky dôležitých procesov, medzi ktoré patrí aj kolobeh kovov a polokovov za konzumácie organických živín. Tieto aktivity heterotrofných baktérií sa prirodzene nachádzajú v prostredí s vysokým obsahom železa a sú ovplyvňované podmienkami okolitého prostredia. Transportný biochemický mechanizmus toxických prvkov v pôdach a sedimentoch zaujal množstvo vedcov v rôznych vedeckých sférach, hlavne kvôli spôsobeniu kontaminácie podzemnej vody v dôsledku vylúhovania kovov a polokovov.

Bioremediácia ponúka možnosť, ako znížiť alebo odstrániť znečisťujúce látky z horninového prostredia práve využitím prirodzenej biologickej aktivity (Olaniran et al., 2013). Predstavuje pomerne novú technológiu na sanáciu kontaminovaného územia, ktorá nezaťažuje životné prostredie a je často krát ekonomicky výhodnejšia, ako konvenčne využívané postupy remediácie.

V tejto práci využívame výsledky chemického predlúhovania a biolúhovania s autochtónnymi heterotrófnymi baktériami, ktorých prítomnosť bola potvrdená mikrobiologickými laboratórnymi prácami (Štyriaková, 2017).

METODIKA

Z pôdy v blízkosti areálu podniku Kovohuty Krompachy pri brehu rieky Hornád a zo sedimentov vodnej nádrže Ružín, kde sa vlieva rieka Hornád, boli odobrané vzorky pôdy a sedimentov o hmotnosti 2 kg s chemickým zložením uvedeným v tab. 1.

Chemická predúprava vzoriek pred a po biolúhovaní prebiehala s 2 mM EDTA pri sedimente a pri pôde s 10 mM EDTA, nakoľko obsah toxických prvkov bol omnoho vyšší než vo vzorke sedimentu. Koncentrácia chelátu bola podľa autora Tandy et al. (2006) zvlášť vypočítaná pre pôdy a zvlášť pre sediment, na základe obsahu prvkov Cu, Zn, Pb, As, Cd, Ni, Mn vo vzorkách.

Biolúhovací jednomesačný laboratórny experiment zahŕňal porovnávanie podmienok a účinnosti využívania fliaš a kolón pre imitáciu podmienok biolúhovania v nádržiach a na haldách. Stabilné podmienky boli udržiavané v paralelných fľašiach a perkolačné podmienky boli v paralelných kolónach pri teplote 24 ° C s využitím média M1 (150 ml) a navážkou vzorky 50g. Výmena média vo fľašiach prebehla 4 - krát po odbere 80 ml výluhu. Kolóny boli zalievané po 10 ml počas 1 mesačného pokusu. Počiatočná hodnota pH biolúhovacieho média bola pH 7,00 ± 0,04.

Analýzy obsahov toxických prvkov vo vzorkách pôd a sedimentov pred a po biolúhovaní boli uskutočnené röntgen fluorescenčnou spektrometriou (XRF, Spectro Xepos, Spectro Analytical Instruments, GmbH) a pri niektorých

vybraných paralelných vzorkách na výtavkoch použitím energiodisperzného röntgen - fluorescenčného spektrometra (Spectro X-LAB 2000, Nemecko) v akreditovanom laboratóriu ŠGUDŠ v Sp. Novej Vsi. Koncentrácie sledovaných toxických prvkov vo vzorkách výluhov, ako aj ich zmeny v priebehu biolúhovacieho procesu boli stanovené metódou absorbčnej atómovej spektrometrie (AAS) na prístroji VARIAN – spektrometer, AA – 30 (Austrália).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Chemická predúprava pôdy a sedimentu

Za účelom zníženia počiatočnej koncentrácie toxických prvkov vo vzorkách, hlavne tých, ktoré tvoria povlaky na zrnách minerálov a mohli by inhibovať bakteriálnu aktivitu pri rozklade železitých minerálov, bola využitá chemická predúprava s EDTA. Táto inhibícia bakteriálneho rozkladu železitých povlakov na povrchu ílov bola pozorovaná autormi Danková a kol. (2013), počas bakteriálnej regenerácií sorbentu pokrytého železitým minerálom a Cu katiónmi, keď sa použili pôdne a sedimentárne baktérie z daných lokalít. Z toho dôvodu chemická predúprava predstavuje možnosť stimulácie rozpúšťania železitých minerálov, ktoré väčšinou viažu toxický polokov As. Koncentrácia vylúhovaných kovov v kolónach a fľašiach bola 194 - 246 mg/l Cu a 247 – 298 mg/l Zn pri pôde, avšak pri sedimente dochádzalo k chemickému vylúhovaniu len Zn o koncentrácií 9 – 18 mg/l a Fe 11 – 24 mg/l. Chemickým lúhovaním s EDTA sa nedokázalo odstrániť As ako toxického prvku, ktorý prekračoval povolené limity 10 mg/kg pre pôdu a 20 mg/kg pre sediment, podľa rozhodnutia MP SR a MŽP SR č. 220/2004 pre hlinito-piesčité pôdy a zákona o aplikácií čistiarenského kalu a dnových sedimentov do pôdy na základe zákona č. 188/2003 Z. z.

Chemické analýzy výluhov počas biolúhovanie pôdy a sedimentu

Počas procesu biolúhovania pôdy sme sledovali obsah vybraných kovov (Fe, As, Zn, Cu) vo výluhoch. Ich najvyššia koncentrácia bola 327 mg/l Fe po 23 dňoch, 16 mg/l As po 16 dňoch a 216 mg/l Zn po 8 dňoch biolúhovania vo fľašiach a 36 mg/l Fe, 13 mg/l As a 219 mg/l Zn po 30 dňoch biolúhovania v kolónach. Počas biolúhovania dochádzalo k spätnej readsorpcii Cu, čo bolo zistené pri priebežných analýzach výluhov. Približne rovnaká koncentrácia Zn bola po biolúhovaní pôdy v kolónach, aj fľašiach.

Počas biolúhovania sedimentu bola koncentrácia sledovaných kovov (Cu, Zn, As, Fe) vo výluhoch nižšia z dôvodu nižšej kontaminácie než v pôde. Opäť dochádzalo k spätnej readsorpcii Cu počas biolúhovania sedimentu v kolónach, aj fľašiach, nakoľko koncentrácia Cu vo výluhoch bola < 1 mg/l. Zvyšovanie koncentrácie Zn na hodnotu 18 mg/l po 30 dňoch biolúhovania bolo zistené iba vo výluhoch z fliaš, čiže statického biolúhovania v porovnaní s abiotickou kontrolou (4 mg/l). Spôsob uzatvoreného biolúhovania sedimentu vo fľašiach mal oveľa väčší vplyv na extrakciu Fe (1023 mg/l) a tým aj As (4.4 mg/l). Nízka extrakcia prvkov (91 mg/l Fe, 1.7 mg/l Zn) počas lúhovania sedimentu v kolónach bola spôsobená veľmi pomalou perkoláciou cez sediment z dôvodu vyššieho obsahu ílov než pri pôde.

Ak porovnáme biolúhovanie pôdy v kolónach a fľašiach, tak je tu vyššia extrakcia toxických prvkov ako pri sedimente, nakoľko pôda je kontaminovaná vyššou koncentráciou toxických prvkov a obsahuje menej ílov a tým pádom sa extrahovali prvky aj pri perkolácii média. K mobilizácii dochádza aj pri As, čo naznačuje, že As nie je stabilným prvkom v environmentálnom prostredí pôdy, kde organická prímes je súčasťou zloženia pôdy, ktorá je vhodná pre metabolickú aktivitu heterotrofných baktérií ako jedného z hlavných geologických činiteľov migrácie kovov a polokovov. V prípade odstránenia Zn z pôdy bol porovnateľný účinok procesu biolúhovania vo fľašiach a kolónach, pričom rozdiel bol len o 4 %. V odstránení Cu nepozorujeme žiadnu pozitívnu efektivitu, nakoľko biolúhovanie spôsobuje jej spätnú potvrdenú readsorpciu pri pôde a aj pri sedimente. Mobilizácia a tým výraznejšie zníženie koncentrácie Cu prebiehalo len vplyvom chemického lúhovania.

Chemické analýzy tuhých fáz po bio-chemickom lúhovanie pôdy a sedimentu

Chemické analýzy tuhých vzoriek pôdy a sedimentu po biochemickom lúhovaní poukazujú na lepšie výsledky v statických podmienkach fľašiek najmä pri vzorke sedimentu (tab. 1). Pri analýze tuhých fáz pôdy môžeme zhodnotiť taktiež lepší výsledok biochemického lúhovania vo fľašiach s výnimkou Cu, aj keď biochemické lúhovanie pôdy v kolónach bolo omnoho efektívnejšie ako v prípade sedimentu. Biochemické lúhovanie pôdy vo fľašiach odstránilo 27 % As a 12 % Fe, pričom bolo nižšia účinnosť odstránenia v kolónach s 10 % As a 10 % Fe. V prípade odstránenia Zn z pôdy bol výsledok podobný, v kolónach 43 % a v fľašiach 48 %. Aj

odstránenie Cu z pôdy bolo približne na rovnakej úrovni, vo fľašiach 14 %, v kolónach 16 % (tab. 1).

Vzorka	Fe	As	Zn	Cu
Pôda	78 620	717	6 132	5
BCH - F	69 110	512	3 210	4
BCH - K	70 565	644	3 469	4
Sediment	42 090	82	352	267
BCH - F	31 070	49	200	253
BCH - K	40 355	76	323	287

Tab. 1 Porovnanie koncentrácie toxických prvkov (mg/kg) vo vzorkách pôdy a sedimentu medzi testami biochemického lúhovania (BCH) v kolónach (K) a fľašiach (F)

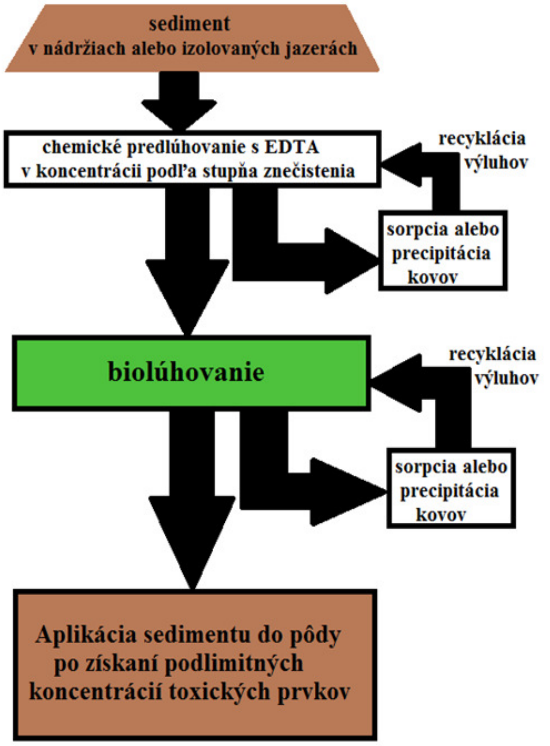
Pri sedimente bolo biochemické lúhovanie veľmi účinné v odstránení 40 % As, 26 % Fe a 43 % Zn zo vzorky sedimentu. Biochemické lúhovanie sedimentu v kolónach však nebolo veľmi efektívne (tab. 1). Cu predstavovala veľmi stabilný kov najmä počas biolúhovania sedimentu, ale aj pri chemickom lúhovaní.

Pri porovnaní chemických analýz tuhých fáz biolúhovaného sedimentu v kolónach s biolúhovaným sedimentom vo fľašiach sa potvrdilo, že kontakt baktérií a ich metabolitov s minerálnym povrchom jednotlivých zŕn v statických uzatvorených podmienkach média počas biolúhovania vo fľašiach malo oveľa vyššiu efektivitu v odstránení toxických prvkov. Tento účinok zníženia koncentrácie prvkov v tuhých fázach a tým ich odstránenia zo vzoriek sedimentov a pôd je spôsobený väčšou dostupnosťou organického zdroja a živín pre mikroorganizmy vo vodnom prostredí fliaš, než pri perkolačných podmienkach kolón, kde médium preteká cez tuhú fázu a nie je v stabilnom kontakte s minerálnym povrchom a bakteriálnymi bunkami a vymýva metabolity baktérií. Percentuálny rozdiel zníženia koncentrácie Fe je o 28,5 % vyšší a pri As je o 33 % vyšší vo fľašiach ako v kolónach, čo naznačuje, že sediment bude lepšie biolúhovať v podmienkach nádrže, alebo izolovaného jazera z dôvodu skrátenia biolúhovacieho času a aj kvôli slabej perkolácii média v kolónach z dôvodu vyššieho obsahu ílov.

Aj v prípade odstránenia Zn je biolúhovanie sedimentu efektívne jedine v podmienkach biolúhovania vo vodnom roztoku, čiže vo fľašiach s rozdielom účinnosti odstránenia o 34,6 %. V tuhých fázach sedimentu je Cu dosť stabilným prvkom aj pri biolúhovaní, ako aj pri chemickom lúhovaní v abiotickej kontrole, došlo len k malému zníženiu koncentrácie v sedimente.

Pri porovnaní výsledkov získaných chemických analýz tuhých fáz (tab. 1), kde boli použité média s hnojivami, s publikovanými výsledkami biolúhovania v Ashby médiu (Štyriaková et al., 2016), je viditeľný pozitívny nárast v účinku odstránenia As a Zn zo sedimentov. Tieto pokusy využívania Ashby média boli realizované v prvých mesiacoch počiatočných experimentov. Toto bežne využívané Ashby médium na biolúhovanie v laboratórnych podmienkach je ekonomicky nákladné, no bolo ním možné dosiahnuť odstránenie 17% As, 16 % Fe, 12% Zn zo sedimentu (Štyriaková et al., 2016) po približne rovnakom čase biolúhovania. V modifikovanom médiu M1 v ďalších testoch boli chemikálie nahradené hnojivami, pričom sa dosiahlo vyššie odstránenie toxických prvkov (40% As, 26% Fe, 43% Zn) zo sedimentov. Pri pôde sme dosiahli podobné výsledky odstránenia toxických prvkov, pričom boli ušetrené náklady na prípravu média.

Podľa výsledkov na vzorke sedimentov odobratej z lokality Ružína je možné navrhnúť predbežný postup biologicko-chemickej remediácie podľa schémy na obrázku (obr. 1).



Obr. 1 Návrh biologicko-chemickej remediácie sedimentu

Pri bioremediácii pôdy je možné využívať *in-situ* alebo *ex-situ* biochemické lúhovanie, ale je nutné opakovať proces biolúhovania a chemického dolúhovania podľa stupňa znečistenia a splnenia limitných koncentrácií pre pôdu. Biolúhovanie pôdy zvyšovalo účinok následného chemického dolúhovania pôdy. Chemickým dolúhovaním pôdy

s 2 mM EDTA bola získaná podobná koncentrácia Cu a Zn, ako pri chemickom predlúhovaní pri použití 10 mM EDTA. Pôda bola značne kontaminovaná a bude v budúcnosti potrebné predĺžiť čas biolúhovania pre dostatočné zníženie As s kombináciou opakovaného chemického lúhovania pre uvoľnenie a odstránenie toxických prvkov.

ZÁVER

Cheláty sú už široko využívané na odstránenie ťažkých kovov a tým aj toxických prvkov z kontaminovaných pôd a sedimentov, no nemusia mať očakávaný účinok, pričom môžu byť nebezpečné pre životné prostredie, ak sa používajú vo vysokých koncentráciách, nakoľko niektoré cheláty, ako je EDTA, sú ťažko biodegradovateľné v tak vysokej koncentrácii, ktorá je momentálne využívaná pri sanáciach.

Našim cieľom bolo overenie účinnosti kombinácie bakteriálneho lúhovania s výberom najvhodnejšieho média s nízkou koncentráciou chelátov vo forme EDTA a chemického predlúhovania a dolúhovania pri vysokých koncentráciách toxických prvkov v životnom prostredí. Heterotrofné biolúhovanie zvyšovalo účinnosť odstránenia As a Zn v porovnaní s chemickým lúhovaním. Pridané cheláty boli aktívne v extrakcii Cu a Zn, ktoré tvorili inhibičné povlaky na železitých minerálnych zrnách a to napomáhalo k zvýšeniu účinnosti odstránenia As biolúhovaním. Z toho hľadiska je efektívne do média pridať cheláty s ďalšími aditívami – živinami a organickým zdrojom, aby sa zvýšilo množstvo odstráneného As pri bioremediácii kontaminovanej pôdy a sedimentu.

Heterotrofné biolúhovanie môže byť vhodná technológia na odstránenie Zn a As zo sedimentov a pôdy v prostredí izolovaného jazera alebo nádrže. V kombinácii s chemickým predlúhovaním je tu možnosť selektívneho odstránenia Cu a následne Zn a As z kontaminovaného životného prostredia, ak tam nie je pevne viazané Cu ako v našich vzorkách sedimentov.

Samotný návrh postupu biochemickej remediácie každej pôdy a sedimentu musí byť overený v laboratóriu, aby sa určili podmienky biolúhovania a zistili sa faktory, ktoré ovplyvňujú účinok odstránenia toxických prvkov v závislosti od druhu pôd, sedimentov a ich kontaminácie (Štyriaková, 2017).

Poďakovanie: *Práca bola podporená projektom VEGA 2/0049/15.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Danková, Z., Štyriaková, I., Mockovčiaková, A., Štyriak, I., Orolínová, M., 2013: Bioleaching as possible method of sorbent regeneration. Bioengineering and Bioscience: Agriculture & Life Sciences, 1, 3, 31-36.

Dong, H., 2012: Clay-Microbe Interactions and Implications for Environmental Mitigation. Elements, 8, 95-100.

Kostka, J.E., Dalton, D.D., Skelton, H., Dollhopf, S., Stucki, J.W., 2002: Growth of Iron(III)-Reducing Bacteria on Clay Minerals as the Sole Electron Acceptor and Comparison of Growth Yields on a Variety of Oxidized Iron Forms. Applied and Environmental Microbiology, 68, 12, 6256-6262.

Olaniran, A.O., Balgobind, A., Pillay, B., 2013: Bioavailability of Heavy metals in soil: Impact on Microbial Biodegradation of organic compounds and possible improvement strategies. International Journal of Molecular Sciences, 14, 10197-10228.

Štyriaková, D., 2017: Bioremediácia znečisteného prostredia autochtónnymi baktériami. Dizertačná práca. Ústav geotechniky SAV. Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta.

Štyriaková, I., Štyriak, I.,Balestrazzi, A., Calvio, C., Faé, M., Štyriaková, D., 2016: Metal Leaching and Reductive Dissolution of Iron from Contaminated Soil and Sediment Samples by Indigenous Bacteria and Bacillus Isolates. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 25, 5, 519-535.

Tandy, S., Bossart, K., Mueller, R., Ritschel, J., Hauser, L., Schulin, R., Nowack, B., 2004: Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. Environ. Sci. Technol., 38, 937-944.

Zákon č. 188/2003 Z. z. o aplikácii čistiarenského kalu a dnových sedimentov do pôdy a o doplnení zákona č. 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov.

Zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov.

MONITOROVANIE ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ A ICH VPLYVOV NA PRÍRODNÉ PROSTREDIE V OBLASTI SEREDE

Andea Šuranová[1], Jozef Kordík[2], Michal Jankulár[2], Klaudia Klárisová[3], Zlatica Ženišová[3], Ľubomír Jurkovič[3]

[1]Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, Bratislava, andrea.suranova@vuvh.sk
[2]Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava, Mlynská dolina 1, Bratislava
[3]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

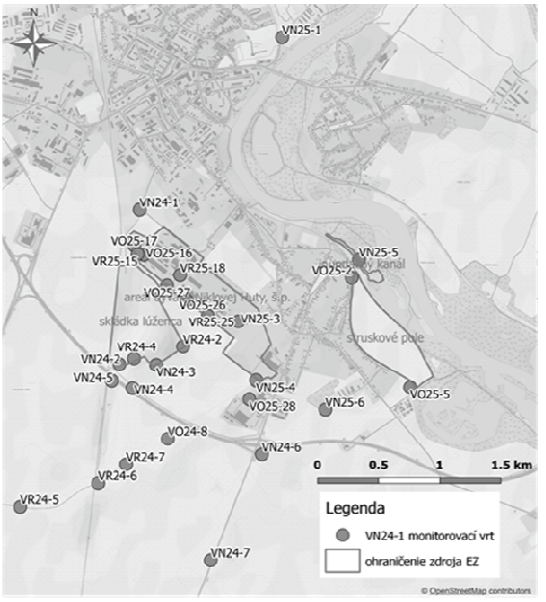
ÚVOD

Na území Slovenskej republiky bolo identifikovaných viacero environmentálne zaťažených oblastí. Jednou z nich je oblasť Serede, v ktorej bola sústredená priemyselná činnosť š.p. Niklova huta a dodnes negatívne ovplyvňuje životné prostredie v jej okolí. Na základe toho je príspevok zameraný na hodnotenie vplyvu environmentálnej záťaže Niklová huta Sereď na podzemné vody a sediment. Niklová huta v Seredi bol štátny podnik zriadený na spracovanie albánskej železo-niklovej rudy. Jeho prevádzka trvala od 1963-1993, kedy podnik vstúpil do likvidácie. Pri získaní Ni a Co zo železo-niklovej rudy, ktorá sa spracovávala hydrometalurgickým spôsobom, dochádzalo k znečisteniu prírodného prostredia (najmä podzemných vôd) NH_4^+, SO_4^{2-}, NO_3^-, NO_2^-, Ni, Co. Znečistenie bolo monitorované v podzemných vodách v 28 vrtoch (2013-2015) a zároveň aj kvalita sedimentu v zátoke Váhu (2015). Podobrobné výsledky sú detailne spracované v prácach Šuranová (2016) a Kordík et al. (2016).

METODIKA

Všetky odbery vzoriek podzemných vôd boli vykonávané podľa postupov STN, pričom bolo monitorovaných 28 vrtov (obr. 1). Pri odberoch vzoriek podzemných vôd boli vykonané prvotné in situ merania, pri ktorých boli merané základné fyzikálno-chemické vlastnosti podzemných vôd. Merania boli realizované multimetrom WTW 3410 so samostatnými sondami na meranie jednotlivých parametrov (TetraCon, SenTix, FDO). Čerpanie vody z vrtov bolo uskutočnené prostredníctvom ponorného odstredivého čerpadla Gigant (set 2+1 s 12 V napájaním) s regulátorom prietoku o výtlaku cca 25 metrov. Vzorky boli odoberané do vzorkovníc v podobe 1,5 l PET fliaš, ktoré boli odoslané na základný fyzikálno-chemický rozbor do akreditovaných geoanalytických laboratórií (ŠGÚDŠ Spišská Nová Ves).

Vzorky sedimentu boli odoberané z plochy približne 0,6 ha z 3 odberných miest (obr. 2). Odoberalo sa z hĺbok od 0,1 m do 1,8 m z ílovitého až ílovito-piesčitého materiálu, miestami hrubozrnnejšieho (charakteru strusky), cca 2 m pod terénom sa nachádzali štrky a štrko-piesky. Celkovo boli odobrané 3 vzorky s hmotnosťou približne 5 kg sedimentu.



Obr. 1 Miesta odberov vzoriek podzemných vôd

Pevné materiály odobratých sedimentov boli analyzované pre hodnotenie chemického a zrnitostného zloženia (ŠGÚDŠ Spišská Nová Ves), mobilita vybraných prvkov sa hodnotila na základe dynamických kolónových experimentov (PRIF UK Bratislava), analýza mineralogického zloženia sa realizovala v laboratóriách SOLIPHA na PRIF UK (prístroj Bruker Advance D8 s použitím CuKα žiarenia). Identifikácia minerálnych fáz sa realizovala v programe Bruker DIFFRACplus EVA, hlavné minerálne fázy v rtg. difrakčnom zázname sa stanovili na základe Rietveldovho spresňovania v programe TOPAS. Rovnakým spôsobom boli pripravené a analyzované aj vzorky sedimentu po kolónových experimentoch.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Znečistenie podzemných vôd, predovšetkým parametrami NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-} a Ni (prípadne Co),

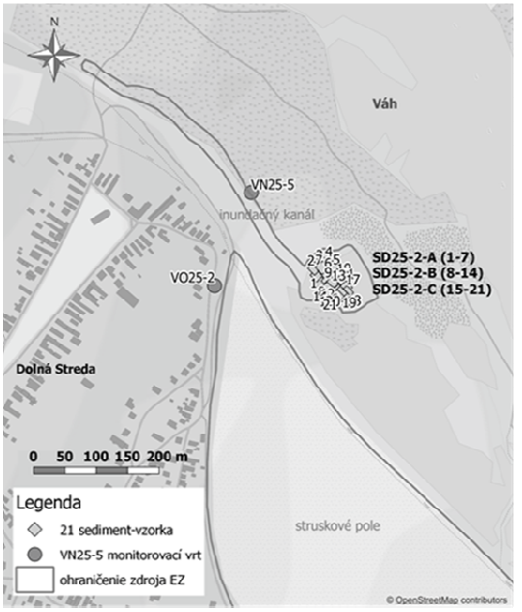
sa objavilo v tesnej blízkosti skládky lúženca vo vrtoch VR24-2, VR24-4 a v areáli prevádzky, najmä vo vrtoch VR25-25, VR25-15, VN25-4, VO25-17, VO25-26. Podzemné vody na území potenciálneho šírenia znečistenia J a JV smerom od potenciálnych zdrojov znečistenia sú hlavne vo vrtoch VN24-4, VN24-5, VN24-6, VN24-7, VR24-5, VR24-6, VR24-7. V týchto vrtoch je podzemná voda kontaminovaná NO_3^-, NH_4^+ a SO_4^{2-}, aj v dôsledku intenzívnej poľnohospodárskej činnosti na obhospodarovaných pôdach (Klarisová, 2015, Šuranová, 2016).

Porovnaním archívnych údajov za obdobie 1989-1997 so súčasnými hodnotami za obdobie 2013-2015 sa dá konštatovať, že znečistenie v podzemných vodách kleslo, v dôsledku zastavenia činnosti prevádzky a využívania znečistených odpadových vôd na prepravu lúženca a strusky na skládku. Hodnotené boli podzemné vody vo vybraných vrtoch, ktoré sa nachádzali v rôznych vzdialenostiach od potenciálneho zdroja znečistenia. Nakoľko generálny smer prúdenia podzemných vôd je zo severu na juh, postupne tak dochádza k premiestneniu kontaminačného mraku južným smerom od zdroja kontaminácie až do inundačného kanála pri zátoke Váhu.

Sediment

Vysoké obsahy PTP v sediment (najmä Ni, Cr) indikujú ovplyvnenie chemického zloženia sedimentu struskovým poľom, lokalizovaným v tesnej blízkosti zátoky. Tam bol počas prevádzky závodu vyvážaný teplárenský popol spolu s odpadovými vodami, ktoré vtekali do inundačného kanála. Z odpadových vôd vypúšťaných do odkaliska struskového poľa počas obdobia 1983-1993 na toto územie vytieklo až 7,8 t Ni; 556,7 t NH_4^+; 350,6 t rozpustných látok a 15,9 t ropných látok (Mudráková, 1995). Súčasťou sedimentu je aj určitý podiel strusky pochádzajúcej z odkaliska ako antropogénny vstup. Na základe vyhodnotenia zloženia prachu, piesku a ílu zaraďujeme vzorky sedimentov medzi stredne ťažké sedimenty s miernou až dobrou priepustnosťou.

Vo vzorkách sedimentu SD2-A, SD2-B, SD2-C bola kolónovými experimentami zisťovaná potenciálna mobilita Ni a Cr. V prípade Cr bolo v každej vzorke vylúhované množstvo, ktoré sa nachádzalo pod detekčným limitom, z čoho vyplýva, že schopnosť Cr lúhovať sa zo sedimentu bola nízka. V prípade odobraných vzoriek ide o sediment tvorený veľkou časťou teplárenského popola. Nikel sa v tomto prípade správal úplne odlišne. Počas kolónových experimentov sa lúhoval vo vyšších koncentráciách, čo má za následok nízka hodnota pH. Schopnosť Ni lúhovať sa, rapídne klesá pri pH~6,5 (Kabata-Pendias, Mukerhjee, 2007), čo potvrdzuje aj prípad pri kolónových experimentoch. Najnižšia hodnota pH výluhu bola na začiatku experimentu pH~7,33 a každým odberom hodnota stúpala, a tým sa znižoval obsah vylúhovaného Ni.



Obr. 2 Miesta odberov vzoriek sedimentu zo zátoky Váhu

Z mineralogického hľadiska je v sedimente najväčšie zastúpenie kalcitu. Podľa štúdie Piatone et al. (2004) býva kalcit najčastejším vyzrážaným minerálom počas usádzania popola. Kvantitatívne významne je v sedimentoch zastúpená amorfná fáza, čo môže spôsobovať prítomnosť strusky, ktorá pri prudkom ochladení taveniny podnecuje vznik amorfnej fázy (Crundwell et al., 2011). V prípade identifikovaného nikelínu a maghemitu, môže ísť o sekundárne vytvorené minerály.

ZÁVER

Výsledky potvrdzujú, že sa jedná o oblasť stále silne ovplyvnenú kontamináciou, pričom okrem znečistených podzemných vôd a sedimentu predstavujú vysoké riziko kontaminácie pôdy a ovzdušie. Z tohto dôvodu by bolo vhodné v budúcnosti sledovať jednotlivé zložky životného prostredia komplexnejšie. Nakoľko ide o dlhodobo pretrvávajúcu environmentálnu záťaž, je potrebné venovať jej zvýšenú pozornosť aj v budúcnosti, keďže pravdepodobnosť odstránenia environmentálnej záťaže je zrejme v horizonte niekoľkých desiatok rokov.

Poďakovanie: *Práca bola spolufinancovaná Európskou úniou / Kohéznym fondom (ITMS kód: 24140110231) a štúdia bola čiastočne podporená grantovou úlohou VEGA č. 1/0321/14.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Crundwell, F.K., Moats, M.S., Ramachandran, V., Robinson, T.G., Davenport, W.G., 2011: Extractive Metallurgy of nickel, cobalt and platinum – group Metals. Elsevier, Amsterdam, 1-662.

Kabata-Pendias, A., Mukerhjee, A.B., 2007: Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1-550.

Klarisová, K., 2015: Hodnotenie vplyvu niklovej huty a skládky lúženca na podzemné a povrchové vody v oblasti Serede. Diplomová práca. Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Bratislava, 1-74.

Kordík, J., Šuranová, A., Jankulár, M., Klarisová, K., Ženišová, Z., Jurkovič, Ľ. 2016: Hodnotenie vplyvu environmentálnych záťaží na podzemné vody a sedimenty v oblasti Serede. Podzemná voda, 22(2), 112-132.

Mudráková, M., 1995: Niklová huta štátny podnik Sereď. Ekologický audit kanála v inundačnom území. Projekt. EnviGeo, s.r.o., Banská Bystrica, 1-11.

Piatone, P., Bodénan, F., Chatelet-Snidaro, L. 2004: Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: implications for the modelling and trapping of heavy metals. Applied Geochemistry, 19, 1891-1904.

Šuranová, A. 2016: Sledovanie vplyvu starých environmentálnych záťaží na prírodné prostredie v oblasti Serede. Diplomová práca. Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Bratislava, 1-90.

PROBLEMATIKA ODSTRAŇOVANIA ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ - SKLADY AGROCHEMIKÁLIÍ

Veronika Tatarková

MM Revital a.s., Šustekova 10, Bratislava, tatarkova@mmrevital.sk

ÚVOD

Environmentálne záťaže v podobe skladov agrochemikálií a bývalých JRD sa nachádzajú predovšetkým v poľnohospodársky využívaných oblastiach. Niektoré z nich sú situované v oblastiach s bohatými zásobami podzemnej vody, prípadne priamo v intravilánoch obcí. Agrochemikálie sú uskladnené v starých budovách, často v poškodených obaloch, prípadne zakopané v areáloch bývalých poľnohospodárskych podnikov. Kontaminácia sa tak v závislosti od horninového prostredia, vlastností agrochemikálií a klimatických podmienok môže šíriť až do podzemných vôd.

ZÁUJMOVÉ ÚZEMIE

V príspevku je bližšie popísaný návrh sanácie lokality SC (001) / Boldog – S od obce – sklad pesticídov (SK/EZ/SC/813). Sklad pesticídov bol zriadený bývalým JRD v 70. rokoch 20. stor., nachádza sa v obci Boldog, okres Senec. Je situovaný v extraviláne obce, v poľnohospodárskej krajine a v pešej dostupnosti od obce. Vchod do skladu nie je nijako zabezpečený. Pesticídy sú v objekte zhromaždené často v poškodených obaloch a sú rozsypané, resp. porozlievané po podlahe (obr. 1). V priestore skladu ako aj v jeho okolí je cítiť silný zápach spôsobený práve uskladnenými agrochemikáliami. V blízkosti skladu sa nachádzajú ruiny bývalej prevádzkovej budovy, ktorá je podpivničená a jamy (jedna z jám je pravdepodobne studňa), ktoré neboli zahrnuté do prieskumných prác, a teda nie je možné vylúčiť prítomnosť agrochemikálií v týchto priestoroch.

ZDROJE ZNEČISTENIA

Za primárne zdroje znečistenia je možné považovať nielen uskladnené pesticídy, ale celú budovu skladu, ktorej steny a podlaha sú znečistené porozlievanými a rozsypanými agrochemikáliami, najbližšie okolie skladu, kde dochádzalo k manipulácii s pesticídmi, ďalej studňu v suteréne skladu, ktorá slúžila na zavlažovanie niekdajšieho skleníka a v súčasnosti je voda v nej silno kontaminovaná pesticídmi.

Obr. 1 Uskladnené agrochemikálie

ZNEČISŤUJÚCE LÁTKY

Aktívnymi látkami uskladnených agrochemikálií sú vo väčšine prípadov zlúčeniny, ktorých používanie je už v súčasnosti v krajinách EÚ zakázané alebo výrazne obmedzené a súčasne sú zaradené na zoznam perzistentných organických polutantov. Ide najmä o insekticídy na báze DDT, lindanu, toxafénu, endosulfánu a iných organochlórovaných pesticídov. Vyskytujú sa však aj látky, ktorých používanie je bežné aj v súčasnosti, napr. herbicídy na báze MCPA alebo dicamby. Prieskumnými prácami realizovanými kolektívom autorov Vrana et al. (2008) boli za hlavné prioritné kontaminanty prítomné v zeminách a podzemnej vode zo studne nad IT hodnotu označené lindan, DDT a jeho metabolity DDD a DDE.

PÔDY A PODZEMNÁ VODA

Pôdy sú pesticídmi výrazne kontaminované iba v najvrchnejšej vrstve, do hĺbky 0,4 m a iba v tesnej blízkosti budovy skladu (Vrana et al. 2008), čo svedčí o tom, že agrochemikálie neboli likvidované zakopávaním v širšom okolí objektu a tiež o tom, že pôda v záujmovom území sa vyznačuje dobrými retenčnými vlastnosťami, čo limituje transport kontaminantov do hlbších pôdnych horizontov a eventuálne až do podzemných vôd. Podzemná voda bola výrazne znečistená iba v studni suterénu, ktorá je zakolmatovaná a teda nie je v hydraulickej spojitosti s okolitými podzemnými vodami. Vzorky vody odobratej z monitorovacích vrtov nevykazovali natoľko zvýšené koncentrácie pesticídov a ani ich kvalitatívne zloženie

neindikovalo jednoznačnú súvislosť s aktívnym znečistením pochádzajúcim z pesticídneho skladu. Vrana et al. (2008) predpokladajú, že znečistenie zistené vo vrtoch je iba zostatkové a do vôd sa dostáva najmä v dôsledku kolísania hladiny podzemnej vody a vymývaniu kontaminantov v zóne prechodu medzi pásmom prevzdušnenia a pásmom nasýtenia.

METODIKA SANAČNÝCH PRÁC

Vzhľadom na rozsah a typ znečistenia je v rámci sanácie environmentálnej záťaže navrhnuté kompletné odstránenie znečistenia. Jednotlivé kroky sanačných prác sú navrhnuté nasledovne: a) zneškodnenie agrochemikálií; b) sanácia podzemnej vody zo studne/studní; c) asanácia objektov; d) sanácia zemín; e) rekultivačné práce.

Zneškodnenie agrochemikálií

Obaly s agrochemikáliami budú z objektu skladu vypratané a odvezené na likvidáciu. Z environmentálneho hľadiska je najvhodnejší spôsob zneškodnenia pesticídov ich termický rozklad v spaľovni nebezpečných odpadov. Celkové množstvo zneškodnených pesticídov sa odhaduje na 7 m^3.

Sanácia podzemnej vody zo studní

Kontaminovaná voda zo studne v suteréne skladu, prípadne aj zo studne vedľa prevádzkovej budovy bude odčerpaná, kal bude odstránený mechanicky, alebo rozrušený prúdom vody a tiež odčerpaný. Kontaminovaná voda a kal budú odvezené na zneškodnenie do čistiarne odpadových vôd alebo iným vhodným spôsobom zneškodnené. Predpokladaný objem kontaminovanej vody zo studní sa odhaduje na 10 m^3. Následne sa studne utesnia tesniacim materiálom, napr. bentonitom. Podzemnú vodu v okolí nebude potrebné sanovať, nakoľko sa nezistila prítomnosť pesticídov v takej koncentrácii, ktoré by vyžadovali sanačný zásah. Znečistenie zistené v podzemnej vode je pravdepodobne iba zostatkové, prípadne pochádza z iných zdrojov, než je sklad pesticídov a z podzemnej vody bude postupne odstránené prirodzenými atenuačnými procesmi.

Asanácia objektov

V ďalšom kroku sa pristúpi k asanácii budovy skladu a priľahlých objektov (ruina prevádzkovej budovy, múry skleníka a iné menšie objekty), pričom kontaminovaný stavebný odpad, najmä vnútorné omietky a podlaha skladu, bude odvezený na zneškodnenie skládkovaním, nekontaminovaný odpad bude použitý na spätný zásyp výkopov pri rekultivačných prácach. Odhadované množstvo kontaminovaného stavebného odpadu je cca 24 m^3, nekontaminovaného stavebného odpadu cca 245m^3.

Sanácia zemín

Zemina sa odťaží z okolia skladu do hĺbky 0,4 m, z priestoru ostatných potenciálnych zdrojov znečistenia (jamy v blízkosti prevádzkovej budovy) a spod asanovaných objektov. Kontaminovaná zemina sa odvezie na zneškodnenie na skládku odpadov. Predpokladaný objem kontaminovanej zeminy sa odhaduje na 150 m^3.

Rekultivačné práce

Po kompletnom odstránení znečistenia sa pristúpi k rekultivačným prácam pozostávajúcim najmä zo zásypu výkopov a konečnej úpravy terénu. Na zásyp výkopov bude použitá nekontaminovaná zemina a stavebná sutina, pričom najprv sa použije materiál z výkopových a búracích prác prítomný na lokalite a chýbajúca zemina sa dovezie z blízkeho okolia. Celkový objem materiálu potrebného na zásyp výkopov sa odhaduje na 420 m^3.

ZÁVER

Návrh sanácie záujmovej environmentálnej záťaže je pomerne jednoduchý a finančne prijateľný, nakoľko zdroj kontaminácie bol po dlhú dobu relatívne dobre izolovaný od horninového prostredia a nedochádzalo šíreniu kontaminácie do okolia. Na území Slovenska sa však nachádza množstvo skladov agrochemikálií a bývalých poľnohospodárskych areálov, kde boli agrochemikálie nevhodným spôsobom likvidované, najmä zakopávaním do pôdy, vysypávaním do vodných tokov, podzemných vôd, čo v kombinácii s nepriaznivými podmienkami horninového prostredia môže viesť k masívnemu šíreniu kontaminácie do jednotlivých zložiek životného prostredia.

Poďakovanie: *Práca vznikla v súvislosti so spracovaním 3. kola plánov prác na odstránenie environmentálnej záťaže.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Vrana, K., Klaučo, S., Scherer, S., Auxt, A., Šuchová, M., Gretsch, J., Polčan, I., Kovács, T., Lučanský, D., Urgela, P., Kostolanský, M., 2015: Záverečná správa z geologickej úlohy. Prieskum environmentálnej záťaže SC (001) / Boldog – S od obce – sklad pesticídov (SK/EZ/SC/813). HES-COMGEO spol. s r.o., Banská Bystrica, CENVIS s.r.o., Bratislava.

NÁVRH GEOLOGICKÉHO PRIESKUMU A SANÁCIE ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE – BANSKÁ ŠTIAVNICA – ODKALISKO LINTICH

Roman Tóth

MM Revital, a. s., Šustekova 10, Bratislava, toth@mmrevital.sk

ÚVOD

Environmentálna záťaž - odkalisko Lintich – je odkaliskom údolného typu, ktoré vzniklo vyplnením priestoru havarovaného tajchu a už svojou existenciou so sebou nesie riziko možnosti znečistenia životného prostredia a vzhľadom na svoje rozmery i ohrozenie územia pod odkaliskom. Vzhľadom k potenciálnym rizikám je na odkalisku potrebné realizovať podrobný geologický prieskum a vypracovať rámcový návrh sanácie, ktorá bude viesť k odstráneniu, resp. obmedzeniu znečistenia okolitých zložiek životného prostredia.

V súčasnosti je odkalisko Lintich v registri environmentálnych záťaží evidované pod názvom BS (007) / Banská Štiavnica – odkalisko Lintich – SK/EZ/BS/85 ako potvrdená EZ so strednou prioritou (K = 51) a registrované je tiež v registri úložísk odpadov z ťažobného priemyslu ako č. 274 Banská Štiavnica – Odkalisko Lintich - Husárka s hodnotou skóre 300, čo ho zaraďuje medzi rizikové úložiská.

ODKALISKO LINTICH – HISTÓRIA A CHARAKTERISTIKA ÚZEMIA

Záujmové územie, odkalisko Lintich s plochou približne 55 000 m^2, je situované pri južnom okraji mesta Banská Štiavnica a v súčasnosti je na ňom uložených približne 550 000 ton flotačných kalov po spracovaní Pb-Zn-Cu rudy a niekoľko 100 t hutníckej trosky. Odkalisko bolo prevádzkované od roku 1964 až do uzavretia a ukončenia prevádzky v roku 1975.

V rokoch 2013-2015 boli na lokalite realizované vzorkovacie práce pre kvalitatívne zhodnotenie podzemnej vody, povrchovej vody, zemín, dnových sedimentov a šírenia znečistenia v rámci monitoringu, ktorý sa na lokalite vykonával v rámci úlohy Monitoring environmentálnych záťaží („MEZ“ Kordík, 2015 in Kordík et al. 2015), ktorý realizoval Štátny geologický ústav Dionýza Štúra. Na základe výsledkov tejto práce sa za znečisťujúce látky dajú považovať: a) v pôdach: As, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn, b) v podzemných vodách: $CHSK_{Mn}$, amónne ióny, Cd, Zn, c) v drenážnych a povrchových vodách: Ca^{2+}, Mn, Cd, Zn, vodivosť, pH, sírany, d) v odkaliskových materiáloch – výnosy z vrtných jadier: Ba, Cd, Cu, Pb, Zn, e) v dnových sedimentoch: Cd, Pb, Zn, Cu, As, Sb, Ba.

Hoci samotné odkalisko sa podieľa na znečistení záujmovej oblasti, treba pripomenúť, že nakoľko takmer celá oblasť Banskej Štiavnice je silno ovplyvnená banskou činnosťou, v okolí lokality sa pravdepodobne vyskytujú aj ďalšie potenciálne zdroje znečistenia.

NÁVRH GEOLOGICKÉHO PRIESKUMU A SANÁCIE ODKALISKA LINTICH

Návrh geologického prieskumu

V prvej fáze prieskumných prác sú navrhované relevantné technické a vzorkovacie práce, terénne merania a laboratórne analýzy, zamerané na zabezpečenie relevantných informačných podkladov pre hodnotenie analýzy rizika podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia a získania optimálneho množstva špecifických údajov o pomeroch a kvalite horninového prostredia, podzemných a povrchových vôd.

V druhej fáze sú prieskumné práce vzhľadom k výsledkom predchádzajúceho monitoringu a zisteniu, že na znečistení lokality sa môžu podieľať aj ďalšie zdroje znečistenia, doplnené o oblasti hodnotenia a v rámci nich navrhované práce, ktoré sú prehľadne uvedené v tab. 1.

Návrh sanácie

Na odkalisku Lintich sú v rámci sanačných prác, vedúcich najmä k obmedzeniu plošného a priestorového šírenia sa znečisťujúcich látok (najmä Ca^{2+}, Mn, Cd, Zn, vodivosť, pH, sírany v drenážnych vodách a $CHSK_{Mn}$, amónne ióny, Cd, Zn v podzemných vodách) a k zabezpečeniu geotechnickej stability telesa odkaliska, rámcovo navrhované nasledujúce sanačné práce:

- zarovnanie a vysvahovanie povrchu odkaliska (zmiernenie sklonu svahov), rekultivácia povrchu odkaliska,
- stabilizácia obvodových hrán odkaliska, vybudovanie odvodňovacích kanálov,

zabezpečenie gravitačného odtoku zrážok z plochy odkaliska, vybudovanie obvodového trativodu pre drenáž zrážok z povrchu odkaliska,

- drenáž priesakových vôd na päte odkaliska a vybudovanie tesniacej/reakčnej bariéry s drénom na zachytenie znečistenej podzemnej vody a zachytenie výtoku drenážnych vôd odkaliska a ich zvedenie a následné čistenie v zbernej nádrži so zabudovanou vhodnou filtračnou technológiou na znižovanie koncentrácii znečisťujúcich látok, príp. vybudovanie následnej aeróbnej mokrade pre biologické dočistenie vody.

Návrh sanačných prác bude upresnený a konkretizovaný na základe výsledkov podrobného geologického prieskumu, resp. analýzy rizika a po posúdení geotechnického stavu odkaliska.

Oblasť hodnotenia	*Navrhované práce*
Overenie podielu odkaliska Lintich na znečistení okolitých zložiek ŽP	Testy vylúhovateľnosti sledovaných prvkov z antropogénnych sedimentov.
	Sekvenčná analýza – stanovenie podielov sledovaných prvkov vo (1) vodorozpustnej, (2) ionovymeniteľnej a karbonátovej, (3) redukovateľnej, (4) organicko-sulfidickej a (5) zvyškovej frakcii.
	Bilančné posúdenie a komplexné hodnotenie kvality a režimu vstupu, akumulácie a prestupu vôd telesom odkaliska – v 4 etapách budú vykonané: (1) hydrometrické a režimové merania na povrchovom toku ústiacom do odkaliska, v mieste výtoku drenážnych vôd odkaliska, v povrchovom toku Štiavnica pred a za ústim drenážnych vôd, spojené s terénnymi meraniami, odbermi a analýzou vzoriek, (2) meranie úhrnu zrážok zrážkomerom inštalovaným vo vrchnej časti odkaliska, (3) režimové merania stavu hladiny podzemnej vody a kontinuálne sledovanie základných fyzikálno-chemických parametrov podzemných vôd v HG vrtoch v referenčnej/zdrojovej oblasti a v indikačnej oblasti, spojené s terénnymi meraniami, odbermi a analýzou vzoriek.
Identifikáciu ďalších potenciálnych zdrojov znečistenia záujmovej oblasti	Vrtné práce, odbery vzoriek a laboratórne analýzy zemín, podzemných a povrchových vôd v širšom okolí záujmovej oblasti – vytypované potenciálne zdroje znečistenia – blízky areál bývalej taviarne Strieborná huta (tzv. „Dolná Huta“), líniový násyp úpravárenského materiálu v indikačnej oblasti pod odkaliskom, povrchový tok Štiavnica a referenčná oblasť.
Posúdenie geotechnického stavu odkaliska	Geotechnický audit odkaliska - získanie súboru informácií o geotechnických charakteristikách uložených antropogénnych sedimentov, geotechnických vlastnostiach podložia a hrádze odkaliska a ich stabilitných vlastnostiach, zostavenie geotechnického modelu odkaliska na riešenie jeho súčasnej statickej stability a vykonanie alternatívnych stabilitných výpočtov odkaliska, zhodnotenie a posúdenie monitoringu a jeho návrh.

Tab. 1 Oblasti hodnotenia a navrhované práce v rámci druhej fázy prieskumných prác.

Poďakovanie: *Návrh geologického prieskumu a sanácie EZ – Odkalisko Lintich bol vypracovaný v rámci zákazky "Spracovanie Plánov prác na odstránenie environmentálnej záťaže a poskytnutie súvisiacich služieb".*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Kordík, J., Slaninka, I., Bačová, N., Bahnová, N., Benková, K., Bottlik, F., Dananaj, I., Demko, R., Fajčíková, K., Frajkor, V., Fričovský, B., Gluch, A., Gonda, S., Gumáňová, J., Iglárová, Ľ., Jankulár, M., Jelínek, R., Kováčik, M., Kúšik, D., Lenhardtová, E., Liščák, P., Marcin, D., Mašlár, E., Mašlárová, I., Mikušová, J., Olšavský, M., Ondrášiková, B., Pažická, A., Pešková, I., Petro, Ľ., Pramuka, S., Šimeková, J., Zlocha, M., Zvarová, I., Mikita, S., Pauditš, P., Fordinál, K., Šefčík, P., Michalko, J., Bodiš, D., Repčiak, M., Grolmusová, Z., Kronome, B., Kováčik, M., Černák, R., Siska, M., Mackových, D., Repková, R., Findura, Ľ., Vabcová, J., Tupý, P., Jasovská, A., Mihalkovič, J., Jasovský, Z., Ilkanič, A., Lučivjanský, L., Olejník, M., Fekete, M., Jezný, M., Čopan, J., Keklák, V., Seres, Z., Machlica, A., Igondová, S., Soboňová, S., Binčík, T., Urban, O., Kolářová, J., Zavadiak, R., Bednárik, M., Polák, M., Veleba, P., Chovanec, J., Štefánek, J., Pospiechová, O., Pospiech, Ján, Pospiech, Juraj, Jurkovič, B., Kriváček, J., Méry, V., Urbaník, J., Gregor, T., Vybíral, V., Jurčák, S., Ďurovič, R., Filo, J., Gretsch, J., Hrubý, V., Krajňák, M., Zverka, P., Komoň, J., Hojnoš, M., Daniel, S., Ujpál, Z., Kultan, V., Bašista, J., Vaník, J., Hodál, M., Zvara, I., Pauk, J., Babiš, P., Hudec, A., Chovan, J., Ivanič, B., Kočický, D., Maretta, M., Špilárová, I., Švec, P., Turaček, D., Vazan, V., Zigo, T., 2015: Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. Záverečná správa. ŠGÚDŠ Bratislava. 1-252.

CHARAKTERISTIKA ILLITU NA EPITERMÁLNOM Au-Ag-Pb-Zn-Cu LOŽISKU BANSKÁ HODRUŠA AKO INDIKATORA PODMIENOK HYDROTERMÁLNYCH PREMIEN

Peter Uhlík[1], Peter Koděra[1], Adrian Biroň[2], Alexander Kubač[1], Boris Bača[3], Rastislav Milovský[2], Marek Osacký[1], Ľubica Puškelová[4]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie Ilkovičova 6, Mlynská dolina, Bratislava, peter.uhlik@uniba.sk
[2]Ústav vied o Zemi, Ďumbierska 1, Banská Bystrica, biron@savbb.sk
[3]Slovenská banská, spol. s r.o., Hodruša-Hámre č. 388, boris01baca@gmail.com
[4]Ústav vied o Zemi, Dúbravská cesta 9, Bratislava

ÚVOD

Drahokovovo-polymetalická mineralizácia na Rozália bani je v súčasnosti jediným ťaženým rudným ložiskom na Slovensku. Tento typ mineralizácie je tu ťažený už od roku 1992, pričom od roku 2007 sa ťaží východné pokračovanie ložiska. Skúmané ložisko sa nachádza v centrálnej zóne Štiavnického stratovulkánu v stredoslovenských neovulkanitoch. Epitermálna mineralizácia strednesulfidačného typu tu vystupuje na žilných štruktúrach v prostredí andezitov v blízkom nadloží granodioritu. Mineralizácia tu vznikala počas niekoľkých vývojových štádií (Kubač et al., 2017). Adularizácia a illitizácia sú hlavné alteračné prejavy mineralizácie na ložisku, čo je pre tento typ epitermálnych ložísk typické (napr. Hedenquist et al., 2000). Ich distribúcia na ložisku je však dosť neobvyklá so subhorizontálnym priebehom, odrážajúcim subhorizontálnu orientáciu celého žilného systému pozdĺž strižnej zóny (Koděra et al., 2017). Drahokovovo-polymetalická mineralizácia je rozsegmentovaná mladšími silmi kremenno-dioritových porfýrov a mladšou zlomovou tektonikou súvisiacou s výzdvihom hráste v centre štiavnickej kaldery (Koděra et al., 2005).

Tento príspevok sa snaží využiť významné zastúpenie illitu na ložisku pre určenie teplotných podmienok formujúcich okolorudné premeny. Teploty kryštalizácie illitu je možné odvodiť z jeho štruktúrneho usporiadania, vyjadreného pomocou Küblerovho indexu (KI, „kryštalinita“ illitu) a polytypizmu (Šucha, 2001). KI sa používa predovšetkým na odlíšenie rozličných stupňov diagenézy až skorej metamorfózy. Využíva sa 10 Å illitové bazálne difrakčné maximum 001, ktorého šírka sa vplyvom teploty znižuje s rastom difrakčných domén. Meria sa celá šírka bazálneho difrakčného maxima 001 v polovičnej výške jeho maximálnej intenzity (FWHM; Frey a Robinson, 1999; Warr a Mählmann, 2012). Tento parameter sa zriedkavejšie využíva na geotermometriu aj v hydroterálnych systémoch (Ji a Browne, 2000). Najbežnejšími polytypmi illitu nachádzajúcimi sa v rôznych geologických prostrediach sú $1M_d$, 1M a $2M_1$ a v tomto slede indikujú aj nárast teploty (Smith a Yoder, 1956; Bailey, 1984; Środoń a Eberl, 1984; Grathoff a Moore, 1996).

Illity na ložisku Banská Hodruša boli v minulosti študované len vo veľmi obmedzenom rozsahu a to takmer vylučne v starej (zapadnej) časti ložiska, najma žilny system Svetozár. Boli identifikované polytypy 1M a $2M_1$. Hodnoty Küblerovho indexu sa pohybovali od 0,3 po 0,5 resp. od 0,55 po 0,7 °2 theta (Maťo et al.,1996; Kraus et al., 1999).

METODIKA

Vzorky alterovaných andezitov z bane Rozália boli charakterizované rtg. práškovou difrakciou (XRD). Celohorninové vzorky pre XRD kvantitatívnu analýzu boli pripravené podľa Środońa et al. (2001) a Eberla (2003). Rtg. analýzy boli vykonané na difraktometri Philips PW 1710. Kvantitatívna analýza bola realizovaná programom RockJock 11 (Eberl, 2003; Uhlík et al., 2012). Zo vzoriek, ktoré obsahovali viac ako 40 hm.% illitu a zároveň menšie množstvo iných ílových minerálov sa pripravila ílová frakcia pod 2 μm (sedimentáciou). Z XRD záznamov orientovaných preparátov sa získali hodnoty FWHM prvého bazálneho reflexu illitu. Zo vzoriek v ílovej frakcii dominantne obsahujúcich illit sa pripravili neorientované preparáty pomocou miešania 300 mg ílovej frakcie a 0,15 ml hexánu v mlyne Retsch MM200 (Omotoso a Eberl, 2009). XRD záznamy pre určenie polytypov sa vyhodnocovali podľa práce Grathoffa a Moorea (1996). Zo zhotovených XRD záznamov sa zisťoval aj pomer polytypov $1M/2M_1$, možnú prítomnosť $1M_d$ sme zanedbali. Merala sa maximálna intenzita charakteristických

polytypových difrakčných maxím (1M (3,07 Å) vs. $2M_1$ (3 Å) a 1M (3,66 Å) vs. $2M_1$ (3,5 Å)), od ktorých sa následne odčítalo pozadie XRD záznamu. Hodnoty susediacich maxím sa medzi sebou vydelili, čím sa získala číselná hodnota, vyjadrujúca pomer medzi 1M a $2M_1$ polytypmi. Hodnota rovnej jednej predstavovala približne rovnaké zastúpenie oboch polytypov. Hodnoty >1 reprezentujú prevahu polytypu 1M, naopak hodnoty <1 poukazujú na prevahu polytypu $2M_1$.

Izotopové zloženie illitov bolo študované za účelom overenia zdrojov hydrotermálnych fluíd. Izotopové zloženie vodíka bolo analyzované na Ústave vied o Zemi v Banskej Bystrici na izotopovom hmotnostnom spektrometri (IRMS) s magnetickým sektorom Thermo Scientific MAT 253 s presnosťou 3 ‰. Izotopové zloženie kyslíka bolo analyzované v Scottich Universities Environmental Research Centre v Glasgowe. Na analýzy bol použitý 1 mg illitu, ktorý reagoval s ClF_3 pomocou zahrievania laserom. Presnosť analýz je 0,2 ‰ $\delta^{18}O$. Izotopové zloženie fluíd v rovnováhe s illitom bolo vypočítané pomocou frakcionačných faktorov z prác Sheppard & Gilg (1996) a Capuano (1992) za použitia teploty kryštalizácie odvodenej z KI kalibrovaného na geotermálnom systéme (Ji a Browne, 2000 – viď nižšie).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z celkového doterajšieho množstva 165 alterovaných andezitov analyzovaných na celohorninovú kvantitatívnu analýzu bolo vyhodnotených 35 vzoriek pre získanie KI a 10 vzoriek na určenie illitového polytypu.

Küblerov index (KI)

Hodnoty KI sa pohybovali pomerne rovnomerne od 0,29 po 0,68 °2 theta. Keď sa na tieto hodnoty aplikoval geotermometer používaný v diagenéze a skorej metamorfóze (Frey a Robinson, 1999) teploty sa pohybovali od 155 po 290°C. Pri použití závislosti KI od teploty z recentnej geotermálnej oblasti z vulkanickej zóny Taupo na Novom Zélande (Ji a Browne, 2000) teplotná škála bola užšia od 255 po 315°C. Evidentný je veľký rozdiel (80-100°C) pri spodnej teplotnej hranici, korešpondujúci s vyššími hodnotami KI od 0,4 °2 theta. Hodnoty získané použitím geotermometra z recentnej vulkanickej oblasti sú v súlade s teplotami vzniku mineralizácie pri 250–310°C, ktoré boli zistené na základe štúdia fluidných inklúzií zo západného (Koděra et al., 2005) aj východného ložiska (Kubač, 2017). Pre študovaný epitermálny žilný systém sa teda ako vhodnejšie javí použitie geotermometra z recentnej vulkanickej oblasti.

Polytypy illitu

Zvolený spôsob kvantifikácie prítomnosti jednotlivých polytypov illitu má svoje obmedzenia. Ak študovaná vzorka obsahuje prímesy K-živca alebo sideritu aj v ílovej frakcii, niektoré charakteristické XRD maximá illitu sa prekrývajú s uvedenými prímesami, čo komplikuje až vylučuje ich využitie pre štúdium polytypizmu (Tab.1). Zároveň výber merania susediacich charakteristických XRD maxím pre 1M a $2M_1$ vylučuje kvantifikáciu prítomnosti $1M_d$. Už len identifikácia prítomnosti $1M_d$ v zmesi 1M a $2M_1$ je komplikovaná, predovšetkým pre prekrytie identifikačných difrakčných maxím $1M_d$ polytypu polytypom 1M. Možným riešením je použiť celozáznamové fitovanie (Schomberg et al., 2017), čomu by sme sa chceli venovať v budúcnosti. Podľa súčasných výsledkov nebola pozorovaná prevaha jedného z identifikovaných polytypov illitu v rámci ložiska. V piatich vzorkách bola prevaha polytypu $2M_1$, v štyroch prevaha 1M a v jednej vzorke boli obidva polytypy zastúpené približne rovnako (tab. 1). Aj distribúcia polytypov illitu v rámci jednotlivých typov žilného systému je zatiaľ variabilná. Pri žilách Svätozár a Karolína prevládal polytyp 1M (meranie len po jednej vzorke), pri žilnom systéme Agnesa v troch vzorkách dominoval $2M_1$ a v jednej 1M, pri žilnom systéme Kryštof boli určené oba polytypy a pri žile Amália prevládal $2M_1$, ale opäť bol polytyp určovaný iba po jednej vzorke.

	$1M/2M_1$	$1M/2M_1$	
	3,66/3,50	3,07/3,00	Polytyp
BHS-222/8,0	n.a.	8,62	$1M_1$>>2M
DC-8/77,1	0,76	0,23	2M>$1M_1$
RB-87A	n.a.	0,10	2M>>$1M_1$
RB-89B	4,71	2,23	$1M_1$>2M
RB-92A	n.a.	2,91	$1M_1$>2M
RB-170C	10,97	n.a	$1M_1$>>2M
RB-171D	0,30	0,15	2M>>$1M_1$
RB-200B	0,33	0,14	2M>>$1M_1$
RB-201B	n.a.	1,09	$1M_1$+2M
RB-171C	0,32	0,58	2M>$1M_1$

Tab. 1 Prehľad určených polytypov illitu a ich semikvantitatívne zastúpenie. Hodnoty v druhom riadku sú v Å a predstavujú charakteristické XRD maximá. Význam ostatných hodnôt je vysvetlený v metodike. n.a. – intenzita difrakčných maxím sa nedala vierohodne merať pre ich prekrývanie s inými minerálnymi fázami.

Izotopové zloženie illitu

Namerané izotopové zloženie illitov sa zistilo v pomerne úzkom rozsahu -97 až -115 ‰ δD a 4,1 až 5,3 ‰ $\delta^{18}O$, pričom vypočítané izotopové zloženie rovnovážnych fluíd sa pohybuje v rozsahoch -72 až -90 ‰ δD a 0,0 až 1,1 ‰ $\delta^{18}O$. Vzhľadom na relatívne malý počet analýz (4 kyslíky, 12 vodíkov) nie je zatiaľ možné sa relevantne vyjadriť k zmene izotopového zloženia vo vzťahu k štruktúrnemu usporiadaniu illitov alebo ich priestorovej distribúcii, či príslušnosti k jednotlivým typom žíl.

Možné je však porovnanie s izotopovým zložením fluíd v rovnováhe so žilným kremeňom, ktoré je veľmi podobné so západnou (-62 až -86 ‰ δD, -1,0 až 1,1 ‰ $\delta^{18}O$; Koděra et al., 2005) aj východnou časťou ložiska (-3,5 až 2,5 ‰ $\delta^{18}O$; Kubač, 2017). Takéto izotopové zloženie fluíd je možné interpretovať ako zmiešaný zdroj fluíd s magmatickým aj meteorickým komponentom, avšak s pomerne homogénnym pomerom oboch zdrojov v rámci celého priestoru ložiska ako aj jeho vývoja v čase. To naznačuje, že k zmiešavaniu meteorickej vody s magmatickým fluidom muselo dochádzať v hĺbke pri výstupe magmatického fluida z magmatického rezervoára pod štiavnickým stratovulkánom.

Potvrdilo sa tiež odlišné izotopové zloženie fluíd v porovnaní s hydrotermálnymi systémami viazanými na intrúziu granodioritu (skarny, polymetalicko-imgračné zrudnenie), ktoré vykazujú trend zmiešavania s relatívne ťažkou meteorickou vodou (Koděra et al., 2004). To pravdepodobne súvisí so zmenou klímy v čase medzi umiestnením granodioritu a vznikom epitermálnej mineralizácie (Planderová et al., 1993).

Zaujímavé je aj porovnanie s nízko-sulfidačnými epitermálnymi systémami v Novej Bani a v Kremnici, ktorých izotopové zloženie rovnovážnych fluid s ílovými minerálmi vykazuje významne znížené hodnoty izotopového zloženia kyslíka (~-6 až 0 ‰ $\delta^{18}O$; Majzlan et al., 2017; Koděra et al., 2014). Tento rozdiel je možné interpretovať ako vyšší podiel meteorickej vody v týchto systémoch, čo sa potvrdilo aj v zníženej salinite fluíd vo fluidných inklúziách. Vyšší podiel meteorickej vody v nízkusulfidačných systémoch v porovnaní so strednesulfidačnými je pre epitermálne žilné systémy charakteristický (napr. Hedenquist et al., 2000).

ZÁVER

Illit je hlavným ílovým minerálom v okolorudných hydrotermálnych premenách andezitu na epitermálnom ložisku drahokovovo-polymetalickom ložisku Banská Hodruša. Zistená tu bola prítomnosť 1M a $2M_1$ illitových polytypov v rôznom pomere na celom ložisku bez dominantnej prevahy jedného z nich. Meranie Küblerovho indexu (KI, „kryštalinity“ illitu) a použitím geotermometra z geotermálnej oblasti priniesli teplotné rozpätie od 255 po 315 °C, čo je v zhode s údajmi zo štúdia fluidných inklúzií v rámci epitermálneho ložiska Banská Hodruša.

Izotopovým štúdiom illitu sa zistil izotopovo homogénny magmaticko-meteorický pôvod fluíd pre celý rozsah ložiska. Zloženie a pôvod fluíd je pritom odlišné od hydrotermálnych systémov spätých s granodioritovou intrúziou, ako aj nízkosulfidačnými systémami v Novej Bani a v Kremnici.

Poďakovanie: *Práca bola podporená grantom VEGA č. 1/0560/15, projektom APVV-15-0083 a firmou Slovenská banská, spol. s.r.o.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Bailey, S.W., 1984: Classification and structures of the micas. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 13, 1-12.

Capuano, R.M., 1992: The temperature-dependence of hydrogen isotope fractionation between clay minerals and water: evidence from a geopressured system. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56, 2547-2554.

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, 78, 1-47.

Frey, M., Robinson, D, 1999: Low-Grade Metamorphism. Blackwell Science Ltd, 1-313.

Grathoff, G.H., Moore, D.M., 1996: Illite polytype quantification using Wildfire© calculated X-Ray diffraction patterns. Clays and Clay minerals, Vol. 44, No. 6, 835-842.

Hedenquist, J.W., Arribas, A., Gonzales-Urien, E., 2000: Exploration for epithermal gold deposits. Reviews in Economic Geology, 13, 245–277.

Ji, J.F., Browne, P.R.L., 2000: Relationship between illite crystallinity and temperature in active geothermal systems of New Zealand. Clays and Clay minerals, Vol. 48, No. 1, 139-144.

Koděra, P, Kubač, A, Uhlík, P., Osacký, M., Vojtko, R., Chovan, M, Lexa, J, Žitňan, P, 2017: Hydrothermal alteration of a shallow-dipping epithermal Au-Ag-Pb-Zn-Cu deposit Banská Hodruša Slovakia. The 14th Biennial SGA Meeting, Quebec, Canada, 159-162.

Koděra, P., Lexa, J., Fallick, A., Wälle, M., Biroň, A. 2014: Hydrothermal fluids in epithermal and porphyry Au deposits in the Central Slovakia Volcanic Field. Geological Society, London, Special Publications, 177-206.

Koděra, P., Lexa, J., Rankin, A.H., Fallick, A.E. 2004: Fluid evolution in a subvolcanic granodiorite pluton related to Fe and Pb-Zn mineralization, Banska Štiavnica ore district, Slovakia. Economic Geology, 99, 1745-1770.

Koděra, 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.

Koděra, P., Kubač, A., Uhlík, P., Osacký, M., Lexa, J., Vojtko, R., Žitňan, P., 2016: Hydrotermálne premeny vo východnej časti drahokovovo-polymetalického ložiska Banská Hodruša**.** Zborník vedeckých príspevkov z konferencie Geochémia 2016, ŠGÚDŠ, Bratislava, 68-71.

Kraus, I., Chernishev, I.V., Šucha, V., Kovalenker, V.A., Lebedev, V.A., Šamajova, E., 1999: Use of illite for K/Ar dating of hydrothermal precious and base metal mineralization in central slovak Neogene volcanic rocks. Geologica Carpathica, 50, 353-364.

Kubač, A., 2017: Mineralógia a genéza drahokovovo-polymetalickej mineralizácie na Rozália bani a na lokalite Prochot v štiavnickom stratovulkáne. Dizertačná práca. Manuskript, archív KLG Prif UK, Bratislava, 1-160.

Kubač, A., Chovan, M., Koděra, P., Kyle, J.R., Žitňan, P., Lexa, J., Vojtko, R., 2017: Mineralogy of the epithermal precious and base metal deposit Banská Hodruša at the Rozália Mine (Slovakia). Mineralogy and Petrology (in press).

Majzlan, J., Berkh, K., Kiefer, S., Koděra, P., Fallick A.E., Chovan, M., Bakos, F., Biroň, A., Ferenc, Š., Lexa, J., 2017: Mineralogy, alteration patterns, geochemistry, and fluid properties of the Ag-Au epithermal deposit Nová Baňa, Slovakia. Mineralogy and Petrology, https://doi.org/10.1007/s00710-017-0516-0

Maťo, Ľ., Sasvari, T., Bebej, J., Kraus, I., Schmidt, R., Kalinaj, M., 1996: Štrukturne kontrolovaná žilná mezotermálna zlato-kremeňová a epitermálna drahokovovo-polymetalická mineralizácia v hodrušskom rudnom poli, stredoslovenské neovulkanity. Mineralia Slovaca, 28, 455-490.

Omotoso, O., Eberl, D., 2009: Sample preparation and data collection strategies for X-ray diffraction quantitative phase analysis of clay-bearing rocks. 46th Annual Meeting of The Clay Minerals Society, June 5-11, 2009, Billings, Montana USA, p.209.

Planderová, E., Ziembińska-Tworzydlo, M., Grabowska, I., Kohlman-Adamska, A., Konzálová, M., Nagy, E., Pantić, N., Rylova, T., Sadowska, A., Slodkowska, B., Stuchlik, L., Syabryaj, S., Wazynska, H., Zdražilková, N., 1993: On paleofloristic and paleoclimatic changes during the Neogene of Eastern and Central Europe on the basis of palynological research. In: Planderová, E. et al. (eds.), Paleofloristic and paleoclimatic changes during Cretaceous and Tertiary, Geological Survey of Slovak Republic, Bratislava, 119-129.

Sheppard, S.M.F., Gilg, H.A., 1996: Stable isotope geochemistry of clay minerals. Clay Minerals, 31, 1-24.

Schomberg, A.C., Wemmer, K., Warr, L.N., Grathoff, G., 2017: K-Ar age determinations on the clay size fractions of illite "crystallinity" index standard (CIS) samples. In: XVI International Clay Conference, Granada, Spain, Scientific Research Abstracts, vol. 7, 690.

Smith, J.V., Yoder, H.S., Jr., 1956: Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs. Mineralogical Magazine, 31, 209-231.

Środoń, J., Drits, V.A., McCarty, D.K., Hsieh, J.C.C., Eberl, D.D., 2001: Quantitative X-Ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. Clays and Clay minerals, 49, 514-528.

Środoń, J., Eberl, D.D., 1984: Illite. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 13, 495-544.

Šucha, V., 2001: Íly v geologických procesoch. Univerzita Komenského v Bratislave, 2001, 1-159.

Uhlík, P., Jánošík, M., Kraus, I., Pentrák, M., Čaplovičová, M., 2012: Charakterizácia bentonitu z ložiska Hliník nad Hronom (jastrabská formácia štiavnického stratovulkánu, Západné Karpaty). Acta Geologica Slovaca, 4, 2, 125-137.

Warr, L.N., Mählmann, R.N., 2015: Recommendations for Kübler Index standardization. Clay Minerals, 283-286.

MINERALOGICKÁ CHARAKTERISTIKA SEDIMENTOV BATIZOVSKÉHO PLESA

Peter Uhlík[1], Adrian Biroň[2], Radovan Pipík[2], Juraj Šurka[2], Dušan Starek[3], Rastislav Milovský[2]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie Ilkovičova 6, Mlynská dolina, Bratislava, peter.uhlik@uniba.sk
[2]Ústav vied o Zemi, Ďumbierska 1, Banská Bystrica, biron@savbb.sk
[3]Ústav vied o Zemi, Dúbravská cesta 9, Bratislava, dusan.starek@savba.sk

ÚVOD

Geomorfologické a geologické údaje z územia Vysokých Tatier (VT) predpokladajú osem období zaľadnenia v kvartéri. Maximálny rozsah posledného zaľadnenia prebehol v dvoch fázach v obdobiach pred 26 – 21 tis. r. a 18 tis. r. (Makos et al., 2014), po ktorom nasledoval ústup a odkrytie skalného podložia (Kotarba a Baumgart-Kotarba, 1999). V ľadovcových jazerách prebiehala sedimentácia svetlosivého jemnozrnného štrku až prachu, ktorý bol v preboreále nahradený organickým sedimentom typu gyttja v dôsledku klimatického oteplenia a zvýšenia humidity (Wicik, 1986; Klapyta et al., 2016). Podľa súčasných klimatických údajov, geomorfológie, údajov o snežnej línii a hranici lesa vo vyššej nadmorskej výške na južnej strane VT sa predpokladá asynchrónny absolútny vek v danej nadmorskej výške v prospech skoršej deglaciácie v južne orientovaných údoliach. Pri dnešnom stave poznatkov je však komplikované vysvetliť vekové rozdiely medzi jazerami. V každom prípade je nevyhnutný intenzívny sonarový výskum tatranských plies na oboch stranách VT a ďalšie radiokarbónové údaje o limnickej výplni (Pipík et al., 2017). Vzorky jazerných sedimentov z Batizovského plesa (1884 m nm) patria do komplexného paleolimnologického štúdia plies VT s cieľom posúdiť časovanie zániku ľadovcov a amplitúdu klimatických a ekologických zmien na hranici glaciál/interglaciál. Predkladaný príspevok chce predložiť prvé výsledky mineralogickej analýzy jazerných sedimentov na slov. strane VT.

METODIKA

Vzorky sedimentov z Batizovského plesa boli získané pomocou limnickej plošiny určenej pre odber sedimentov z dna jazier. Pred odberom vzoriek bol prevedený prieskum sonarom SB-216S, ktorý poskytuje vysokorozlišovací akustický obraz výplne plesa v reze a umožnil výber miesta s najväčšou mocnosťou limnických sedimentov. Odber vzoriek sa uskutočnil oceľovým jadrovačom pracujúcom na hydraulickom princípe umožňujúcom odber jadier s dĺžkou 2 m a priemerom 60 mm. Maximálna možná hĺbka jadrovania je 23 m (detailný opis zariadení na http://www.geol.sav.sk/files/Paleolimnolab.pdf). Celková odobraná hrúbka sedimentov z Batizovského plesa bola 336 cm. Vrtné jadrá boli po nedeštruktívnej analýze mikro-CT rozdelelené po 1 cm a časť vzoriek bola použitá na zrnitostnú a mineralogickú analýzu. Vzorky boli charakterizované rtg. práškovou difrakciou (XRD), podobne ako je uvedené v Uhlík et al. (2017).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Najvrchnejší sediment (0-169 cm) Batizovského plesa je tvorený organickým sedimentom typu gyttja. Po rozdelení sedimentu v centimetrovom intervale a vysušení zostalo vo vzorkách len 1 až 5 g fosílneho organického sedimentu. Pre nedostatok materiálu sa tento typ sedimentu ešte mineralogicky necharakterizoval.

V intervale od 178 po 336 cm sa nachádzal svetlosivý laminovaný prachový sediment. Množstvo materiálu po vysušení bolo výrazne väčšie ako z organického sedimentu, od 10 po 26 g na cm. Časť vzoriek prachového sedimentu bola podrobená zrnitostnej analýze. Jedná sa o jemnozrnný sediment pod 1 mm. Dominantnou frakciou je frakcia pod 0,063 mm. Jej absolútne zastúpenia sa však pohybuje od 44 po 85 hm.%. Druhé najvýznamnejšie zastúpenie má frakcia od 0,125 po 0,5 mm od 6 po 26 hm.%.

Mineralogická analýza sedimentu

Analyzované vzorky predstavujú kvalitatívne mineralogicky homogénnu asociáciu: kremeň, Na-plagioklas, K-živec, muskovit, ktoré sú sprevádzané aj prítomnosťou menej usporiadaných dioktaedrických vrstevnatých silikátov ako illit prípadne smektit, prítomný je aj chlorit a kaolinit. Táto minerálna asociácia z väčšej časti zodpovedá okolitým horninám, ktorými sú biotické tonality až granodiority v menšej miere ruly (Nemčok et al., 1993). Vzorky sa významnejšie líšia kvantitatívne.

Najvýznamnejší rozdiel je medzi najspodnejšou vzorkou (335-336 cm) a vzorkou z hĺbky 208-209 cm v množstve nevrstevnatých silikátov (kremeň, živce) a ílových minerálov. V najspodnejšej vzorke je až 80 hm.% kremeňa a živcov oproti ich 56 hm.% z vrchnejšej časti prachových sedimentov. Prevaha identifikovaných minerálnych fáz v najspodnejšej vzorke koreluje zo zrnitostnou distribúciou - najhrubšie zrná zo všetkých študovaných vzoriek. Obe porovnávané vzorky obsahujú relatívne podobné množstvo muskovitu, okolo 15 hm.%, ale rozdiel je v množstve ílových minerálov. Kým vzorka 208-209 cm obsahuje až 16 hm.% sumy illitu a smektitu, vzorka z hĺbky 335-336 cm obsahuje len stopy týchto minerálov. Zároveň u plytšej vzorky je vyšší obsah aj kaolinitu (1,6 hm.%) a chloritu (7,6 hm.%) oproti stopovému množstvu kaolinitu a 5,2 hm.% chloritu z najspodnejšej vzorky. Doterajšie výsledky nepoukazujú na závislosť množstva ílových minerálov od hĺbky. Mineralogické zmeny sú skôr chaotické, a to si vysvetľujeme rozdielnou dynamikou sedimentácie. Kľudnejšia sedimentácia akumulovala viac ílových minerálov, dynamickejšia priniesla viac väčších, neílových minerálov. Podobne bolo rozdielne minerálne a zrnitostné zloženie interpretované v dvoch plesách na poľskej strane VT (Bak, 1991-1992).

Mineralogická analýza ílovej frakcie

Analýza ílovej frakcie potvrdila prítomnosť asociácie illit, chlorit, kaolinit a smektit. Kým zastúpenie prvých troch ílových minerálov sa v študovaných vzorkách prakticky nemení, obsah smektitu je variabilný, aspoň u niektorých vzoriek. Ojedinele je v stopových množstvách, v niektorých vzorkách je zastúpený minoritne, ale vo väčšine vzoriek sa smektit približuje množstvom k trom hlavným ílovým minerálom. Pôvod ílových minerálov nie je úplne zrejmý. Relatívne vyšší obsah chloritu cez 5 hm.% a nízky obsah biotitu do 1 hm.%, poukazuje na premenu biotitu na chlorit, pravdepodobne zvetrávaním. Z doterajších poznatkov o mineralógii tatranských pôd na slovenskej strane VT (dominuje vermikulit resp. zmiešanovrstevnatý illit-vermikulit, kým smektit, kaolinit, chlorit a obzvlášť illit sú len minoritne zastúpené) vyplýva, že zloženie ílových minerálov v recentných pôdach a študovaných jazerných sedimentoch je odlišné. To sa dá vysvetliť dvoma spôsobmi. Prvým je nižšia intenzita zvetrávania s prevahou mechanického rozdružovania pred usadením prachového sedimentu do jazera v porovnaní so súčasnosťou, alebo že k mineralogickým zmenám došlo aj po usadení. K zodpovedaniu tejto otázky bude potrebné analyzovať viac materiálu a použiť ďalšie metódy štúdia ílových minerálov.

ZÁVER

Hlavnými minerálmi jazerných sedimentov Batizovského plesa z hĺbky 178-336 cm sú kremeň, Na-plagioklas, muskovit a K-živec. Vzorky sa medzi sebou líšia množstvom ílových minerálov, ktoré sú v celom študovanom profile zastúpené illitom, chloritom, kaolinitom a smektitom. V blízkej budúcnosti budú analyzované aj vzorky z vrchnej časti vrtu (0-169 cm), ktorý obsahuje organický postglaciálny sediment typu gyttja.

Poďakovanie: *Práca bola podporená projektom APVV-15-0292.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Bak, K., 1991-1992: The mineralogical composition and conditions of sedimentation of the lacustrine deposits in the Highy Tatra Mountains (Poland). Studia Geomorphologica Carpatho-Balcanica, Vol XXV-XXVI, 151-161.

Klapyta, P., Zasadni, J., Pociask-Karteczka, J., Gajda, A., Franczak, P., 2016: Late Glacial and Holocene Paleoenvironmental records in the Tatra Mountains, East-Central Europe, based on lake, peat bog and colluvial sedimentary data: A summary review. Quaternary International 415, 126-144.

Kotarba, A., Baumgart-Kotarba, M., 1999: Problems of glaciation of the High Tatra Mountains – Joseph Partsch synthesis in the light of current knowledge. Zeitschrift für Geomorphologie N.F. Supplementary Band, 113, 19-31.

Makos, M., Dzierzek, J., Nitychoruk, J., Zreda, M., 2014: Timing of glacier advances and climate in the Tatra Mountains (Western Carpathians) during the Last Glacial Maximum. Quater. Research, 82, 1-13.

Nemčok, J., Bezák, V., Janák, M., Kahan, Š., Ryja, W., Kohút, M., Lehotský, I., Wieczorek, J., Zelman, J., Mello, J., Halouzka, R., Raczkowski, W., Reichwalder, P., 1993: Vysvetlivky ku geologickej mape Tatier 1:50 000. Geologický ústav Dionýza Štúra, 1-135.

Pipík, R, Milovský R., Starek, D, Šurka J., Uhlík P., Bitušík, P., Hamerlík, L., 2017: Koniec ľadovca v Tatrách. Otvorený geologický kongres SGS a ČGS, Vysoké Tatry 2017, 54-55.

Uhlík, P., Biroň, A., Kubač, A., Bača, B., Koděra, P., Osacký, M., Puškelová, Ľ., 2017: Illity z hydrotermálnej premeny na epitermálnom Au-Ag-Pb-Zn-Cu ložisku Banská Hodruša**.** Zborník z konferencie Geochémia 2017, ŠGÚDŠ, Bratislava.

Wicik, B., 1986: Asynchronicznosc procesow wietrzenia i sedimentacji w zbiornikach jeziornych Tatr I Karkonoszy w postglacjale. Przeglad geograficzny 58 (4), 809-823.

ORGANICKÉ KYSELINY V PÔDACH

Martin Urík, Filip Polák, Ingrid Hagarová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov Ilkovičova 6, Mlynská dolina, Bratislava, Bratislava, urik@fns.uniba.sk

ÚVOD

Organické kysliny v pôdach sú významnou frakciou organickej hmoty, ktoré sú vo zvýšených obsahoch detekovateľné prevažne v rizosfére rastlín. Aj keď medzi pôdne organické kyseliny môžeme zaradiť aj vysokomolekulové organické látky, z ktorých dominantnou skupinou sú najmä humínové kysliny, zámerom výskumu našej vedeckej skupiny sú nízkomolekulové mono- až tri-karboxylové organické kysliny, ktorých molekulová hmotnosť je v rozsahu 60 až niekoľko sto daltonov (Polák et al., 2017). Tie sú zároveň v pôdnom prostredí mobilnejšie než humínové kysliny a fulvokyseliny a zohrávajú významnú úlohu pri zvetrávaní tuhých substrátov, detoxikácii kovov a sprístupňovaní živín pre korene rastlín (Adeleke et al., 2017).

Environmentálny význam organických kyselín je v niektorých prípadoch preceňovaný, inokedy je ich vplyv na ekosystém pôd opomínaný. Tento fakt súvisí prevažne s problémom výťažnosti organických kyselín extrakčnými technikami a ich kvantifikáciou v pôdach. Obmedzenia vyplývajú z rôznej intenzity ich respirácie mikroorganizmami, ktorá je podmienená mikrobiálnou aktivitou a druhovým zastúpením mikrobiocenóz (Fujii et al., 2013), ale aj ich interakciami s biologickými a abiotickými zložkami pôd. Organické kysliny v pôde sú do veľkej miery metabolizované do nových zlúčenín alebo imobilizované v pôdnych koloidoch, čím sa významne obmedzuje možnosť jednoznačného hodnotenia ich celkového obsahu v čase. Viac než polovica organických kyselín je respirovaných. Iné práce však uvádzajú, že až 4/5 organických kyselín, ktoré sú uvoľnené do pôdneho prostredia z biomateriálov, sú v rámci 20 min naviazané do pôdnych koloidoch (Andrade et al., 2013; Jones a Brassington, 1998).

ZDROJE ORGANICKÝCH KYSELÍN V PÔDACH

Väčšina organický kyselín vyskytujúcich sa v ekosystéme pôd sú rastlinné a mikrobiálne exudáty, alebo vznikajú rozkladom komplexných organických látok rôzneho pôvodu (tab. 1). Korene rastlín produkujú do rizosféry širokú paletu jednoduchých a komplexných organických látok, vrátane fenolov, aminokyselín, organických kyselín, fytosiderofórov, vitamínov, enzýmov a purínov. Rastlinami produkované organické kysliny zohrávajú úlohu chemoatraktorov pre mikroorganizmy, sú chelátormi málo rozpustných anorganických živín, súvisia s detoxikáciou Al a indukujú expresiu *nod* génov (Dakora a Phillips, 2002).

Kvantita a kvalita organických kyselín v rastlinných exudátoch je ovplyvnená rôznymi biotickým a abiotickými faktormi v pôde, najmä však mechanickými faktormi vplývajúcimi na morfológiu koreňa, fyziologický stres, ktorý vyvoláva sucho alebo toxicita kovov, nedostatok dostupných živín v pôde a zmeny v teplote, pôdnej vlhkosti a intenzite žiarenia (Jones a Brassington, 1998).

Rastlinný druh	**dominujúci anión organických kyselín v exudátoch**
Arabidopsis thaliana	citrát
Zea mays	citrát, malát, oxalát
Oriza sativa	citrát
Brassica napus	citrát, malát
Helianthus annuus	malát
Mikrobiálny druh	
Aspergillus flavus	malát, laktát
A. terreus	malát, itakonát
A. niger	citrát, oxalát
A. oryzae	malát, vínan, laktát, butyrát
Nectria pseudocinnabarina	malát
Ganoderma weberianum	oxalát

Tab. 1 Dominujúce anióny organických kyselín v exudátoch vybraných druhov rastlín a mikroorganizmov (Liaud et al., 2014; Mariano et al., 2005).

Podobne ako v rastlinách, mikrobiálna syntéza organických kyselín a ich uvoľňovanie v prírodnom prostredí je dôsledkom adaptácie na stres vyvolaný abiotickými a biotickými stresormi. Aj vďaka tomu existujú určité podobnosti v produkcii organických kyslín v rámci rôznych mikrobiálnych skupín a rastlín (Adeniji et al., 2010; Dezam et al., 2017; Vyas a Gulati, 2009). Vzájomná interakcia týchto odlišných skupín môže vyvolať aj štatisticky významne vyššiu produkciu organických kyselín, ako je to napr. v prípade

interakcie ektomykoríznych spoločenstiev a koreňov rastlín (Griffiths et al., 1994). Kvalita a kvantita rastlinných exudátov následne ovplyvňuje druhové zastúpenie mikroorganizmov a tie zas metabolickú funkčnosť koreňových buniek.

OBSAHY A ANALÝZA ORGANICKÝCH KYSELÍN V PÔDACH

Z celej škály nízkomolekulových organických kyselín v pôde boli ako environmentálne relevantné identifikované najmä kyselina šťaveľová, citrónová, jablčná, octová a vínna. Tieto organické kysliny majú významnú úlohu aj pri ovplyvňovaní pôdnej produktivity. Vo všeobecnosti ich účinnosť v biologických procesoch pôd klesá s počtom karboxylových skupín v molekule. V širokom rozmedzí rôznych pôdnych ekosystémov je koncentrácia organických kyselín v pôdnych roztokoch v rozsah do 50 µM. Obsahy monokarboxylových kyselín sú však vyššie a vyskytujú sa do 1 mM koncentrácie (Strobel, 2001). V tab. 2 uvádzame koncentrácie niektorých organických kyselín identifikovaných v rôznych pôdnych typoch.

lokalizácia odberu	**typ aniónu organickej kyseliny**	**koncentrácia organickej kyseliny**	**literárny zdroj**
rizosféra *Glycine max*, *Vigna unguiculata*, *Zea mays*	citrát	4 – 17 µmol.g^{-1}	Nwoke et al. (2008)
pôdny extrakt pri kultivácii *Zea mays*	octan, laktát	1,5 – 3,5 µmol.L^{-1}	Fischer et al. (2010)
rizosféra *Cicer arietinum*	citrát, malonát	do 4,7 µmol.g^{-1}	Veneklaas et al. (2003)
pôda z okolia *Pinus maasoniana*	citrát, malát, laktát, octan, oxalát	2 – 22 µmol.g^{-1}	Wang et al. (2007)
rizosféra *Elytrigia repens*	octan, mravčan, citrát, malát	1 – 1000 µmol.kg^{-1}	Baziramakenga et al. (1995)
rizosféra *Trifolium repens*	octan, laktát, malát	2,5 – 20,6 µg.g^{-1}	Bolan et al. (1994)
rizosféra *Lupinus albus*	citrát	47 µmol.g^{-1}	Dinkelaker et al. (1989)

Tab. 2 Koncentrácie aniónov organických kyselín v pôdach

Značné variability v koncentráciách organických kyselín v pôdnom roztoku a v pôdach súvisia s účinnosťou metódy extrakcie organických kyselín, biologickou aktivitou (syntéza a degradácia), ale aj pôdnym typom, ktorý ovplyvňuje imobilizáciu organických kyselín v ďalších pôdnych zložkách. Sorpcia na pôdne častice, biologické povrchy a reabsorbcia organických kyselín mikroorganizmami a rastlinami tiež značne ovplyvňujú stanovenie realistických obsahov, keďže sa zväčša stanovujú „voľné“, resp. extraktantmi mobilizovateľné frakcie organických kyselín v pôdach (Jones, 1998; Mimmo et al., 2008; van Hees et al., 2003).

Mimmo et al. (2008) uvádzajú, že kým extrakcia vodou uvoľňuje predovšetkým organické kyseliny v pôdnom roztoku, využitie kyslých roztokov NaH_2PO_4 umožňuje aj čiastočnú extrakciu organických kyselín viazaných na pôdne koloidy. To platí predovšetkým v prípade malátu, ktorý je s pôdnymi zložkami pevne asociovaný.

Predúprava pôdnej vzorky a jej skladovanie tiež ovplyvňuje obsah extrahovateľných organických kyselín. Vysušenie vzorky zvyšuje extrakčnú účinnosť. Extrakcia je tiež dostatočne účinná pri vzorkách skladovaných pri 4°C do 3 mesiacov, v prípade udržiavania vzorky pri teplote -20°C je možné kvantifikovať obsah organických kyselín až do jedného roka (Lee et al., 2007).

Na čo najpresnejšiu analýzu a kvantifikáciu sa zvyčajne odporúča vysokoúčinná kvapalinová chromoatografia a pyrolýza kombinovaná s hmotnostnou spektrometriou alebo plynová chromatografia (Fischer et al., 2010).

ZÁVER

Poznatky o realistických obsahoch organických kyselín v pôdach sú značne obmedzené. Je to dôsledok najmä ich komplexného správania v heterogénnom prostredí a problémami súvisiacimi s ich extrakciou a precíznou kvantifikáciou. Organické kysliny v pôdach sú pritom významným geochemickým faktorom, ktorý ovplyvňuje mobilitu a biodostupnosť živín a potenciálne rizikových prvkov. Preto je ich štúdium výzvou najmä v oblasti výskumu analytickej a environmentálnej geochémie.

Poďakovanie: *Práca bola podporená grantom VEGA 1/0153/17 a 1/0203/14, a tiež UK/115/2017*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Adeleke, R., Nwangburuka, C., Oboirien, B., 2017: Origins, roles and fate of organic acids in soils: A review. South African Journal of Botany, 108, 393-406.

Adeniji, B.A., Budimir-Hussey, M.T., Macfie, S.M., 2010: Production of organic acids and adsorption of Cd on roots of durum wheat (*Triticum turgidum* L. var. durum). Acta Physiologiae Plantarum, 32, 1063-1072.

Andrade, F.V., Mendonça, E. d. S., Silva, I.R. d., 2013: Organic acid adsorption and mineralization in oxisols with different textures. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 37, 976-985.

Baziramakenga, R., Simard, R.R., Leroux, G.D., 1995: Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography. Soil Biology and Biochemistry, 27, 349-356.

Bolan, N.S., Naidu, R., Mahimairaja, S., Baskaran, S., 1994: Influence of low-molecular-weight organic acids on the solubilization of phosphates. Biology and Fertility of Soils, 18, 311-319.

Dakora, F.D., Phillips, D.A., 2002: Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments. Plant and Soil, 245, 35-47.

Dezam, A.P.G., Vasconcellos, V.M., Lacava, P.T., Farinas, C.S., 2017: Microbial production of organic acids by endophytic fungi. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 11, 282-287.

Dinkelaker, B., Römheld, V., Marschner, H., 1989: Citric acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.). Plant, Cell & Environment, 12, 285-292.

Fischer, H., Eckhardt, K.U., Meyer, A., Neumann, G., Leinweber, P., Fischer, K., Kuzyakov, Y., 2010: Rhizodeposition of maize: Short-term carbon budget and composition. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 173, 67-79.

Fujii, K., Morioka, K., Hangs, R., Funakawa, S., Kosaki, T., Anderson, D.W., 2013: Rapid turnover of organic acids in a Dystric Brunisol under a spruce–lichen forest in northern Saskatchewan, Canada. Canadian Journal of Soil Science, 93, 295-304.

Griffiths, R.P., Baham, J.E., Caldwell, B.A., 1994: Soil solution chemistry of ectomycorrhizal mats in forest soil. Soil Biology and Biochemistry, 26, 331-337.

Jones, D.L., 1998: Organic acids in the rhizosphere – a critical review. Plant and Soil, 205, 25-44.

Jones, D.L., Brassington, D.S., 1998: Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. European Journal of Soil Science, 49, 447-455.

Lee, Y.B., Lorenz, N., Dick, L.K., Dick, R.P., 2007: Cold Storage and Pretreatment Incubation Effects on Soil Microbial Properties. Soil Science Society of America Journal, 71, 1299-1305.

Liaud, N., Giniés, C., Navarro, D., Fabre, N., Crapart, S., Gimbert, I.H., Levasseur, A., Raouche, S., Sigoillot, J.-C., 2014: Exploring fungal biodiversity: organic acid production by 66 strains of filamentous fungi. Fungal Biology and Biotechnology, 1, 1.

Mariano, E.D., Jorge, R.A., Keltjens, W.G., Menossi, M., 2005: Metabolism and root exudation of organic acid anions under aluminium stress. Brazilian Journal of Plant Physiology, 17, 157-172.

Mimmo, T., Ghizzi, M., Marzadori, C., Gessa, C.E., 2008: Organic acid extraction from rhizosphere soil: effect of field-moist, dried and frozen samples. Plant and Soil, 312, 175-184.

Nwoke, O.C., Diels, J., Abaidoo, R., Nziguheba, G., Merckx, R., 2008: Organic acids in the rhizosphere and root characteristics of soybean (Glycine max) and cowpea (Vigna unguiculata) in relation to phosphorus uptake in poor savanna soils. African Journal of Biotechnology, 7, 3617-3624.

Polák, F., Urík, M., Bujdoš, M., Uhlík, P., Matúš, P., 2017: Evaluation of aluminium mobilization from its soil mineral pools by simultaneous effect of *Aspergillus* strains' acidic and chelating exometabolites. Journal of Inorganic Biochemistry. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.09.006

Strobel, B.W., 2001: Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review. Geoderma, 99, 169-198.

van Hees, P.A. W., Vinogradoff, S.I., Edwards, A.C., Godbold, D.L., Jones, D.L., 2003: Low molecular weight organic acid adsorption in forest soils: effects on soil solution concentrations and biodegradation rates. Soil Biology and Biochemistry, 35, 1015-1026.

Veneklaas, E.J., Stevens, J., Cawthray, G.R., Turner, S., Grigg, A.M., Lambers, H., 2003: Chickpea and white lupin rhizosphere carboxylates vary with soil properties and enhance phosphorus uptake. Plant and Soil, 248, 187-197.

Vyas, P., Gulati, A., 2009: Organic acid production in vitro and plant growth promotion in maize under controlled environment by phosphate-solubilizing fluorescent *Pseudomonas*. BMC Microbiology, 9, 174-174.

Wang, X., Li, Q., Ding, J., Luo, M., Zhang, T., Zhou, Y., 2007: An Improved Method for the Extraction of Low Molecular Weight Organic Acids in Variable Charge Soils. Analytical Sciences, 23, 539-543.

FAKTORY OVPLYVŇUJÚCE EXPANDÁCIU PERLITU

Peter Varga[1], Peter Uhlík[1], Julian Wagenhöfer[2], Jaroslav Lexa[3], Juraj Šurka[4]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra ložiskovej geológie, vargap@fns.uniba.sk, peter.uhlik@uniba.sk
[2]Research and Development Knauf Group, Plaster and Jointfiller, Knauf Gips KG,
Am Bahnhof 7, Iphofen, Nemecko, wagenhoefer.julian@knauf.de
[3]Ústav vied o Zemi SAV, Geologický odbor, Dúbravská cesta 9, Bratislava, jaroslav.lexa@gmail.com
[4]Ústav vied o Zemi, Ďumbierska 1, Banská Bystrica, surka@savbb.sk

ÚVOD

Perlit je na Slovensku evidovaný ako nerudná surovina na piatich výhradných ložiskách s celkovým množstvom zásob cez 30 mil. t (Baláž a Kúšik, 2015). Vzhľadom na jeho množstvo a kvalitu stále patrí k perspektívnym surovinám SR. Navyše po vstupe spoločnosti KNAUF do štruktúr ťažobnej spoločnosti a vznikom LBK PERLIT s.r.o. sa výrazne zvýšila predošlá ťažba. Dlhodobo sa ťaží na ložisku Lehôtka pod Brehmi (Beňo a Očenáš, 1962) a ložisko Jastrabá je pripravené na intenzívnejšiu ťažbu (Zuberec et al., 1980; Hroncová, 1994).

Najvýznamnejšie využitie vulkanického skla je v podobe expandovaného perlitu. Ten vzniká pri rýchlom zahriatí (900-1200 °C, Šalát a Onšáková, 1964; 870-1100 °C, Breese a Barker, 1994; 600-900 °C, Barker a Santini, 2006) nemletého alebo podrveného prírodného perlitu. Expandovaný perlit možno charakterizovať ako svetlú až bielu granulovanú penovitú hmotu s extrémne nízkou hustotou a veľkým merným povrchom. Po stránke chemického zloženia dominuje SiO_2 (70-75 %), Al_2O_3 (~13 %) a alkálie (pod 9 %). Tieto fyzikálno-chemické vlastnosti spôsobujú, že expandovaný perlit má vysokú zvukovú a tepelnú izolačnú schopnosť, žiaruvzdornosť, chemickú inertnosť a vysokú filtračnú schopnosť. Expandovaný perlit sa používa hlavne v stavebníctve, záhradníctve, ale i ako adsorbent, filter alebo plnidlo v rôznych ďalších odvetviach (Barker a Santini, 2006).

Kvalita expandovaného perlitu je závislá na technológii spracovania suroviny a na kvalitatívnych parametroch samotného perlitu. Jedná sa najmä o nasledovné vlastnosti: 1) hustota a charakter perlickej odlučnosti; 2) množstvo a väzba vody v perlite; 3) množstvo výrastlíc a mikrolitov v skle; 4) pórovitosť skla; 5) stupeň devitrifikácie skla; 6) prítomnosť sekundárnych minerálov, produktov premeny vulkanického skla (Naert et al., 1980; Barker a Santini, 2006).

Od 60-tych rokov až po rok 1990 prebiehal na Slovensku intenzívny výskum expandácie perlitu a jeho využitia, ktorý sprevádzal nárast ročnej produkcie expandovaného perlitu. Ten vyvrcholil v roku 1990 (350 000 m^3), po ktorom došlo k poklesu a stagnácii produkcie expandovaného perlitu (Kraus et al., 1980; Kopin, 2005). Predkladaný príspevok prináša po dlhom období prvé výsledky o expandácii slovenských perlitov, v ktorom sa zaoberáme vplyvom zrnitosti, pórovitosti, obsahu vody a technologických parametrov na kvalitu expandovaného perlitu.

METODIKA

Pre štúdium expandácie perlitu sme použili jeden charakteristický perlit z ložíska Jastrabá (J: pórovitý s fluidálnou textúrou a s obsahom vody, stanoveným stratou žíhaním (LOI), 5 hm.%; sypná hmotnosť=991 g/l) štyri charakteristické typy z ložiska Lehôtka pod Brehmi. Svetlý pórovitý (S: LOI= 4 hm.%; sypná hmotnosť=889 g/l), a tmavý takmer bez pórov (D, LOI =3,5 hm.%, sypná hmotnosť=1172 g/l) sme získali homogenizáciou viacerých bodových vzoriek fragmentov z celého ložiska. Ďalšie dva typy predstavovali rozdielne sa správajúce perlity pri prevádzkovej expandácii: lepšie expandujúci (PL-L, LOI =3,88 a 4,13 hm.%) horšie expandujúci (PL-H, LOI =5,17 a 3,83 hm.%). Detailná charakterizácia použitých perlitov je v prácach Uhlík et al. (2014, 2015) a Varga et al. (2016).

Z uvedených perlitov boli mletím a sitovaním pripravené frakcie 0,15-0,6 mm, 0,15-0,3 mm a 0,3-0,6 mm. Tieto boli expandované v dvoch typoch laboratórnych plynových peciach. Bola použitá mierne naklonená horizontálna pec pri teplotách 850 až 935 °C v srbskom Zrenianine v laboratóriu firmy Termika a vertikálna pec pri teplotách 730 a 800 °C v laboratóriu spoločnosti KNAUF, Iphophen, Nemecko. Bolo použitých 30 g pri každej expandácii. Každá vzorka bola expandovaná tri krát pri tých istých podmienkach. Pri expandácii sme použili ako testovací štandard perlit z gréckeho Trachilasu (frakciu 0,15-0,6 mm).

Na expandovanom perlite sa zisťoval expandačný faktor (pomer objemu a hmotnosti expandovaného perlitu), sypná hmotnosť (hmotnosť/objem expandovaného perlitu), expandačný pomer (hustota surového perlite/hustota expandovaného perlitu), zrnitosť a podiel neexpandovaných zŕn a znehodnotených expandovaných zŕn Imhoffovým testom (podiel sedimentovaných zŕn vo vode, kvalitný expandovaný perlit pláva). Mechanická stabilita vybraných expandovaných perlitov bola testovaná v mlyne Retsch MM200, kde sa 15 ml expandovaného perlitu miešalo s troma plastovými guličkami v 30 ml plastovej nádobe počas 1, 3, 5 a 10 minút. Po teste sa merala zmena objemu expandovaného perlitu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

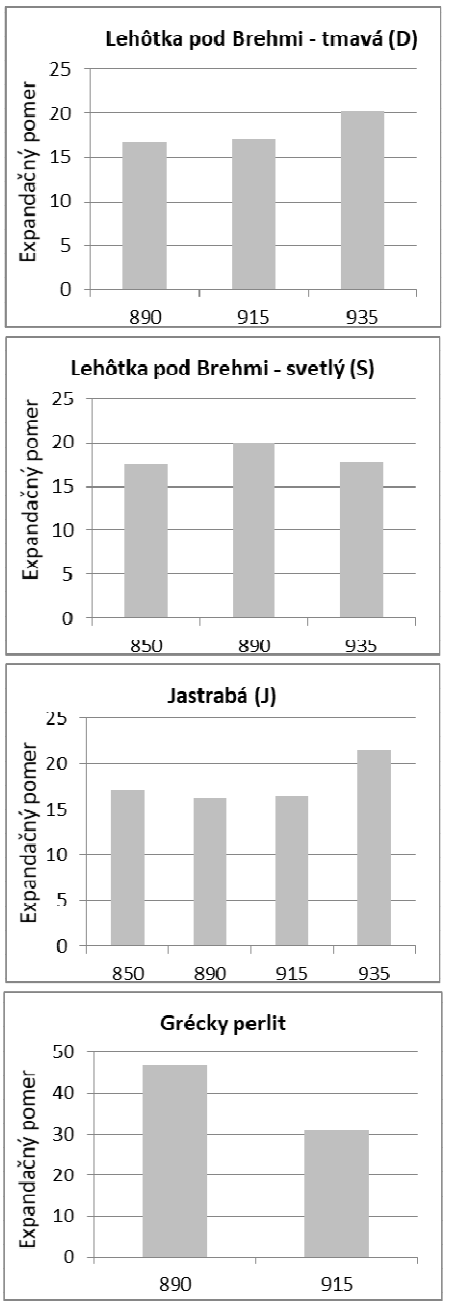
Horizontálna pec

Pri expandácii v horizontálnej peci bola použitá jedna frakcia. Expandačný pomer slovenských perlitov sa pohyboval od 15 do 20, (väčšia hodnota predstavuje lepšiu expandáciu), čo bolo v porovnaní s gréckym perlitom výrazne menej (obr. 1). Slovenské perlity sa medzi sebou v hodnote expandačného pomeru významne nelíšili, keďže namerané rozdiely sú chybné merania. V závislosti na teplote bol pozorovaný mierny nárast expandačného pomeru u perlitu z Jastrabej a tmavého perlitu z ložiska Lehôtka pod Brehmi. Naopak expandačný pomer významne poklesol pri zvýšení expandačnej teploty pri gréckom perlite (obr. 1).

Vertikálna pec

Okrem vzorky PL-H (0,16-0,3 mm) sa na všetkých ostatných vzorkách prejavilo priaznivo zvýšenie teploty expandácie zo 730 na 800 °C. Zvýšil sa expandačný faktor a znížila sypná hmotnosť expandovaného perlitu. Jemnejšia frakcia (0,16-0,3 mm) pri uvedených teplotách expandovala generálne lepšie ako hrubšia frakcia (0,3-0,6 mm), expandačný faktor bol 1,5 až 2-násobne vyšší pre jemnejšiu frakciu. Môže to byť spôsobené tým, že rýchlosť podávania surového perlitu do pece bola rýchlejšia pre hrubšiu frakciu.

Ak porovnáme expandačný faktor slovenských perlitov získaný pre jemnú frakciu (0,16-0,3 mm) pri teplote 800 °C, tak najlepšie parametre boli získané pre svetlý pórovitý perlit a PL-L (lepšie expandujúci typ), mierne cez 17 ml/g. Tieto hodnoty len málo zaostali za porovnávacím štandardom z Trachilasu (cez 19 ml/g). Najnižšiu hodnotu expandačného fakturu mal perlit PL-H (6,4 ml/g). To potvrdilo skúsenosti ťažobnej a spracovávateľskej spoločnosti LBK PERLIT, ktoré nám tieto vzorky poskytla.



Obr. 1 Porovnanie expandačného pomeru slovenských a gréckeho perlitu v závislosti na teplote (os x) v horizontálnej peci.

Zaujímavé je, že pri nižšej expandačnej teplote (730 °C) sa rozdiely medzi PL-L a PL-H takmer stratili (9,3 vs 8,7 ml/g). Tieto zistenia poukazujú na významný vplyv expandačnej teploty na expandáciu študovaných perlitov a že menej kvalitný perlit dosiahne svoju maximálnu expandáciu pri nižších teplotách ako kvalitnejší.

Pri expandácii vo vertikálnej peci bol preukázaný rozdiel aj medzi pórovitým (S) a nepórovitým perlitom (D) z ložiska Lehôtka pod

Brehmi, najmä pri vyššej teplote - rozdiel viac ako 6 ml/g v prospech S, rozdiel nebol pozorovaný pri expandácii v horizontálnej peci (obr. 1).

Pri slovenských perlitoch sa zvýšenie teploty priaznivo prejavilo aj pri Imhoffovom teste. Podiel usadených zŕn klesol väčšinou pod 2 % po expandácii pri teplote 800 °C, pri teplote 730°C to bolo väčšinou cez 3 obj.% a pri vzorke L (0,3-0,6 mm) dokonca až 14 obj.%. Pri tomto teste, najmä pri vyššej teplote, boli u slovenských perlitoch namerané lepšie hodnoty ako u testovaného štandardu z Grécka, jeho hodnota bola až 16 obj.%. Dominantné množstvo usadených zŕn pri perlite z Trachilasu predstavovali rozbité expandované zrná. Tieto vznikajú pre krehkosť stien expandovaného perlit, ktoré nevydržia nápor unikajúcej vody a dôjde k explózii zrna.

Mechanická stabilita expandovaných perlitov

Už po 3 minutách miešania sa začali prejavovať lepšie mechanické vlastnosti slovenských perlitov v porovnaní s gréckym perlitom. Pokles objemu u testovaných slovenských perlitov neprekročil po 3 min. 20 %, pre grécky perlit to bolo 25 %. Najväčší rozdiel bol zaznamenaný po 10 minutách miešania. Kým pri gréckom došlo k úbytku až 60 % pôvodného objemu expandovaného perlitu, pri slovenských to bolo najviac 30 % u nepórovitého perlitu (D). Najlepšie mechanickú stabilitu v tomto teste preukázali expandovaný perlit z pórovitého perlitu (S) z ložiska Lehôtka pod Brehmi a Jastrabá (J).

Mechanická stabilita expandovaného perlitu je dôležitý parameter pre celkové posúdenie jeho kvality. Nízka mechanická stabilita spôsobuje významné zníženie objemu expandovaného perlitu pri jeho transporte resp. manipulácii s ním.

ZÁVER

Experimentálna expandácia perlitu v laboratórnych peciach, poukázala na závislosť expandácie od viacerých faktorov predovšetkým teploty a kvality (zrnitosť, pórovitosť) študovaných perlitov. Ukázalo sa, že obsah vody je dôležitý pre potvrdenie kvality perlitu z pohľadu, či je v rozsahu 2-5 hm. %. Ak je v tomto rozsahu, obsah vody nezohráva zásadnejšiu úlohu v kvalite expandovaného perlitu. Priama expandácia v laboratórnych peciach sa ukázala ako najefektívnejší prístup k testovaniu kvality perlitu ako aj k nastavovaniu podmienok pre ideálnu expandáciu (teplota, zrnitosť, dávka vsázky).

Imhoffov test a test s jemným miešaním expandovaných perlitov ukázal lepšiu mechanickú stabilitu študovaných slovenských perlitov v porovnaní s gréckym perlitom, ktorý dosahuje vyššiu expandáciu.

Poďakovanie: *Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV- 0339-12. Zároveň chceme poďakovať firme LBK PERLIT s.r.o. za možnosť terénneho výskumu a poskytnutia vzoriek, spoločnostiam KNAUF a TERMIKA za možnosť použitia ich laboratórnych pecí a Lenke Markovej za pomoc v laboratóriu.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

Baláž P. & Kúšik D. (eds.), 2015: Nerastné suroviny SR 2013. MŽP SR a ŠGÚDŠ, Spišská Nová Ves – Bratislava, 1-145.

Barker, J., Santini, K., 2006: Perlite in Kogel, J., Trivedi, N., Barker. J. and Krukowski, S.(eds): Industrial Minerals and Rocks. SME, 685-702.

Beňo, J., Očenáš, D., 1962: Lehôtka pod Brehmi, perlity, predbežný a podrobný prieskum. Záverečná správa. Geofond Bratislava.

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.

Hroncová, Z., 1994: Jastrabá - výpočet zásob perlitu na výhradnom ložisku. GP Spišská Nová Ves, 1-7.

Kopin, R., 2005: REŠERŠ o perlite a perlitových výrobkoch vyrábaných v Keramických závodoch Košice. Michalovce, 1-19**.**

Kraus, I., Šamajová, E., Gerthofferová, H., Lajčáková, A., 1980: Minerálne zloženie a genéza ílových surovín, zeolitov a perlitov. ZS. Geologický ústav PF UK, Bratislava, 1-248.

Naert, K.A., Wright, L.A., Thornton, C.P., 1980: Geology of the perlite deposits of the No Agua Peaks, Taos County, New Mexico: New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources, Open-file Report 162, 1-88.

Šalát, J., Ončáková, P., 1964: Perlity, ich výskyt, petrochémia a praktické využitie. SAV Bratislava.

Uhlík, P., Lexa, J., Pálková, H., Bizovská, V., Madejová, J., Varga, P., 2014: Charakterizácia perlitu z ložiska Lehôtka pod Brehmi a jeho okolia. Geochémia 2014, Zborník vedeckých príspevkov, ŠGÚDŠ, 199-200.

Uhlík, P., Varga, P., Palková, H., Lexa J., 2015: Voda v perlite – termická analýza. Geochémia 2015, Zborník vedeckých príspevkov, 163-165.

Varga, P., Lexa, J., Uhlík, P., 2016: Perlity z ložísk Jastrabá a Lehôtka pod Brehmi – porovnanie z pohľadu petrografického zloženia a pórovitosti. Študentská vedecká konferencia, 1384-1389.

Zuberec, J., Hroncová, Z., Sýkora, J., Valko, P., 1980: Lehôtka pod Brehmi, Jastrabá – stredoslovenské neovulkanity, surovina: perlit. Záverečná správa a výpočet zásob. SGÚ Bratislava, GP Spišská Nová Ves, 1-127.

MODELING APPROACH, SPECTROSCOPIC AND ISOTOPE INVESTIGATION OF CR(VI) REDOX TRANSFORMATION DURING ADSORPTION ON SOIL COMPONENTS

Veronika Veselská[1*], Hana Šillerová[1], Jörg Göttlicher[2], Ralph Steininger[2], Stefan Mangold[2], Vladislav Chrastný[1], Michael Komárek[1]

[1]Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Environmental Sciences, Department of Environmental Geosciences, Kamýcka 129, Prague, Czech Republic, veselskav@fzp.czu.cz
[2]Institute for Photon Science and Synchrotron Radiation, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, joerg.goettlicher@kit.edu

INTRODUCTION

The purpose of this study is to better understand redox transitions associated with the adsorption of Cr(VI) on soil components and their synthetic mixtures. Previous surface complexation modeling results (SCM) confirmed, that Cr(VI) adsorption in the mixtures is controlled by iron oxides and (oxy)hydroxides. In addition, a coupled spectroscopic and isotope approach has been used in order to obtain a more detailed insight into the accompanied redox processes. Developing an isotopic tool to assess redox and adsorption processes in mixtures of different soil components is important in order to enable its further application and verification on natural soils.

METHODS

X-ray absorption spectroscopy (XAS) spectra were collected at the Cr K-edge at the SUL-X and XAS beamlines of the Angströmquelle Karlsruhe (ANKA, Karlsruhe, Germany). All XAFS spectra have been pre- and post-edge corrected, normalized and energy calibrated using the Athena software (Ravel and Newville, 2005). Scans at the same sample measuring position have been merged prior to linear combination fitting (LCF) with references.

The Cr isotope composition in the supernatant after the adsorption as well as in the solid phase has been measured using both, a multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC ICP-MS Neptune, Thermo Fisher Scientific) and thermal ionization mass spectrometer (TIMS Triton). Prior to Cr isotope analysis, a modified anion exchange chromatography method for matrix separation has been performed (Bullen, 2007; Šillerová et al., 2014). Cr isotope composition was expressed as delta notion:

$$\delta^{53}Cr(‰)=[(^{53}Cr/^{52}Cr)ms/(^{53}Cr/^{52}Cr)st - 1] * 1000,$$

where ‘‘st’’ and ‘‘ms’’ refer to the CRM NIST 979 Cr isotope standard and the analyzed sample, respectively. Positive $\delta^{53}Cr$ values indicate enrichment in the heavier isotope relative to the standard and negative values indicate depletion.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthetic mixtures of soil components

Mixtures of soil components were prepared according to mineralogical and geochemical composition of Cr-rich anthrosol (Fig. 1.)

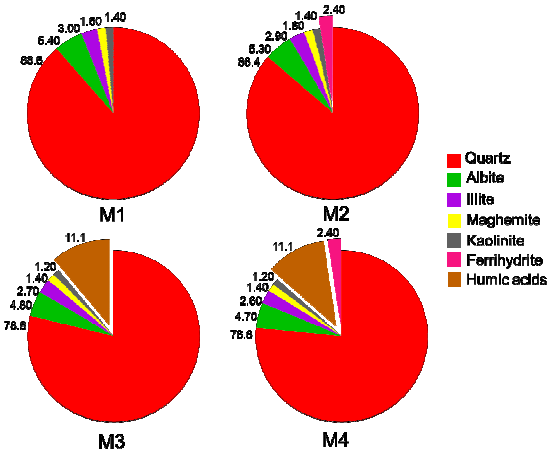


Fig. 1 Synthetic mixtures composition presented in wt%.

The redox transformation of Cr(VI) during the adsorption on synthetic mixtures of soil components

XAS results point to predominant role of humic acids in Cr(VI) reduction among other soil components in mixtures. Considering clay minerals, Cr(VI) was completely reduced to Cr(III) at pH 6.5 during adsorption onto illite, but a small fraction of Cr(VI) was still preserved at pH4 (about 8%). On the contrary, more Cr(VI) was presented at higher pH in case of kaolinite (62% of Cr(VI) at

pH 6.5 and 41% at pH 4). The effect of reduction by humic acids and ability of Fe oxyhydroxides to adsorb Cr(VI) need to be taken into account in the mixture with the content of ferrihydrite.

Cr stable isotope composition for clay minerals

The range of Cr isotope fractionation is higher in the case of illite in a short period of time (24 hours) indicating higher extend of Cr(VI) reduction in compare with kaolinite (Fig.2).

In case of kaolinite, the δ^{53}Cr values decrease in time depending on pH value. In case of illite, a downward trend is changed after 5 weeks represented by a sharp increase of δ^{53}Cr values, excluding pH 9.

In addition, more Cr(VI) was present in supernatant after 4 days of adsorption experiment at higher pH (from 56% at pH 4 to 71% at pH 9) in case of kaolinite based on ion chromatography measurement (Dionex ICS-5000^{+}) of Cr(VI). Cr(VI) represents the 80% of total Cr in supernatant at all pH values for illite.

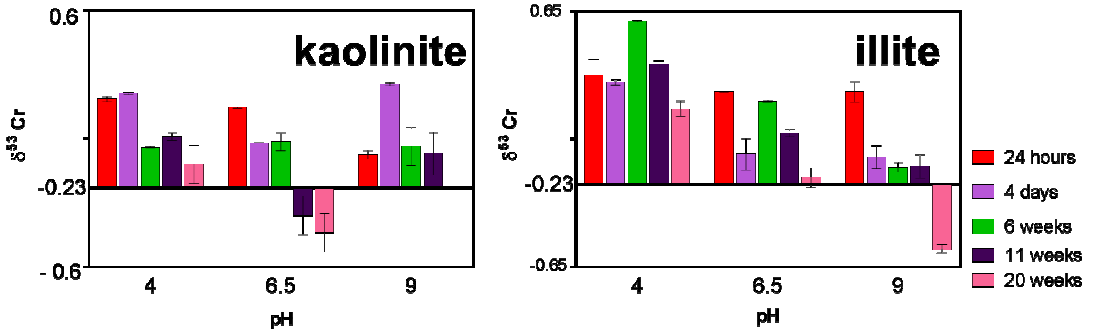


Fig. 2 δ^{53}Cr (‰) in supernatants at sorption equilibrium during long-term adsorption experiment at different pH values

CONCLUSION

Conjunction of the modeling approach with spectroscopic and isotope investigation is necessary due to inability of SCM to capture Cr(VI) reduction during adsorption.

Cr(VI) adsorption and reduction in synthetic mixtures are dominated by the humic acid characteristics and adsorption ability of Fe(oxy)hydroxides.

In general, adsorption of Cr(VI) on clay minerals cause isotope fractionation, which varies in time depending on the pH value.

Acknowledgements: *The Czech Science Foundation (project GAČR Nr.15-17224Y) supported this work.*

REFERENCES

Bullen, T.D., 2007: Chromium stable isotopes as a new tool for forensic hydrology at sites contaminated by anthropogenic chromium. In: Bullen, T.D., Wang, Y. (Eds.), Water-Rock Interaction: Proceedings and Monographs in Engineering. Water and Earth Sciences, 699-702.

Ravel, B., Newville, M., 2005: ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. J. Synchrotron Radiat, 12, 537-541.

Šillerová, H., Chrastný, V., Čadková E., Komárek, M., 2014: Isotope fractionation and spectroscopic analysis as an evidence of Cr (VI) reduction during biosorption. Chemosphere, 95, 402-407.

PROBLEMATIKA STABILIZACE RIZIKOVÝCH PRVKŮ V PŮDÁCH: VYUŽITÍ NANOŽELEZA, BIOCHARU A JEJICH MODIFIKACÍ JAKO POTENCIÁLNÍCH SORBENTŮ

Martina Vítková, Lukáš Trakal, Zuzana Michálková, Petr Ouředníček, Michael Komárek

Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd
Kamýcká 129, Praha – Suchdol, ČR, vitkovam@fzp.czu.cz

ÚVOD

Rizikové prvky (např. As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn) se vyskytují ve zvýšených koncentracích zejména v oblastech postižených těžbou a zpracováním rud. Na rozdíl od organických látek není možné je degradovat a přímé odstranění z rozsáhlých znečištěných ploch by bylo příliš nákladné či zcela neproveditelné. Cílem moderních remediačních metod je proto stabilizace kovů/metaloidů *in situ* pomocí nejrůznějších činidel a sorbentů, které omezí mobilitu těchto prvků v prostředí a zabrání jejich dalšímu šíření v půdním profilu, do podzemních vod či příjmu rostlinami (Kumpiene et al., 2008).

Současný výzkum se zaměřuje na testování tzv. nano-sorbentů s vysokým sorpčním povrchem a vysokou reaktivitou. Nanoželezo (nano zero-valent iron, nZVI) prokázalo jedinečné vlastnosti při dekontaminaci vodných i půdních roztoků bohatých arsenem díky procesům redukce, adsorpce a/nebo spolusrážení (Vítková et al., 2017; Wang et al., 2017). Vývoj levných a účinných sorpčních materiálů dále směřuje k využití zbytkové organické hmoty pro výrobu biocharu (tj. pyrolyzovaného organického odpadu). Vlivem vysoké sorpční kapacity pro široké spektrum anorganických i organických polutantů, velkého specifického povrchu a vysoce porézní struktury se biochar ukázal jako velmi výhodný materiál. Aplikací biocharu do půdy lze zároveň zlepšit její vlastnosti a úrodnost díky přítomným organickým látkám (Cha et al., 2016; Mohan et al., 2014).

Nicméně nevýhodou biocharu je poměrně nízká schopnost vázat aniontové formy některých rizikových prvků (např. As, Cr). Využití nZVI má rovněž svoje limity, spočívající zejména ve vysoké reaktivitě a koagulaci nanočástic, vedoucí k okamžitému vyčerpání reaktivního povrchu, ještě než se nZVI dostane do interakce s kontaminací. Kombinací několika činidel nebo modifikací materiálu lze dosáhnout unikátních vlastností a eliminovat případné nedostatky (Dong et al., 2017; Trakal et al., 2016).

METODIKA

Pro účely studia sorpčních vlastností a posouzení účinnosti imobilizace rizikových prvků a univerzálnosti jednotlivých činidel byly vybrány následující materiály: nanoželezo (nZVI), biochar, magneticky modifikovaný biochar, povrchově upravený biochar oxidy Mn (AMOchar) a směs nZVI-biochar. Byly stanoveny základní charakteristiky a provedeny základní experimenty v interakci s roztokem. Vybrané materiály byly dále použity pro inkubační experimenty v půdě. Pro tyto účely byla vybrána půda znečištěná Zn a Pb následkem dřívější těžby a zpracování rud (Příbram, ČR) a půda nabohacená As (Smolotely, ČR). Během inkubace byly simulovány podmínky sucha, běžné půdní vlhkosti, zatopení nebo mrazu. Na základě celé řady laboratorních extrakčních metod byl studován vliv použitého stabilizačního činidla na půdní pH a Eh, na mobilitu sledovaných prvků a vyluhovatelnost organické hmoty. Pilotně byl testován také vliv na příjem rizikových prvků rostlinami a produkci biomasy se zaměřením na procesy v rhizosféře (tj. rozhraní půda–kořen).

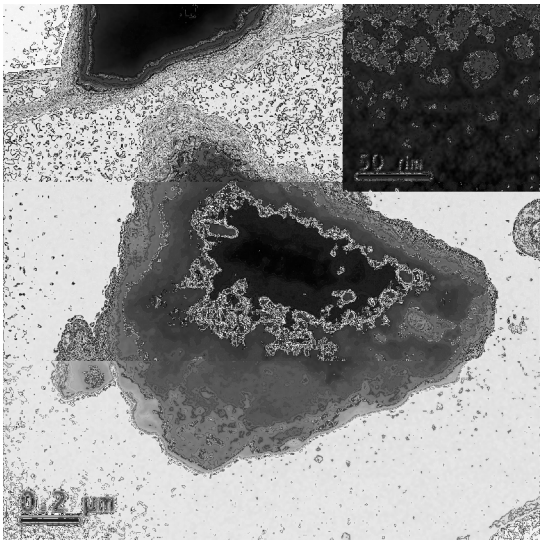
VÝSLEDKY A DISKUSE

Vlastnosti modifikovaného biocharu

Povrchová úprava biocharu pomocí magnetických částic (oxidů Fe) vedla ke *zvýšení kationtové výměnné kapacity* některých typů biocharu a ke zlepšení sorpce Cd z modelového roztoku (Trakal et al., 2016). Pro přípravu magnetického biocharu byly použity skořápky ořechů, pecky švestek, sláma, slupky a třapiny hroznového vína, již dříve popsané a testované Trakalem et al. (2014). Výsledky ukázaly, že z hlediska zlepšení sorpčních vlastností jsou pro tuto modifikaci vhodnější biochary s dobře vyvinutou strukturou (tj. organické materiály na bázi dřeva). Dále bylo prokázáno, že impregnace oxidy Fe vede ke *změnám hodnot pH* a pH nulového náboje a k *účinnému záchytu mobilních iontů jako Cd(II)* v porovnání s Pb(II). Test desorpce následně prokázal, že kovy jsou vázány silnějšími vazbami

v porovnání s původním biocharem (Trakal et al., 2016).

Povlakování biocharu amorfním oxidem Mn (AMO) (obr. 1) se ukázalo jako velmi výhodná modifikace pro odstranění kovů i metaloidů z roztoku. V porovnání s původním biocharem bylo dosaženo vyšší účinnosti sorpce, konkrétně *98,5 % v případě Pb(II)* a v rozmezí *30-80% v případě Cd(II) a As(V).* Zároveň došlo až ke dvojnásobnému zvýšení kationtové výměnné kapacity oproti původnímu biocharu i AMO a ke zvýšení celkové stability materiálu v porovnání s původními komponentami.



Obr. 1 Částice biocharu s povlakem AMO a detail porézní struktury vyplněné materiálem AMO (zobrazení v transmisním elektronovém mikroskopu)

Vliv na půdní charakteristiky

Po aplikaci biocharu, nZVI a jejich modifikací došlo ke *zvýšení půdního pH.* Oproti předpokladu nedošlo k významným změnám Eh. *Aplikace organického materiálu vedla ke zvýšení konduktivity*, naopak vzorky inkubované s nZVI vykazovaly nižší elektrickou vodivost v roztoku oproti kontrole. Přítomnost stabilizačního činidla rovněž ovlivnila retenční vodní kapacitu půdy. Ošetřené půdy byly dále použity pro nádobový experiment a sledování chemických změn půdní pórové vody v čase.

Stabilizace v závislosti na půdní vlhkosti

Účinnost aplikace nZVI do půdy závisí na mnoha faktorech, z nichž klíčové jsou zejména pH-Eh podmínky, chemické a mineralogické složení (včetně zastoupení tzv. redox-senzitivních prvků), retenční vodní kapacita a přítomnost rozpuštěné organické hmoty. Přídavek *nZVI zvýšil půdní pH* a vzorek udržovaný pod hladinou vody vykazoval pokles redox potenciálu a zvýšení pH. Tyto *Eh-pH výkyvy vedly k nejvyšší vyluhovatelnosti* **As** v případě vzorků udržovaných pod hladinou, zatímco uvolněná koncentrace Zn byla u těchto vzorků nejnižší (vlivem zvýšení pH). Naopak *nejvyšší vyluhovatelnost Zn byla zaznamenána při 60% vlhkosti.* Louživí charakteristiky kovů a metaloidů významně korelovaly se změnami pH a koncentrací rozpuštěného organického uhlíku. Účinnost nZVI byla významná zejména pro stabilizaci As.

ZÁVĚR

Aplikace nanomateriálů na bázi železa, pyrolyzovaného organického materiálu (biocharu) či jejich modifikací (magnetický biochar, povrchově upravený biochar oxidy manganu) přináší nové možnosti pro remediaci půd kontaminovaných kovy a metaloidy. Účelem modifikace biocharu je zejména *stabilizace povrchu materiálu,* zvýšení počtu povrchově aktivních míst, zlepšení vlastností pórů i funkčních skupin pro *účinnou imobilizaci kationtových i aniontových forem rizikových prvků.* Příprava kompozitu na bázi (nano)železa umožní nejen zachovat reaktivitu částic pro sorpci, ale také jejich následnou magnetickou separaci.

Zvýšená interakce nZVI s kovy/metaloidy *při zvýšené půdní vlhkosti* ukazuje na význam *vlivu oxidačně-redukčních podmínek* na mobilitu potenciálních kontaminantů. Ačkoli se účinnost imobilizace pomocí nZVI měnila v závislosti na daných vlhkostních podmínkách, nanoželezo prokázalo *efektivní záchyt As v půdě.* Výsledky upozornily na nutnost zohlednit aktuální vlhkostní poměry při posuzování dlouhodobé stabilizace rizikových prvků v půdách.

Poděkování: *Tato studie byla finančně podpořena Grantovou agenturou České republiky (projekt GAČR 17-25536Y) a Celouniverzitní interní grantovou agenturou ČZU v Praze (studentský projekt CIGA 20174204).*

POUŽITÁ LITERATURA

Cha, J.S., Park, S.H., Jung, S.C., Ryu, C., Jeon, J.K., Shin, M.C., Park, Y.K., 2016: Production and utilization of biochar: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 40, 1-15.

Dong, H., Deng, J., Xie, Y., Zhang, C., Jiang, Z., Cheng, Y., Hou, K., Zeng, G., 2017: Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, 332, 79-86.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008: Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. Waste Management, 28, 215-225.

Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman, Jr., C.U., 2014: Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – a critical review. Bioresource Technology, 160, 191-202.

Trakal, L., Bingöl, D., Pohořelý, M., Hruška, M., Komárek, M., 2014: Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: engineering implications. Bioresource Technology, 171, 442-451.

Trakal, L., Veselská, V., Šafařík, I., Vítková, M., Číhalová, S., Komárek, M., 2016: Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars. Bioresource Technology, 203, 318-324.

Vítková, M., Rákosová, S., Michálková, Z., Komárek, M., 2017: Metal(loid)s behaviour in soils amended with nano zero-valent iron as a function of pH and time. Journal of Environmental Management, 186, 268-276.

Wang, S., Gao, B., Li, Y., Creamer, A.E., He, F., 2017: Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow tests. Journal of Hazardous Materials, 322, 172-181.

COLLOIDS FROM MINE DRAINAGE WATERS AND THEIR ROLE IN Sb AND As TRANSPORT

Bronislava Lalinská-Voleková[1], Anežka Borčinová-Radková[2], Heather Jamieson[2] Ľubomír Jurkovič[3], Peter Šottník[3]

[1]Slovak National Museum, Natural History Museum, Vajanského nábr. 2, P.O.BOX 13, Bratislava, Slovakia
[2]Queen's University, Department of Geological Sciences and Geological Engineering, Kingston, Ontario, Canada.
[3]Comenius University, Department of Geology of Mineral Deposits, Bratislava, Slovakia.

INTRODUCTION

When water sampling is performed in the field, it is a common practice to filter samples <0.45 μm. Anything below 0.45 μm is considered to be in dissolved form in an aqueous solution. However, dissolved, colloidal and particulate species all fall within the range of what is considered to be dissolved. Elements in mine drainage associated with colloids are less bioavailable as they would be in its dissolved form.

The presence of colloids may be causing the water solution to be of variable composition and thus to quantify the role of colloids on water composition becomes a difficult task.

Five abandoned Sb deposits in Slovakia (Pezinok, Poproč, Medzibrod, Dúbrava, Čučma) and the recently active Beaverbrook Sb mine in Canada were chosen for this research.

The Sb hydrothermal deposits in Slovakia are located in the Western Carpathians. The ore mineralization includes Au-bearing pyrite (FeS_2) and stibnite (Sb_2S_3) which are associated with abundant arsenopyrite (FeAsS). The mines used to be the most important Sb sources in Europe especially before and during 2nd World War, when former Czechoslovakia was the 6th biggest Sb producer in the world (Chovan et al., 1994). All mining activities stopped by 1990s. Because the flotation technologies were not as developed at the time and no remediation was required, the mines left the legacy of contamination, mostly by Sb and As, and are currently abandoned.

METHODS

The pH-neutral drainage water from several mine sites where Sb was mined was sampled and filtered in a two step filtration process (<0.45 μm and <0.01 μm) to evaluate the possible association of Sb and As with colloids and to quantify the importance of colloids on As and Sb transport (in our experiment, 60 ml stirred cell and 250 ml VIVACELL ultrafiltration devices were used). Sb, As and Fe concentrations in water were determined by ICP-MS, ICP-OES and AAS-HG. The 0.01 μm filters were examined by SEM-EDS to assess the morphology and chemical composition of the colloids. Micro X-ray Fluorescence (μXRF) and Micro X-ray Diffraction (μXRD) analyses were performed at two facilities: beamline 20-ID-B and a beamline 13 IDE at Advanced Photon Source in Argonne National Laboratory, Illinois. Data were collected at 18,000 eV for both μXRF maps and μXRD. Elements of interest included Fe, As and Sb and targets for μXRD were selected based on μXRF maps. Analyses of samples from Poproč, Beaverbrook and Pezinok were conducted under a micro-focused beam with a spot size of 5x5 and 3x3 μm.

RESULTS AND DISCUSSION

The sampled sites differ in As/Sb ratio. At two of the studied sites, As is a dominant contaminant (Agnes adit outflow at Poproč deposit and Pezinok tailings drainage) with concentrations an order of magnitude higher compared to Sb. Moreover, the highest Fe concentrations are observed at these sites. The amounts of As and Fe are variable between the different sampling periods. For example, at the Agnes adit outflow at Poproč deposit the Fe concentrations in the water samples filtered <0.45 μm are 0.378 mg/L, 31.718 mg/L and 20.821 mg/L in 2013, 2015 and 2016, respectively. The ultrafiltration does not reveal any significant change of Fe content with the exception of the sample from 2013, where the Fe decreases in ultrafiltered sample by 50%. The highest As concentration is measured in 2015 with the value of 2113 μg/L. Antimony shows concentrations up to 410 μg/L and ultrafiltered samples do not show difference compared to the sample filtered <0.45 μm. At the second site with relatively low Sb – the Pezinok tailings drainage, where As is the main contaminant, Fe and As concentrations are lower in samples filtered <0.45μm compared ultrafiltered fraction.

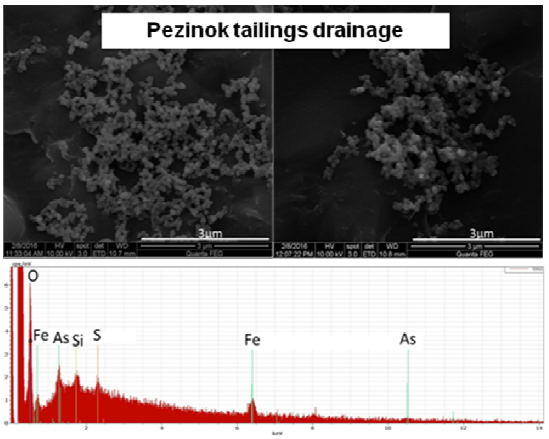


Fig. 1 SEM image and chemical composition of colloids from Pezinok.

At the mine sites where As content is much higher than that of Sb, and where Fe concentrations are high as well, abundant presence of colloids is observed on 0.01µm filter under SEM. The spherical O-Fe-Si-As ±S particles on the filter appear uniform during every season period, with the approximate size of 0.1-0.3 µm. Despite no Sb detected on colloids, chemical analysis of ochre samples collected from the Agnes adit at Poproč show high content of both As and Sb. The colloids appear amorphous when analyzed by µXRD. At the mine sites where Sb concentrations are much higher than As, colloids are present in low amounts on the 0.01 µm filters. During the fieldwork, there were no HFO visually observed at the adit discharge point at Dúbrava as well as at the Beaverbrook. Colloids from these sites form rare spheroidal aggregated O-Fe-Si±Sb (Dúbrava deposit) or Fe-Sb-Si-S amorphous phases (Beaverbrook deposit) with the size of 0.1 µm. Arsenic is not detected. At the sites Čučma and Medzibrod were neither As or Sb are above 1000 µg/L, Sb is not associated with colloids. At Medzibrod, Fe-Si-S colloids with the average size of 0.1 µm are observed on the 0.01 µm filter. When examining the filter from Čučma, only a very few colloidal particles were noticed and the elements present are O, Fe, As and Si with the average size of 250 nm.

CONCLUSION

In summary, As is more likely associated with inorganic Fe colloids compared to Sb in mine drainage waters. Antimony is present more likely in its dissolved form, which is more bioavailable for living organisms. The competition between As and Sb for the Fe colloids sorption sites is favoring As, at the sites where it shows concentration an order of magnitude higher than Sb.

Acknowledgements: *This study was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-0344-11.*

REFERENCES

Chovan, M., Háber, M., Jeleň, S., Rojkovic, I. 1994: Ore textures in the Western Carpathians. Bratislava, Slovac Academic Press, 1-219.

TRANSPORTNĚ-REAKČNÍ MODELOVÁNÍ VÝVOJE DŮLNÍCH VOD JAKO NÁSTROJ K POCHOPENÍ PROCESŮ NA LOŽISCÍCH

Josef Zeman

Masarykova univerzita, PřF, Ústav geologických věd, Kotlářská 2, Brno, ČR, jzeman@sci.muni.cz

ÚVOD

Za normálních podmínek jsou v povrchovém prostředí procesy interakce mezi horninami, vodou a atmosférou ovlivňovány celou řadou podmínek, jako je typ a minerální složení hornin, přístup kyslíku a oxidu uhličitého z atmosféry, srážkový režim, změny teplot, snadnost infiltrace povrchových vod, obsah organického detritu a mnoho dalších. Tyto vlivy mají na proběh interakcí mezi horninami, vodou a atmosférou srovnatelný vliv, a tak je ve většině případů obtížné určit, které procesy jsou pro vývoj prostředí za daných podmínek klíčové.

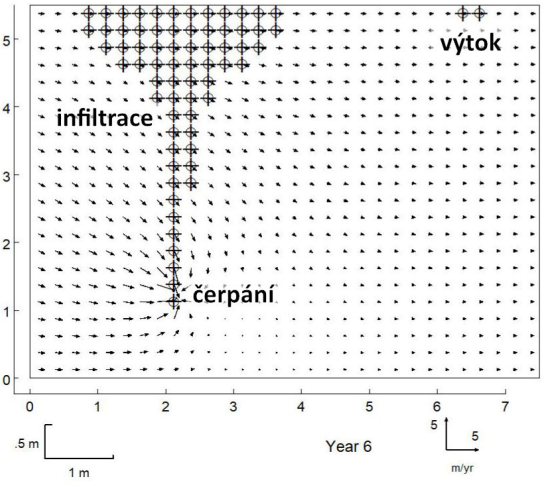
Otevření, provoz, uzavření a zatopení ložiska můžeme považovat za svého druhu velký terénní experiment, na kterém můžeme sledovat základní procesy, které se odehrávají na povrchu zemské kůry při interakci mezi horninami, vodou a atmosférou. Velkou výhodou tohoto velkého terénního „experimentu“ je, že dochází ke změně klíčových podmínek ve velkém objemu hornin, a přitom zůstává celá řada parametrů konstantních či se mění jen v poměrně úzkém rozmezí. Mezi tyto stabilní parametry patří například teplota, stabilní hydrogeologický režim, poměrně uniformní minerální složení hornin a stály gradient oxidačně-redukčního potenciálu. To vytváří příznivé podmínky pro úvodní modelové uchopení daného systému a testování možností transportně reakčního modelování.

Předkládaný příspěvek popisuje základní transportně-reakční model průběhu oxidačních a redukčních procesů v horninovém prostředí. Modelová doména, složení horninového prostředí, hydrogeologický režim a složení vod byly výrazně zjednodušeny, nicméně v základních rysech odpovídají proudění podzemních vod v horninovém prostředí, změně podmínek při obnažení horninového prostředí pro přímý kontakt s atmosférou, následné izolaci horninového prostředí od atmosféry a postupnému návratu k původním anoxickým či redukčním podmínkám.

METODIKA

Model byl připraven v modelovém prostředí The Geochemist's Workbench, Release 11 (Bethke a Yeakel 2017). Pro základní model simulace oxidačních a redukčních procesů v horninovém prostředí byla použita termodynamická databáze souboru programů The Geochemist's Workbench thermo.tdat, která je upravenou standardní termodynamickou databází LLNL (Delany a Lundeen 1990).

Pro jednoduché testování transportně-reakčního modelu byla zvolena doména o rozměrech 7,5×5,5×0,1 m (obr. 1). Každý nodální blok má rozměr 0,25×0,25×0,1 m a objem 6,25 dm^3. Proudění podzemní vody je simulováno tak, že levý okraj domény je otevřený a rychlost proudění podzemní vody je 1,0 m rok^{-1}, což představuje přetok 25 l rok^{-1} přes každý nodální blok. Pravý okraj domény je otevřený a rychlost proudění je určena celkovou bilancí vod v doméně.



Obr. 1 Rozměry modelové domény, pozice jednotlivých vrtů a proudové pole v doméně v průběhu infiltrace vody s oxidačními účinky v intervalu 5–90 let.

Simulace vývoje podmínek v doméně je provedena po dobu 200 let. Režim proudění podzemní vody v doméně je z časového hlediska rozdělen do čtyř etap. V první etapě, trvající 5 let, proudí podzemní voda doménou. Ve druhé etapě, která v horninovém prostředí simuluje přechod prostředí z anoxických do oxidačních podmínek a trvá v rozmezí 5–90 let, vstupuje voda sycená kyslíkem přes 65 infiltračních vrtů. Zároveň je voda dvěma vrty pod infiltračnímu vrty z domény odčerpávána. Ve třetí etapě, která trvá v intervalu

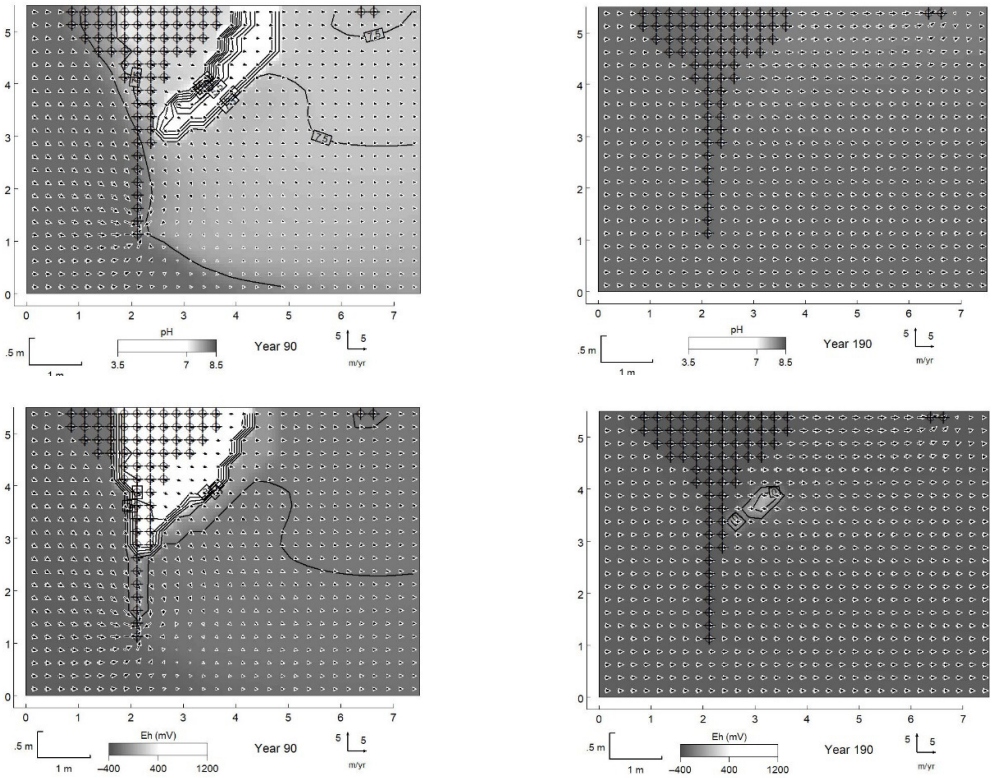
90–190 let, vstupuje do domény přes infiltrační vrty voda s redukčním účinkem, zároveň přestává čerpání vody z hloubky a dochází k výronu podzemních vod ve dvou vzdálenějších vrtech na povrch. V závěrečné etapě simulace, která trvá v intervalu 190–200 let, již dochází pouze k tomu, že podzemní voda „proplachuje" doménu a částečně vytéká na povrch.

Minerální složení domény bylo výrazně zjednodušeno a bylo zvoleno tak, aby zahrnovalo základní oxidačně-redukční a acidobazické reakce. Doména obsahuje proměnlivé složení pyritu, kalcitu a uraninitu. Reakce pyritu v průběhu jeho oxidace dobře simuluje obecné reakce oxidačního rozpouštění minerálů s uvolněním železa a jeho následnou oxidační imobilizací srážením železa v podobě oxyhydroxidů. Reakce uraninitu představují opět prototyp oxidačního rozpouštění minerálů, ale s výraznou mobilizací uranu v podobě uranylového iontu. Reakce kalcitu představuje nejvýznamnější acidobazické reakce, které regulují hodnoty pH povrchových a podzemních vod. Interakce alumosilikátových minerálů byly v této etapě modelování zanedbány. Složení podzemní vody bylo zvoleno tak, aby odpovídalo složení typických podzemních vod krystalických hornin. Podzemní voda byla na počátku nasycena vůči pyritu, kalcitu a uraninitu. Jako základní minerální složení domény byly zvoleny následující poměry jednotlivých minerálů: 1,00 obj. % kalcitu, 0,5 obj. % pyritu a 0,45 obj. % uraninitu.

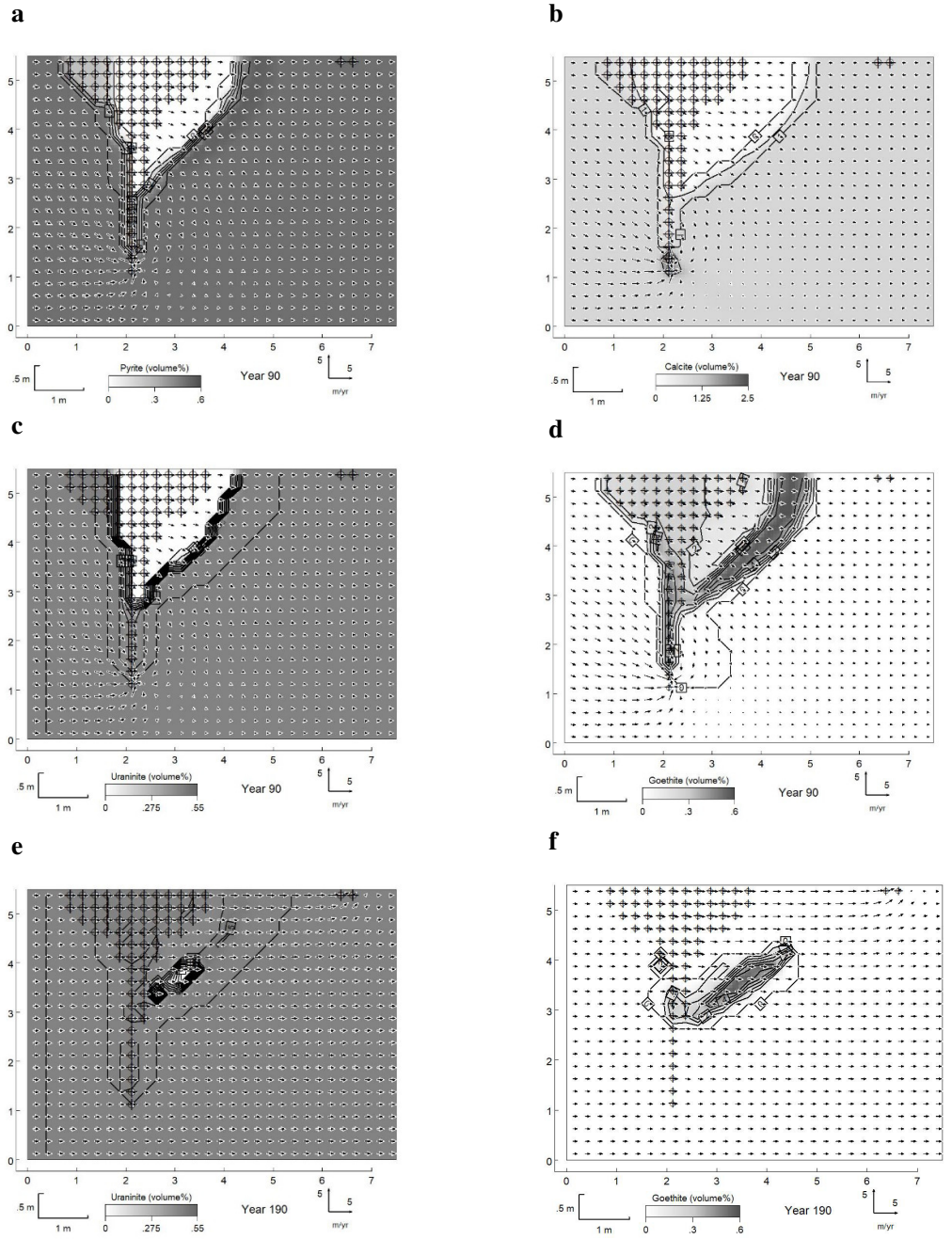
parametr	voda v dom.	podzemní voda	oxidační voda	redukční voda
pH	8,181	8,180	6,952	6,002
Eh	-0,3012	-0,3013	0,8370	-0,2357
Ca^{2+}	5,81	5,814	65,84	3,451
Cl^{-}	10,77	10,99	15,19	9,013
Fe^{2+}	1,13E-3	1,13E-3	1,0E-10	5,6E-19
HCO_3^{-}	228,7	228,4	303,9	185,4
Mg^{2+}	2,462	2,461	15,19	0,4923
Na^{+}	81,5	81,54	13,17	0,9314
SO_4^{2-}	6,7E-03	6,7E-03	30,39	9,7E-29
U^{4+}	4,4E-08	4,3E-08	2,4E-28	2,4E-28
RL	329,2	329,2	443,7	199,3

Tab. 1 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení jednotlivých typů vod, které byly použity při simulaci procesů v doméně. Koncentrace jsou uvedeny v mg l^{-1}.

Dané minerální složení umožňuje extenzivní testování nejrůznějších podmínek. Změnou zastoupení kalcitu v rozsahu od 0,01 do 10,0 obj.% kalcitu je možné sledovat výsledek interakcí, které při stopovém zastoupení kalcitu zasáhnou celou doménu a při nejvyšším zastoupení kalcitu se omezí jen na oblast v bezprostředním okolí infiltrace.



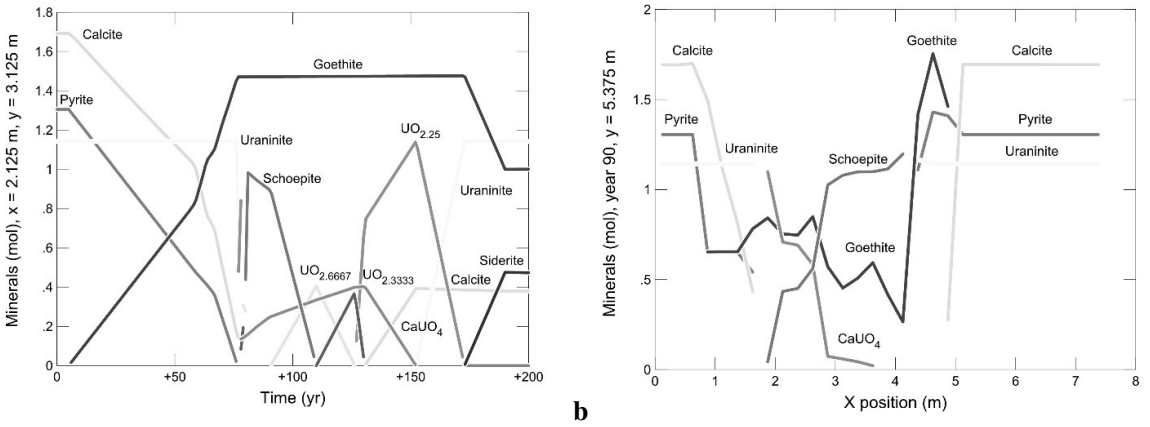
Obr. 2 Hodnoty pH a Eh po 90 letech na konci oxidačního působení infiltrační vody (levý sloupec) a po 190 letech na konci redukčního působení infiltrační vody (pravý sloupec).



Obr. 3 Koncentrace pyritu (a), kalcitu (b), uraninitu (c) a goethitu (d) po 90 letech na konci infiltrace vody s oxidačními účinky a koncentrace uraninitu (e) a goethitu (f) po 190 letech na konci působení vody s redukčními účinky. Koncentrace jsou uvedeny v objemových %.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledky modelování a interpretace vývoje je uvedena na příkladu modelu s 1 obj. % kalcitu, 0,5 obj. % pyritu a 0,45 obj. % uraninitu. Pro jiné poměry minerálů jsou výsledky časově a prostorově posunuty, podstata procesů však zůstává nezměněna. Na obr. 2 je uvedeno „mapové“ zobrazení hodnot pH a oxidačně-redukčního potenciálu vývoje v doméně po 90 letech (konec působení infiltrační vody s oxidačním účinkem) a 190 letech (konec působení vody s redukčními účinky). Na obr. 3 jsou pak zobrazeny výsledky simulace pro vybrané minerály v doméně po 90 a 190 letech simulace vývoje. Na základě těchto „map“ je možné si udělat celkovou představu o průběhu procesů. Pro detailní rozbor je však nutné použít výsledky modelování z jednotlivých buněk domény. Jako příklad je na obr. 4 uveden časový vývoj zastoupení minerálů v jedné buňce domény a prostorový vývoj zastoupení minerálů ve vodorovné linii přes doménu po určité době simulace vývoje.



Obr. 4 Příklad časového vývoje minerálního složení v buňce domény se středem v pozici x = 2,125 m a y = 3,125 m (a) a prostorového vývoje minerálního složení ve vodorovné linii přes doménu v pozici y = 5,375 m.

Při interpretaci vývoje a vyjádření interakcí pomocí chemických rovnic je třeba mít na paměti několik skutečností:

- jedná se o rovnovážné geochemické modelování; po infiltraci či vstupu vody určitého složení z vedlejších buněk je v příslušné buňce domény vypočítána nová rovnováha a ta je zobrazena,
- záleží na proporcích reagujících látek; pokud je například celkové množství reagujícího kyslíku menší, než je třeba pro úplnou oxidaci pyritu, je všechen kyslík spotřebován, ale pyrit v systému dále zůstává,
- jedná se o propojený systém acidobazických a oxidačně-redukčních reakcí, které nelze vyjádřit jedinou chemickou rovnicí; chemické rovnice pak vyjadřují hlavní procesy, které se v jednotlivých fázích vývoje podmínek v doméně odehrávají, ale neodpovídají celkové bilanci jednotlivých složek,
- podzemní vody mají odlišné fyzikálně-chemické parametry a složení ve srovnání s infiltračními vodami, a proto dochází i ke změnám v zastoupení minerálů v důsledku jejich rozpouštění či srážení, změny nejsou pouze výsledkem interakcí uvnitř sledované buňky,
- kdykoliv je v systému přítomen minerál, jsou změny koncentrací jednotlivých složek, které minerál obsahuje, výrazně pufrovány; v případě, že se reakcí účastní protony, jsou pufrovány změny pH, v případě, že se jedná o oxidačně-redukční reakce, jsou pufrovány změny oxidačně-redukčního potenciálu Eh,
- v případě, že jsou v systému dva minerály, které sdílejí stejnou složku v roztoku, pak je koncentrace této složky plně fixována.

Z výše uvedeného vyplývá, že když jsou například hlavní reakcí produkovány protony, nemusí docházet k poklesu hodnot pH nebo může při srážení minerálu docházet k růstu, stagnaci nebo poklesu koncentrace některé ze složek, které se na složení minerálu podílejí.

ZÁVĚR

Připravený geochemický model transportně-reakčních oxidačních a redukčních procesů v horninovém prostředí se vyznačuje následujícími vlastnostmi:

1. Simulace s vodami, které svým složením odpovídají reálným přírodním vodám ukazuje, že model není citlivý na nastavení základních podmínek simulace (použitá termodynamická databáze, rozměry domény, časový krok simulace).
2. Přestože jsou doména transportních procesů a minerální složení horninového prostředí velmi zjednodušeny, je připravený model schopen simulovat procesy, které odpovídají průběhu oxidačních a redukčních procesů v reálném horninovém prostředí a jsou s nimi v hlavních rysech srovnatelné.

Poděkování: *Práce je dílčím výsledkem řešení grantu TA ČR TH02030840 Paralelizovaný reakčně-transportní model šíření kontaminace v podzemních vodách.*

POUŽITÁ LITERATURA

Bethke, C.M., Yeakel, S., 2017: GWB Essentials Guide. Aqueous Solutions, LLC Champaign, Illinois.

Delany, J.M., Lundeen S.R., 1990: The LLNL thermochemical database. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-21658, 1-150.

GEOCHÉMIA 2017
Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2017
Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský
Technické spracovanie: Ľubomír Jurkovič & Igor Slaninka
Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský
Rukopis neprešiel jazykovou úpravou
Tlač a knihárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
ISBN 978-80-8174-027-5