JÁN MILIČKA, JURAJ MACEK

GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA POVRCHOVÝCH PREJAVOV PRÍRODNÝCH UHĽOVODÍKOV VO VYBRANÝCH ROPONOSNÝCH TERÉNOCH ZÁPADNÝCH KARPÁT NA SLOVENSKU

UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE
PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA
2014

Poďakovanie: Publikácia vznikla vďaka podpore grantovej agentúry VEGA v rámci projektov č. 1/0389/10 a 1/0989/12 a tiež grantu PriF UK č. 34/2010.

© Doc. RNDr. Ján Milička, CSc., Mgr. Juraj Macek, PhD., 2014

Recenzenti: prof. RNDr. Peter Andráš, CSc.
RNDr. Pavel Müller, CSc.
RNDr. Miroslav Pereszlényi, CSc.

Rukopis neprešiel jazykovou úpravou.

Rozsah 127 strán, 9,47 AH vrátane obrázkovej časti, prvé vydanie, náklad 110 kusov.

ISBN 978-80-223-3758-8

PREDSLOV

Od náhodného objavu výronu zemného plynu pri obci Gbely v roku 1912 a objavenia ťažiteľnej akumulácie ropy v blízkosti Hodonína v roku 1919 sa geologický prieskum na ropu a plyn zameral najmä na oblasť viedenskej panvy a postupne sa rozšíril aj na ostatné veľké neogénne panvy. Viedenská a východoslovenská neogénna panva sú hlavnými roponosnými a plynonosnými oblasťami Slovenska aj v súčasnosti.

Prvé výskyty a prejavy ropy sú však na našom území známe podstatne skôr, predovšetkým z východnej časti flyšového pásma. O niekoľko rokov neskôr boli výskyty zaznamenané aj v jeho západnej časti, na území severovýchodnej časti Čiech a severozápadnej časti Slovenska. Ťažba ropy v oblasti Haliče, v súčasnosti na území Poľska a Ukrajiny, zahŕňala aj časť východného Slovenska. Datuje sa už od polovice 19. storočia a patrí celosvetovo k najstarším. Z pohľadu slovenského územia sa jedná napríklad o lokality Habura, Hrabovec n/Laborcom, Krivá Oľka, Miková, Palota, Rokytovce, Veľká Driečna, Vyšná Radvaň, Vyšný Komárnik v severovýchodnej časti Slovenska, resp. lokality Čadca, Papradno, Regetovka, Svrčinovec, Turzovka v severozápadnej časti.

Základným impulzom pre prieskumné aj vrtné práce v týchto oblastiach boli povrchové priesaky ropy, ktoré sa ľudia v tých oblastiach postupne naučili využívať vo svoj prospech. Pred tým, ako sa ropa začala ťažiť ako energetická surovina, bola jedným z prvých využití „výroba“ horiacich fakieľ, neskôr bolo už využitie rôznorodejšie, medzi iným aj na ošetrovanie kožných ekzémov u ľudí aj domácich zvierat. Na základe týchto aktivít a tiež prvých prieskumných prác vznikli mnohé povrchové diela, v ktorých sa ropa akumulovala, ako napríklad kopané ryhy, šachtice, studne a pod.. Vďaka impregnačným vlastnostiam ropy sa napriek pôsobeniu vody na viacerých lokalitách zachovala aj drevená výstuž šachtíc, ako napríklad za obcou Miková smerom na Driečnu. Sprievodným efektom tejto činnosti boli priesaky ropy do okolitej vody a pôdy, o čom na mnohých miestach svedčia výskyty pevných bituménov, resp. prírodných asfaltov ako degradačných a oxidačných produktov ropy. Niektoré z takýchto výronov zanikli sami, niektoré zostali a iné naopak vznikli prieskumnou a ťažobnou činnosťou, napr. nedôslednou likvidáciou ťažobných vrtov (Korňa, Miková, Vyšný Komárnik, Radvaň n/Laborcom a ďalšie). Je preto prirodzené, že z dnešného pohľadu na ochranu kvality životného prostredia je snahou takéto miesta nájsť a modernými metódami posúdiť interakciu prírodných uhľovodíkov s jednotlivými zložkami životného prostredia.

Autori

SUMMARY

Geochemistry of natural hydrocarbons in selected oil-bearing terrains of West Carpathians in Slovakia.

Submitted monograph offers a detailed geochemical characteristic of oil and gas seeps and in one case also of natural asphalt as former oil degradation product. Samples are situated mainly in the western end eastern parts of the Flysh Belt and in the region of the Central Carpathian Paleogene Basin.

Mainly Korňa locality was studied in detail. It offers ideal conditions for the study of little amount of oil continuously flowing out towards the local Kornianka creek over the last hundred years. Oil from water surface and oil extracted from water and soil samples were analyzed and geochemically characterized using the modern organic geochemical methods – GC and GC-MS along the slope and vertically in manually drilled soil probes. The dominant soil type in the studied area is the Gley modal type (GLm). In one soil sample within the GLm horizon was analyzed the separated clay fraction under 2 μm in natural state and also after treatment with ethylene glycol. It may be concluded, that the given oil amount is effectively biodegraded and it disappears laterally within a distance of a few tens of meters yet before the outfall into the local Kornianka creek. Vertically penetrate the oil substances less than one meter deep into the soil. The relative most mobile components – aromatic hydrocarbons, which are effectively washed out with water - disappear fully within the Gro and Gr horizons in a distance of ca. sixty meters.

Other localities with surface hydrocarbon seeps (Vyšný Komárnik, Radvaň n/Laborcom, Miková) were examined rather within the seep points. Their influence to the surface water was evaluated based on the amount of indicative aromatic hydrocarbons – benzene, toluene and xylene. Their amount slightly exceeding the limits for drinking- and surface water was documented only in the case of Radvaň n/Laborcom locality after mechanical disturbing the bottom of the local creek.

Generally is the influence of surface oil seeps to the surface- and drinking water evaluated with one exception as non dangerous. Nevertheless it is to recommend a detailed study of similar seeps mainly in the eastern part of the Flysh Belt, where are described much more similar localities as a residue from former oil production before- and at the beginning of the last century.

Obsah

Úvod.....9

1 Geologická stavba študovanej oblasti 11

1.1 Stručná geologická charakteristika centrálno karpatského paleogénu.....11

1.1.1 Borovské súvrstvie.....14

1.1.2 Hutianske súvrstvie.....14

1.1.3 Zuberecké súvrstvie.....14

1.1.4 Bielopotocké súvrstvie.....14

1.1.5 Hydrogeológia.....15

1.1.6 Stručná charakteristika naftovo-geologických pomerov Levočských vrchov.....17

1.2 Stručná geologická charakteristika flyšového pásma.....20

1.2.1 Krosniensko – menilitová skupina príkrovov.....20

1.2.2 Magurská skupina príkrovov.....23

1.2.3 Hydrogeológia.....27

1.2.4 Stručná charakteristika naftovo-geologických pomerov flyšového pásma v oblasti prieskumných území Korňa a Miková.....28

2 Niektoré environmentálne aspekty pôsobenia podzemných a povrchových vôd študovanej oblasti v súvislosti s prieskumom na uhľovodíky.....35

2.1 Riziká spojené s vrtnými prácami.....35

2.1.1 Vrtné kvapaliny.....36

2.1.2 Vplyv ropy na životné prostredie.....38

3 Metodika a interpretačné princípy.....43

3.1 Vzorkový materiál.....43

3.2 Metodika odberu prírodných rôp a prírodného asfaltu.....43

3.3 Metodika odberu prírodných plynov.....48

3.4 Meranie obsahu uhľovodíkových plynov nad povrchovými výronmi.....48

3.5 Metodika odberu vzoriek pôd a vôd v terénoch potenciálne kontaminovaných uhľovodíkovými výronmi.....49

3.6 B-T-X analýza.....51

3.7 Extrakcia uhľovodíkov, príprava vzoriek na analýzu.....51

3.8 Plynová chromatografia (GC), princíp metódy a interpretácia.....52

3.9 Plynová chromatografia - hmotnostná spektrometria (GC-MS).....54

4 Výsledky.....57
4.1 Situačné náčrty a charakteristika miest povrchových odberov.....57
4.2 Analýzy.....61
4.2.1 Lokalita Korňa.....61
4.2.2 Lokalita Radvaň nad Laborcom.....74
4.2.3 Lokalita Vyšný Komárnik.....76
4.2.4 Lokalita Nezbudská Lúčka.....77
5 Diskusia.....79
5.1 Lokalita Korňa.....79
5.1.1 Geochemická charakteristika ropných uhľovodíkov.....79
5.1.2 Geochemická charakteristika prírodného plynu.....83
5.1.3 Interakcia uhľovodíkov s vodou a pôdou.....85
5.1.4 Celkové zhodnotenie lokality 89
5.2 Lokalita Radvaň nad Laborcom.....91
5.2.1 Geochemická charakteristika ropných uhľovodíkov.....93
5.2.2 Charakteristika prírodného plynu.....94
5.2.3 Obsah uhľovodíkov vo vode.....94
5.2.4 Celkové zhodnotenie lokality.....96
5.3 Lokalita Vyšný Komárnik.....96
5.3.1 Charakteristika extraktu organickej fázy.....98
5.3.2 Charakteristika prírodného plynu.....98
5.3.3 Celkové zhodnotenie lokality.....100
5.4 Lokalita Nezbudská Lúčka.....100
5.4.1 Geochemická charakteristika prírodného asfaltu.....101
5.4.2 Vzťah k roponosnosti sedimentov CKP.....103
5.4.3 Celkové zhodnotenie lokality.....103
Závery.....105
Slovník vybraných pojmov.....109
Použitá literatúra.....115
Zoznam obrázkov a tabuliek.....125

ÚVOD

V súčasnosti je Slovensko prakticky úplne odkázané na dovoz ropy a plynu. Napriek tomu je história ťažby ropy na Slovensku, v danej dobe ako súčasti Rakúsko - Uhorska, jednou z najstarších na svete a datuje sa zhruba od polovice 19. storočia. Bližšie je história ťažby ako aj základná geochemická charakteristika uhľovodíkových médií uvedená napr. v prácach Milička a Macek (2012, 2013). Impulzom pre neskorší prieskum boli predovšetkým prirodzené výrony ropy na povrch v oblasti flyšového pásma. Z geologického hľadiska sú situované do oblasti magurskej jednotky v západnej časti flyšového pásma a v oblasti čiastočne magurskej, ale hlavne dukelskej jednotky vo východnej časti.

Prieskum a následná ťažba v oblasti flyšového pásma na Slovensku bola ukončená v období po druhej svetovej vojne. Je teda prirodzené, že aj likvidačné práce po ťažbe zodpovedali úrovni danej doby nie len po stránke technologickej, ale aj z pohľadu možných interakcií ťažobnej činnosti s jednotlivými zložkami prírodného prostredia. Pozostatky tejto činnosti je možné dodnes nájsť v rôznych formách. Sú to výrony vody, prírodného plynu a ropy na povrch v miestach nedôsledne zlikvidovaných vrtov (Korňa, Vyšný Komárnik, Miková), prebublávanie prírodného plynu cez vodu v prameňoch (napr. Papradno, pred Krajnou Bystrou), výron horľavého prírodného plynu zo starých sond (Miková) či priesaky v teréne a koryte potokov (Miková, Radvaň nad Laborcom). Významným prejavom ropy sú tiež jej degradačné a oxidačné produkty v povrchových podmienkach, ktoré sa prejavujú asfaltickými impregnáciami alebo nátekmi na mnohých lokalitách na Slovensku v oblasti flyšového pásma a centrálno karpatského paleogénu (napr. Menčík, 1961; Menčík et al., 1967; Pereszlényi et al., 1996).

Potenciálne ovplyvnenie zložiek životného prostredia spomínanou ťažobnou činnosťou v minulosti doteraz nebolo systematicky skúmané, preto je táto práca venovaná najmä možným dôsledkom úniku prírodných ropných uhľovodíkov do prostredia. Vychádza pri tom z poznatkov geochemickej charakteristiky potenciálnych zdrojových hornín, o genéze uhľovodíkov a potenciálnych migračných cestách v študovaných oblastiach (Plička a Liškutinová, 1958; Šimánek, 1975; Pereszlényi et al., 1996, 1997, 1999; Franců et al., 1996; Picha et al., 1996; Milička 1997, 1999a, b). Boli pri tom použité v súčasnosti jedny z najmodernejších organicko-geochemických metód výskumu ropných uhľovodíkov, plynová chromatografia (GC-FID) pre charakteristiku jednotlivých ropných frakcií a pre celoropnú analýzu a plynová chromatografia v kombinácii s hmotnostnou spektrometriou (GC-MS) pre identifikáciu jednotlivých biomarkerov v nasýtenej a aromatickej frakcii. Prírodné plyny boli charakterizované jednak chromatograficky za účelom identifikácie jednotlivých anorganických a organických plynných zložiek, a tiež bolo študované izotopické zloženie uhlíka metánu za účelom posúdenia jeho genézy. Kvalita vody a pôdy bezprostredne v okolí výronu ropy s vodou na lokalite Korňa bola posudzovaná na základe vyextrahovaných ropných frakcií z týchto médií. V prípade bodových únikov bola kvalita hodnotená na základe

obsahu ľahko vymývateľných aromatických ropných zložiek – benzénu, toluénu a xylénu.

Hlavným cieľom predkladanej monografie je na Slovensku dosiaľ nepublikovaný pohľad na posúdenie vplyvu povrchových prejavov uhľovodíkov na najdôležitejšie zložky prírodného prostredia, teda na pôdny pokryv a povrchové vody na základe nových analytických výsledkov tohto typu. Takéto geologické podmienky existujú na Slovensku najmä v oblasti flyšového pásma a čiastočne v oblasti centrálno karpatského paleogénu, čomu bol podriadený aj výber lokalít. Lokalita Korňa bola z tohto pohľadu zvolená za modelovú lokalitu a to najmä z hľadiska dlhodobého výveru vody spolu s ropu a plynom a jeho odtoku dolu svahom cez zatrávnenú lúku až do potoka Kornianka. Podobnou je aj lokalita Vyšný Komárnik, kde však médium ďalej neodteká a na lokalite Radvaň n/Laborcom sa jedná o priesaky ropy a výron zemného plynu priamo v koryte lokálneho potoka vtekajúceho do rieky Laborec. Z hľadiska komplexnosti posúdenia povrchových prejavov ropy, a teda aj jej degradačných produktov bola tiež charakterizovaná jedna vzorka prírodného asfaltu z lokalita Nezbudská Lúčka pri Strečne.

Publikácia zároveň ponúka základy metodických a analytických postupov pri riešení analogických lokalít, ktorých je v oblasti flyšového pásma a centrálno-karpatského paleogénu podstatne viac. Určená je špecialistom z oblasti geochémie, geológie a environmentalistiky. V prípade komplexného posúdenia povrchových výronov uhľovodíkov z environmentálneho hľadiska sa ponúka príslušným špecialistom doplniť takýto výskum štúdiom pôsobenia ropných uhľovodíkov na okolitú faunu a flóru, čo nebolo predmetom tejto práce.

Výsledky výskumu prezentovaného v tejto monografii boli realizované vďaka finančnej podpore Slovenskej grantovej agentúry VEGA (granty 1/0389/10 a 1/0989/12) a tiež grantu PriF UK č. 34/2010.

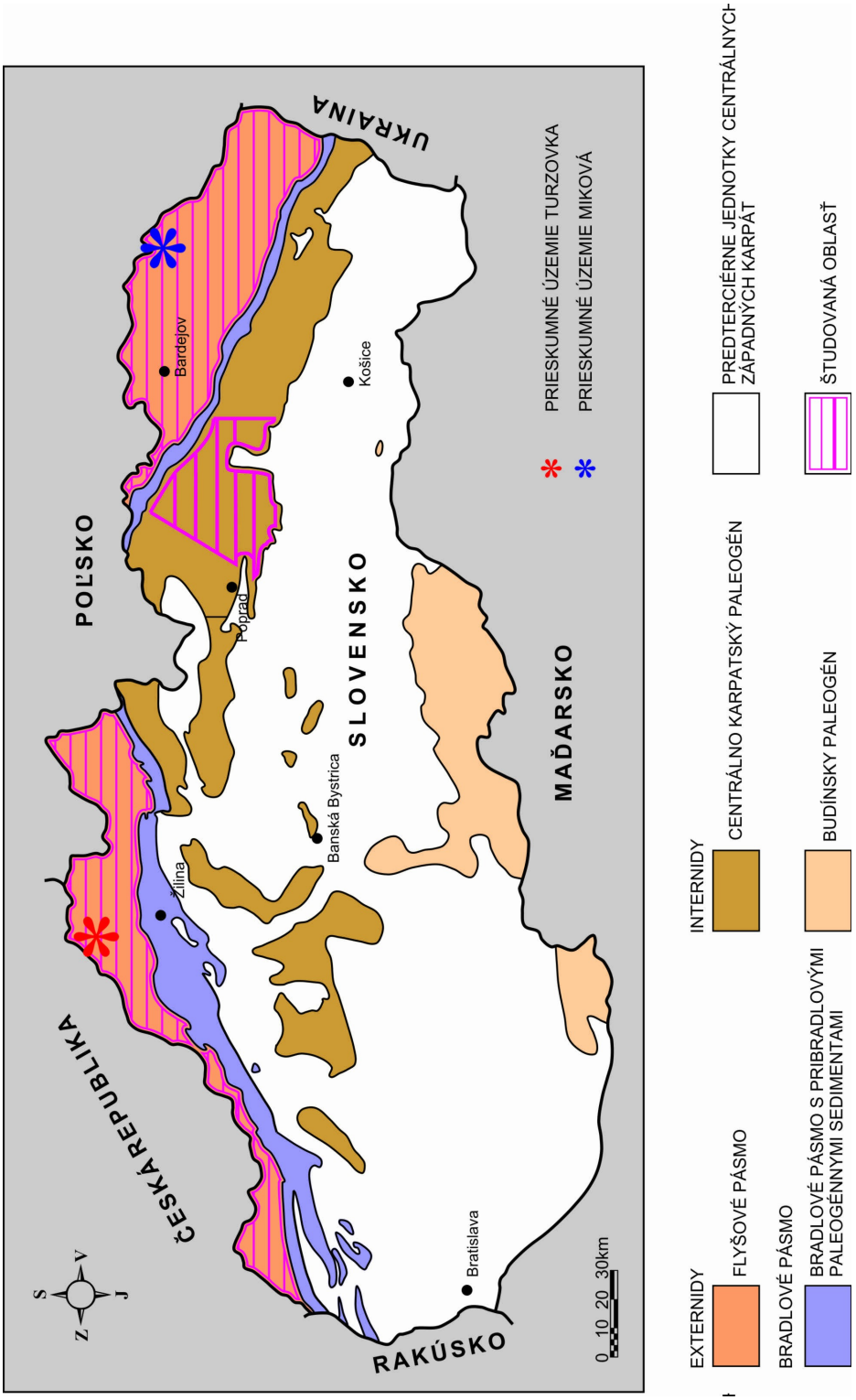
1 GEOLOGICKÁ STAVBA ŠTUDOVANEJ OBLASTI

Územie Slovenska je súčasťou alpsko-himalájskej vrásovo-príkrovovej stavby. Hlavnými čiastkovými jednotkami karpatského oblúka sú vonkajšie Západné Karpaty (externidy) v severnej časti územia a vnútorné Západné Karpaty (internidy) v južnej. Jednotky sú oddelené bradlovým pásmom. Bradlové pásmo je relatívne najzložitejšou štruktúrou Západných Karpát, ktoré oddeľuje centrálne Západné Karpaty od vonkajších (Biely et al., 1996). Tvorí ho úzky, na sever vyklenutý pás na rozhraní vonkajších a vnútorných Karpát (najširší je pri Púchove, 15 km). Zložitá stavba je dôsledkom tektonických pohybov s vnútornými Západnými Karpatami v kriede a s flyšovým pásmom v paleogéne. V nasledujúcej časti práce bude centrálno karpatský paleogén a flyšové pásmo charakterizované ako celok, avšak výsledky a ich interpretácia sa budú týkať prieskumných území Turzovka v západnej časti flyša, širšieho okolia Mikovej vo východnej časti a oblasti Levočských vrchov v rámci paleogénnych sedimentov (Obr.1).

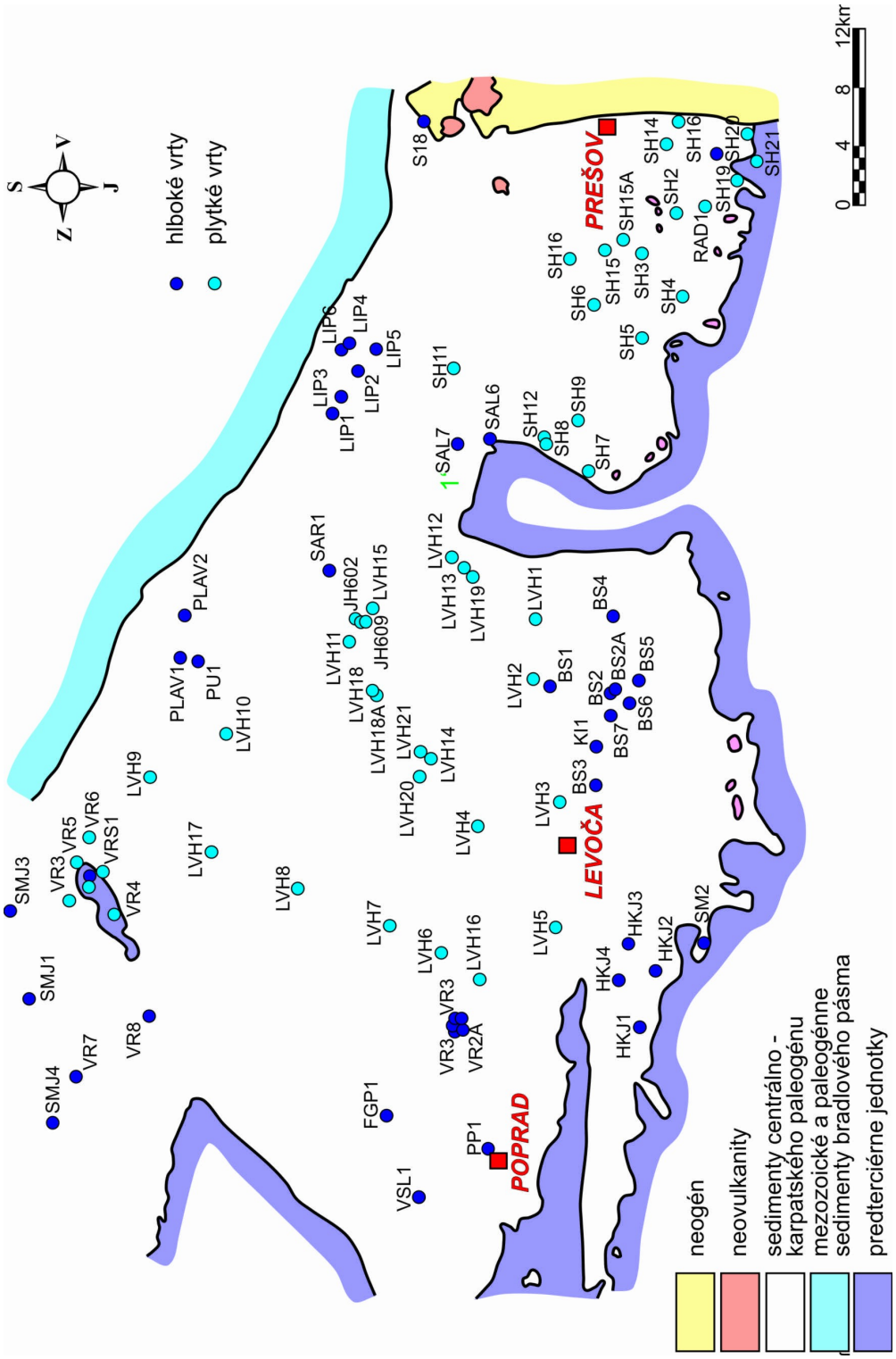
1.1 Stručná geologická charakteristika centrálno karpatského paleogénu

Centrálno karpatský paleogén (CKP), súčasť interníd Západných Karpát, vznikal v období staršieho terciéru a zahŕňa obdobie od vrchného paleocénu po oligocén. Paleogénne sedimenty podtatranskej skupiny sa podľa súdobého členenia (Gross et al., 1984) nachádzajú na celom spomínanom území. Zachovali sa v úplnom vrstevnom slede: bazálne kontinentálne sedimenty spred obdobia transgresie, morské bazálne členy v nadloží až najmladšie pieskovcové súvrstvie. V ich podloží sa nachádzajú mezozoické sedimenty karpatských jadrových pohorí a ich príkrovov (Hrouda a Potfaj, 1993).

More postupujúce zo severu zaplavilo pahorkatinu vyvrásnenú počas kriedy. Morské sedimenty paleogénu ležia na podloží transgresívne a diskordantne. Na území Slovenska sa sedimenty CKP nachádzajú v Levočských vrchoch, Šarišskej vrchovine, Spišskej Magure (Obr. 2), Skorušinských vrchoch, Bachurni, Podtatranskej, Hornádskej, Žilinskej, Turčianskej, Hornonitrianskej kotline a v Horehronskom podolí. Ide o priestor smerom na juh a juho-západ od bradlového pásma. V porovnaní s paleogénom externíd, ktorý je silne zvrásnený a má príkrovovú stavbu, je CKP tvorený prehýbanými vrásami s velkým polomerom (megaantiklinálami a megasynklinálami). Spodná časť treťohorných sedimentov je tvorená hrubozrnnými klastikami (transgresívnymi zlepencami, brekciami, hrubozrnnými pieskovcami) a organogénno-detrickými vápencami. Formovanie CKP skončilo počas miocénu súbežne s formovaním jadrových pohorí. V kotlinách sú sedimenty uložené takmer vodorovne. Najväčšia hrúbka akumulovaných sedimentov je až 5000 m (Mišík et al., 1985) v Levočských vrchoch. Mocnosť sedimentov narastá v smere z juhu na sever. Sedimentačný priestor ako celok má asymetrickú stavbu v rezoch S-J, SV-JZ a SZ-JV (Marschalko, 1978).



Obr. 1 Geografická pozícia a zjednodušená geologická schéma študovanej oblasti



Obr. 2 Geologická schéma a mapa lokalizácie vrtov v prieskumnej oblasti Levočské vrchy (CKP)

Súvrstvia sedimentov centrálno karpatského paleogénu sú naskladané na seba, analýzy dokazujú tiež ich plošné prepojenie (Janočko et al., 2006 In Golonka a Picha, 2006). Podľa Grossa et al. (1984) sa členia na:

- borovské súvrstvie (bazálne)
- hutianske súvrstvie (ílovcové)
- zuberecké súvrstvie (pieskovcovo – ílovcové)
- bielopotocké súvrstvie (pieskovcové)

1.1.1 Borovské súvrstvie

Predstavuje najstarší typ sedimentov CKP (stredný až vrchný eocén), ktorý je tvorený terestrickými bazálnymi, deltovými a plytkovodnými sedimentami do hrúbky 200 m (Janočko, 2006 In Golonka a Picha, 2006), usadenými diskordantne na staršie paleozoické a mezozoické podložie (Gross et al., 1984). V súvrství prevažuje výskyt brekcií, zlepencov, pieskovcov, piesčitých a organogénnych vápencov (Gross et al., 1984). Soták et al. (2001) uvádzajú tiež polohy siltovcov a numulitových vápencov.

1.1.2 Hutianske súvrstvie

Súvrstie reprezentujú pelitické sedimenty charakteru distálnych turbiditov, usadené v období neustáleho poklesu morského dna, po usadení spodných borovských vrstiev (Gross et al., 1999). Hutianske súvrstvie zároveň vymedzuje presnú alebo prelínajúcu sa hranicu s borovským súvrstvím (l.c.). Skladá sa z tmavých bridlíc, ktoré sa striedajú s tenkými polohami pieskovcov a zlepencov (Janočko, 2006 In Golonka a Picha 2006). Gross et al. (1999) detailnejšie popisuje hutianske súvrstvie ako až niekoľko sto metrov hrubý komplex premenlivo vápnitých ílovcov, ílovcov s laminami siltovcov alebo ílosiltovcov. V menšom rozsahu sa vyskytujú niekoľko desiatok centimetrov silné lavice jemnozrnných, homogénne zvrstvených pieskovcov, polohy pelokarbonátov, alebo do 50 cm hrubé lavice jemno- až strednozrnných polymiktných zlepencov. Mocnosť súvrstvia dosahuje až 3000 m s veľkým stratigrafickým rozpätím od vrchného eocénu po vrchný oligocén.

1.1.3 Zuberecké súvrstvie

Usadilo sa v hlbokomorskom prostredí počas obdobia spodného až vrchného oligocénu. Flyšová postupnosť zodpovedá typickým sedimentom turbiditných prúdov (Gross et al., 1999). Súvrstvie je tvorené mnohonásobným striedaním lavíc pieskovcov, zriedkavejšie zlepencov a ílovcov (Gross et al., 1984). V subfáciách plošne najrozšírenejšieho súvrstvia podľa Dzulinski a Smith (1964 In Gross et al., 1999) dominujú pieskovce alebo ílovce, prípadne je ich zastúpenie horizontálne aj vertikálne vyrovnané. Smerom od nadložia postupne prevládajú pieskovce. Mocnosť súvrstvia je do 300 m (Janočko, 2006 In Golonka a Picha, 2006), Gross et al. (1984) uvádzajú až 1200 m.

1.1.4 Bielopotocké súvrstvie

Je tvorené desať až sto metrov hrubými pieskovcovými lavicami, ktoré sú často gradačne zvrstvené s preplástkami ílovcov a siltovcov, prerušené polohami flyša alebo polymiktných intraformačných zlepencov (Gross et al.,

1984). Vznik sa datuje od oligocénu po spodný miocén (Janočko, 2006 In Golonka a Picha, 2006). Ojedinele sa vyskytujú polohy zlepencov (Mišík et al., 1985). Na rozdiel od flyšových sedimentov, ktoré sa prejavujú miernymi tvarmi, sa bielopotocké súvrstie odlišuje strmým reliéfom so silno piesčitými pôdami pokrytými lesným porastom (Gross et al., 1999). Veľké pieskovcové monolity boli v minulosti hojne využívané na dekoračné účely. V súvrství bola preukázaná aj prítomnosť podmorských zosuvov (Nemčok et al., 1993).

1.1.5 Hydrogeológia

Sedimenty paleogénu sú transgresívne a diskordantne uložené na zvrásnených mezozoickým komplexoch patriacich rôznym tektonickým jednotkám. Vytvárajú megasynklinálu so súvrstviami rôznej hydrogeologickej hodnoty. Repka (1974) identifikoval 4 typy súvrství, Böhm (1983) dve z nich zlúčil a rozdelil CKP z hľadiska geologickej stavby do troch komplexných súvrství:

- bazálne súvrstvie
- ílovcové a ílovcovo – pieskovcové súvrstvie
- pieskovcové súvrstvie

Bazálne súvrstvie sa vertikálne litologicky a granulometricky mení, čo má výrazný vplyv na priepustnosť. Je silno rozpukané, ale v dôsledku karbonatickej podstaty aj silno skrasovatelé. Okrem atmosférických zrážok teda drénuje aj podzemné vody mezozoika (Repka, 1974). Smerom do nadložia je zrejmý prechod zo zlepencov k pieskovcom až siltovcom. Horotvorné pohyby umožnili vznik vertikálnych puklín a porúch, cez ktoré prebieha rýchla infiltrácia zrážok. Hlbinný obeh je typický zvýšenou teplotou a zvýšeným obsahom rozpustených chemických zložiek (Böhm, 1983).

V ílovcovom a ílovcovo-pieskovcovom súvrství je zvodnenie závislé od množstva pieskovcov a otvorenosti puklín, celkovo má slabú puklinovú priepustnosť. Ílovce predstavujú najmenej priepustnú vrstvu, s maximálnym prechodom vôd v podpovrchovej zóne. Pôsobia ako bariéra pre podzemné vody bazálneho paleogénu, prípadne mezozoika. Ílovo-hlinitý plášť zvetralín obmedzuje jej zrážkovú infiltračnú schopnosť (Böhm, 1983). Flyšový charakter ílovcovo-pieskovcového súvrstvia neumožňuje výraznejšie vsakovanie zrážkových vôd, ale umožňuje ich sústreďovanie do väčších výverov (Repka, 1974).

Pieskovcové súvrstvie predstavuje v CKP najlepšie zvodenenie. Jemno až hrubozrnné pieskovce s vložkami mikrozlepencov umožnili vznik puklinovo-pórovej priepustnosti. Malý podiel ílovcov produkuje veľmi málo zvetralín, ktoré by pukliny utesňovali. Najdôležitejšie sú pukliny poruchových zón. Plošne je najviac rozšírené v Levočských a Skorušinských vrchoch a Šarišskej vrchovine (Böhm, 1983).

Prieskumné práce potvrdili priaznivé zvodnenie najspodnejšieho bazálneho súvrstvia, podmienené karbonatickým petrografickým zložením, stupňom skrasovatenia a tektonickým porušením (Repka, 1974). Dominantná je puklinová priepustnosť pri veľmi obmedzenom až zanedbateľnom vplyve medzizrnovej priepustnosti (Jetel, 1995). S narastajúcou hĺbkou sa pukliny postupne uzatvárajú a vytvárajú obeh podzemnej vody typickej pre štruktúru

hydrogeologického masívu. Druhým najvýznamnejším typom hydrogeologických kolektorov sú puklinové zóny (Plička, 1968). Predstavujú strmo až zvislo prebiehajúce pásma sústredeného intenzívneho rozpukania s tesným genetickým a priestorovým vzťahom k priebehu zlomov. Môžu predisponovať priebeh terénnych depresií a zasahovať do väčšej hĺbky.

Podzemná voda sa okrem plytkého obehu prejavuje na tektonických zlomoch a dotuje minerálne pramene. Pre plytko podpovrchové obehy podzemných vôd centrálno karpatského paleogénu je charakteristický vplyv atmosférického kyslíka, a tým aj priebeh oxidačných procesov, z ktorých najvýznamnejšia je oxidačná degradácia sulfidov, najmä pyritu. V podmienkach centrálno karpatského paleogénu výrazne oxidačné prostredie zasahuje väčšinou len do hĺbky 50 m a výrazne redukčné prostredie začína v hĺbke cca. 200 m (Malík et al., 2006). Z genetického hľadiska v plytkom obehu predkvartérnych kolektorov prevažuje karbonátnogénna mineralizácia, teda rozpúšťanie kalcitu a dolomitu, ktoré sú prítomné vo forme minerálnych zŕn a úlomkov, no taktiež vo forme karbonatického tmelu. Hlbšie polohy preukazujú rôznu mieru prítomnosti hydrosilikátov a sulfidosilikátov vo vode. Klesaním v podloží prestáva byť chemické zloženie vody odrazom chemicko-mineralogického zloženia hornín. Rozhodujúcou je hĺbková pozícia vody vo vertikálnej hydrogeochemickej zonálnosti (Jetel et al., 1990, 1993).

Výdatnosť zvodnenia horninového prostredia je samozrejme priamo závislá od jeho charakteru (vyššia pri karbonátoch – 1-10 $l.s^{-1}$, nižšia pri granitoch, minimálna pri íloch - do 1 $l.s^{-1}$). Podzemné vody CKP sú dotované zrážkami, ale aj prestupujúcimi vodami z okolia. Rozmanité mineralogické zloženie horninového prostredia (najmä vápnitosť kolektora) vplýva aj na zloženie vôd, ktoré ním pretekajú. Oproti vodám karpatských externíd je mineralizácia výrazne vyššia. Zastúpené sú prevažne vody Ca-Mg-HCO_3 typu, miestami s dominantnou Na-SO_4, Na-Cl alebo Na-HCO_3 zložkou (Fendeková et al., 1997). Vrána (In Hanzel et al., 1996) uvádza aj druhý dominantný typ, Ca-HCO_3. Celkový obsah rozpustených minerálov je v rozpätí 0,02 – 1,0 $g.l^{-1}$, výnimočne 1,5 $g.l^{-1}$, najčastejšie sa vyskytujúce hodnoty spadajú do rozpätia 0,3 – 0,6 $g.l^{-1}$.

Jetel (In Gross et al., 1999) identifikoval v minerálnych vodách paleogénu dva prevažujúce typy, uhličitanový a sírny. V prvom prevažuje mineralizácia Ca-Mg-HCO_3 typu, s obsahom rozpustených látok zvyčajne v rozsahu od 0,28 do 12 $g.l^{-1}$ a rozpusteného CO_2 okolo 2 $g.l^{-1}$. Mineralizácia sírneho typu je 0,39 - 1,28 $g.l^{-1}$, typovo sú to Ca-Mg-HCO_3 vody s obsahom H_2S do 16,6 $mg.l^{-1}$ (smrdiace mláky pri Levoči).

Prúdenie vody prebieha buď SZ alebo SV smerom, je limitované nepriepustným bradlovým pásmom. Z triasového podložia boli zistené pri vyhľadávaní ložísk nafty a plynu v oblasti Levočských vrchov prítoky geotermálnych vôd. Ich charakter naznačuje, že sú otvorené a môžu komunikovať s povrchom v oblasti Braniska (Král, 2006). Pre vody v centrálnej časti Levočských vrchov je charakteristická nízka mineralizácia v rozmedzí 0,15 - 0,35 $g.l^{-1}$, s obehom v slabo vápnitých pieskovcoch a v členitom reliéfe s rýchlym odtokom k lokálnym drenážnym bázam (Vrána, 1996 In Hanzel, 1996).

Kolektory paleogénu nie sú z hľadiska výdatnosti na účely hromadného zásobovania pitnou vodou významné, možné je využitie lokálneho charakteru.

Existujúce vrty majú zväčša výdatnosť v desatinách $l.s^{-1}$. Vyššiu výdatnosť možno predpokladať na východe Levočských vrchov, kde sú prestupy podzemných vôd do povrchových tokov výraznejšie (Gross et al., 1999), alebo v miestach styku s dobre zvodnenými horninami mezozoika Západných Karpát (Böhm, 1983). V oblasti Vysokých Tatier je zvodnené prostredie ovplyvnené tatranskými granitoidmi a metamorfitmi.

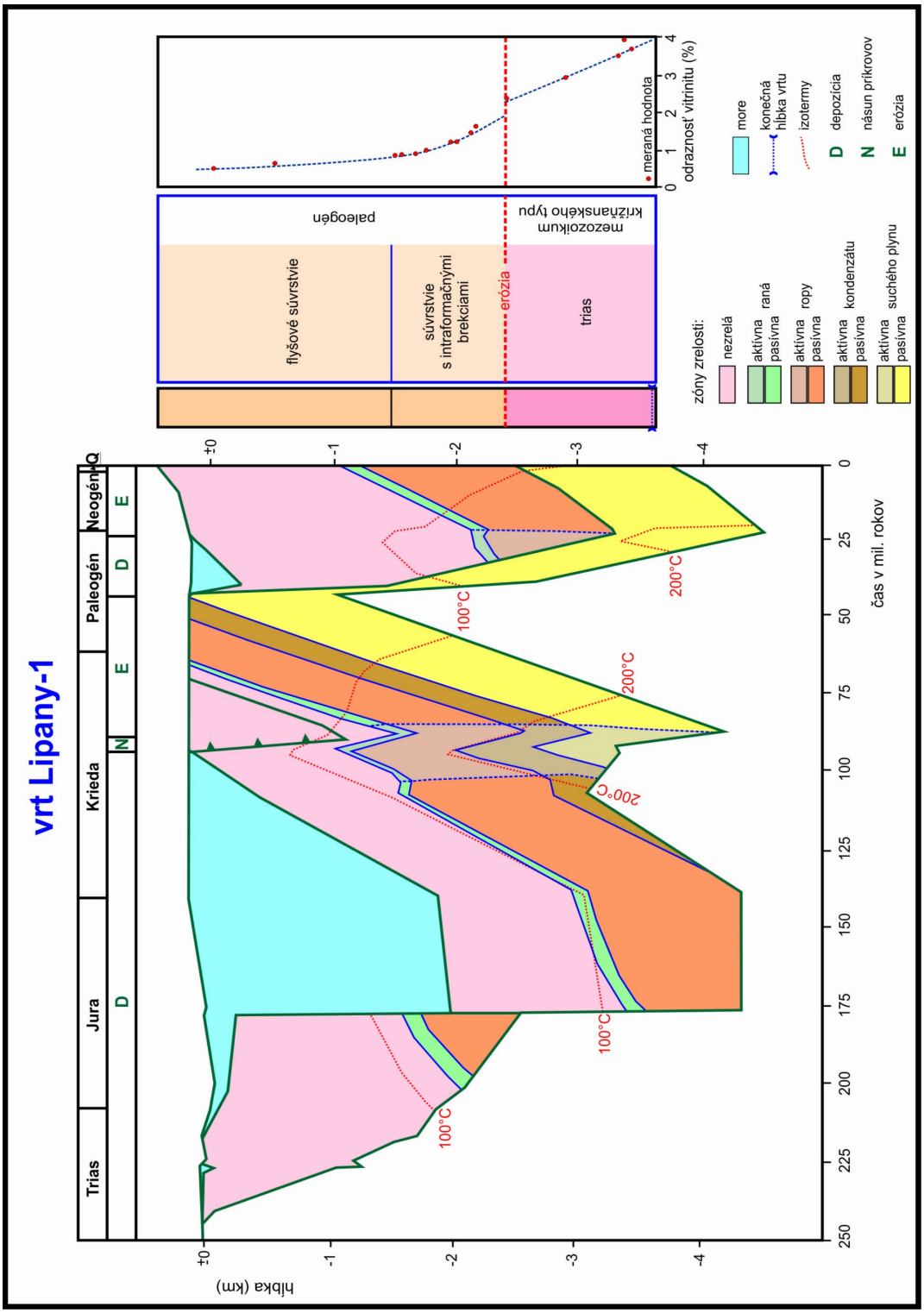
1.1.6 Stručná charakteristika naftovo-geologických pomerov Levočských vrchov

Ropný a plynový potenciál oblasti Levočských vrchov vyplýva predovšetkým zo štúdia organickej hmoty vrtných jadier, výplachových úlomkov, prírodných plynov, rôp a asfaltov metódami organickej geochémie. Tieto výsledky spolu s geologickými údajmi slúžili ako vstupné údaje pre modelovanie histórie pochovávania sedimentov a tvorby uhľovodíkov. V minulosti sa zhodnotením sedimentárnej organickej hmoty rutinnými geochemickými metódami zaoberali najmä: Franců a Müller (1983), Franců (1986, 1987), Harča (1979, 1986) a Polesňák (1986). Z novších štúdii, ktoré už zahŕňajú aj korelácie rôp a potenciálnych zdrojových hornín na základe biomarkerov a tiež kinetické modelovanie vzniku uhľovodíkov sú to najmä: Pereszlényi et al. (1995, 1996, 2002), Masaryk et al. (1995), Milička (1999 b) a Soták et al. (2001). Závery najmä spomínaných novších štúdií možno stručne zosumarizovať nasledovne:

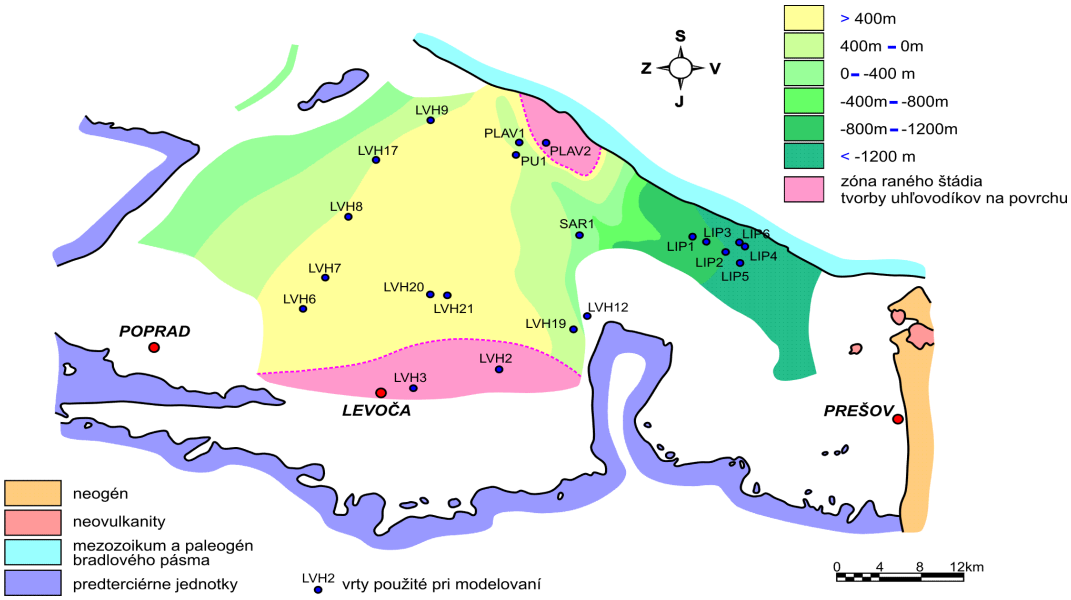
Modelovanie generovania uhľovodíkov bolo robené na základe rekonštrukcie geologického vývoja od triasu do súčasnosti (Obr. 3). Podložné mezozoické horniny dosiahli maximum tvorby uhľovodíkov tesne po násune príkrovov v období od konca cenomanu po spodný senón. V tomto období sa prakticky vyčerpal celý genetický potenciál mezozoika. Po následnej erózii (vrchný senón až spodný eocén) sa v strednom eocéne začal formovať paleogénny bazén. Paleogénne horniny dosiahli maximum tvorby uhľovodíkov vo vrchnom oligocéne. Odvtedy je celá oblasť v reliktnom "zmrazenom" štádiu tvorby uhľovodíkov, teda k aktívnemu generovaniu už neprišlo. Sedimentácia paleogénnych hornín už neaktivovala aj tak nízky genetický potenciál podložných mezozoických hornín.

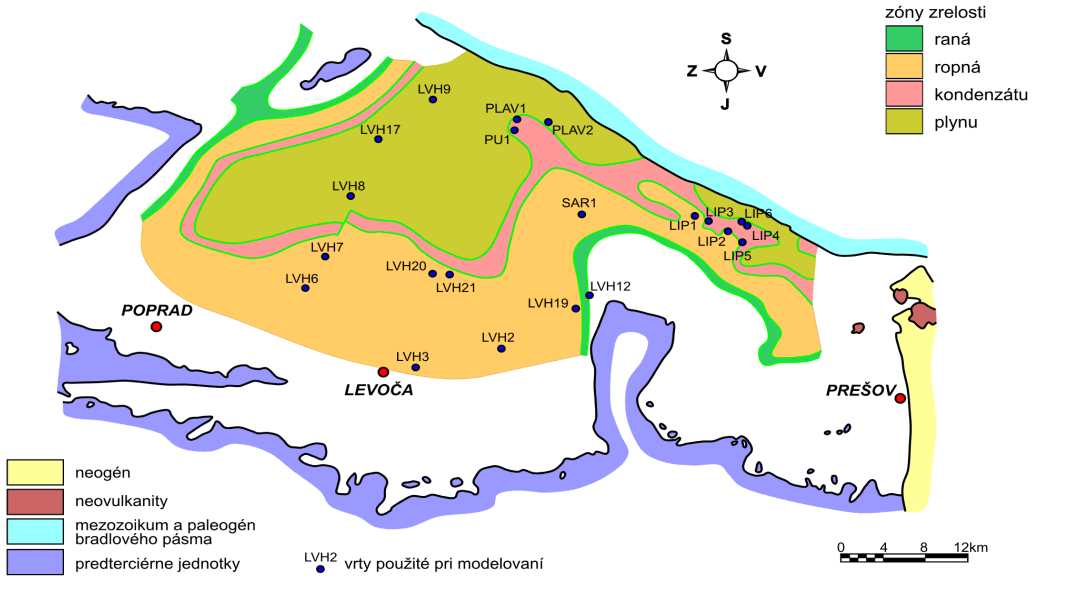
Silná erózia a mohutný výzdvih oblasti v období neogénu mal negatívny vplyv na už akumulované uhľovodíky. Množstvo pascí pravdepodobne podľahlo deštrukcii. Nižšie vrstevné tlaky ako hydrostatické (Rudinec, 1992) svedčia tiež o reliktnom štádiu tvorby uhľovodíkov, teda že priepustné horizonty nie sú sústavne dotované plynnými uhľovodíkmi, ktoré by v nich udržiavali hydrostatický, resp. vyšší tlak.

Napriek všetkým negatívnym javom možno konštatovať, že uhľovodíkový potenciál oblasť má, najmä v blízkosti depozičných centier, kde sú predsa len podmienky na uchovanie akumulácií uhľovodíkov priaznivejšie (Obr. 4 a,b).



Obr. 3 Graf histórie pochovávania sedimentov a generačné zóny uhľovodíkov vo vrte Lipany-1 (Pereszlényi et al., 2002)





Obr. 4 a) Schéma povrchu zóny ropy v Levočských vrchoch v súčasnosti (Pereszlényi et al., 2002)
b) Zóny zrelosti zdrojových hornín na úrovni bázy sedimentov CKP (Pereszlényi et al., 2002)

1.2 Stručná geologická charakteristika flyšového pásma

Flyšové pásmo predstavuje súčasť vonkajšej časti oblúku Západných Karpát. Na juhozápade sa v oblasti Rakúska ponára pod povrch a smerom na východ pokračuje na Ukrajinu a do Rumunska (Obr. 5). Zo severu je ohraničené čelnou karpatskou predhlbňou a z juhu bradlovým pásmom, jeho šírka je okolo 60 km (Mišík et al., 1985; Nemčok In Vass, 1988). Tvoria ho bezkoreňové príkrovové jednotky, ktoré sa vo vnútornej zóne skladajú prevažne zo siliciklastických flyšových komplexov vrchnej kriedy až spodného miocénu a vo vonkajšej z vrchnojurských a spodnokriedových karbonátov a vulkanitov. Príkrovy vytvorené terciérnym kompresným režimom boli úplne odlepené od svojho subdukovaného substrátu a nakopené do vrásovo-prešmykovej akrečnej prizmy, ktorá dosahuje šírku 70-80 km a hrúbku 15-20 km (Tomek, 1993 In Kováč a Plašienka, 2003). Akrečná prizma je tvorená sedimentami, na vznik ktorých existujú rôzne názory (materským substrátom bola oceánska kôra (Maheľ, 1986; Csontos et al., 1992; Lexa a Konečný, 1998) alebo severoeurópska platforma (Grecula a Roth, 1978; Bezák et al., 1997, Kováč et al., 1993)). Na území Slovenska tvorí flyšové pásmo Biele Karpaty, Javorníky, Kysucké Beskydy, Oravské Beskydy, Oravskú Maguru, Čergov, Ondavskú, Laboreckú, Turzovskú, Kysuckú a Oravskú vrchovinu a Bukovské vrchy (Hók et al., 2001).

Existuje viacero členení jednotiek flyšového pásma, napr. Mišík et al. (1985) rozlišuje vonkajšiu krosnenskú jednotku a vnútornú magurskú jednotku, Kováč a Plašienka (2003) uvádzajú vonkajšiu sliezsko-krosnenskú skupinu príkrovov a vnútornú magurskú skupinu príkrovov a Potfaj (In Bezák et al., 2009) udáva ako geologickú jednotku vyššieho rádu aj bielokarpatskú skupinu príkrovov. Pre účely tejto práce sa najmä z pohľadu jednoduchosti a zrozumiteľnosti pridŕžame členenia podľa Biely et al. (1996), ktorí uvádzajú tri skupiny príkrovov flyšového pásma:

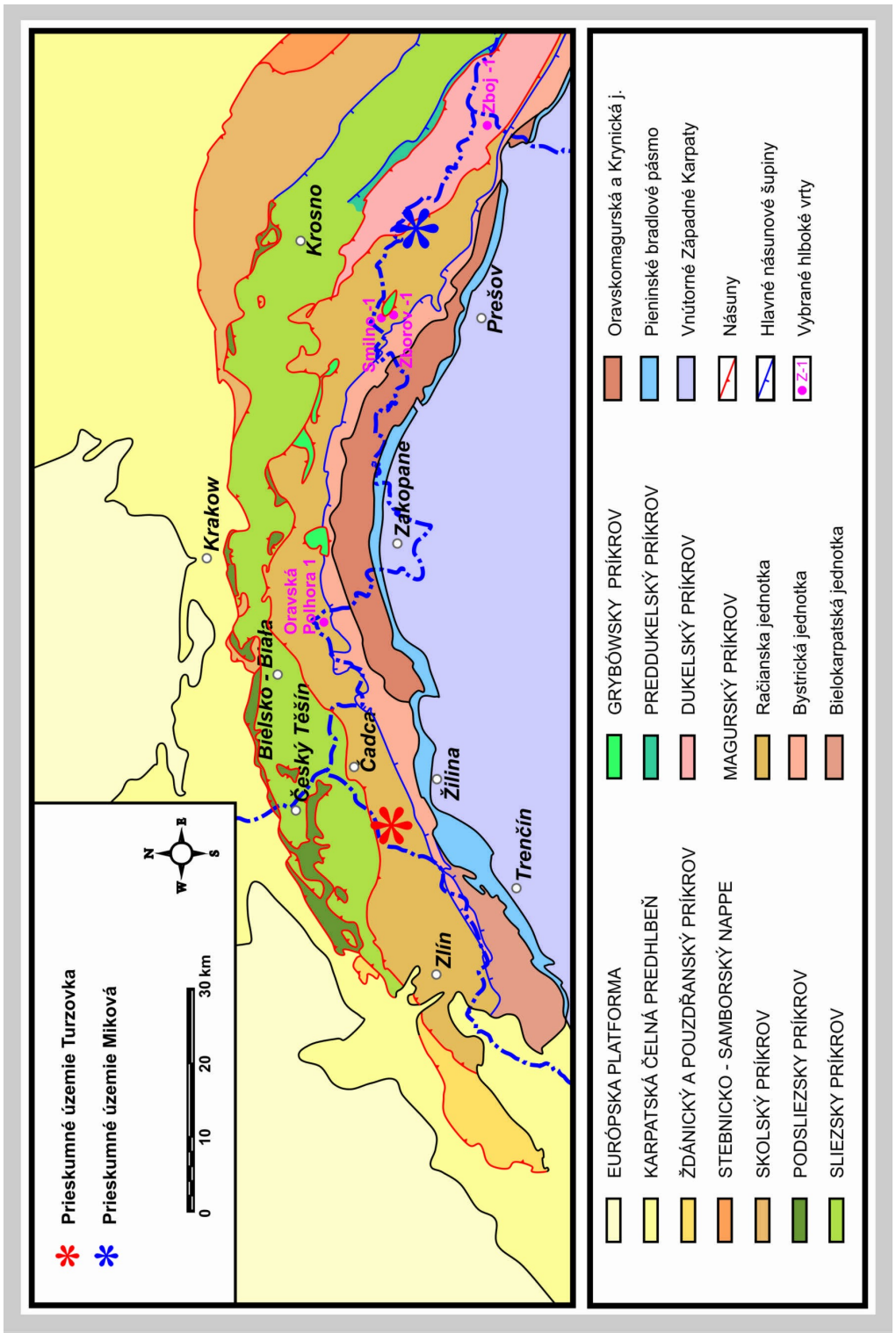
- okrajová skupina, ktorá sa na území Slovenska nenachádza
- stredná (krosniensko-menilitová) skupina. Na územie Slovenska zasahuje iba jej sliezska a dukelská jednotka
- vnútorná (magurská) skupina, ktorá ma území Slovenska dominantné zastúpenie

1.2.1 Krosniensko – menilitová skupina príkrovov

Táto skupina zahŕňa štyri čiastkové príkrovové jednotky - podsliezsku, dukelskú, sliezsku, predmagurskú. Na územie Slovenska z nich zasahujú iba dve. Na západe je to sliezska jednotka v širšom okolí Turzovky a na východe dukelská jednotka v užšom okolí Mikovej, preto ich budeme v nasledujúcom texte bližšie charakterizovať.

Dukelská jednotka

Stratigraficky sa datuje od vrchnej kriedy po oligocén a podľa Roca et al. (1995) zaberá v rámci externíd Západných Karpát najväčší objem. Ako celok je dukelská jednotka budovaná prevažne pelitmi.



Obr. 5 Geologická schéma flyšového pásma s vyznačením prieskumných území (podľa Pereszlényi et al., 1999)

Bazálne 900 m hrubé lupkovské súvrstvie predstavuje sedimenty s prevahou čiernych a sivých ílovcov na východe (Mišík et al., 1985) a zelenosivých ílovcov alternovaných siltovcami a jemnozrnnými pieskovcami na západe (Koráb a Ďurkovič, 1978). Podľa výskytu mikrofauny sa sedimentácia súvrstvia datuje do cenomanu (Koráb, 1983).

Nad lupkovským súvrstvím sa na rozhraní Slovenska s Poľskom a Ukrajinou nachádzajú cisnianske vrstvy vrchnej kriedy a paleogénu (Mišík et al., 1985). Pozostávajú z pieskovcového flyša, vo východnej časti s horizontami pestrých ílovcov a sporadicky kremenných pieskovcov. V západnej časti sa nachádzajú aj horizonty pestrých ílovcov a kremenných pieskovcov s glaukonitmi. Maximálna hrúbka súvrstvia dosahuje 1000 m (Koráb a Ďurkovič, 1978).

V období vrchného paleocénu nastáva výrazná zmena v sedimentárnom zázname. Podmenilitové vrstvy v hrúbke do 1000 m tvorí hrubý drobnorytmický flyš. Ich vznik sa datuje do paleocénu až stredného eocénu (Koráb, 1983). Koráb a Ďurkovič (1978) v nich identifikovali zelené, sivé a červené ílovce alternované tenkými lavicami pieskovcov a siltovcov.

Papínske vrstvy z vrchného eocénu predstavujú drobnorytmický vápnitý flyš so svetlými ílovcami, ktoré sa striedajú s vápnitými siltovcami, jemnozrnnými pieskovcami a organodetrickými vápencami. Hrúbka vrstiev je 50-300 m, pričom vrstvy sú charakteristické pre SZ časť jednotky (Koráb a Ďurkovič, 1978).

Vo vrchnom eocéne až spodnom oligocéne sa objavujú menilitové vrstvy s tmavými bituménovými sedimentami, reprezentované tmavohnedými bridlicami s polohami čiernych rohovcov (e.g. Slaczka et al., 2006). Koráb (1983) rozlišuje v rámci 200 – 400 m hrubých menilitových vrstiev tri úrovne. Spodnú a vrchnú časť vrstiev tvoria čierne vápnité ílovce, stredná časť sa skladá z čiernych a hnedých prekremenelých ílovcov a rohovcov.

Najvyššie položené sú cergowské vrstvy s mocnosťou 600 m zo spodného oligocénu. Tvoria ich sivé, okrové a hnedé vápnité ílovce, alternujúce s laminovanými siltovcami a jemnozrnnými pieskovcami (Koráb a Ďurkovič, 1978).

Sliezska jednotka

Sliezska jednotka zasahuje len na severozápad územia Kysúc. Na povrch vystupuje iba vrchná časť vrstiev (istebnianske až krosnianske vrstvy) v časovom rozpätí maastricht až oligocén.

Istebnianske súvrstvie v hrúbke cca. 1200 m predstavujú pieskovce a zlepence svetlosivej farby s okrovohnedým zvetraným lemom. Hanzlíková (In Potfaj et al., 2003) ho stratigraficky zaradila od spodného kampánu po dán.

Podmenilitové súvrstvie sa skladá z litologicky rôznych sekvencií, charakteristických buď prevahou pelitov alebo pieskovcov. Hrúbka súvrstvia je do 800 m a jeho vek paleocén až stredný eocén (Potfaj et al., 2003)

Menilitové súvrstvie je zastúpené len útržkovito, charakteristickým znakom súvrstvia sú sivočierne, premenlivo piesčité ílovce. Celková hrúbka súvrstvia nepresahuje 180 m, datované je do oligocénu (Stráník, 1981; Hanzlíková In Potfaj et al., 2003).

Vrchné krosnianske súvrstvie je charakterizované sivými jemnozrnnými pieskovcami a sivými vápnitými ílovcami. Vznik súvrstvia sa datuje do oligocénu, mocnosť je cca. 200 m (Potfaj et al., 2003).

1.2.2 Magurská skupina príkrovov

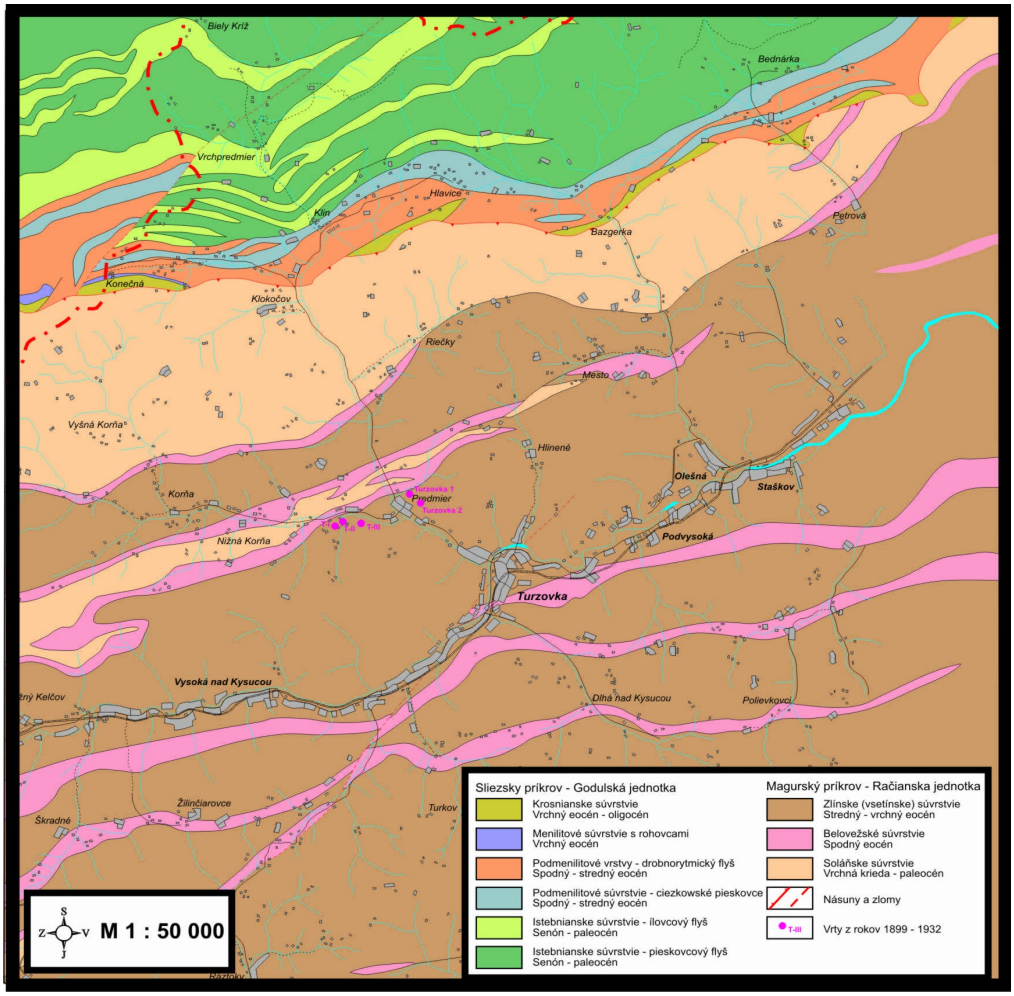
Súvislý oblúk od východného Rakúska po západnú Ukrajinu predstavuje hlavnú časť flyšového pásma na Slovensku. Skladá sa zo štyroch čiastkových príkrovových jednotiek – račianskej, bystrickej, krynickej a bielokarpatskej. Obsahuje sedimenty vrchnej kriedy, hlavne však sedimenty paleogénu (paleocén – stredný oligocén). Staršie členy neflyšového charakteru sú známe iba z tektonických útržkov a zlepencov, napríklad tmavé ílovce albu vo vrte Jarošov (Mišík et al., 1985). Dnešný tvar skupiny príkrovov sa datuje do spodného a stredného miocénu (Kováč et al., 1993). Skupina má vejárovitú stavbu, pričom na severe je situovaná račianska jednotka, strednú časť tvorí bystrická jednotka a južnú bielokarpatská jednotka na JZ (nachádza sa iba v západnej časti slovenského flyša, jej východným ekvivalentom sú niektoré časti krynickej jednotky (Potfaj, 1993)) a krynická jednotka na S a V. Spodná násunová plocha magurských čiastkových jednotiek je tvorená mierne skloneným násunovým zlomom, vrchná je tvorená subvertikálnym rozhraním voči bradlovému pásmu (Kováč a Plašienka, 2003).

Všetky čiastkové jednotky boli nasunuté na sever, v západnej časti končia pri bradlovom pásme, pričom na Orave boli presunuté naspäť na bradlové pásmo, prípadne s ním zvrásnené a zošupinovatené (Biely et al., 1996). Mocnosť skupiny je až 4000 m (Maheľ, 1986; Kováč et al., 1993). Presun magurskej jednotky na sliezsku v západnom krídle flyšovej zóny je odhadovaný na približne 40 km (Roth et al., 1962 In Bezák et al., 2009).

Obidve študované oblasti, Turzovka (Obr. 6) aj Miková (Obr. 7), sa nachádzajú z najväčšej časti v račianskej jednotke, ktorú preto budeme bližšie popisovať v západnej ako aj východnej časti flyšového pásma.

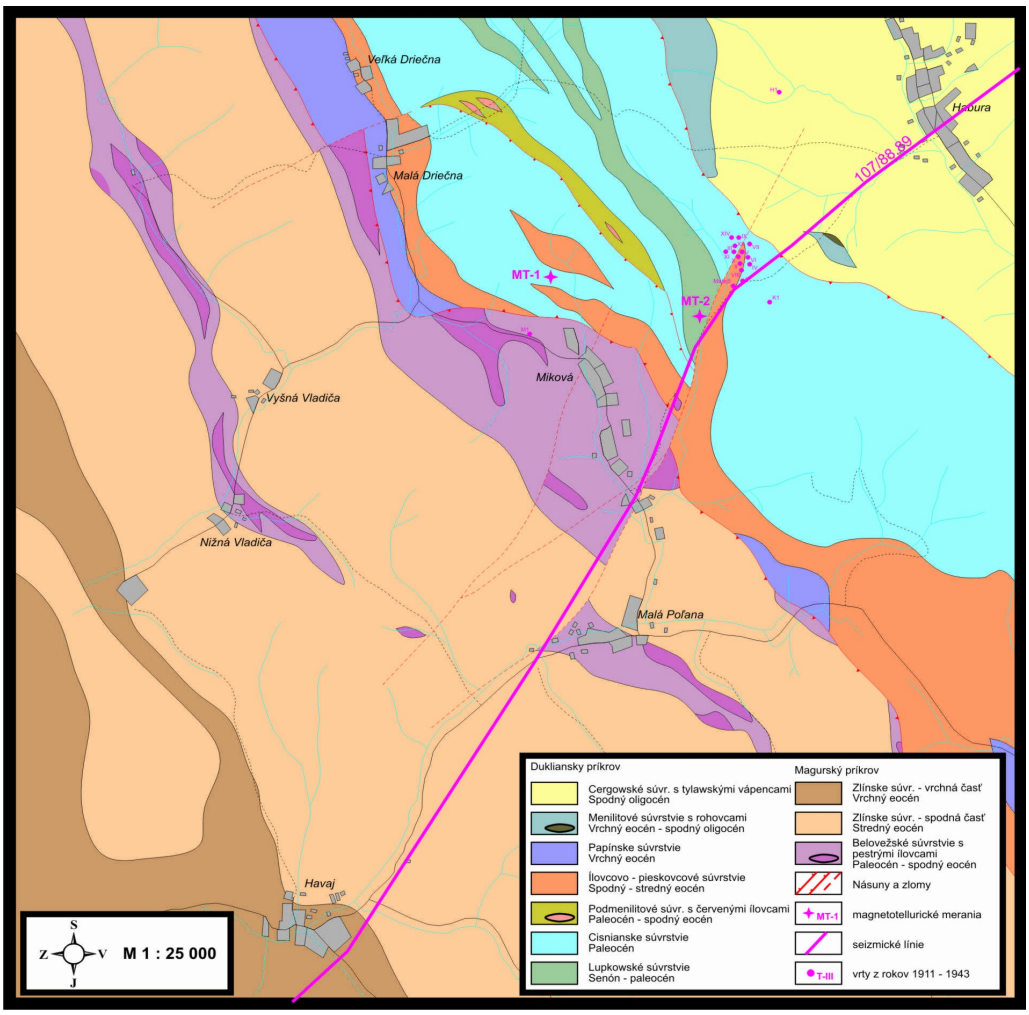
Račianska jednotka

Plošne najrozsiahlejšia jednotka, situovaná na vonkajšom okraji magurskej jednotky, je tvorená soláňskym, belovežským a zlínskym súvrstvím. Geologický profil na lokalite Turzovka sa začína soláňskymi vrstvami, ktoré tvorí pieskovcová fácia spodného paleocénu. Obsahuje pieskovce, hrubozrnné pieskovce až arkózy a zlepence s vložkami ílov. Smerom do podložia nasleduje komplex pestrých bridlíc belovežských vrstiev s polohami zelených, kremenných pieskovcov pod zlínskym súvrstvím. Sedimentácia belovežských vrstiev začína v najvyššom paleocéne a vrcholí v spodnom eocéne. Najspodnejšie zlínske vrstvy sú typickou flyšovou sekvenciou charakteristickou pre račiansku jednotku a vyznačujú sa prevahou pelitov nad pieskovcami 2:1 až 10:1. Celkove prevládajú sivé vápnité pelity nad zelenými ílovcami, ktoré tvoria najvyššiu časť flyšových cyklov. Vyskytujú sa aj hnedé vápnité ílovce. Makrofauna ukazuje na stredoeocénny až vrchnoeocénny vek (Potfaj et al., 2003).



Obr. 6 Geologická mapa širšej oblasti Turzovka, lokalizácia prieskumných ropných vrtov (podľa Pereszlényi et al., 1999)

V oblasti Mikovej belovežské vrstvy vystupujú len v úzkych pruhoch v hlavnej horninovej mase tvorenej zlínskymi vrstvami. Litologicky odpovedajú drobnorytmickému flyšu s prevahou ílovcov nad pieskovcami. Stratigraficky sú radené do spodného eocénu až najspodnejšieho stredného eocénu. Zlínske vrstvy predstavujú mohutný (až 800 m hrubý) horninový komplex, ktorý je možné na základe litologických znakov rozdeliť na dve časti. Spodná časť zlínskych vrstiev je charakteristická kremennými pieskovcami s glaukonitom a sivými vápnitými ílovcami s lastúrnatým lomom. Vyššia časť zlínskych vrstiev je charakteristická litologickým vývojom, v ktorom sú zastúpené vápnité pieskovce, organodetritické vápence a žlté až okrové vápnité ílovce. Stratigraficky zaberajú zlínske vrstvy stredný až vrchný eocén (Potfaj et al., 2003).



Obr. 7 Geologická mapa širšej oblasti Miková, lokalizácia prieskumných ropných vrtov (podľa Pereszlényi et al., 1999)

Bystrická jednotka

Tvorí relatívne úzky (5-10 km) pás medzi račianskou a krynickou jednotkou. Vznikla v eocéne, zaujímavá je výskytom až niekoľko metrov silných polôh slieňov (Picha et al., 2006 In Golonka a Picha, 2006).

V priamom kontakte s bradlovým pásmom je iba v kysuckom regióne, kde chýba bielokarpatská jednotka. Spodné paleocénne soláňske súvrstvie pozostáva z hrubozrnných arkózových pieskovcov s vložkami zlepencov o mocnosti do 1400 m (Kováč et al., 1993). Belovežské súvrstvie sa datuje do spodného až stredného eocénu a má charakter drobnorytmického flyšu s vložkami hrubozrnných pieskovcov. Dosahuje hrúbky do 300 m (Kováč a Plašienka, 2003). Nasleduje vychylovské súvrstvie stredno eocénneho veku a hrúbky do 200 m. Predstavuje striedanie bystrického a belovežského faciálneho typu. Najvyšším súvrstvím je zlínske (bystrické vrstvy), datované do

stredného až vrchného eocénu, ktoré podľa Kováč et al. (2003) reprezentujú turbidity s prevahou vápnitých ílovcov. Picha et al. (2006, In Golonka a Picha, 2006) v tomto súvrství identifikovali glaukonitické pieskovce, prechádzajúce do vrstvených pieskovcov, vápnitých bridlíc, slieňov a tenkých vrstiev pelagických pieskovcov. Jeho hrúbka dosahuje až 1600 m (Kováč a Plašienka, 2003).

Jednotlivé súvrstvia bystrickej jednotky popisuje Potfaj et al. (2003): pre spodné belovežské súvrstvie je charakteristická prítomnosť červených ílovcov. V jeho spodnej časti sa striedajú zelenosivé a červené ílovce s jemnozrnnými pieskovcami. Vrchná časť je tenko vrstvený flyš, základom je jemnozrnný vápnitý pieskovec.

Vychylovské súvrstvie tvorí flyš, kde sa strieda belovežský faciálny typ s bystrickým a smerom do nadložia narastá podiel ílovcov bystrického typu.

Zlínske súvrstvie (bystrické vrstvy) predstavuje mohutný flyšový komplex, v ktorom prevládajú polohy hnedozelených a sivých siltových vápnitých ílovcov.

Krynická jednotka

Nachádza sa v centrálnej časti flyšového pásma. Najspodnejšie magurské súvrstvie vrchného paleocénu až stredného eocénu pozostávajúce z hrubých pieskovcových lavíc predstavuje morfologicky navýznamnejšiu časť magurskej jednotky (Oszczypko et al., 2005).

Najnovšie obsahuje krynická jednotka aj kremnácke súvrstie spodného miocénu, v staršej literatúre označované ako hraničný flyš (Oszczypko et al., 2005). Jeho hrúbka dosahuje 1100 m. Nasleduje zábavské súvrstvie spodného až stredného eocénu (Kováč a Plašienka, 2003). Nad ním sa nachádza maľcovské súvrstvie (vrchný eocén až spodný oligocén), predstavujúce komplex ílovcovo-pieskovcových sledov s hrúbkou 650 m. Najvyššie položené je raciborské súvrstvie stredného až vrchného oligocénu, ktoré je charakteristické račovskými pelitickými vrstvami o mocnosti do 600 m (Kováč et al., 1993).

Podľa Potfaja et al. (2003) sa jedná so silne tektonicky narušenú, asi 1 km širokú oblasť, ktorá obsahuje magurské súvrstvie (sivé, stredno až hrubozrnné drobové pieskovce s kremennými zrnkami, často obohatené o muskovit). Smerom do nadložia nasledujú raciborské a maľcovské súvrstvie – jemnozrnné vápnité pieskovce so šupinkami muskovitu na plochách laminácie.

Bielokarpatská jednotka

Obsahuje sedimenty spodnej kriedy až spodného eocénu s celkovou hrúbkou do 1500 m. Primárne sa člení na hlucký vývoj v západnej časti a vlársky vývoj vo východnej časti (Picha et al., 2006 In Golonka a Picha, 2006). Bezák et al. (2009) na základe odlišnej litofaciálnej náplne a tektonického štýlu posunuli bielokarpatskú jednotku na úroveň magurského príkrovu a vyčlenili 4 čiastkové príkrovy – bošácky, zubácky, javorinský a strihovský. Posledný menovaný sa pritom nachádza na východnom Slovensku.

Hlucký vývoj je charakteristický prevahou ílovcov a prítomnosťou slieňov, skladá sa zo siedmych súvrství -hlucké, kaumberské, púchovské, antonínecké, svodnické, nivnické a kuželovské. Vlársky vývoj charakterizuje naopak prevaha hrubolavicových pieskovcov s vložkami zlepencov a skladá sa

zo štyroch súvrství - kaumberské, svodnické, javorinské a chabovské (Picha et al., 2006 In Golonka a Picha, 2006).

1.2.3 Hydrogeológia

Zrážkové vody sú hlavným zdrojom podzemných vôd vonkajšieho aj vnútorného flyšového pásma, vplyv povrchových vôd je minimálny. Zvrásnenie flyšových sedimentov do synklinálnych a antiklinálnych pásiem a ich faciálny vývoj, striedanie a alpinotypná tektonika spôsobujú relatívne nižší stupeň zvodnenia ako v centrálno karpatskom paleogéne (Zakovič, 1980). Na rozdiel od CKP nie je v hĺbkovom dosahu svojho zvodnenia vonkajší flyš v hydrogeologickom spojení so svojím podložím (Böhm, 1983).

Plytký puklinový obeh v kôre zvetrávania je hlavným faktorom ovplyvňujúcim chemické zloženie vôd. Celková mineralizácia vôd plytkého obehu vo východnom flyši sa pohybuje medzi 0,5 - 1,05 $g.l^{-1}$, v nevápnitých pieskovcoch je do 0,3 $g.l^{-1}$ a v prostredí s obsahom pyritu až 4,0 $g.l^{-1}$. Základnými mineralizačnými a typomorfnými procesmi tvorby chemického zloženia týchto vôd sú hydrolytický rozklad silikátových minerálov a rozpúšťanie karbonátov (Malík et al., 2006).

Prítomnosť CO_2 a HCO_3 závisí od geologického prostredia, v ktorom voda koluje. Vyskytujú sa výhradne v zónach tektonických porúch, prevažne oddelene rozmiestnených. Zlomy, trhliny a vrásy umožňujú akumuláciu a transport dvoch zložiek, ktoré podmieňujú vznik uhličitých vôd – oxidu uhličitého a samotnej vody. Vznik oxidu uhličitého je nejasný. Niektorí autori spájajú vznik s degazáciou terciérnych andezitov alebo iných vulkanitov, prítomných v podloží Karpát, iní s degazáciou hornej časti zemskej kôry. Výskyt chloridov je pravdepodobne výsledkom zmiešavania vody uvoľnenej počas nízko teplotnej metamorfózy z ílových minerálov a vody z infiltrácie a paleoinfiltrácie (Rajchel et al., 2002).

Lokálne sa môžu prejaviť vplyvy hlbšieho obehu v puklinových systémoch tektonického pôvodu, kedy sa objavuje Na-HCO_3 zložka. Prevládajúcimi mineralizačnými procesmi sú rozpúšťanie karbonátov, oxidácia pyritu a hydrolitický rozklad silikátov (Fendeková et al., 1997). Pramene malej výdatnosti sú viazané na tektonicky poruchové zóny, zosuny alebo miesta kontaktu ílovcov s pieskovcami. Priemerná výdatnosť sa pohybuje od 0,1 do 0,5 $l.s^{-1}$ (Böhm, 1983). Jetel a Rybářová (1975) rozlišujú vo flyšovom pásme tri pásma rôznej hĺbky a priepustnosti:

- pásmo povrchového rozvoľnenia v hĺbke 30-50 m
- pásmo otvorených puklín do 100 m
- pásmo zriedkavého výskytu otvorených puklín pod 100 m

Z hydrogeologického hľadiska je vonkajšie flyšové pásmo tvorené dvoma komplexami. Prvý, tvorený pieskovcami s puklinami tektonického pôvodu, sa vyznačuje dobrou puklinovou priepustnosťou. Druhý, pozostávajúci zo stredne až hrubo rytmických pieskovco-ílovcov, je uzatvorený a menej priepustný. Rozdiel medzi priepustnosťou oboch typov nie je až taký veľký, ako by sa pri striedaní vrstiev pieskovcov a ílovcov predpokladalo (Böhm, 1983).

Hanzel a Zakovič (In Nemčok et al., 1990) na základe vlastností flyšových sedimentov identifikovali tri odlišné hydrogeologické celky:

- súvrstvia v pieskovcovom alebo hruborytmickom, zväčša pieskovcovom vývoji predstavujú kolektory
- ílovcovo-pieskovcové súvrstvia s prevahou pieskovcov predstavujú izolátory alebo poloizolátory
- súvrstvia v ílovcovom alebo drobnorytmickom ílovcovo-pieskovcovom vývoji sú izolátormi

Prvému celku dominuje puklinová priepustnosť tektonického pôvodu. Jej vznik je spojený s ťahovým stresom pri vrásnení, pukliny majú najvyššiu priepustnosť v pieskovcoch. Väčšina prameňov flyšového pásma je výsledkom priepustnosti puklín zvetrávania. V pieskovcových súvrstviach prevažuje plytký obeh, infiltrovaná zrážková voda pod povrchom odteká konformne s povrchom terénu. Iba malý podiel sa dostáva do väčších hĺbok, kde sa zúčastňuje na hlbokom obehu.

Ílovcovo-pieskovcové súvrstvia pozostávajú zo stredno až hrubo rytmických pieskovcov a ílovcov, miestami s prevahou pieskovcov alebo zlepencov. Zvodnenie je viazané na tektonické pukliny a zónu zvetrávania. Ich priepustnosť je mierna až slabá, rozhodujúcim je stupeň narušenia materskej horniny alebo prítomnosť izolačných vrstiev ílovcov.

Posledný celok vďaka obsahu ílovcov nie je ako jediný ovplyvnený tektonickými poruchami, naopak pôsobí na svoje okolie stmeľujúco, pričom uzatvára aj pukliny v hornine. Obeh vody je v dôsledku striedania pieskovcov a ílovcov obmedzený, priepustnosť je nízka. Prejavuje sa iba vo zvetralinách, kde boli zdokumentované pramene sutinového, puklinovo-sutinového a vrstevného charakteru.

Využitie podzemných vôd flyšového pásma má kvôli nerovnomernej plošnej distribúcii prameňov, slabej a premenlivej výdatnosti iba slabú perspektívu. V minulosti sa počas geologického mapovania územia Slovenska pre účely vyhľadávania nafty a plynu na vyhodnocovanie prítomnosti akumulácií fosílnych palív používala detekcia flyšových naftových soľaniek. Vznikli lúhovaním solí v reliktoch fosílnych morských vôd (Böhm, 1983). Chemicky je to alkalicko-slano-jódo-brómový typ, s nedostatkom O_2 a malým obsahom SO_4. Podľa Malíka et al. (2006) nie sú z hydrogeochemického hľadiska zásadnejšie rozdiely v chemickom zložení podzemných vôd obehov vo flyši a centrálno karpatskom paleogéne. Podmienené je to v podstate analogickými genetickými podmienkami tvorby týchto vôd (veľmi podobné mineralogicko-petrografické zloženie oboch kolektorov).

1.2.4 Stručná charakteristika naftovo-geologických pomerov flyšového pásma v oblasti prieskumných území Korňa a Miková

Na rozdiel od sedimentov centrálno karpatského paleogénu v oblasti Levočských vrchov, prieskumné územia širšej oblasti Korňa v západnom úseku a oblasti Miková vo východnom úseku flyšového pásma patria k územiam s najstaršou tradíciou vyhľadávania a ťažby ropy v európskom aj svetovom merítku. Na jednej strane to znamenalo intenzívny záujem o tieto územia už od druhej polovice 19. storočia, na strane druhej išlo predovšetkým o geologické vyhodnotenie potenciálne roponosných terénov a v pozitívnom prípade o rozvoj vrtnej techniky a ťažobných metód. Z pohľadu organicko

geochemických metód vtedy ešte neexistovali zásadné analytické metódy, ktoré sa využívajú v súčasnosti. Záujem o tieto terény ustal pre ukončenie ťažby v období po 2. svetovej vojne. Oživenie záujmu o naftový prieskum prišlo na základe výsledkov komplexného zhodnotenia uhľovodíkového potenciálu Západných Karpát na Slovensku (Pereszlényi et al., 1996), na základe ktorého sa v roku 1998 odvŕtali dva nové vrty Korňa-1 a Alexander-1. Prieskum bol zameraný aj na štúdium povrchových horninových vzoriek a uhľovodíkových prejavov (Pereszlényi, 1995; Vitáloš et al., 1997; Pereszlényi et al., 1997; Milička 1999 a, b; Behrmann et al., 2000; Milička a Macek 2012, 2013). Ropoplynonosnosť študovaných oblastí možno na základe prác uvedených autorov zhrnúť nasledovne:

Západný úsek - oblasť Korne

Oblasť západoslovenského flyšového pásma leží na styku západoeurópskej platformy, reprezentovanej tzv. juhovýchodnými svahmi Českého masívu a bloku Západných Karpát. Z tohto postavenia vyplýva zložitá geologická stavba, ale tiež veľké nahromadenie sedimentov flyšového pásma. Flyšové jednotky sú budované prevažne pelitickými súvrstviami s polohami pieskovcov kriedového až oligocénneho veku. Flyš je ako celok presunutý na kryštalinickú platformu Českého masívu a jej sedimentárny paleozoický až mezozoicko-terciérny obal. Západné čelá flyšových príkrovov sú na území Českej republiky presunuté až cez neogénne sedimenty čelnej priehlbiny.

Pelitické súvrstvia flyša obsahujú pomerne veľké množstvo organickej hmoty, nachádzajúce sa v rôznych štádiách premeny. Zdrojové horniny v aktívnom generačnom štádiu sa môžu vyskytovať až do hĺbky 8 km. Organická hmota v sedimentoch platformy na území Slovenska je už prevažne v reliktných štádiách zrelosti. Paleozoické a mezozoicko-terciérne zdrojové horniny v produktívnom (aktívnom) štádiu zrelosti sú známe len z územia Českej republiky a podobné by mohli byť aj v širšej oblasti prieskumného územia Korňa.

V tejto oblasti boli na Slovensku vyhĺbené len dva hlboké vrty. Výskumný vrt Lubina-1 (3300 m) a geotermálny vrt Oravská Polhora-1 (2417 m). Preto treba pre riešenie geologickej stavby a naftovogeologických pomerov využívať výsledky vrtov v priľahlom území Českej republiky.

Z hľadiska perspektív pre ďalší naftovogeologický prieskum môžeme vyčleniť v úseku západoslovenského flyšového pásma, podobne ako vo východoslovenskom úseku, tri hĺbkové etáže (Pereszlényi et al., 1997).

Prvú etáž predstavujú sedimenty platformy v hlbokom ponorení pod flyšovými príkrovmi. V záujmovom území sa predpokladajú sedimenty platformy v oblasti Klokočova v hĺbke asi 2500 až 3500 m. Je to prakticky jediné miesto na Slovensku, kde je platforma zastihnuteľná vrtmi z ekonomického, ale aj naftovogeologického hľadiska v prijateľnej hĺbke.

Druhú etáž predstavuje spodná časť flyšových sekvencií, ktorá sa vyznačuje kľudnejšou geologickou stavbou a prítomnosťou kolektorských hornín. Označuje sa ako jednotka Obidowa-Slopnice a v západoslovenskom úseku flyšového pásma bola zachytená vrtom Oravská Polhora-1 v hĺbke 2200 m. Z tejto jednotky, ktorá má regionálne rozšírenie, boli získané prítoky slaných vôd naftového typu.

Tretia etáž je tvorená plytkými sekvenciami flyša pri čele magurského nasunutia, ktoré sú tektonicky silne postihnuté. Zdrojové horniny v štádiu ropného okna sú relatívne v malých hĺbkach, čo sa prejavilo povrchovými výskytmi ropy. Na základe povrchových prejavov tu boli na počiatku 20. storočia objavené ložiská v hĺbke 100 až 500 m.

Povrchové výskyty prírodných uhľovodíkov v západoslovenskej časti magurského flyšového pásma a v bradlovom pásme sú znázornené na Obr. 8.

Východný úsek - oblasť Mikovej

Východoslovenský úsek flyšového pásma, do ktorého oblasť Mikovej patrí, má pomerne zložitú geologickú stavbu s výrazným vertikálnym členením na 3 etáže podobne ako v prípade Korne (l.c.).

Hlboká štruktúrna etáž je tvorená severoeurópskou platformou s paleozoicko-mezozoickými sedimentami. Pod flyšovými príkrovmi bola zistená na území susedného Poľska. Na našom území o nej vieme dosť málo, zasahuje však pravdepodobne až pod čelo magurského príkrovu, kde sa nachádza v hĺbke okolo 8 km.

Stredná štruktúrna etáž je budovaná jednotkou Obidowa-Slopnice, zistenú vrtmi Zboj-1, Smilno-1, Zborov-1 v hĺbke 3000 až 3700 m (Koráb et al., 1991). Je rozšírená v celej oblasti a má výraznú elevačnú stavbu. Z hľadiska ropoplynonosnosti predstavuje dominantný prvok celého regiónu. Zistené silné prítoky vôd pri čerpacích skúškach na vrtoch signalizujú, že ide o regionálny kolektor v nadloží tesnený nízko priepustnými horninami magurského a dukelského príkrovu.

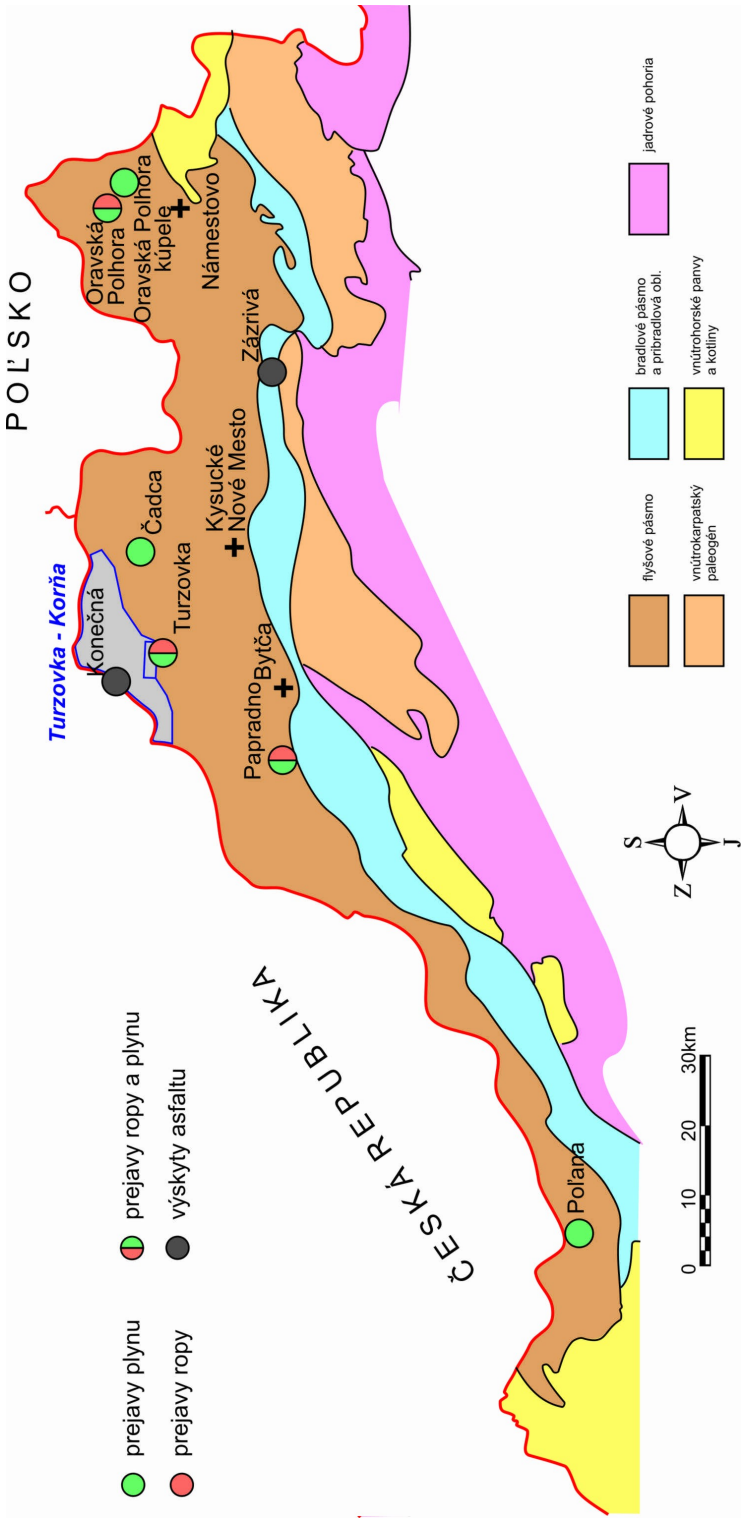
Vrchnú štruktúrnu etáž tvoria na povrchu vymedzené jednotky magurského príkrovu, pásma Miková - Snina a dukelského príkrovu. Táto etáž má zložitú vrásovo-prešmykovú stavbu, kombinovanú s horizontálnymi posunmi. Priaznivým faktorom je výskyt veľkého množstva povrchových prejavov ropy, pevných bituménov a zemného plynu, viazaných na zónu nasunutia magurského príkrovu na dukelskú jednotku, resp. na pásmo Miková - Snina. Tieto prejavy boli podnetom pre pomerne rozsiahle prospekčné práce v prvej polovici 20. storočia.

Potenciálnymi zdrojovými horninami sú pelitické sedimenty všetkých troch štruktúrnych etáží. Hoci sa veľká časť uhľovodíkového potenciálu zdrojových hornín realizovala v pôvodných sedimentačných bazénoch a počas tektonických pochodov bolo množstvo ložísk deštruovaných, je celkový potenciál vzhľadom na veľké kubatúry hornín pomerne značný. Najlepší typ kerogénu vykazujú najmladšie sedimenty (menilitové a cergovské vrstvy), ktorých uhľovodíkový potenciál bol aktivovaný až počas tektonických pochodov po oligocéne.

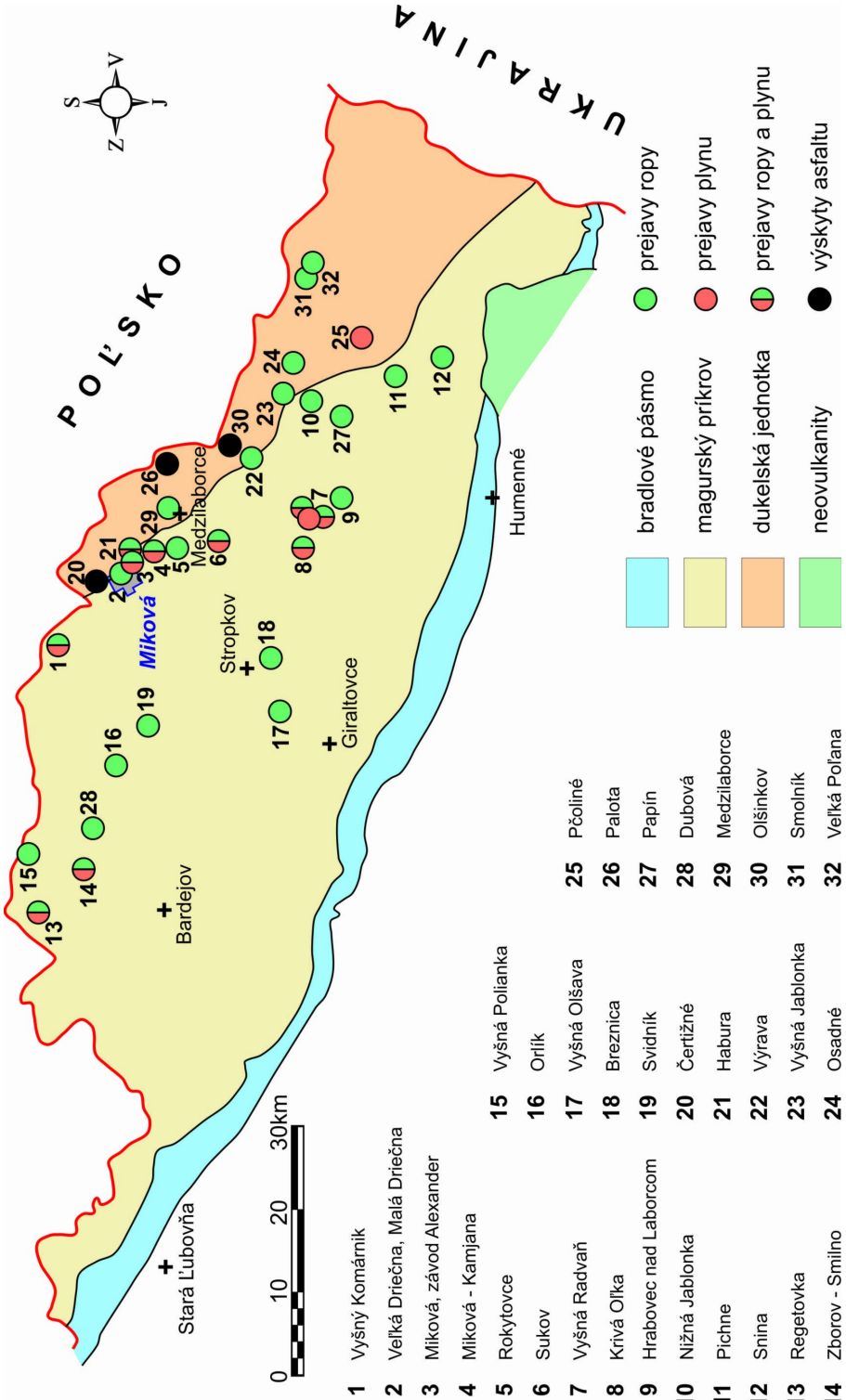
Potenciálnymi kolektormi sú pieskovce prakticky všetkých súvrství. Obyčajne mávajú nízku primárnu pórovitosť, ale z naftovogeologického hľadiska dostatočnú sekundárnu puklinovú pórovitosť, ktorú pieskovce získali v dôsledku tektonických pochodov.

Povrchové výskyty prírodných uhľovodíkov vo východoslovenskej časti flyšového pásma sú znázornené na Obr. 9.

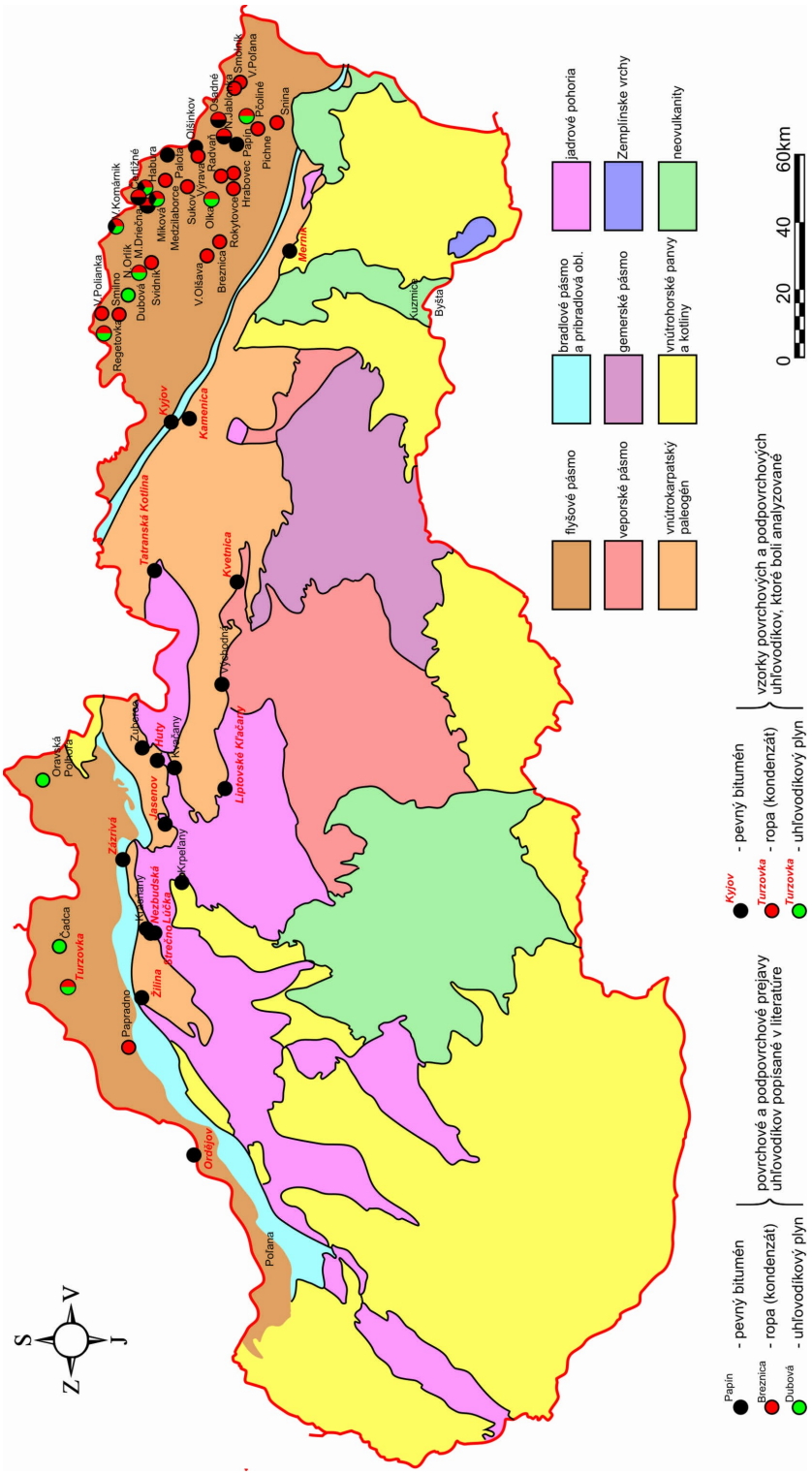
Mapa povrchových prejavov uhľovodíkov a odobratých vzoriek pevných bituménov sumárne vo všetkých študovaných oblastiach je na Obr. 10.



Obr. 8 Povrchové výskyty prírodných uhľovodíkov v západoslovenskej časti magurského flyšového pásma a v bradlovom pásme (podľa Pereszlényi et al., 2002)



Obr. 9 Povrchové výskyty prírodných uhľovodíkov vo východoslovenskej časti flyšového pásma (podľa Menčík et al., 1967 a Pereszlényi et al., 2002)



Obr. 10 Mapa povrchových prejavov uhľovodíkov a odobratých vzoriek pevných bituménov v študovaných oblastiach

2 NIEKTORÉ ENVIRONMENTÁLNE ASPEKTY PÔSOBENIA PODZEMNÝCH A POVRCHOVÝCH VÔD ŠTUDOVANEJ OBLASTI V SÚVISLOSTI S PRIESKUMOM NA UHĽOVODÍKY.

Pri prieskumnej, ťažobnej, úpravarenskej a transportnej činnosti v naftovom priemysle môže dôjsť k potenciálnemu ovplyvneniu zložiek životného prostredia, najmä k znečisťovaniu vody a pôdy (Bujnok et al., 2003). Ide predovšetkým o úniky ropných látok, výplachov, mazacích olejov, ložiskových a mineralizovaných vôd s obsahom ropných látok.

Po vyťažení ložísk uhľovodíkov sú tieto pomocou prieskumných a ťažobných vrtov v optimálnom prípade využívané na účely podzemného skladovania plynu, utrácania najmä tekutých priemyselných odpadov alebo môžu byť technicky adaptované na využívanie geotermálnej energie. Predurčuje ich nato ich rozsiahlosť, tektonická a seizmická stabilita, homogénnosť pórových a puklinových kolektorov, ktoré sú prekryté silným nadložným komplexom nepriepustných hornín (Švadlenka, 2004).

2.1 Riziká spojené s vrtnými prácami

Pri prieskume a ťažbe uhľovodíkov dochádza v rôznej miere k negatívnemu ovplyvňovaniu životného prostredia. Môže dôjsť ku kontaminácii podzemných vôd v dôsledku narušenia geologického prostredia. V rámci technologických procesov sa voda používa na vymývanie piesku a horninového materiálu, ktoré znečisťujú vrtné a ťažné veže. Vnikajú do nich teda uhľovodíky obsahujúce množstvo aditív používaných pri vŕtaní. Výplach, prípadne jeho filtrát, môže prostredníctvom pórov prenikať do materskej horniny a pôsobiť na podzemné vody (Caenn et al., 2011). Vrtné práce predstavujú z hľadiska nakladania s kvapalnými odpadmi riziko aj pre povrchové toky, navyše pri erupcii vrtu sa kvapalina z neho pod vysokým tlakom rozpráši do širokého okolia. Existujú však prípady, kedy majú vrtné práce preukázateľne kladný vplyv na životné prostredie. Quigley et al. (1999) vo svojej práci dokumentovali zníženie tlaku v ložisku a následné zníženie prirodzených únikov metánu z tohto ložiska. Podobný názor v prípade ťažby akumulácií v Santa Barbare prezentuje Landes (1973).

Znečistenie prostredia pri ťažbe ropy má na rozdiel od ťažby iných nerastných surovín svoje špecifiká. Rizikom sú nielen úniky ropy, ale aj ložiskových vôd, ktoré sa pri produkcii dostávajú na zemský povrch. Z dôvodu vysokého obsahu rozpustených solí je ich vypúšťanie do povrchových tokov vo väčšine prípadov nerealizovateľné, preto sa zvyknú injektovať naspäť do podložia, kde však môžu negatívne vplývať na zásoby podzemnej vody.

Primárnym problémom sú teda ropnými produktmi kontaminované výplachové kvapaliny, samotné ropné látky, kontaminovaná zemina, slané a výplachové vody. Prvoradým cieľom je odpady neprodukovať, avšak v praxi to znamená ich produkciu minimalizovať, alebo aspoň vylúčiť z procesov toxické chemikálie. Celkovo sa dá spracovanie nežiadúcich produktov vrtných prác rozdeliť na spracovanie kvapalných a tuhých odpadov. Ťažobné spoločnosti majú snahu likvidovať kvapalné odpady ich spätnou injektážou do geologických štruktúr.

Technológia zatláčania do hlbokých vrtov vznika v USA počas 30-tych rokov 20. storočia v ropnom priemysle, kde sa používala na utrácanie slaných vôd. V 60- a 70-tych rokoch sa technológia zatláčania rozšírila a v roku 1974 existovalo už 209 zatláčacích vrtov (Reeder et al., 1977). Využitie hlbokých pórovitých priestorov na ukladanie tekutých odpadov však vyžaduje mimoriadne technicky fundované opatrenia.

Predpokladom vhodnosti geologickej podzemnej štruktúry, hĺbkového intervalu, kapacity, tesnosti, uzavretosti vrtov najviac vyhovujú vyťažené ložiská ropy, plynu alebo masívne štruktúry, obsahujúce naftové alebo slané vody. Vyberajú sa predovšetkým štruktúry – pasce, ktoré obsahovali akumulácie prírodných uhľovodíkov, pričom už existencia a zachovanie ložiska uhľovodíkov v nich je dôkazom ich vertikálnej aj horizontálnej tesnosti. Obzvlášť vhodné sú aj obzory s expanzným režimom, v ktorých je nízka aktivita podostieľajúcej slanej vody, a kde tlaky po vyťažení ložiska značne klesli. Ďalším dôležitým faktorom je hranica nasýtenia statického tlaku pôvodného ložiska (Evans et al., 2008).

2.1.1 Vrtné kvapaliny

Počas vŕtania sa používajú vrtné kvapaliny – tzv. výplach. Najčastejšie používané výplachy sú na báze vody obsahujúcej soli (NaCl, KCl, K_2CO_3, $BaSO_4$), mletý vápenec, ílové minerály, resp. polyméry. Ich zloženie je volené tak, aby sa dosiahli minimálne straty výplachu do okolitej horniny, dobrá nosnosť výplachu na unášanie horninových vrtných úlomkov k povrchu, zabránenie expandability okolitých hornín a udržanie stability steny vrtu. Niekedy sa používajú tiež tzv. olejové výplachy, avšak vzhľadom k ich nešetrnosti k životnému prostrediu je snaha ich využívanie minimalizovať (Mohler et al., 2011).

Vysoké teploty a tlaky, vyskytujúce sa pri hĺbení veľmi hlbokých vrtov pre zaistenie potrebných parametrov a funkcie vrtného výplachu, vyžadujú použitie niektorých, z ekologického hľadiska nežiadúcich komponentov. Patria medzi ne predovšetkým termostabilizujúce a antikorózne aditíva, obsahujúce vysokotoxický šesťmocný chróm. Podobne aj u chrómlignosulfonátu (Adisol) existujú námietky proti možnej oxidácii Cr^{3+}. Stekucovadlá môžu obsahovať toxické fenoly a pri kontaminácii vôd spôsobujú intenzívne zafarbenie. Rovnako niektoré ďalšie aditíva majú schopnosť nebezpečne kontaminovať povrchové vody. Z povrchovo aktívnych látok sú hygienicky aj ekologicky závadné katiónaktívne a neionogénne povrchovo aktívne látky (PAL). Ďalej sa vo vrtných suspenziách nachádza určité množstvo kovov (Fe, Pb, Ni, Zn, Mn) v dôsledku korózie a oterov, prípadne aditív. Vrtné kvapaliny môžu obsahovať tiež značné percento minerálneho oleja a rôzne množstvo ropy a jej derivátov, ktoré sú vo vodách neprípustné z hygienického a hlavne z organoleptického hľadiska a to už vo veľmi nízkych (0,3 ppm) koncentráciách (Macek, 2010).

Vrtný výplach predstavuje zložitý heterogénny systém, všeobecne pozostávajúci z dispergovaných ílov, zaťažkávacích zložiek a častíc odvŕtanej horniny, z rozpustených chemických aditív prevažne organického charakteru, zlúčenín ako sú stekucovadlá, ochranné koloidy, stabilizátory, antifiltranty, flokulátory, ďalej tiež z rozpustených minerálnych solí a nakoniec z emulgovaných mazacích prísad, asfaltických látok, nafty alebo minerálnych

olejov, kombinovaných s tenzidmi (Vyhnálek, 1983). Medzi hlavné funkcie vrtného výplachu patrí vytvorenie bariéry na kontrolu vrtu, odstraňovanie úlomkov hornín počas vŕtania, prenos hydraulickej sily vo vrte, kontrola cirkulácie kvapaliny, udržiavanie stabilného tlaku, chladenie a mazanie vrtného dláta.

Všeobecne sa typy vrtných výplachov dajú rozdeliť na dve skupiny – produkty na báze vody alebo ropy (IPIECA, 2009). Pri výplachoch na báze vody je primárnou fázou pitná alebo morská voda, prípadne soľanka. Do nej sa pridávajú rôzne ílové produkty, ktoré zabezpečujú potrebnú viskozitu, spolu s inhibítormi, lubrikantami a filtračnými aditívami. Celkovo sú považované za menej toxické, nakoľko majú nižšiu bioakumulačnú schopnosť a nízku bioprístupnosť. Veľké častice výplachu sa rýchlo usádzajú a malé rýchlo rozptyľujú (Neff, 2005).

Výplachy na ropnom základe sú zložením podobné vyššie spomenutým, ale namiesto vody obsahujú aromatické uhľovodíky. Obsah ropných produktov im zabezpečuje viaceré výhody oproti výplachom na báze vody, napríklad zvládnu vyššie teploty, majú lepšie mazanie, vrtné náradie má nižšiu poruchovosť a majú lepšiu stabilitu v reaktívnom prostredí. Nakoľko je ich cena vyššia, po použití sa zvyčajne prepracovávajú, aby získali pôvodné vlastnosti a dali sa opäť použiť pri vŕtaní. Tento typ výplachu je perzistentý a s obsahom policyklických aromatických uhľovodíkov aj najviac potenciálne toxický.

Vrtné výplachy sa počas vŕtania obohacujú o rôzne potenciálne toxické prvky. V prvom rade – pretože vrtné práce sú väčšinou spojené s ropným prieskumom - sa jedná o látky s obsahom uhľovodíkov. Nasledujú plyny bez obsahu uhľovodíkov a prirodzené rádioaktívne žiarenie.

Vrtná činnosť je sprevádzaná aj významnou produkciou vrtného odpadu, teda zmesou odvŕtanej horniny (pevná fáza) a výplachu (tekutá fáza). Tento odpad obyčajne býval dočasne deponovaný na vrtbe v zemných nádržiach, v súčasnosti je už vo väčšine prípadov uskladňovaný v oceľových nádržiach. Odpad sa po skončení hĺbenia vrtu odvážal na vopred určené centrálne skládky a vyprázdnená zemná nádrž bola rekultivovaná. V súčasnosti je odpad odvážaný priebežne počas vŕtania.

Dosiaľ povolené centrálne skládky vrtného odpadu sú už zväčša zaplnené. Využívané sú už len niektoré skládky na deponovanie tuhej fázy a tekutá fáza je vtláčaná do vopred určených technických vrtov. Likvidácia kvapalných zaolejovaných odpadov s nízkym obsahom pevnej fázy sa v niektorých prípadoch vykonáva tak, že sa použijú ako zámesová voda pre tehliarske suroviny s následným vypálením. Inou formou likvidácie je priame spaľovanie. V nedávnej minulosti bola úspešne riešená likvidácia ropných kalov rovnomerným rozptylom na piesčitých novozalesňovaných pôdach. Na základe doterajších výsledkov sa dospelo k záveru, že tento spôsob likvidácie je možné realizovať len na vyšpecifikovaných lesných plochách a možné množstvo takto likvidovateľných ropných kalov nie je pre ich vysokú produkciu dostačujúce (Macek, 2010).

Ideálnym spôsobom likvidácie odpadových vrtných kvapalín by bola ich dokonalá očista v uzatvorenom cykle s minimálnym odpadom. V súčasných

podmienkach sú využívané nasledujúce hlavné spôsoby likvidácie odpadových vrtných výplachov (Branišová, 1985):

- deponovanie v otvorených odkaliskách a ponechanie k pozvoľnému odpareniu
- rovnomerný rozptyl netoxických vrtných kvapalín s nízkym obsahom pevnej fázy na poľnohospodársku resp. lesnú pôdu
- zatláčanie do vhodného horizontu v technických vrtoch, do pôdnych rýh, alebo odvoz na haldy po zmiešaní s čiastočne adsorbujúcimi plnivami (napr. s elektrárenským popolčekom)
- odvoz na centrálnu skládku
- separačné a koagulačné metódy (napr. koagulačný systém so separáciou a spaľovaním ropy), prípadne metódy spojené s odvodňovaním
- spaľovanie
- biologické čistenie (biodegradácia)
- solidifikácia, resp. solidifikácia spojená s chemickou fixáciou
- využitie odpadových vrtných kvapalín ako zámesovej vody pre tehliarske suroviny a následné vypálenie

Ropné látky podliehajú v prírode prirodzenej degradácii. Svojimi toxickými a inými vlastnosťami sú nebezpečné pre väčšinu živých organizmov. Závažný je hlavne ich výskyt v podzemných a povrchových vodách a v pôdach.

Darley a Gray (1988) a Caenn et al. (2011) zhrnuli výsledky viacerých environmentálnych štúdií o dopade vrtných výplachov na životné prostredie nasledovne:

- výplachy bez olejovej zložky sú relatívne netoxické
- vypúšťanie týchto výplachov do vodných ekosystémov je možné s minimálnym alebo žiadnym stupňom degradácie, s výnimkou chlórovaných uhľovodíkov
- výplachy obsahujúce chlórované uhľovodíky nie je možné vypúšťať do vodných ekosystémov
- vypúšťanie odpadov na morskom dne je vhodným spôsobom na obmedzenie dopadov vrtného výplachu do 300 m od miesta vrtu

V prípade vrtných prác na pevnine je nutné brať do úvahy možnosť kontaminácie na povrchu ako aj horninového prostredia pod povrchom. Riziko sa neobmedzuje iba na možné toxické účinky, ale zahŕňa všetky aspekty kontaminácie. Napríklad pri veľkom úniku výplachu do geologického prostredia (navŕtanie otvorenej štruktúry) môže dôjsť ku kontaminácii podzemnej vody.

2.1.2 Vplyv ropy na životné prostredie

Jeden z prvých komplexných odhadov prirodzene unikajúcej ropy podali Wilson et al. (1974), Kvenolden a Cooper (2003) odhadli, že z celkového objemu ropy, ktorá sa ročne dostane do svetových oceánov je 47% prostredníctvom prirodzených výverov, čo predstavuje 600 000 ton. Ropa však unikala do prostredia aj pred začiatkom ropného boomu a je teda zrejmé, že

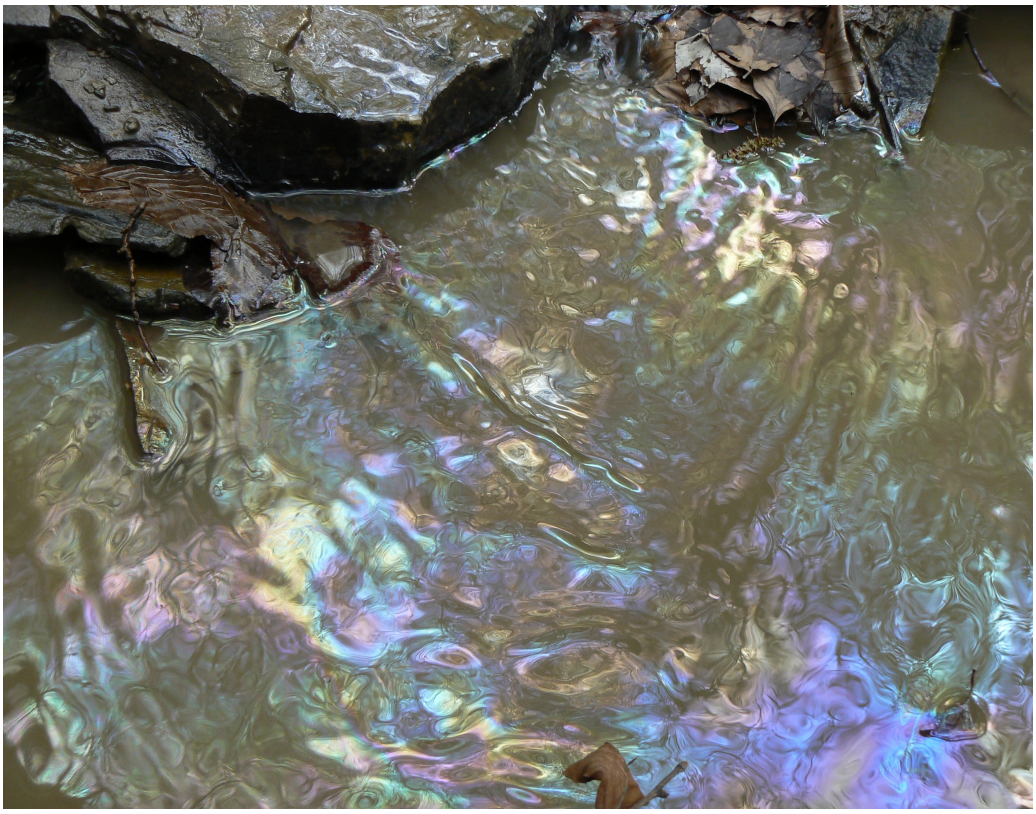
prostredie je schopné sa s určitým stupňom expozície vyrovnať. Potvrzduje to aj práca Helix (1992 In Finegas, 2011), podľa ktorej bentické spoločenstá v oblasti prirodzených vývervov ropy a plynu nevykazovali výrazne negatívne vyplyvy uhľovodíkov. Spies et al. (1987, 1996) vo svojich prácach zdokumentovali vyplv uhlovodíkov na živé organizmy (bentické spoločenstvá, ryby), avšak celkové negatívne dopady neboli výrazné, prípadne sa rovnováha ekosystému po určitom čase obnovila (Clark et al., 1978; Coats et al., 1999). Na druhej strane je negatívny vplyv ropy potvrdený množstvom iných prác (napr. Nicodem et al., 1997; Carls et al., 2001; Fischer et al., 2012; Henkel et al., 2014), chceme však podotknúť, že konkrétne dopady sú podmienené súborom komplexných faktorov (zloženie a objem ropy, expozícia a jej dĺžka, lokalita, špecifiká exponovaných spoločenstiev), ktoré sú špecifické pre každú situáciu a nemusia mať nevyhnutne negatívne dopady. Shinegaka (2011 In Finegas, 2011) definuje účinky ropy ako funkciu množstva, toxicity a expozície.

Ropa a voda

Voda je najdôležitejšou látkou na Zemi. Je základnou zložkou biomasy, slúži na transport živín a je nevyhnutná pre existenciu života na Zemi (Tőlgyessy et al., 1984). Ropné látky pri kontakte s vodou vplývajú na mnohé jej vlastnosti. Spôsobujú zmenu organoleptických vlastností, chemického zloženia, zmenu biologického oživenia a zmenu fyzikálnych vlastností vody (Obr. 11). Znečistenie vody je vždy dlhodobé, niekedy i trvalé. Ropa a ropné produkty vytvárajú s vodou veľmi zložitú heterogénnu zmes. Ropné produkty prechádzajú z disperzného do koloidného a rozpustného stavu a naopak. Rozpustnosť závisí od mólovej hmotnosti jednotlivých zložiek zmesi. Aromatická frakcia je vo vode viac rozpustná ako parafinické uhľovodíky. Uhľovodíky s väčšou mólovou hmotnosťou toho istého typu sú vo vode menej rozpustné ako uhľovodíky s menšou mólovou hmotnosťou. Rozdielna hustota vody a ropných látok spôsobuje, že vytvárajú na povrchu hladiny filmy rôznej hrúbky a plošného rozšírenia. Vplyv týchto povlakov na vodné organizmy je mimoriadne nepriaznivý. Podzemné vody pri vrtných plošinách sa môžu kontaminovať ropnými látkami dvoma spôsobmi:

- kontamináciou ložiskových vôd pri prevŕtaní horninových horizontov
- infiltráciou cez pôdu a horniny z úniku pri ťažbe

Pri infiltrácii sa do značnej miery uplatňuje vodný priesak povrchovými zrážkami. Tento typ kontaminácie je veľmi nebezpečný, lebo má dlhodobý charakter. Nedochádza len k znečisteniu vody, ale aj pôdy a hornín, v ktorých voda prúdi.



Obr. 11 Priesaky povlakov ropy na hladine jedného z prítokov Laborca v oblasti starého vrtu Radvaň nad Laborcom

Ropa a pôda

Vo väčšine prípadov sa ropné uhľovodíky dostávajú do pôdy vsakovaním. Pri malom množstve vo vrchných vrstvách pôdy dochádza k adsorpcii a mikrobiálnemu rozkladu ropných látok, pri väčších množstvách presakujú do podzemných vôd. Pri znečistení pôdy dochádza k narušeniu prirodzených biochemických a mikrobiologických procesov. Rastliny na ropou silne znečistenej pôde takmer vždy odumierajú. Biodegradácia ropných látok závisí od viacerých faktorov, medzi ktoré zaraďujeme druh ropnej látky, geologicko-pedologické pomery, hydrologické pomery a typ mikrobiálneho procesu. Biodegradácia prebieha hlavne v aeróbnych, ale aj v anaeróbnych podmienkach. Po infiltrácii sa ropné látky v pôde rozširujú a premiestňujú. Ťažké uhľovodíky prenikajú pomaly a udržiavajú sa v pôde dlhšie, kým ľahšie presakujú rýchlejšie, ale udržiavajú sa v pôde kratšie. Pohyb látok v pôde je charakterizovaný kapilárnymi silami a filtračnou rýchlosťou. Vplyvom pôsobenia ropnej látky nastávajú kvantitatívne a kvalitatívne zmeny v štruktúre druhovej skladby. Zmeny sa prejavujú vyhynutím najcitlivejších zložiek vegetácie – machov a lišajníkov, ďalej vyhynutím senzitívnych druhov vyšších rastlín a značným rozšírením rezistentných druhov (Bienik, 1982; Reis, 1996). Okrem zmien v štruktúrach rastlinných spoločenstiev sa negatívny dopad

výskytu ropných látok v pôde prejavuje aj botanickými anomáliami (Bieniková a Bienik, 1986). Mení sa dĺžka vegetačného obdobia, rastliny sú deformované alebo majú neprirodzené sfarbenie.

Ropa a živé organizmy

Ropa má preukázateľne nepriaznivý vplyv na živé organizmy, s výnimkou kmeňov mikroorganizmov, ktoré ju využívajú ako zdroj energie. Miera negatívneho vplyvu závisí od typu ropy alebo ropného produktu, ako aj organizmu, ktorý je jej účinkom vystavený. Primárnym nepriaznivým vyplvom na človeka je narkotické pôsobenie (Pelikán, 1983).

Vplyv uhľovodíkov na ľudské zdravie závisí od typu expozície, teda prostredníctvom pokožky, dýchaním, zažívacím traktom (Shinegaka, 2011 In Finegas, 2011) . Akútne účinky pri požití sú napr. podráždenie úst, hrdla a žalúdka alebo tráviace poruchy a poškodenia. Malé množstvo uhľovodíkov sa môže dostať do pľúc pri hltaní a vracaní a môže spôsobovať respiračné ťažkosti ako edém pľúc alebo bronchopneumóniu. Chronické účinky požitia môžu byť poškodenie pečene, obličiek a gastrointestinálneho traktu alebo arytmia srdca. Dlhšie a/alebo opakované expozície aromatických uhľovodíkov ako benzén môžu spôsobovať poškodenie kostnej drene, čo vedie ku krvným chorobám ako napr. leukémia. Aromatické uhľovodíky v metabolizme človeka vytvárajú mutagénne a karcinogénne deriváty aj keď základná látka nie je toxická. Akútne symptómy uhľovodíkovej expozície inhaláciou dráždia nos, hltan, pľúca a účinkujú ako narkotiká. Vysoké akútne dávky môžu spôsobovať epilepsiu. Chronické expozície spôsobujú stratu chuti do jedla, svalovú slabosť a kŕče, sporadické elektrocefalogické poruchy a poškodenie pečene a obličiek. Expozícia očí a kože spôsobuje iritácie, mechanické a chemické poškodenia. Najpravdepodobnejšia otrava ropnými látkami u človeka je spôsobená konzumáciou kontaminovanej potravy, hlavne vodných živočíchov (Reis, 1996).

Senzitívnejšia časť populácie vykazuje oproti zvyšnej časti v rovnakom prostredí rozdielnu, alebo zvýšenú odozvu na účinok vystavenia ropným uhľovodíkom. Dôvodom môže byť genetická predispozícia, vek, zdravie, výživa a vystavenie účinku iných toxických látok (napr. chemikálie v cigaretách). Tieto faktory môžu vyústiť do redukcie schopnosti odburávania a vylučovania uhľovodíkov, alebo ovplyvnenia činnosti vnútorných orgánov. Potláčanie alebo zmena aktivity viacerých funkcií enzýmu oxidázy zvyšuje riziko z expozície aromatickým frakciám C_5-C_9 (BTEX, skratka pre benzén, toluén, etylbenzén a xylény), C_{16}-C_{35} (obsahujúce karcinogénne polycyklické aromatické uhľovodíky) a alifatickým C_5-C_8 (n-hexán). Napríklad súbežná konzumácia alkoholu môže zvyšovať riziko zlyhania centrálneho nervového systému pri BTEX, poškodenie sluchovej sústavy pri toluéne a krvné defekty pri benzéne. Acetón v kombinácii s n-hexánom zvyšuje riziko výskytu lokálnej neuropatie. Ľudia užívajúci aspirín a súbežne majúci nevhodnú diétu sú tiež citlivejší na účinky spomenutých toxických látok (ATSDR, 1999).

Negatívne vplyvy ropného znečistenia vody pre vodné a pri vode žijúce organizmy (Bienik, 1982; Reis, 1996):

- zmeny v správaní po expozícii ropným látkam u vyšších vodných organizmov sa prejavujú pri pohybe, hrabaní, kŕmení a reprodukcii

- koraly, lastúrniky a niektoré kôrovce sú na ropné znečistenia extrémne senzitívne
- u sleďov spôsobuje deformáciu vajíčok
- u vtákov je najčastejší priamy kontakt s ropou. Ropa pokryje ich perie, ktoré stratí nepremokavosť a následne sa nevedia udržať na hladine. Utopia sa, alebo uhynú v dôsledku hypotermie. Piatt a Ford (1996) uvádzajú až 250 000 mŕtvych vtákov pri havárii tankera Exxon Valdez
- ropa má negatívne vplyvy aj na fyto- a zooplanktón. V koncentráciách 1-10 $mg.l^{-1}$ zastavuje rast a fotosyntézu
- srstnaté morské cicavce pri kontakte s ropou strácajú schopnosť tepelnej regulácie a zomierajú na hypotermiu podobne ako vtáky
- u rastlín spôsobuje degradáciu rastu

3 METODIKA A INTERPRETAČNÉ PRINCÍPY

V nasledujúcej kapitole je podaná charakteristika jednotlivých odberových lokalít, spôsobu odberu, úpravy a analýzy jednotlivých médií, ako aj základné interpretačné princípy jednotlivých parametrov získaných metódami plynovej chromatografie (GC) a plynovej chromatografie-hmotnostnej spektrometrie (GC-MS).

3.1 Vzorkový materiál

V rámci terénnych prác sme sa za účelom posúdenia možného znečistenia prírodného prostredia uhľovodíkmi zamerali na odber a analýzu predovšetkým povrchových výronov ropy a plynu v oblasti sedimentov centrálno karpatského paleogénu a flyšového pásma. Povrchové prejavy uhľovodíkov sú geograficky bežné a pravdepodobne boli aktívne aj počas geologickej histórie (Hunt, 1996). Ich prítomnosť indikuje existenciu zdrojovej oblasti (Philp a Crisp, 1982; Brix, 1993 In Brix a Schultz, 1993). Poskytujú dôležité informácie o zdroji uhľovodíkov, štádiu zrelosti, migrácii a v konkrétnych geologických podmienkach dokumentujú ich špecifické vlastnosti (Abrams, 2005). Rôzne typy prirodzených uhľovodíkových prejavov vo svojich prácach prezentujú Link (1952), Selley (1992) a Macgregor (1993). Povrchové prejavy sú veľmi premenlivé vzhľadom na zmeny v koncentráciách a objemoch prejavov, smeroch toku a procesoch, ktoré prejavy umožňujú alebo blokujú. Zvolený spôsob odoberania vzorkového materiálu musí reflektovať mieru a objem uvoľneného média, ktoré podlieha geologickým a biologickým vplyvom na danej lokalite (Roberts et al., 1990). Vlastnými analyzovanými médiami bola prírodná ropa, prírodný plyn, prírodný asfalt a uhľovodíky vyextrahované zo sprievodnej vody. Z hľadiska najlepšej dostupnosti aj stupňa preskúmanosti sme na modelovom území kornianskeho ropného vývеru odobrali a analyzovali okrem vody aj pôdy v laterálnom aj vertikálnom smere od miesta výronu.

Uhľovodíky vyextrahované z vody boli odobrané pozdĺž jarčeka, ktorým zmes vody a ropy z miesta výronu odteká (Obr. 12). Práca sa zaoberá stanovovaním obsahu uhľovodíkov v rôznych médiách. Na určených lokalitách sme odoberali vzorky ropy, vody, plynu a pôdy, ktoré boli laboratórne analyzované plynovou chromatografiou.

3.2 Metodika odberu prírodných rôp a prírodného asfaltu

Na lokalite Korňa tvorí ropa súvislý povlak na hladine vody v priehlbine o priemere približne 2,5 m (Obr. 12), pričom objem vody v priehlbine je závislý od ročného obdobia a lokálneho klimatického režimu. Vzorku ropy sme postupne zbierali z hladiny vody do troch 50 ml vzorkovníc typu EpaVial.

Ropný prejav vo Vyšnom Komárniku predstavuje priehlbinu - pozostatok starého vrtu, v ktorej sa podobne ako na Korni nachádza voda zmiešaná s ropou (Obr. 13). Na Vyšnom Komárniku však ropa netvorila viditeľný povlak, preto sme odobrali vodu s rozptýlenou ropou do troch litrových fliaš s teflónovým uzáverom.

Obr. 12 Pohľad na povrchový výron vody s ropou a plynom na lokalite Korňa

Obr. 13 Pohľad na povrchový výron vody s ropou a plynom v mieste starého ropného vrtu Vyšný Komárnik

Na lokalite Radvaň nad Laborcom sa jedná taktiež o ropné priesaky v okolí starého vrtu, ktoré sa dostávajú na povrch priamo v koryte lokálneho toku (Malý potok). Ten sa vlieva do ďalšieho, o niečo väčšieho potoka, až nakoniec do Laborca. Ropné prejavy nie sú na prvý pohľad viditeľné ani na brehoch toku a v okolitej pôde, ani na kľudnej vodnej hladine v miestach malých zátok. Pre odber vzorky bolo potrebné pohnúť s väčšími kameňmi v potoku (Obr. 14 a), spod ktorých sa následne začala uvoľňovať ropa. Aby sme jej dokázali odobrať potrebné množstvo, vytvorili sme umelú hrádzu, kde sa na povrchu hladiny asi v priebehu 15-tich minút vytvoril dostatočne hrubý film pre odber (Obr. 14 b).

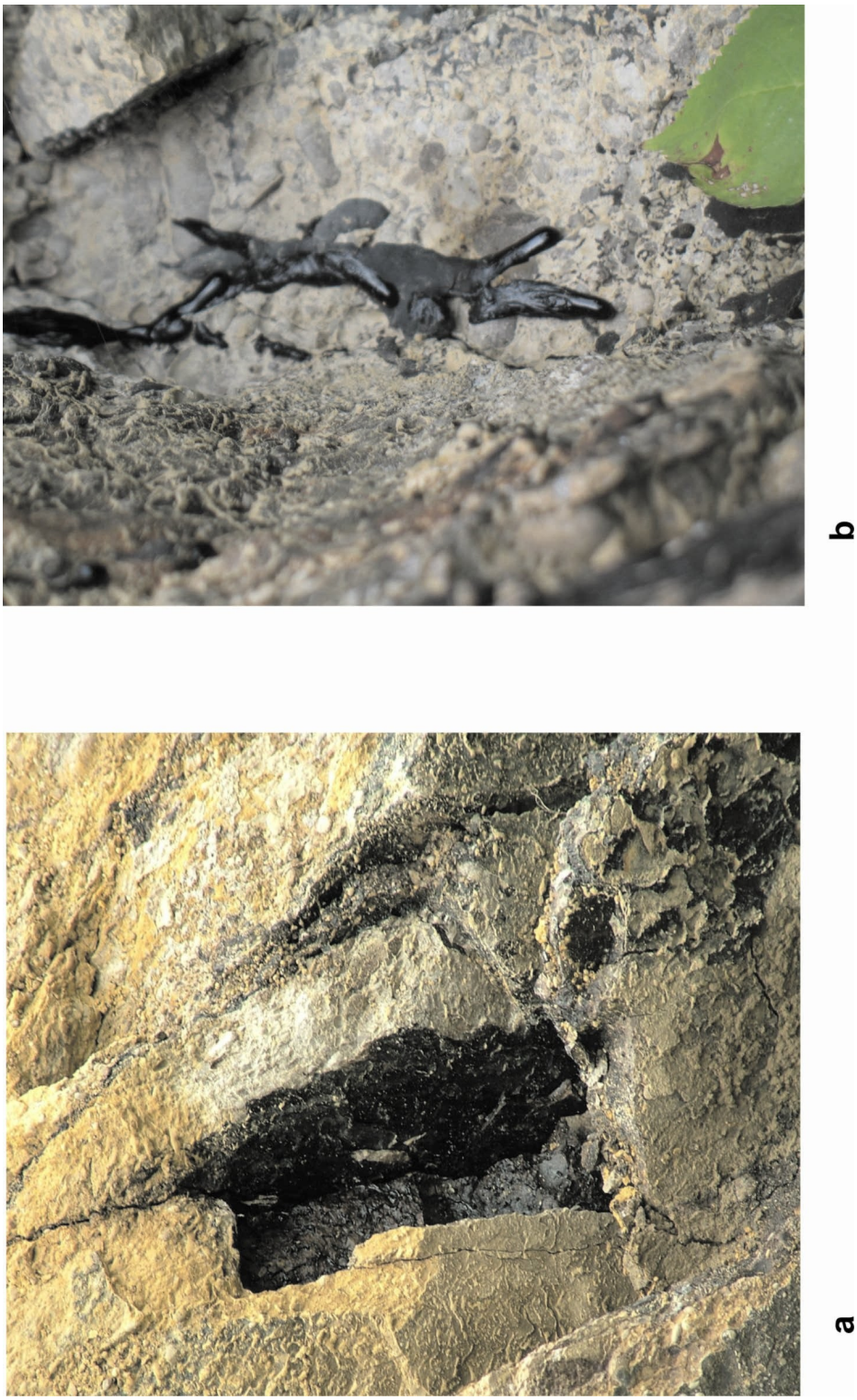
Okrem analýzy povrchových rôp z oblasti flyšového pásma sme analyzovali aj degradovanú formu pôvodnej prírodnej ropy vystupujúcej na povrch – prírodný asfalt na lokalite Nezbudská Lúčka za účelom porovnania tejto vzorky z hlbinnými vzorkami rôp z oblasti sedimentov centrálno karpatského paleogénu.

Náteky asfaltov na lokalite Nezbudská Lúčka, ktoré vystupujú v puklinách dolomitov chočského príkrovu v blízkosti styku so sedimentami CKP, sme odobrali jednoduchým odštiepením vzorky geologickým kladivom. Vzorku sme následne uschovali v hliníkovej fólii (Obr. 15 a, b).

b

a

Obr. 14 Pohľad na lokálny malý prítok Laborca v mieste starého ropného vrtu Radvaň n/Laborcom. a) ropa presakujúca spod kameňov;
b) ropné škvrny na vodnej hladine



Obr. 15 a) Povrchové povlaky a b)náteky prírodného asfaltu v dolomitoch chočského príkrovu na lokalite Strečno-Nezbudská Lúčka

3.3 Metodika odberu prírodných plynov

Prírodné plyny boli odoberané v prípade lokalít Korňa a Vyšný Komárnik taktiež z povrchových výronov, v jednom prípade – v oblasti Mikovej z kovového ústia starého vrtu. Povrchové vzorky prírodného plynu boli odobrané do šiestich 50 ml ampulí typu EpaVial nasledovným spôsobom: vzorkovnice boli najprv prepláchnuté médiom z výronu, teda zmesou ropy a vody, následne boli pod hladinou naplnené až po povrch a pri vlastnom odbere sme ich podržali hore dnom nad miestom s intenzívnym vývervom plynových bublín. Plynové bubliny takýmto spôsobom vytesnili zo vzorkovnice vodu s ropou. Keď bola vzorkovnica v celom objeme naplnená plynom, uzavreli sme ju uzáverom držiac ju stále pod vodnou hladinou, aby nedošlo k zavzdušneniu a teda kontaminácii vzorky plynmi obsiahnutými vo vzduchu.

Odberu vzorky zo starého vrtu na lokalite Miková predchádzala informácia miestnych obyvateľov a následné overenie spontánneho slabého úniku plynu podľa zápachu z jednej zo starých sond na lokalite Miková.

Za účelom vlastného odberu sme na ústie starého vrtu nainštalovali lievik širším koncom na kovové ústie a možné medzery utesnili jemným ílom z priľahlého potoka. Na užší koniec lievika sme nasunuli natesno hadičku a voľný koniec sme ponorili do vedra s vodou aby nedošlo k zavzdušneniu vzorky. Nakoľko prítok plynu bol relatívne slabý, trvalo približne tri hodiny až sa celý objem starého ústia vrtu naplnil aplyn začal prebublávať do vody. Aby bola vzorka dostatočne reprezentatívna, nechali sme celý objem premývať týmto plynom ešte hodinu a vzorku sme otestovali jeho zapálením. Po zapálení plyn spontánne horel, na začiatku bol plameň dlhý asi 25 cm, behom necelej minúty sa plameň skrátil postupne na 10 - 5 až konečné 3 cm. Takýmto spôsobom plameň horel počas asi 5-tich minút, potom sa ohorený koniec gumenej hadičky začal postupne natavovať. Vlastný odber sme zrealizovali na nasledujúci deň, z hľadiska maximálneho prepláchnutia sondy prírodným plynom, a tým aj zamedzeniu možnosti kontaminácie vzdušnými plynnými komponentmi. Plyn sme odobrali do štyroch 100 ml špeciálnych vzorkovníc, tzv. sklenených myšiek, naplnených slaným roztokom za účelom zníženia rozpúšťania jednotlivých uhľovodíkových plynov do vody a tým skresleniu prirodzených pomerov chemického zloženia plynu. Plynová myška je sklenený valec so zúženými koncami, na ktorých sú uzatváracie ventily. Pred odberom vzorky sa myška vypláchne a potom obojstranne uzatvorí. Produkciu plynu vybublávajúceho z hadičky nemalo za daných okolností zmysel merať, nakoľko režim výronu nebol vyrovnaný a značne kolísal. Odhad produkcie v prvých fázach uvoľnenia plynu z hadičky predstavuje hodnotu okolo 100 $ml.s^{-1}$.

3.4 Meranie obsahu uhľovodíkových plynov nad povrchovými výronmi

Meranie obsahu uhľovodíkových plynov, kyslíka a oxidu uhličitého sme vykonali prístrojom Ecoprobe 5, ktorý je určený na meranie pôdneho vzduchu a umožňuje: monitorovanie kontaminácie pôdneho prostredia uhľovodíkmi a inými organickými látkami, mapovanie kontaminácie priamo na danej lokalite pri súčasnom meraní širokej skupiny organických látok a selektívnom meraní metánu, celkových uhľovodíkových látok, oxidu uhličitého, kyslíku a teploty

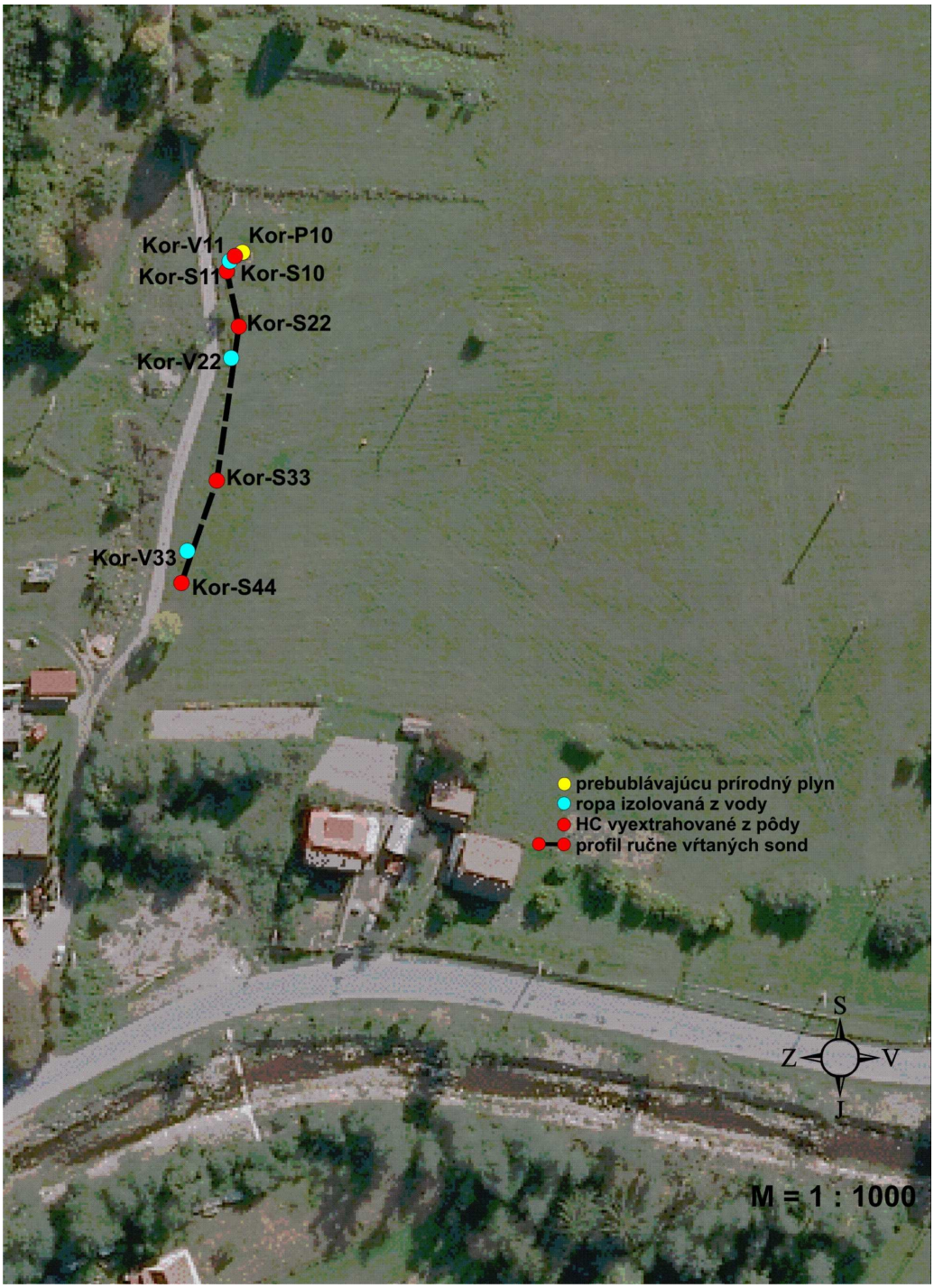
pôdy. V našom prípade sme v skutočnosti nemerali pôdny vzduch, ale časové zmeny v obsahu oxidu uhličitého, kyslíka, metánu a sumy celkových prchavých uhľovodíkov nad miestom ich výronu z pravdepodobne hlbinného rezervoára. Výsledky sú uvedené v príslušnej časti kapitoly 4.

3.5 Metodika odberu vzoriek pôd a vôd v terénoch potenciálne kontaminovaných uhľovodíkovými výronmi

Na lokalite Korňa sme odoberali vzorky pôdy v dvoch etapách. V prvom prípade sme pôdy odoberali za účelom získania výluhu a následného stanovenia obsahu alifatickej a aromatickej frakcie uhľovodíkov v tesnej blízkosti jarčeka s vytekajúcou ropou a vodou. Tento postup nám umožnil zhodnotenie hĺbkového rozsahu kontaminácie pôd voľne vytekajúcimi fluidnými uhľovodíkmi vo svahu pod prameňom do vzdialenosti asi 60 m. Odberové sondy sú v príslušných tabuľkách (kap. výsledky) označené ako Kor-S10, Kor-S11, Kor-S22, Kor-S33 a Kor-S44.

V druhej etape sme odoberali vzorky pôdy pre stanovenie pôdneho typu zo štyroch ručne vŕtaných sond. Prvé odberné miesto sa nachádzalo priamo v priehlbine prameňa, druhé na jeho okraji smerom k jarčeku, ktorým voda odteká. Nasledujúce tri sondy boli vytýčené vždy v tesnej blízkosti jarčeka, kde sa dá predpokladať šírenie uhľovodíkov z prameňa. Vzdialenosť od výronu bola v prvom prípade 15 m, v druhom 45 m a nakoniec 67 m (Obr. 16). Samotný odber bol realizovaný ručným pôdnym vrtákom Eijkelkamp s dĺžkou 100 cm. Po zatlčení vrtáku do zeme na zhruba polovičný profil sme vzorku oddelili otáčaním vrtáku a vytiahli ju. Jednotlivé návrty sme ukladali na hliníkovú fóliu podľa postupnosti vŕtania. Konečná hĺbka sondy závisela od hĺbky uloženia substrátu, ktorý so vzdialenosťou po svahu stúpal k povrchu. Pod sondou S33 už nebol získaný žiaden pôdny materiál na analýzu, nakoľko hneď pod povrchom sme narazili na kamenný skelet.

V rámci odberu pôdnych vzoriek išlo o určenie pôdneho profilu na rovnakých odberových miestach, avšak vo väčšej vzdialenosti od jarčeka s ropou, aby vzorky neboli ovplyvnené vytekajúcimi uhľovodíkmi. Odobraté pôdy predstavujú pokryv svahu so sklonom asi 15°. Sú vyvinuté na belovežských vrstvách račianskej jednotky v rámci magurského príkrovu. Odbery sme vykonali ručným pôdnym vrtákom firmy Eijkelkamp s dĺžkou 120 cm. Miesta odberu vzoriek boli 4, pričom prvé bolo 30 cm (zodpovedá sonde S10 v tabuľkách) od ropného prameňa. Nasledujúce tri odberné miesta sa nachádzali v tesnej blízkosti jarčeka, ktorým z prameňa odteká zmes vody s ropou. Druhé odberné miesto bolo vo vzdialenosti 2 m (zodpovedá sonde S11), tretie 15 m (zodpovedá sonde S22) a posledné 45 m (zodpovedá sonde S33) od samotného výronu (Obr. 16).



Obr. 16 Situačný náčrt celkovej situácie kornianskeho ropného prameňa, pozdĺžneho profilu kopaných sond, miesta a označenia odberu jednotlivých médií

Odber vzoriek vody na lokalite Korňa sa uskutočnil na troch miestach. Prvé sa nachádza v bode prechodu prameňa do odtokového jarku (vzorka Kor-V11), druhé je 25 m (Kor-V22) a tretie 60 m po prúde (Kor-V33). Vzorky vody sme odoberali do tmavej sklenenej fľaše o objeme 1l s teflónovým uzáverom. Keďže prietok nám neumožnil priamo naplniť vzorkovnicu, museli sme na zachytávanie vody použiť menšiu sklenenú nádobu so širokým hrdlom, z ktorej sme priebežne nazbieranú vodu zlievali do fľaše. Po vrch naplnené fľaše boli uložené do prenosnej chladničky a v najkratšom možnom čase transportované do laboratória.

3.6 B-T-X analýza

BTX (BTEX) je akronym pre benzén, toluén, etylbenzén a xylény (orto-, meta-, a para-xylén). Sú to aromatické prchavé organické zlúčeniny, vyskytujúce sa v prírode v surovej rope, najmä v benzínovej frakcii. Relatívna rozpustnosť vo vode zvyšuje pravdepodobnosť expozíce organizmov žijúcich a dýchajúcich vo vode. Toluén, etylbenzén a xylény sa považujú za akútne toxické pre živé organizmy, sú to neurotoxíny. Benzén je preukázaný karcinogén, pri toluéne a etylbenzéne sa podobné účinky predpokladajú (National Research Council, 2003).

BT(E)X zložky predstavujú indikátory kontaminácie pôd a vôd v blízkosti ropných a plynových výverov v roponosných oblastiach, ale tiež v blízkosti čerpacích staníc, podzemných i nadzemných skladov benzínu a pod.

Pre analýzu BTX sme odobrali 0,2 l vody do sklenených vzorkovníc s PTFE uzáverom. Vzorky boli analyzované modifikovanou štandardnou metódou STN EN ISO 1031@ používanou vo VÚRUP-e Slovnaft a.s. Bratislava. Zo vzorky sa inertným plynom vytesnia stanovované zložky, ktoré sa adsorbujú na kolóne VOCARB 3000 a následne sa tepelne desorbujú a analyzujú metódou Purge and Trap GC s FID. Výsledky sú uvedené v príslušnej časti kapitoly 4.

3.7 Extrakcia uhľovodíkov, príprava vzoriek na analýzu

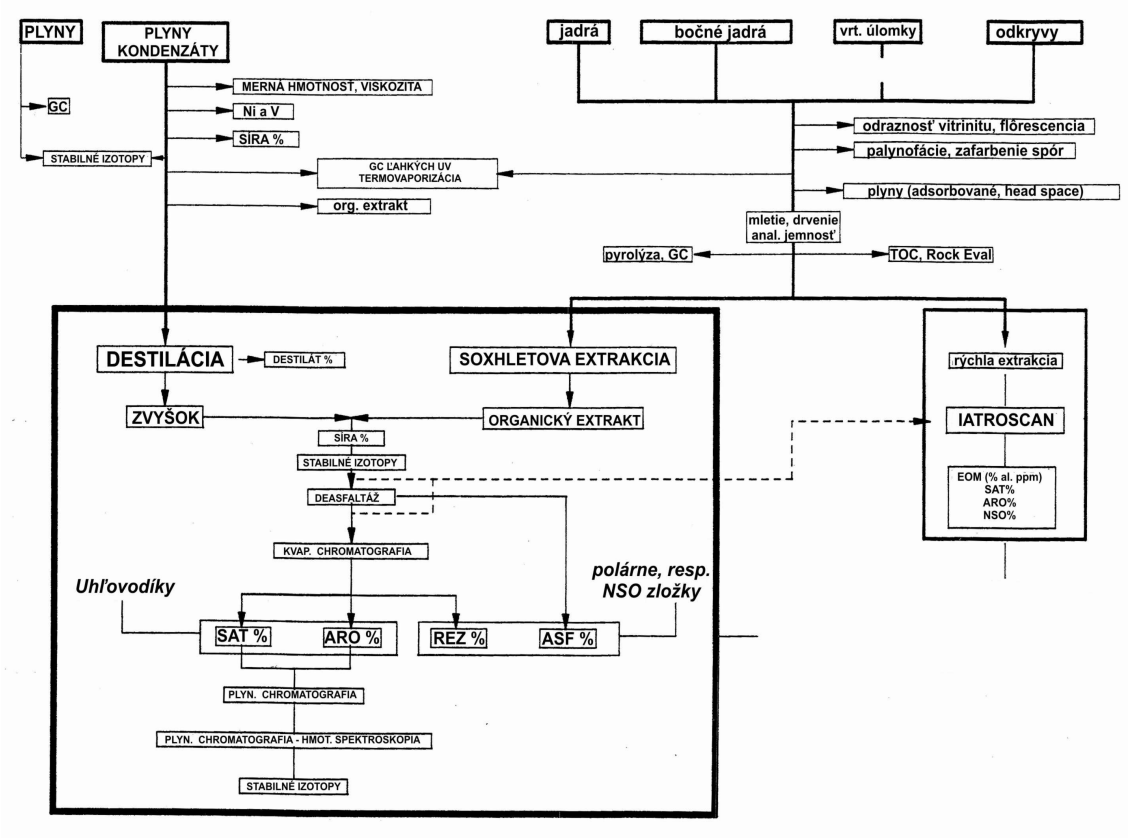
Príprava extraktov

Analýza horninových extraktov v prvom rade predstavuje získanie rozpustného alebo extrahovateľného organického materiálu z horniny. Používajú sa organické rozpúšťadlá, bežne sa používa chloroform, dichlórmetán alebo zmes týchto rozpúšťadiel s metanolom, v závislosti od laboratória. Extrakcia vo všeobecnosti prebieha v Soxhletovom extraktore, prípadne inom komerčnom prístroji. Týmto spôsobom sa získa dostatočné množstvo extraktu pre jeho následné frakcionovanie a analýzu. Získaný extrakt sa následne rozdelí na alifatickú a aromatickú frakciu a frakciu rezínov a asfalténov, alebo tiež N, S, O (neuhľovodíkové) zložky.

Diagram znázorňujúci jednotlivé kroky analytických postupov používaných v naftovej geochémii (Bordenave, 1993) za účelom charakterizácie horninových (pôdnych) extraktov je na Obr. 17.

Preparácia a analýza prírodnej ropy

Pred samotnou preparáciou prírodnej ropy je potrebné stanoviť jej špecifické charakteristiky ako je merná hmotnosť, obsah síry, bod vzplanutia, zákal a pod. Následne sa ropa analyzuje buď ako celková ropa, alebo sa pred analýzou odstráni frakcia s bodom varu pod 210 °C. Týmto spôsobom sa získa zvyšok s konštantnou váhou. Získaný produkt je viac-menej ekvivalentný s horninovým extraktom popísaným vyššie (frakcia C_{15+}), čo umožňuje ich vzájomné porovnávanie.



Obr. 17 Sumarizácia extrakčných postupov a jednotlivých typov analýz horninových extraktov a prírodných rôp (podľa Bordenave, 1993)

3.8 Plynová chromatografia (GC), princíp metódy a interpretácia

Plynová chromatografia sa bežne používa na detailnú geochemickú charakteristiku uhľovodíkov vo vzorkách hornín, surovej rope a sprievodných kvapalinách. Detailné preskúmanie chromatografických záznamov identifikácie a vypočítaných pomerov alkánov ako aj aromátov je východiskovým bodom každého nasledujúceho geochemického prieskumu. Toto by malo poskytovať hodnotné informácie a podklady pre korelácie ropa-ropa, ropa-zdroj, odhad zrelosti, určenie stupňa biodegradácie alebo účinkov vymývania vodou, taktiež ako možnosť kontaminácie vrtným výplachom. Vzorky sa analyzujú metódou plynovej chromatografie (GC-FID) v zmysle laboratórneho manuálu NIGOGA (2000).

Kapilárna plynová chromatografia

Chromatografická separácia uhľovodíkov prebieha v otvorenej trubicovej kapilárnej kolóne vyrobenej zo skla alebo taveného kremeňa, ktorej steny sú potiahnuté špeciálnym materiálom. Dĺžka kolóny je zvyčajne 25 a 50 m, s vnútorným priemerom 0,25 mm a je potiahnutá filmom hrúbky 0,2 mikrónu. Stacionárnou fázou môže byť napr. dimetyl polysiloxán (Bordenave, 1993) pre nasýtenú uhľovodíkovú frakciu alebo zmes 5% fenylu a 95% metyl polysiloxánu (l.c.) pre analýzu aromatickej uhľovodíkovej frakcie. Pec sa zahrieva na teplotu 80 až 300 °C, vzhľadom na lineárne programovanú mieru teploty v rozmedzí 1,7 až 4 °C/min. Pri 300 °C je teplota izotermicky podržaná počas 20 až 30 minút. Analytická schéma plynovej chromatografie sa nachádza na Obr. 18.

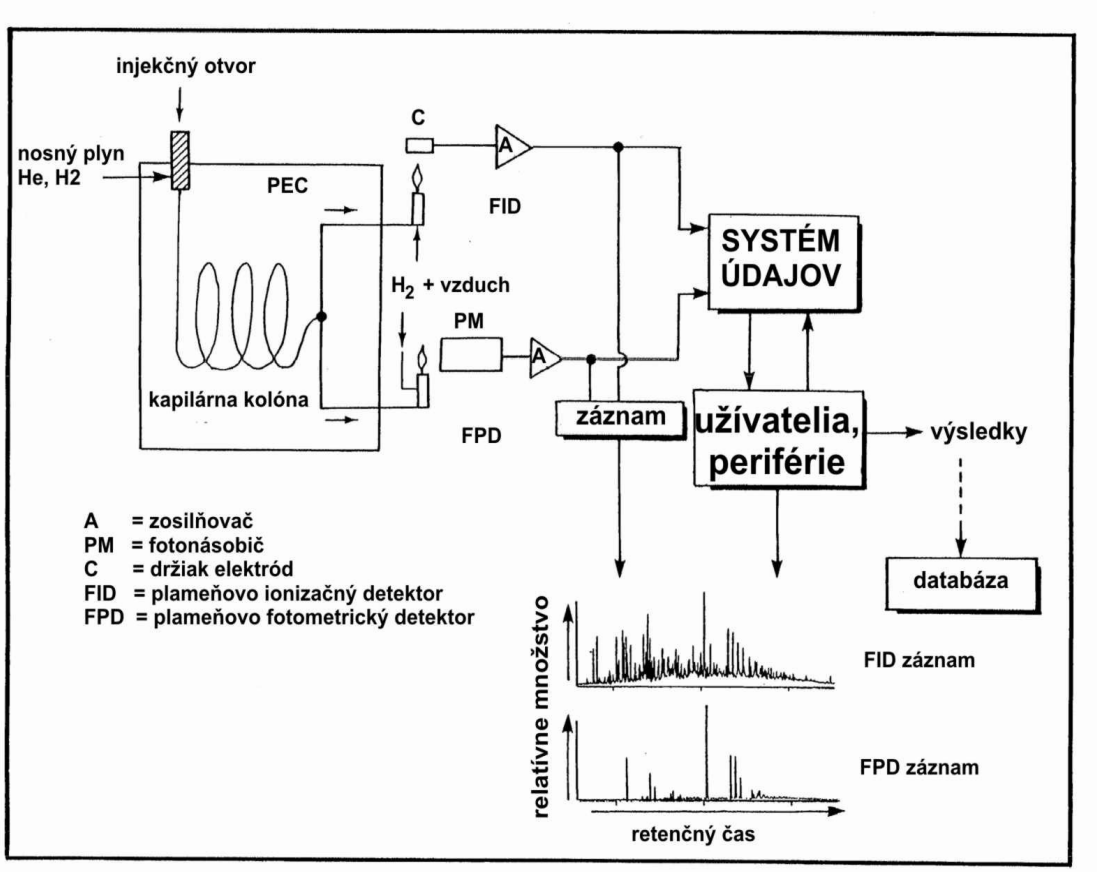
Alkány (nasýtená frakcia)

Nasýtená uhľovodíková frakcia sa nastrekuje do plynového chromatografu vybaveného plameňovo ionizačným detekorom (FID). Chromatografický záznam sa posudzuje z hľadiska celkovej distribúcie uhľovodíkov ako aj absencie, resp. prítomnosti a relatívneho množstva najmä nasledovných organických molekúl: n-alkány, izoprenoidy (hlavne pristánu a fytánu) a niektorých dôležitých biomarkerov (steránov a terpánov, ktoré je možné zo záznamu identifikovať).

Získané informácie odzrkadľujú rôzne geochemické vplyvy, z ktorých najvýznamnejšie sú organická fácia a typ kerogénu, depozičné prostredie, tepelná zrelosť ako aj efekty biodegradácie, vymývania vodou a migrácie.

Aromatické uhľovodíky

Aromatická uhľovodíková frakcia sa analyzuje prostredníctvom plynovej chromatografie s duálnym detektorom (plameňovo ionizačný a plameňovo fotometrický detektor). Z pohľadu využitia sú najčastejšie sledované fenantrény a naftalény a ich metylované deriváty, ktoré vykazujú závislosť od termálneho stupňa zrelosti skúmanej vzorky (Radke a Welte, 1981).



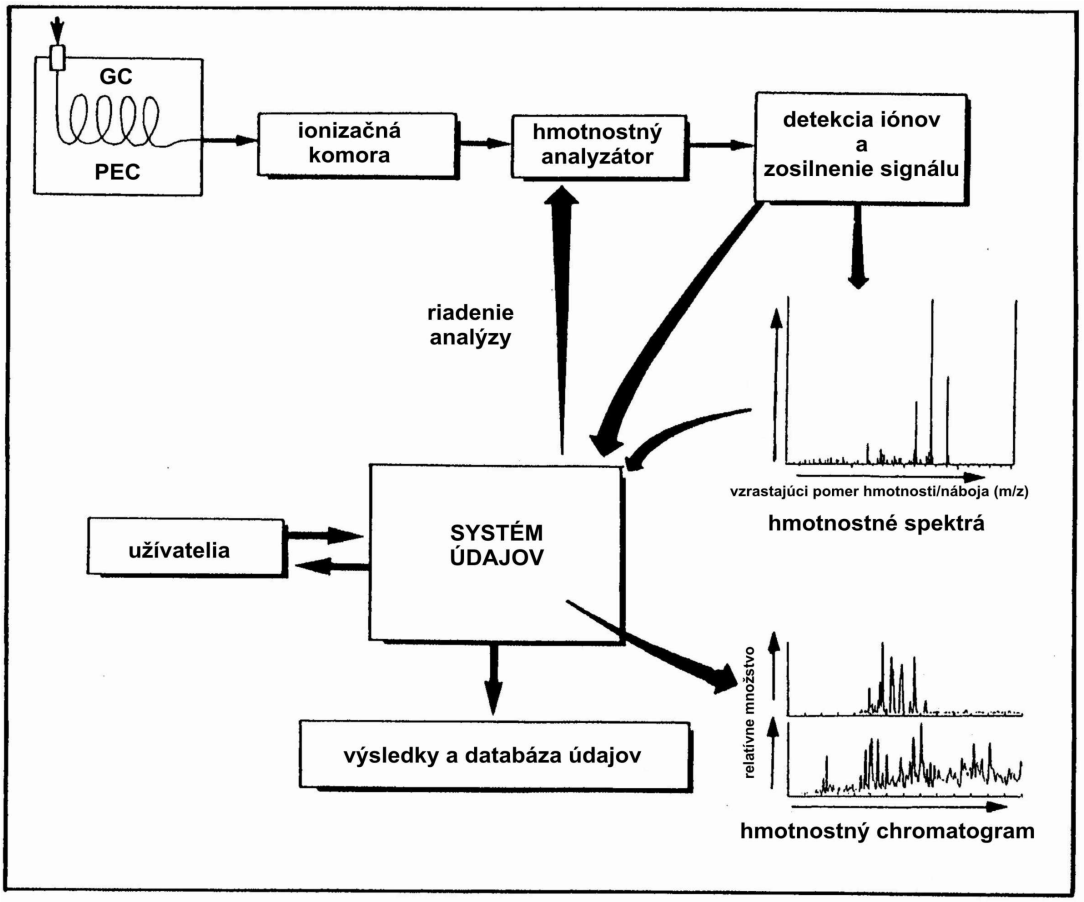
Obr. 18 Analytická schéma plynovej chromatografie (podľa Bordenave, 1993)

3.9 Plynová chromatografia - hmotnostná spektrometria (GC-MS)

Systém GC-MS (Gas Chromatography - Mass Spectrometry; Obr. 19) používaný pri analýze biomarkerov pozostáva z kapilárneho plynového chromatografu napojeného priamo na hmotnostný spektrometer a počítač.

Analyzovaná zmes je nastreknutá do plynového chromatografu, v ktorom sú jednotlivé zložky separované na základe rýchlosti ich pohybu cez chromatografickú kolónu. Separácia nasýtených uhľovodíkov je podmienená ich relatívnou molekulovou hmotnosťou a prchavosťou. Po opustení plynového chromatografu vstupujú do ionizačnej komory hmotnostného spektrometra, kde sú ďalej analyzované v tom istom poradí. Každá zložka je bombardovaná lúčom elektrónov s vysokou energiou, pričom dochádza k ionizácii molekuly v dôsledku vytrhnutia jedného elektrónu. Takýmto spôsobom vzniknutý molekulový ión je nestabilný a rozpadá sa na fragmenty menších iónov. Tieto sa líšia v hmotnosti a väčšinou majú kladný náboj. Na základe rozdielneho pomeru ich hmotností a náboja (m/z) sa môžu separovať v magnetickom poli alebo kvadrupóle. Separované ióny postupne prechádzajú cez detektor, kde sú zaznamenávané relatívne množstvá jednotlivých látok. Závislosť intenzity

iónov dopadajúcich na detektor od ich relatívnej atómovej hmotnosti predstavuje hmotnostné spektrum.



Obr. 19 Analytická schéma plynovej chromatografie-hmotnostnej spektrometrie (podľa Bordenave, 1993)

Medzi najviac študované biomarkery prítomné v horninových extraktoch a fosílnych palivách patria n-alkány, izoprenoidy, cyklické uhľovodíky, substituované cyklohexány, bicyklohexány, diterpány, triterpány a sterány s ich sprievodnými nenasýtenými formami ako aj aromatické uhľovodíky, porfyríny a ďalšie (Peters et al., 2005a, 2005b).

Štúdium geochemických fosílií poskytuje dôležité údaje využiteľné predovšetkým pri prospekcii na uhľovodíky, ale tiež cenné informácie potrebné pri rekonštrukcii geologickej histórie a stavby daného územia. Ide hlavne o nasledovné okruhy problémov:

- faciálne podmienky sedimentácie v panvách
- charakteristika rastlinných a živočíšnych asociácií pochovaných v sedimentoch, posúdenie účasti mikroorganizmov na výslednom zložení organickej hmoty hornín a ropných uhľovodíkov
- oxidačno redukčné pomery počas sedimentácie a v priebehu diagenézy, rekonštrukcia teploty, vývoja teplotných podmienok v

geologickej histórii a posúdenie súčasného stupňa premeny organickej hmoty hornín (kerogénu) z hľadiska modelovania tvorby uhľovodíkov

- riešenie korelačných vzťahov medzi zdrojovou horninou a ropou, resp. medzi viacerými ropami z rôznych ložísk navzájom

Vyhodnotenie GC a GC-MS analytických dát pomocou softvéru Malcom

Analytické GC a GC-MS dáta získané na pracovisku ČGS Praha pobočka Brno sme spracovali do podoby distribúcie vybraných typov uhľovodíkov počas pracovných pobytov na spomínanom pracovisku pomocou softwéru Malcom.

Softvér Malcom od firmy Schlumberger sa používa na spracovanie a interpretáciu analytických dát v chémii. Poskytuje podklady pre rozhodovanie o prieskume a produkcii v ropnom priemysle. Spracúva výstupné dáta z plynovo chromatografických (GC-FID, GC-MS) analýz na prístrojoch rôznych výrobcov. Porovnávanie záznamov analýz uhľovodíkov poskytuje informácie o biomarkeroch, prepojenosti ložísk a ich veľkosti a mieste ťažby. Malcom obsahuje viacero nástrojov, ktoré spolu rýchlo a účinne produkujú štatistické odhady.

Medzi hlavné výhody patrí simultánne automatizované spracovanie a interpretácia viacerých vzoriek dát. Zosúladenie plôch difrakčných maxím a základových osí umožňuje lepšiu interpretáciu výsledkov. V neposlednom rade obsahuje overené štatistické nástroje spolu so silným teoretickým zázemím. Vyhodnotenie komponentného zloženia vzorky ropy je v tomto softvéri veľmi jednoduchou záležitosťou. Dáta sa porovnávajú s databázou podľa konkrétnych nastavení a výsledkom je záznam s presným určením a popisom jednotlivých píkov.

Postup pri vyhodnocovaní dát našich analýz vzoriek ropy bol nasledovný. Prvým krokom bolo vytvorenie databázy identifikovaných píkov. Dáta boli importované z HP ChemStation prostredníctvom manažéra projektov v Malcom-e. Píky boli analyzované podľa štandardu NSO (North Sea Oil). Identifikácia konkrétneho píku prebehla automaticky, pričom sme ju uložili ako vzorovú pre konkrétny projekt. Následne sme z uskutočnených analýz vybrali naše vzorky a nechali ich softvérom Malcom automaticky identifikovať podľa vytvoreného vzorového modelu. Určujúcimi bola prítomnosť minimálne dvoch markerov. Integrovanú plochu píkov je možné v prípade potreby doladiť priamo v Malcom-e jednoduchými posunmi hraníc píkov. Získané dáta sme exportovali do tabuľky formátu XLS.

Malcom umožňuje monitorovať aj vybrané ióny. Zvolená analýza sa taktiež kalibruje podľa štandardu NSO, pričom pre naše interpretácie sme zvolili ióny m/z 57 pre hodnotenie distribúcie n-alkánov, m/z 217 a 218 pre hodnotenie distribúcie steránov a diasteránov, m/z 191 pre hodnotenie triterpánov, m/z 128, 142, 156, 178, 184, 192, 198, 206, 219, 231 a 253 pre naftalény (N), fenantrény (P), retén a mono- a triaromatické steroidy.

Výsledky jednotlivých analýz sú uvedené v príslušných častiach nasledujúcej kapitoly.

4 VÝSLEDKY

V nasledujúcej kapitole sú uvedené predovšetkým vlastné výsledky tabuľkovou a grafickou formou. Ide o analýzy rôp, ropných uhľovodíkov v pôdnych extraktoch, analýzu ropných uhľovodíkov vo vode, analýzy zachytených prírodných plynov a v jednom prípade o analýzu prírodného asfaltu. Spoločným znakom týchto médií je ich povrchový výskyt s výnimkou jedného hlbinného plynu na lokalite Korňa.

4.1 Situačné náčrty a charakteristika miest povrchových odberov

Korniansky ropný prameň sa nachádza medzi obcami Predmier a Nižná Korňa (Obr. 20) v trávnatom svahu nad štátnou cestou. Tvorí ho malá terénna depresia s priemerom cca. 1,5 m, z ktorej vyteká voda (cca. 0,1 – 0,2 $l.s^{-1}$), na povrchu ktorej sa nachádza olejový film hrdzavej až tmavohnedej farby. Z prameňa v nepravidelných intervaloch uniká prírodný plyn. Voda vytvorila smerom po svahu úzky jarček, ktorým odteká do potoka Kornianka (v závislosti od ročného obdobia, v prípade sucha sa voda stráca zhruba po 40 m od výronu) vzdialeného asi 110 m. Pôda v okolí výronu ako aj v jarčeku, ktorým voda odteká, je silne impregnovaná ropou.

Obr. 20 Situačná mapa polohy Kornianskeho ropného prameňa

Miesto výronu je podľa starších prác a máp zhodné s miestom historického ropného prieskumu, takže sa dá predpokladať že „Korniansky prameň“, v súčasnosti vyhlásený ako prírodná pamiatka, je v skutočnosti nedôsledne zlikvidovaný vrt. Nasvedčuje tomu aj charakteristika a zloženie ropy a prírodného plynu. Dokumentácia k vrtu poskytuje informácie o navŕtaní zlínskych, belovežských a soláňskych vrstiev.

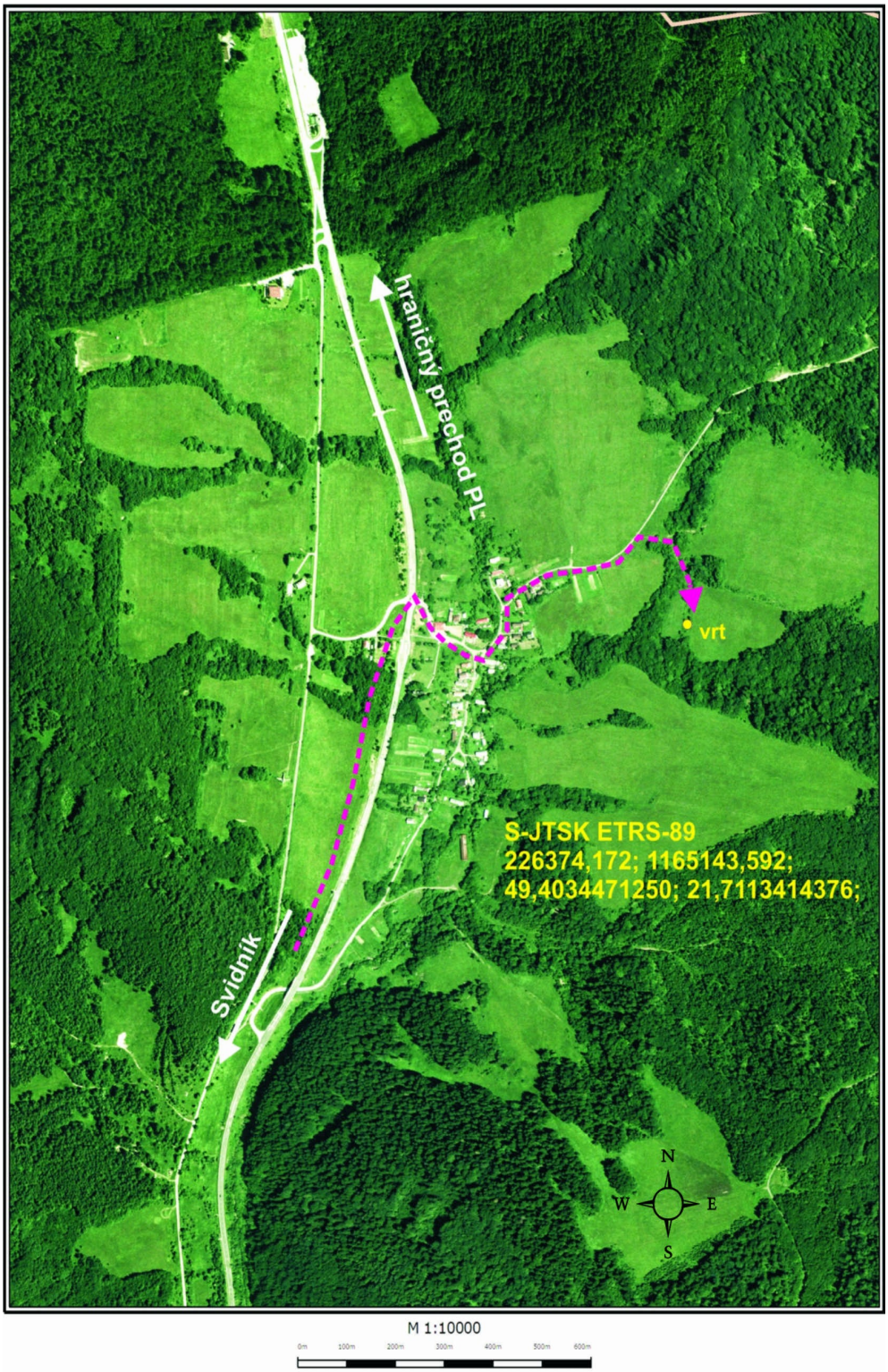
Ropný prameň sa nachádza v západoslovenskom úseku flyšového pásma (magurský príkrov, račianska jednotka, belovežské vrstvy). Bližšia charakteristika je podaná v práci Milička a Macek (2012).

Lokalita Vyšný Komárnik (Obr. 21), vzdialená 2 km južne od hranice s Poľskom, sa nachádza v trávnatom svahu na východ od obce. Vzdialenosť od najbližšieho domu je vzdušnou čiarou cca. 300 m, pričom k samotnému svahu treba prejsť cez remízku listnatých stromov. Uhľovodíkový prejav vo Vyšnom Komárniku predstavuje priehlbinu (pozostatok starého vrtu VK1 z 50-tych rokov minulého storočia) s plochou asi 150x70 cm naplnenú vodou, cez ktorú prebubláva prírodný plyn. Priehlbina má hĺbku asi 50 cm, avšak ani po ponorení 5 metrovej tyče sa nám nepodarilo dosiahnuť jej dno. Okolie výronu, pôda aj rastliny, sú na pohľad hrdzavo hnedej farby akoby impregnované ropou. Vo výrone je dokonca možné pozorovať drevené trámy, pravdepodobne pozostatky pôvodnej výstuže vrtu. Médium v čase odberu z priehlbiny viditeľne neodtekalo, dochádza k tomu však v obdobiach intenzívnejších zrážok, resp. po jarnom topení snehu. Možnosť šírenia uhľovodíkov do okolia teda nie je možné vylúčiť.

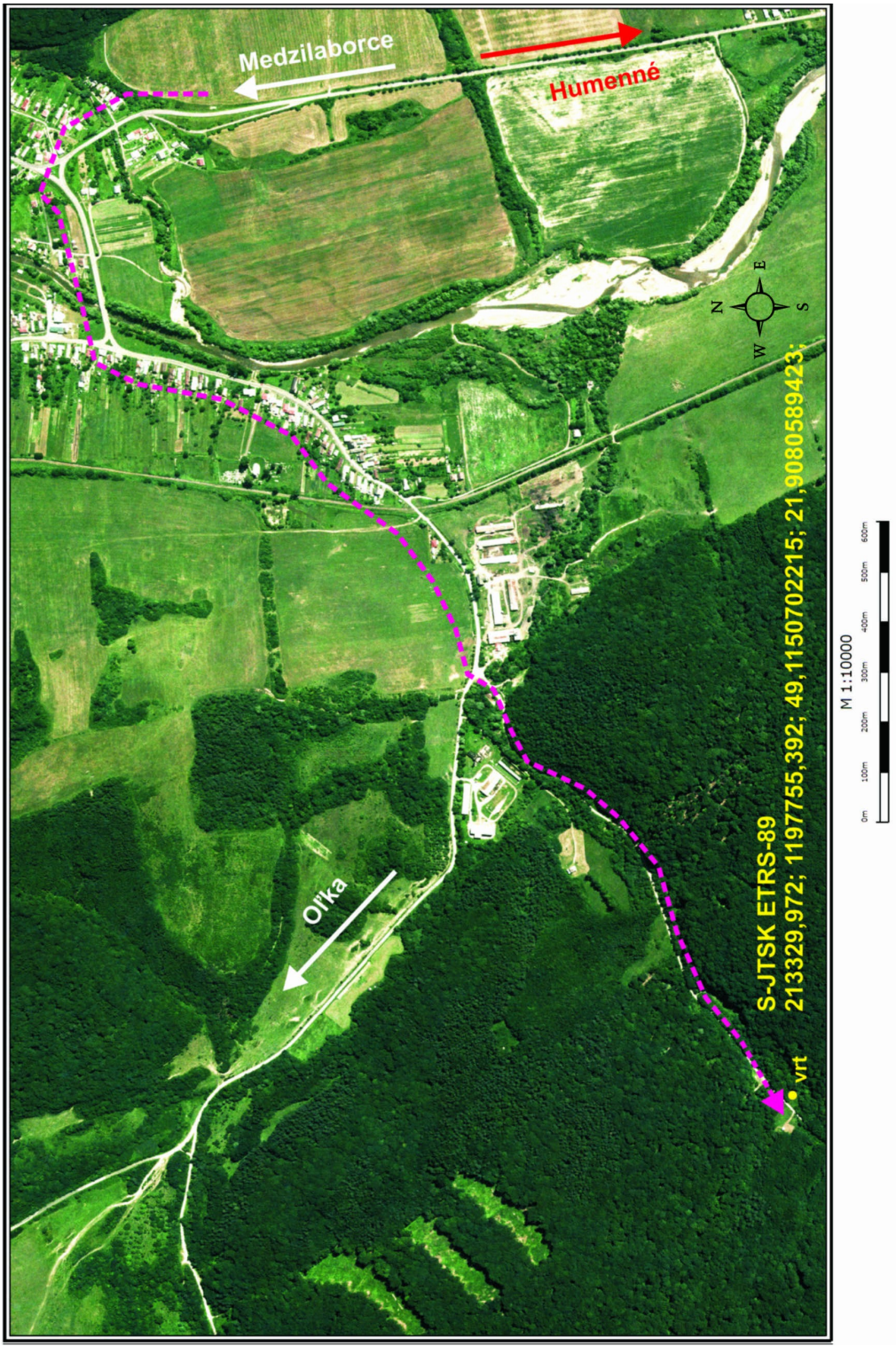
Výron vody spolu s ropou a metánom na lokalite Vyšný Komárnik sa začleňuje do východoslovenského úseku flyšového pásma, konkrétne magurského príkrovu, račianskej jednotky a belovežských vrstiev.

Lokalita Radvaň nad Laborcom (Obr. 22) predstavuje taktiež miesto starého vrtu, ktorý bol podľa dokumentácie odvŕtaný okolo roku 1900, pričom prvotná výška ropnej erupcie bola až 12 m. Dnes je to miesto sútoku dvoch potokov v lese na ľavej strane nespevnenej cesty, napravo sa nachádza lúka s poľovníckou chatou. Od obce je lokalita vzdialená asi 700 m juhozápadným smerom. Ropné prejavy v tomto prípade nie sú na prvý pohľad viditeľné. Pre odber vzoriek bolo potrebné pohnúť s väčšími kameňmi v potoku, usadenými v jemnozrnných sedimentoch a narušiť tak kompaktnosť korytových usadenín. Následne sa z podložia začala do vody uvoľňovať ropa a vytvorila na hladine súvislý olejový film. Množstvo potrebné na odber vzorky sme zhromaždili na umelo vytvorenej hrádzke, kde mala kvapalina s vyššou koncentráciou uhľovodíkov už oranžovú farbu. Prítoky prírodného plynu sme počas odberov nespozorovali.

Asfaltové náteky v Nezbudskej Lúčke sa nachádzajú v priestoroch bývalého asfaltového lomu. Lokalita sa nachádza približne 200 m od obce SV smerom, za železničnou traťou (Obr. 23). Ťažba v lome bola ukončená v 50-tych rokoch (Žabka a Žabková, 1958), pričom v súčasnosti je bývalý lom zatopený a predstavuje miesto rekreácie miestnych obyvateľov. Asfaltové prejavy sú dobre viditeľné na hornine vo vyvýšenej severnej časti nad jazerom, kde tvoria súvislé povlaky čiernej farby. Asfaltové impregnácie a náteky (Obr. 15 a,b) je možné odobrať najmä na puklinách paleogénnych zlepencov ako aj chočských dolomitov.



Obr. 21 Situačná mapa polohy povrchového výronu vo Vyšnom Komárniku



Obr. 22 Situačná mapa polohy priesakov ropy do povrchového toku pri obci Radvaň nad Laborcom

Obr. 23 Situačná mapa polohy asfaltových nátekov pri obci Nezbudská Lúčka

4.2 Analýzy

Vzorky ropy na študovaných lokalitách boli odobrané z voľnej hladiny vody spôsobom, ako je uvedené v kap. 3.2. Vzorky boli transportované do laboratórií ČGS Brno, a po odseparovaní od vody a sedimentu bola ropa rozdelená na jednotlivé frakcie: alifatickú, aromatickú a NSO zložky. Výsledky uhľovodíkových analýz sú usporiadané v práci nasledovne. V rámci príslušných podkapitol a jednotlivých lokalít sú v tejto kapitole uvedené grafické výstupy – chromatogramy a fragmentogramy, ktoré majú zásadný význam pre interpretácie. Koncentrácie jednotlivých analyzovaných zložiek (ropy, uhľovodíky z pôdnych výluhov a izolované z vody), sú uvedené v prílohách práce Macek (2014).

4.2.1 Lokalita Korňa

Ako už bolo spomenuté a zdôvodnené v úvodných častiach, lokalita Korňa bola spracovaná ako modelová lokalita podrobnejšie ako ostatné. Okrem analýz uhľovodíkových médií sme sa snažili posúdiť aj ich transport v rámci vytekajúceho jarku dolu svahom až k potoku Kornianka, ako aj redukciu ich jednotlivých zložiek (alifatická a aromatická frakcia) v rámci pôdneho profilu.

Analýzy odobratých vzoriek boli vykonané na pracovisku ČGS Brno. Metóda SOP A35_H-ALI_ALI vychádza z publikácie The Norwegian Industry Guide to Organic Geochemical Analyses (NIGOGA), Edition 4.0 z 30.5.2000, v ktorej sú popísané zásady analýzy a metodika vyhodnocovania. Metóda A40_Z-PAH-FID vychádza z metódy EPA 8100 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons a sčasti z normy ISO 18287 Soil quality – Determination of

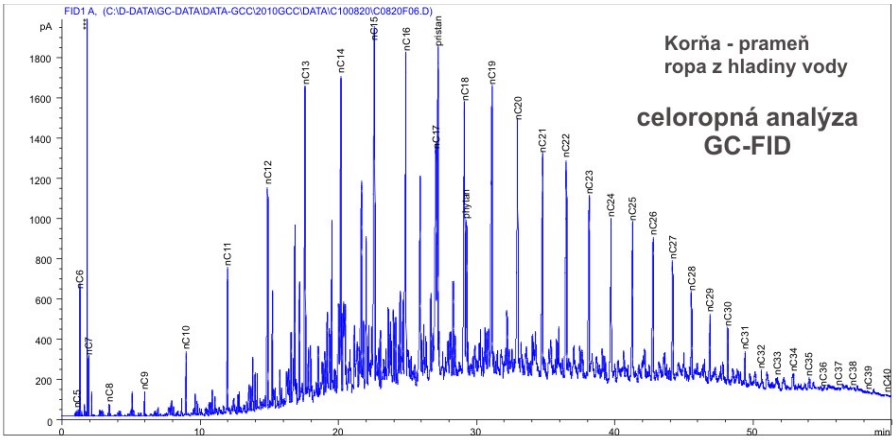
polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Gas chromatographic method with mass spectrometric detection. Použitými metódami sú plynová chromatografia s hmotnostne spektrometrickou detekciou (GC-MS) a s detekciou plameňovo-ionizačným detektorom (GC-FID).

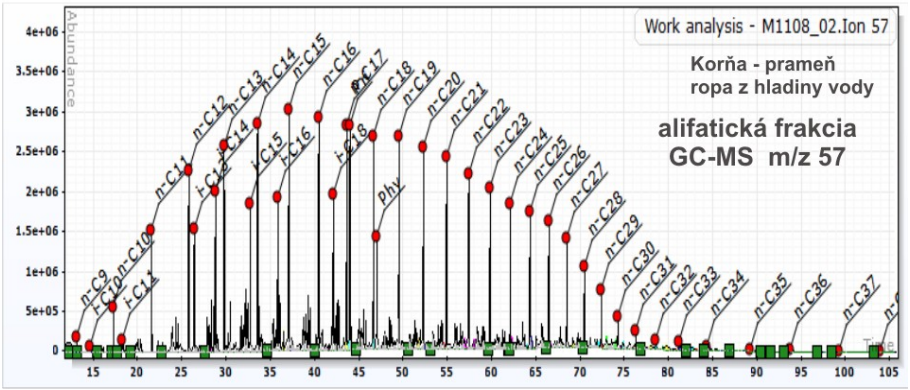
Na lokalite Korňa boli samostatne hodnotené z hľadiska uhľovodíkov vzorky voľnej ropy pozbieranej z hladiny jazierka v mieste výronu, ropa vyextrahované z vody vytekajúcej dolu svahom, ropné uhľovodíky vyextrahované z pôdnych výluhov a prírodný plyn odobraný priamo z výronu. Základné údaje o vzorkách odobraných na lokalite Korňa a ich lokalizácia sú uvedené v Tab. 1. Koncentrácie jednotlivých zložiek získané chromatografickou analýzou sú uvedené v prílohách práce Macek (2014). Príslušné chromatogramy sú na Obr. 24 až 28.

Tab. 1 Základné údaje o vzorkách odobraných na lokalite Korňa

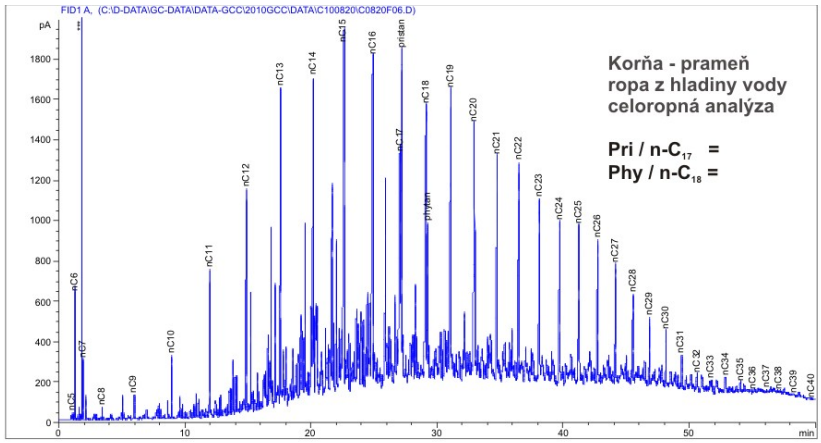
Kód/popis vzorky	Typ vzorky	Lokalita	Popis vzorky	Poznámka
Korňa - prameň 7	plyn	Korňa - prameň 7	plyn z vody	3x 60ml EPA vial.
Korňa - prameň 8	plyn	Korňa - prameň 8	plyn z vody	2x 60ml EPA vial. A 1x 40ml EPA vial.
Korňa 1, kaluž - 9	plyn	Korňa 1, kaluž - 9	plyn z vody	1x 60ml EPA vial.
Korňa - prameň 12	ropa	Korňa - prameň 12	ropa z hladiny vody	1x 60ml EPA vial.
Kor-V11	R (voda)	Korňa - prameň 1	voda s ropou	1l tmavá šroubovacia nádoba, zápach, usadenina, náplň ca 100%
Kor-V22	R (voda)	Korňa - 2, jarok 25m pod prameňom	voda s ropou	1l tmavá šroubovacia nádoba, zápach, usadenina, náplň ca 100%
Kor-V33	R (voda)	Korňa - 3, jarok 60m pod prameňom	voda s ropou	1l tmavá šroubovacia nádoba, zápach, usadenina, náplň ca 100%
Kor-S10a	R (pôda)	Korňa prameň 0-11 cm	čierna ílovitá zemina silno impregnovaná ropou so zápachom	odobrané ručným vrtákom
Kor-S10b	R (pôda)	Kor-10 11-23 cm	čieerno-šedohnedá zemina impregnovaná ropou	odobrané ručným vrtákom
Kor-S10c	R (pôda)	Kor-10 23-37 cm	černo-šedá zemina, slabo impregnovaná ropou	odobrané ručným vrtákom
Kor-S10d	R (pôda)	Kor-10 37-50 cm	hnedo-šedozelená glejová zemina, slabo impregnovaná ropu s benzínovým zápachem	odobrané ručným vrtákom
Kor-S11a	R (pôda)	Kor-1 20-30 cm	humusový horizont odstránený	odobrané ručným vrtákom
Kor-S11b	R (pôda)	Kor-1 30-45 cm	glejová mazľavá zemina	odobrané ručným vrtákom
Kor-S11c	R (pôda)	Kor-1 45-54 cm	čiernošedá humusová zemina	odobrané ručným vrtákom
Kor-S11d	R (pôda)	Kor-1 54-64 cm	šedozelená glejová zemina	odobrané ručným vrtákom
Kor-S11e	R (pôda)	Kor-1 64-73 cm	čiernošedý horizont s humusovým detritom	odobrané ručným vrtákom
Kor-S11f	R (pôda)	Kor-1 73-92 cm	šedozelená piesčitá glejová zemina	odobrané ručným vrtákom
Kor-S22a	R (pôda)	Kor-2 20-38 cm	hnedá štrkopiesková zemina	odobrané ručným vrtákom
Kor-S22b	R (pôda)	Kor-2 38-54 cm	hnedá piesčitá zemina	odobrané ručným vrtákom
Kor-S22c	R (pôda)	Kor-2 54-63 cm	hnedá piesčitá zemina	odobrané ručným vrtákom
Kor-S22d	R (pôda)	Kor-2 63-78 cm	šedozelená piesčito-ílovitá glejová zemina	odobrané ručným vrtákom
Kor-S33a	R (pôda)	Kor-3 10-26 cm	hnedá štrkopiesková zemina s humusom	odobrané ručným vrtákom
Kor-S33b	R (pôda)	Kor-3 26-55 cm	hnedá piesčito-ílovitá zemina	odobrané ručným vrtákom
Kor-S33c	R (pôda)	Kor-3 55-78 cm	hnedá piesčito-ílovitá zemina	odobrané ručným vrtákom

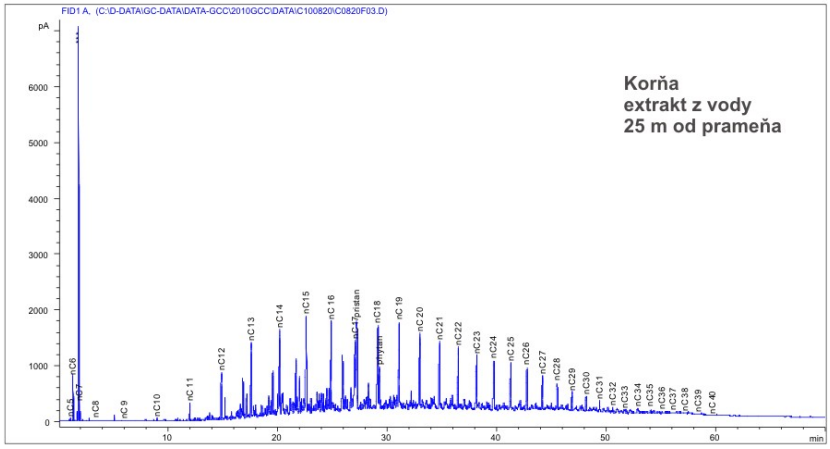
Kor-S10 na plošine prameňa bez trávneho krytu
Kor-S11 na okraji plošiny po odstránení humusového horizontu
Kor-S22 15 m pod prameňom asi 30 cm od jarku smerom od cesty
Kor-S33 45 m pod prameňom asi 30 cm od jarku smerom od cesty, kamenitejší profil
R (voda): ropa vyextrahovaná z vody; R (pôda): ropa vyextrahovaná z pôdy

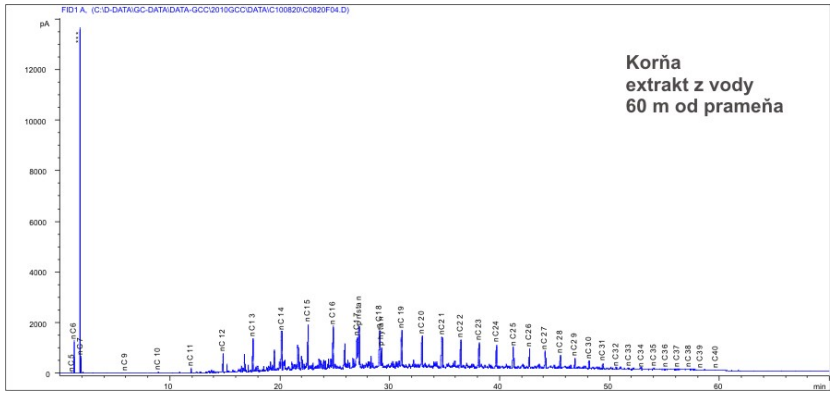




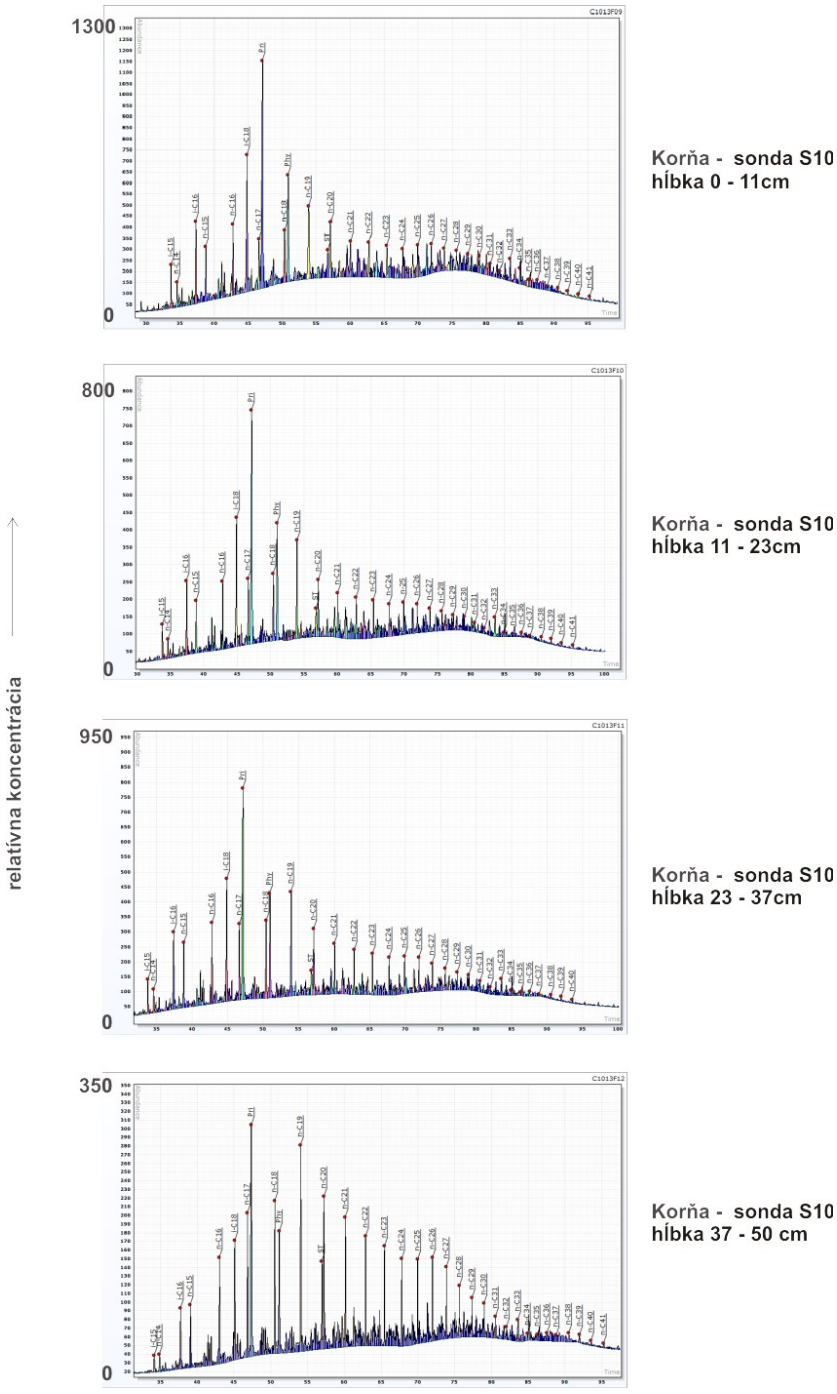
Obr. 24 Ropa Korňa – celoropná (GC-FID) analýza a distribúcia alifatickej frakcie (GC-MS; m/z 57)



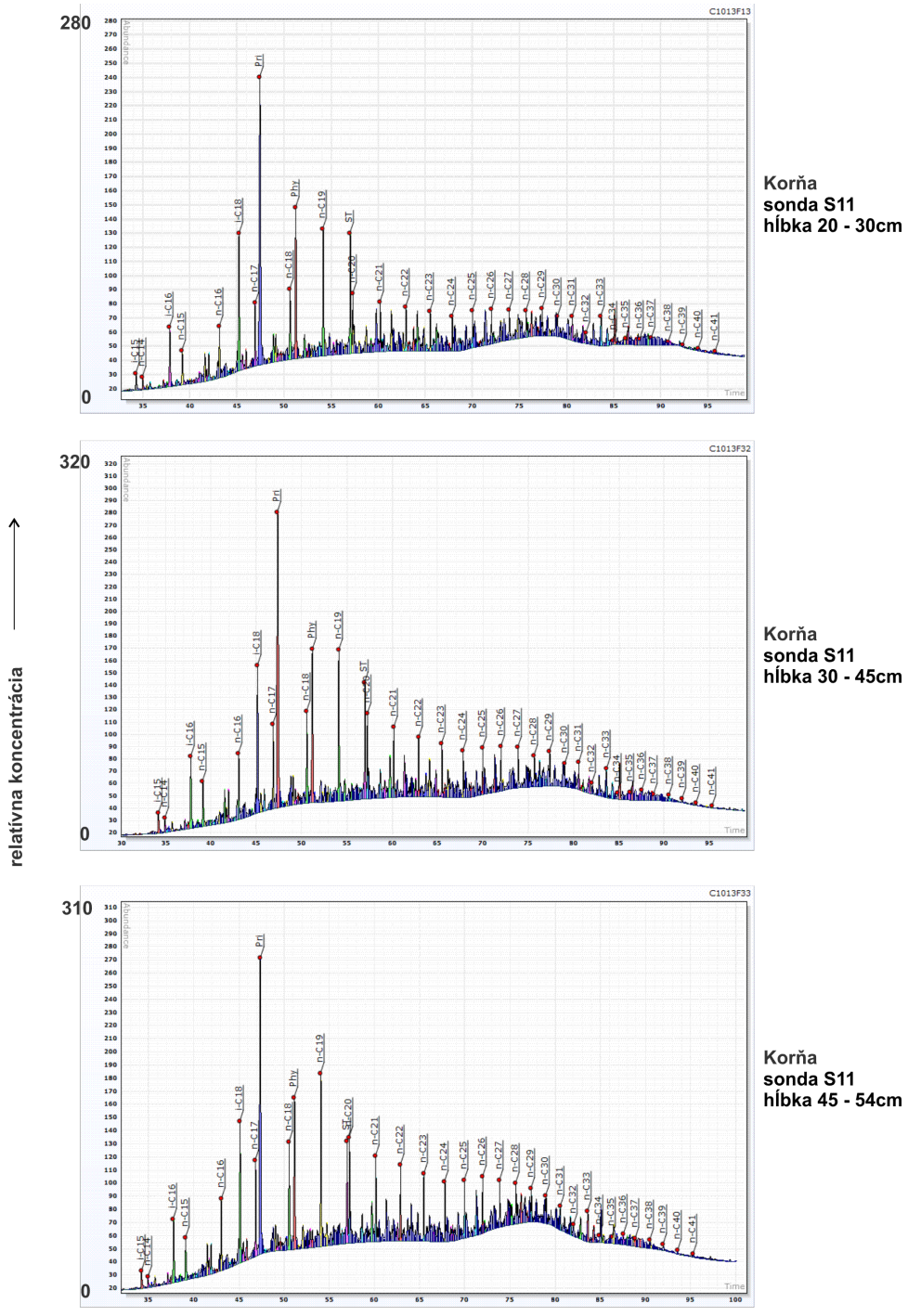




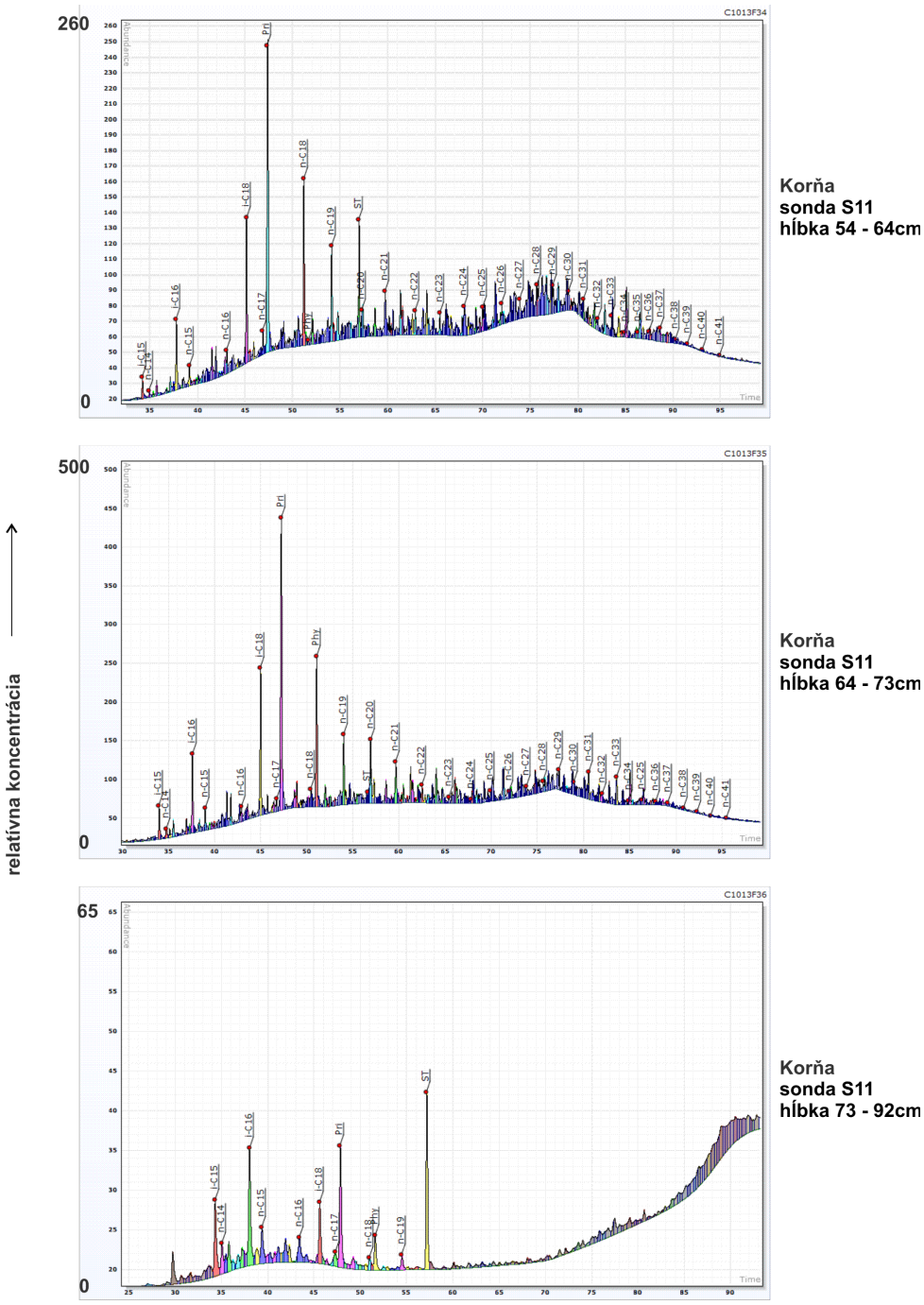
Obr. 25 Celoropná (GC-FID) analýza ropy z povrchu vodnej hladiny prameňa a vyextrahovaná z vody vo vzdialenosti 25 a 60 m od prameňa



Obr. 26 Distribúcia alifatických uhľovodíkov (GC-MS; m/z 57) vyextrahovaných z pôdy z rôznych hĺbkových polôh zo sondy S10



Obr. 27 Distribúcia alifatických uhľovodíkov (GC-MS; m/z 57) vyextrahovaných z pôdy z rôznych hĺbkových polôh zo sondy S11



Obr. 28 Distribúcia alifatických uhľovodíkov (GC-MS; m/z 57) vyextrahovaných z pôdy z rôznych hĺbkových polôh zo sondy S11 (pokračovanie)

Samostatne bol hodnotený prírodný plyn prebublávajúci cez vodu v „ropnom jazierku“ z hľadiska jeho chemického a izotopického zloženia.

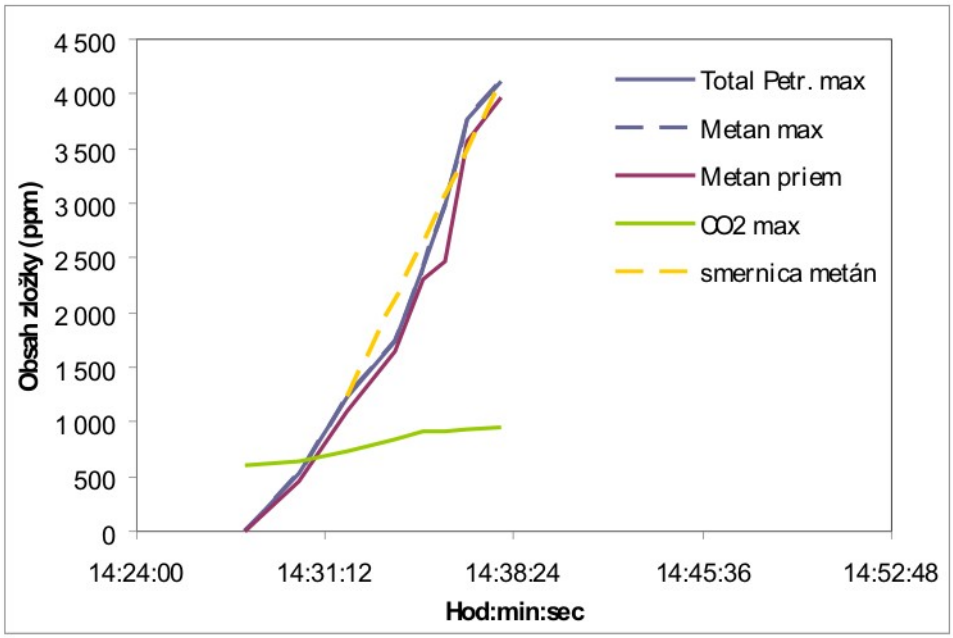
Výsledky sú uvedené v Tab. 2. Analytický postup Centrální laboratoř ČGS podľa: SOP PL1ČSN ENISO 6974-6,ČSN ENISO 6975. Okrem toho bol priamo nad miestom výronu analyzovaný unikajúci prírodný plyn pomocou systému Ecoprobe 5. Výsledky tohto merania sú uvedené v Tab. 3.

Tab. 2 Chemické zloženie prírodného plynu na Korni a izotopická charakteristika uhlíka metánu; MDL: detekčný limit metódy, na : neanalyzované

zložka (obj. %)	Korňa prameň 7	Korňa prameň 8	Korňa 1, kaluž	Vyšný Komárnik	MDL
He	<0.002	<0.002	<0.002	0.007	0.002
H_2	0.007	0.009	<0.002	0.000	0.002
CO_2	9.783	10.000	2.750	0.420	0.005
Ar	0.205	0.149	0.744	0.012	0.005
O_2	3.815	2.683	4.517	0.198	0.002
N_2	15.978	11.664	49.610	1.006	0.002
metán-TCD	64.723	68.678	42.228	94.454	0.002
CO	<0.01	<0.01	<0.01	0.00	0.010
etán	0.941	0.937	<0.002	3.192	0.002
propán	1.031	1.068	<0.002	0.510	0.002
isobután	0.600	0.627	<0.002	0.095	0.002
n-bután	0.590	0.644	<0.002	0.071	0.002
2,2-DMpropán	0.019	0.020	<0.002	0.000	0.002
cyklopentán	0.015	0.020	<0.002	0.000	0.002
2-Mbután	0.446	0.533	0.002	0.016	0.002
n-pentán	0.248	0.309	<0.002	0.013	0.002
suma i-C_6	0.603	0.875	0.026	0.007	0.002
n-hexán	0.117	0.176	0.005	0.000	0.002
suma i-C_7	0.766	1.403	0.105	0.000	0.002
n-heptán	0.114	0.204	0.012	0.000	0.002
Suma (CH_4-TCD)	**100.0**	**100.0**	**100.0**	**100.0**	
$\delta^{13}C(CH_4)$ PDB	**-34.9 ‰**	**-35.1 ‰**	**-59.7 ‰**	**na**	

Tab. 3 Korňa - výsledky merania prírodného plynu nad výronom prístrojom Ecoprobe 5; TP : total petroleum (celkové uhľovodíky)

čas	CH_4		TP		O_2	CO_2	CO_2
	priemer	max	priemer	max		priemer	max
[hh:mm:ss]	[ppm]		[ppm]		[obj. %]	[ppm]	
14:28:18	121.90	220.67	4169.12	4967.53	18.85	374.9	377.07
14:30:12	459.28	530.13	10578.67	10628.96	18.28	633.3	636.24
14:32:02	1103.58	1220.90	12512.85	12670.50	18.22	721.7	728.39
14:33:52	1647.29	1740.49	14163.99	14249.08	18.19	836.0	842.13
14:34:57	2305.03	2411.85	15853.96	15909.77	18.15	904.2	908.26
14:35:47	2464.83	2973.85	16291.46	17275.30	18.14	920.3	922.45
14:36:37	3563.86	3775.83	18421.53	18501.74	14.31	932.38	934.96
14:37:52	3962.03	4117.37	19299.15	19382.77	13.97	946.34	948.58



Obr. 29 Závislosť obsahu zložiek plynu na čase od uzavretia komory

Na výtoku odvodenia svahu (na ktorom sa nachádza „ropné jazierko“) do potoka Kornianka sme odobrali vzorku vody na analýzu BTX. Jej výsledky sú uvedené v Tab. 4.

Tab. 4 Obsah ľahkých prchavých aromatických zložiek v prírodných vodách na študovaných lokalitách. Kalibrovaný koncentračný rozsah metódy je od 0,1 ug.l^{-1}. Detekčný limit je 0,03 ug.l^{-1}. (1Kor) - interný kód vzorky.

Lokalita	Zložka	[µg.l^{-1}]	T [°C]	pH	ρ [µS.l^{-1}]
Korňa výtok do potoka Kornianka (1Kor)	benzén	0.10	-	-	-
	toluén	0.50			
	xylény (o,m,p)	<0.10			
	Σ BTX	**0.60**			
Vyšný Komárnik ústie starého vrtu na lúke (2 VK)	benzén	2.30	8.2	6.55	593
	toluén	1.10			
	xylény (o,m,p)	4.00			
	Σ BTX	**7.40**			
Kopaná šachtica za Mikovou smerom na Driečnu (3 Mik)	benzén	0.20	7.4	6.47	621
	toluén	0.40			
	xylény (o,m,p)	1.30			
	Σ BTX	**1.90**			
Radvaň n/L-hlavný potok nad sútokom s "ropným" potokom (5 RNL NS)	benzén	0.10	6.6	6.38	533
	toluén	0.60			
	xylény (o,m,p)	0.30			
	Σ BTX	**1.00**			
Radvaň n/L-hlavný potok pod sútokom s "ropným" potokom (6 RNL PS)	benzén	0.10	6.5	6.39	524
	toluén	0.60			
	xylény (o,m,p)	0.30			
	Σ BTX	**1.00**			
Radvaň n/L - "ropný" potok pod miestom výskytu ropy bez zásahu (4 RNL RP)	benzén	7.40	7.8	6.32	506
	toluén	6.20			
	xylény (o,m,p)	13.00			
	Σ BTX	**26.60**			
Radvaň n/L - "ropný" potok nad miestom výskytu ropy bez zásahu (7 RNL RP)	benzén	2.60	7.6	6.31	529
	toluén	2.10			
	xylény (o,m,p)	3.60			
	Σ BTX	**8.30**			
Radvaň n/L - "ropný" potok po vyvolaní priesaku ropy (8 RNL RP)	benzén	30.80	-	-	-
	toluén	84.00			
	xylény (o,m,p)	80.60			
	Σ BTX	**195.40**			

Ropné uhľovodíky vytekajúce spolu s vodou dolu svahom boli sledované a analyzované aj z pôdnych výluhov v laterálnom smere, aj v rámci pôdneho profilu. Za týmto účelom sme ručne vyvŕtali 4 sondy spôsobom, ktorý je uvedený v kapitole 3.5. V nasledovnej časti je uvedené vyhodnotenie pôdnych profilov v jednotlivých sondách:

Sonda S10 (prameň)

Pôdny typ: **Glej modálny** (GLm) (stagnoglej), v ktorom sú glejové znaky späté s trvalým zamokrením laterálne presakujúcou vodou od prameňa

Pôdotvorný substrát : deluviálne (svahové) sedimenty

Morfologický popis profilu:

0 až 12 cm Ao (Al): sivohnedočierna (10YR 2/1), vlhká, drobnohrudkovitá, hlinitá, prekorenená tenkými korienkami, bez skeletu

12 až 35 cm Gor: výrazne mramorizovaná, škvrnitá (10YR 4/2 a 5YR ¾), vlhká, slabo hrudkovito vyvinutá, hlinitá až ílovitohlinitá, slabo prekorenená, bez skeletu, prechod nepravidelný, zhluky a hrdzavé škvrny od Fe v hnedastej matrici

35 až 47 cm Gro: nepravidelne mramorizovaná, prevaha sivých škvŕn (7,5 Y 3/2), mokrá mazľavá, zliata, ílovitá, bez skeletu, hrdzavé škvrny a nodulky Fe nedominantné
pod 47 cm Gr: mokrá, zliata bezštruktúrna, ílovitá mazľavá, bez skeletu, sivá (7,5Y 4/2) s lokálne sa vyskytujúcimi drobnými škvrnkami Fe a Mn. V hĺbke pod 80 cm lokálny výskyt skeletu do 5 cm (pieskovce)

Sonda S11 (2 m pod prameňom)
Pôdny typ: **Glej modálny** (GLm) (stagnoglej), glejové znaky sú späté s trvalým zamokrením vodou presakujúcou z pramenišťa
Pôdotvorný substrát : deluviálne (svahové) sedimenty z flyšových hornín
0 až 15 cm Ao (Al): tmavo sivohnedá (5YR 3/2), mokrá, drobnohrudkovitá, hlinitá, prekorenená, bez skeletu, prechod postupný do:
15 až 42 cm Gro: výrazne mramorizovaná, škvrnitá, (10YR 4/2 a 5YR ¾), mokrá, slabo hrudkovito vyvinutá, hlinito ílovitá, slabo prekorenená, bez skeletu, prechod nepravidelný, zhluky a hrdzavé škvrny od Fe v hnedastom matrixe, nodulky Mn pod 1 mm
42 až 57 cm Gro: nepravidelne maramorizovaná, prevaha sivých škvŕn (7,5 Y 3/2), mokrá, zliata mazľavá, ílovitá, bez skeletu, hrdzavé škvrny a nodulky Fe a Mn do niekoľkých mm
pod 57 cm Gr: mokrá, zliata bezštruktúrna, ílovitá mazľavá, bez skeletu, tmavo modrosivá (5PB 5/2) s lokálne sa vyskytujúcimi drobnými škvrnkami Fe a Mn. V hĺbke pod 100 cm výskyt skeletu do 10 cm (pieskovce)

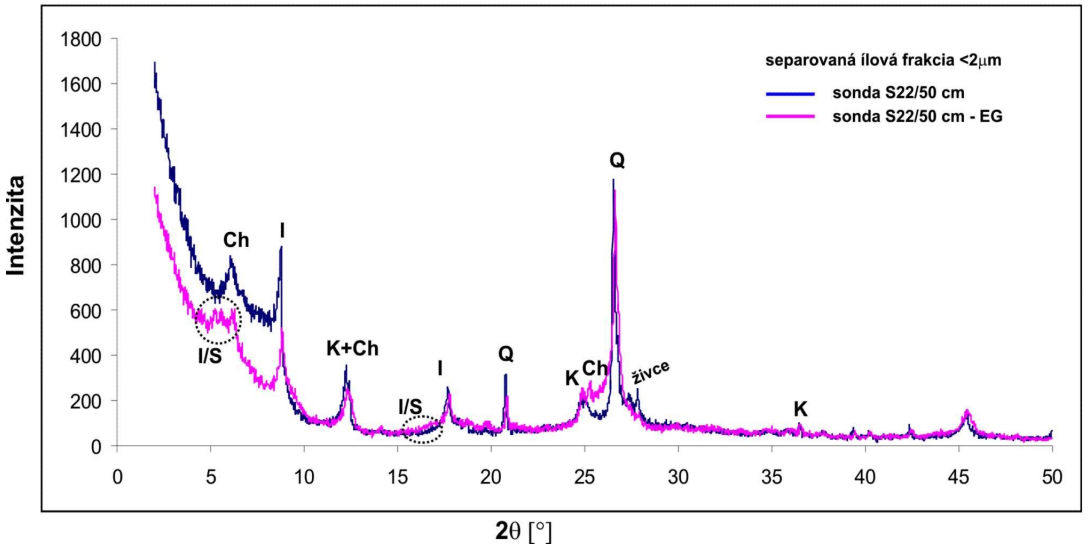
Sonda S22 (15 m pod prameňom)
Pôdny typ: **Glej modálny** (GLm) (stagnoglej), glejové znaky sú späté s trvalým zamokrením vodou presakujúcou z pramenišťa
Pôdotvorný substrát : deluviálne (svahové) sedimenty z flyšových hornín
0 až 14 cm Ao (Al): tmavosivohnedá (7,5YR 3/1), mokrá, drobnohrudkovitá, hlinitoílovitá, prekorenená, bez skeletu, prechod postupný do:
14 až 46 cm Gro: nepravidelne mramorizovaná, škvrnitá, (10YR 4/2 a 5YR ¾), mokrá, slabo hrudkovito vyvinutá, hlinito ílovitá, slabo prekorenená, bez skeletu, prechod nepravidelný, zhluky a hrdzavé škvrny od Fe a Mn v sivohnedom matrixe, nodulky Mn pod 1 mm
46 až 57 cm Gro: nepravidelne mramorizovaná, prevaha sivých škvŕn (7,5 Y 3/2), mokrá mazľavá, zliata, ílovitá, bez skeletu, hrdzavé škvrny a nodulky Fe a Mn do niekoľkých mm
pod 57 cm Gr: mokrá, zliata bezštruktúrna, ílovitá mazľavá, bez skeletu, tmavo modrosivá (5PB 5/2) s lokálne sa vyskytujúcimi drobnými škvrnkami Fe a Mn. V hĺbke 60-75 cm prítomné čierne povlaky od Mn, pod 100 cm výskyt skeletu do 7 cm (pieskovce)

Sonda S33 (45 m pod prameňom)
Pôdny typ: Glej modálny (GLm) (stagnoglej), glejové znaky sú späté s trvalým zamokrením vodou presakujúcou z pramenišťa
Pôdotvorný substrát : deluviálne (svahové) sedimenty z flyšových hornín
0 až 17 cm Ao (Al): tmavočervenohnedá (5YR 3/2), vlhká, drobnohrudkovitá, hlinitá, prekorenená, bez skeletu, prechod postupný do:

12 až 31 cm Gr: výrazne mramorizovaná, škvrnitá, (10YR 4/2 a 5YR ¾), mokrá, slabo hrudkovito vyvinutá, hlinito ílovitá, slabo prekorenená, bez skeletu, prechod nepravidelný, zhluky a hrdzavé škvrny od Fe v hnedastom matrixe, výraznejšie škvrny a nodulky Mn
31 až 70 cm Gr: nepravidelne mramorizovaná, prevaha sivých škvŕn (7,5 Y 3/2), mokrá mazľavá, zliata, ílovitá, bez skeletu, hrdzavé škvrny a nodulky Fe a Mn do niekoľkých milimetrov
pod 70 cm Gr: mokrá, zliata bezštruktúrna, ílovitá mazľavá, tmavo modrosivá (5PB 5/2) s lokálne sa vyskytujúcimi drobnými škvrnkami Fe a Mn, skeletnatá. Pod touto hĺbkou pribúdanie skeletu flyšových hornín

Celkove možno pozorovať od prameňa dolu svahom postupné pribúdanie glejových znakov najmä v sondách S22 a S33 a nástup Gr-horizontov, približujúcich sa k povrchu. Toto výrazné lokálne glejovatenie je podporované redukčným účinkom organických ropných látok s obsahom metánu a CO_2.

V jednom prípade sme odobrali vzorku (S22/50 cm) aj na rozbor, aby sme získali aspoň orientačný prehľad o zastúpení ílových minerálov. Pre práškovú difrakčnú analýzu sme vyseparovali frakciu pod 2 µm, ktorá bola zmeraná aj po sýtení etylénglykolom (Obr. 30) na GÚ SAV pri nasledovných podmienkach: práškový difraktometer Philips PW1710, žiarenie CuKα (Kα1=1.54056 Å), divergenčná clona 1°, vstupná clona 0,2 mm, sekundárny grafitový monochromátor, napätie 40 kV, prúd 20mA, rozsah merania 2-50 °2Θ (krok 0,02 °2Θ, čas 0,8 s na krok). Preparáty boli sýtené v parách etylénglykolu 12 hodín pri teplote 60˚C.



Obr. 30 Práškový difrakčný záznam separovanej ílovej frakcie pôdy zo sondy S22/50 cm

4.2.2 Lokalita Radvaň nad Laborcom

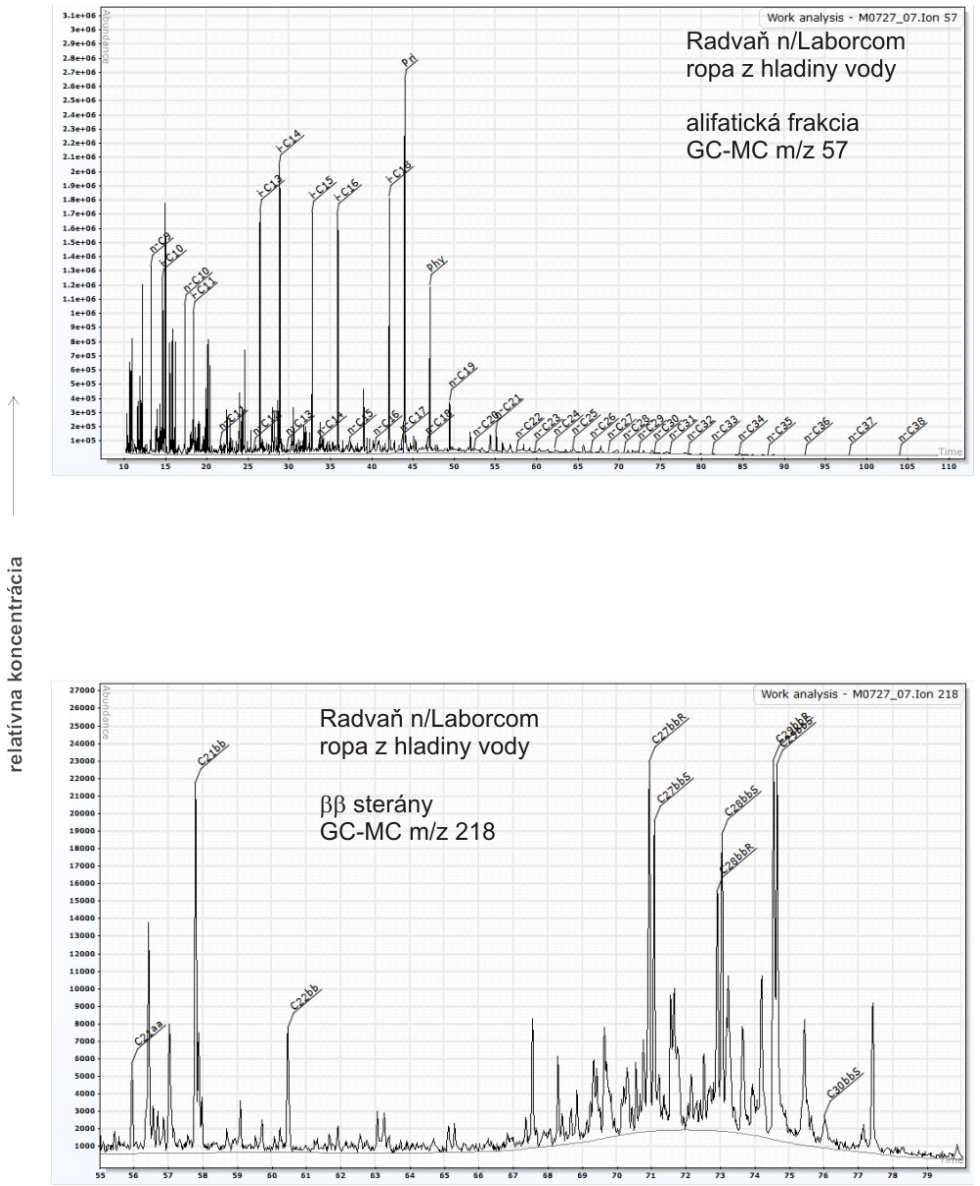
Zo staršej literatúry (napr. Menčík a Pesl, 1958) je známe, že v lokalite Vyšná Radvaň (dnešný názov obce je Radvaň nad Laborcom) boli na základe povrchových naftových prejavov známych už v 19. storočí odvŕtané aj dva vrty na Malom potoku (pravostranný prítok Laborca) do hĺbky 500 m. Vrty boli realizované v prvých rokoch minulého storočia. Vyťažilo sa z nich neznáme množstvo ropy a neskôr boli opustené. Ropa, ktorá dodnes presakuje v koryte Malého potoka za podmienok, ako je opísané v kap. 3.2, bola predmetom našich analýz práve z dôvodu priamej interakcie s povrchovým tokom.

Predmetom analýz na tejto lokalite bola teda ropa naakumulovaná na hladine potoka. Metódou GC-MS boli analyzované alifatické uhľovodíky (m/z 57), sterány (m/z 218) a aromatické uhľovodíky (m/z 128, 142, 156, 178, 184, 192, 198, 206, 219, 231 a 253). Výsledky sú uvedené číselne v prílohách práce Macek (2014), príslušné chromatogramy na Obr. 31 a 32.

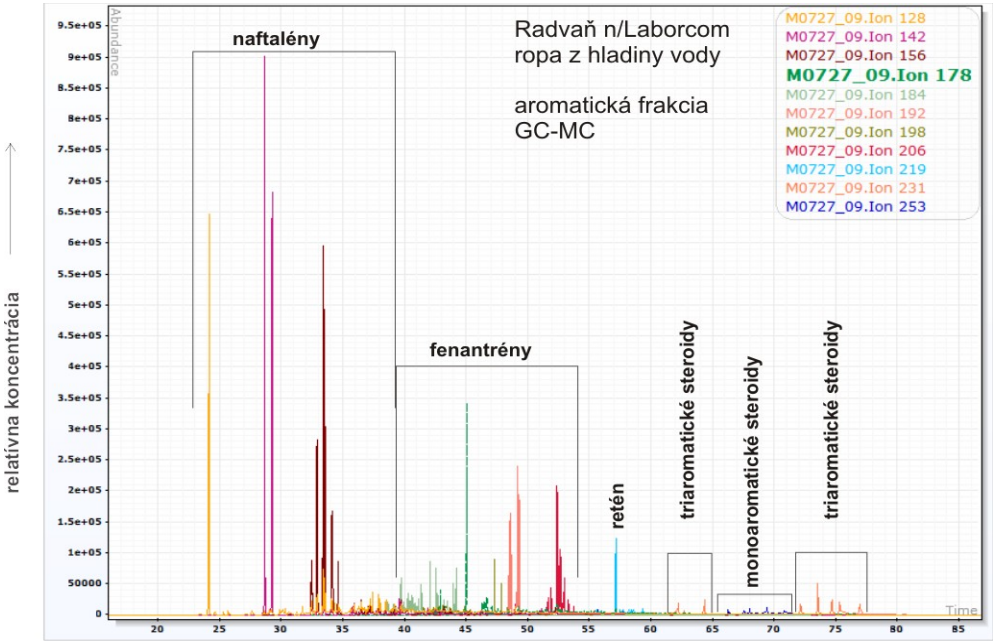
Za účelom zistenia prítomnosti uhľovodíkových plynov sme v mieste výskytu ropy nad korytom uskutočnili meranie prístrojom Ecoprobe 5 (Tab. 5).

Tab. 5 Radvaň n/Laborcom - výsledky merania prírodného plynu nad výronom prístrojom Ecoprobe 5; TP : total petroleum (celkové uhľovodíky)

čas	CH_4	TP	O_2	CO_2
	priemer	priemer		priemer
[hh:mm:ss]	[ppm]	[ppm]	[obj. %]	[ppm]
15:31:00	0.60	112.18	20.13	379.2
15:33:12	20.73	462.67	19.46	471.3
15:35:02	96.80	1841.22	19.21	627.6
15:37:42	142.96	8163.75	19.14	692.6
15:39:28	313.03	14835.68	18.95	801.3



Obr. 31 GC-MS záznamy ropy odobratej z hladiny Malého potoka (Radvaň n/Laborcom). Hore: distribúcia n- alkánov a izoprenoidov (m/z 57), pri-pristán, phy-fytán; dole: distribúcia ββ steránov (m/z 218)



Obr. 32 GC-MS záznamy aromatických zlúčenín ropy odobratej z Malého potoka (Radvaň n/Laborcom). Sledované ióny (m/z) sú uvedené v pravom hornom rohu

Ovplyvnenie toku ropnými zložkami sme sledovali na základe BTX analýz (Tab. 4) v mieste priesaku, ako aj vo väčšom potoku, do ktorého sa sledovaný „ropný“ potok vlieva.

4.2.3 Lokalita Vyšný Komárnik

Lokalita Vyšný Komárnik, podobne ako dve predchádzajúce, sa nachádza v mieste bývalého ťažobného vrtu. Na tejto lokalite sme odobrali vzorky vody, v ktorých sme predpokladali stopy ropy (Obr. 47).

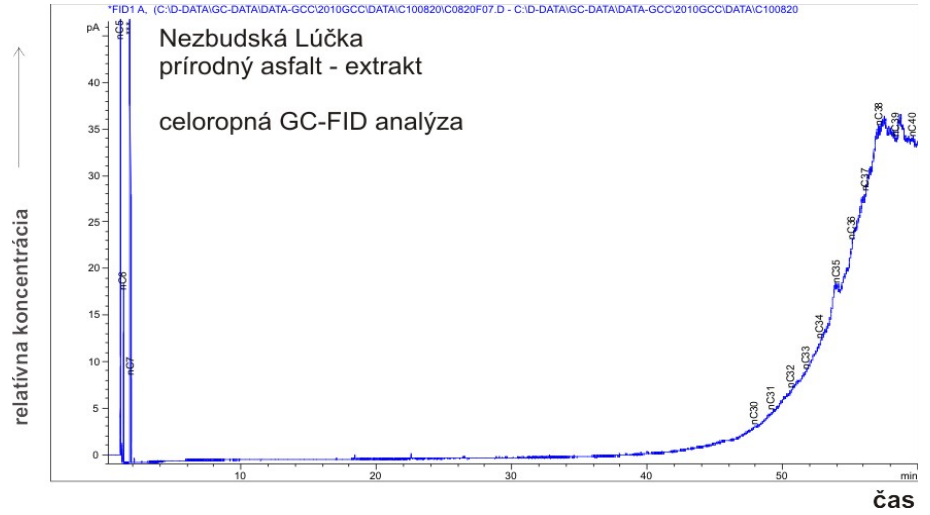
Odobrali sme unikajúci prírodný plyn pre chemickú a izotopickú analýzu (Tab. 2) a vykonali sme meranie vybraných parametrov plynu pomocou prístroja Ecoprobe 5 (Tab. 6). Stopy voľnej ropy na hladine vody podobné ako na Korni v tomto prípade viditeľné neboli, preto sme prítomnosť ropných uhľovodíkov zisťovali na základe prítomnosti ľahkých aromatických zložiek (Tab. 4).

Tab. 6 Vyšný Komárnik - výsledky merania prírodného plynu nad výronom prístrojom Ecoprobe 5; TP : total petroleum (celkové uhľovodíky)

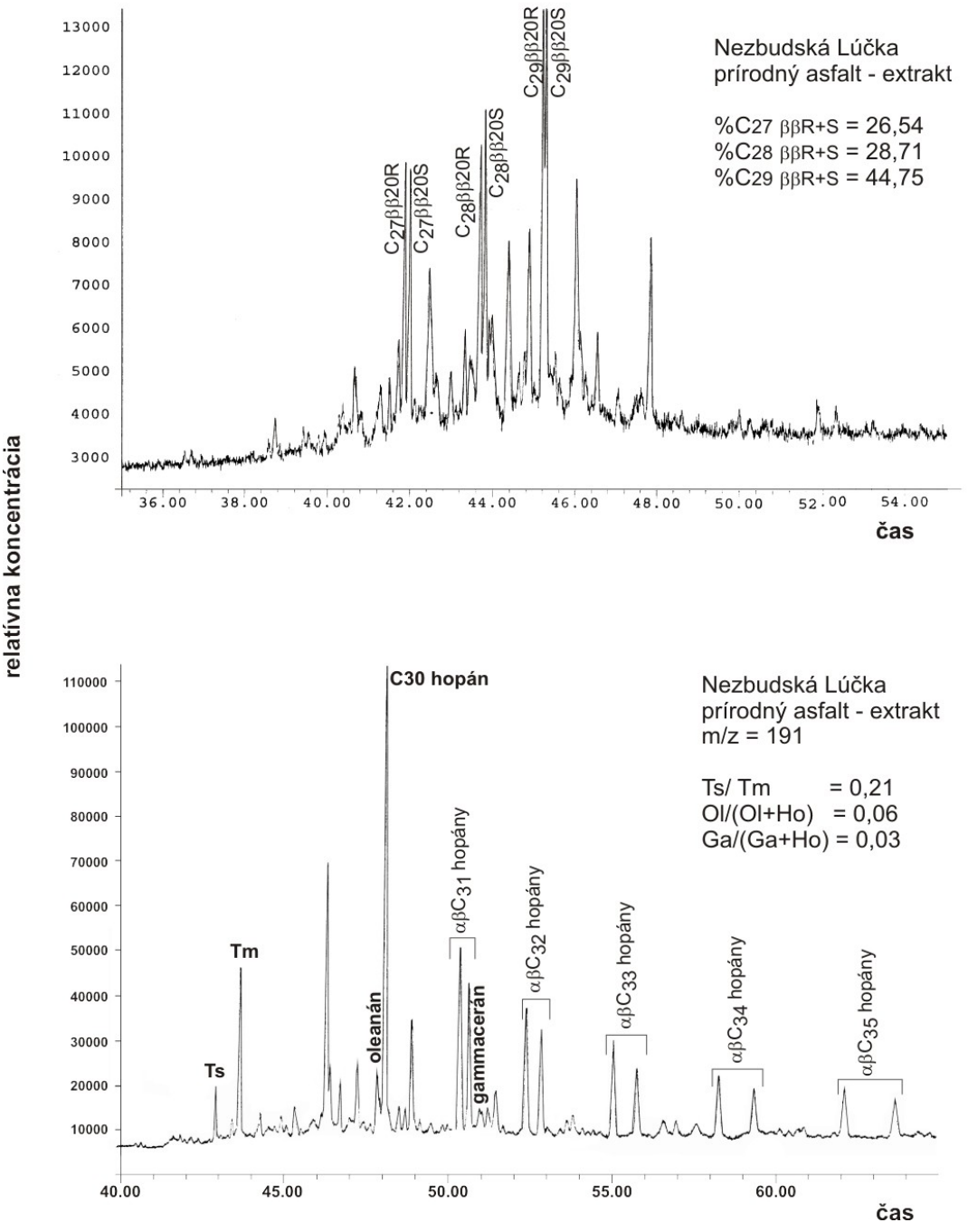
čas	CH_4	TP	O_2	CO_2
	priemer	priemer		priemer
[hh:mm:ss]	[ppm]	[ppm]	[obj. %]	[ppm]
15:26:12	60.34	96.88	18.92	296.3
15:28:21	231.18	513.39	18.33	376.5
15:31:55	1256.58	1919.23	18.13	541.3
15:34:33	1947.08	2363.27	18.19	713.2
15:36:47	2721.66	3341.46	18.01	777.0
15:38:29	3374.27	4467.52	17.66	865.7

4.2.4 Lokalita Nezbudská Lúčka

Z hľadiska komplexnosti skúmania látkového zloženia a potenciálneho vplyvu povrchových prejavov ropy sme sa rozhodli geochemicky charakterizovať aj jej prírodný degradačný produkt – prírodný asfalt na lokalite Nezbudská Lúčka. Lokalita je opísaná v kap. 3.2. Asfalt bol po nariedení n-pentánom analyzovaný metódou GC-FID (celoropná analýza; Obr. 33) a metódou GC-MS, kde bola analyzovaná alifatická frakcia (m/z 57) a distribúcia ββ steránov (m/z 218). Príslušné fragmentogramy sú na Obr. 34.



Obr. 33 Celoropná GC-FID analýza prírodného asfaltu nariedeného n-pentánom z lokality Nezbudská Lúčka



Obr. 34 Distribúcia steránov (GC-MS; m/z 218) a triterpánov (GC-MS; m/z 218) prírodného asfaltu z lokality Nezbudská Lúčka

5 DISKUSIA

Ropný prieskum v oblasti flyšového pásma má dlhoročnú tradíciu a rozvíjal sa už od druhej polovice 19. storočia. Ťažba ropy sa úspešne rozvinula najmä v oblasti vtedajšej oblasti Haliče v rámci Rakúsko-Uhorskej monarchie a pokračuje na území súčasného Poľska a čiastočne Ukrajiny až do súčasnosti. Na území Čiech a Slovenska ťažba na území flyšového pásma nebola taká intenzívna a pozornosť sa časom sústredila najmä na neogénne panvy Západných Karpát.

Ložiská ropy pri Turzovke v okrese Čadca a pri Mikovej v okrese Svidník sú prvé ropné ložiská, ktoré boli objavené a ťažené v Západných Karpatoch na našom území. Ložisko pri Turzovke bolo objavené v roku 1901 a ťažené do roku 1910, ložisko pri Mikovej objavili v druhej polovici 19. storočia a bolo ťažené do roku 1951. Táto ťažba bola založená na objavení početných prirodzených povrchových prejavov ropy, ktoré boli popísané a zdokumentované najmä v prácach Menčík et al. (1967), Plička a Liškutinová (1958). Ropné a plynové prejavy v tejto oblasti však vznikli aj ťažobnou činnosťou a k výronom uhľovodíkov na povrch tam dochádza dodnes.

Cieľom tejto kapitoly je zaujať stanovisko k prejavom povrchových výskytov uhľovodíkov a ich vplyvu najmä na vodu a pôdu na základe detailnej charakteristiky chemického zloženia ropných uhľovodíkov.

5.1 Lokalita Korňa

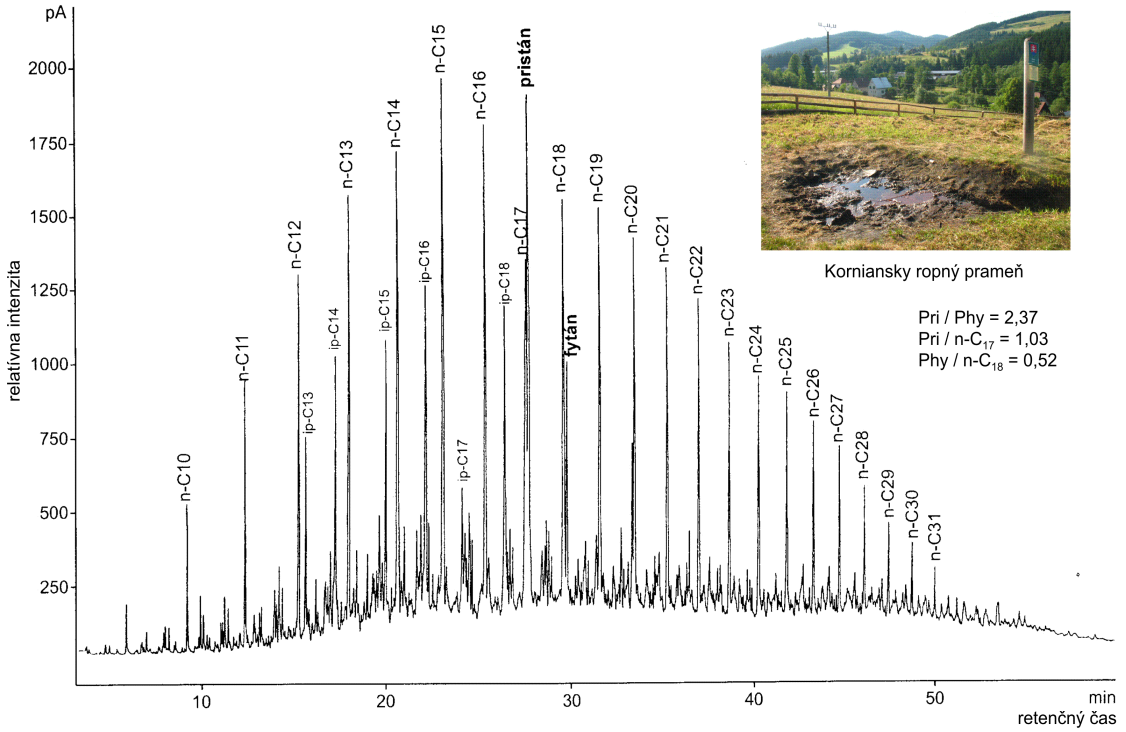
V chránenej krajinnej oblasti Kysuce v katastri obce Turzovka sa nachádza povrchový výron vody, ropy a plynu. Z geologického hľadiska je širšia oblasť Turzovky budovaná flyšovými sedimentami magurskej jednotky, čiastočne sem zasahuje aj sliezska jednotka.

Objavy povrchových výverov ropy a plynu v tejto oblasti, ale tiež napr. v Papradne, Čadci či Svrčinovci sú známe už od konca 19. storočia. Ropa sa na Korni ťažila do roku 1910. Roku 1973 bol ropo-plynový výron vyhlásený za prírodnú pamiatku „Korniansky ropný prameň“. Napriek skutočnosti, že povrchové ropné prejavy v oblasti Turzovky a Korne boli známe, podľa dostupných starých písomných údajov a mapových náčrtkov historických vrtov v tejto oblasti existuje možnosť, že sa jedná o nedôsledne zlikvidovaný ťažobný vrt na mieste povrchového výronu ropy. Ropa z tohto „prameňa“ voľne odteká jarčekom dolu svahom na dĺžke asi 110 m a je popod štátnu cestu zvedená do miestneho potoka Kornianka.

5.1.1 Geochemická charakteristika ropných uhľovodíkov

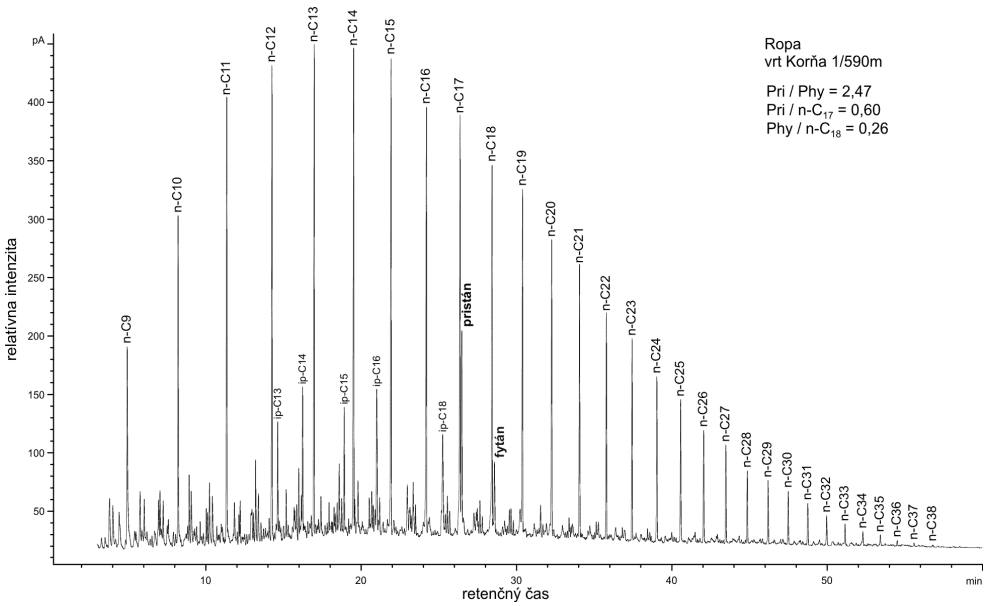
Distribúcia n-alkánov korňanskej ropy (Obr. 35) svedčí o ľahkej rope – kondenzáte, čiastočne postihnutej biodegradáciou. Znakom čiastočnej biodegradácie je prevládajúci izoprenoidný uhľovodík pristán nad susedným n-alkánom n-C_{17} (pristán/n-C_{17}=1,03), nakoľko je z hľadiska svojej štruktúry voči biodegradácii odolnejší. V nebiodegradovanej rope n-alkány prevažujú nad izoprenoidmi tak, ako je to v prípade pomeru fytán/n-C_{18} (fytán/n-C_{18}=0,52). O biodegradácii svedčí aj zvýšené pozadie záznamu. Z pohľadu prostredia sú pre biodegradáciu tiež splnené všetky potrebné podmienky, teda prítomnosť

nutrientov (uhľovodíky), vody, kyslíka a vhodná teplota. Keďže táto ropa s vodou vyviera až na povrch, odkiaľ bola odobratá, je problematické posúdiť, či biodegradácia postihla túto ropu len na povrchu, alebo je biodegradáciou postihnutá aj jej akumulačná oblasť.



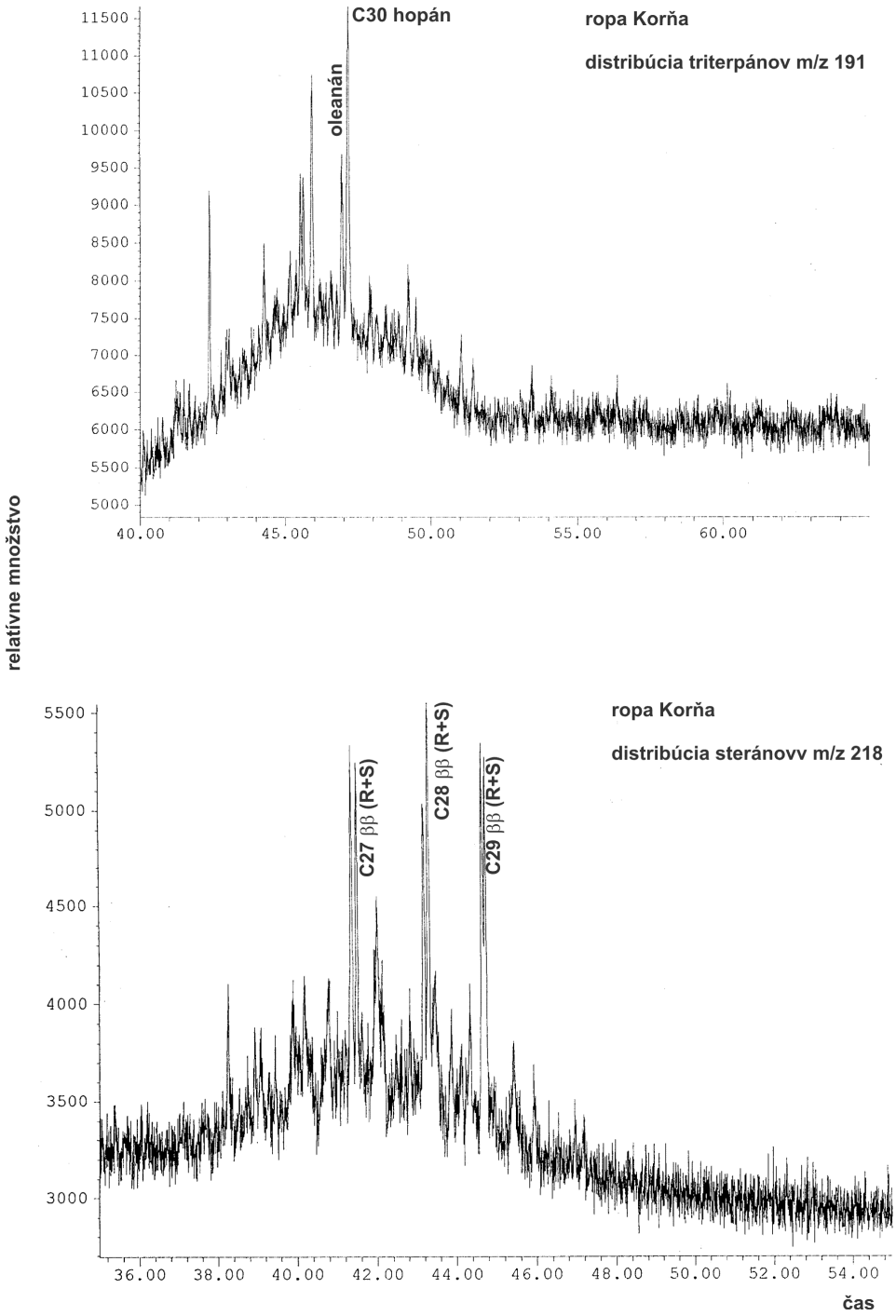
Obr. 35 Distribúcia n-alkánov a izoprenoidných uhľovodíkov v rope z prameňa na Korni

Predstavu o pôvodnej nebiodegradovanej rope podáva chromatogram na Obr. 36. Ide o ropu z vrtu Korňa 1 vzdialeného približne 500 m západným smerom. Distribúcia n-alkánov a izoprenoidov (pristán/n-C_{17}=0,60; fytán/n-C_{18}=0,26) indikuje nebiodegradovanú, zrelú ropu s hustotou 0,822 g.cm^{-3} (Milička a Macek, 2013). Prevaha pristánu nad fytánom (Pri/Fy = 2,47) indikuje skôr terestrické (oxidačné) sedimentačné podmienky.



Obr. 36 Distribúcia n-alkánov a izoprenoidných uhľovodíkov v rope z vrtu Korňa 1

Na Obr. 37 je znázornená distribúcia triterpánov a steránov v rope z kornianskeho prameňa, ktoré jednak indikujú prostredie sedimentácie, vymedzujú hranice veku zdrojovej horniny a slúžia pre vzájomné korelácie medzi jednotlivými ropami, resp. ropami a extraktami potenciálnych zdrojových hornín. Nevýhodou analýz ropy z podobných lokalít ako je študovaná lokalita je obvykle pomerne veľmi nízka koncentrácia získanej alifatickej frakcie, čo zapríčiňuje vysoké pozadie, a tým aj nízka čitateľnosť distribúcie jednotlivých uhľovodíkov. Napriek tomu je možné v rámci distribúcie triterpánov zreteľne identifikovať stratigraficky významný biomarker oleanán, odvodený od krytosemenných rastlín (angiosperm), ktoré sa začali vyvíjať začiatkom vrchnej kriedy (e.g. Moldowan et. al, 1991). Prítomnosť oleanánu teda potvrdzuje existujúce závery naftovo-geologického prieskumu, že najnádejnejšími potenciálnymi zdrojovými horninami v oblasti flyšového pásma sú ílovité súvrstvia vrchnej kriedy až oligocénu a z nich najmä menilitové bridlice.



Obr. 37 Distribúcia triterpánov (GC-MS; m/z 218) a steránov (GC-MS; m/z 218) v rope z Kornianskeho prameňa

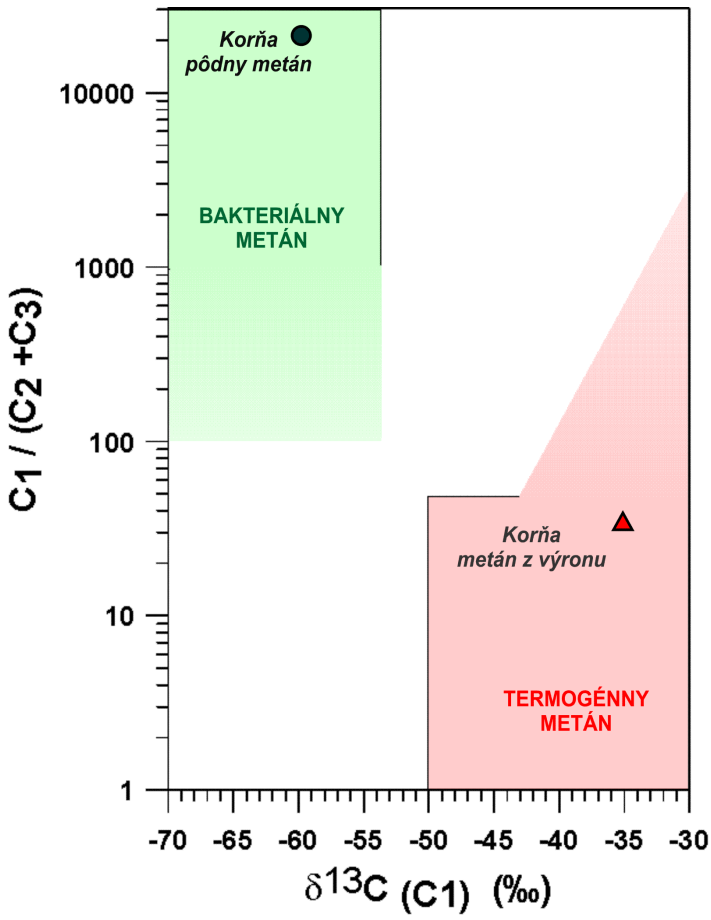
Distribúcia steránov (Obr. 37 dole) podáva informáciu predovšetkým o pôvode a sedimentačnom prostredí potenciálnych zdrojových hornín. Podiel morskej, zmiešanej, resp. prevažne kontinentálnej organickej hmoty sa sleduje v ternárnom diagrame C_{27}-C_{28}-C_{29}. V prípade širšej oblasti Turzovky je ropa z Korne porovnaná z extraktami pevného bituménu z lokality Konečná a viacerými extraktami potenciálnych zdrojových hornín v práci Milička (1999b). Z tohto porovnania vyplýva, že v pomernom zastúpení jednotlivých steránov v potenciálnych zdrojových horninách v západnej aj východnej časti flyšového pásma na našom území prevažuje podiel terestrickej organickej hmoty v rámci magurskej jednotky, indikovaný zvýšeným podielom steránu C_{29}, a relatívne najväčší podiel akvatickej organickej hmoty obohatenej o lipidickú zložku majú horninové extrakty zdrojových hornín dukelskej jednotky vo východnej oblasti flyšového pásma.

5.1.2 Geochemická charakteristika prírodného plynu

Prírodné plyny boli na tejto lokalite skúmané jednak z hľadiska ich genézy, ako aj z hľadiska ich celkového chemického zloženia a podielu horľavých plynov. Odobrané boli jednak z ropného prameňa spôsobom opísaným v kap. 3.3 a rovnakým spôsobom bol odobratý tiež plyn, ktorý v danom čase prebublával z relatívne hlbokej kaluže asi 500 m západne od prameňa. Výsledky sú prezentované v Tab. 2 (kap. 4.2.1). Graficky sú výsledky interpretované na Obr. 38.

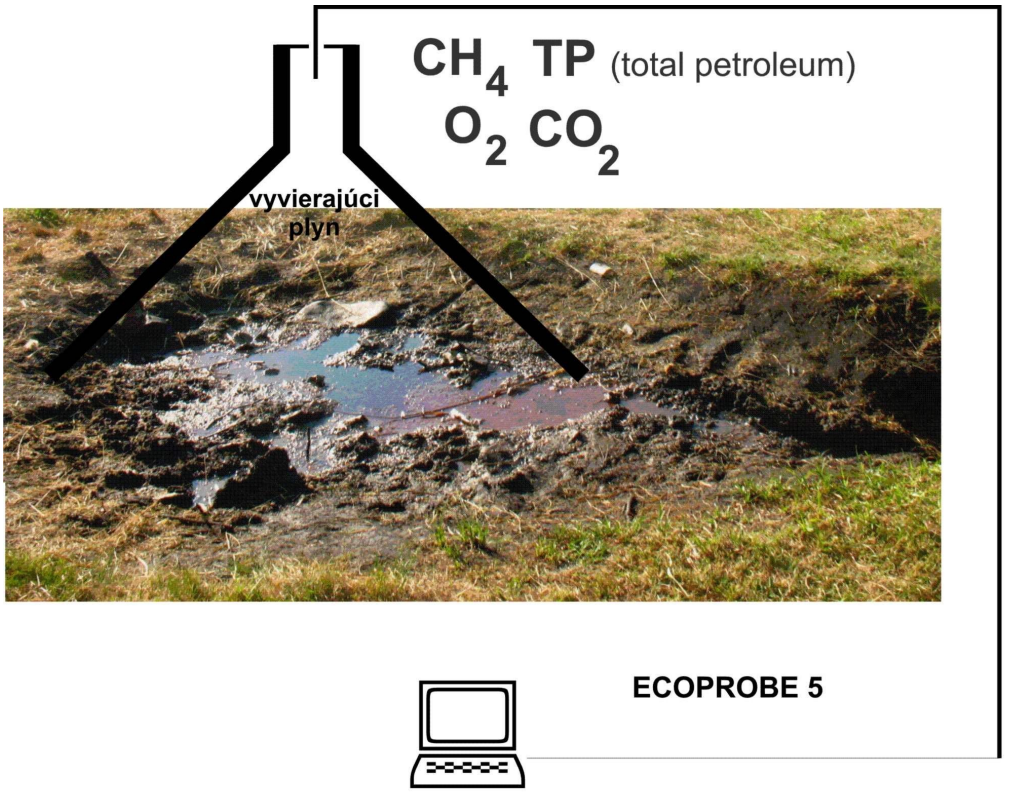
Tieto plyny predstavujú dva rozdielne genetické typy. Plyn odobraný z kaluže vody (zelené pole vľavo hore) predstavuje ľahký biogénny metán (pôdny metán), ktorý je metabolickým produktom bakteriálnej činnosti blízko pod povrchom. Typickým znakom takéhoto plynu je prakticky absencia vyšších uhľovodíkových plynov (etán, propán, butány, Tab. 2, Obr. 38) a posun izotopického zloženia uhlíka metánu k izotopu ^{12}C (-58‰ PDB).

Naproti tomu metán z hlbinného výveru (Obr. 38 vpravo dole) vyššie uhľovodíkové plyny obsahuje (Tab. 2), čo svedčí ojeho tvorbe v asociácii s tvorbou ropy. Podiel metánu tvorí 68 obj. %, izotopické zloženie metánu ($\delta^{13}C$ = 35‰ PDB) svedčí o hlbinných podmienkach, kde už horninová teplota (>75 °C; Rice a Claypool, 1981) neumožňuje rozmnožovanie príslušných baktérií vo väčšom meradle. V prvom prípade sa teda jedná o mikrobiálny, v druhom prípade o termogénny metán vznikajúci v podmienkach tvorby ropy. Porovnateľné chemické a izotopové zloženie a teda aj porovnateľnú genézu má aj metán, ktorý bol odobraný a anlyzovaný počas vŕtania neďalekého vrtu Korňa 1/190 a 160 m, kde $\delta^{13}C$ = -36‰, resp. -37‰ PDB (Milička a Macek, 2012).



Obr. 38 Diagram indikujúci závislosť izotopického zloženia uhlíka metánu a chemického zloženia uhľovodíkového podielu prírodného plynu (podľa Macek et al., 2013)

Zloženie vyvierajúceho plynu na lokalite Korňa bolo charakterizované aj na základe plynných emanácii zachytených nad výronom prístrojom Ecoprobe 5 (Obr. 39, Tab. 3).



Obr. 39 Schématické znázornenie merania vyvierajúceho plynu nad kornianskym ropným prameňom prístrojom Ecoprobe 5; TP : total petroleum (celkové uhľovodíky)

Z tabuľky meraní je zrejmé, že v rámci sledovaných časových intervalov dochádzalo ku zmene pomeru predovšetkým atmogénneho kyslíka v prospech uhľovodíkov. Koncentrácia kyslíka sa v rámci necelých 10 minút znížila z 18,8 na 13,9 obj. % a naopak obsah metánu stúpol zo 121 na takmer 4000 ppm (Obr. 29). Ešte výraznejšie stúplo množstvo zachytených celkových prchavých uhľovodíkov, z vyše 4000 na viac ako 20000 ppm, ktoré sú v Tab. 3 označené ako TP (total petroleum). Táto skutočnosť je taktiež dôkazom prítomnosti aj vyšších uhľovodíkov popri metáne.

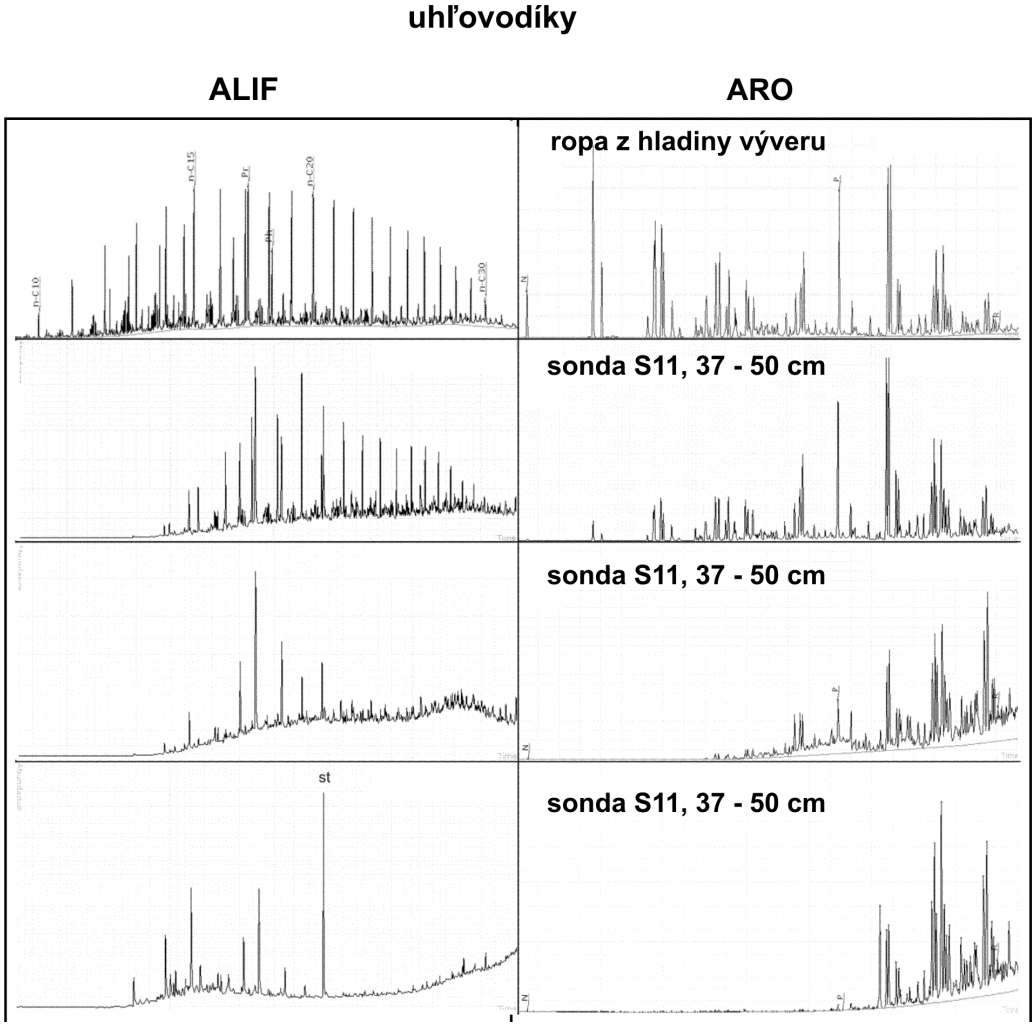
5.1.3 Interakcia uhľovodíkov s vodou a pôdou

Na viacerých miestach už bolo spomenuté, že Korniansky ropný prameň vyteká z malej terénnej depresie dolu zatrávneným svahom a v spodnej časti je potrubím zvedený popod poľnú, a následne aj štátnu cestu do potoka Kornianka. Danú lokalitu sme počas výskumu navštívili mnohokrát v rôznych ročných obdobiach a v rôznych klimatických podmienkach. Vizuálne hodnotenie lokality a viditeľné vplyvy priamo v teréne možno opísať nasledovne. V mieste výronu sa vytvorila kalužs vodou, cez ktorú viditeľne prebubláva plyn a na jej hladine plávajú tenké, viacmenej súvislé povlaky ropy hnedej až hnedočervenej farby. Rovnakú farbu má aj porast a povlak na

čiernom mazľavom bahne v bezprostrednom okolí depresie. V okolí jazierka je cítiť výrazný uhľovodíkový zápach. Plyn evidentne voľne uniká do vzduchu a zvyšné médium, teda predovšetkým voda a len minimálny objem ropných uhľovodíkov, odteká v nevýdatnom množstve vyerodovaným, asi 20 cm širokým a max. 30 cm hlbokým jarkom dolu svahom. Výdatnosť odtoku výrazne kolíše s množstvom zrážok, ale v ustálenom stave to predstavuje približne 0,1 až 0,2 $l.s^{-1}$. Je veľmi problematické určiť presné množstvo ropy, nakoľko tvorí len zlomok objemu vody (v danom čase pri danej výdatnosti obsah alifatických a aromatických uhľovodíkov zo štyroch miest odberu predstavoval 1920 $mg.kg^{-1}$). Na druhej strane treba konštatovať, že výtok ropy je kontinuálny počas celého roka. Ďalším viditeľným znakom je výrazné zafarbenie pôdy a trávnatého porastu v okolí asi 0,5 m od drenážneho jarku. Makroskopickým znakom je opäť úplná strata fluidného výtoku ešte pred poľnou cestou (asi 60 – 70 m od odtoku z jazierka), podobne aj zafarbenia pôdy či vegetácie. Pri výtoku do potoka Kornianka je možné pozorovať len vodu bez akýchkoľvek viditeľných príznakov ropných uhľovodíkov, aj to len počas daždivého obdobia. V období sucha nevyteká do potoka žiadna tekutina.

Za účelom exaktnejšieho posúdenia osudu ropných uhľovodíkov sme vykonali analýzy ich obsahu pozdĺž vytekajúceho jarku až po miesto ich straty, teda bez viditeľného ovplyvnenia okolitého terénu. Ropu sme analyzovali jednak z vody, a tiež ako extrakt z pôdnych výluhov získaných z ručne vŕtaných sond. Celkovo je situácia miest odberu a charakter vzorkovaných fluíd znázornená na Obr. 16.

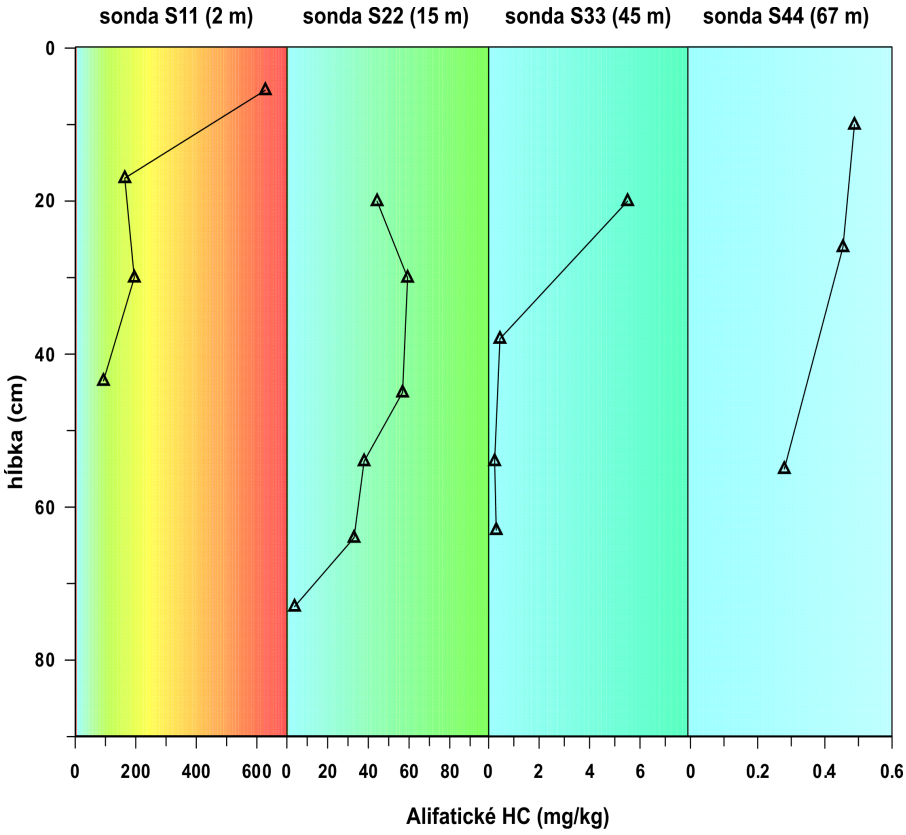
Zmena koncentrácie alifatických aj aromatických uhľovodíkov v extraktoch hĺbkového profilu sondy S11 vo vzdialenosti 2 m od jazierka je zrejmá z Obr. 40. Ropa z prameňa pozostáva z uhľovodíkov v rozsahu C_{10}-C_{31}, koncentrácia uhľovodíkov v rozsahu C_5-C_{10} je nízka v dôsledku odparenia. Hodnota pomeru Pri/Phy = 2,37 poukazuje na skôr oxidačné podmienky počas sedimentácie. Alterácia ropy s hĺbkou v sonde S11 je zrejmá zo sekvencie chromatografov na Obr. 40. Zvyšujúca sa biodegradácia sa prejavuje prednostným odstránením n-alkánov voči rezistentnejším izoprenoidom a celkovým poklesom extrahovateľnej organickej hmoty. Ľahšie homológy degradujú ako prvé, uhľovodíky C_{33+} sú odolnejšie a v malých koncentráciách ich možno nájsť ešte v hĺbke 92 cm pod povrchom do vzdialenosti asi 20 m od jazierka.



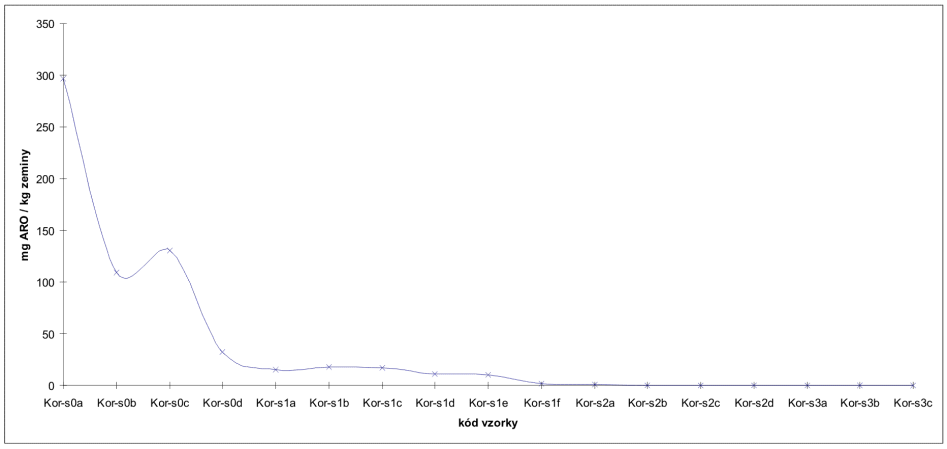
Obr. 40 Distribúcia uhľovodíkov alifatickej (ľavý stlpec) a aromatickej frakcie (pravý stĺpec) ropnej fázy z prameňa a hĺbkového profilu sondy S11

Úbytok koncentrácie alifatických uhľovodíkov s hĺbkou, ale zároveň aj so vzdialenosťou od výveru je dobre viditeľný na Obr. 41. Kým v prípade sondy S11 (2 m od výveru) je to pokles z vyše 600 $mg.kg^{-1}$ od povrchu do hĺbky okolo 50 cm, v prípade sondy S22 (15 m od výveru) klesne ich koncentrácia zo 60 $mg.kg^{-1}$ pri povrchu až na nulu v hĺbke asi 75-80 cm. Koncentrácie uhľovodíkov v sonde S33 sa pohybujú rádovo v jednotkách $mg.kg^{-1}$, v sonde S44 sú to už len desatiny $mg.kg^{-1}$ a v obidvoch posledných sondách od hĺbky cca. 70 cm už nie sú detekovateľné.

Relatívny úbytok koncentrácie aromatických uhľovodíkov s hĺbkou je zrejmý z Obr. 40, úbytok ich koncentrácie so vzdialenosťou je na Obr. 42. Z obrázku je zrejmé, že aromatické uhľovodíky sa v pôdnom profile úplne stratia v rámci sondy S22b.



Obr. 41 Úbytok alifatických uhľovodíkov s hĺbkou a so vzdialenosťou vŕtaných sond od prameňa

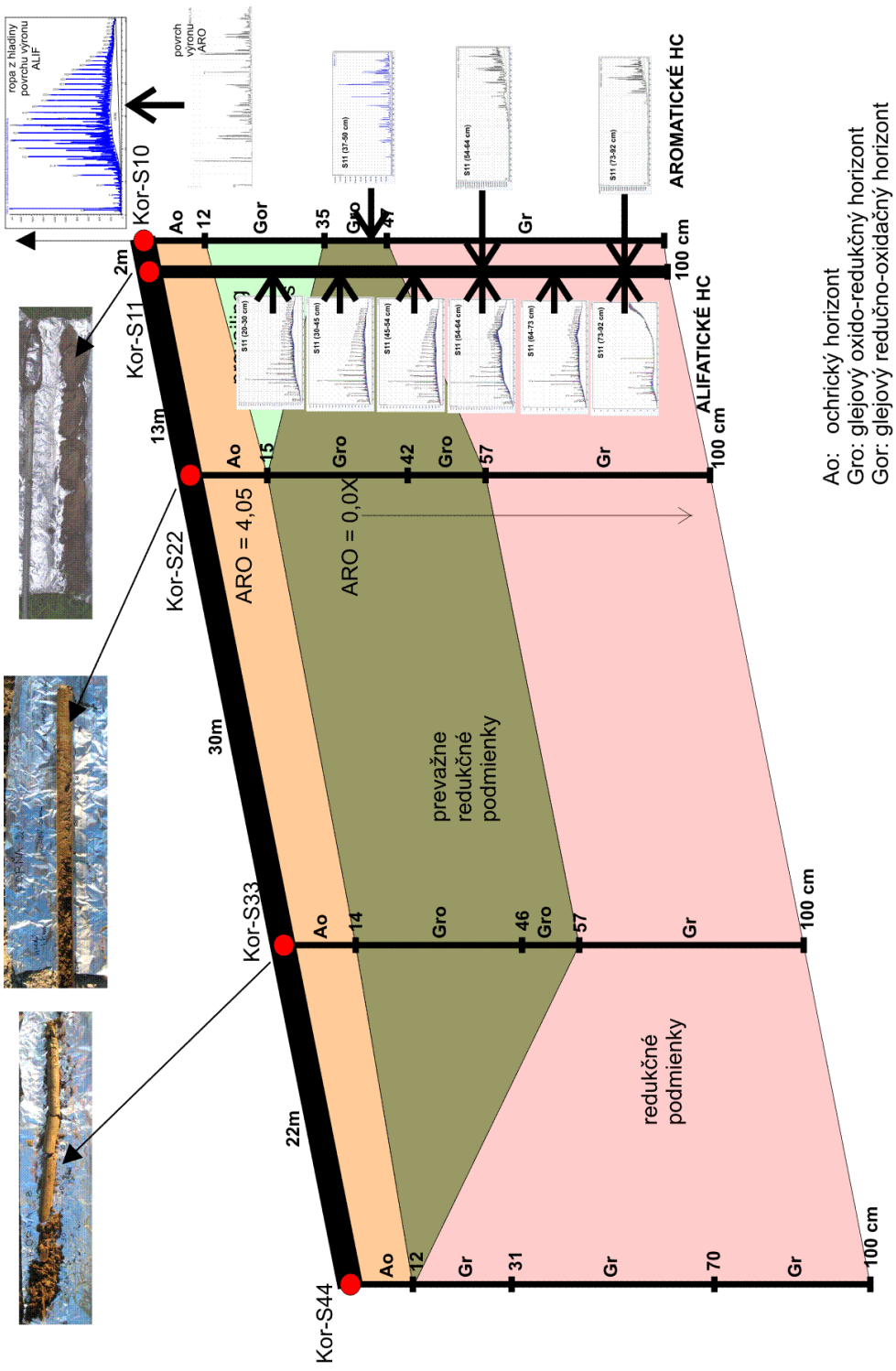


Obr. 42 Úbytok aromatických uhľovodíkov so vzdialenosťou a hĺbkou vŕtaných sond od prameňa

5.1.4 Celkové zhodnotenie lokality

Trávnatý svah na lokalite Korňa je už viac ako sto rokov ovplyvňovaný emanáciami prírodného plynu, ktorého dominantnou zložkou je metán, vznikajúci v hlbinných podmienkach v asociácii s tvorbou ropy. Napriek tomu, že sa jedná o horľavý plyn, nebezpečenstvo explózie alebo požiaru na danej lokalite nehrozí najmä s ohľadom na jeho malé množstvo ako aj skutočnosť, že uniká voľne do vzduchu a nemá príležitosť sa nakoncentrovať. V tejto súvislosti je potrebné podotknúť, že aj keď tento plyn obsahuje dva z hlavných skleníkových plynov, ich koncentrácie, a teda potenciálny príspevok ku skleníkovému efektu sú zanedbateľné.

Ďalším médiom ovplyvňujúcim okolie sú ropné uhľovodíky voľne vytekajúce z ropného výveru zatrávneným svahom (Obr. 43). Na základe dvoch predchádzajúcich podkapitol, ktoré hodnotia distribúciu uhľovodíkov v smere toku vody na základe exaktných analýz možno konštatovať, že okrem viditeľného sfarbenia pôd a vegetačného pokryvu v úzkom páse (max. 1 m) do vzdialenosti 60 – 70 m od výronu nijak podstatne neovplyvňujú kvalitu hlavných zložiek životného prostredia, teda pôdy a vody. Obmedzenie využitia trávnatého porastu je minimálne až zanedbateľné. V ovplyvnenej oblasti, v úzkom páse do vzdialenosti 70 m ani v okolí, sa nenachádzajú žiadne zdroje pitnej vody. Potok, ktorý je vzdialený asi 110 m podľa našich zistení ovplyvnený taktiež nie je. Koncentrácia uhľovodíkov v mieste vtoku do potoka je nemerateľná, preto sme odobrali vzorku na analýzy BTX (benzén, toluén, xylén), teda zistenie obsahu ľahkých aromatických zlúčenín, ktoré sú oproti ostatným frakciám uhľovodíkov vo vode relatívne najviac rozpustné.



Obr. 43 Interpretácia úbytku a straty uhľovodíkov v rámci pôdneho profilu na lokalite Korňa

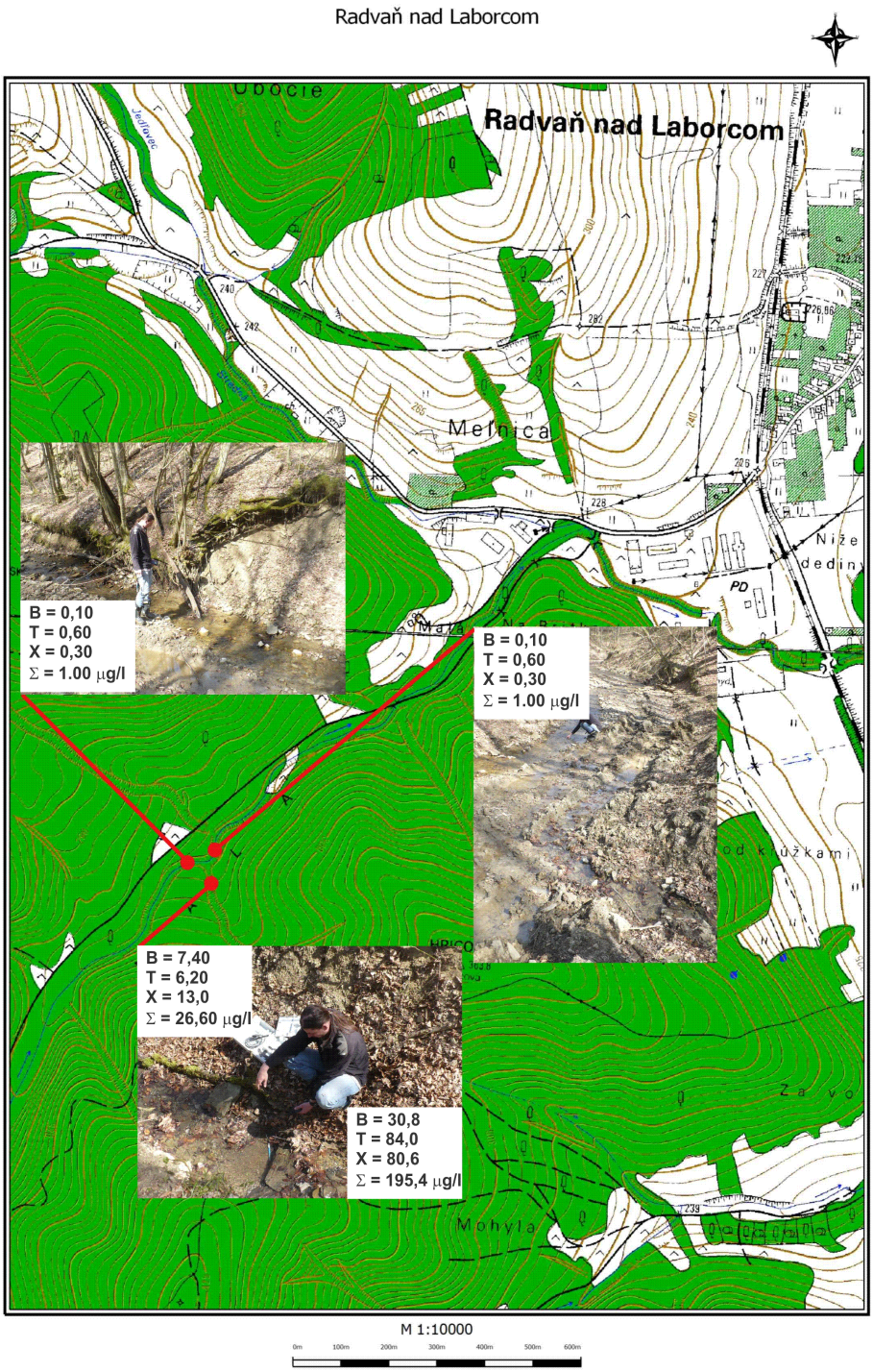
Výsledky sú uvedené v sumárnej tabuľke pre všetky sledované lokality (Tab. 4). Zistené hodnoty pre jednotlivé zložky ani v jednom prípade neprekračujú stanovené normy ani pre pitné (Nariadenie vlády SR č. 496/2010 Z.z), ani pre úžitkové vody (Nariadenie vlády SR č. 269/2010 Z.z). Pre komplexnosť zhodnotenia by snáď bolo v budúcnosti vhodné zahrnúť aj potenciálne ovplyvnenie fauny a flóry v danom úseku, čo však nebolo naším cieľom.

Celkovo možno konštatovať, že Korniansky ropný prameň v súčasných podmienkach neovplyvňuje z hľadiska svojho rozsahu negatívnym spôsobom ani ornú pôdu ani lúčny porast, taktiež ani pitnú alebo úžitkovú vodu. Na základe exaktných chemických analýz najmä ropných uhľovodíkov vyextrahovaných z pôdneho profilu v laterálnom aj vertikálnom smere možno túto skutočnosť vysvetliť jednak nízkou koncentráciou pritekajúcich uhľovodíkov, ako aj ich evaporáciou a biodegradáciou. Mimoriadne dôležitú úlohu zohráva aj pufračná schopnosť pôdy a vhodné podmienky pre biodegradáciu aj v rámci pôdneho profilu. Napriek týmto pozitívnym konštatovaniam odporúčame túto lokalitu v určitých intervaloch sledovať, najmä s ohľadom na epizodické extrémne zrážky. Ďalším, snáď len teoretickým aspektom by mohla byť zmena (zintenzívnenie) režimu výronu ropy na povrch z akumulačnej zóny napr. v dôsledku prírodných síl.

5.2 Lokalita Radvaň nad Laborcom

Povrchové prejavy ropných uhľovodíkov sa nachádzajú v katastri obce Radvaň nad Laborcom, ktorá vznikla v roku 1964 zlúčením obcí Vyšná Radvaň, Nižná Radvaň a Nižný Hrabok. Najstaršie historické správy o Radvani pochádzajú z roku 1379, z pohľadu tejto práce sú však najzaujímavejšie správy z obdobia začiatku 20. storočia (Adda, 1902; Posewitz, 1907; Böck, 1909; a ďalší), ktoré dokumentujú historickú ťažbu ropy v blízkosti tejto obce. Posewitz (1907) spomína „prirodzený výron nafty na pravom brehu Malého potoka asi 1 km od ústia údolia“, kde bol podľa interpretácie Menčíka a Pesla (1958) v rokoch 1899 – 1901 vrt, z ktorého boli vytiahnuté pažnice. Hĺbku vrtov udávajú rôzni autori v historických spisoch rôzne, od 448 do 533 m. Silné plynové prejavy a stopy ropy uvádzajú Woldřich (1920) a Matějka (1946) z hĺbok 209 – 211 m, resp. že po prevŕtaní pieskovca impregnovaného naftou „nastala erupcia, ktorá vyhodila naftu až 12 m nad terén“. V práci sa tiež uvádza, že „erupcie nafty sa opakovali v intervaloch 36 – 48 hodín a v kľudných medzipauzách bolo možné naftu čerpať“. Staršie práce a poznatky zhrnuli Plička a Liškutinová (1958). Celkovo sú v lokalite Malého potoka dokumentované vrty Vyšná Radvaň I, II a III, ktoré však ukončili podľa písomných zmienok svoju činnosť buď haváriou alebo počas udalostí II. svetovej vojny.

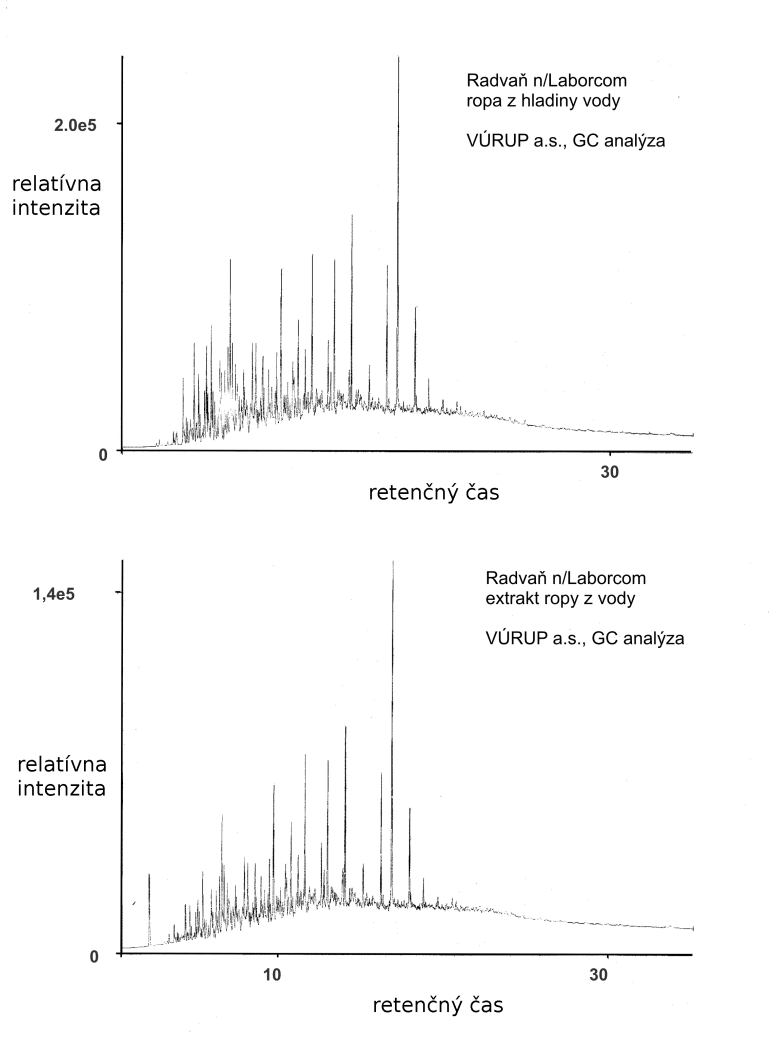
Náš výskum bol zameraný práve na lokalitu Malý potok, kde dodnes možno vyvolať priesaky ropy v koryte jeho prítoku. Domnievame sa, že na základe lokálnej morfológie terénu v bezprostrednej blízkosti priesaku ropy možno predpokladať aj miesto niektorého zo spomínaných vrtov, bližšie exaktné údaje sme však k dispozícii nemali. Situácia odberových miest ropy ako aj vody pre analýzu BTX je znázornená na Obr. 44.



Obr. 44 Situačné schéma širšieho okolia Radvane n/L.
S vyznačením odberových miest pre analýzy

5.2.1 Geochemická charakteristika ropných uhľovodíkov

Priesaky ropy na hladinu vody je možné vyvolať obrátením väčších kameňov v koryte lokálneho potoka vo vzdialenosti asi 7 m od jeho vtoku do Malého potoka. Po vyvolaní priesaku sme na tomto mieste pozbierali ropu z hladiny vody spôsobom opísaným v kap. 3.2. Vzorky boli analyzované v laboratóriách ČGS Brno (Obr. 31) metódou GC-MS (m/z 57 a 218) a v laboratóriách VÚRUP-u a.s. Slovnaft metódou GC podľa STN EN ISO 9377-2 (Obr. 45). Aj keď alifatická frakcia ropy bola analyzovaná rôznymi spôsobmi, pre obidve vzorky možno konštatovať, že sa jedná hlavne o strednú destilačnú frakciu, ktorá eluuje v rozsahu uhľovodíkov C_7 - C_{25} (Obr. 45). Vzorka takmer neobsahuje n-alkány ale obsahuje izoprenoidné uhľovodíky ako aj di-, tri a vyššie aromatické uhľovodíky, čo svedčí o silnej biodegradácii, evaporácii a vymytí prchavých ropných zložiek.



Obr. 45 GC analýza ropy Radvane n/L.; hore: analýza ropy z hladiny vody; dole:analýza ropy vyextrahovaná z ropy

5.2.2 Charakteristika prírodného plynu

V prípade lokality Radvaň n/Laborcom nebolo možné odobrať vzorku prírodného plynu do vzorkovnice, nakoľko v prúdiacom potoku nebolo možné zaznamenať jeho prejavy (bubliny), ako v prípade Korne a Vyšného Komárnika. Z hľadiska hlbinného plynu môžeme dokumentovať na základe starých údajov z roku 1959 len dve merania obsahu uhľovodíkových plynov vyjadrených v objemových percentách z vrtu Vyšná Radvaň 2, kde CH_4 = 97,30%; C_2H_6 = 0,60%; C_3H_8 = 0,00%; N_2 = 2,00; CO_2 = 0,10% a Vyšná Radvaň 3, kde CH_4 = 91,40%; C_2H_6 = 0,30%; C_3H_8 = 0,10%; N_2 = 7,60; CO_2 údaj chýba. Napriek tomu, že tieto údaje sú žiaľ bez udania hĺbkovej polohy odberu a informácia o kyslíku chýba, na základe obsahov atmogénneho dusíka môžeme predpokladať, že sú to hlbinné vzorky odobrané snáď bez zavzdušnenia a teda reprezentujú zloženie uhľovodíkových plynov. Aj bez poznatkov o izotopovom zložení uhlíka metánu z toho vyplýva, že sa jedná o termogénny plyn generovaný v asociácii s ropou (C_{2+} = 0,60, resp. 0,40 obj. %). Ak by sme toto zloženie porovnali s hlbinným plynom z vrtu Alexander 1/1380 m (CH_4 = 90,50%, C_2 = 7,66 obj. %; Milička a Macek, 2013) a plynom z výronu Vyšný Komárnik (CH_4 = 95,45%, C_2 = 3,90 obj. %; Tab. 2) tak môžeme konštatovať, že plyn z Radvane je porovnateľný čo do obsahu metánu, ale je relatívne „suchší“, teda obsahuje podstatne menej vyšších uhľovodíkových plynov najmä v porovnaní s vrtom Alexander 1 situovaným v oblasti Mikovej.

Keďže sme nemohli plynnú vzorku odobrať, vykonali sme aspoň meranie emanujúceho plynu nad miestom priesaku ropy prístrojom Ecoprobe 5 (Tab. 5). Namerané hodnoty potvrdzujú prítomnosť metánu ako aj vyšších uhľovodíkových plynov a trend zmeny ich koncentrácie s pribúdajúcim časom je porovnateľný s trendom zisteným nad výronom na Korni. Podstatným rozdielom sú oveľa nižšie obsahy metánu aj celkových prchavých uhľovodíkov, čo sa však v tomto prípade nedá interpretovať s ohľadom na výdatnosť emanujúceho plynu, či obsah jeho jednotlivých zložiek. V danom prostredí (nerovný povrch, klesajúca hladina, trčiace kamene) nie je totiž možné tak efektívne „prikryť“ miesto emanácie plynu ako na Korni.

5.2.3 Obsah uhľovodíkov vo vode

Práve ľahké, prchavé aromatické zložky – benzén, toluén a xylén, ktoré sú relatívne najviac rozpustné vo vode, sme zadali na analýzu do laboratórií VÚRUP-u a.s. Slovnaft za účelom zistenia distribúcie mobilných zložiek po prúde potoka, pričom prvé odbery sme vykonali v spontánnom režime prúdenia obidvoch potokov tak, aby merania neboli ovplyvnené umelo vyvolaným prítokom ropy (Obr. 44). Najprv sme odobrali vzorku vody nad sútokom lokálneho „ropného“ potoka s Malým potokom, aby sme zistili resp. vylúčili prítomnosť uhľovodíkov z morfologicky vyššej polohy. Ich prítomnosť sa nepotvrdila. Ako ďalšiu vzorku sme odobrali vodu na mieste pod sútokom „ropného“ potoka s Malým potokom a výsledný obsah sledovaných aromatických zložiek bol zhodný (Tab. 7).

Tab. 7 Obsah ľahkých prchavých aromatických zložiek na lokalite Radvaň n/L.

Miesto odberu	Zložka	[µg.l^{-1}]	T [°C]	pH	ρ [µS.l^{-1}]
Radvaň n/L-hlavný potok nad sútokom s "ropným" potokom	benzén	0.10	6.6	6.38	533
	toluén	0.60			
	xylény (o,m,p)	0.30			
	Σ BTX	**1.00**			
Radvaň n/L-hlavný potok pod sútokom s "ropným" potokom	benzén	0.10	6.5	6.39	524
	toluén	0.60			
	xylény (o,m,p)	0.30			
	Σ BTX	**1.00**			
Radvaň n/L - "ropný" potok pod miestom výskytu ropy bez zásahu	benzén	7.40	7.8	6.32	506
	toluén	6.20			
	xylény (o,m,p)	13.00			
	Σ BTX	**26.60**			
Radvaň n/L - "ropný" potok nad miestom výskytu ropy bez zásahu	benzén	2.60	7.6	6.31	529
	toluén	2.10			
	xylény (o,m,p)	3.60			
	Σ BTX	**8.30**			
Radvaň n/L - "ropný" potok po vyvolaní priesaku ropy	benzén	30.80	-	-	-
	toluén	84.00			
	xylény (o,m,p)	80.60			
	Σ BTX	**195.40**			

Ďalšie dve vzorky sme odobrali cca. 2 m pod a nad miestom, kde je možné vyvolať prítok ropy v spontánnom režime prúdenia vody, aby sme zistili, či je obsah aromátov v danom „kritickom“ mieste zvýšený aj bez porušenia kompaktnosti koryta. Poslednú vzorku sme odobrali po mechanickom zásahu v koryte a vyvolaní viditeľného prítoku ropy plávajúcej na hladine.

Z výsledkov uvedených v Tab. 4 je zrejmé, že k vymývaniu aromatických uhľovodíkov tesne v okolí zdroja ropy dochádza aj v „pasívnom“ stave (26,6, resp. 8,3 µg.l^{-1} oproti 1,0 µg.l^{-1} v Malom potoku), teda bez umelého zásahu. Sledovaným potokom preteká síce len malé množstvo vody a jeho tok nie je veľmi dynamický, napriek tomu to zrejme stačí látky typu benzén, toluén a xylén vymývať z dna koryta pod kameňmi. Rovnaké obsahy BTX nad a pod sútokom s Malým potokom ale zároveň znamenajú, že obsah spontánne vymývaných uhľovodíkov bez umelého zásahu sa dokáže rozptýliť (zdegradovať) na vzdialenosť menej ako 10 m. Pri poslednej vzorke odobranej po umelom porušení koryta sa nakoniec obsah BTX zvýšil podstatným spôsobom (∑ BTX = 195 µg.l^{-1}), čo prekračuje už citované normy pre pitné a úžitkové vody.

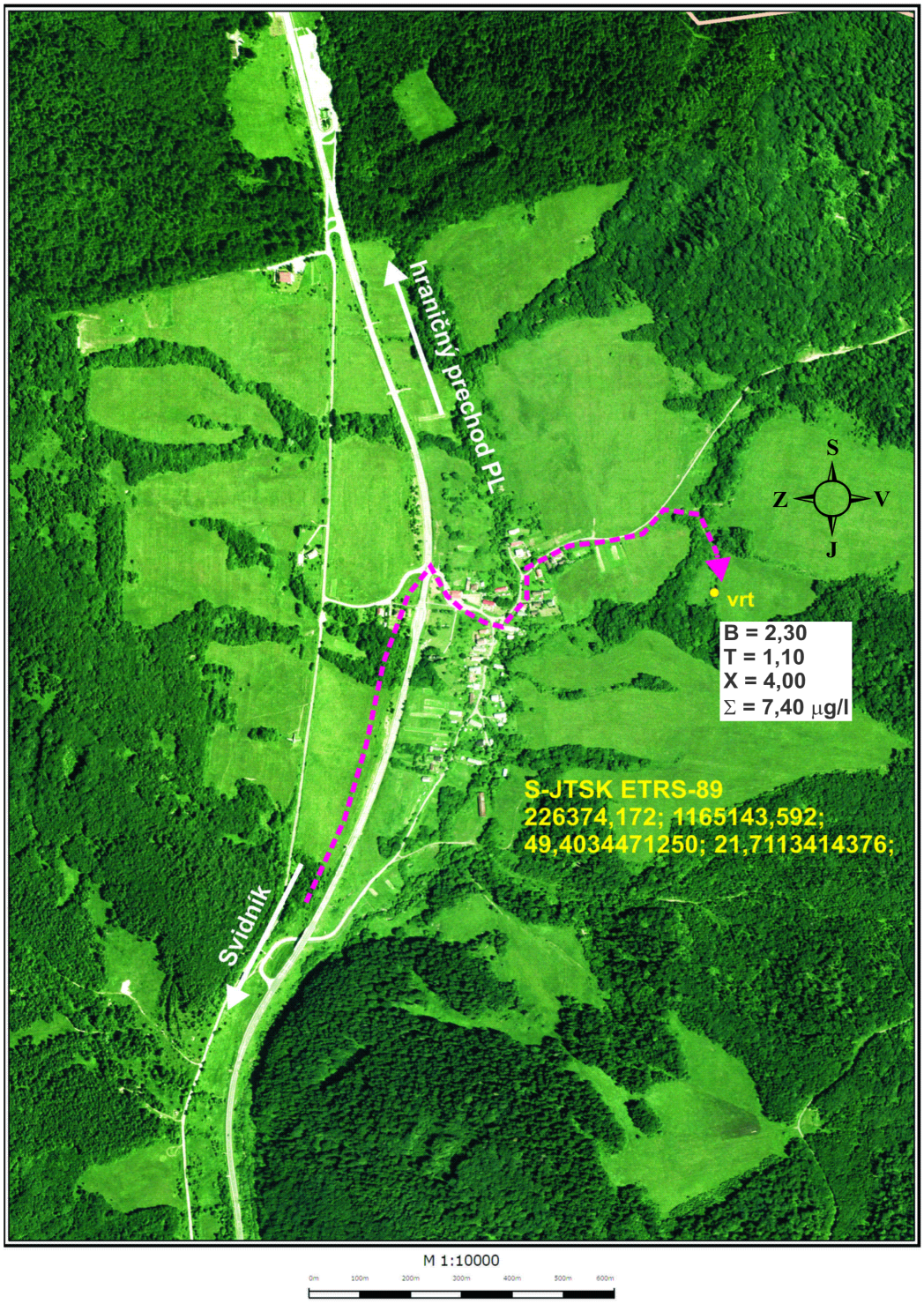
5.2.4 Celkové zhodnotenie lokality

Táto lokalita, resp. konkrétne miesto spontánneho či umelo vyvolaného priesaku ropy, predstavuje potenciálne nebezpečenstvo uvoľnenia väčšieho množstva ropných uhľovodíkov priamo do vodného toku, ktorý sa prostredníctvom Malého potoka vlieva do rieky Laborec. Na druhej strane si však treba uvedomiť, že napriek malému prekročeniu limitov (nariadenia vlády Slovenskej republiky č. 269/2010 a 496/2010 Z.z.) pre obsah benzénu, toluénu a xylénu pre úžitkové aj pitné vody pri spontánnom prúdení potoka bez umelého zásahu podľa doterajších, aj keď zatiaľ nie štatisticky významných meraní, sú tieto látky schopné odbúrať sa prirodzeným spôsobom (degradovať) do vzdialenosti niekoľkých metrov. Mechanizmus degradácie spočíva predovšetkým v odparení prchavých zložiek a efektívnej mikrobiálnej degradácii. Potenciálne rizikovou situáciou, podobne ako na Korni, by bolo akékoľvek vážnejšie narušenia koryta potoka v mieste prítoku ropy, nakoľko k výronu ropy by prišlo priamo do vody. Množstvo ropy by ale muselo byť zrejme značné, aby z tejto odľahlej oblasti dosiahlo až tok Laborca (viac ako 1,5 km) a spôsobilo vážnejšie znečistenie.

Na základe uvedených faktov by bolo vhodné túto lokalitu ďalej sledovať, zahustiť a opakovať merania za účelom spresnenia a potvrdenia, resp. modifikácie prezentovaných zistení. Iným vážnym aspektom je zväčšiť rozsah sledovaného územia, nakoľko v sumarizujúcej práci Pličku a Liškutinovej (1958) existujú odkazy na mnohé ďalšie prieskumné práce, ale aj spontánne povrchové prejavy uhľovodíkov, vrátane sírovodíkových prameňov.

5.3 Lokalita Vyšný Komárnik

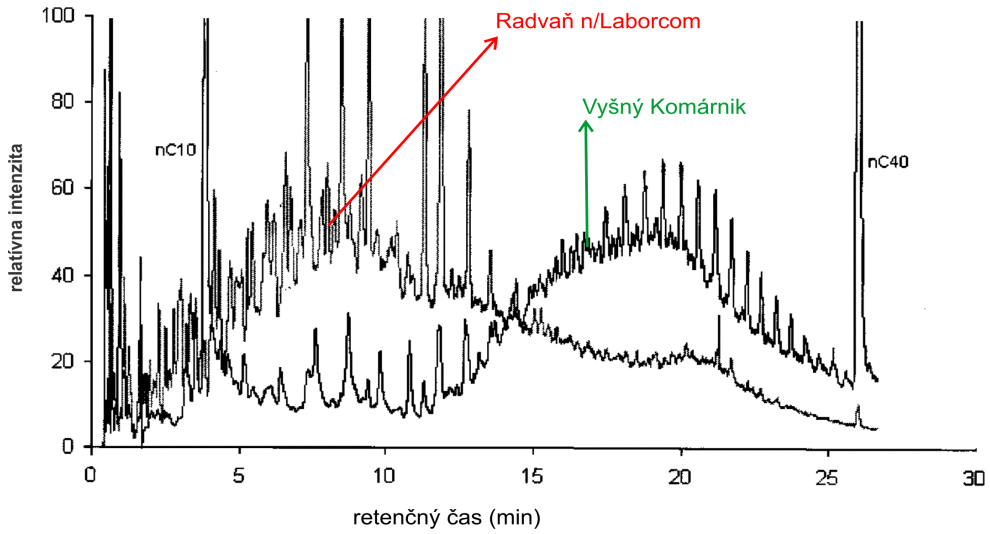
Podľa údajov Menčíka a Pesla (1958) sú v oblasti Vyšného Komárnika ropné indície známe už od polovice 19. storočia. Geologický prieskum terénu sa vykonával až po roku 1885, keď boli objavené produktívne oblasti Ropianka a Barwinek a sledovalo sa ich pokračovanie ďalej na JV z vtedajšej Haliče „do Uher“ cez Vyšný Komárnik smerom k Vyšnej Radvani. V rokoch 1899 až 1901 bol Akciovou společností pro kutání odvŕtaný vrt Vyšný Komárnik, ktorého polohu Hynie (1925) uvádza „u Vyšného Komárniku při ceste vedoucí ze středu obce na východ“, resp. Kettner (1922): „asi 500 m východne od obce v údolí Paru Hora“. Ak porovnáme tieto údaje so situáciou na Obr. 46, je celkom pravdepodobné, že sa jedná o vrt, resp. pozostatky po ňom v podobe terénnej depresie cez ktorú prebubláva plyn, z ktorého sme brali vzorky, a ktorý je na spomínanom obrázku vyznačený. Podobne ak v prípade Radvane, rôzni autori udávajú rôznu konečnú hĺbku vrtu, od 812 po 840 m. Posewitz (1907) uvádza prvé stopy ropy v hĺbke 420 m. Prvý ropný horizont bol narazený v hĺbke 554 m spolu so silnými prejavmi plynu, druhý v 635 m a v hĺbke 781 m sú uvádzané prejavy plynu a „silné olejové stopy“. Hynie (1925) uvádza, že plyny boli navŕtané v hĺbkach 150, 200, 300, 360, 450, 500 a 800 m.



Obr. 46 Situačná schéma širšieho okolia Vyšného Komárnika s vyznačením miesta bývalého vrtu

5.3.1 Charakteristika extraktu organickej fázy

Ako vyplýva už aj z názvu tejto podkapitoly, vzorka vody odobratá do troch litrových vzorkovníc neposkytla dostatočné množstvo ropy pre charakteristiku jej zloženia a je použiteľný len údaj z laboratórii VÚRUP-u a.s. Ide o analýzu olejového indexu uhľovodíkov (STN EN ISO 9377-2), kde bolo stanovených 0,75 mg.l^{-1} organickej fázy s hodnotou rozšírenej neistoty 7%. Rozloženie uhľovodíkov, ktoré eluovali v rozsahu C_{10} až C_{40} je znázornené na Obr. 47. Na obrázku je porovnanie s rovnakým typom analýzy ropy z Radvane, kde sú zachované aj uhľovodíky eluujúce v rozsahu C_7 až C_{25}.



Obr. 47 Extrakt organickej fázy vyextrahovaný z vody na lokalite Vyšný Komárnik porovnaný s GC analýzou ropy z Radvane n/L (analýzy VÚRUP, a.s.)

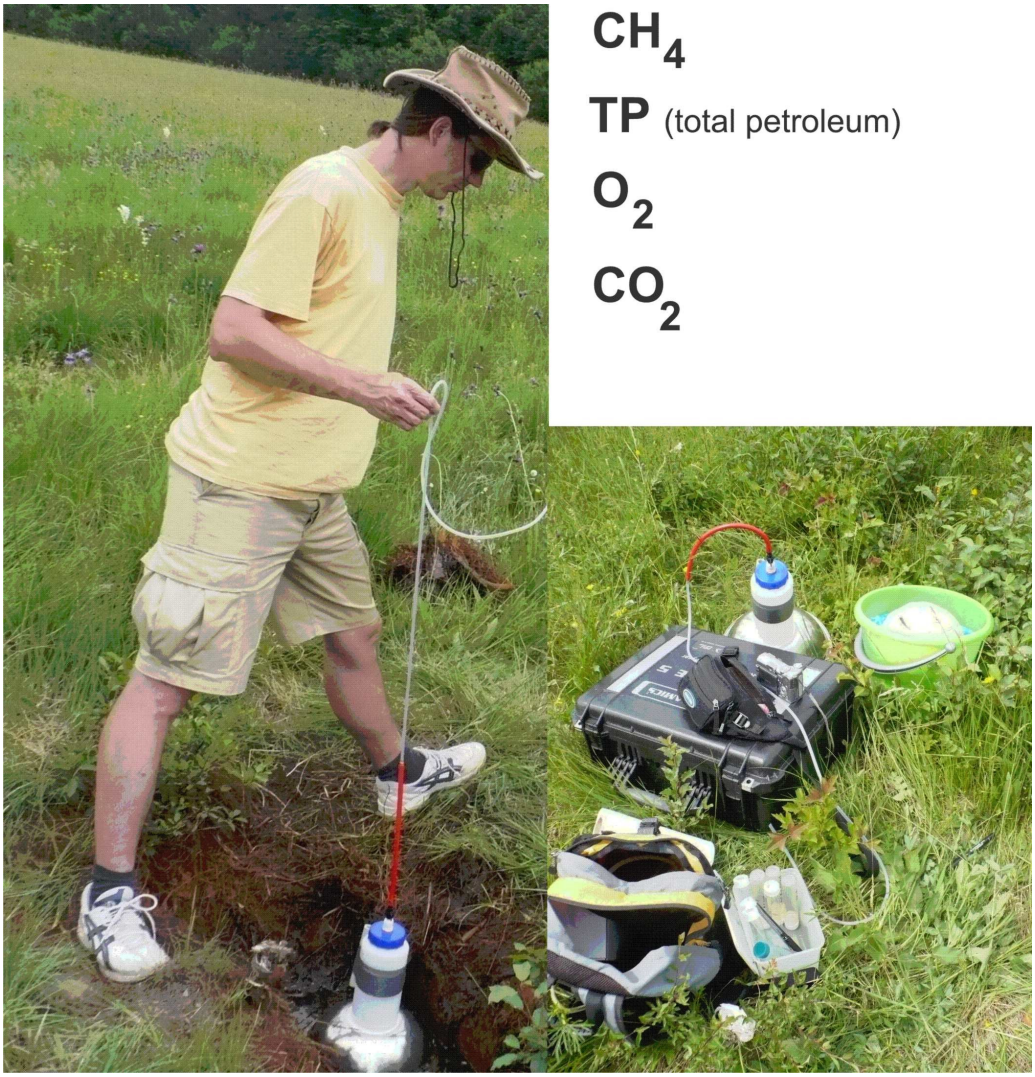
Výskum prezentovaný v tejto práci teda neumožňuje ropu charakterizovať z hľadiska jej frakcií. Jej prítomnosť však okrem písomných zmienok uvedených v predchádzajúcom texte a okrem spomenutého extraktu organickej fázy dokladuje aj BTX analýza (Tab., 4; Obr. 46). Hodnoty sú zvýšené a porovnateľné s hodnotami BTX z „ropného“ potoka v Radvani, zmerané nad miestom priesaku uhľovodíkov.

5.3.2 Charakteristika prírodného plynu

Prírodný plyn z Vyšného Komárnika bol odobraný rovnakým spôsobom ako na Korni. Jeho množstvo bolo postačujúce na analýzu chemického zloženia (Tab. 2), avšak nezostalo dostatočné množstvo na izotopovú analýzu. Na základe jeho uhľovodíkového podielu ho môžeme charakterizovať, podobne ako horľavé plyny z ostatných sledovaných lokalít, ako termogénny plyn vzniknutý v asociácii s ropou. Analýza plynu získaná v rámci prezentovaného výskumu v porovnaní s analýzou z roku 2002 (Milička a Macek, 2013) zároveň dokladuje „stabilitu“ obsahu unikajúceho metánu a naopak určitú zmenu zastúpenia vyšších uhľovodíkových plynov (C_{2+}). Obsah

metánu v spomínaných dvoch rôznych analýzach je prakticky rovnaký (CH_4 = 94,45, resp. 94,2 obj. %), kým obsah C_{2+} je 3,9 resp. 7,7 obj. %).

Výsledky merania emanácie prírodného plynu (Obr. 48) sú uvedené v Tab. 6. Trendy nástupu koncentrácie metánu a celkových uhľovodíkov (parameter TP v Tab. 6) sú podobné ako na ostatných lokalitách s tým rozdielom, že obsah metánu a celkových uhľovodíkov je hneď od začiatku merania značne vyšší ako v prípade Radvane a porovnateľný skôr s lokalitou Korňa, čo je spôsobené možnosťou tesnejšieho „prikrytia“ vystupujúcich plynov. Obsah celkových uhľovodíkov (C_{2+}) vyjadrených parametrom TP (porovnaj Tab. 3, 5 a 6) je v tomto prípade najmenší, čo je v súlade s absenciou analyzovateľného množstva ropných uhľovodíkov, potvrdzuje však ich výskyt v stopovom množstve.



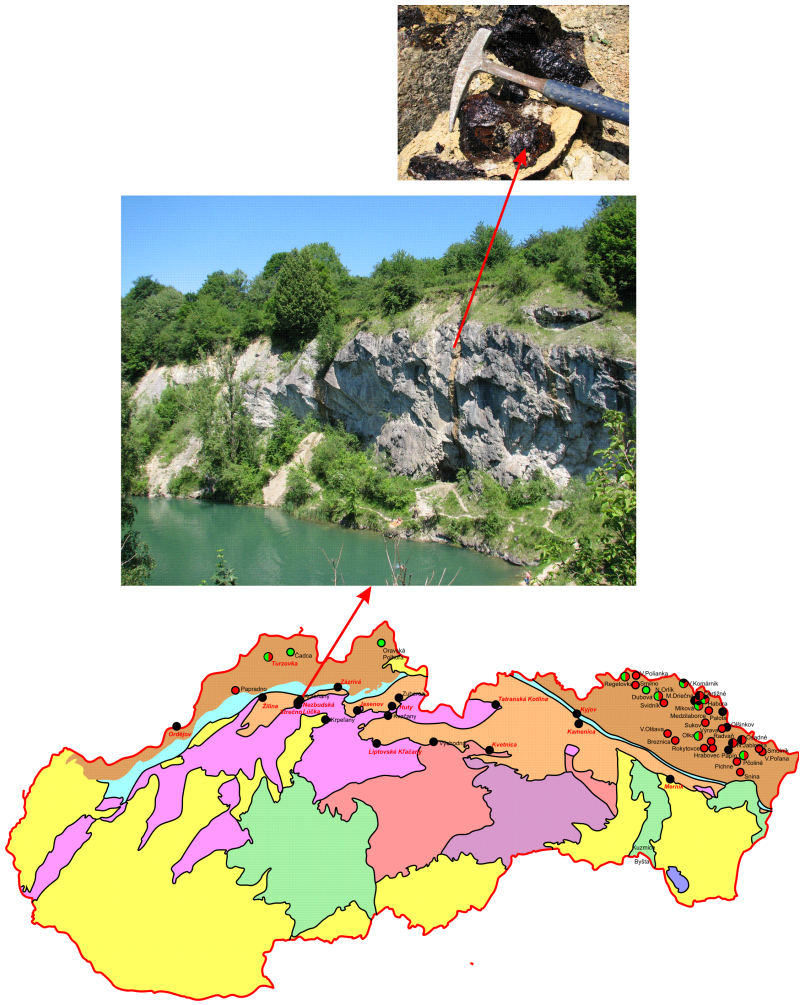
Obr. 48 Meranie vyvierajúceho plynu nad výronom vo Vyšnom Komárniku prístrojom Ecoprobe 5

5.3.3 Celkové zhodnotenie lokality

Uhľovodíky, vyskytujúce sa v malej terénnej depresii asi 500 m východne od obce Vyšný Komárnik, ktoré sú zrejme pozostatkom starého vrtu, na základe ich koncentrácii a celkovej situácie ich výskytu nepredstavujú za daného stavu žiadne ohrozenie zložiek životného prostredia. Dôvodom je jednak praktická absencia ropných uhľovodíkov napriek tomu, že sa tu v minulosti vyskytovali, a taktiež veľmi nízka koncentrácia uhľovodíkových plynov, ktoré voľne unikajú do vzduchu a nemajú možnosť koncentrovať sa. Napriek tomu, že sa táto lokalita podobne ako Korniansky ropný prameň nachádza v trávnatom svahu asi 100 m nad miestnym nevýdatným potokom, podstatný a pozitívny rozdiel je v tom, že z tohto miesta aktívne nevyteká žiadne médium. Tento stav je určite dlhodobý, nakoľko v tesnom okolí, a ani pod touto malou depresiou naplnenou vodou nie je pozorovateľná žiadna vyerodovaná ryha ani zmena farby pôdy, či trávy.

5.4 Lokalita Nezbudská Lúčka

Obec Nezbudská Lúčka leží na okraji pohoria Malá Fatra na pravom brehu rieky Váh. Jej chotár sa nachádza na styku Žilinskej kotliny a Malej Fatry, poniže strečnianskeho prielomu Váhu. Severná časť územia je vyplnená paleogénnymi sedimentami centrálno karpatského paleogénu. Malofatranská južná časť je budovaná mezozoickými horninami obalovej jednotky subtatranských príkrovov a horninami kryštalinika Malej Fatry. Asfalt vystupuje na povrch na území obce v časti Nezbudská Lúčka naproti zrúcanine hradu Strečno na úpätí vrchu Lipovec asi 100 m od železničnej stanice Strečno. Na mieste označovanom ako "Jamy" je v minulosti ťažené ložisko asfaltu (FK, 1953; Gergely, 1938). Ložisko sa nachádza v dolomitických brekciách a vo svetlosivých, čiastočne brekciovitých dolomitických vápencoch a dolomitoch chočskej jednotky strednotriasového veku. Čiastočne zasahuje aj do spodnokriedových hornín križňanského príkrovu (Andrusov, 1958) a do nadložných súľovských zlepencov a pieskovcov lutétu (Buday, 1961). Asfalt tvorí impregnácie v horninách, výplň puklín a tmel brekcií. Je čiernohnedý až čierny, pri bežnej teplote pevný, na slnku mäkne a steká po skalách (Landová, 1930). Asfalt je mimoriadne čistý a jeho obsah v hornine dosahuje až 3 – 15 %, v priemere však len okolo 6 %, častokrát je to však podstatne menej, len 0,37 až 3 % (Žabka a Žabková, 1958). Ťažba sa začala krátko pred prvou svetovou vojnou. V roku 1928 bola kapacita závodu asi 5000 m^3 zmesi ročne (Milbauer a Slavík, 1929). Zmes slúžila ako materiál na výrobu štrkovej drviny s asfaltovým tmelom, slúžiacej na úpravu ciest. Ku koncu začala lomovú jamu zaplavovať voda (Obr. 49), aj koncentrácia asfaltu bola stále nižšia. Ťažba asfaltu bola ukončená v 50-tych rokoch minulého storočia.



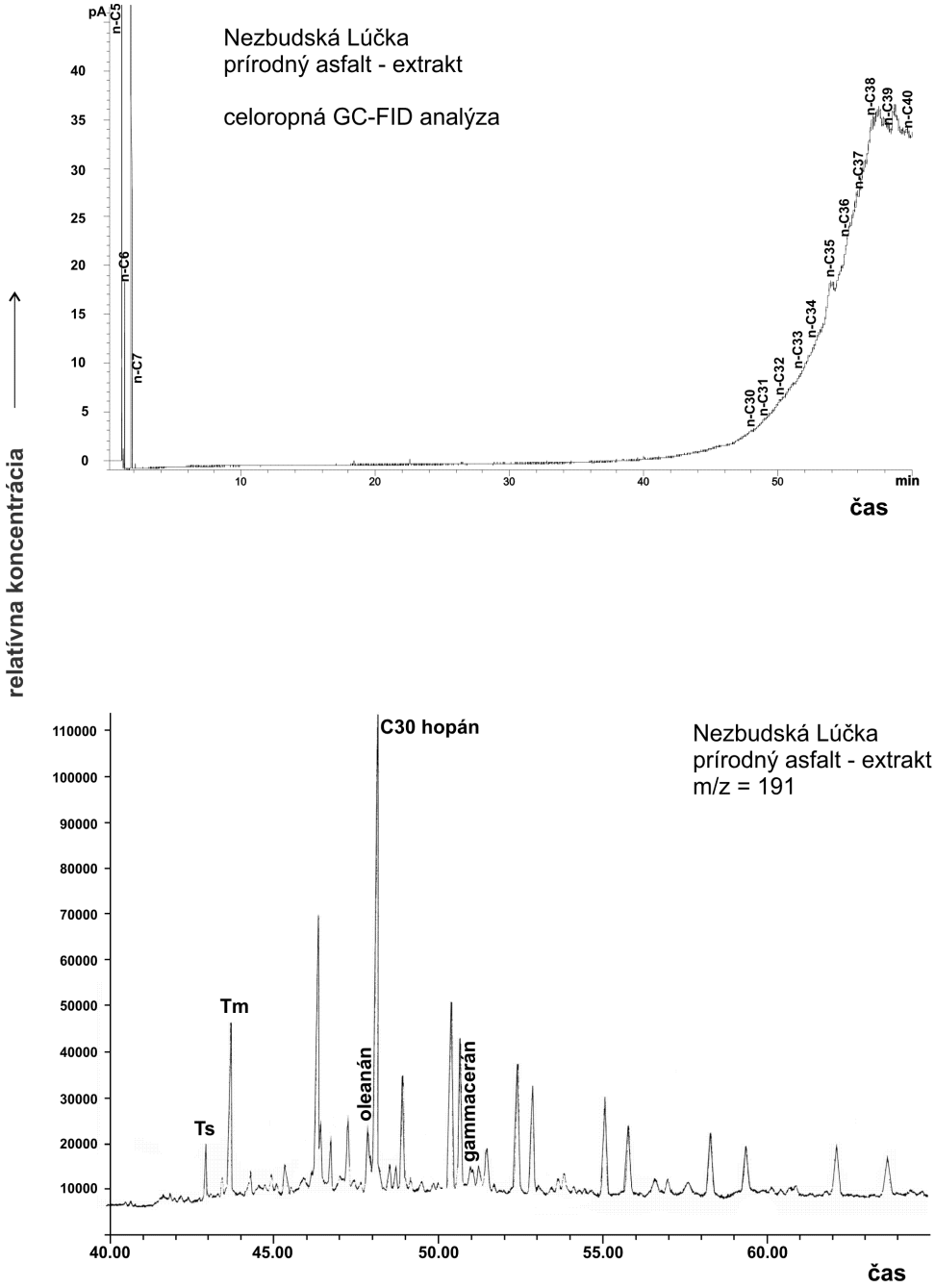
Obr. 49 Pohľad na zatopený lom a polohy asfaltu na puklinách v rámci prehľadu výskytu rôznych foriem uhľovodíkov na Slovensku

5.4.1 Geochemická charakteristika prírodného asfaltu

Ropa zachytená v pasciach, alebo premigrovaná až na povrch, môže v závislosti od geologických podmienok meniť svoje fyzikálne a chemické vlastnosti. Tieto zmeny často vedú k degradácii ropy a vzniku jej degradačných produktov – pevných bituménov, alebo prírodných asfaltov. Degradácia ropy je všeobecne spôsobená biodegradáciou, vymývaním uhľovodíkov („waterwashing“), procesom deasfaltizácie a termálnou alteráciou.

Z asfaltu z lokality Nezbudská Lúčka bol pripravený extrakt, ktorý bol analyzovaný v laboratóriách ČGS Brno metódami GC a GC-MS. Z celoropnej analýzy asfaltového extraktu (Obr. 50, hore) je zrejmé, že prakticky celá ľahká a stredná frakcia pôvodnej ropy je zdegradovaná, pričom do úvahy prichádzajú všetky štyri spomenuté mechanizmy, teda odparenie a vymytie ľahších najmä

aromatických uhľovodíkov, deštrukcia n-alkánov, ale aj izoprenoidov, cykloalkánov a ďalších a vyzrážaním ťažkých asfaltických uhľovodíkov. Analýza triterpánov (Obr. 50, dole) potvrdila prítomnosť stratigraficky významného biomarkeru oleanánu, čo svedčí o vrchnokriedovom až terciérnom veku zdrojovej organickej hmoty.



Obr. 50 Celoropná GC-FID analýza asfaltu z Nezbudskej Lúčky (hore) a distribúcia triterpánov (dole)

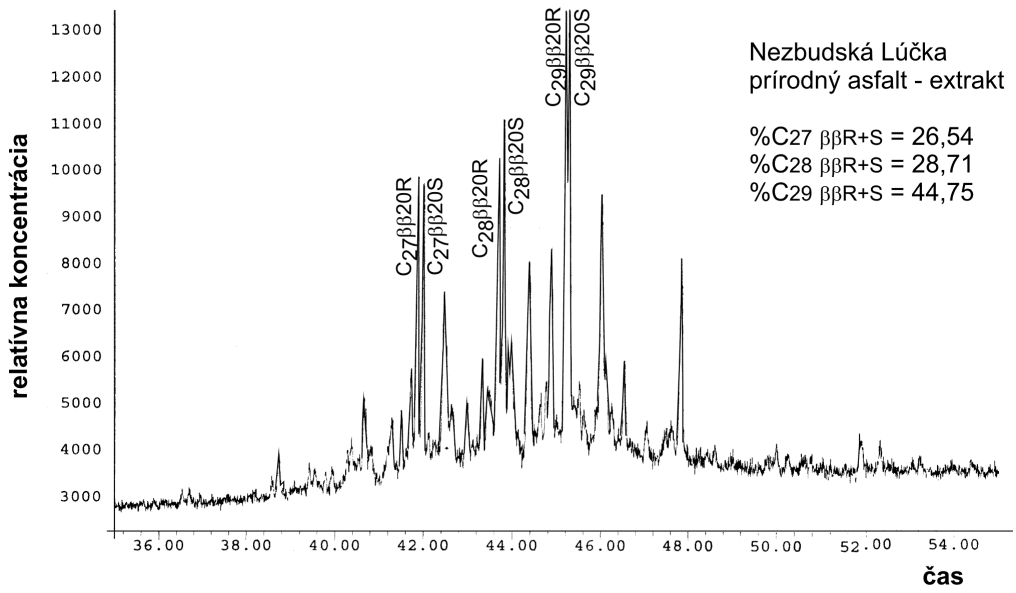
5.4.2 Vzťah k roponosnosti sedimentov CKP

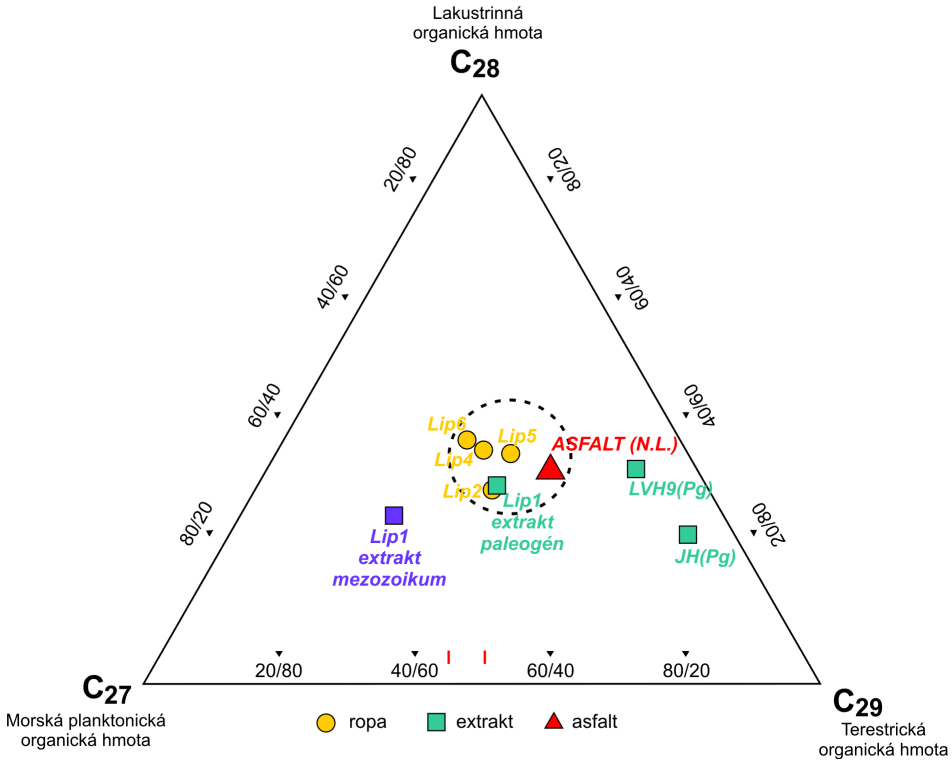
Posledné konštatovanie z predchádzajúceho textu je kľúčové pre identifikáciu potenciálnych zdrojových hornín. Takéto kritérium v rámci možných okolitých potenciálnych hornín spĺňajú sedimenty centrálno karpatského paleogénu. Tieto sedimenty obsahujú dostatočné množstvo organickej hmoty v pelitických formáciách a počas geologickej minulosti sa dostali do tlakovo-teplotných podmienok aktívnej generácie ropy (Pereszlényi et al., 1996; Obr. 3). Dôkazom aktívnej generácie ropy zo zdrojových hornín centrálno karpatského paleogénu dokumentuje aj jej výskyt na štruktúre Lipany v Levočských vrchoch. Na základe štúdia biomarkerov (Milička a Pereszlényi In Soták et al., 1996; Milička et al., 1996) bolo preukázané, že táto ropa pochádza z paleogénnych zdrojových hornín. Na Obr. 51 (hore) je znázornená distribúcia C_{27}-C_{28}-C_{29} steránov, ktoré sa využívajú na konštrukciu ternárneho korelačného diagramu (Obr. 51, dole). Tento diagram ilustruje korelácie rôp a extraktov potenciálnych zdrojových hornín v oblasti Lipany (Milička et al., 1996). Keď do tohto diagramu vynesieme distribúcie C_{27}-C_{28}-C_{29} steránov študovaného asfaltu z Nezbudskej Lúčky, vidíme celkom zreteľnú príbuznosť jednak rôp ako takých, ako aj ich genetickú príbuznosť s extraktom paleogénnych pelitov, získaného z vrtného jadra vrtu Lipany 1/2555 m. Do rovnakého poľa ako paleogénne ropy a extrakt z vrtu Lipany spadá aj vzorka asfaltu z Nezbudskej Lúčky. Ak bol tento asfalt pôvodne ropou, je veľmi pravdepodobné, že je geneticky príbuzný Lipanským ropám.

Naopak extrakt posunutý smerom k C_{27}, teda k vyššiemu podielu morskej zdrojovej organickej hmoty, pochádza tiež z vrtu Lipany 1/2869 m, z mezozoických sekvencií krížňanského príkrovu. Na druhej strane extrakty so zvýšeným podielom terestrickej organickej hmoty označené ako LVH9 (Kolačkov) a JH (Tichý Potok) sú síce paleogénneho veku, ale na rozdiel od Lipanského extraktu sú výrazne odlišné faciálne. Ide o uhoľný typ organickej hmoty a tiež stupeň tepelnej zrelosti. Kým odraznosť vitrinitu extraktu Lipany 1/2555 m (Ro = 1,1 %) indikuje štádium maximálnej tvorby ropy, hodnota Ro v prípade vzoriek LVH9 a JH sa pohybuje v rozmedzí 0,48 až 0,55 % a indikuje počiatočný stav zmien v štruktúre organickej hmoty, tzv. ranú resp. počiatočnú zrelosť.

5.4.3 Celkové zhodnotenie lokality

Z hľadiska celkového hodnotenia tejto lokality v zmysle možnej interakcie prírodného asfaltu so zložkami životného prostredia možno len konštatovať, že ku žiadnemu negatívnemu pôsobeniu z tohto hľadiska nedochádza a nie je dôvod to predpokladať ani do budúcnosti. Napriek tomu, že asfalt patrí do kategórie uhľovodíkov, tie z nich, ktoré sa potenciálne mohli uvoľniť, odpariť, či vymyť do prostredia sa už počas geologickej histórie uvoľnili a zostal po nich len pevný zvyšok najťažšej frakcie. V súčasnom stave je prírodný asfalt z Nezbudskej Lúčky spontánne rozpustný len v organických rozpúšťadlách, napr. chloroform a pod. Nepriamym dôkazom jeho neškodnosti napr. na živé organizmy je aj prítomnosť rýb v „asfaltovom“ jazere, ktoré vzniklo zatopením ťažobného lomu.





Obr. 51 GC-MS záznam (m/z 218) steránov z asfaltového extraktu z Nezbudskej Lúčky (hore) a ternárny C_{27}-C_{28}-C_{29} diagram rôp a extraktov z oblasti Levočských vrchov a asfaltu z Nezbudskej Lúčky (dole)

ZÁVERY

V predloženej práci sú prezentované výsledky hodnotenia chemického zloženia kvapalnej, plynnej a pevnej formy uhľovodíkov na štyroch lokalitách s ohľadom na možné ovplyvnenie zložiek životného prostredia, predovšetkým vody a pôdy. Hodnotenie sa opiera o detailnú analýzu chemického zloženia študovanej ropy, prírodných plynov a prírodného asfaltu modernými organicko-geochemickými analytickými metódami. Hlavné dosiahnuté výsledky možno zhrnúť v nasledovných bodoch:

V sedimentoch karpatského flyšového pásma na Slovensku sa nachádza viacero prejavov ropy a horľavých plynov, ktoré vyvierajú až na povrch spontánne, ale tiež ako pozostatok prieskumných a ťažobných prác sústredených v tejto oblasti v období približne od polovice 19. do polovice 20. storočia.

Na okrajoch sedimentačného priestoru centrálno karpatského paleogénu sa v súčasnosti nachádzajú viaceré výskyty pevných bituménov – prírodných asfaltov ako degradačných produktov ropy, ktorá bola z týchto sedimentov aktívne generovaná. V dôsledku výzdvihu a erózie však bola väčšina potenciálnych akumulácií deštruovaná a ropa degradovaná.

Vyvierajúca ropa na Korni predstavuje zmes uhľovodíkov najmä v rozsahu C_{10}-C_{31}, uhľovodíky C_5-C_{10} sú ochudobnené v dôsledku odparenia. Pomer izoprenoidov pristánu a fytánu indikuje prevažne oxidačné podmienky počas sedimentácie organickej hmoty. Prevaha pristánu voči n-C_{17} indikuje mierny stupeň biodegradácie, v prípade pomeru fytán/n-C_{18} tomu tak nie je.

Metán obsiahnutý v prírodnom plyne vyvierajúcom na Korni predstavuje termogénny metán, asociovaný s tvorbou ropy, o čom svedčí podiel vyšších uhľovodíkových plynov (C^{2+} = 5,5 až 6,8 obj. %) ako aj izotopické zloženie ($\delta^{13}C_{CH4}$ = -35‰).

Vytekajúca ropa dolu svahom smerom ku potoku Kornianka je silne biodegradovaná, čo na sekvencii analýz vykonaných v rôznych hĺbkových úrovniach pôdneho profilu pozdĺž svahu dokladuje selektívny úbytok n-alkánov a celkový pokles obsahu extrahovateľnej organickej hmoty. Ľahké uhľovodíky degradujú ako prvé, uhľovodíky C_{33+} sú odolnejšie a v malých koncentráciách ich možno nájsť ešte v hĺbke 92 cm pod povrchom do vzdialenosti asi 20 m od jazierka.

Aromatické uhľovodíky zahŕňajúce naftalény, (metyl-, dimetyl-, trimetyl) fenantrény a retén sú rozpustnejšie vo vode a preto dochádza k ich vymývaniu. Prejavuje sa to ich systematickým úbytkom so vzdialenosťou aj smerom do hĺbky pôdneho profilu. Aromatické uhľovodíky úplne zmiznú vo vzdialenosti 15 m od prameňa v hĺbke asi 60 cm.

Korniansky ropný prameň v súčasných podmienkach neovplyvňuje z hľadiska svojho rozsahu negatívnym spôsobom ani ornú pôdu ani lúčny porast, taktiež ani pitnú alebo úžitkovú vodu. Je to najmä vďaka nízkej koncentrácii pritekajúcich uhľovodíkov, ich efektívnej evaporácii a biodegradácii. BTX analýza nepreukázala stopy po vymývateľných uhľovodíkoch v mieste vtoku do potoka Kornianka. Dôležitú úlohu na odbúraní uhľovodíkov zohráva aj pufračná schopnosť pôdy a vhodné podmienky pre biodegradáciu v rámci pôdneho

profilu. Napriek tomu možno odporučiť túto lokalitu v určitých časových intervaloch sledovať, najmä s ohľadom na epizodické extrémne zrážky. Podobne ani vyvierajúci metán nepredstavuje z hľadiska svojich nízkych koncentrácií žiadne potenciálne nebezpečenstvo.

Ropa na lokalite Radvaň n/Laborcom presakujúca priamo do koryta potoka takmer neobsahuje n-alkány, ale obsahuje izoprenoidné uhľovodíky ako aj di-, tri a vyššie aromatické uhľovodíky. Na základe analyzovaného zloženia ropa obsahuje uhľovodíky spadajúce do strednej destilačnej frakcie, eluujúce v rozsahu C_7 až C_{25}.

Nakoľko uhľovodíkový plyn na tejto lokalite nebolo možné odobrať, môžeme ho charakterizovať len nepriamo na základe archívnych údajov, z analýz pochádzajúcich zo starých vrtov situovaných v týchto miestach ako termogénny plyn generovaný v asociácii s ropou. Meranie emanujúceho plynu nad miestom priesaku potvrdilo prítomnosť ako metánu, tak aj vyšších uhľovodíkových plynov.

Spontánne priesaky ropy v koryte miestneho toku vlievajúceho sa do Malého potoka a následne do rieky Laborec predstavujú na základe BTX analýzy zhoršenie kvality vody z hľadiska limitov pre pitné aj povrchové vody. Po narušení kompaktnosti koryta sú tieto úniky ešte niekoľkonásobne vyššie. Z pohľadu odľahlosti lokality voči obci Radvaň nad Laborcom ako aj vzdialenosti okolo 1500 m od rieky Laborec však možno očakávať značné zriedenie uhľovodíkov a ich efektívne odbúranie vďaka procesom biodegradácie a evaporácie. Unikajúce minimálne množstvo metánu nepredstavuje na lokalite žiadne potenciálne nebezpečenstvo. Danú lokalitu, resp. kvalitu vody z hľadiska obsahu uhľovodíkov možno odporučiť v určitých časových intervaloch monitorovať, najmä v prípade možnosti zásahu do koryta v mieste priesaku, či už ľudskou činnosťou, alebo silami prírody.

Na lokalite Vyšný Komárnik nebola zistená prítomnosť analyzovateľného množstva ropných uhľovodíkov, napriek tomu sa ich výskyt v širšom okolí dá predpokladať na základe historických údajov o ťažbe ropy v tejto oblasti, ako aj na základe prítomnosti malého množstva uhľovodíkov zistených BTX analýzou. Prebublávajúci prírodný plyn bol zachytený a analyzovaný. Metán predstavuje termogénny plyn asociovaný s tvorbou ropy, podobne ako na Korni. Prítok metánu spolu s vyššími uhľovodíkmi bol potvrdený aj meraním emanujúceho vzduchu prístrojom Ecoprobe 5.

Uhľovodíky na lokalite Vyšný Komárnik nepredstavujú za daného stavu žiadne ohrozenie zložiek životného prostredia. Jednak z dôvodu praktickej absencie ropných uhľovodíkov, ako aj vďaka veľmi nízkej koncentrácii uhľovodíkových plynov, ktoré voľne unikajú do vzduchu a nemajú možnosť koncentrovať sa. Naviac, na rozdiel od lokality Korňa, z tohto miesta aktívne nevyteká žiadne médium. V tesnom okolí a ani pod touto malou depresiou naplnenou vodou nie je pozorovateľná žiadna vyerodovaná ryha ani zmena farby pôdy, či trávy.

Skúmaný asfalt na lokalite Nezbudská Lúčka predstavuje z hľadiska komplexnosti problematiky geochemickú charakteristiku pevnej formy uhľovodíkov, vzniknutej ako degradačný produkt ropy. Prítomnosť oleanánu v extrakte asfaltu indikuje jeho vznik z organickej hmoty/ropy vrchnokriedového a mladšieho veku. Korelácia rôp zo štruktúry Lipany s potenciálnymi zdrojovými

horninami a skúmaným asfaltom na základe distribúcie steránov C_{27}, C_{28} a C_{29} naznačuje, že asfalt z Nezbudskej Lúčky je degradačným produktom ropy pochádzajúcej z paleogénnych zdrojových hornín. Z hľadiska straty prchavých, či vymývateľných uhľovodíkov počas geologickej histórie a biodegradácie v povrchových podmienkach tento asfalt nepredstavuje v súčasných podmienkach žiadne potenciálne riziko pre vody ani pôdy.

Výsledky práce z metodického hľadiska ukazujú, že v prípade podobných lokalít s nízkymi koncentráciami ropných uhľovodíkov a schopnosťou ich aktívneho odbúravania je jednou z vhodných a dostupných metód sledovania kvality vody BTX analýza. Ak by potvrdila významne zvýšené množstvá uhľovodíkov, je možne pristúpiť k ich kvantifikácii a bližšej chemickej charakteristike ďalšími, najmä chromatografickými metódami.

SLOVNÍK VYBRANÝCH POJMOV

Alifatické uhľovodíky nearomatické organické zlúčeniny pozostávajúce z uhlíka a vodíka, ktoré môžu byť nasýtené (alkány), alebo nenasýtené (alkény, alkíny), z hľadiska štruktúry molekuly môžu byť cyklické a alicyklické.

Asfaltény zhluky molekúl s kondenzovanými aromatickými a naftenickými kruhmi spojenými alifatickými reťazcami. Rozpustné sú napr. v n-heptáne (C_7H_{16}) a toluéne ($C_6H_5CH_3$).

Alkány nasýtené uhľovodíky (bez násobných väzieb medzi atómami uhlíka v molekule), môžu byť lineárne alebo rozvetvené; starší názov – parafíny.

Amorfná organická hmota častice kerogénu, ktoré nevykazujú žiadne výrazné morfologické znaky.

Aeróbny proces alebo prostredie s dostatkom molekulárneho kyslíka. V oxidačných podmienkach je väčšina organickej hmoty degradovaná alebo úplne zničená aeróbnymi mikroorganizmami.

Anaeróbny proces alebo prostredie bez molekulárneho kyslíka. Pri anaeróbnom dýchaní sú namiesto molekulárneho kyslíka využívané alternatívne akceptory elektrónov (nitráty, sírany, karbonáty). Produktom metabolizmu anaeróbnych mikroorganizmov môže byť za určitých podmienok etanol, alebo metán.

Angiospermy krytosemenné kontinentálne vyššie rastliny, ktoré sa vyvinuli na konci obdobia spodnej kriedy.

Anoxické prostredie vodný stĺpec alebo sedimentárne prostredie s nedostatkom kyslíka.

Aromatické uhľovodíky tiež arény, sú cyklické planárne organické zlúčeniny obsahujúce aromatický systém (delokalizovaný systém π-elektrónov); môžu sa skladať z jedného (monoaromatické), alebo viacerých aromatických kruhov (polyaromatické).

Asfalt prírodný tmavohnedý až čierny, pevný až polotekutý bitumén pochádzajúci z alterovanej prírodnej ropy. Skladá sa hlavne z atómov uhlíka a vodíka, obsahuje tiež síru, kyslík a dusík.

Asociovaný plyn prírodný plyn vyskytujúci sa spolu s ropou.

Biodegradácia rozklad organickej hmoty a uhľovodíkov pôsobením mikroorganizmov. K biodegradácii prírodnej ropy dochádza v relatívne malých hĺbkach (zodpovedajúcich asi do 80°C horninovej teploty). Mikroorganizmy metabolizujú najprv štruktúrne najjednoduchšie formy (n-alkány, acyklické izoprenoidy) až neskôr zložitejšie (napr. sterány a triterpány).

Biomarkery zložité organické zlúčeniny pozostávajúce z uhlíka, vodíka a ďalších prvkov, ktoré sa vyskytujú v ropách, horninách a sedimentoch. Ich základná štruktúra sa len veľmi málo, alebo vôbec nelíši od zdrojových molekúl v žijúcom organizme.

Bitumén prírodná zmes rôznych, pôvodne ropných uhľovodíkov, elasticko-viskóznej povahy, zložená hlavne z uhlíka a vodíka, niekedy sa vyskytuje spoju s minerálnou prímesou; rozpustný je v organických

rozpúšťadlách (benzén, chloroform, sírouhlík a pod.), vo vode je nerozpustný.

BTEX (BTX) aromatické uhľovodíky rozpustné vo vode zahŕňajúce benzén, toluén, etylbenzén a xylény.

C_{27}-C_{28}-C_{29} ternárny diagram znázorňuje distribúciu regulérnych steránov s príslušným počtom uhlíkov, indikujúcich zdroj organickej hmoty.

Cyklické uhľovodíky uhľovodíky s uzavretým uhlíkovým reťazcom. Delia sa na cykloalkány, cykloalkény, cykloalkíny a arény.

Chromatogram graf znázorňujúci distribúciu jednotlivých separovaných zložiek vo forme píkov voči retenčnému času ich separácie. Porovnávanie chromatogramov jednotlivých rôp je založené na porovnaní pomerov výšok alebo plôch vybraných píkov. Vloženie interného štandardu umožňuje priame porovnanie koncentrácie vybraných píkov vo vzorkách.

Deasfaltáž (angl. deasphalting) proces vyzrážania asfalténov z prírodnej ropy v dôsledku úniku uhľovodíkových plynov z hlbokých do plytších polôh kolektorskej horniny. V laboratórnych podmienkach možno asfaltény vyzrážať pridaním ľahkých uhľovodíkov (pentán, hexán) do ropy.

Diagenéza predstavuje nízkoteplotný (do 50°C) proces biologickej, fyzikálnej a chemickej alterácie organickej hmoty rozptýlenej v sedimentoch. Predchádza hlavnej fáze tvorby ropy, ale v rámci diagenézy sa tvorí biogénny plyn.

Extrakt ropa alebo bitumén získaný z horniny pomocou organických extrakčných činidiel.

Fenantrén aromatický uhľovodík pozostávajúci z troch spojených aromatických kruhov

Fytán nasýtený izoprenoid obsahujúci 20 atómov uhlíka (i-C_{20}).

GC-MS (z angl. gas chromatography-mass spectrometry) analytická metóda založená na spojení plynovej chromatografie a hmotnostnej spektroskopie pre získanie štruktúrnych informácii špecifických zlúčenín. Na princípe GC-MS analýzy je založená hlavne interpretácia biomarkerov.

GC-FID (angl. Gas Chromatography – Flame Ionozation Detektor) Plynový chromatograf vybavený plameňovo ionizačným detektorom.

Hmotnostné spektrum graf znázorňujúci závislosť pomeru hmotnosti a náboja (m/z) voči intenzite. Využívajú sa na predbežnú identifikáciu zlúčenín, ktoré sú diagnostické pre niektoré špecifické štruktúry (metóda fingerprintu).

Hopány pentacyklické triterpány (C_{27}-C_{35}) vznikajúce v bakteriálnych membránach a väčšinou sú dominantnými triterpánmi v ropách. Najrozšírenejší je hopán C_{30} (17α,21β).

Izoprenoid nenasýtený uhľovodík, ktorého molekulová štruktúra obsahuje izoprénovú jednotku (2-metyl-buta-1,3-dién, vzorec CH_2=C(CH_3)CH=CH_2). Produkujú ho mnohé rastliny. Medzi typické acyklické izoprenoidy vyskytujúce sa v ropách a horninových extraktoch patrí pristán a fytán.

Kerogén organická hmota rozptýlená v sedimentárnych horninách, ktorá je nerozpustná v oxidujúcich kyselinách, v zásadách, ani v bežných organických rozpúšťadlách. Vzniká z odumretých organizmov rastlinného a živočíšneho pôvodu v procese diagenézy. Pri zvýšenej teplote uvoľňuje ropné a plynné uhľovodíky.

Korelácia typu ropa-ropa porovnanie chemického zloženia vyjadrujúceho genetické vzťahy medzi jednotlivými prírodnými ropami navzájom. Tieto sú založené na porovnaní geochemických údajov vrátene biomarkerov a izotopického zloženia. Zdrojová hornina môže byť pri tom neznáma.

Lakustrinná (organická hmota) organická hmota usadená v jazernom prostredí.

Metán hlavná zložka prírodného plynu (CH_4).

Migrácia podpovrchový pohyb uhľovodíkových flúid. Zahŕňa primárnu, sekundárnu migráciu, akumuláciu a presakovanie.

- *primárna* tiež expulzia, vytesnenenie vytvorenej ropy z jemnozrnných zdrojových hornín do pórovitejšieho prostredia na krátke vzdialenosti.
- *sekundárna* pohyb ropy v pórovitom alebo rozpukanom horninovom prostredí vplyvom tlaku rozpustených plynov a prehriatych flúid (vody) na väčšie vzdialenosti (rádovo od desiatok m po stovky km).

Mikrobiálny plyn (biogénny plyn) plyn obsahujúci viac ako 99% metánu, je produkovaný baktériami v plytších polohách (do horninovej teploty ~ 80°C). V porovnaní s termogénnym metánom je ochudobnený o izotop ^{13}C.

Naftalén aromatický uhľovodík pozostávajúci z dvoch spojených aromatických kruhov.

NSO zložky (rezíny) frakcia ropy rozpustná v pentáne, ktorá okrem uhlíka a vodíka obsahuje ďalšie prvky vrátane dusíka, síry a kyslíka. Tieto zložky sa tiež nazývajú heterozložky alebo neuhľovodíky.

Oleanán C_{30} pentacyklický triterpán, biomarker odvodený od angiosperm. Jeho prítomnosť v ropách a extraktoch indikuje vrchnokriedový a mladší (terciérny) vek.

Organická hmota uhlíkatý materiál biogénneho pôvodu vyskytujúci sa väčšinou v sedimentárnych horninách. Zahŕňa odumreté rastlinné a živočíšne zvyšky, kerogén, bitumén, ropu a plyn. V sedimentoch sa vyskytuje v rozptýlenej (kerogén) alebo akumulovanej forme (ložiská kaustobiolitov).

Plynová chromatografia analytická metóda na separáciu jednotlivých chemických zložiek alebo skupín na základe rýchlosti ich unášania v stacionárnej fáze. Analyzovaná zmes je vstreknutá do stacionárnej fázy (kvapalina s vysokou molekulovou hmotnosťou), v ktorej je unášaná mobilnou fázou (inertný plyn). Jednotlivé zložky sú separované (rozdeľované) na základe ich molekulovej hmotnosti. Separované zložky sú identifikované rôznymi typmi detektorov, v prípade ropy a horninových extraktov sa používa plameňovo ionizačný detektor (FID).

Prírodný plyn prírodná zmes plynných uhľovodíkov – metánu, etánu, propánu a butánu v rôznom pomere, niekedy aj spolu s pentánom a hexánom a s neuhľovodíkovými plynmi ako oxid uhličitý, sírovodík, dusík, vodík a hélium.

Pristán nasýtený izoprenoid obsahujúci 19 atómov uhlíka (i-C_{19}).

Retén polycyklický aromatický uhľovodík (metyl izopropyl fenantrén) produkovaný ihličnatými drevinami; biomarker vyšších rastlín.

Ropa zmes tekutých uhľovodíkov rôznej molekulovej hmotnosti a ďalších tekutých organických zlúčenín, ktorá vzniká a vyskytuje sa v geologických formáciách pod zemským povrchom.

- ľahká ropa s hustotou menej ako 870 kg.m^{-3}.
- ťažká ropa s hustotou 920 až 1000 kg.m^{-3}.
- veľmi ťažká ropa s hustotou nad 1000 kg.m^{-3}.

Sterány skupina tetracyklických nasýtených biomarkerov pozostávajúca zo šiestich izoprénových jednotiek. Sú odvedené od sterolov živých organizmov. Najčastejšie využívané sterány v geochémii sú v oblasti C_{26}–C_{30}, sledované sú v hmotnostných chromatogramoch m/z 217 (218).

Suchý plyn prírodný plyn obsahujúci hlavne metán a neobsahujúci ľahko kondenzujúcu gazolinickú frakciu.

Terpány široká skupina zložitých rozvetvených cyklických biomarkerov zahŕňajúca hopány a tricyklické zlúčeniny. Sleduje sa v hmotnostných chromatogramoch m/z 191.

Termogénny plyn uhľovodíkový plyn, ktorý vzniká termickým štiepením organickej hmoty. V porovnaní s mikrobiálnym (biogénnym) plynom je obohatený o izotop ^{13}C.

Triterpány skupina nasýtených biomarkerov pozostávajúca zo šiestich izoprénových jednotiek.

Uhľovodíky rozličné organické zlúčeniny zložené z uhlíka a vodíka vyskytujúce sa v tekutom, plynnom alebo pevnom skupenstve.

- *ľahké plyny*, ktoré sú pri štandardných teplotných a tlakových podmienkach prchavé v rozsahu od metánu po oktán vrátane izo- a cyklo alkánov a aromatických zlúčenín.
- *aromatické uhľovodíky* obsahujúce jeden a viac benzénových kruhov. Vzorec monoaromatických uhľovodíkov (napr. benzény, toluény, xylény) je C_nH_{2n-6}. Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU) obsahujú najmenej dva a viac vzájomne spojených aromatických kruhov ležiacich v rovine.
- *nasýtené nearomatické zložky* ropy zahŕňajúce lineárne aj vetvené alkány a cykloalkány
- *nenasýtené uhľovodíky* obsahujúce jednu alebo viac dvojných alebo trojných väzieb. Väčšina nenasýtených uhľovodíkov je v podmienkach existencie ropy nestabilná.

Vitrinit uhoľný macerál pochádzajúci z vyšších terestrických drevitých rastlín. Častice vitrinitu v jemnozrnných sedimentoch sa využívajú na meranie svetelnej odraznosti vitrinitu (Ro) pre určenie stupňa tepelnej zrelosti.

Vlhký plyn (kondenzát, gazolín) prírodný plyn obsahujúci etán, propán a vyššie uhľovodíky a menej ako 98% metánu voči všetkým ostatným uhľovodíkom. Zóna produkcie gazolínu sa nachádza pod ropným oknom a nad plynovým oknom. Zrelosťou zodpovedá odraznosti vitrinitu medzi 1,3 až 2,0%.

Vymývanie vodou (angl. waterwashing) odstránenie ľahšie rozpustných zložiek (ľahké uhľovodíky, aromáty) z ropy vymývaním, ak je v kontakte s vodou. Často prebieha spolu s procesom biodegradácie.

Zrelosť (tepelná) oblasť teplom riadených reakcii vedúcich k transformácii sedimentárnej organickej hmoty na ropu až plyn a grafit. Aktuálny stupeň tepelnej premeny organickej hmoty sa určujú pomocou rôznych meraných a analytických parametrov (odraznosť vitrinitu, maximum pyrolytickej teploty T_{max}, pomer izomerizácie biomarkerov). Tepelná premena organickej hmoty predstavuje nevratné reakcie.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Abrams, M.A., 2005: Significance of hydrocarbon seepage relative to petroleum generation and entrapment. Marine and Petroleum Geology 22, 457-477

Adda, v. K., 1902: Geologische Aufnahme im Interesse von Petroleum. Schuerfungen im noerdlichen Teile des Commitates Zemplín in Ungarn. Mitt. a.d.Jb.d.k.ung.geol.R.A., XII. BGd., 3. Eft.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1999: Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons. U.S. Department Of Health And Human Services, Atlanta, Georgia, USA, 135-158

Andrusov, D., 1958: Geológia československých Karpát, diel I. SAV, Bratislava, 304

Behrmann, J. H., Stiasny, S., Milička, J., Pereszlényi, M., 2000: Quantitative reconstruction of orogenic convergence in the North-East Carpathians. Tectonophysics. V 319, 2, 111-127

Bezák, V., Šefara, J., Bielik, M., Kubeš, P., 1997: Model of the Western Carpathian lithosphere. In Grecula, P., Hovorka, D., Putiš, M., (Eds.) Geological evolution of the Western Carpathians. Mineralia Slovaca – monografia, Bratislava, 261-268

Bezák, V., Elečko, M., Fordinál, K., Ivanička, J., Kaličiak, M., Konečný, V., Maglay, J., Mello, J., Nagy, A., Polák, M., Potfaj, M., Žec, B., 2009: Prehľadná geologická mapa SR v mierke 1 : 200 000. Spoločné vysvetlivky. ŠGÚDŠ, Bratislava, 560 s.

Biely, A., Bezák, V., Elečko, M., Gross, P., Kaličiak, M., Konečný, V., Lexa, J., Mello, J., Nemčok, J., Potfaj, M., Rakús, M., Vass, D., Vozár, J., Vozárová, A., 1996: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenska 1:500 000. Geologická služba SR, Bratislava, 7-8

Bienik, J., 1982: Ropa, zemný plyn a životné prostredie. Alfa, Bratislava, 240 s.

Bieniková, A., Bienik, J., 1986: Samočistiace procesy pôdy znečistenej ropou. In Zemný plyn a nafta, 31, 2, 205-217

Bordenave, M.L., (Ed.), 1993: Applied petroleum Geochemistry. Editions Technip, Paris, 524 s.

Böck, J., 1909: Der Stand der Petroleumschuerfungen in den Laendern der ungarischen heiligen Krone. Mitt.a.d.Jb. D.ung.k.geol.RA.

Böhm, V., 1983: Regionálna hydrogeológia ČSSR II. (Západné Karpaty). Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, 134 s.

Branišová, M., (Ed.), 1985: Ochrana životného prostredia pri geologickom prieskume, čerpacích pokusoch, ťažbe a podzemnom skladovaní živíc. Záverečná správa koncernovej úlohy K-06-125-050. Archív VVNP š.p., Bratislava, 226 s.

Brix, F., Schultz, O., 1993: Erdoel und Erdgas in Oesterreich. Verlag Naturhistorisches Museum Wien, 688 s.

Buday, T., 1961: Nafta a plyn v československých Karpatech. Knihovna ÚÚG, Praha, 38, 163

Bujok, P., 2003: Vliv vrtného průzkumu, těžby a uskladňování kapalných a plynných uhlovodíků na životní prostředí. VŠB-TU, Ostrava, 186 s.

Caenn, R., Darley, H.C.H., Gray, G.R., 2011: Composition nad properties od drilling and completion fluids. 6th Ed., Gulf professional publishing, Burlington, USA, 720 s.

Carls, M.G., Babcock, M.M., Harris, P.M., Irvine G.V., Cusick, J.A., Rice, S.D., 2001: Persistence of Oiling in Mussel Beds after the Exxon Valdez Oil Spill. Marine Environmental Research, 51(2), 167–190

Clark, R.C.Jr., Patten, B.G., DeNike, E.E., 1978: Observations of a Cold-Water Intertidal Community After 5 Years of a Low-Level, Persistent Oil Spill from the General M.C. Meigs . Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 35(5), 754-765

Coats, D. A., Imamura, E., Fukuyama, A.K., Skalski, J.R., Kimura, S., Steinbeck, J., 1999: Monitoring of biological recovery of Prince William Sound intertidal sites impacted by the Exxon Valdez oil spill. NOAA Technical Memorandum NOS OR&R 1, Final report. Seattle, USA, 73 s.

Csonots, L., Nagymarosi, A., Horváth, F., Kováč, M., 1992: Tertiary evolution in the Intra-Carpathian area : a model. Tectonophysics, 208, 221-241

Darley, H.C.H., Gray, G.R., 1988: Composition and Properties of Drilling and Completion Fludis. 5th Ed., Gulf Publishing Company. Houston, TX, USA, 643 s.

Evans, D., Highley, D., Gale, I., Cowley, J., 2008: Underground Storage. Mineral Planning Factsheet. British Geological Survey, UK, 22 s.

Fendeková, M., Böhm, V., Čech, F., Hyánková, K., Melioris, L., Némethy, P., Trnovec, A., 1997: Základy hydrogeológie. Univerzita Komenského, Bratislava, 236 s.

Finegas, M., (Ed.), 2011: Oil spill science and technology. Gulf professional publishing, Burlington, USA, 1156 s.

Fisher, C.R., White, H.K., Hsing, P., Cho, W., Shank, T.M., Cordes, E.E., Quattrini, A.M., Nelson, R.K., Camilli, R., Demopoulos, A.W.J., German, C.R., Brooks, J.M., Roberts, H.H., Shedd, W., Reddy, C.M., 2012: Impact of the Deepwater Horizon oil spill on a deep-water coral community in the Gulf of Mexico. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 109 (50), 20303–20308

FK., 1953: Československý asfalt, Varín. Lidé a Země, 2, 233

Franců, J., 1986: Výsledky mikrofotometrického a pyrolytického výskumu organických látok v profiloch vrtov Šambron1 a Šariš1. MS, GÚ SAV Bratislava

Franců, J., 1987: Mikrofotometrická analýza kerogénu v profile vrtu Šariš1. MS, GÚ SAV Bratislava

Franců, J., Müller, P., 1983: Organic matter maturity in Peri-klippen flysch of the Inner Carpathian Mts. (East Slovakia). Geol. Zbor. Geol. Carpat., 34, 4, 483-494

Franců J., Radke, M., Schaefer, R.G., Poelchau H.S., Čáslavský J., Boháček Z., 1996: Oil-oil and oil-source rock correlations in the northern Vienna Basin and adjacent Carpathian Flysch Zone (Czech and Slovak area). In: Wessely G., and Liebl, W (eds.): Special Publication of the European Association of Geoscientists and Engineers, No. 5: Oil and gas in Alpidic thrust belts and Basins of Central and East Europe. Geological Society London, 343-353

Gergely, M., 1938: Chemicko - hutnícky priemysel Slovenska v druhom decéniu republiky. Chem.listy, 32, 278-285

Golonka, J., Picha, F.J., (Eds.), 2006: The Carpathians and their Foreland: Geology and hydrocarbon resources. AAPG, Tulsa (OK), USA, 608 s.

Grecula, P., Roth, Z., 1978: Kinematický model Západních Karpat v souborném řezu. Sborník geologických věd, Geologie, 32, 49-73

Gross, P., Köhler, E., Samuel, O., 1984: Nové litostratigrafické členenie vnútrokarpatského paleogénu. Geologické Práce, Správy, 81, 103-118

Gross, P., Buček, S., Ďurkovič, T., Filo, I., Maglay, J., Halouzka, R., Karoli, S., Nagy, A., Spišák, Z., Žec, B., Vozár, J., Borza, V., Lukáčik, E., Janočko, J., Jetel, J., Kubeš, P., Kováčik, M., Žáková, E., Mello, J., Polák, M., Siráňová, Z., Samuel, O., Snopková, P., Raková, J., Zlinská, A., Vozárová, A., Žecová, K., 1999: Vysvetlivky ku geologickej mape Popradskej kotliny, Hornádskej kotliny, Levočských vrchov, Spišsko-šarišského medzihoria, Bachurne a Šarišskej vrchoviny 1:50 000. Geologická služba SR, Bratislava, 66-190

Hanzel, V. (Ed.), Zakovič, M., Vrana, K., Elečko, M., Klinec, A., Polák, M., Pristaš, J., Vaškovský, I. 1996: Vysvetlivky k základnej hydrogeologickej mape SR 1:200 000. Vydavateľstvo Dionýza Štúra, Geologická služba SR, Bratislava, 165 s.

Harča, V., 1979: Naftovo-geochemický výskum z vrtu Lipany1. Manuskript, GÚDŠ, Bratislava

Harča, V., 1986: Geochemická charakteristika organickej hmoty vrtu Šariš1. Manuskript, GÚDŠ, Bratislava

Henkel, L.A., Nevins, H., Martin, M., Sugarman, S., Harvey, J.T., Ziccardi, M.H., 2014: Chronic oiling of marine birds in California by natural petroleum seeps, shipwrecks, and other sources. Marine Pollution Bulletin, 79, 155–163

Hók, J., Kahan, Š., Aubrecht, R., 2001: Geológia Slovenska. Univerzita Komenského, Bratislava, 48 s.

Hrouda, F., Potfaj, M., 1993: Deformation of sediments in the post-orogenic Intra-Carpathian Paleogene Basin as indicated by magnetic anisotropy. Tectonophysics, 224, 425-434

Hunt, M., 1996: Petroleum Geochemistry and Geology. Freeman, New York, 743 s.

Hynie, O., 1925: Flyš v okolí průsmyku dukelského se strany slovenské. Sborník SGÚ V., Praha

International Petroleum Industry Environmental Conservation Association (IPIECA), 2009: A guide for drilling personnel,managers and health professionals in the oil and gas industry. London, United Kingdom, 60 s.

Jetel, J., 1995: Nové pohľady na hydrogeológiu karpatského flyšu a centrálnokarpatského paleogénu. III. Geologické dni Jána Slávika, GÚDŠ, Bratislava

Jetel, J., Rybářová, L., 1975: Hydrogeologie a hydrochemie Moravsko-slezských Beskyd. Ústřední ústav geologický, Praha

Jetel, J., Molnár, J., Vranovská, A., 1990: Hydrogeologický výskum Hornádskej kotliny. Záverečná správa, Geologická služba SR, Bratislava

Jetel, J., Nemčok, J., Tkáč, J., 1993: Hydrogeologický výskum Spišskej Magury. Záverečná správa, Geologická služba SR, Bratislava

Kettner, R., 1922: Bericht ueber die geologischen Aufnahmen im petroleumfuehrenden Gebiete der oestlichen Slowakei in Duklapass und im Laborecflussgebiete bei Medzilaborce und Radvaň. Posudek. Geofond ÚÚG, P523

Koráb, T., 1983: Geologická mapa Nízkych Beskýd– východná časť. GÚDŠ, Bratislava, 3

Koráb, T., Ďurkovič, T., 1978: Geológia dukelskej jednotky (flyš východného Slovenska). Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 194 s.

Koráb, T., Potfaj, M., Vass, D., Wunder, D., Bálint, J., 1991: Geologické perspektívy nových výskytov ropy a zemného plynu v SR. Záverečná správa za roky 1986 - 1991. MS, GÚDŠ Bratislava

Kováč, M., Marko, F., Nemčok, M., 1993: Neogene evolution and basin opening in the Western Carpathians. Tectonophysics, 226, 401-416

Kováč, M., Plašienka, D., 2003: Geologická stavba oblasti na styku Alpsko-karpatsko-panónskej sústavy a priľahlých svahov Českého masívu. Univerzita Komenského, Bratislava, 88 s.

Král, M., 2006: Vrt Lipany 1. Záverečná správa geologickej úlohy. I. etapa prác. Thermex, Pezinok, 73 s.

Kvenolden, K.A., Cooper, C.K., 2003: Natural seepage of crude oil into the marine environment. Geo-Mar. Lett. 23, 140-146

Landes, K. K., 1973: Mother nature as an oil polluter: American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v. 57, 637–641

Landová, M., 1930: Rozbor přírodního asfaltu ze Strečna na Slovensku. Chem. listy, 24, 461-462

Lexa, J., Konečný, V., 1998: Geodynamic aspects of the Neogene to Quaternary volcanism. In Rakús, M., (Ed.), Geodynamic development of the Western Carpathians. ŠGÚDŠ, Bratislava, 219-240

Link, W.K., 1952: Significance of oil and gas seeps in world oil exploration. AAPG Bulletin, 36, 1505-1540

Macek, J., 2010: Environmentálne aspekty likvidácie ropných kalov v naftovom priemysle. ŠVK, PriF UK, Bratislava, 1436-1441

Macek, J., Franců, J., Milička, J., 2013: Oil and gas seep degradation and water washing near Turzovka, Carpathian Flysch Belt, NW Slovakia. Organic Geochemistry, Vol.1: Trends for the 21st Century, Costa Adeje, 480-481

Macek, J., 2014: Geochemická charakteristika prírodných uhľovodíkov a ich vplyv na sprievodné vody vo vybraných roponosných terénoch Západných Karpát na Slovensku. Dizertačná práca, Univerzita Komenského, Bratislava, 152 s.

Macgregor, D.S., 1993: Relationships between seepage, tectonics and subsurface petroleum reserves. Marine and Petroleum Geology, 10 (6), 606-619

Maheľ, M., 1986: Geologická stavba československých Karpát, Paleoalpínske jednotky 1. SAV, GÚDŠ, Bratislava

Malík, P., Bajtoš, P., Bodiš, D., Cicmanová, S., Fendek, M., Michalko, J.,. Rapant, S., Remšík, A., 2006: Syntéza hydrogeologických pomerov Slovenska. Manuskript – archív Geofondu ŠGÚDŠ, Bratislava, 66 s.

Marschalko, R., 1978: Vývoj sedimentárnych bazénov a paleotektonická rekonštrukcia Západných Karpát. In Vozár, J., (Ed.), Paleogeografický vývoj Západných Karpát, GÚDŠ, Bratislava

Masaryk, P., Milička, J., Pereszlényi, M., Pagáč, I., 1995: Niektoré výsledky geofyzikálnych, geochemických a litofaciálnych výskumov v paleogéne Levočského pohoria. Zborník referátov z konferencie „III. Geologické dni Jána Slávika“, GÚDŠ Bratislava

Matějka, A., 1946: Nafta v Československé republice. Posudek. Archiv ČND, č. 164

Menčík, E., 1961: Naftonosnost a plynonosnost karpatského flyšového pásma. Knihovnička Ústředního geologického ústavu, 38, 17, 126 s.

Menčík, E., Pesl, V., 1958: Východoslovenský flyš z hlediska současných znalostí jeho naftonadějnosti. Závěrečná zpráva výskumního úkolu. Archiv Ústavu pro naftový výzkum, Brno, 132 s.

Menčík, E., Pesl, V., Plička, M., 1967: Živičné projevy ve východoslovenské části vnějších (flyšových) Karpat. Práce Ústavu geologického Inženýrství, 25, 12, 148 s.

Milbauer, J., Slavík, F., 1929: Nerostné suroviny, jejich úprava a zpracování. Ed. Chemická technologie, 1, 349

Milička, J., 1997: Zhodnotenie sedimentárnej organickej hmoty a povrchových prejavov uhľovodíkov v oblasti prieskumných území Miková a Korňa. Čiastková záverečná správa za I. etapu úlohy TR: K06-125-180: Geologické mapovanie, geochemický výskum a geofyzikálny prieskum ľahkými terénnymi metódami. Archív SPP OZ VVNP Bratislava, 21 s.

Milička, J., 1999a: Organicko-geochemické zhodnotenie analýz vrtných jadier, výplachových úlomkov, chemického a izotopického rozboru plynov, zloženia rôp a extraktov hornín z vrtov Alexander 1 a Korňa 1. MS, archív SPP š.p. OZ VVNP Bratislava, 30 s.

Milička, J., 1999b: Organicko-geochemické zhodnotenie sedimentárnej organickej hmoty a prírodných uhľovodíkových prejavov vo vybraných oblastiach Západných Karpát. Habilitačná práca, PriF UK Bratislava, 167 s.

Milička, J., Pereszlényi, M., Vitáloš, R., 1996: Petroleum potential of the inner West Carpathian Paleogene sediments (Eastern Slovakia). 58th EAGE Conference, Amsterdam

Milička, J., Macek, J., 2012: Historical and geochemical outlines of the oil-gas seepage near Turzovka town; Flysch Belt, NW Slovakia. Acta geologica Slovaca, 4, (1), 2012, 7–13

Milička, J., Macek, J., 2013: Historical and geochemical outlines of the oil occurence and production near Miková village; Flysch Belt, NE Slovakia. Acta geologica Slovaca, 5, (1), 2013, 29-37

Mišík, M., Chlupáč, I., Cicha, I., 1985: Stratigrafická a historická geológia. SPN, Bratislava, 576 s.

Mohler, C.E., Kuhlman, R.L., Witham, C.A., Poindexter, M.K., 2011: Development of High-Performance Drilling Fluids using High-Throughput Methods. AADE National Technical Conference, Houston (TX), USA, 6 s.

Moldowan, J. M., Fago, F. J., Huizinga, B. J., Jacobson, S.R., 1991: Analysis of oleanane and its occurence in Upper Cretaceous rocks. In Organic

geochemistry- Advances and Applications in Energy and Natural Environment (Ed. D.A.C. Manning), Manchester Univ. Press, Manchester, 195-197

Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 269/2010 Z. z. z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd

Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z.z. z 8. decembra 2010, ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu

National Research Council, 2003: Oil in the sea III: inputs, fates and effects. National Academic Press, Washington, USA, 265 s.

Neff, J.M., 2005: Composition, Environmental Fates, and Biological Effect of Water Based Drilling Muds and Cuttings Discharged to the Marine Environment. American Petroleum Institute. Duxbury, MA, USA, 83 s.

Nemčok, J., Zakovič, M., Gašpariková, V., Ďurkovič, T., Snopková, P., Vrana, K., Hanzel, V., 1990: Vysvetlivky ku geologickej mape Pienín, Čergova, Ľubovnianskej a Ondavskej vrchoviny 1:50 000. GÚDŠ, Bratislava

Nemčok, J., Bezák, V., Janák, M., Kahan, Š., Ryka, 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. GÚDŠ, Bratislava

Nicodem, D.E., Conceacao, M., Fernandes, Z., Guedes, C.L.B., Correa, R.J., 1997: Photochemical processes and environmental impact of petroleum spills. Biogeochemistry, 39, 121-138

NIGOGA, 2000: The Norwegian Industry Guide to Organic Geochemical Analyses, Edition 4.0 (30 May 2000), Internal manual used at CGS Prag Laboratory, 102 s.

Oszczypko, N., Oszczypko-Clowes, M., Golonka, J., Marko, F., 2005: Oligocene-Lower Miocene sequences of the Pieniny Klippen Belt and adjacent Magura Nappe between Jarabina and the Poprad River (East Slovakia and South Poland): their tectonic position and palaeogeographic implications . Geological Quarterly, 2005, 49 (4), 379–402

Pelikán, V., 1983: Ochrana podzemných vôd. SNTL, Praha, 321 s.

Pereszlényi, M., Milička, J.,Vitáloš, R., 1995: Zóny zrelosti potenciálnych materských hornín a tvorba uhľovodíkov v sedimentoch "Širšej oblasti Levočských vrchov". Čiastková záverečná správa úlohy číslo: 21 84 000 432 205 "Flyš východného Slovenska - geofyzika, štúdia". Archív SPP OZVVNP, Bratislava, 30 s.

Pereszlényi, M., Janků, J., Pagáč, I., Maheľ, M., Čechová, A., 1996: Zhodnotenie perspektív vyhľadávania uhľovodíkov vo vybraných oblastiach Západných Karpát. MS, Záverečná správa úlohy 93 018 32 205 1, Geofond Bratislava, 126 s.

Pereszlényi, M., Vitáloš, R., Milička, J., Janků, J., Slávik, M., 1997: Ropoplynonosnosť akrečnej prizmy Západných Karpát na Slovensku. MND Hodonín, Czech gas and oil association, Luhačovice, 197–199

Pereszlényi, M., Milička, J., Vitáloš, R., 1999: Outline of petroleum geology of the Flysch belt, Western Carpathians, Slovakia. Extended abstracts of the EAGE 60th Conference, Leipzig, Nemecko

Pereszlényi, M., Milička J., Pereszlényiová, A., Vitáloš, R., 2002: Zhodnotenie organicko-geochemických prác, geohistorické modelovanie a vývoj generačných zón uhľovodíkov vo východoslovenskej neogénnej panve a priľahlom okolí. Záverečná správa úlohy 4197: „Uhľovodíkový potenciál východoslovenského neogénu a priľahlých častí flyšového pásma – štúdia“. Archív SPP OZVVNP, Bratislava, 179 s.

Peters, K.E., Walter, C.C., Moldovan, J.M., 2005a: Biomarker Guide I. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Cambridge University Press, New York, Volume II, Second edition, 471 s.

Peters, K.E., Walter, C.C., Moldovan, J.M., 2005b: Biomarker Guide II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Cambridge University Press, New York, Volume II, Second edition, 1155 s.

Philp, R.P., Crisp, P.T., 1982: Surface geochemical methods used for oil and gas prospecting - a review. Journal of Geochemical Exploration, 17, 1-34

Piatt, J.F., Ford, R.G., 1996: How many seabirds were killed by the Exxon Valdez oil spill? Am. Fish. Soc. Symp. 18, 712-719

Picha, F. J., Krejčí, O., Franců, J., Müller, P., Pereszlényi, M., Stráník, Z., 1996: Exploring for Hydrocarbons Under Thrust Belts--A Challenging New Frontier in the Carpathians and Elsewhere . AAPG Bull. , 80, (10), 1547–1564

Plička, M., 1968: Joint zones in the Flysch of the Czechoslovak Carpathians and in the Paleozoic of the SE border of the Czech Massif. Geologické práce, Bratislava, 119-127

Plička, M., Liškutinová, D., 1958: Systematický výzkum a vyhodnocení výskytů živic v ČSR. Záverečná zpráva k problému: Vyhodnocení výskytů živic v magurském flyši a ve vnejší skupine fl yšové. ČS naftové doly n.p., Výzkumný ústav Brno, Archív ČGS Praha, 222 s.

Polesňák, P., 1986: Geochemické hodnotenie vrtu Šariš 1 a Lipany 5. MS, archív MND a.s. Hodonín

Posewitz, T., 1907: Petroleum und Asphalt in Ungarn. Sondernabdr.a.d.Mitt.a.d.Jb., d.k.ung.geolog.RA.

Potfaj, M., 1993: Postavenie bielokarpatskej jednotky v rámci flyšového pásma Západných Karpát. Geologické práce, Správy, 98, 55-78

Potfaj, M., Šlepecký, T., Maglay, J., Hanzel, V., Boorová, D., Žecová, K., Kohút, M., Nagy, A., Teťák, F., Vass, B., Sandanus, M., Buček, S., Sýkora, M., Köhler, E., Fejdiová, O., Kandera, K., Samuel, O., Bubník, M., Beleš, F., 2003: Vysvetlivky ku geologickej mape regiónu Kysuce. ŠGÚDŠ, Bratislava, 194 s.

Quigley, D.C., Hornafius, J.S., Luyendyk, B.P., Francis, R.D., Clark, J., Washburn, L., 1999: Decrease in natural marine hydrocarbon seepage near Coal Oil Point, California, associated with off-shore oil production. Geology 17:1047–1050

Radke, M., Welte, D.H., 1981: The methylphenanthrene index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In Bjoroy, M., (ed), 1983: Advances in organic geochemistry. Wiley, Chichester, UK, 504-512

Rajchel, L., Józefko, I., Rajchel, J., Motyka, J., Chrzšstowski, J., 2002: Occurrence and utilization of the mineral waters of Szczawa, Krościenko and Szczawnica. Geologica Carpathica, Vol. 53, 5 s.

Reeder, L.R., Cobbs, J.H., Field, J.W.Jr., Finley, W.D., Vokurka, S.C., 1977: Review and Assessment of Deep-Well Injection of Hazardous Waste. Report, NTIS, USA, 315 s.

Reis, J. C., 1996: Environmental Control in Petroleum Engineering. Gulf Publishing Company, Houston (TX), USA, 287 s.

Repka, P., 1974: Podzemné vody paleogénu. Materiály z III. celoslovenskej geologickej konferencie. SGÚ, Bratislava, 37-42

Rice, D.D., Claypool, G.E., 1981: Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas. AAPG Bull., 65, 1, 5-25

Roberts, H.H., Aharon, P., Carney, R., Larkin, J., Sassen, R., 1990: Sea floor response to hydrocarbon seeps, Louisiana continental slope. Geomarine Letters 10, 232–243

Roca, E., Bessereau, G., Jawor E., Kotarba, M., Roure F., 1995: Pre-Neogene evolution of the Western Carpathians: Constrains from the Bochnia — Tatra Mountains section (Polish Western Carpathians). Tectonics, 14, 855–873.

Rudinec, R., 1992: Ropné a plynové akumulácie pri Lipanoch na východnom Slovensku, ich osobitosti a problémy. Mineralia Slovaca, 24, 357-366

Selley, R.C., 1992: Petroleum seepages and impregnations in Great Britain. Mar. Petrol. Geol., 9 (3), 225-329

Slaczka, A., Kruglow, S., Golonka, J., Oszczypko, N., Popadyuk, I., 2006: Geology and hydrocarbon resources of the Outer Carpathians, Poland, Slovakia, and Ukraine: The general geology of the Outer Carpathians, Poland, Slovakia, and Ukraine. In Golonka, J., Picha, F.J., (Eds.), The Carpathians and their Foreland: Geology and hydrocarbon resources. AAPG, Tulsa (OK), USA, 221–258

Soták, J., Spišiak, J., Baráth, I., Bebej, J., Biroň, A., Hrnčárová, M., Hlavatá Hudáčková, N., Hurai, V., Kotulová, J., Kováč, M., Marko, F., Marschalko, R., Michalík, J., Milička, J., Mišík, M., Pitoňák, P., Pereszlényi, M., Plašienka, D., Prokešová, R., Reháková, D., 1996: Zhodnotenie geologickej stavby Levočských vrchov: Štúdia č. ú. 21-84-004 / 3-2-205-5400-1. Flyš východného Slovenska. Banská Bystrica, 1193

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, Vol. 18, 87-114

Spies, R.B., 1987: The biological effects of petroleum hydrocarbons in the sea: Assessment from the field and microcosms. Long-term environmental effects of offshore oil and gas development. Elsevier applied science, London, 411-467

Spies, R.B., Stegeman, J.J., Hinton, D.E., Woodin, B., Smolowitz, R., Okihiro, M., Shea, D., 1996: Biomarkers of hydrocarbon exposure and sublethal effects in embiotocid fishes from a natural petroleum seep in the Santa Barbara Channel. Aquat toxicol, 34, 3, 195-219

Stráník, Z., 1981: Litofaciální vývoj a korelace menilitového souvrství v flyšovém pásmu Karpat na Moravě. Zemní plyn a nafta, Hodonín, v. 26, no. 1, 9–18

Šimánek, V., 1975: Geochemická charakteristika sedimentárních hornin čs. Karpat z hlediska rozptýlené organické substance. MS, archív ÚÚG Brno, 52 s.
Švadlenka, P., 2004: Vtláčení tekutých odpadů do vytěžených ložisek uhlovodíků. Acta Montanistica Slovaca, 9 (3), 313-315
Tőlgyessy, J., Betina, V. Frank, V., Fuska, J., Lesný, J., Moncmanová, A., Palatý, J., Piatrik, M., Pitter, P., Prousek, J., 1984: Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia. VEDA, Bratislava, 532 s.
Vass, D., Began, A., Gross, P., Kahan, Š., Krystek, I., Köhler, E., Lexa, J., Nemčok, J., Ružička, M., Vaškovský, I., 1988: Vysvetlivky k mape Regionálne geologické členenie Západných Karpát a severných výbežkov Panónskej panvy na území ČSSR. GÚDŠ, Bratislava, 67
Vitáloš, R., Pereszlényi, M., Masaryk, P., Trgiňa, P., Pereszlényiová, A., Milička, J., Šujan, M., Ďurkovič, T., Ďurovič, V., Hók, J., Kováč, P., Hodál, M., Vaník, J., 1997: Prieskum ložísk ropy a zemného plynu v oblastiach Turzovka a Miková. Záverečná správa úlohy TR: K06-125-180 za I. Etapu., archív SPP OZ VVNP Bratislava, 77 s.
Vyhnálek, V., 1983: Vrtný výplach v praxi.Moravské naftové doly, Hodonín., 124 s.
Wilson, R. D., Monaghan, P. H., Osanik, A., Price, L. C., Rogers, M. A., 1974: Natural marine oil seepage. Science, 184, 857–864
Woldřich, J., 1920: O petroleji na Slovensku. Věda přírodní, roč. I, Praha, 7-14
Zakovič, M., 1980: Hydrogeologické pomery paleogénu Levočských vrchov. Západné Karpaty – série hydrogeológie a inžinierskej geológie 2. ŠGÚDŠ, Bratislava
Žabka, M., Žabková, M., 1958: Výskyty asfaltu a asfaltových impregnácií v horninách centrálnej časti Západných Karpát. Geologické práce, Zprávy 14, 158-163

ZOZNAM OBRÁZKOV A TABULIEK

OBRÁZKY

Obr. 1 Geografická pozícia a zjednodušená geologická schéma študovanej oblasti
Obr. 2 Geologická schéma a mapa lokalizácie vrtov v prieskumnej oblasti Levočské vrchy (CKP)
Obr. 3 Graf histórie pochovávania sedimentov a generačné zóny uhľovodíkov vo vrte Lipany-1 (Pereszlényi et al., 2002)
Obr. 4 a) Schéma povrchu zóny ropy v Levočských vrchoch v súčasnosti (Pereszlényi et al., 2002)
b) Zóny zrelosti zdrojových hornín na úrovni bázy sedimentov CKP (Pereszlényi et al., 2002)
Obr. 5 Geologická schéma flyšového pásma s vyznačením prieskumných území (podľa Pereszlényi et al., 1999)
Obr. 6 Geologická mapa širšej oblasti Turzovka, lokalizácia prieskumných ropných vrtov (podľa Pereszlényi et al., 1999)
Obr. 7 Geologická mapa širšej oblasti Miková, lokalizácia prieskumných ropných vrtov (podľa Pereszlényi et al., 1999)
Obr. 8 Povrchové výskyty prírodných uhľovodíkov v západoslovenskej časti magurského flyšového pásma a v bradlovom pásme (podľa Pereszlényi et al., 2002)
Obr. 9 Povrchové výskyty prírodných uhľovodíkov vo východoslovenskej časti flyšového pásma (podľa Menčík et al., 1967 a Pereszlényi et al., 2002)
Obr. 10 Mapa povrchových prejavov uhľovodíkov a odobratých vzoriek pevných bituménov v študovaných oblastiach
Obr. 11 Priesaky povlakov ropy na hladine jedného z prítokov Laborca v oblasti starého vrtu Radvaň nad Laborcom
Obr. 12 Pohľad na povrchový výron vody s ropou a plynom na lokalite Korňa
Obr. 13 Pohľad na povrchový výron vody s ropou a plynom v mieste starého ropného vrtu Vyšný Komárnik
Obr. 14 Pohľad na lokálny malý prítok Laborca v mieste starého ropného vrtu Radvaň n/Laborcom. a) ropa presakujúca spod kameňov; b) ropné škvrny na vodnej hladine
Obr. 15 a)Povrchové povlaky a b) náteky prírodného asfaltu v dolomitoch chočského príkrovu na lokalite Strečno-Nezbudská Lúčka
Obr. 16 Situačný náčrt celkovej situácie kornianskeho ropného prameňa, pozdĺžneho profilu kopaných sond, miesta a označenia odberu jednotlivých médií
Obr. 17 Sumarizácia extrakčných postupov a jednotlivých typov analýz horninových extraktov a prírodných rôp (podľa Bordenave, 1993)
Obr. 18 Analytická schéma plynovej chromatografie (podľa Bordenave, 1993)
Obr. 19 Analytická schéma plynovej chromatografie-hmotnostnej spektrometrie (podľa Bordenave, 1993)
Obr. 20 Situačná mapa polohy Kornianskeho ropného prameňa
Obr. 21 Situačná mapa polohy povrchového výronu vo Vyšnom Komárniku

Obr. 22 Situačná mapa polohy priesakov ropy do povrchového toku pri obci Radvaň n/Laborcom
Obr. 23 Situačná mapa polohy asfaltových nátekov pri obci Nezbudská Lúčka
Obr. 24 Ropa Korňa – celoropná (GC-FID) analýza a distribúcia alifatickej frakcie (GC-MS; m/z 57)
Obr. 25 Celoropná (GC-FID) analýza ropy z povrchu vodnej hladiny prameňa a vyextrahovaná z vody vo vzdialenosti 25 a 60 m od prameňa
Obr. 26 Distribúcia alifatických uhľovodíkov (GC-MS; m/z 57) vyextrahovaných z pôdy z rôznych hĺbkových polôh zo sondy S10
Obr. 27 Distribúcia alifatických uhľovodíkov (GC-MS; m/z 57) vyextrahovaných z pôdy z rôznych hĺbkových polôh zo sondy S11
Obr. 28 Distribúcia alifatických uhľovodíkov (GC-MS; m/z 57) vyextrahovaných z pôdy z rôznych hĺbkových polôh zo sondy S11 (pokračovanie)
Obr. 29 Závislosť obsahu zložiek plynu na čase od uzavretia komory
Obr. 30 Práškový difrakčný záznam separovanej ílovej frakcie pôdy zo sondy S22/50 cm
Obr. 31 GC-MS záznamy ropy odobratej z hladiny Malého potoka (Radvaň n/Laborcom). Hore: distribúcia n- alkánov a izoprenoidov (m/z 57), pri-pristán, phy-fytán; dole: distribúcia ββ steránov (m/z 218)
Obr. 32 GC-MS záznamy aromatických zlúčenín ropy odobratej Malého potoka (Radvaň n/Laborcom). Sledované ióny (m/z) sú uvedené v pravom hornom rohu
Obr. 33 Celoropná GC-FID analýza prírodného asfaltu nariedeného n-pentánom z lokality Nezbudská Lúčka
Obr. 34 Distribúcia steránov (GC-MS; m/z 218) a triterpánov (GC-MS; m/z 218) prírodného asfaltu z lokality Nezbudská Lúčka
Obr. 35 Distribúcia n-alkánov a izoprenoidných uhľovodíkov v rope z prameňa na Korni
Obr. 36 Distribúcia n-alkánov a izoprenoidných uhľovodíkov v rope z vrtu Korňa 1
Obr. 37 Distribúcia triterpánov (GC-MS; m/z 218) a steránov (GC-MS; m/z 218) v rope z Kornianskeho prameňa
Obr. 38 Diagram indikujúci závislosť izotopického zloženia uhlíka metánu a chemického zloženia uhľovodíkového podielu prírodného plynu (podľa Macek et al., 2013)
Obr. 39 Schématické znázornenie merania vyvierajúceho plynu nad kornianskym ropným prameňom prístrojom Ecoprobe 5
Obr. 40 Distribúcia uhľovodíkov alifatickej (ľavý stlpec) a aromatickej frakcie (pravý stĺpec) ropnej fázy z prameňa a hĺbkového profilu sondy S11
Obr. 41 Úbytok alifatických uhľovodíkov s hĺbkou a so vzdialenosťou vŕtaných sond od prameňa
Obr. 42 Úbytok aromatických uhľovodíkov so vzdialenosťou a hĺbkou vŕtaných sond od prameňa
Obr. 43 Interpretácia úbytku a straty uhľovodíkov v rámci pôdneho profilu na lokalite Korňa
Obr. 44 Situačné schéma širšieho okolia Radvane n/L. s vyznačením odberových miest pre analýzy

Obr. 45 GC analýza ropy Radvane n/L.; hore: analýza ropy z hladiny vody; dole:analýza ropy vyextrahovaná z ropy
Obr. 46 Situačná schéma širšieho okolia Vyšného Komárnika s vyznačením miesta bývalého vrtu
Obr. 47 Extrakt organickej fázy vyextrahovaný z vody na lokalite Vyšný Komárnik (hore) porovnaný s GC analýzou ropy z Radvane n/L (dole)
Obr. 48 Meranie vyvierajúceho plynu nad výronom vo Vyšnom Komárniku prístrojom Ecoprobe 5
Obr. 49 Pohľad na zatopený lom a polohy asfaltu na puklinách v rámci prehľadu výskytu rôznych foriem uhľovodíkov na Slovensku
Obr. 50 Celoropná GC-FID analýza asfaltu z Nezbudskej Lúčky (hore) a distribúcia triterpánov (dole)
Obr. 51 Distribúcia C_{27}, C_{28} a C_{29} steránov z asfaltového extraktu z Nezbudskej Lúčky (hore) a ternárny C_{27}-C_{28}-C_{29} diagram rôp a extraktov z oblasti Levočských vrchov a asfaltu z Nezbudskej Lúčky (dole).

TABUĽKY

Tab. 1 Základné údaje o vzorkách odobraných na lokalite Korňa
Tab. 2 Chemické zloženie prírodného plynu na Korni a izotopická charakteristika uhlíka metánu
Tab. 3 Korňa - výsledky merania prírodného plynu nad výronom prístrojom Ecoprobe 5
Tab. 4 Obsah ľahkých prchavých aromatických zložiek v prírodných vodách na študovaných lokalitách
Tab. 5 Radvaň n/Laborcom - výsledky merania prírodného plynu nad výronom prístrojom Ecoprobe 5
Tab. 6 Vyšný Komárnik - výsledky merania prírodného plynu nad výronom prístrojom Ecoprobe 5
Tab. 7 Obsah ľahkých prchavých aromatických zložiek na lokalite Radvaň n/L.