

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

Oddelenie geochemie životného prostredia

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta

Katedra geochemie

Slovenská asociácia geochemikov



GEOCHÉMIA 2009

**Zborník vedeckých príspevkov
z konferencie**

Bratislava

2. – 3. decembra 2009

Editori

I. Jurkovič, I. Slaninka a O. Ďurža

Čestné predsedníctvo

prof. A. Gáplovský, DrSc. (PriF UK)

RNDr. P. Hanas (MŽP SR)

RNDr. V. Jánová, PhD. (MŽP SR)

RNDr. Ľ. Hraško, PhD. (ŠGÚDŠ)

Odborní garanti

Doc. RNDr. S. Rapant, DrSc. (ŠGÚDŠ)

Doc. RNDr. J. Veselský, CSc. (PriF UK)

Recenzenti

Doc. RNDr. O. Durža, CSc. (PriF UK)

Doc. RNDr. E. Hiller, PhD. (PriF UK)

RNDr. I. Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ)

Doc. RNDr. P. Ivan, CSc. (PriF UK)

RNDr. Ľ. Jurkovič, PhD. (PriF UK)

Doc. RNDr. J. Milička, CSc. (PriF UK)

Organizačný výbor

Doc. RNDr. O. Ďurža, CSc. (PriF UK)

RNDr. Ľ. Jurkovič, PhD. (PriF UK)

RNDr. I. Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ)

RNDr. P. Müller, CSc. (UUG Brno)

RNDr. I. Broska, CSc. (GÚ SAV)

RNDr. J. Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)

Mgr. V. Veselská (PriF UK)

Predslov

Vážené kolegyne, vážení kolegovia,

otvorili ste zborník referátov zo seminára „*GEOCHÉMIA 2009*“, ktorý sa konal v dňoch 2. a 3. 12. 2009 v Bratislave. Stretnutie sa konalo pri príležitosti dvoch významných jubileí celej slovenskej geochemickej komunity: 40. výročia založenia Katedry geochémie PriF UK v Bratislave a nedožitých deväťdesiatin zakladateľa slovenskej geochémie – akademika Bohuslava Cambela.

Tento seminár usporiadali Katedra geochémie PriF UK, oddelenie Geochémie životného prostredia ŠGÚDŠ a Slovenská asociácia geochemikov v spolupráci s ďalšími organizáciami a odborníkmi už tradične koncom kalendárneho roka. V tomto roku bol organizovaný už jeho dvanásty ročník.

Cieľom seminára bolo umožniť všetkým absolventom, bývalým i súčasným učiteľom a vedeckým pracovníkom Katedry geochémie PriF UK, domácim i zahraničným spolupracovníkom, ako aj širokej odbornej verejnosti:

- prezentovať dosiahnuté vedecké výsledky formou odborných referátov a posterov,
- naznačiť hlavné smery vývoja geochémie u nás i vo svete.

Dôležitým zámerom seminára bolo umožniť mladým vedeckým pracovníkom prezentovať najnovšie výsledky svojej práce z rozmanitých oblastí geochémie, a tak rozvíjať ich odborné schopnosti a podporiť ich ďalší záujem o geochémiu.

Nakoľko v minulosti mala veľký ohlas súťaž mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov o najlepšiu prednášku (cena B. Cambela) a o najlepší poster (cena S. Gazdu), bol aj tento rok v rámci seminára uskutočnený už jej 8. ročník.

Veríme, že v zborníku nájdete veľa nových poznatkov a podnetov pre ďalší výskum. Vďaka za to patrí predovšetkým autorom jednotlivých príspevkov, ako aj všetkým, vrátane sponzorov, ktorí prispeli k úspešnému priebehu seminára a vzniku tohto zborníka.

V Bratislave 20. novembra 2009

L. Jurkovič, I. Slaninka a O. Ďurža

Sponzori:

ŠGÚDŠ Bratislava

GEOPRODUKT Banská Bystrica

EL, spol. s r.o. Ekologické a veterinárne laboratóriá, Spišská Nová Ves

HYDEKO-KV Bratislava

OBSAH

VESELSKÝ, J.: Spomienka na Prof. RNDr. Bohuslava Cambela, DrSc. _____	7
ĎURŽA, O.: 40 rokov Katedry geochémie PriF UK v Bratislave _____	9
ADAMCOVÁ, D., PIECKOVÁ, E., PANGALLO, D., ŠIMONOVÍČOVÁ, A.: Zmeny v druhovom zložení mikroskopických húb v pôdach so zníženým pH vplyvom kyslých banských vôd na lokalite Banská Štiavnica – Šobov _____	13
ANDRÁŠ, P., LICHÝ, A., RUSKOVÁ, J.: Prírodné sorbenty na haldovom poli Podlipa v Ľubietovej _____	15
BODIŠ, D., BOTTLIK, F., CVEČKOVÁ, V., ČERNÁK, R., FAJČÍKOVÁ, K., KOVÁČOVÁ, E., MALÍK, P., MICHÁLKO, J.: Identifikácia náhradných zdrojov podzemných pitných vôd – Žitný ostrov _____	18
ČANECKÁ, L. a BUJDOŠ, M.: Sorpcia As(V), Sb(V) a P(V) na syntetický goethit _____	23
ČAVAJDA, V.: Kontaminácia riečnych sedimentov na ložisku Dúbrava (Nízke Tatry) _____	26
ČERNÁK, V.: Metamorfná premena zlatníckej formácie: variabilita zloženia reliktných magmatických a metamorfných minerálov _____	29
ČURLÍK, J., ĎURŽA, O., JURKOVIČ, E.: Vplyv „serpentinických“ materských substrátov na anomálne koncentrácie chrómu a niklu v pôdach a v rastlinách východného Slovenska _____	32
FAJČÍKOVÁ, K. a RAPANT, S.: Stopové prvky v potravinovom reťazci miestne žijúcich ľudí vo vybraných regiónoch Slovenska: Kontaminácia pôd a zdravotné riziká _____	37
HILLER, E., JURKOVIČ, E., LALINSKÁ, B., JANKULÁR, M., KLIMKO, T., HOVORIČ, R., ŠOTTNÍK, P., FLAKOVÁ, R., ŽENISOVÁ, Z., JAŠOVÁ, I., CHOVAN, M.: Komplexné štúdium znečistenia životného prostredia antimónom a arzénom v okolí opustených antimonitových ložísk na Slovensku _____	41
HOLUBEC, M., SLIVKOVÁ, K.: Dusíkaté látky v podzemných vodách _____	45
HOLUBEC, M., TLUČÁKOVÁ, A., CHALUPKOVÁ, K.: Manažment bodových zdrojov znečistenia _____	48
IVAN, P.: Hviezdny popol okolo nás a v nás: vznik a história chemických prvkov _____	51
IVAN, P.: Geochemické metódy identifikácie hornín oceánskej kôry: kľúč k rekonštrukcii platňovo-tektonickej evolúcie Západných Karpát _____	54
JANÁK, M., BROSKA, I., SKOGBY, H., VRABEC, M.: Obsah vody v klinopyroxénach ultravyso- kotlakových eklogitov (Pohorje, Slovinsko) _____	58
JANOVOVÁ, E.: Zmeny pH experimentálnych roztokov v priebehu bioakumulácie vybraných chemických prvkov _____	60
KLIMKO, T. a LALINSKÁ, B.: Sb kyslíkaté minerálne fázy ako produkty oxidácie sulfidov v prostredí banských odkalísk na opustenom Sb ložisku Poproč _____	63
KOHÚT, M., UHER, P., SERGEEV, S. & KAPITONOV, I.: Lu/Hf izotopy a genéza ZK granitoidov _____	67
KOMANICKÁ, E.: Použitie ihličia pre diagnostikovanie ťažkých kovov _____	70
LÁNCZOS, T., AUBRECHT, R., GREGOR, M., SCHLÖGL, J., ŠMÍDA, B., VLČEK, L., BREWER-CARÍAS, Ch., MAYORAL, F.: Úloha vody v genéze pseudokrasových javov v kvarcitoch stolových hôr Guayanskej vysočiny _____	72
LÁNCZOS, T., MILIČKA, J.: Geochemické indikátory uzavretosti hydrogeologických štruktúr pred-neogénnych útvarov dunajskej panvy _____	75

MACHAVA, J., CVEČKOVÁ, V., RAPANT, S.: Zamedzenie procesu eutrofizácie – hydrogeochemická charakteristika rybníka v Modre	78
MACHAVA, J., RAPANT, S.: Kompozitný sorbent – prostriedok na zníženie eutrofných koncentrácií fosforu	82
MANGOVÁ, K.: Obsah dusičnanov vo vybraných pôdnych typov a ich mobilizácia do podzemných vôd	85
MÉRES, Š., IVAN, P., SÝKORA, M., AUBRECHT, R.: Genéza dvoch typov epidotu v pelagických metasedimentoch príkrovu Bôrky (Meliatikum, Západé Karpaty)	87
MÉRES, Š., PLAŠIENKA, D.: Geochemická rekonštrukcia prostredia sedimentácie radiolaritov a pelagických ílov lazianskeho súvrstvia (belická jednotka, Považský Inovec, Západné Karpaty)	90
MILIČKA, J., PERESZLÉNYI, M., ĎURŽA, O., MACEK, J.: Hĺbková zonalita premeny organickej hmoty v Levočských vrchoch (Centrálna-karpatský paleogén)	93
PETRÁK, M.: Distribúcia znečistenia riečnych sedimentov z opusteného Sb ložiska Medzibrod (Nízke Tatry)	96
RUSKOVÁ, J., ANDRÁŠ, P., LICHÝ, A., MATÚŠKOVÁ, L.: Kontaminácia vody v oblasti ľubietovských Cu-baní	99
SIROTIK, M., KUPKOVÁ, V.: Výskyt a pravdepodobné zdroje polyaromatických uhlíkovodíkov vo vybraných vodných dielach	102
SPIŠIAK, J., SÝKORA, M.: Geochémia a mineralógia bazaltov z Hanigoviec – pročské vrstvy	106
ŠEFČÍK, P., PRAMUKA, S.: Faktor obohatenia a hodnotenie kontaminácie pôd Slovenska potenciálne toxickými prvkami	110
ŠÍMA, Z.: Geochemical assessment of stream sediment of the river Talas river and its tributaries	114
ŠKODA, R., KLEMENTOVÁ, M., ČOPJAKOVÁ, R.: Experimentální interakce metamiktních Y, REE-Nb-Ta-Ti oxidů s mineralizovanými fluidy	117
ŠULÁK, M.: Dynamics and mechanisms of albite-water interaction under ambient conditions	119
TATARKOVÁ, V., SIROTIK, M., ZEMANOVÁ, L.: Výskyt vybraných organochlórovaných pesticídov v dnových sedimentoch vodných nádrží na Slovensku	122
UHER, P., HOLÁ, M., CHUDÍK, P.: Rare earth elements (REE) in columbite-group minerals from the West-Carpathian granite pegmatites: application of LA-ICP-MS method	125
VESELSKÁ, V., GUČKOVÁ, V., PEŤKOVÁ, K.: Antropogénne sedimenty z lokality Zemianske Kostolany ako bodový zdroj znečistenia alúvia rieky Nitra	128

Spomienka na Prof. RNDr. Bohuslava Cambela, DrSc.

Jozef VESELSKÝ

Nedávno sme si pripomenuli 90.výročie narodenia zakladateľa Katedry geochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave. Profesor Bohuslav Cambel sa narodil 29.októbra 1919 v Slovenskej Ľupči, kde absolvoval ľudovú školu. V Banskej Bystrici ukončil gymnázium a v roku 1939 sa zapísal na štúdium učiteľského odboru prírodopis – chémia na Slovenskej univerzite v Bratislave. Už ako študent tretieho ročníka sa stal asistentom na Mineralogickom ústave. Vysokoškolské štúdium ukončil v roku 1945 a v roku 1948 bol promován za doktora prírodovedy (RNDr.). Za docenta bol menovaný v roku 1953. Už predtým (1952) založil Katedru nerastných surovín a stal sa prodekanom novozaloženej Geologicko-geografickej fakulty.

V rokoch 1953 – 1957 bol prorektorom pre vedecký výskum na Univerzite. V roku 1957 bol menovaný profesorom geochémie. Od roku 1958 do 1964 bol riaditeľom Vedeckovýskumného ústavu geologicko-geografických vied. V roku 1959 bol menovaný za dekana Prírodovedeckej fakulty, do ktorej bola znovu začlenená Geologicko-geografická fakulta ako aj prírodovedké odbory doterajšej Vysokej školy pedagogickej. Titul DrSc. mu bol udelený v roku 1960 za dizertačnú prácu: „Hydrotermálne ložiská v Malých Karpatoch“. Vždy počas pôsobenia na vysokej škole bol členom fakultných, resp. univerzitných vedeckých rád a rôznych kvalifikačných komisií všetkých úrovní až po VR MŠK. V roku 1962 na jeho podnet bola Katedra nerastných surovín premenovaná na Katedru nerastných surovín a geochémie PRIF UK. Na požiadanie SAV v roku 1963 prešiel na dobu 3 rokov za interného riaditeľa GÚ SAV, aby ústav rozšíril o odbory geo-

logicko-mineralogicko-petrologické metalogenetické. V roku 1964 bol menovaný za člena korešpondenta SAV a člena Predsedníctva SAV na obdobie 1964 – 1969. Členom korešpondentom ČSAV sa stal 1968 a v r. 1972 bol menovaný za akademika SAV.

Po návrate na univerzitu v r. 1966 do r. 1969 vykonával funkciu rektora UK avšak naďalej pôsobil aj ako externý riaditeľ GÚ SAV. V tomto období naďalej zabezpečoval úzku spoluprácu školy a akadémie na úseku geologických vied. Veľmi sa zaslúžil o vedeckú výchovu kádrov na vysokej škole aj v SAV. V roku 1969 založil Katedru geochémie PRIF UK a stal sa jej vedúcim do roku 1980, kedy odišiel na GÚ SAV za interného riaditeľa. Z katedry nerastných surovín na katedru geochémie prešli okrem neho iba dvaja odborní asistenti (dr. E. Mecháček a dr. J. Veselský) a bolo prijatých 6 technických pracovníkov. Jediný z nich, Doc. RNDr. Miloslav Khun CSc., pôsobí dosiaľ na katedre.

Za rozsiahlu organizačnú, pedagogickú činnosť ako aj za prácu v rôznych riadiacich funkciách, komisiách, koordinačných a redakčných radách, ale predovšetkým za rozsiahlu vedeckú prácu bolo akad. Prof. RNDr. Bohuslavovi Cambelovi, DrSc. udelené veľa rôznych ocenení, okrem iného aj najvyššie štátne vyznamenania. Nie je možné v tomto mojom vystúpení celú túto oblasť podrobne rozviesť.

Myslím, že najvýstižnejšia je stručná správa o tom, že v r. 1998 sa dostalo jeho meno do knihy „2 000 významných vedeckých pracovníkov 20. storočia“, ktorá bola vydaná medzinárodným bibliografickým centrom pri Cambridgskej univerzite vo Veľkej Británii, ktorý vedie Nicholass S. Law.

40 rokov Katedry geochémie PriF UK v Bratislave

Ondrej ĎURŽA

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Vznik a história

Hoci v Čechách boli na systematický rozvoj geochémie lepšie predpoklady ako na Slovensku (dielo svetoznámeho českého geológa a montanistu Františka Pošepného, osobné prednášky a návštevy V. I. Vernadského a A. E. Fersmana v Prahe a Brne počiatkom 20. rokov minulého storočia), prvý raz sa termín geochémie objavil v názve katedry na PFUK v Bratislave roku 1963. Vtedy pre významný podiel katedry nerastných surovín v pedagogickej a výskumnej činnosti v odbore geochémie ka-

tedru premenovali na Katedru nerastných surovín a geochémie PFUK a prof. B. Cambel sa stal profesorom geochémie. Vďaka jeho iniciatíve a diplomácii bola 1. decembra 1969 založená samostatná Katedra geochémie PFUK, ktorá okrem rokov 1981-1985, keď ju spojili s Katedrou mineralógie a kryštalografie PFUK, bola a doteraz je jedinou samostatnou geochemickou katedrou na Slovensku (predtým aj v Československu).

Na katedre od roku 1969 pôsobili títo profesori (resp. pracovníci s vedeckým stupňom I.*) a docenti (resp. pracovníci s vedeckým stupňom II.a*)

Meno	Nástup na katedru	Docent	Prof.	Odchod z katedry
Ján Babčan	1981	1973	1981	1996
Bohuslav Cambel	1969	1953	1957	1981 (2006†)
Ján Čurlík	1974; 2008	1987	2006*	1990
Ondrej Ďurža	1974	2002 (1991*)		
Jozef Forgáč	1978	1971*	1989*	1999 (2000†)
Edgar Hiller	1998	2008		
Peter Ivan	1976	2002		
Ján Jarkovský	1970	1972		1986 (1994†)
Miloslav Khun	1969	1995 (1990*)		
Ernest Mecháček	1969	1977		(1977†)
Štefan Méres	1983	2007*		
Ján Milička	1986	2000		
Jozef Veselský	1969	1979 (1992*)		2004

Pri vzniku katedry základ tvorili traja učители vyčlenení z Katedry nerastných surovín a geochémie PFUK a to prof. RNDr. B. Cambel, DrSc., iniciátor založenia katedry a jej prvý vedúci, dvaja odborní asistenti RNDr. E. Mecháček, CSc. a RNDr. J. Veselský, CSc., a šesť technických pracovníkov. Z nich na katedre aktívne pôsobil už len jeden – Doc. M. Khun, CSc. resp. Doc. J. Veselský, CSc. ako externý učiteľ – dôchodca. Keďže išlo o nový odbor, katedra sa rýchlo rozrastala a roku 1975 na nej pôsobilo už 14 vysokoškolsky vzdelaných pracovníkov. Rozhodujúci význam pre výchovu geochemikov mali aj ďalší pracovníci – RNDr. J. Jarkovský, Ing. J. Babčan, RNDr. J. Čurlík, RNDr. J. Forgáč, RNDr. M. Khun ale aj spolupracovníci z Čiech, z Prahy napr. RNDr. T. Pačes, RNDr. P. Jakeš, RNDr. J. Čadek, RNDr. M. Palivcová, z Brna Ing. V. Šimánek, RNDr. P. Müller, prof. B. Fojt a mnohí iní.

Vedúcimi katedry postupne boli:

prof. RNDr. Bohuslav Cambel, DrSc.	1969 – 1981
prof. Ing. Ján Babčan, DrSc.	1981 – 1988
Doc. RNDr. Jozef Veselský, CSc.	1988 – 1990
RNDr. Vojtech Viliňovič, CSc.	1990 – 1992
Doc. RNDr. Miloslav Khun, CSc.	1992 – 1999
Doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.	1999 –

Pedagogická činnosť katedry

Katedra je gestorom študijnej špecializácie Geochémia v Geologickej sekcii fakulty a Environmentálna geochémia v Environmentálnej sekcii.

Prvý smer sa zameriava predovšetkým na štúdium neživej prírody. Skúma chemické prvky v pôdach, zvetralinách, vodách, atmosfére i horninách. Sleduje pohyblivosť

prvkov v rôznych prostrediach a ich hromadenie alebo rozptyl, či už z prirodzených príčin alebo spôsobené človekom. Tento smer sa študuje v rámci študijného odboru Geológia. Bohužiaľ, od roku 2009 tento študijný program nie je akreditovaný.

Druhý smer sa zameriava na všeobecnejšie problémy vzťahu živej a neživej prírody ako i spoločenské dôsledky tohto vzťahu. Tento smer sa študuje v rámci študijného odboru Environmentalistika. Poslucháči okrem znalostí z geologických, najmä geochemických predmetov, získavajú aj rozšírené znalosti z biologických, chemických, geografických, právnych a ekonomických odborov.

Počas existencie katedry štúdium štátnymi skúškami (do konca letného semestra šk. roku 2004-2005) skončilo 229 absolventov (traja s cenou ministra). Od šk. r. 2004 – 2005 sa štúdium delí na bakalársky a magisterský stupeň štúdia. Bakalársky (prvý) stupeň VŠ štúdia zatiaľ úspešne ukončilo 59 študentov a magisterský 34 študentov. Štúdium úspešne skončilo aj päť zahraničných študentov (z Maďarska, Kuby a Etiópie). Na základe rigorózneho pokračovania titul RNDr. celkovo získalo 147 uchádzačov. Katedra ako školiace pracovisko vychovala 23 kandidátov vied. Štyria členovia obhájili doktorské dizertačné práce. Štúdium vedeckej aspirantúry úspešnou obhajobou kandidátskych dizertácií skončili aj traja zahraniční študenti (RNDr. J. Zeman, ČR; Santosh Kumar M.S., India; Mejeed Salem Yaseen M.S., Irak). Mnohí z absolventov sa osvedčili pri zahraničných expertízach, plnili a plnia významné úlohy v radiaciách funkciách v štátnych a súkromných inštitúciách.

Na zabezpečenie výučby geochémie, ako nového odboru, sa dôraz kládol na prípravu učebnej literatúry. Nový progresívny odbor nemal tradíciu a okrem vysokoškolskej učebnice geochémie od A. A. Saukova ani študijnú literatúru. Učebnice aj v angličtine sa začali objavovať až v 70. rokoch a pre potreby študentov a aspirantov ich do slovenčiny prekladali členovia katedry. Do súčasnosti členovia katedry preložili alebo napísali 34 skript resp. učebníc.

Katedra je v súčasnosti tiež pracoviskom, kde sa uskutočňuje interná a externá forma doktorandského štúdia z odboru environmentálna geochémia a do šk. roku 2008-2009 aj z odboru geochémia.

Vedeckovýskumná činnosť

Katedra sa od svojho vzniku orientovala na niekoľko základných otázok. Už počas svojho pôsobenia na predchádzajúcom pracovisku (Katedra nerastných surovín) prof. Cambel s RNDr. Jarkovským, RNDr. Mecháčkom a RNDr. Veselským veľmi úspešne rozvinuli geochemický výskum kryštálických hornín, rúd (najmä sulfidických minerálov) a akcesorických minerálov, hypergénnych procesov a geochemických metód vyhľadávania rudných ložísk predovšetkým v oblasti Malých Karpát, ale aj v iných západokarpatských regiónoch. V rámci tohto výskumu vznikol rad kvalifikačných prác vrátane diplomových prác vlastných študentov ale aj mimokatedrových postgraduátov. Mnohé priniesli údaje, ktoré sú významným prínosom do poznania geológie Malých, ale

aj celých Západných Karpát. Týka sa to predovšetkým zisťovania obsahov, distribúcie a foriem výskytu najmä geochemicky a ekonomicky významných prvkov. Išlo hlavne o zákonitosti hromadenia sa, ale aj všeobecného správania sa niektorých prvkov v magmaticko-hydrotermálnom procese, ako aj pod vplyvom metamorfózy a metasomatózy. Riešila sa i typológia, kryštalochémia a genéza akcesorických minerálov, ale aj mnohých horninotvorných minerálov z hľadiska ich využívania na zisťovanie izotopového veku minerálov, ale aj na riešenie geochémie hornín, v ktorých sa tieto minerály vyskytujú. Predmetom štúdia boli aj otázky geotektonického prostredia granitoidného magmatizmu predalpínskeho vulkanizmu, litológie, pT podmienok tektonometamorfózy kryštalínika, geochémia čiernych bridlíc a rad iných. Výsledky rozsiahleho štúdia obsahu a distribúcie stopových prvkov v rudných, najmä sulfidických (pyrit, pyrotín, chalkopyrit, antimonit, galenit) mineráloch a to nielen ložísk Malých Karpát, ale z celého karpatského regiónu, ktoré dosiahol prof. B. Cambel a Doc. J. Jarkovský, boli ocenené aj štátnou cenou a mali veľký ohlas aj v zahraničí. Geochemicko-mineralogické experimentálne bádanie pod vedením prof. J. Babčana bolo zamerané na štúdium podmienok vzniku, ale aj stability minerálov a hornín. Vykonala sa syntéza a overovala sa možnosť nízkoteplotnej syntézy dolomitu, študovali sa aj podmienky a možnosti migrácie mnohých rudných prvkov, a to aj za prítomnosti rôznych typov organických zlúčenín. Práca o podmienkach migrácie ortuti mala priaznivý ohlas v zahraničí.

V rámci úloh zameraných na ropnú geochémiu sa skúmali organické látky v sedimentoch Podunajskej nížiny a ďalšie práce sa týkali iných perspektívnych oblastí (napr. viedenskej panvy, flyšového pásma). Tieto práce na katedre vykonáva Doc. J. Milička v spolupráci s ropným priemyslom a ÚUG v Českej republike (hlavne s pracoviskom v Brne).

Štúdiom geochémie procesov zvetrávania a geochemických podmienok migrácie látok v hypergénnej zóne sa získala (Doc. J. Čurlík) predstava o pohyblivosti prvkov pri týchto procesoch. Ďalšou rozsiahlou témou bol geochemicko-petrologický výskum slovenských neovulkanitov a s nimi spätých metalogenetických procesov (RNDr. J. Forgáč).

Výskumné úlohy sa riešili v rámci štátneho plánu výskumu, často v úzkej spolupráci s Geologickým ústavom SAV, a to aj vďaka tomu, že prof. B. Cambel bol zároveň vedúcim katedry aj riaditeľom tohto ústavu, čo umožnilo zapojiť katedru do medzinárodnej mnohostrannej vedeckej spolupráce napr. v rámci projektu skupiny deviatich akadémii socialistických štátov pri výskume alpsko-karpatsko-kaukazsko-himalájskeho vyvrásneného pásma, jeho magmatizmu a metalogenézy ako aj do programu LITHOS. Medzinárodná spolupráca prebiehala aj v rámci KBGA a IGCP (Doc. J. Jarkovský, Doc. J. Veselský, Doc. M. Khun, Doc. P. Ivan) a dosiahli sa významné výsledky.

Mnohé výskumné úlohy sa plnili v spolupráci s praxou, čím sa zvýšila komplexnosť výskumu a zlepšili ekonomické výsledky. Výrobné podniky zas katedre pomáhajú

hali spájať štúdium s praxou (diplomové a odborné práce, terénne kurzy). Medzi najvýznamnejšie výsledky patrí monografia Rudnianske rudné pole - geochemicko-mineralogická charakteristika. Výborné výsledky sa dosiahli i pri riešení geochemických úloh na ložiskách Novoveská Huta, Slovinky, Nižná Slaná a Pezinok. Súčasné výskumné úlohy katedry sú zamerané najmä na geochémiu oceánických sedimentov a príbuzných vulkanických hornín mezozoických komplexov Západných Karpát, výskum uhl'ovodíkového potenciálu neogénnych panví Západných Karpát, na environmentálnu geochémiu flyšového pásma Východného Slovenska, environmentálno-geochemické problémy opustených antimonitových ložísk na Slovensku ako aj mobilizáciu a bioprístupnosť potenciálne toxických prvkov v kontaminovaných riečnych a dnových sedimentoch. Výsledky výskumu katedra za svojej existencie zúročila vo viac ako 980 pôvodných vedeckých prácach a prácach zborníkového typu ako aj v 29 prácach monografického charakteru.

Súčasné zameranie katedry vychádza z jej interdisciplinárneho postavenia ako integrujúceho článku medzi geologickou a environmentálnou sekciou PriF UK. Tak sa napĺňa dávna predstava, že katedra geochemie má byť jedným z nositeľov a uskutočňovateľov programu hlbokého štúdia životného prostredia cez jeho abiotickú zložku až po otázky vstupu prvkov do bioty, a to nielen čo do množstva, ale aj foriem ako výsledkov migrácie prvkov v prírodnom prostredí a dôsledku antropogénnej činnosti. Aj keď sa táto predstava o poslaní katedry geochemie v čase jej vzniku dostatočne nechápala a neakceptovala, vývoj jej správnosť potvrdil. Preto súčasným cieľom katedry je geochemický výskum abiotického prírodného a antropogénne ovplyvneného prostredia, a to z aspektu geochemie endogénnych, a hlavne exogénnych procesov alebo environmentálnej geochemie. Takýto výskum prebiehal od 1991 roku riešením piatich grantových projektov (prof. J. Babčan, Doc. J. Veselský, Doc. M. Khun, Doc. O. Ďurža), hlavne v Malých Karpatoch a priľahlých podhorských a nížinných (Záhorská nížina) oblastiach. V nasledujúcich rokoch sa riešili grantové projekty s problematikou mobility a bioprístupnosti arzénu v zložkách životného prostredia (Doc. O. Ďurža, RNDr. E. Jurkovič). Katedra riešila aj ďalšie štyri grantové projekty z oblasti endogénnej geochemie týkajúce sa spodnokôrových komplexov Západných Karpát (RNDr. Š. Méres) a identifikácie reliktovej oceánskej kôry Západných Karpát a geochemicko-petrologickej rekonštrukcie konvergenných pohybov litosferických dosák v histórii Západných Karpát (Doc. P. Ivan). Členovia katedry riešili aj projekt APVT Geochemia staropaleozoických vulkanicko-sedimentárnych komplexov centrálnych Západných Karpát: protolit, zdrojová oblasť a tektonický význam (RNDr. Š. Méres) ako aj projekt Vplyv geologických faktorov na kvalitu života (Doc. M. Khun) v spolupráci s pracovníkmi Oddelenia geochemie životného prostredia ŠGÚDŠ Bratislava (Doc. S. Rapant).

V súčasnosti sa na katedre rieši 6 projektov VEGA (Doc. O. Ďurža, Doc. E. Hiller, RNDr. E. Jurkovič, Doc. M. Khun, RNDr. Š. Méres, Doc. J. Milička) a dva projekty

APVV: Biogeochemické aspekty transférov potenciálne toxických stopových prvkov vo flyšových pôdach Východného Slovenska a ich environmentálne dôsledky (Doc. J. Čurlík) a Geochemia oceánických sedimentov a príbuzných vulkanických hornín z mezozoických komplexov Západných Karpát: Aplikácia prvkov vzácnych zemín v paleoceanografii (RNDr. Š. Méres). Participujeme aj na ďalších dvoch APVV projektoch (RNDr. E. Jurkovič, Doc. E. Hiller a Mgr. T. Láncoz), v rámci ktorých sa uskutočnili aj dve expedície do Venezuely (Mgr. T. Láncoz).

V súčasnosti pri plnení environmentálno-geochemických úloh členovia katedry, doktorandi a diplomanti úzko spolupracujú aj s takými pracoviskami, ako je ŠGÚDŠ Bratislava, ČGÚ Brno, Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôd Bratislava, HYDEKO-KV, s r.o. Bratislava, Ekologické laboratóriá spol. s r.o. Spišská Nová Ves, Eko – konzultačno-expertízny a obchodný podnik Bratislava a i. Poprední pracovníci týchto ustanovizní sa zúčastňujú aj na výučbe študentov geochemie (Doc. S. Rapant, RNDr. P. Müller a i.).

Medzinárodná spolupráca

Medzinárodná spolupráca katedry bola a je orientovaná hlavne na geochemické pracoviská a katedry univerzít a vedeckých ústavov. V Rusku to bola hlavne Štátna univerzita v Moskve a v Petrohrade, IGEM RAV v Moskve, Inštitút geochemie RAV v Jakutsku, na Ukrajine geochemické oddelenie Ústavu Geologickej fakulty Štátnej univerzity v Kyjeve, Inštitút geochemie a fyziky minerálov AV Ukrajiny v Kyjeve, v Arménsku Inštitút geologických vied Arménskej AV v Jerevane a pod. Osobitne významná bola spolupráca s GÚ SAV, ktorá umožňovala aj bohatú spoluprácu najmä medzi G. P. Bagdasarjanom a R. Ch. Gukasjanom z Arménskej akadémie vied a B. Cambelom a J. Veselským. Výsledkom bol rad vedeckých štúdií určujúcich jadrovogeochemický vek granitoidov a metamorfítov Západných Karpát, čím sa potvrdil variský vek metamorfózy hornín s variskými granitovými plutonmi. Veľmi úzka a plodná spolupráca bola a je s mnohými pracoviskami v ČR, s Katedrou mineralógie a geochemie PF UK v Prahe, ale aj s pracoviskami ČAV, Ústredným českým geologickým ústavom, najmä s jeho odbočkou v Brne, ktorá takmer 20 rokov katedre pomáhala pri výuke organickej geochemie (Doc. V. Šimánek, CSc.) a v tejto činnosti pokračuje (RNDr. P. Müller, CSc.). Dlhodobá bola spolupráca aj s Katedrou petrografie, mineralógie a geochemie PF Masarykovej univerzity v Brne (prof. Fojt, Doc. Zeman).

V rámci zmluvy medzi Univerzitou Komenského Bratislava a Univerzitou Blaise Pascal v Clermont Ferrand Doc. RNDr. Peter Ivan, CSc. a RNDr. Štefan Méres, PhD. navštívili pracovisko Laboratoire de geochemie, Magmas et Volcans v Clermont Ferrand a francúzski pracovníci navštívili katedru geochemie v roku (Dr. Gourgaud, Dr. Kieffer, Dr. Bouloton, Dr. Chazot, Prof. Pin a Dr. Cantagrela). Odborná spolupráca bola zameraná na štúdium a koreláciu vulkanických a metamorfovaných hornín v Západných Karpatoch, v Massif Central a v Alpách.

Spolupráca s inými vedeckými ustanovizňami a podnikmi

Katedra geochémie v spoločných riešiteľských kolektívoch rozvíjala a rozvíja bohatú spoluprácu najmä s týmito vedeckovýskumnými inštitúciami: ŠGÚDŠ Bratislava a GP Spišská Nová Ves (teraz Štátny geologický ústav D. Štúra), Geologický ústav SAV, Ústav architektúry SAV, Výskumný ústav inžinierskych stavieb Bratislava, Výskum a vyhľadávanie nafty a plynu Bratislava, Výskumný ústav pôdnej úrodnosti Bratislava. V rámci spoločného pracoviska a združených investícií ide o spoluprácu s ŠGÚDŠ, GÚ SAV a STU. Výsledky sú doložené množstvom oponovaných správ a publikácií.

Katedra vyše 20 rokov spolupracovala s Československým uranovým prieskumom k. p. Liberec (neskôr a v súčasnosti Uranpres Spišská Nová Ves), Geologickým prieskumom Spišská Nová Ves (teraz ŠGÚDŠ), Železorudnými baňami Spišská Nová Ves, Rudnými baňami Banská Bystrica. S týmito podnikmi hlavne v minulosti spolupracovala pri riešení geochémie a mineralógie hor-

ninových komplexov a ložísk Malých Karpát (Pezinok - Pernek), Banská Štiavnica, Kremnica (stredoslovenské neovulkanity), Liptovská Dúbrava (Nízke Tatry), Rudňany, Slovinky, Nižná Slaná, Novoveská Huta, i v iných oblastiach Spišsko-gemerského rudohoria a pod. Spolupráca zvyšovala komplexnosť výskumu a využívanie modernej prístrojovej techniky, pomáhala pri výchove študentov odbornými terénnymi cvičeniami a prácami, neskôr umožňovala prípravu kvalifikačných - kandidátskych, doktorandských, habilitačných prác. Svedčí o tom množstvo nie iba oponovaných výskumných správ a kvalifikačných prác, ale aj rad prác publikovaných v príležitostných zborníkoch, časopisoch, ako aj v podobe monografií.

Cieľom katedry je okrem environmentálneho a "klasického" geochemického výskumu geologických procesov výchova komplexne pripravených a v praxi adaptabilných absolventov v oboch smeroch.

Súčasný personálny obsadenie katedry predstavuje 9 VŠ miest: 7 učiteľov a 2 vedeckí pracovníci (jednému sa mzda hradí z APVV projektu).

Vedúci katedry

Doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.

Zástupca vedúceho katedry

Doc. RNDr. Ján Milička, CSc.

Tajomník katedry

RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.

Sekretárka katedry

Učítelia

Doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.

Doc. RNDr. Edgar Hiller, PhD.

Doc. RNDr. Peter Ivan, CSc.

RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.

Doc. RNDr. Miloslav Khun, CSc.

Mgr. Tomáš Lánczos, PhD.

Doc. RNDr. Ján Milička, CSc.

Vedeckí pracovníci

Doc. RNDr. Ján Čurlík, DrSc.

RNDr. Štefan Méres, PhD.

Ostatní pracovníci

Externí učítelia katedry

RNDr. Katarína Fajčíková, PhD.

RNDr. Jozef Kordík, PhD.

RNDr. Pavel Müller, CSc.

Doc. RNDr. Stanislav Rapant, DrSc.

RNDr. Igor Slaninka, PhD.

Doc. RNDr. Jozef Veselský, CSc.

Doktorandi

Mgr. Pavol Čermák

Mgr. Michal Jankulár

Mgr. Eva Komanická

Mgr. Juraj Macek

Mgr. Peter Matejkovič

Mgr. Veronika Tatarková

Mgr. Veronika Veselská

Mgr. Lenka Zemanová

Zmeny v druhovom zložení mikroskopických húb v pôdach so zníženým pH vplyvom kyslých banských vôd na lokalite Banská Štiavnica - Šobov

Daniela ADAMCOVÁ¹, Elena PIECKOVÁ², Domenico PANGALLO³, Alexandra ŠIMONOVICHOVÁ¹

¹Prírodovedecká fakulta UK, Katedra pedológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

²Slovenská zdravotnícka univerzita, Limbová 12, 833 03 Bratislava

³Ústav molekulárnej biológie SAV, Dúbravská cesta 21, 845 51 Bratislava

Úvod a formulácia cieľa

Pôdna acidita je jedným z hlavných faktorov ovplyvňujúcich skladbu druhového zloženia všetkých organizmov v ekosystéme, ovplyvňuje tiež prijateľnosť živín rastlinami, prítomnosť toxických koncentrácií hliníka, mangánu a ťažkých kovov, ako aj fyzikálno-chemické vlastnosti pôdy ako je sorpčná kapacita, kationová a aniónová výmenná kapacita. Prirodzený acidifikačný proces je čoraz viac akcelerovaný antropogénnou činnosťou (Kanianska, Schmidt, 2001). Cieľom práce bolo zistiť zmeny diverzity mikroskopických húb v pôdach nepostihnutých, mierne až silne postihnutých acidifikačným procesom na lokalite Šobov pri Banskej Štiavnici. Lokalita Šobov predstavuje akútnu acidifikáciu životného prostredia spôsobenú výluhom z haldy hlušínového materiálu akumulovaného pri ťažbe sekundárneho kremeňa (Šucha et al., 1997; Výbohová et al., 1999).

Materiál a metódy

Vzorky pôdy sme odoberali pozdĺž 24 metrov dlhého líniového transektu, vedeného naprieč záujmovým územím, z plochy menej postihnutej acidifikáciou až po najviac degradovanú plochu bez vegetácie. Na každom metri sme odoberali vzorku pôdy (Š1-Š24) z povrchového A-horizontu z hĺbky 0 až 15 cm. Pôdne vzorky sme odoberali v septembri 2008. Pôdnym typom na sledovanom území je kambizem kultizemná, ktorej variety sa v rámci línie odberu menia. Vo vzorkách Š1 až Š8 je pôdnym typom kambizem kultizemná varieta nasýtená, vo vzorkách Š9 až Š14 nachádzame kambizem kultizemnú varietu kyslú a vo vzorkách Š15 až Š24 je to kambizem kultizemná varieta kontaminovaná forma erodovaná.

Mikroskopické huby sme kultivovali v Petriho miskách na glukózovom agare s kvasničným extraktom a chloramfenikolom (GKCH), zemiakovo dextrózovom agare (PDA) a agare podľa Czapeka a Doxa (CD) (HiMedia, Mumbai, India). Použili sme 1 ml riedenia 10⁻⁴ KTJ. Na izoláciu termorezistentných mikroskopických húb sme použili navážku 100 g, ktorú sme zahrievali pri 75 °C tridsať minút v 100 ml Sabouraudovho agaru s Bengálskou červeňou (150 mg/l) vo vodnom kúpeli. Kultivácia prebiehala 10 až 14 dní v termostate pri 25 °C (Samson et al., 1996).

Výsledky a diskusia

Izolované mikroskopické huby zaradujeme do dvoch pododdelení, pododdelenia Zygomycota a pododdelenia mitospórické huby. Z pododdelenia Zygomycota sme izolovali druhy rodov *Absidia*, *Cunninghamella*, *Mortierella* a *Zygorhynchus*. Predstavitelia tohto pododdelenia sa zvyčajne vyskytujú v pôde ako saprotrofy, kde dávajú prednosť ľahko dostupným organickým látkam. Ich neprítomnosť signalizuje zhoršenie rozkladných procesov. Vo vzorkách z najviac degradovanej, resp. acidifikácie najviac poškodenej pôdy (Š15-Š24) sme predstaviteľov pododdelenia Zygomycota vôbec neizolovali. Na druhej strane, mitospórické huby sa vyskytovali vo všetkých vzorkách. Najčastejšie a takmer vo všetkých vzorkách sa vyskytovali druhy rodov *Penicillium* a *Trichoderma*. Vo vzorkách z najviac degradovanej plochy (Š15-Š24) výrazne postihnutej acidifikáciou sme identifikovali druhy, ktoré sa vo vzorkách z menej poškodenej plochy (Š1-Š14) takmer vôbec nevyskytovali. Takýmito zástupcami sú dva druhy rodu *Aspergillus*, a to *A. niger* a *A. flavus*. V týchto pôdach sme tiež identifikovali zástupcov čeľade Dematiaceae. Tmavé pigmenty typu melanínov a melanoidov, ktoré obsahujú majú pre ne ochrannú funkciu (Domsch et al., 2007). Sú to druhy rodov *Alternaria*, *Cladosporium* a *Humicola* (Tab. 1).

Termorezistencia určitých druhov mikroskopických vláknitých húb sa predovšetkým viaže k tvorbe askospór. Vo vzorkách z lokality Šobov sme doteraz izolovali 14 rodov a druhov termorezistentných mikroskopických húb (Tab. 1 – označené hviezdikou). Druhy *Byssoschlamys nivea*, *Eupenicillium alutaceum*, *E. javanicum*, *Neosartorya fischeri* a *Talaromyces stipitatus* sú najznámejšími predstaviteľmi termorezistentných mikromycét spomedzi druhov izolovaných vo vzorkách z lokality Šobov.

Pozdĺž transektu (Š1-Š24) hodnoty aktívnej (resp. výmennej) pôdnej reakcie klesajú z počiatočných 5,13 až k hodnotám 2,86, uplatňuje sa pufráčný systém silikátov (Š1), kationovej výmeny (Š3-Š8), pufráčný systém hliníka (Š9-Š11). V pufráčnej oblasti hliníka a železa sa nachádzajú vzorky Š12-Š15 a v pufráčnej oblasti železa sú vzorky Š16-Š24. Chemická degradácia pôd pozdĺž transektu je sprevádzaná aj postupným poklesom obsahu organického uhlíka a zmenou obsahu výmenného hliníka (Palatinusová, 2007; Výbohová et al., 1999).

Tab. 1: Rodové a druhové zastúpenie mikroskopických húb v nepoškodených a poškodených pôdach na lokalite Šobov

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Ascomycota																								
* <i>Byssoschlamys nivea</i> Westling									+				+	+										
* <i>Chaetomium</i> sp. Kunze: Fr.																+	+						+	
* <i>Eupenicillium alutaceum</i> D.B. Scott											+								+	+				
* <i>Eupenicillium brefeldianum</i> (Dodge) Stolk & D.B. Scott												+		+										
* <i>Eupenicillium javanicum</i> Stolk & D.B. Scott								+																
* <i>Myxotrichum</i> sp. Kunze		+	+				+																	
* <i>Neosartorya fischeri</i> (Wehmer) Malloch & Cain	+	+				+	+		+	+		+		+	+		+	+	+	+	+			+
* <i>Talaromyces stipitatus</i> (Thom) R.C. Benj.										+	+		+	+				+			+	+		
Mitospórické huby																								
<i>Alternaria</i> sp. Nees																								+
<i>Aspergillus flavus</i> Link: Fr.																		+						
<i>Aspergillus niger</i> Tiegh.										+					+		+	+	+	+	+		+	
* <i>Botryotrichum piluliferum</i> Sacc. & Marchal			+															+	+				+	
<i>Beauveria bassiana</i> (Bals.-Criv.) Vuill.																+								
<i>Cladosporium</i> sp. Link: Fr.										+							+					+		
<i>Humicola</i> sp. Traaen																						+		
<i>Isaria</i> sp. Pers.: Fr.																+								
<i>Paecilomyces</i> sp. Bainier		+																		+				
<i>Penicillium</i> sp. Link: Fr.	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Penicillium adametzii</i> K.M. Zalessky														+										
* <i>Penicillium griseoroseum</i> Diereckx													+				+							
* <i>Penicillium italicum</i> Wehmer																+								
* <i>Penicillium olsonii</i> Bainier & Sartory																	+							
<i>Penicillium ochrochloron</i> Bionrge														+					+					
<i>Penicillium pinophilum</i> Hedge													+											
<i>Penicillium pulvillum</i> Turfitt																			+					
* <i>Ramichloridium obovoideum</i> (Matsush.) de Hoog										+	+	+			+		+		+		+			
* <i>Staphylotrichum</i> sp. J.A. Meyers & Nicot		+																			+			
<i>Trichoderma</i> sp. Pers.	+	+		+				+		+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
<i>Trichoderma koningii</i> Oudem.			+			+																		
Zygomycota																								
<i>Absidia</i> sp. Tiegh.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+										
<i>Absidia glauca</i> Hagem var. <i>glauca</i>										+														
<i>Cunninghamella elegans</i> Lendn.											+	+	+											
<i>Mortierella</i> sp. Coem.			+									+												
<i>Zygorhynchus</i> sp. Vuill.	+	+			+	+	+		+			+												

Záver

Acidifikácia pôd na lokalite Šobov predstavuje špecifický prípad, kde okyslenie spôsobuje voda, ktorej zloženie určuje pyritizovaný hlušínový materiál na šobovskej halde. Medzi významné pedochemické parametre indikujúce jednotlivé degradačné procesy patrí najmä pokles pH pôdy, celkového obsahu organického uhlíka a vzrast aktivity hliníka (Šucha et al., 1997; Výbohová et al., 1999). Na lokalite Šobov sme doteraz izolovali 34 rodov a druhov mikroskopických húb (Tab. 1). Vo vzorkách z najviac degradovanej, resp. acidifikácie najviac poškodenej pôdy sme predstaviteľov pododdelenia Zygomycota (*Absidia*, *Cunninghamella*, *Mortierella* a *Zygorhynchus*) vôbec neizolovali. Ich neprítomnosť signalizuje zhoršenie rozkladných procesov. Na druhej strane, mitospórické huby sa vyskytovali takmer vo všetkých vzorkách (*Penicillium*, *Trichoderma*) alebo len vo vzorkách z najviac degradovanej plochy (*Aspergillus*, *Alternaria*, *Cladosporium*, *Humicola*). Vyznačujú sa vysokou rezistenciou voči nepriaznivým antropogénnym vplyvom (Domsch et al., 2007).

Pod'akovanie. Príspevok je súčasťou grantovej úlohy VEGA 1/0159/08.

Zoznam použitej literatúry

- Domsch, K.H., Gams, W., Anderson, T.H., 2007: Compendium of soil fungi. 2nd Edition, taxonomically revised by W. Grams.. IHW Verlag Eching, 672 p.
- Kanianska, R., Schmidt, R., 2001: Acidifikácia pôd. In: Hansen, H.Ch.B.: Environmentálna chémia pôdy. UMB, Banská Bystrica, 78 – 84.
- Palatinusová, D., 2007: Priestorové a časové zmeny vlastností degradačných pôd na lokalite Šobov (Banská Štiavnica). Diplomová práca. PriF UK, Bratislava, 62 s.
- Samson, R.A., Hoekstra, E.S., Frisvad, J.C., Filtenborg, O., 1996: Introduction to food-borne fungi. 5th Edition. Centraalbureau voor Schimmelcultures, Baarn, 322 p.
- Šucha, V., Kraus, I., Zlocha, M., Streško, V., Gašparovičová, M., Lintnerová, O., Uhlík, P., 1997: Prejavy a príčiny acidifikácie v oblasti Šobova (Štiavnické vrchy). Mineralia Slovaca, 29, 407 – 416.
- Výbohová, M., Šimonovičová, A., Dlapa, P., Madaras, M., 1999: Microbial activity in soils under influence of pyrite weathering. In: Geologica Carpatia, Bratislava, 50, 5, 389 – 394.

Prírodné sorbenty na haldovom poli Podlipa v Ľubietovej

Peter ANDRÁŠ^{1,2}, Adam LICHÝ³, Jana RUSKOVÁ⁴

¹Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica

²Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica

³Envigeo, Kynceľová 2, 974 11 Banská Bystrica

⁴Regionálny úrad verejného zdravotníctva, Cesta k nemocnici 1, 974 01 Banská Bystrica

Haldové pole Podlipa v Ľubietovej reprezentuje územie zreteľne zmenené historickou exploatáciou Curúd. Pokles pH v technogénnych sedimentoch spôsobuje uvoľnenie ťažkých kovov z tuhej fázy, kde sa nachádzajú vo forme ťažšie rozpustných minerálov alebo v sorpčnom komplexe, do podzemnej a povrchovej vody. Odolnosť krajinných zložiek voči kontaminácii ťažkými kovmi je podmienená rôznymi prírodnými sorbentmi, predovšetkým ílovými minerálmi a hydrogoethitom, ktoré sú nositeľmi negatívnych povrchových nábojov, takže môžu sorbovať Ca(II), Mg(II), Na(I), Al(III), Mn(II) a kationy ťažkých kovov (Čurlík, 2003).

Metodika práce

Z povrchu haldového poľa sa odobralo 8 vzoriek technogénnych sedimentov (A-1 až A-11). Vzorka A-12 reprezentuje referenčnú plochu bez zrudnenia mimo haldového poľa (obr. 1). Súbor bol doplnený vzorkou hydrogoethitom bohatej horniny (A-17), ktorá vznikla zhomogenizovaním vzoriek hydrogoethitu z odberových miest A-2, A-3 a A-5.

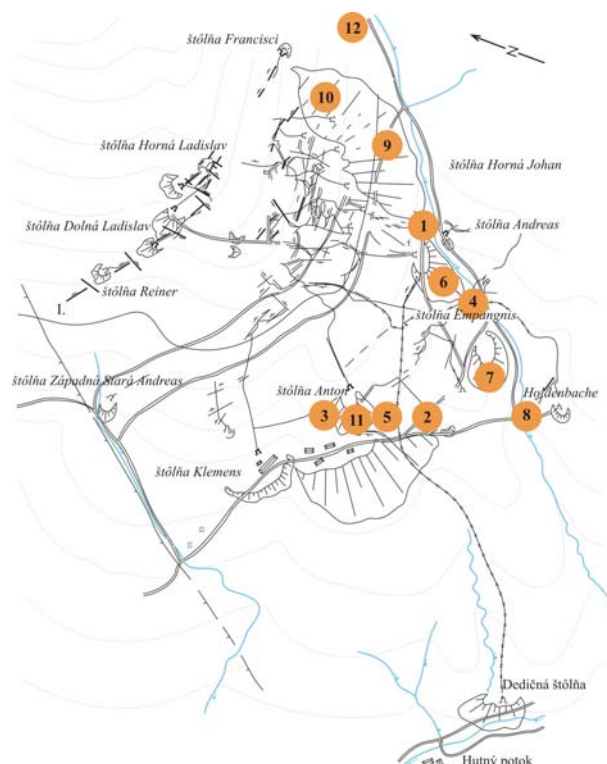
Monominerálne frakcie ílových minerálov sa získali podľa metodiky, ktorú publikoval Šucha et. al. (1991). Rtg-difrakčná analýza ílových minerálov sa uskutočnila v laboratóriách Geologického ústavu SAV na rtg-difraktografe Philips. Aktívne a vymeniteľné pH sedimentov sa stanovilo vo vodnom a 1M KCl výluhu podľa Lintnerovej a Majerčika (2005). Vzorky technogénnych sedimentov (A-1 až A-12), frakcie ílových minerálov (A-1c až A-11c) ako aj vzorka hydrogoethitom bohatej horniny (vzorka A-17) sa analyzovali na ťažké kovy a celý rad ďalších prvkov. Študovala sa aj sorpčná schopnosť ílových minerálov a hydrogoethitu z danej oblasti. Vzorka zmesných frakcií ílových minerálov sa nechala usadzovať 41 hodín a 8 minút (výpočet podľa Stokesovho zákona) a potom sa suspenzia, obsahujúca ílové častice (frakcie < 2 µm) dekantovala do kadičky.

Na štúdium sorpčnej kapacity ílových minerálov sa použila drenážna voda, ktorá obsahuje ťažké kovy. Na 20 g vzoriek (A-1c až A-7c a A-17) sa pridalo 50 cm³ 5-násobne zakoncentrovanej drenážnej vody.

Analýzy sa uskutočnili z navážky 1 g vzoriek (A-1c* až A-11c* a A-17*) po 14 dňovej macerácii v drenážnej vode.

Vzorky určené na stanovenie Ca, Na, K, P, Mg, Ti, Al, S, Cd, Bi, Co, Ni, As, Sb, Mn, Mo, Rb, Sr, U, Th, Au, Ag, Fe, Pb, Zn a Cu sa analyzovali metódou

ICP-MS v laboratóriách ACME Analytical Laboratories Vancouver Ltd. Kanada. Uhlík sa stanovil na Geologickom ústave SAV v laboratóriu IR spektroskopie uhlíka na prístroji Ströhlein C-MAT 5500.



Obr. 1. Lokalizácia odberu vzoriek (vzorka A-17 vznikla zhomogenizovaním niekoľkých vzoriek)

Výsledky

Distribúcia ťažkých kovov v sedimentoch haldového poľa je značne nerovnomerná. Je odrazom ich primárnej koncentrácie v jednotlivých častiach haldového poľa ako aj geo-chemických zákonitostí, medzi ktorými je v prvom rade treba spomenúť ich migračné schopnosti (Andráš et al., 2008, 2009). Maximálne koncentrácie teoreticky vyextrahovateľných prvkov v haldovom materiáli sa pohybovali od 2,64 % u Fe po <0,1 ppm u Cd, Au a Ag. Za významné možno považovať koncentrácie Cu (25 - >10 %), Mn (34 - 1258 ppm), As (7 - 289 ppm), Pb (8,4 - 130 ppm), Co (5,1 až 96,3 ppm), Sb (7,1 - 61,6 ppm) a Ni (7,8 - 62,1 ppm).

Pre stanovenie celkovej tvorby acidity (AP) a neutralizačného potenciálu (NP) je potrebné poznať Eh a pH

Tab. 1 Charakteristiky vzoriek technogénnych sedimentov z haldového poľa Podlipa

Vzorka	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	S _{tot.}	S _{SO4}	S _s	C _{tot.}	C _{org.}	C _{inorg.}	CO ₂	CaCO ₃
A-1	5,14	77	4,61	109	0,25	0,10	0,15	0,74	0,20	0,54	1,97	4,48
A-2	5,89	34	5,40	63	0,02	0,01	0,01	0,86	0,38	0,48	1,75	3,99
A-3	4,87	94	4,21	131	0,10	0,03	0,07	0,62	0,34	0,28	1,02	2,32
A-4	5,46	59	5,33	66	0,33	0,13	0,01	0,34	0,26	0,08	0,29	0,66
A-5	5,77	42	5,37	64	0,05	0,01	0,05	0,78	0,35	0,43	1,57	3,57
A-6	5,17	74	5,06	83	0,42	0,15	0,27	0,40	0,27	0,13	0,47	1,08
A-7	7,93	-84	7,34	-58	0,03	0,02	0,01	1,63	0,10	1,53	5,61	12,71
A-8	5,42	36	5,22	42	0,01	0,01	0,01	0,45	0,13	0,32	1,17	2,66
A-9	5,03	83	5,01	85	0,03	0,03	0,01	0,40	0,37	tr.	tr.	tr.
A-10	5,25	71	5,14	78	0,04	0,02	0,02	0,48	0,46	tr.	tr.	tr.
A-11	6,11	22	5,95	30	0,11	0,04	0,07	4,31	4,18	0,13	0,47	1,08
A-12	4,21	133	3,47	173	0,02	0,01	0,02	4,05	4,03	tr.	tr.	tr.

(vo výluhu H₂O ako i 1M KCl) sedimentov, obsah síry a uhlíka. pH vo výluhoch v destilovanej vode kolíše obvykle okolo 5,3. pH < 5 indikuje, že vzorka obsahuje potenciálnu aciditu („*net acidity*“), kým hodnoty namerané v karbonátoch oscilujú spravidla medzi 8 – 10. Hodnoty nad 10 možno považovať za alkalické (Sobek et al., 1978).

pH v sedimentoch, stanovené vo výluhu destilovanou vodou na haldovom poli kolíše v rozmedzí 4,21 a 7,93 (tab. 1). Sírikovej síry je vo väčšine vzoriek viac ako síry síranovej (tab. 1), čo svedčí o pomerne vysokom obsahu ešte nezoxidovaných primárnych sulfidov.

Celková tvorba acidity (AP) odpovedá množstvu kyseliny, ktorú potenciálne môže materiál depónia vyprodukovať. Na lokalite Podlipa sa AP pohybuje v rozmedzí 0,3125 – 13,125 (v priemere 3,7; tab. 1). Hodnota neutralizačného potenciálu (NP), ktorý udáva, aký je obsah neutralizačných látok v depónii, ktoré sú schopné aciditu produkovanú materiálom skládky neutralizovať, je v jednotlivých častiach depónia rozdielna (0 – 127,1, $x=27,1$; tab. 2) a v negatívnej korelácii voči AP. Vyššie NP – 127,1 je len vo vzorke A-7 (tab. 2), v ktorej bol stanovený najvyšší obsah C_{tot.} (čo po prepočítaní odpovedá 12,71 kg.t⁻¹ CaCO₃; tab. 1).

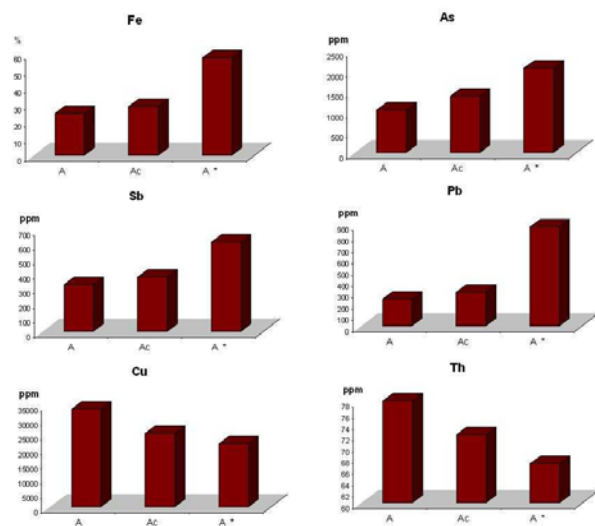
Čistý neutralizačný potenciál (NNP) odpovedá množstvu neutralizačnej látky, ktoré je potrebné pridať na neutralizáciu acidity produkovanej depóniom (NNP = NP – AP). Hodnoty NPP na haldovom poli Podlipa (tab. 2) ukazujú, že na neutralizáciu banskej hlušiny by bolo potrebné pridať toľko neutralizačného činidla, ktoré odpovedá v priemere 23,5 kg CaCO₃ na 1 tonu haldového materiálu. O riziku vzniku kyslej banskej vody (AMD) vypovedá najlepšie pomer NP:AP. Pokiaľ je blízky hodnote 1, riziko tvorby AMD je vysoké. Ak je tento pomer rovný alebo väčší ako 3, riziko tvorby AMD je zanedbateľné (Lintnerová a Majerčík, 2005).

Vysokú priemernú hodnotu pomeru NP:AP 7,4 (tab. 2) spôsobujú len údaje z haldy štôlne Empfängnis, kde je tento pomer 135,6. Pokiaľ túto extrémnu hodnotu vylúčime, pomer NP:AP sa zmení na 1,72, čo odpovedá nízkemu riziku vzniku AMD.

Mobilita väčšiny ťažkých kovov je determinovaná predovšetkým ich schopnosťou sorpcie do prírodných sorbentov, medzi ktorými majú dominantné postavenie pre-

Tab. 2 Hodnoty celkovej vytvorenej acidity (AP), neutralizačného potenciálu (NP) a čistého neutralizačného potenciálu (NNP)

Vzorka	AP	NP	NNP	NP:AP
A-1	7,81	44,8	37,0	5,7
A-2	0,62	39,9	39,3	63,8
A-3	3,12	23,2	20,1	7,4
A-4	10,31	6,6	-3,7	0,6
A-5	1,56	35,7	34,1	22,8
A-6	13,12	10,8	-2,3	0,8
A-7	0,93	127,1	126,2	135,6
A-8	0,31	26,6	26,3	85,1
A-9	0,93	0	-0,9	0,0
A-10	1,25	0	-1,3	0,0
A-11	3,43	10,8	7,4	3,1
A-12	0,62	0	-0,6	0,0



x	3,7	27,1	23,5	7,4
---	-----	------	------	-----

Obr. 2 Sumárne obsahy Fe, As, Sb, Pb, Cu a Th a) v technogénnych sedimentoch, b) v ilovej frakcii, c) v ilovej frakcii po jej 14 dňovej macerácii vo vode, obsahujúcej ťažké kovy.

dovšetkým ílové minerály (Missana et al., 2008). Najdôležitejšími potenciálnymi prírodnými sorbentmi v danej oblasti sú ílové minerály illit a muskovit, menej hojný smektit a hydrogoethit.

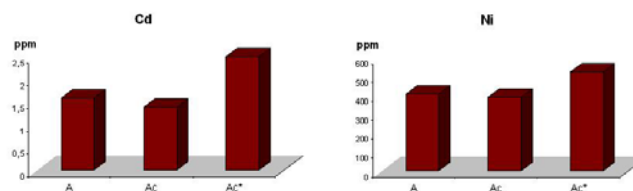
Za účelom štúdia sorpcie ťažkých kovov z technogénnych sedimentov haldy na ílové minerály a hydro-

Tab. 3 ICP-MS analýza drenážnej vody použitej na 14 dennú maceráciu ílovej zložky

Vzorka	Fe	Cu	Pb	Zn	Cd	Bi	Co	Ni	As	Sb	Mn	Mo	Ag	Cr	Sn
	μg.l ⁻¹														
V-1	486	9864	12,4	189	0,25	2,11	44,2	23,1	14,8	8,43	52	0,2	0,1	8,2	0,2

goethit, ako aj existencie voľnej sorpčnej kapacity týchto prírodných sorbentov sa analyzovala najprv vzorka sedimentu, následne ílová frakcia z tejto vzorky a ílová frakcia po 14 dennej macerácii ílu v drenážnej vode spod haldy Empfängnis. Analýza päťnásobne zahustenej drenážnej vody je uvedená v tab. 3.

Ílové minerály sú v porovnaní s hydrogoethitom schopné sorbovať na svoj povrch hlavne V, Cr, W, Zr a Th. Na hydrogoethit sa prednostne viažu nasledujúce prvky: Cu, Zn, Mo, Mn, Mg ($\pm$ Fe, Cd, Co). V prípade Sb, Bi, Sn, Pb, Ag, Ni, As a U sa nepreukázali žiadne trendy prednostnej sorpcie na ílové minerály alebo na hydrogoethit. U ťažkých kovov: Fe, As, Sb, Ag, Pb, Zn, Mn, Mo, Bi, U sa prejavila okrem tendencie ich sorpcie na ílovú frakciu aj voľná sorpčná kapacita ílovej frakcie. Opačný trend (nižší obsah ťažkých kovov v ílovej frakcii ako v sedimente a vyplavovanie kovov pri macerácii) sa preukázalo u Th a Cu (obr. 2). Co preukázalo mierny nárast obsahov v ílovej frakcii ale voľná sorpčná kapacita ílov sa nepreukázala. Chovanie sa Cd, Ni, Co, V a Cr je komplikované (obr. 3). Cd, Ni a V sú prednostne viazané v sedimentoch, menšie obsahy Cd, Ni a V sú v ílovej frakcii ale táto mala v procese macerácie tendenciu sorbovať Cd, Ni a V na svoj povrch. Rovnaký trend sa prejavil u Cd, Ni, V a Co aj u hydrogoethitu.



Obr. 3 Sumárne obsahy Cd a Ni a) v technogénnych sedimentoch, b) v ílovej frakcii, c) v ílovej frakcii po jej 14 dennej macerácii vo vode, obsahujúcej ťažké kovy.

Závery

Distribúcia ťažkých kovov v horninách a rudninách haldového poľa Ľubietová – Podlipa je nerovnomerná a odpovedá pôvodnej koncentrácii kovov v technogénnom sedimente ako aj ich migračným a sorpčným vlastnostiam.

Pomerne vysoký obsah celkovej i sírnikovej síry svedčí o značnom obsahu ešte nezoxidovaných sulfidov. Priemerný potenciál celkovej tvorby acidity (AP = 3,7) odpovedá čistému neutralizačnému potenciálu (NNP) 23,5 kg CaCO₃ na 1 tonu haldového materiálu.

Spomedzi prírodných sorbentov prevažujú na lokalite illit, muskovit a minerály zo skupiny smektitov, menej kaolinit a minerály zo skupiny chloritu. Hydrogoethit je

pomerne zriedkavý. Značná časť ťažkých kovov a kontaminantov je zachytená v poréznych zložkách, v hydroxidoch železa (hydrogoethite) a v ílových mineráloch (predovšetkým V, Cr, Ti, W, Zr, Nb, Ta a Th), ktoré v prípade Fe, As, Sb, Ag, Pb, Zn, Mn, Mo, Bi a U disponujú značnou voľnou sorpčnou kapacitou. Napriek tomu, že haldový materiál vykazuje stále značné množstvo mobilizovateľných kovov a istý potenciál tvoriť kyslosť, pomer NP : AP umožňuje vysloviť predpoklad, že nepredstavuje pre okolité krajinné zložky bezprostredné riziko, pretože tvorba kyslých produktov (AMD) v oblasti haldového poľa je málo pravdepodobná.

Podakovanie:

Práca vznikla za podpory grantovej agentúry VEGA 1/0789/08 a SOLIPHA projekt: VVCE-0033-07

Literatúra

- Andráš, P., Jeleň, S. & Križani, I., 2007: Cementačný účinok drenážnej vody z haldového poľa Ľubietová-Podlipa. *Mineralia Slovaca*, 39, 4, 303-308
- Andráš, P., Lichý, A., Rusková, J. & Matúšková, L., 2008: Heavy metal contamination of the landscape at the Ľubietová deposit (Slovakia). *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology*, 34, ISSN 2070 – 3740, Venice, Italy, 97-100
- Andráš, P., Lichý, A., Križani, I. & Rusková, J., 2009: Heavy metals and their impact on environment at the dump-field Ľubietová-Podlipa (Slovakia). *Advanced technologies*, Wien – Zagreb, 10, 212-234
- Čurlík, J., 2003: Pôdna reakcia a jej úprava. Jaroslav Suchoň Publ., Bratislava, 249 p.
- Koděra, M. a kol., 1990: Topografická mineralógia 2, Veda vydavateľstvo SAV, 195 s.
- Kozáč, J., 1996: Nerastné suroviny ako sorbenty katiónov ťažkých a toxických kovov a základná zložka čistiacich prostriedkov. *Mineralia Slovaca*, Geovestník, 28, 6, 5-7
- Lintnerová, O. & Majerčík, R., 2005: Neutralizačný potenciál sulfidického odkaliska Lintich pri Banskej Štiavnici – metodika a predbežné hodnotenie. *Mineralia Slovaca*, 37, 4, 517-528
- Missana, T., Garcia-Gutierrez, M. & Alonso, U., 2008: Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, Supl. 1, 156-162
- Morin, K. A. & Hutt, N., M., 1997: Environmental geochemistry of minesite drainage: Practical Theory and Case Studies, *Vancouver, MDAG Publishing*, 333 p.
- Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R. & Smith, R. M., 1978: Field and laboratory methods applicable to overburden and minesols, *U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Protection Technology, EPA 600/2-78-054, Cincinnati, OH*, 203 p.
- Šucha, V., Šrodoň, J., Zatkalíková, V. & Franců, J. 1991: Zmiešanovrstevný minerál typu illit-smektit, separácia, identifikácia, využitie. *Mineralia Slovaca*, 23, 267-274

Identifikácia náhradných zdrojov podzemných pitných vôd – Žitný ostrov

Dušan BODIŠ¹, František BOTTLIK¹, Veronika CVEČKOVÁ¹, Radovan ČERNÁK¹,
Katarína FAJČÍKOVÁ¹, Erika KOVÁČOVÁ¹, Peter MALÍK¹, Juraj MICHALKO¹

¹Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 81704 Bratislava

Náhle kvantitatívne a kvalitatívne zmeny stavu podzemnej vody môžu spôsobiť závažné problémy v zásobovaní obyvateľstva pitnou vodou. V súčasnosti je problematika analýzy rôznych scenárov týchto zmien sústredená najmä na hľadanie alternatívnych zdrojov podzemných pitných vôd, hydrogeologické a hydrogeochemické kritériá ich identifikácie vrátane štúdie environmentálnych izotopov, zhromažďovanie informácií a ich sprístupnenie v GIS, problematiku ekonomiky, manažmentu a iné aspekty. Záplavy, alebo suchá zapríčinené globálnymi klimatickými zmenami, geohazardy a epizódy náhlej kontaminácie vyvolané nukleárnymi, alebo industriálnymi nehodami môžu podľa de Melo et al. (2008) vážnym spôsobom znížiť dostupnosť pitnej vody pre zásobovanie obyvateľstva. Pre predchádzanie uvedených situácií je podľa Capelli et al. (2001) nevyhnutné identifikovať a charakterizovať „strategické zdroje podzemnej vody“ a zhromaždiť ich vo funkčnom GIS systéme ako základ pre manažment kvality podzemných vôd (Canter et al., 1994). Vzťahom náhradných zdrojov podzemných pitných vôd ku potrebám zásobovania, zavlažovania, ekonomickými aspektmi a rozporom v manažmentoch vodných plánov sa zaoberajú Sheriff et al. (1996), Scawthorn et al. (2000), Lowry et al. (2003), Verjus, P. (2003), Perfler et al. (2007), Schwecke et al. (2008), Carrera-Hernandez – Gaskin (2009) a iní.

Na príklade oblasti Žitný ostrov je možné uplatniť uvedené prístupy ku identifikácii náhradných zdrojov pitných podzemných vôd i napriek tomu, že v súčasnosti prakticky nepociťujeme veľkosť problémov v spojení s náhlými kvantitatívnymi a kvalitatívnymi zmenami stavu podzemných vôd, ktoré by ohrozovali zásobovanie obyvateľstva pitnou vodou.

Súčasný stav

Podunajská panva, do ktorej patrí významné vodohospodárske územie Žitný ostrov má misovitú brachysynklinálnu stavbu obmedzenú na okrajoch zlomami. Na horniny predterciérneho podložja, tvorené veporikom, tatrikom a hronikom, ktorých vývoj bol ukončený násunom príkrovov v kriede, sa počas neogénu usadili moriské, brakické a sladkovodné sedimenty, tvoriace hlavnú výplň podunajskej panvy. Aj keď sedimentácia v podunajskej panve začala v jej severných častiach už v spodnom miocéne, na území gabčíkovskej priehlbiny sa depocentrá otvárali až vo vrchnobádenskej fáze synriftového štádia.

Geologický vývoj územia v kvartéri bol na jednej strane podmienený zložitými neotektonickými pohybmi čiastkových morfotektonických štruktúr podunajskej panvy a Západných Karpát a s tým súvisiacim formovaním a distribúciou akumulácií Dunaja a jeho prítokov, Čiernej vody, Dudváhu a Váhu, čo na strane druhej vo vzájomnej interakcii s periodickými klimatickými zmenami v kvartéri podmienilo litologickú a faciálnu pestrosť sedimentov a ich stratigrafiu. Z celkovej škály kvartérnych sedimentov majú z hľadiska genézy, objemu, plošného rozsahu, stratigrafie a polôh výskytu, na území jednoznačne dominantné postavenie práve fluvialne akumulácie kvartérnych vodných tokov (spodný pleistocén - holocén), na báze miestami s prechodnými fluvio-limnickými súvrstviami (vrchný pliocén/spodný pleistocén). Dovedna tvoria sedimentačnú výplň i v kvartéri subsidujúcej centrálnej časti Podunajskej panvy. Priama návaznosť finálnej sedimentácie neogénu s najstaršou kvartérnou nie je na území spoľahlivo dokázaná. Kontinuálny litofaciálny prechod najvyšších vrstiev pliocénu do bazálnych fluvio-limnických vrstiev kvartéru je iba predpokladaný, aj to len v miestach najviac poklesnutej centrálnej časti Podunajskej panvy - gabčíkovskej depresie. Kvartérna výplň panvy v oblasti Žitného ostrova je zložená z troch výraznejších súvrstiev (komplexov). Akumulácie spodného pleistocénu v superpozičnom vývoji, boli zistené len v centrálnej časti podunajskej panvy kde majú bázu v hĺbke až 500 m a ich hrúbka tu dosahuje 340 m (Császár et al., 2000; Scharek et al., 2000). Okrem centra gabčíkovskej depresie sú tieto sedimenty uložené diskordantne na podložínych členoch vrchnej stavby neogénu a smerom k okraju depresie sa ich hrúbka znižuje do cca 10m. Na povrch nevystupujú.

Pre geologický vývoj územia v strednom a vrchnom pleistocéne je charakteristická rozsiahla fluvialná sedimentácia Dunaja a jeho Karpatských prítokov, najmä Váhu a Čiernej vody. Panvový vývoj centrálnej gabčíkovskej depresie pokračoval synsedimentárnym poklesom, do ktorého boli postupne inkorporované aj stabilnejšie resp. menej intenzívne poklesávajúce okrajové časti. Pre uvedené obdobie je typické uloženie sedimentov stredného súvrstvia, označovaného ako dunajská štrková séria (Janáček, 1967, 1969). Súvrstvie je tvorené stredno- až vrchnopleistocénnymi fluvialnými sedimentmi Dunaja a Váhu. V centre depresie dosahuje jeho hrúbka až 160 m a pri jej okrajoch smerom k pahorkatinám sa znižuje na 50 až 30 m. Súvrstvie pozostáva zo strednozrnných až hrubozrnných štrkov, piesčitých štrkov, pieskov a ojedinelých hrubých interglaciálnych po-

lôh ílov a hlin s fosilnou faunou (Pristaš et al., 1996). Holocénne sedimenty vrchného súvrstvia (v širšom zmysle nívna fácia) tvoria litofaciálne pestrý, laterálne sa meniaci povodňový nívny kryt na vrchnopleistocénnych piesčitých štrkoch Dunaja, Váhu a ich prítokov a na štrkoch a pieskoch korytovej a prikorytovej fácie. Tvoria podstatnú časť povrchu Žitného ostrova. Reprezentujú ich hlinité a piesčito-hlinité povodňové sedimenty. Ich hrúbka sa zväčšuje od jadra Žitného ostrova smerom ku hlavným tokom až na 3,5 – 5 m. Sedimenty sa vyznačujú zložitou stavbou, ktorá odráža recentné tektonické pohy-

by, ich genézu spojenú s opakovanými povodňovými vlnami a zmenou konfigurácie tokov. Povrch riečnych nív Žitného ostrova je spestrený hustou sieťou mŕtvych ramien, ktoré sa nachádzajú v rozličných štádiách vývoja. Ich vývoj úzko súvisí so zmenou tokov spôsobenou ich častým divočením.

Prehľad celkového využívania podzemnej vody na príklade hydrogeologických rajónov Q 052 (93,8% územia), Q 051 (6,2% územia) dokumentuje tab. 1, kde sú uvedené sumárne odbery za roky 1995 – 2003 (Benková et al., 2007).

Tab. 1 Celkové využívanie podzemnej vody v hydrogeologických rajónoch Q 051, Q 052 (podľa údajov Slovenského hydrometeorologického ústavu)

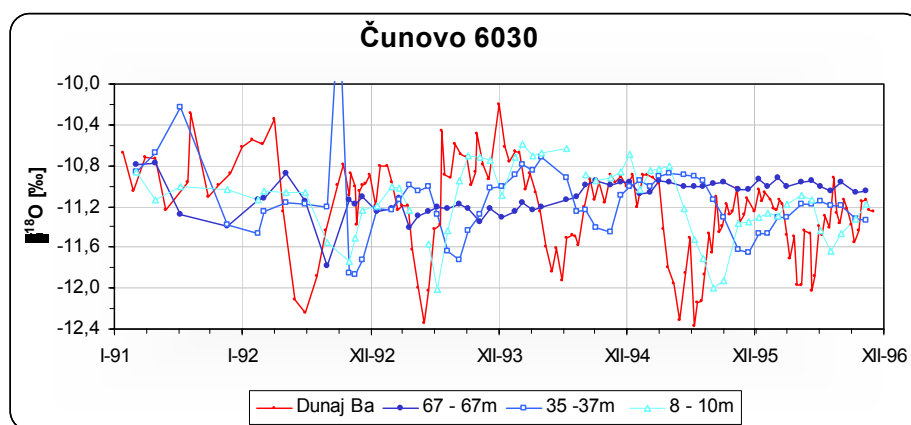
Rok:	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Celkový odber (l.s ⁻¹)									
Rajón Q 051	2988	2585	2411	2233	2290	2143	1957	1890	1972
Rajón Q 052	2666	2821	2813	2855	2640	2683	2574	2551	2838

Štruktúra využívania podzemných vôd podľa účelu využitia je v hydrogeologickom rajóne Q 051 zameraná najmä na odbery pre verejné vodovody (47 % všetkých odberov) a pre potravinársky a ostatný priemysel (cca 33 %). V hydrogeologickom rajóne Q 052 je využívanie podzemných vôd zamerané hlavne na odbery pre verejné vodovody – 96 % všetkých odberov.

Hydrogeologický kolektor tvoria horniny fluvialnych náplavov povrchového toku Dunaja. Kolektor, ktorý reprezentujú štrky, štrky piesčité a piesky, je trvalo zvodnený s voľnou hladinou podzemných vôd, s veľmi vysokou transmisivitou. Podzemné vody sú v hydraulikkej spojitosti s povrchovým tokom a ich úroveň je závislá od prietoku v povrchovom toku. Štrkopiesčité a štrkové sedimenty, ktoré majú v komplexe kvartérnych fluvialnych náplavov dominantné postavenie, sú typické vysokou variabilitou obsahu piesčitej frakcie, čím vzniká vrstevná heterogenita prostredia.

Za iniciálny zdroj podzemnej vody v predmetnej oblasti je považovaná voda Dunaja. Túto skutočnosť dokazujú i údaje o jej izotopovom zložení ($\delta^{18}\text{O}$) monito-

rované v rokoch 1983 – 1998 v Bratislave, poznatky o izotopovom zložení podzemnej i povrchovej vody v širšom okolí Bratislavy (Kantor et al. 1989) a údaje o izotopovom zložení ($\delta^{18}\text{O}$) podzemnej vody v oblasti Žitného ostrova získané v rámci monitoringu (1991 až 1996) cca 30 piezometrov počas napúšťania VDG (Michalko et al. 1987, Michalko 1998). Na základe týchto údajov je možné predpokladať, že súčasná dunajská voda infiltruje najmä v preferovaných oblastiach v plytších horizontoch. Rodák et al. (1995) v oblasti Kalinkova predpokladajú prienik vody Dunaja v plytšej zóne až 4 až 6 km za dva-tri roky. Podobne je možné doložiť (obr. 1) pomerne rýchly prienik vody Dunaja (červená) v zóne 8 – 10 m (svetlomodrá), pomalšiu a len čiastočnú vodovýmenu v hĺbke 35 – 37 m (modrá), pričom vplyv izotopového zloženia na podzemnú vodu v hĺbke 67 m je (tmavomodrá) minimálny. Dá sa predpokladať, že súčasná voda Dunaja má minimálny vplyv na podzemnú vodu viazanú na hlbšie časti štruktúry. Dá sa u nej predpokladať vyššia doba zdržania a príslušná dobrá kvalita.



Obr. 1 Izotopové zloženie kyslíka vo vode Dunaja a podzemnej vode piezometra 6030 Čunovo

Chemické zloženie podzemnej vody v oblasti Žitného ostrova závisí najmä od:

- chemického zloženia vody Dunaja (iniciálna voda) a zmien hladiny s fázovým posunom

- dĺžky dráhy vody a priebehu geochemických procesov po vstupe z Dunaja do horninového prostredia a aj od miesta infiltrácie podzemnej vody z koryta rieky a času infiltrácie

- charakteru a miery vplyvu Malého Dunaja a Váhu
- bodových a difúzných zdrojov kontaminácie v skúmanom regióne (v prevažnej miere skládky odpadu, priemyselné areály), charakteru využitia krajiny (poľnohospodárske aktivity, priemyselné areály apod.) a neodkanalizovanými obcami
- zdroja železa a mangánu v horninovom prostredí, ktoré sú prírodného pôvodu a v oblastiach ich akumulácie vytvárajú v podmienkach kolektora redukčné prostredie, pričom sa zároveň zvyšuje ich obsah v podzemnej vode
- miery vápnitosti kvartérnych sedimentov.

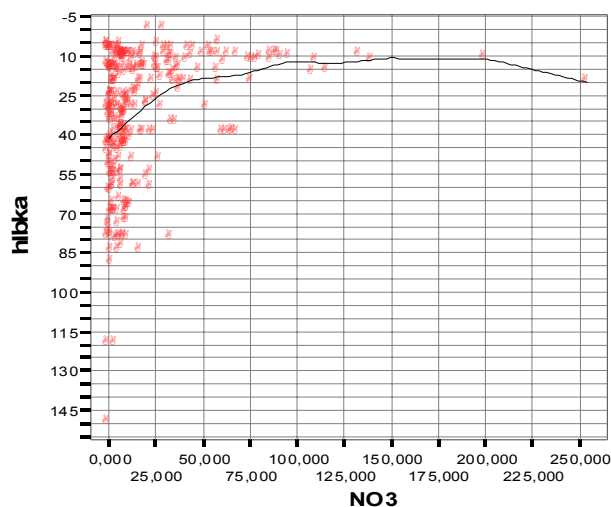
Všeobecne je možné povedať, že v oblasti Žitného ostrova kvalita podzemných vôd vplyvom špecifických prírodných podmienok a antropogénnych tlakov je do 25 m ovplyvnená a v hlbších častiach sa nachádzajú podzemné vody s veľmi dobrými kvalitatívnymi vlastnosťami. Pretože vodné zdroje exploatajú podzemnú vodu z hĺbok cca 50 – 90 m sú v súčasnosti zdroje pitných podzemných vôd v dobrom kvantitatívnom aj chemickom stave.

Náhradné zdroje podzemných pitných vôd

Základnými kritériami pre identifikáciu náhradných zdrojov pitných podzemných vôd je ich využiteľné množstvo a vyhovujúce kvalitatívne ukazovatele a nízka zraniteľnosť. V podmienkach Žitného ostrova sú pre identifikáciu alternatívnych zdrojov najvýznamnejšie zmeny vlastností podzemných vôd s hĺbkou v profile kvartérnych a neogénnych sedimentov.

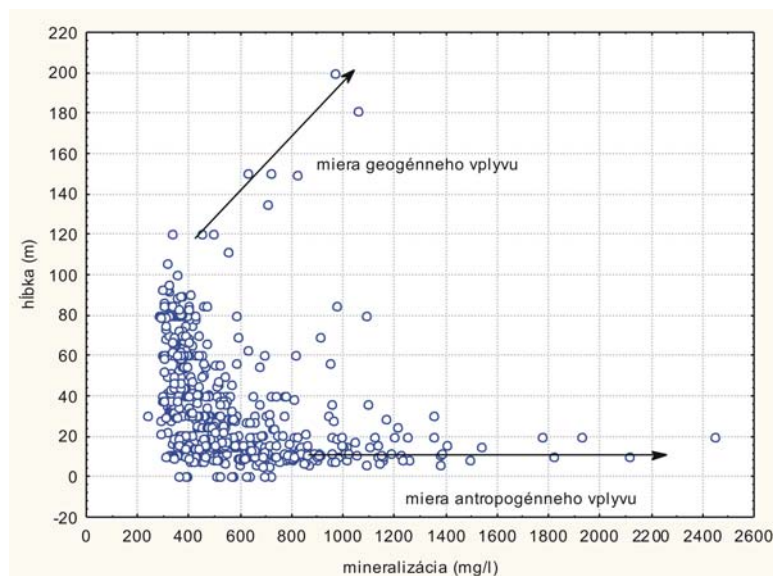
Z kvalitatívneho hľadiska to dokumentuje obr. 2, kde s hĺbkou sa koncentrácia dusičnanov, ktoré sú indikátorom antropogénneho vplyvu difúzných, ale aj bodo-

vých zdrojov znečistenia významne znižuje a prakticky od hĺbky 25 m hodnoty nepresahujú prípustnú koncentráciu.



Obr. 2 Závislosť obsahu dusičnanov od hĺbky

Ak sledujeme zmeny celkovej mineralizácie podzemných vôd s hĺbkou (obr. 3), sú zrejmé dve závislosti. Prvou sú vysoké hodnoty mineralizácie zapríčinené antropogénnymi vplyvmi do hĺbky približne 25 m a druhou je zvyšovanie mineralizácie, čo je charakteristické pre neogénne kolektory. V tomto prípade je zvyšovanie mineralizácie podmienené ionovýmennými procesmi, vo vode sa zvyšuje hlavne obsah sodíka a hydrogénuhličitanov, čo sa prejavuje aj typove, vody sú Na-HCO₃ chemického typu.



Obr. 3 Závislosť celkovej mineralizácie podzemných vôd od hĺbky

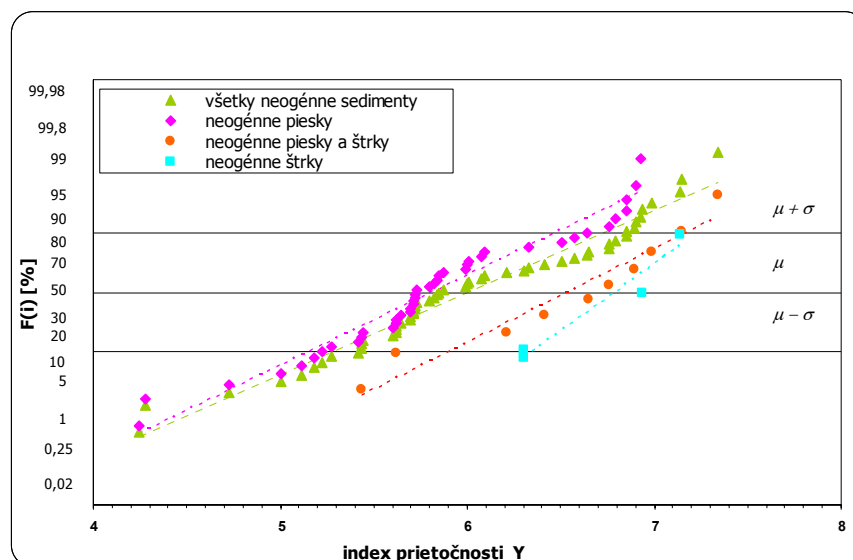
Celý hydrogeologický celok neogénu sumárne charakterizuje v priemere vysoká prietoknosť (obr. 4) - medián koeficientu prietoknosti T je $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (2. trieda prietoknosti). Hodnota mediánu indexu prietoknosti Y je 5,85 a koeficienta filtrácie k je $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (Benková et al., 2007). Merná výdatnosť vrtov q kolíše v intervale $0,02 - 21,98 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (priemerná hodnota q je

$3,00 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). Variabilita prietoknosti - plošná nehomogenita zvodneného horninového prostredia, ktorá je charakterizovaná hodnotou smerodajnej odchýlky indexu prietoknosti Y_{SY} (0,72) priraduje tento celok k značne nehomogénnemu hydrogeologickému prostrediu s veľkou variabilitou (trieda variability c).

Zo stručnej hydrogeologickej a hydrogeochemickej charakteristiky kolektorov kvartéru a neogénu Žitného ostrova je možné v tejto fáze štúdia identifikovať dva náhradné zdroje (záložné, alternatívne zvodnenie) pitnej

podzemnej vody – hlbšie časti kvartérnych sedimentov (všeobecne od hĺbky cca 80 m, priestorovo v závislosti od konkrétnych podmienok sa môže meniť) a neogénne sedimenty.

Obr. 4 Kvantilový diagram rozdelenia indexu prietočnosti Y jednotlivých litologických typov hydrogeologického celku neogénu



Záver

Príspevok predstavuje úvodnú štúdiu pre vypracovanie kritérií na identifikáciu náhradných zdrojov pitných podzemných vôd. Na príklade podzemných vôd Žitného ostrova boli z hľadiska hydrogeologických a hydrogeochemických kritérií identifikované dva alternatívne zvodnenie. Oprávnenosť štúdií zameraných na túto tematiku možno potvrdiť na príklade industriálnej havárie Slovnaftu (1973), kedy museli byť odstavené vodné zdroje, ktoré zásobovali pitnou vodou Bratislavu. Náhradné zdroje pitných podzemných vôd by mali mať dobré kvalitatívne vlastnosti, dlhý čas zdržania a nízku zraniteľnosť. Uvedené kritériá budú predmetom skúmania v budúcnosti. Budú okrem iného zamerané na sledovanie obsahov trícia, environmentálnych izotopov a rádiouhlíka.

Podakovanie

Tento článok bol vytvorený v rámci realizácie projektu „Ekotechnológia vyhľadania a hodnotenia náhradných zdrojov pitných podzemných vôd, pilotné územie BSK“ 26240220003, realizovaného na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.



Literatúra

Benková, K., Bodiš, D., Nagy, A., Maglay, J., Švasta, J., Černák, R., Marcin, D. and Kováčová, E., 2005: Základná hydrogeologická a hydrogeochemická mapa Podunajskej roviny – Žitný ostrov a pravobrežie Dunaja v mierke 1 : 50 000. Manuscript, ŠGÚDŠ Bratislava, 245

- de Melo, M. T. C., Fernandes, J., Midoes, C., Amaral, H., Almeida, C. C. da Silva, M. A. M and Mendonca, J. J., 2008: Identification and management of strategic groundwater bodies for emergency situations in Portugal (IMAGES). 33rd International Geological Congress, abstracts = Congress Geologicque International Resumes, 33 p.
- Capelli, G., Salvati, M. and Petitta, M., 2001: Strategic groundwater resources in Northern Latium volcanic complexes (Italy): Identification criteria and purposeful management. IAHS Press (272), United Kingdom, pp.411-416.
- Canter, L. W., Chowdhury, A. K. M. M. and Vieux, B. E., 1994: Geographic information systems: a tool for strategic groundwater quality management. Journal of Environmental Planning & Management, 37 (3), pp. 251-266.
- Carrera-Hernandez, J. J. and Gaskin, S. J., 2009: Water management in the Basin of Mexico: Current state and alternative scenarios. Hydrogeology Journal, 17 (6), Springer New York LLC, United States, pp. 1483-1494.
- Császár, G., Pistotnik, J., Pristaš, J., Elečko, M., Konečný, V., Vass, D. and Vozár, J., 2000: Surface geological Map. in Császár, G. (Ed.): Danube Region Environmental Geology Programme DANREG Explanatory Notes. Jb. Geol. B. – A. (Wien), 4, 421 – 455
- Halouzka, R., Minaříková, D., 1977: Stratigraphic correlation of Pleistocene deposits of the river Danube in the Vienna and Komárno Basin. Sbor. geol. věd. Antropozoikum (Praha), 11, 7 – 55.
- Janáček, J., 1967: Výskum tektoniky J časti Podunajskej nížiny s ohľadom na výstavbu VD Dunaj. Záverečná správa. GÚDŠ Bratislava.
- Janáček, J., 1969: Nové stratigrafické poznatky o pliocénnej výplni centrální časti Podunajskej nížiny. Geol. Práce. Spr. (Bratislava), 50, 113 – 131.
- Kantor, J., Ďurkovičová, J., Michalko, J. 1989: Izotopový výskum hydrogenetických procesov II. časť, Manuscript, Geofond Bratislava, s. 46
- Lowry, T. S., Bright, J. C., Close, M. E., Robb, C. A., White, P. A. and Cameron, S., 2003: Management gaps analysis; a case study of groundwater resource management in New Zealand. Internat. Jour. of Water Resources Development, 19, 4, Butterworth Scientific Guildford, United Kingdom, pp. 579-592.

- Michalko, J. 1998: Izotopová charakteristika podzemných vôd Slovenska. Kandidátska dizertačná práca, SAV, Bratislava, p. 94
- Michalko, J., Ferenčíková, E., Rúčka, I., Kovářová, A. 1997: Správa o výsledkoch meraní izotopového zloženia kyslíku povrchových a podzemných vôd v oblasti vodného diela Gabčíkovo a Žitného ostrova v roku 1996. Geofond Bratislava,
- Perfler, R., Unterwainig, M., Mayr, E., Neunteufel, R., 2007: The security and quality of drinking water supply in Austria - Factors, present requirements and initiatives. *Osterreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*. Springer-Verlag Wien, 59 (9-10), pp 125-130.
- Pristaš, J., Halouzka, R., Horniš, J., Elečko, M., Konečný, V., Lexa, J., Nagy, A., Vass, D. and Vozár, J. 1996: Povrchová geologická mapa (Podunajsko - Danreg) 1 : 100 000, M-33-143. In: Kováčik, M., Tkáčová, H., Caudt, J., Elečko, M., Halouzka, R., Hušták, J., Kubeš, P., Malík, P., Nagy, A., Petro, M., Pristaš, J., Rapant, S., Remšík, T., Šefara, J. & Vozár, J: Podunajsko - Danreg. Záver. správa. Manuscript, Geofond Bratislava.
- Rodák, D., Ďurkovičová, J., Michalko, J. 1995: The use of stable oxygen isotopes as a conservative tracer in the infiltrated Danube river water. Gabčíkovo part of the hydroelectric power project - environmental impact review, Faculty of Natural sciences, Comenius University, Bratislava, Slovakia
- Scawthorn, C., Ballantyne, D.B., Blackburn, F., 2000: Emergency water supply needs lessons from recent disasters. *Water Supply*. IWA Publishing, London, United Kingdom, 18 (3) pp. 69-77.
- Scharek, P., Herrmann, P., Kaiser, M. and Pristaš, J., 2000: Map of Genetic types and Thickness of Quaternary sediments. in Császár, G. (Ed.): *Danube Region Environmental Geology Programme DANREG Explanatory Notes*. *Jb. Geol. B. – A.* (Wien), 4, 447 - 455
- Sheriff, J.D., Lawson, J.D., Askew, T.E.A., 1996: Strategic resource development options in England and Wales. *Chartered Institution of Water and Environmental Management*. 10 (3) pp.160-169.
- Schwecke, M., Simons, B., Maheshwari, B. and Ramsay, G., 2008: Integrating alternative water sources in urbanised environments. 2nd International Conference on Sustainable Irrigation Management, Technologies and Policies, Sustainable Irrigation. WIT Transactions on Ecology and the Environment 112, WITPres, United Kingdom, pp. 351-359.
- Verjus, P., 2003: Albain-Neocomien underground water resources. How to safeguard and manage an emergency strategic resource for drinking water. *Societe Hydrotechnique de France*, Paris, France, pp. 51-56.

Sorpcia As(V), Sb(V) a P(V) na syntetický goethit

Lucia ČANECKÁ a Marek BUJDOŠ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Geologický ústav, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Úvod

Goethit (oxo-hydroxid železitý α -FeOOH) je minerál kryštalizujúci v rombickej sústave, vzniká oxidáciou rúd bohatých na železo. Je to jeden z najrozšírenejších a najstabilnejších oxidov železa v prírode, súčasť mnohých prírodných prostredí. Je termodynamicky stály, vyskytuje sa v rôznych pôdach (na Slovensku je to najmä v oblasti Slovenského Rudohoria). Pri neutrálnom pH je nerozpustný a kladný povrchový náboj robí z neho efektívny sorbent pre mnohé prvky. Vďaka vysokej sorpčnej kapacite zohráva spolu s ostatnými oxo-hydroxidmi železa významnú úlohu pri regulácii koncentrácie rastlinných živín (napr. fosforečnanov) a organických a anorganických polutantov (Schwertmann a Cornell, 2000). Arzén (As) je stopový prvok rozšírený vo vodnom prostredí, atmosfére, pôde i sedimentoch, ktorý má vysoko toxické, resp. karcinogénne účinky na flóru, faunu aj na ľudské zdravie. Do prostredia sa dostáva prírodnými procesmi (geotermálne procesy, zvetrávanie minerálov), ako aj antropogénnymi aktivitami, ako sú ťažba nerastných surovín a spaľovanie fosílnych palív, používanie pesticídov. Kontaminácia povrchovej vody arzénom z pôdy a jej infiltrácia je celosvetovým problémom. V prostredí sa vyskytuje hlavne vo forme oxoaniónov. Arzeničnan As(V) je jeho hlavnou formou v aeróbných podmienkach, reaguje dobre s pôdou, kým arzenitan As(III) prevláda v anaeróbných podmienkach a zároveň je viac toxický a mobilnejší ako arzeničnan. Mobilita a možná biologická dostupnosť arzenu v prírodnom prostredí je silno ovplyvnená interakciami medzi arzénom a povrchom minerálov, ďalej závisí od oxidačno-redukčného potenciálu, prítomnosti prvkov v pôde či pH. Hlavnými minerálmi, na ktoré sa viaže arzén, sú oxo-hydroxidy železa, hliníka a mangánu, ktoré sú kvôli ich relatívne veľkému zastúpeniu a silnej afinity voči As pravdepodobne najdôležitejšími zložkami pri kontrole jeho mobility v systéme pôda-voda-rastlinstvo (Henke, 2009). Antimón (Sb) sa dostáva do prostredia prírodnými procesmi aj antropogénnymi aktivitami. Zvýšené koncentrácie antimónu boli zaznamenané v okolí ťažobných a hutníckych závodov, strelníc a pri krajniciach ciest. Sb(V) aj Sb(III) sú jeho stabilné formy v oxidačných aj redukčných podmienkach. Forma Sb(III) je všeobecne považovaná za toxickejšiu a môže predstavovať potenciálne karcinogénne riziko pre ľudí. Antimón je používaný v rôznych odvetviach priemyselnej výroby, v tlačiarstve, metalurgii, elektronickom priemysle a medicíne. Základné informácie o sorpčnom správaní Sb na pôdu a pôdne zložky sú veľmi obmedzené, pričom mnohé z nich sú založené na predpoklade podobných

fyzikálno-chemických vlastností a chemického správania sa s arzénom (Leuz et al., 2006). Fosfor (P) je nutrient dôležitý pre správny rast a vývin suchozemských aj vodných rastlín (najmä rias). Pri jeho nadbytku však dochádza k eutrofizácii vody, pričom znečistenie vody fosforom má celosvetovo stúpajúci trend. Postupy umožňujúce odstránenie kontaminantov z vodného prostredia sú často založené na sorpcii, preto je nevyhnutné poznať sorpčné chovanie fosforu voči dôležitým prírodným sorbentom (Chitrakar et al., 2006).

V tejto práci sme sa venovali štúdiu oxoaniónov päťmocného As, Sb a P na synteticky pripravený goethit. Študované boli viaceré základné parametre sorpcie pre každý z aniónov zvlášť aj vo vzájomných zmesiach.

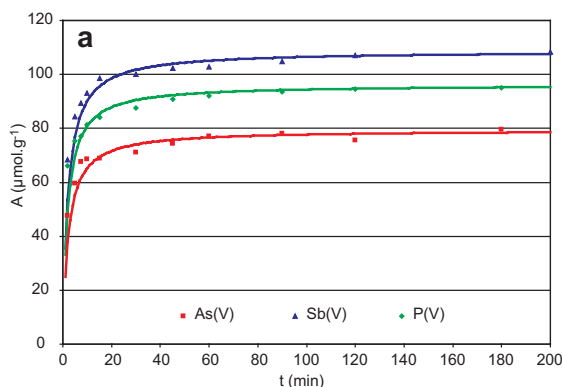
Metódy

Goethit bol pripravený metódou podľa Böhma (Schwertmann a Cornell, 2000). 100 ml 1 mol.l⁻¹ roztoku (Fe(NO₃)₃·9H₂O (p.a., Alfa Aesar) bol zmiešaný so 180 ml 5 mol.l⁻¹ roztokom KOH (p.a., Lachema) v 2 l PE fľaši. Zmes bola doplnená po 2,0 l redestilovanou vodou (RDV), temperovaná pri teplote 70 °C 5 dní s premiešavaním 1 krát za deň. Následne bola suspenzia opakovane premývaná RDV, zrazenina goethitu oddeľovaná centrifugáciou a filtráciou, pokiaľ hodnota pH supernatantu neklesla pod 5,0 a koncentrácia iónov draslíka pod 0,1 mg.l⁻¹. Na záver bol goethit vysušený pri izbovej teplote a homogenizovaný v achátovom mlyne.

Zásobné roztoky aniónov boli pripravené z As₂O₅ (p.a., Lachema), KSb(OH)₆ (p.a., FLUKA) a KH₂PO₄ (p.a., Lachema) s použitím RDV. Kinetika sorpcie bola stanovená s počiatočnými koncentraciami As(V) 200 μmol.g⁻¹, Sb(V) 150 μmol.g⁻¹ a P(V) 70 μmol.g⁻¹ a 0,5 g sorbentu v 1 l roztoku. Ako pozaďový elektrolyt bol použitý 0,1 mol.l⁻¹ KNO₃. Suspenzie boli miešané pri izbovej teplote a vo vybraných časových intervaloch boli odobrané vzorky, ktoré boli podtlakovo filtrované (membránový filter Pragopor 10, 0,12 μm). pH závislosť sorpcie bola študovaná pomocou radu roztokov s pH upraveným na pH 2,0 až 12,0 s prídavkom 1 mol.l⁻¹ HNO₃ alebo 1 mol.l⁻¹ KOH. Bolo použité 0,025 g goethitu v 50 ml roztoku, vstupná koncentrácia As(V), Sb(V) aj P(V) bola volená 200 μmol.g⁻¹. Ako pozaďový elektrolyt bol použitý 0,1 mol.l⁻¹ KNO₃. Roztoky boli premiešavané na laboratórnej trepačke 24 h a následne centrifugované. Sorpčné izotermny boli vypracované prídavkom rôzneho množstva aniónov k 0,025 g goethitu v 50ml roztoku. Ako pozaďový elektrolyt bol použitý 0,1 mol.l⁻¹ KNO₃, pH roztokov bolo upravené na hodnotu pH = 3,0. Roztoky boli pre-

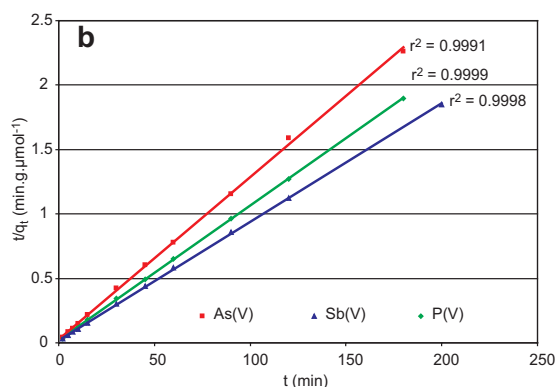
miešavané na laboratórnej trepačke 24 h a následne centrifugované. Koncentrácie analytov boli v roztokoch stanovené metódou ICP-OES (ICP spektrometer Jobin-Yvon 70 Plus) pri vlnových dĺžkach As 193,690 nm, Sb 206,833 nm a P 213,618 nm.

Merný povrch goethitu S_{BET} bol stanovený metódou BET (analyzátor ASAP 2400, Micromeritics) pomocou adsorpcie dusíka pri teplote kvapalného dusíka v zmysle normy ISO 9277 a má hodnotu $84,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.



Obr. 1a Kinetika sorpcie As(V), Sb(V) a P(V) na syntetický goethit s krivkami preloženými na základe sorpčného mechanizmu pseudo-druhého poriadku.

Obr. 1b Pribeh linearizovaného parametra t/q_t na základe sorpčného mechanizmu pseudo-druhého poriadku pre As(V), Sb(V) a P(V).



Vzhľadom na to, že testovací parameter t/q_t (čas t ku sorbovanému množstvu aniónu v čase t) má v našom prípade lineárny priebeh s $r^2 > 0,9991$ (obr. 1b), je možné pre všetky tri anióny aplikovať sorpčný mechanizmus pseudo-druhého poriadku. Parametre stanovené na základe tohto modelu sú sumarizované v tab. 1.

Tab. 1. Parametre^a kinetiky sorpcie^a As(V), Sb(V) a P(V) na syntetický goethit

analyt	r^2	$k (\text{g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min})$	$q_e (\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$h (\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min})$
As(V)	0,9991	$5,77 \cdot 10^{-3}$	79,4	36,4
Sb(V)	0,9998	$4,45 \cdot 10^{-3}$	108,7	52,6
P(V)	0,9999	$5,46 \cdot 10^{-3}$	96,2	50,2

Výsledky a diskusia

Kinetika sorpcie

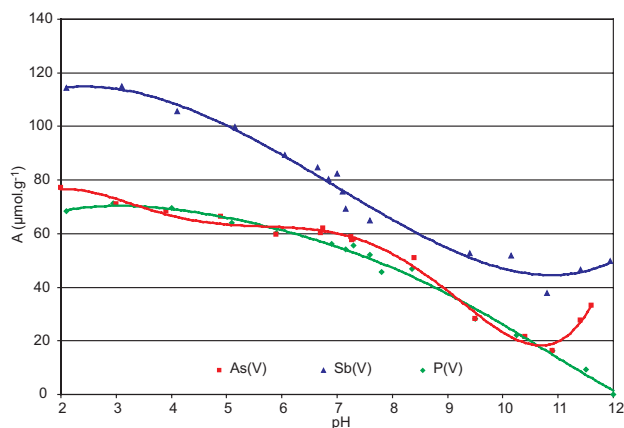
Kinetika sorpcie oxoaniónov bola analyzovaná pomocou modelu adsorpčnej kinetiky pseudo-druhého poriadku (Ho a McKay, 2000), ktorá bola úspešne aplikovaná na viaceré sorpčné deje prebiehajúce mechanizmom chemisorpcie (Ho, 2006).

^a r^2 : korelačný koeficient; k : rýchlostná konštanta; q_e : sorpčná kapacita sorbentu; h : počiatková rýchlosť sorpcie

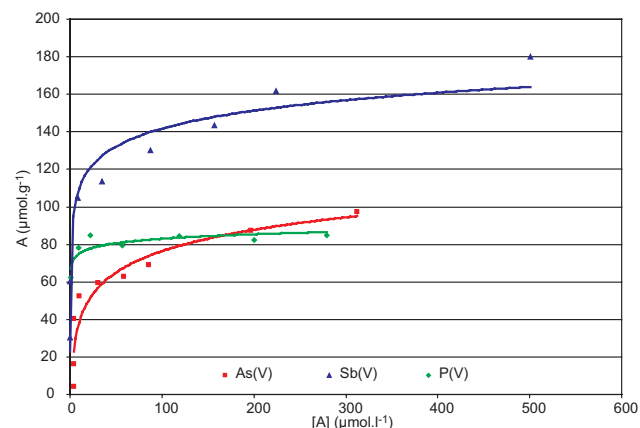
Ako ukazuje obr. 1a, polovica kapacity sorbentu je pre všetky anióny zaplnená už v čase $t \approx 1 \text{ min}$. a rovnovážny stav prakticky nastáva v čase $t \approx 120 \text{ min}$.

Závislosť sorpcie na pH

Sledovaný bol rozsah sorpcie oxoaniónov As(V), Sb(V) a P(V) v závislosti od pH prostredia v rozsahu pH 2,0 až 12,0. Nakoľko všetky tri analyty vykazujú typický anionický charakter, sorpcia dosahuje maximálny rozsah v silne kyslom prostredí (obr. 2). Pre ďalšie experimenty bolo ako optimum pre sorpciu volené pH = 3,0.



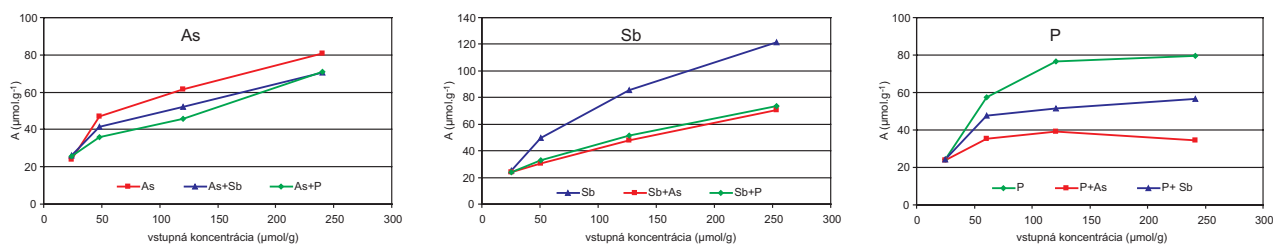
Obr. 2 Závislosť sorpcie As(V), Sb(V) a P(V) od pH prostredia



Obr. 3 Langmuirova adsorpčná izoterma pre As(V), Sb(V) a P(V)

Adsorpčné izotermy

Pre študované oxoanióny As(V), Sb(V) a P(V) bola vypracovaná adsorpčná izoterma ako závislosť koncentrácie sorbovaného analytu od jeho rovnovážnej koncentrácie v roztoku. Experimentálne dáta boli preložené Langmuirovým modelom adsorpčnej izotermy (Giménez et al., 2007). Výsledky sú znázornené na obr. 3. Rovnovážna sorbovaná koncentrácia dosahuje pre Sb(V) asi dvojnásobnú hodnotu voči As(V) a P(V), čo naznačuje vyššiu afinitu Sb(V) voči goethitu.



Obr. 4 Sorpcia As(V), Sb(V) a P(V) samotných a v ich vzájomných zmesiach.

sorpciu len o cca. 15 %. Sorpciu Sb(V) ovplyvňujú ďalšie dva anióny výrazne a znižujú ju zhodne asi o 40 %. Sorpcia P(V) je najvýraznejšie ovplyvnená prítomnosťou As(V), ktorý znižuje jej rozsah asi o 60 %, prítomnosť Sb(V) o cca. 30 %.

Záver

Všetky tri študované oxoanióny As(V), Sb(V) a P(V) vykazujú podobnú sorpčnú kinetiku, ktorú možno opísať sorpčným mechanizmom pseudo-druhého poriadku. Sorpcia prebieha vo všetkých troch prípadoch pomerne rýchlo a v priebehu jednotiek minút je obsadená prevažná väčšina sorpčnej kapacity goethitu. Optimálne pH prostredia pre študované oxoanióny je v rozsahu pH = 2–3. Porovnanie Langmuirových izoteriem pre tri študované oxoanióny naznačuje porovnateľnú afinitu As(V) a P(V) a vyššiu afinitu Sb(V) voči goethitu. Vo vzájomných zmesiach je najmenej rušená sorpcia As(V), sorpcia Sb(V) a P(V) je prítomnosťou ďalších oxoaniónov ovplyvnená výraznejšie. Tieto výsledky naznačujú, že napriek podobnostiam v chemických vlastnostiach študo-

Sorpcia As(V), Sb(V) a P(V) v zmesiach

Sledovaný bol vzájomný vplyv študovaných oxoaniónov As(V), Sb(V) a P(V) pri sorpcii na syntetický goethit. Za týmto účelom boli pripravené roztoky, ktoré obsahovali analyty osamote a tiež v binárnej zmesi s ďalšími dvoma sledovanými analytmi. Počiatočná koncentrácia zložiek bola zhodná a nadobúdala hodnoty 25, 50, 125 a 250 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Výsledky sú prezentované na obr. 4. Ako z nich vyplýva, sorpcia As(V) je relatívne najmenej rušená prítomnosťou ďalších aniónov, tie znižujú jeho

vaných prvkov prebieha ich sorpcia na goethit čiastočne rozdielnym mechanizmom.

PodĎakovanie. Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. LPP-0188-06 a grantom VEGA č. 1/4463/07.

Literatúra

- Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., Hirotsu, T., 2006: Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *J. Colloid Interface Sci.*, 298, 602–608
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., Duro, L., 2007: Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite and goethite. *J. Haz. Mat.*, 141, 575–580
- Henke, K.R., 2009: Arsenic. *Environmental chemistry, health threats and waste treatment*. Wiley, Chichester
- Ho, Y.S., 2006: Review of second-order models for adsorption systems. *J. Haz. Mat. B*, 136, 681–689
- Ho, Y.S., McKay, G., 2000: The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Wat. Res.*, 34, 735–742
- Leuz A.K., Mönch H., Johnson C.A., 2006: Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 7277–7282
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000: *Iron oxides in the laboratory*. Wiley-VCH, Weinheim

Kontaminácia riečnych sedimentov na ložisku Dúbrava (Nízke Tatry)

Vladimír ČAVAJDA

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, cavajda@fns.uniba.sk

Úvod

Slovensko je jednou z krajín, v ktorej sa banská činnosť traduje už od stredoveku. Nadmerná exploatacia ložísk nerastných surovín, hlavne po II. svetovej vojne, ich úprava a spracúvanie majú za následok výrazné zásahy do prírodného prostredia. Po roku 1989 začal ťažobný priemysel upadať a do roku 1993 boli v Slovenskej republike uzatvorené takmer všetky banské diela. Nastali problémy s manažmentom vyprodukovaného odpadu, ktorý predstavuje pri určitých podmienkach potenciálne zdroje toxického odpadu. Daný odpad bol väčšinou ukladaný na haldách alebo odkaliskách. Ukazuje sa, že haldy a odkaliská predstavujú vážne potenciálne nebezpečenstvo pre životné prostredie a sú v istom zmysle časovanou chemickou bombou, v ktorej za vhodných podmienok môžu prebiehať procesy kontaminujúce okolie a to hlavne geologické prostredie, povrchové a podzemné vody. Jedným z polutantov je antimón (Sb), ktorý sa ťažil v podobe antimonitovej rudy na viacerých ložiskách Západných Karpát. Dúbravské rudné pole, situované v d'umbierskej časti Nízkyh Tatier, patriace so svojou ročnou produkciou okolo 450 t antimonitovej rudy k tým najväčším. Poznatky o správaní, migrácii a kontaminácii Sb sú zatiaľ minimálne a táto problematika je na Slovensku veľmi aktuálna, keďže ochrane životného prostredia sa v súčasnosti venuje veľká pozornosť.

Vymedzenie územia

Ložisko Sb-rúd Dúbrava sa nachádza 7 km južne od obce Dúbrava, v Z časti Nízkyh Tatier (severné svahy) v doline Krížianka a v doline Ľubel'ská (Kraľovianka), pričom ložisko, vrátane všetkých výskytov stareckých prác, pokrýva plochu cca 10 km² (Maheľ 1986). Prieskumné územie leží v ochrannom pásme chráneného územia SR, s oficiálnym názvom „Národný park Nízke Tatry“ (NAPANT) (Michálek et al. 1983).

Územie ložiska budujú biotitický granodiorit a tonalit, menej sú zastúpené granity, aplity a pegmatity. Migmatity a ruly vystupujú vo forme pozdĺžnych telies a predstavujú relikt kryštalinického plášťa. Dúbravské rudné pole má dĺžku 4 km, šírku okolo 1 km a výškový rozsah 350 m. Hlavné kremenné žily s antimónovou mineralizáciou majú smer S - J a sú sprevádzané mnohými diagonálnymi žilkami. Najkvalitnejšie rudné pne a stĺpy monominerálneho antimonitu vznikali na prieniku hlavných a diagonálnych žíl. Hlavné minerály v kremenných žilách sú antimonit a pyrit. Sprevádzajú ich arzenopyrit, Pb-Sb-Bi sulfosoli, sfalerit, tetraedrit, bournonit, chalkostibit, zlato, scheelit, Fe dolomit a baryt. Na ložisku je odlišená

staršia scheelitová etapa mineralizácie a mladšia kremeno-sulfidická etapa. Scheelit sa nezistil na žilách kremeno-sulfidickej mineralizácie s antimonitom. Mineralizácie sú oddelené tektonicky a v miestach kríženia žíl sa potvrdil mladší vek sulfidickej mineralizácie. Obsahy Sb v rude kolíšu od 1,5 do 5,0 % (Rojkovič 1997).

Materiál a metódy

Celkovo bolo odobratých 22 vzoriek stream sedimentov. Vzorky boli odobraté ako z celého profilu toku potoka Krížianka, tak aj z miest tvorby znečistenia a tiež z miest nepostihnutých kontamináciou. Tieto vzorky boli označené ako PT-1 až 18 a PPL 2, PPL 4, PPP 5, PPP 6a, PPL 8, PPP 9, PPP 15a, PPP 19. Vzorky boli následne vysušené pri izbovej teplote a presitované na frakciu 1 mm. Vodivosť a pH boli zmerané vo vodnom roztoku a 1M výluhu KCl (10 g navážky na 25 ml roztoku) (Van-Reeuwijk 1995). Následne bolo vybraných 5 reprezentatívnych vzoriek, ktoré boli analyzované 3-krokovou sekvenčnou analýzou (Rauert 1999). Metóda sekvenčnej analýzy slúži na pochopenie fyzikálno-chemických procesov fixácie, mobility, transportu kovov v geologickom prostredí a rozdeľuje sledované prvky do troch frakcií:

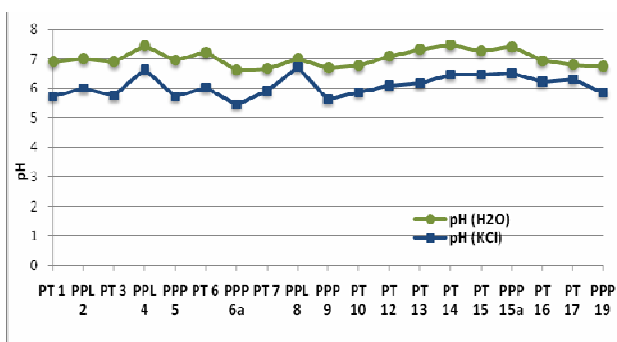
1. *vodorozpustná frakcia*, ktorá charakterizuje podiel stopových prvkov rozpustných vo vodnej fáze vo forme prevažne anorganických solí

2. *iónovymeniteľná a karbonátová frakcia*, ktorá charakterizuje podiel stopových prvkov adsorbovaných na anorganických soliach a viazaných v karbonátoch, ktoré sa uvoľňujú do vodného prostredia pri zmene neutrálnych podmienok na mierne kyslé

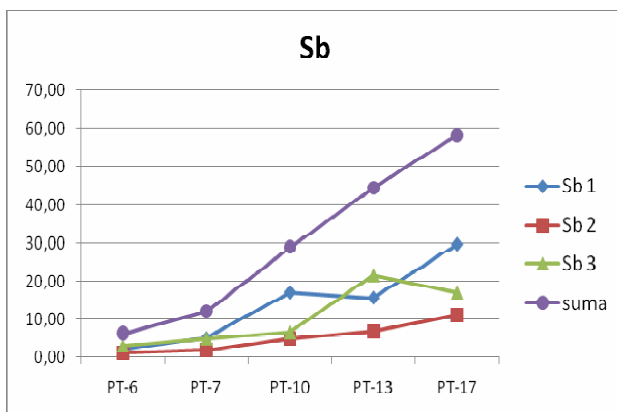
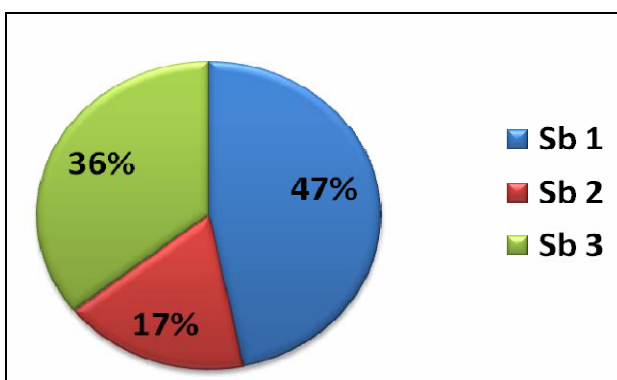
3. *redukovateľná frakcia*, ktorá charakterizuje podiel prvkov viazaných na oxidy Fe a Mn, ktoré sú termodynamicky nestabilné a uvoľňujú stopové prvky do vodného prostredia pri zmene jeho redox potenciálu.

Výsledky a diskusia

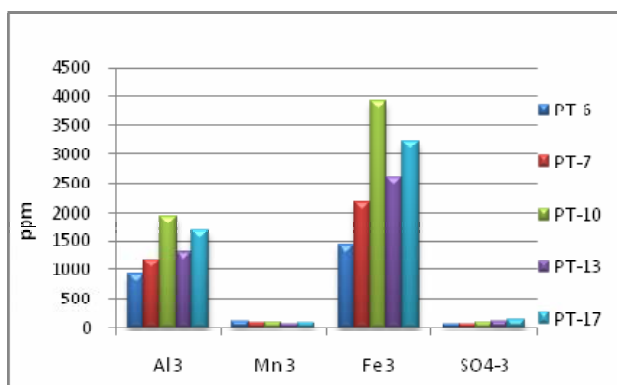
Vzorky, ktoré boli odobraté pozdĺž celého toku potoka Krížianka, vykazovali stabilné hodnoty pH v intervaloch 6,62 až 7,47. Podobné hodnoty vykazovalo aj pH v 1 M KCl v rozmedzí 5,46 až 6,50. Mierne anomálie tvoria vzorky PPL 4 a PPL 8 (Obr.1), v ktorých boli namerané hodnoty 6,64 a 6,72 v 1 M KCl. Tieto vzorky boli odobraté s prítokom potoka Krížianka, ktoré vytekajú z hald. Na grafe možno vidieť trend mierneho narastania pH od vzorky PPP 9. Hodnoty mernej konduktivity sa pohybovali v rozmedzí 66 a 285 mS/cm. Vyššia merná vodivosť 285 mS/cm bola nameraná vo vzorke PT-3, ktorá sa nachádza v blízkosti vzorky PPL-4.



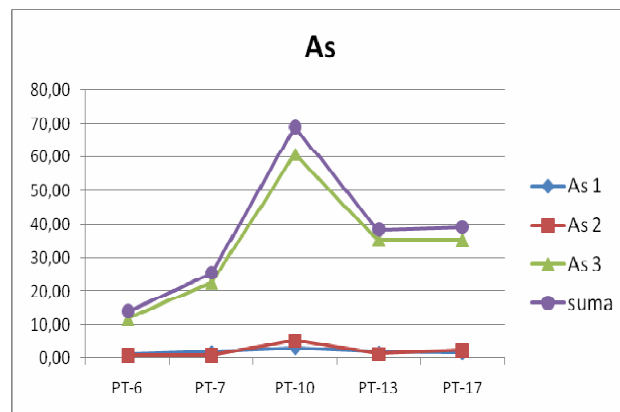
Obr. 1. Hodnoty pH stream sedimentov z Dúbravy

Obr. 2. Hodnoty Sb (mg.kg⁻¹) vo všetkých 3 frakciách

Obr. 4: Obsah Sb v jednotlivých frakciách

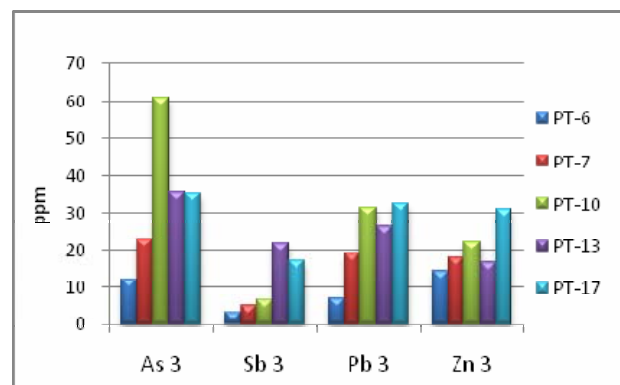
Obr. 5. Frakcie na prvkoch Al, Mn, Fe, SO₄²⁻

Sekvenčná analýza bola robená na piatich reprezentatívnych vzorkách PT-6, PT-7, PT-10, PT-13, PT-17. Na daných vzorkách možno sledovať trend postupného narastania hodnôt Sb (Obr. 2) v smere toku Krížianky, kde pri vzorke PT-17 je obsah Sb vo vodorozpustnej frakcii okolo 30 mg.kg⁻¹. Najväčší podiel Sb je v 1. frakcii (Obr. 4). Na hodnotách As sledujeme trend postupného narastania hodnôt (Obr. 3). Svoje maximum dosahujú vo vzorke PT-10, kde dosahujú hodnoty v redukovateľnej frakcii až 60 mg.kg⁻¹. Vzorka PT-10 reprezentuje staré odkalisko tesne pod banským závozom. V ďalšom priebehu grafu nastáva klesanie, ale aj tak sú hodnoty pomerne vysoké (35 mg.kg⁻¹).

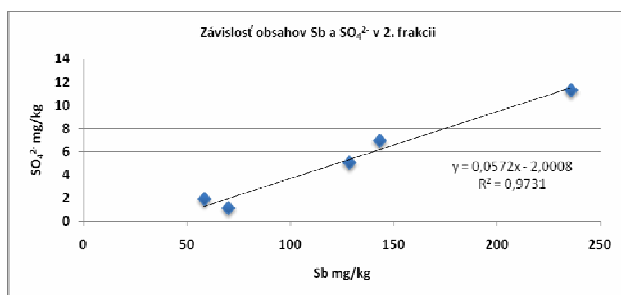
Obr. 3. Hodnoty As (mg.kg⁻¹) vo všetkých 3 frakciách

Obr. 5 naznačuje, že vysoký podiel rozpustnosti majú hlavne prvky Al a Fe vo frakcii, ktorá sa viaže práve na oxidy Fe a Mn. Hodnoty sú najvyššie vo vzorke PT-10, a to takmer 4000 mg.kg⁻¹. Priebeh hodnôt prvku Al je v podstate totožný s Fe, rozdiel je iba v maximách, kde u Al sa pohybujú do 2000 mg.kg⁻¹. Taktiež môžeme sledovať, opätovný nárast hodnôt v smere toku Krížianky.

U prvku As (Obr. 6) môžeme opäť vidieť stúpajúci charakter grafu, ktorý dosahuje maximum vo vzorke PT-10, s hodnotou 60 mg.kg⁻¹. Zásadná sa zdá byť vzorka PT-10, pri ktorej takmer všetky prvky dosahujú vysoké hodnoty, resp. majú gradačný charakter smerom k tejto vzorke. Vložená korelácia závislosti koncentrácie Sb od koncentrácie SO₄²⁻ poukazuje na priamu závislosť (Obr. 7).



Obr. 6. Frakcie na prvkoch As, Sb, Pb, Zn



Obr. 7. Závislosť obsahov Sb a SO_4^{2-} vo vodorozpustnej frakcii.

Záver

Riečne sedimenty na lokalite Dúbrava vykazujú znečistenie hlavne lokálneho charakteru, akým sú haldy, odkaliská, opustené štôlne. Hlavným zisteným kontaminantom je Sb, ktorého koncentrácia preukázateľne narastá v smere toku Krížianky, zvýšené obsahy preukazujú aj As, Pb, Zn, Cu. Najväčší podiel Sb je v 1. (vodorozpustnej) frakcii, čo potvrdzuje vložená korelácia Sb

od SO_4^{2-} . Z tohto dôvodu je Sb ľahko prístupný do okoliťného prostredia. Hodnoty pH stream sedimentov nie sú ovplyvnené kyslými banskými vodami.

Zoznam použitej literatúry

- Maheľ, M. 1986: Geologická stavba Československých Karpát. Veda, Bratislava, 247 s.
- Michálek J., Šlepecký T., Sandanus M., Lukaj M., Tarhanič, Kačénaková., Valko P. 1983: Záverečná správa a výpočet zásob, Dúbrava - Ľubel'ská - Sb – Vp, stav k 1.7.1983. Geofond, Bratislava, 221 s.
- Rauert, G., López- Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P. 1999: Improvement of the BCR three steps sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. J. Environ. Monit., 1, 57-61
- Rojkovič, I. 1997: Rudné ložiská Slovenska. Univerzita Komenského Bratislava, 108 s.
- VanReeuwijk L.P. 1995: Procedures for soil analysis, Technical paper. ISRIC, FAO, Netherland

Metamorfná premena zlatníckej formácie: variabilita zloženia reliktných magmatických a metamorfných minerálov

Vladimír ČERNÁK

Univerzita Komenského, Prírodoved. fakulta, Katedra geochémie Mlynská dolina, G, 842 15 Bratislava, cernak@fns.uniba.sk

Príspevok prináša výsledky variability zloženia reliktných magmatických, ako aj metamorfných minerálov, predovšetkým z metabazaltov postihnutých veľmi nízko-stupňovou metamorfózou hornín.

Horninové komplexy zlatníckej formácie, ako aj rakoveckej skupiny patria k paleozoickým, relatívne najstarším komplexom Západných Karpát. Zlatnícka formácia bola pôvodne považovaná, spolu s rakoveckou skupinou, za jednu tektonickú jednotku. Neskôr boli rozdelené na staropaleozoickú rakoveckú skupinu a karbónsku dobšinskú skupinu, zahŕňajúcu aj zlatnícku formáciu. Zlatnícka formácia bola ešte nedávno považovaná za súčasť – súvrstvie karbónskej dobšinskej skupiny interpretovanej ako molasa vytvorená po vyvrásnení variského orogénu (Bajaník et al., 1981, 1983; Vozárová & Vozár, 1988).

Rozčlenenie bolo vykonané na základe štruktúrne – tektonických argumentov, pričom metamorfná premena oboch skúmaných jednotiek bola chápaná ako jedna etapa a uniformná v podmienkach fácie zelených bridlic (Bajaník et al., 1981, 1983). V neskoršom období bola metamorfná premena v oboch jednotkách označená ako viacštádiálna, napr. boli zistené prejavy veľmi slabej metamorfózy (Ivan, 1996; Černák & Ivan, 2006), strednotlakové štádium metamorfózy v rakoveckej skupine (Hovorka et al., 1988; Faryad & Bernhardt, 1996; Ivan, 1996), indície vysokotlakového štádia (Ivan, 2004).

Ivan (1996, 1997) vyčlenil zlatnícke súvrstvie z dobšinskej skupiny a definoval ho ako samostatnú jednotku – relikť oceánskej kôry zaoblúkového bazéna v ranom štádiu otvárania sa. Na základe určenia geochemického typu bazaltov blízke k BABB v kombinácii s litologickými údajmi preukázal jej suprasubdukčný ofiolitový pôvod a príbuznosť ku kôre recentných zaoblúkových bazénov. Metabazalty sú geochemicky BABB typu s nízkym obsahom REE ($L_{AN} = 17,2 - 27,4$), $LREE/HREE$ sú slabo frakcionované ($La/Yb = 1,01 - 1,51$) a obsahy sú podobné bazaltom oceánskeho dna. Sú výrazne metamorfne alterované, prejavom ktorej je strata primárnych magmatických znakov. Tento fakt značne komplikuje rekonštrukciu pôvodnej litológie.

Metabazalty severného gemerika, ktoré sú súčasťou rakoveckej skupiny (staršie paleozoikum) a zlatníckej formácie (karbón), obsahujú minerály, ktoré sú prejavom rozdielnych metamorfných podmienok. V zlatníckej formácii, ako aj v rakoveckej skupine majú rozpätie od prehnit – pumpellyitovej subfácie, cez fáciu zelených bridlic a amfibolitovú fáciu až k indiciám vysokotlakového štádia. V metagabrách a metadoleritoch abysálneho pôvodu aj znaky metamorfózy typu oceánskych riftov (Ivan, 1996, 1997, 2004; Černák & Ivan, 2006).

Podľa predbežných výsledkov geochronologického výskumu je zlatnícka formácia staršia ako karbón (cca 370 Ma – devón; Putiš et al., 2007) a metamorfované sedimenty, tvoriace vrchnú časť jej litologického profilu, sú v prevažnej miere tvorené vulkanoklastickým materiálom primárne pochádzajúcim zo susediaceho vulkanického oblúka (Méres et al., 2008a). Vek rakoveckej skupiny, aj napriek existencii prvých geochronologických údajov, nie je dosiaľ exaktne doložený (Ivan, 2008).

Rakovecká skupina tvorí pruh skladajúci sa prevažne z efuzívnych bazických metavulkanitov (lávové prúdy bazaltov, menej bazaltoidných andezitov) vo forme lávových brekcií, pillow a povrazcovitých láv. Sporadicky obsahujú vložky metamorfovaných andezitov, dacitov, prípadne ich vulkanoklastík. Vyskytujú sa aj intruzívne, subvulkanické telesá bazických hornín. V minulosti sa označovali ako gabrodiority. Vrchnú časť rakoveckej jednotky tvoria páskované horniny považované za metamorfované bazické vulkanoklastiká (Ivan, 2008).

Zlatnícka formácia je tvorená predovšetkým veľmi slabo až slabo metamorfovanými zelenkastobielymi až zelenými efuzívnymi bazaltami, zriedkavejšie sa vyskytujú metamorfované intruzívne metadolerity a metagabrá. Prevláda subvulkanický vývoj magmatických hornín. Metabazalty a metagabrá sú jemnozrnité až strednozrnité, podobné ofiolitovému profilu, vyskytujú a sú dobre zachované aj pillow lávy. Naopak, komplex paralelných dajok nebol zaznamenaný (Ivan, 1996).

Najvrchnejšiu časť profilu formácie tvoria zelené bridlice a tmavošedé chloriticko-sericitické a sericiticko-chloritické fylity, často páskovanej textúry a niekedy aj so svetlozelenými vložkami sericitovo-albit-kremenného zloženia, vzácné aj metapsamity s väčším množstvom chromspinelidu. Zdrojom metasedimentov boli z menšej časti dezintegrované bazalty, ale aj ultrabazity (prítomnosť chromspinelidu; Méres et al., 2008a) ale najmä vápenato-alkalické efuzíva dacitového zloženia (Méres et al., 2008b).

Metabazalty rakoveckej skupiny, v ktorých sa zachovali minerálne asociácie veľmi nízkeho stupňa metamorfnej premeny, predstavovali primárne prevažne subvulkanické gabroidy prípadne, gabrodolerity. Zriedkavejšie tu boli zistené vulkanity primárne s veľkými a početnými výrastlicami plagioklasu, klinopyroxénu a možno aj olivínu. V zlatníckej formácii vzorky s najlepšie zachovanými znakmi veľmi slabej metamorfózy boli primárne porfyrické typy bazaltov s hojnými výrastlicami plagioklasu až do 1 cm veľkými, hoci boli zaznamenané aj výskyty prakticky afyrických typov. Charakteristickým makroskopickým znakom prítomnosti minerálnej asociácie

cie nízkeho stupňa metamorfózy je svetlá, zelenkastobiela až šedozelenkastá farba horniny a v zlatníckej formácii tiež spravidla hojná impregnácia pyritom. Vo väčšine prípadov sú to masívne horniny, zriedkavejšie do rôznej miery tlakovo usmernené až na typy blízke mylonitom.

Mikroskopicky si skúmané horniny z oboch litostratigrafických jednotiek pomerne dobre zachovali primárnu magmatickú štruktúru a spravidla aj relikty pôvodom magmatickej minerálnej fázy – klinopyroxénu. Horniny rakoveckej skupiny sa vyznačujú blastogabrovou, blastoporfyrickou alebo blastomylonitovou štruktúrou. Minerálnu asociáciu tvoria nezonálny, hnedasto-ružovkastý klinopyroxén, albit, minerály epidotovej skupiny (klinozoizit, epidot), chlorit, tremolit/aktinolit, pumpellyit, svetlá slúda, relikty prehnitu a leukoxenizovaný ilmenit. Výrastlice klinopyroxénu sú s rôznou intenzitou zatláčané agregátom chloritu a dlhostĺpčekovitého až ihličkovitého amfibolu. V počiatočných štádiách premeny je amfíbol bezfarebný, s postupujúcou premenou získava bledozelenkastú farbu. Pôvodné magmatické plagioklasu vykazujú značne variabilnú premenu. Čiastočne sa v nich zachovali zakalené oblasti pôvodnej prehnitizácie, väčšinou sú však nahradené asociáciou tvorenou albitom, pumpellyitom, svetlou slúdou a reliktným prehnitom zatláčaným klinozoizitom. Agregát zložený prevažne z krátkostĺpčekovitých jedincov klinozoizitu, menej aj epidotu, sa koncentruje v priestore intergranulár, medzi pôvodným klinopyroxénom a plagioklasom. Pôvodne prevažne idiomorfne jedince titanitu sú kataklazované a takmer úplne leukoxenizované.

Na horninách rakoveckej skupiny so zachovalou minerálnou asociáciou metamorfózy nízkych stupňov sa v rôznej miere prejavilo naložené metamorfne štádium v podmienkach fácie zelených bridlíc. Klinopyroxén je zatláčaný agregátom planoparalelných dlhostĺpčekovitých jedincov aktinolitu s málo chloritom, ich zrastaním sa môže vzniknúť až krátkostĺpčekovitý porfýroblast amfibolu. Pumpellyit je nahrádzaný chloritom, klinozoizit epidotom. Rekryštalizácia spojená s touto metamorfnou fázou vedie k zväčšeniu zrna v agregátoch epidotu aj albitu.

Štruktúry metabazaltov zlatníckej formácie premenených veľmi slabou metamorfózou sú pomerne pestré – predstavujú prakticky súvislý rad od štruktúry blastoporfyrickej až po blastoofitickú, vďaka variabilite zastúpenia pôvodných výrastlíc plagioklasu. Premennivá je tiež veľkosť výrastlíc (až do 1 cm) a zrnitosti matrixu. Výrastlice klinopyroxénu sú zriedkavé a dosahujú menších rozmerov. Hoci metamorfná premena vo väčšine prípadov takmer zotrela pôvodnú štruktúru matrixu, zdá sa, že mal prevažne ofitickú, prípadne subofitickú štruktúru. Dá sa tak usudzovať z tvarov a usporiadania spravidla zachovaných magmatických klinopyroxénov matrixu. Klinopyroxén v horninách zlatníckej formácie má rôzne odtiene hnedoružovkastej farby.

Následkom veľmi slabej metamorfnej premeny bol matrix bazaltov zmenený na zmes drobnozrnných agregátov albitu, svetlozelenkavého chloritu, minerálov skupiny epidotu, tremolitu a zriedkavejšie aj pumpellyitu alebo svetlej slúdy. Niekedy sú zachované aj zakalené relikty

líšt prehnitizovaného plagioklasu spravidla úplne zatlačené klinozoizitom alebo epidotom. Pôvodné výrastlice ilmenitu sú zväčša kataklazované, deformované a úplne leukoxenizované. Rozšíreným minerálom matrixu sú idiomorfne zrná pyritu. Výrastlice plagioklasu sú silne zakalené a nahradené prehnitom usporiadaným do vejárikovitých agregátov. Vo väčšine skúmaných vzoriek je však prehnit do rôznej miery nahradený drobnozrnným agregátom klinozoizitu a následne epidotu. Premena prebieha od okrajov zŕn a po kataklázach. Horniny s výrastlicami si spravidla zachovali všesmernú stavbu, usmernené sú metabazalty s ofitickou štruktúrou.

Elektrónovým mikroanalýzátorom bola skúmaná variabilita zloženia petrologicky významných minerálov z metabazaltov oboch litostratigrafických jednotiek, predovšetkým klinopyroxénov, amfibolov, chloritu, pumpellyitu, klinozoizitu a epidotu.

Klinopyroxén z oboch jednotiek je väčšinou vo forme nezonálnych zŕn. Zriedka sa vyskytujú aj zonálne zrná nepravidelnej veľkosti a tvarov. Zonalita je koncentrická alebo sektorová v jadre zrna (centrálna), ako aj v plášti (okraj). Prevláda progresívny typ zonality, obohatenie o napr. Al alebo Ti postupuje od jadra smerom k okraju zŕn. Sektorová zonalita sa prejavuje dvoma výrazne odlišnými sektormi, a to pyramídálnym a prizmatickým. Pyramídálne sektory sú najčastejšie obohatené o Si a Mg, resp. ochudobnené o Al, Fe a Ti vzhľadom ku prizmatickému sektoru. Vznikli ako súčasť ofitickej štruktúry a sú viac obohatené ferrosilitovou komponentou.

Sú to prevažne augit až diopsidické typy pyroxénov podľa klasifikácie Morimoto et al., (1988). Zloženie klinopyroxénov súviselo so zložením materských bazaltov, čo umožnilo ich diskrimináciu na základe petrogenetických typov. Pyroxény z rakoveckej skupiny podľa diskriminačných diagramov (Leterrier et al., 1982) zodpovedajú anorogenetickým tholeiitickým bazaltom. Pyroxény zo zlatníckej formácie majú taktiež anorogenetický charakter bázičných členov, avšak spadajú do poľa alkalických bazaltov, čo súvisí pravdepodobne z ich mimoobľukovým pôvodom.

Podľa diskriminačného diagramu pyroxénov na základe obsahu (hm. %) pomerov $\text{SiO}_2/100 - \text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ podľa Beccaluva et al. (1989) na určenie rozdielnych oceánskych prostredí bazaltov, pyroxény metabazaltov zlatníckej formácie sú koncentrované v E – MORB poli, len niektoré v N – MORB oblasti. Pyroxény z rakoveckej skupiny sa naopak koncentrujú v N – MORB poli a len niektoré v E – MORB oblasti.

Koncentrácie napr. Ti v pyroxénoch oboch jednotiek pohybujú sa od 0,02 do 1,2 (p.f.u.). Al v koordinácii Al^{IV} je v rozsahu od 0,012 do 0,3 (p.f.u.) v prípade zlatníckej formácie, avšak v pyroxénoch rakoveckej skupiny je to výrazne menej, max. do 0,12 (p.f.u.). Obsah Al v koordinácii Al^{VI} je max. do 0,069 (p.f.u.) (zlatnícka formácia) a v rakoveckej skupine do 0,042 (p.f.u.). Pomer $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$ v pyroxénoch je cca 0,6 – 0,89. V rakoveckej skupine bol objavený aj Na–Ca pyroxén, ktorý zodpovedá akmitu (Ivan, 2008).

Amfiboly v klasifikačnom diagrame podľa Leake et al. (1997) zo zlatníckej formácie, ako aj z rakoveckej skupiny,

zodpovedajú predovšetkým tremolit – aktinolitom, edenitom až edenit – hornblendom, pargasitom a pargasit – hornblendom. V rakoveckej skupine bol, okrem iných, objavený aj Na – Ca amfibol (Al – taramit) a Na amfibol, ktorý bol identifikovaný ako Mg – riebeckit (Ivan, 2008). Koncentrácie napr. Ti v amfiboloch sa, od 0,01 do 0,6 (p.f.u.). Al v koordinácii Al^{IV} je v rozsahu od 0,01 do 1,8 (p.f.u.) v prípade zlatníckej formácie, avšak v amfiboloch rakoveckej skupiny je to výrazne menej, max. do 0,18 (p.f.u.). Obsah Al v koordinácii Al^{VI} je max. do 0,53 (p.f.u.) (zlatnícka formácia) a v rakoveckej skupine do 0,17 (p.f.u.). Pomer Mg/Mg+Fe v amfiboloch je cca 0,4 – 0,9.

Výsledky analýz pumpellyitu sú zatiaľ k dispozícii len z rakoveckej skupiny. Vyznačujú sa vysokým obsahom Al v pomere k celkovému Fe a Mg, čo je charakteristický znak najmä pumpellyitu z hornín fácie lawsonit-albitovej alebo fácie modrých bridlic a mohol by byť ukazovateľom, že vznikli pri vyššom tlaku (cf. Cortesogno et al., 1984; Zhang et al., 2001). Obsah Fe^{tot} je menej ako 10 mol. %.

Metabazalty rakoveckej skupiny a zlatníckej formácie postihnuté metamorfózou veľmi nízkeho stupňa sa podobajú makroskopicky, štruktúrami aj minerálnym zložením. Zreteľným rozdielom je neprítomnosť agregátov kráskostĺpčekovitého klinkozoizitu v horninách zlatníckej formácie. Na základe porovnania so štruktúrami hornín fácie modrých bridlic nie je vylúčené, že tento typ klinkozoizitu predstavuje pseudomorfózu po agregáte lawsonitu. Úvahy o prípadnej prislúšnosti skúmaných hornín len k jednej litostratigrafickej jednotke tiež vylučujú ich rozdielne geochemické charakteristiky, zhodné s metavulkanitmi s iným metamorfným vývojom v oboch útvaroch. V rakoveckej skupine sú to metabazalty typu tholeiitov oceánskych ostrovov (OIT), kým v zlatníckej formácii metabazalty typu BABB (bazalty zaoblúkových bazénov, cf. Ivan, 1997).

Prítomnosť metamorfného štádia veľmi nízkych stupňov v kombinácii s prejavmi strednotlakového a indiciami vysokotlakového štádia sú významným argumentom pre prítomnosť subdukčnej metamorfózy v paleozoiku gemerika. Tento typ nie je typický pre metamorfózu na oceánskych riftoch, ale bežne sa vyskytuje v oblasti subdukčných zón, kde spravidla prechádza do metamorfných premien pri vysokých tlakoch a nízkych teplotách (Ernst, 1993).

Podakovanie: Predkladané výsledky boli získané v rámci výskumu financovaného grantmi N SPP 42/2/2007 Hlavička, UK 196/2009 a UK 220/2009.

Literatúra

Bajaník, Š., Hanzel, V., Ivanička, J., Mello, J., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vozár, J. & Vozárová, A., 1983: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria – východ. časť v mierke 1 : 50 000. GÚDŠ Bratislava, 1 – 223.
 Bajaník, Š., Vozárová, A., & Reichwalder, P., 1981: Litostratigrafická klasifikácia rakoveckej skupiny a mladšieho paleozoika v Spišsko – gemerskom rudohorí. Geol. Práce, Spr. (Bratislava), 75, 27 – 56.
 Cortesogno, L., Lucchetti, G. & Spadea, P., 1984: Pumpellyite in low – grade metamorphic rocks from Ligurian and Lucanian Apennines, Maritime Alps and Calabria. Contr. Mineral. Petrology, 85, 14 – 24.

Beccaluva, L., Macciotta, G., Piccardo, G.B., & Zeda, O., 1989: Clinopyroxene composition of ophiolite basalts as petrogenetic indicator. Chem. Geol., 77, 165 – 182.
 Ernst, W.G., 1993: Evolution in the understanding of metamorphism of basaltic rocks and their tectonic settings – a personal perspective. N.Z. J. Geol. Geophys., 36, 269 – 280.
 Černák, V., & Ivan, P., 2006: Lokálne prejavy veľmi slabej metamorfózy v paleozoických bazaltoch severného okraja gemerika (Spišsko-gemerské rudohorie). In: Ďurža, O. & Rapant, S., (eds.): Geochémia 2006. Konf. Symp. Sem., GÚDŠ Bratislava, 100 – 102.
 Faryad, S.W., & Bernhardt, H.J., 1996: Taramite – bearing metabasites from Rakovec (Gemic Unit, the Western Carpathians). Geol. Carpath., 47, 349 – 357.
 Hovorka, D., Ivan, P., Jilemnická, J., & Spišiak, J., 1988: Petrology and geochemistry of metabasalts from Rakovec (Paleozoic of Gemic Unit, inner Western Carpathians). Geol. Zbor. Geol. Carpath., 39, 395 – 425.
 Ivan, P., 1996: Problems of geodynamic evolution and geological structure of the paleozoic of gemeric unit (Inner Western Carpathians) as inferred from magmatic rock study. Slovak Geol. Mag., 3 – 4, 239 – 244.
 Ivan, P., 1997: Rakovec and Zlatník Formations: two different relics of the pre-Alpine back-arc basin crust in the inner Western Carpathians. In: Grecula, P., Hovorka, D. & Putiš, M., (eds.): Geological evolution of the Western Carpathians. Bratislava, Mineralia Slov., Monogr., 281 – 288.
 Ivan, P., 2004: Indície metamorfných podmienok fácie modrých bridlic v polyštádiovom metamorfovaných paleozoických komplexoch rakoveckej a zlatníckej skupiny gemerika. Mineralia Slov., 36, 2, 11.
 Ivan, P., Méres, Š. & Pin, C., 2007: Pre-Variscan oceanic crust in the Tatric Unit of the Western Carpathians: geochemical and Nd isotope evidence. Abstract. Géol. France, 2, 107.
 Ivan, P., 2008: Staropaleozoický bázičný vulkanizmus Západných Karpát: geochémia a geodynamická pozícia. Vyd. Univ. Komenského (elektron. verzia), http://www.fns.uniba.sk/?peter_ivan
 Leake, B.E., Wooley, A.R., Arps, C.E.S., Birch, W.D., Gilbert, M.C., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kato, A., Kisch, H.J., Krivovichev, et al., 1997: Nomenclature of Amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, commission on new minerals and mineral names. Canad. Mineralogist, 35, 219 – 246.
 Letierrier, J., Mauray, R. C., Thoron, P., Girard, D. & Marchal, M., 1982: Clinopyroxene composition as a method of identification of magmatic affinities of paleovolcanic series. Earth planet. Sci. Lett., 59, 139 – 154.
 Méres, Š., Ivan, P., & Vdačný, M., 2008a: Výskyt, zloženie a petrogenetický význam detritických spinelov v metasedimentoch zlatníckej formácie In: Jurkovič, L., (Ed.): Cambelove dni 2008 – Geochémia – Základná a aplikovaná geoveda. UK Bratislava, 17 – 20.
 Méres, Š., Ivan, P., & Vdačný, M., 2008b: Zlatnícka formácia (devón?) ako relikt zaoblúkového bazéna na severe gemerika: dôkazy zo štúdia metasedimentov. In: Jurkovič, L., (Ed.): Cambelove dni 2008 – Geochémia – Základná a aplikovaná geoveda. UK Bratislava, 85 – 90.
 Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K. & Gottardi, D., 1988: Nomenclature of pyroxenes. Am. Min., 62, 53 – 62.
 Putiš, M., Sergeev, S., Larionov, A., Siman, P., Kohút, M., Spišiak, J., Radvanec, M., Uher, P., Ondrejka, M., & Paderin, I., 2007: Evolution and origin of the West Carpathian pre-Mesozoic basement, dated by SHRIMP. In: Ďurža, O. & Rapant, S., (eds.): Geochémia 2007. Konf. Symp. Sem., GÚDŠ Bratislava, 126 – 27.
 Vozárová, A., & Vozár, J., 1988: Late Paleozoic in West Carpathians. GÚDŠ Bratislava, 314 s.
 Zhang, L., Sun, M., & Xu, B., 2001: Phase relation in garnet bearing metabasites of prehnite pumpellyite facies from the Darbut – Sartuohai ophiolite, Western Junggar of Xinjiang, China. Mineral. Petrology, 71, 67 – 85.

Vplyv „serpentinických“ materských substrátov na anomálne koncentrácie chrómu a niklu v pôdach a v rastlinách východného Slovenska

Ján ČURLÍK, Ondrej ĎURŽA, Ľubomír JURKOVIČ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochemie
Mlynská dolina 84215 Bratislava, curlik@fns.uniba.sk

Úvod

Anomálny spoluvýskyt chrómu a niklu v pôdach je známy v mnohých krajinách sveta, kde vystupujú ultrabázické horniny s obsahom tmavých minerálov (pyroxény, amfiboly, olivín, chromity, chrómspinely), na ktoré sa tieto prvky viažu. Geneticky sa označujú ako serpentínické pôdy (pôdy na serpentínických substrátoch), pre ktoré je charakteristické, že obsahujú vysoký podiel týchto potenciálne toxických prvkov zdedených od materských hornín, majú nízky pomer Ca/Mg spôsobený vysokým zastúpením horečnatých minerálov, alkalickú reakciu, osobitnú flóru a špecifické fyzikálne vlastnosti (Brooks, 1987).

Výsledky geochemického mapovania pôd v rámci geochemického atlasu SR (Čurlík, Šefčík, 1999) a neskôr aj máp geofaktorov životného prostredia (Čurlík a kol., 2004; Pramuka, 2004) priniesli poznatky aj o anomálnych koncentráciách chrómu a niklu (Co, V, Mo) v niektorých pôdach vo flyšovej oblasti východného Slovenska, vysoko prekračujúcich limitné hodnoty pre pôdy.

Hoci sekvencie flyšových hornín boli pôvodne považované za geochemický monotónne, už údaje z Geochemického atlasu SR – Časť Horniny (Marsina a kol., 1996) a riečnych sedimentov (Bodiš a Rapant, 1999) priniesli nové zistenia o anomálnych koncentráciách týchto prvkov v ílovcach a pieskovcoch v niektorých sekvenciách centrálneho karpatského paleogénu a magurského flyša ako aj v riečnych sedimentoch týchto oblastí. Týmto zisteniam však nebola venovaná osobitná pozornosť. Medzitým tiež niektoré geologické práce (Soták a kol., 1996; Soták a Bebej, 1996; Hrnčárová a kol., 1998; Soták a kol., 1990) poskytli konkrétne údaje o obsahu detritu ultrabázik v zlepcoch hutianskeho súvrstvia (šambronské vrstvy) a v mernických zlepcoch. Tieto údaje spolu s výskytom vysokých obsahoch chrómu a niklu v niektorých ílovcach a v pieskovcoch podporujú názory o tom, že tieto horniny boli derivované z ultrabázických hornín. Prítomnosť detritu ultrabázik svedčí o menšej chemickej zrelosti sedimentárnych hornín. Ultrabázické horniny zvetrávajú pomerne rýchlo, nevydržia mimoriadne dlhý transport, iba časť prvkov zachytávaná v akcesorických spineloch a chromitoch alebo v sekundárnych produktoch zvetrávania (smektity, chlority, oxihydroxidy), môže byť v sedimentačnom prostredí rozptýľovaná (Oze a kol., 2004). Na potrebu implikácií uvedených zistení pri riešení paleogeografických a litostratigrafických problémov sme upozornili v inom našom príspevku (Ďurža a Čurlík, 2008).

Chróm a nikel sú považované za potenciálne toxické prvky s nepriaznivými dopadmi na zdravie človeka a hospodárskych zvierat. Presnejšie vymedzenie útvarov, na ktoré sa tieto prvky viažu, môže pomôcť aj pri riešení niektorých environmentálnych problémov, ktoré geogénna kontaminácia môže spôsobiť.

S podobnými motívmi sme pristúpili k riešeniu projektu APVV-0231-07: „*Biogeochemické aspekty transferov potenciálne toxických stopových prvkov vo flyšových pôdach Východného Slovenska a ich environmentálne dôsledky*“. Jeho cieľom je poznať bližšie vzťah medzi obsahmi chrómu a niklu (prípadne aj iných prvkov) v horninách a v pôdach, formy ich výskytu, ich väzbu na jednotlivé pôdne komponenty ako aj ich možný transfer (pohyblivosť) v systéme hornina-pôda-rastlina (voda). Predbežné výsledky, potvrdili významnú geogénnu kontamináciu pôd, prechod uvedených prvkov z pôdy do rastlín a teda aj opodstatnenosť a aktuálnosť riešenia. Stručný prehľad získaných poznatkov pri jeho riešení tvorí náplň tohto príspevku.

Metodika

Odber pôdných vzoriek v teréne bol robený dvoma spôsobmi: Z humusových horizontov pôd boli odoberané zmesné vzorky zo stredu a z rohov štvorca o hrane 20 m, teda najmenej z piatich odberových miest. Vzorky boli homogenizované a kvartované. Na miestach so zistenými vysokými obsahmi chrómu a niklu boli vykopané pôdoznalecké sondy za účelom odberu profilových vzoriek. Tie boli odoberané v z jednotlivých pôdných horizontov. Objem vzoriek v obidvoch prípadoch 4 – 5 kg.

Odobraté pôdne vzorky boli sušené za laboratórnych podmienok, mierne predrúvené v porcelánových nádobách a sitované za sucha na získanie frakcie pod 2 mm. Táto frakcia bola použitá na pôdne a chemické analýzy.

Celkové chemické rozborý pôd boli robené ICP emisnou spektrometriou po tavení s metaborátom/tetraborátom Li a po rozklade v HNO₃, vo firme AcmeLabs Analytical Laboratories, Ltd., (Vancouver, Kanada).

Rastlinné vzorky boli odobraté v teréne zaužívanými metódami, následne vysušené pri 40 °C, pomleté na analytickú jemnosť v špeciálnych rastlinných mlynčekoch a analyzované na asociáciu 37 prvkov, ICP hmotn. spektroskópiou vo firme AcmeLabs Analytical Laboratories, Ltd., (Vancouver, Kanada). Boli odoberané listy z druhov – *Betula alba*, *Carpinus betulus*, *Fagus sylvatica*, *Salix decidua*, *Plantago lanceolata* a dvojročné

ihličie z druhov – *Abies alba*, *Picea abies*, *Larix decidua* ako aj listy púpavy na rôzne geogénne ovplyvnených pôdach.

Chemické zloženie a vlastnosti pôd

Výsledky chemických analýz vybraných pôd sú uvedené v Tab. 1. Pre všetky pôdy je charakteristické, že v nich prevláda obsah horčíka nad vápnikom. Väčšina našich pôd v iných regiónoch sa vyznačuje tým, že v nich prevláda vápnik nad horčíkom. Už tento samotný fakt ich posúva do skupiny „serpentinických“ pôd. Pomer celkových obsahov Ca/Mg <1 je považovaný za indikátor serpentinických substrátov (McCarten, 1993). Na odlišenie substrátov pôd, ktoré boli derivované z ultrabázických hornín od ostatných použili Shaw a kol. (2001) spoľahlivejší pomer (Ca+K)/Mg. Indikačný pre tento pôvod je pomer <2. Samozrejme v jednotlivých pôdach v závislosti od pedogenézy sa tento trend hĺbkovo mení. Takmer všetky nami skúmané pôdy zodpovedajú tomuto pomeru. Iným charakteristickým znakom je pribúdanie obsahov horčíka a železa s hĺbkou.

Pôdna reakcia skúmaných pôd je slabo kyslá až neutrálna. S hĺbkou hodnoty stúpajú a dosahujú až limit zas-

lených pôd (nad 8). Predpokladáme, že je to spôsobené vysokými obsahmi horčíka a iných elektrolytov v sorpčnom komplexe o čom svedčí aj nárast mernej elektrickej vodivosti s hĺbkou.

Iným parametrom, ktorý posúva tieto pôdy do podoby so serpentinickými pôdami je obsah chrómu a niklu a ich spoluvýskyt. Anomálny výskyt chrómu a niklu v pôdach je známy v mnohých krajinách sveta, kde vystupujú ultrabázické horniny, ktoré obsahujú tmavé minerály (pyroxény, amfiboly, olivín, chromity, chrómspinely). Mediánové hodnoty Cr pre pôdy sveta sú 54 mg.kg⁻¹ (Kabata-Pendias a Pendias, 2001), 40 mg.kg⁻¹ (Adriano, 2001). Najčastejšie priemerné obsahy Ni kolíšu medzi kolíšu medzi 19-84 mg.kg⁻¹ ale samotné obsahy kolíšu v širokom rozsahu od 0,2 do 450 mg.kg⁻¹ (Adriano, 2001). Terelak et al. (2000) pre pôdy Poľska udáva nízky priemer 6,2 mg.kg⁻¹. Obsahy Ni v pôdach závisia od obsahu Ni v pôdotvorných substrátoch.

Mediánové hodnoty obsahov chrómu v pôdach Slovenska dosahujú 87 mg.kg⁻¹ v C-horizontoch a niklu 28 mg.kg⁻¹ (Čurlík a Šefčík, 1999). Obsahy chrómu v sledovaných pôdach kolíšu od 150-807 mg.kg⁻¹ s priemerom 257 mg.kg⁻¹. Obsahy niklu sú v rozsahu 45 až 617 mg.kg⁻¹. To znamená, že v tejto oblasti sú obsahy

Tab.1: Chemická analýza a obsahy chrómu a niklu vo vybraných „serpentinických“ pôdach flyša (Cr a Ni* –udávané v mg.kg⁻¹, ostatné oxidy v %; LOI- strata žiňaním, hĺbka v cm)

Lokalita/ pôda	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr*	Ni*	LOI	Σ
Šariš. Sokolovce 10-15	69,5	11,48	5,04	1,48	0,43	1,19	2,08	0,86	0,12	0,11	164	61	7,5	99,83
KMl Bv 30-40	68,04	12,71	5,47	1,6	0,51	1,09	2,44	0,9	0,08	0,11	150,5	65	6,8	99,8
Bv l 60-70	66,35	13,55	6,11	1,88	0,58	1	2,47	0,82	0,06	0,1	171	71	6,9	99,81
C 70-90	62,34	14,84	6,99	2,46	0,76	1,11	2,43	0,82	0,11	0,1	177	99	7,8	99,81
Petrov. Breziny Ap 6-12	65,14	13,49	5,45	1,53	0,59	1,04	2,63	0,95	0,18	0,15	185,6	90	7,6	99,8
PGm Bg 30-37	65,73	13,95	5,61	1,63	0,44	0,98	2,67	0,97	0,11	0,12	198,4	111	8,8	99,79
Bg 50-60	59,61	16,83	7,41	2,19	0,41	0,8	2,96	0,88	0,1	0,04	150	125	9,2	99,78
Bg2 80- 90	56,34	18,21	7,6	2,52	0,5	0,55	3,19	0,84	0,1	0,02	150	95	9	99,78
C 100-120	57,4	18,24	7,4	2,53	0,47	0,69	3,26	0,87	0,13	0,02	150	85	5,3	99,77
PavlovceHôrka Ap 5- 15	68,23	11,22	4,61	3,84	0,33	0,87	2,24	0,56	0,11	0,07	649	269	7,6	99,82
KMm Bv 50- 60	61,41	12,02	6,47	6,82	0,46	0,73	2,25	0,53	0,1	0,06	738	517	8,8	99,78
C 90-110	59,99	11,03	5,67	8,61	1,61	0,63	2,14	0,49	0,11	0,06	807	617	9,2	99,74
Šambron Uhliská 2-15	63,65	14,2	5,51	1,4	0,47	1,11	2,41	0,91	0,18	0,1	150	45	5,3	99,85
KMm 40-60	53,94	15,85	7,22	1,8	1,5	0,85	2,58	0,86	0,18	0,4	321	66	9	99,82
Petrovce Stráne 3-18	59,96	15,69	6,4	1,92	0,4	1,02	2,92	0,96	0,19	0,2	171	91	10,1	99,83
KMg Bvg 40-50	61,66	16,24	6,67	2,03	0,4	1,01	2,91	0,96	0,13	0,2	164	96	7,6	99,83
Bg 70-80	60,26	17,06	7,06	2,24	0,47	0,94	3,11	0,91	0,09	0,12	239	102	7,5	99,82
Petrovce Za Banis. 3-18	66,16	13,74	5,25	2,03	0,37	1,06	2,76	0,86	0,15	0,11	239	125	7,3	99,83
KMm Bv 40-60	66,8	14,08	5,6	2,17	0,33	1,01	2,75	0,85	0,09	0,09	204	135	6	99,83
C 70-90	63,92	15,15	6,47	2,48	0,37	0,89	2,84	0,79	0,09	0,06	239	149	6,7	99,84

Tab.2: Pôdna reakcia a merná elektrická vodivosť študovaných pôd

Lokalita/ pôda	cm	pH H ₂ O	pH KCl	EC μS/cm
Šariš. Sokolovce	10-15	5,97	4,81	93
KMI	30-40	6,71	5,16	57
	60-70	7,15	5,29	64
	70-90	7,47	5,59	80
Petrov. Breziny	6-12	5,71	4,46	118
PGm	30-37	6,03	5,06	35
	50-60	5,81	4,18	72
	80-90	5,84	4,22	117
	100-120	6,20	4,46	118
PavlovceHôrka	5-15	6,18	4,9	81
KMm	50-60	6,89	5,22	61
	90-110	8,25	6,71	85
Šambron Uhliská	2-15	5,26	4,23	99
KMm	40-60	6,22	5,43	352
Petrovce Stráne	3-18	5,25	4,08	150
KMg	40-50	5,59	4,13	75
	70-80	6,14	4,44	83,1
Petrov. Banisko	2-20	5,42	4,28	77
KMm	40-60	5,79	4,27	35
	70-90	6,05	6,05	42

Ni a Cr významne prekračované. Napriek rozdielnym trendom koncentrácie je evidentné pribúdanie obsahov s hĺbkou, čo tiež potvrdzuje geogénny pôvod kontaminantov. Vyššie koncentrácie vo flyšových pôdach v Poľsku udáva Terelak a kol. (1997).

Študované pôdy sa na povrchu vyznačujú kyslou až slabou kyslou reakciou. Pôdna reakcia v jednotlivých profiloch kolíše kolíše od 5,25 po 8,25 s postupným narastaním hodnôt smerom do hĺbky. Elektrická vodivosť tiež postupne s hĺbkou rastie, čo indikuje pribúdanie elektrolytov a zrejme súvisí s translokáciou (vymývaním) niektorých pohyblivých zložiek v profile pôd.

Chemické zloženie rastlín

Niektoré doterajšie výsledky prác zamerané na štúdium obsahov stopových prvkov ukázali, že flyšová oblasť sa vyznačuje výrazne zvýšenými obsahmi chrómu a najmä niklu v asimilačných orgánoch lesných drevín a machov (Maňková, 1996; Suchara a kol., 2007). Naše štúdium ukazuje, že tieto zvýšené koncentrácie sa dotýkajú najmä nami študovanej oblasti centrálne-karpatského paleogénu a treba ich pripísať najmä geogénnej kontaminácii a nie ako sa to interpretuje, atmosférickému prínosu prvkov. Výsledky chemických analýz vybraných prvkov rastlín sú uvedené v Tab. 3.

Všeobecne sa fónové obsahy chrómu v listoch rastlín udávajú na 0,23 mg.kg⁻¹ a niklu 0,5-5 mg.kg⁻¹ (Alloway, 1999). V študovaných rastlinách kolíše u chrómu od 1-4,6 mg.kg⁻¹ a u niklu od 1-19,8 mg.kg⁻¹. Sú teda mno-

honásobne vyššie. Indikuje to, že geogénne podmienené obsahy prvkov sa pri pedogénnych procesoch môžu dostávať do pohyblivých foriem.

Osobitná pozornosť bola nami pri štúdiu rastlín venovaná púpave (*Taraxacum officinale*). Rule (1994 in Kabata-Pendias, 2001) zistil, že listy púpavy z rôznych krajín obsahujú podobné obsahy prvkov (v mg.kg⁻¹): Cr 0,2–0,5; Mn 15–170; Ni 0,5–6,2; Pb 0,8–6,5; Zn 20–110; a v koreňoch: Cd 0,1–0,8; Cr 0,1–2,8; Cu 5–25; Mn 5–50; Ni 0,2–6,6; Pb 0,2–5; Zn 10–60). Púpava, ktorá sa adaptuje na rôzne obsahy týchto prvkov v kontaminovanej pôde môže byť bioindikátorom znečistenia (Kabata-Pendias, 2001). Obsahy chrómu v púpave kolíše od 1,3-2,7 mg.kg⁻¹ a niklu od 2,8-14,8 mg.kg⁻¹ a odrážajú kolísanie obsahov v pôde. Môžu sa preto v budúcnosti využiť ako bioindikátory možného znečistenia iných oblastí. Kobalt, ktorý je sprievodný prvok Cr a Ni v pôde, ukazuje lokálne zvýšené obsahy oproti mediánovým hodnotám pre asimilačné orgány lesných drevín (0,17 mg.kg⁻¹, Maňková, 1996). Mangán je esenciálny pre rastliny, lebo spolu so železom je súčasťou chlorofylu. Avšak hodnoty nad 1000 mg.kg⁻¹ v trávach by už mohli znamenať toxické vplyvy (Adriano, 2001). Medzi obsahmi Mn v púpave a v asimilačných orgánoch drevín sú podstatné rozdiely. Obsah Mo v rastlinách nie je vysoký a koreluje s obsahmi Ni v pôde. Priemerný obsah (medián) Zn v asimilačných orgánoch lesných drevín na Slovensku je 36 mg.kg⁻¹ (Maňková, 1996). V nami študovaných orgánoch kolíše od 23,8-261 mg.kg⁻¹. Podobne sú lokálne zvýšené obsahy Cd.

Záver

Pôdy vyvinuté na horninách centrálne-karpatského paleogénu v pásme medzi Vranovom n/Topľov – Sabinovom – Šambronom až po poľské hranice preukazujú rozdielne ale niekedy vysoké koncentrácie chrómu a niklu. Chemickými vlastnosťami sa viac alebo menej približujú tzv. „serpentinickým pôdam“, pre ktoré je charakteristický nízky pomer Ca/Mg, vysoký podiel

Fe a Mn a lokálne aj alkalický charakter. Tieto pôdy boli derivované zo sedimentárnych hornín, ktorých pôvod treba hľadať v detrite ultrabázických hornín.

Obsahy chrómu v nich kolíše od 150-807 mg.kg⁻¹ s priemerom 257 mg.kg⁻¹, niklu v rozsahu 45-617 mg.kg⁻¹. To znamená, že sú v nich významne prekračované limity pre Ni a Cr v pôde.

Analýzy rastlín z týchto geogénne kontaminovaných pôd preukázali výrazné obohatenie chrómom a niklom, čo poukazuje na ich pohyblivosť v pôdnom prostredí. To súvisí s ich väzbou na jednotlivé pôdne komponenty a s vplyvom pedogenézy. Rozdielne koncentrácie týchto prvkov v pôde odrážajú najmä obsahy v púpave (*Taraxacum officinale*), ktorá môže poslúžiť ako bioindikátor podobného znečistenia.

Podakovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0231-07 a grantom VEGA 1/0238/08

Tab.3: Obsahy chrómu a niklu a niektorých vybraných prvkov v rastlinách

Lokalita	Cr	Ni	Co	Mn	Fe	Mo	Cd	Cu	Sr	Zn
	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
<i>Taraxacum officinale</i>										
Lúčka	2,2	2,8	0,1	262	0,014	0,03	0,07	2,13	47,8	53,5
Šambron	1,6	16,3	0,13	37	0,013	0,37	0,63	19,52	54,9	42,6
Šariš.Dravce	1,6	3,9	0,1	47	0,016	0,29	0,53	17,72	50,4	34,9
Červená Voda	2,3	8,4	0,13	46	0,016	0,89	0,21	18,42	44,1	37,6
Lacková	1,9	7,3	0,11	77	0,029	0,23	0,34	21,1	44,5	52,9
Milpoš I	1,3	12,8	0,09	62	0,011	0,23	0,46	16,79	53,5	33,4
Milpoš II	4,6	11,4	0,25	92	0,034	0,25	0,87	16,92	33,5	45,9
Petrovce Stráne	1,5	11,6	0,15	58	0,014	0,25	0,54	11,55	33,8	26,4
Petrovce Banisko	2,7	14,9	0,26	37	0,036	1,26	0,46	13,16	31,5	32,1
<i>Betula alba</i>										
Hromoš HRO-3	1,2	9,9	1,41	2309	0,007	0,03	0,98	10,97	17,5	261,7
OlšovOLS-1	1,2	10,9	0,83	836	0,006	0,12	1,01	9,41	11,2	211
<i>Abies alba</i>										
LúčkaLUC-2	1,8	1	0,07	42	0,014	0,13	0,02	2,8	6,8	55
HromošHRO-2	1,5	5,6	0,15	2307	0,007	0,04	0,28	2,37	35,4	52,2
OlšovOLS-2	1,7	3,9	0,19	517	0,008	0,05	0,39	2,45	5,8	28,9
Pusté PolePOP-1	1,5	8,5	0,44	1009	0,008	0,03	0,34	3,98	14,5	46,1
Šarišské DravceSAD-1	1,6	4,9	0,17	503	0,011	0,03	0,54	3,05	11,8	46,6
Červená voda CEV-1	1,9	13,5	0,15	234	0,017	0,06	0,12	3,31	4,4	23,8
Kamenica KAM-1	1,9	0,5	0,05	17	0,01	0,05	0,03	2,87	3,2	33,7
<i>Picea abies</i>										
HromošHRO-1	1,6	2,4	0,08	438	0,012	0,03	0,1	2,47	73,9	30,2
Pusté Pole POP-2	1,2	2,3	0,3	1320	0,007	0,04	0,13	1,57	9,6	25,4
BajerovceBAJ-1	1,8	2,2	0,11	410	0,015	0,03	0,18	2,99	40,7	38,4
Šarišské Dravce SAD-2	1	4	0,08	448	0,007	0,02	0,26	2,37	56,7	70,2
Vyšné Ružbachy VYR-1	1,7	4,8	0,18	188	0,006	0,04	0,12	2,31	17,7	43,7
Šambron SAM-1	1,2	2,7	0,39	1442	0,007	0,03	0,21	2,12	11,6	24,5
PlavečPLA-2	2	1,8	0,03	290	0,006	0,03	0,07	2,13	79	43,7
<i>Pinus sylvestris</i>										
Plaveč PLA-1	1,7	1,1	0,07	267	0,011	0,05	0,21	2,91	8,3	45,7
<i>Fagus sylvatica</i>										
Kamenica KAM-2	1,4	12,2	0,08	364	0,01	0,11	0,25	21,4	14,3	48,5
Pavlovce PAV-1	1,4	13,6	0,08	318	0,006	0,08	0,22	12,18	16,1	28,3
Červená Voda CEV-3	1,7	8,6	0,11	456	0,01	0,17	0,66	24,22	9,7	57,1
Pavlovce Hôrky PAH-1	1,6	15	0,07	314	0,006	0,06	0,21	13,39	17,8	30,9
<i>Carpinus betulus</i>										
Červená voda CEV-4	1,6	19,8	0,41	775	0,015	0,12	0,17	15,99	20	47,6
<i>Larix decidua</i>										
Lúčka LUC-3	1,9	10,2	0,23	30	0,016	1,34	0,47	10	30,3	24,8
Olšov OLS-3	1,6	6,1	0,26	1028	0,022	0,09	0,82	14,89	20,2	51,3
Bajerovce BAJ-2	2,2	5	0,33	675	0,029	0,07	0,96	12,17	29,6	42,4
Lutina LUT-1	1,4	1,6	0,07	133	0,016	0,12	0,23	9,91	62,1	41,2
<i>Plantago lanceolata</i>										
Šambron SAM-3	1,5	3,8	0,15	40	0,009	0,21	0,21	14,18	69,6	38,8

Literatúra

- Alloway, B., 1999: Schwermetalen in Bodem. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 540 p.
- Adriano D.C., 2001: Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer Verlag, New York, 788 p.
- Anderson A.J., Meyer D.R., Mayer F.K., 1972: Heavy metal toxicities: levels of nickel, cobalt and chromium in the soil and plants associated with visual symptoms and variation in growth of an oat crop. Aust J Agric Res; 24, 557– 571
- Brooks, R., 1987: Serpentine and its vegetation: A multidisciplinary approach. Dioscorides Press, Portland, Oregon
- Čurlík, J. a Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. MŽP SR Bratislava, 99 s.
- Čurlík, J., Šefčík, P., Polc, R. 2004: Pedogeochemická mapa regiónu Popradská kotlina a Horný Šariš. M = 1:50 000, ŠGÚDŠ - Geofond Bratislava, 42 s.
- Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, L. 2008: Geogénna kontaminácia pôd vo východoslovenskom flyši: niektoré environmentálne implikácie. In: Jurkovič, L (edit.): Cambelové dni II. Zborník referátov, Geochémia, základná aplikovaná geoveda, Remata, 3-8
- Ďurža, O. a Čurlík, J., 2008: Geogénna kontaminácia pôd vo flyšovej oblasti východného Slovenska: Vzťah k horninovému prostrediu. In: Jurkovič, L (edit.): Cambelové dni II. Zborník referátov, Geochémia, základná a aplikovaná geoveda, Remata, 55-60
- Hrnčárová, M., Soták, J., Biroň, A., Kotulová, J., Spišiak, J. 1998: Geochémia ílovcov centrálnokarpatského paleogénu Levočských vrchov – indikátory sedimentačného prostredia, zdrojov a diagenetických procesov. Mineralia Slov., 30, 3, 217 – 234
- Hseu, Zeng-Yei, 2006: Concentration and distribution of chromium and nickel fractions along a serpentinitic toposequence. Soil Science. 171, 4, 341 – 353
- Kabata-Pendias, A. (edit), 1993: Chrom, nikel i glin w środowisku, problemy ekologiczne i metodyczne. Zeszyty Naukowe 5, Wydawnictwo Polskiej akademii nauk, Wrocław–Warszawa–Kraków, 257 p.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee A.B. 2007: Trace elements from soils to human. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- Maňkovská, B., 1996: Geochemický atlas Slovenska. Časť II. Lesná biomasa: Geologická služba SR Bratislava, 87 s.
- Maňkovská, B., 1997: Deposition of heavy metals in Slovakia-assessment on the basis of moss and humus analyses. Ekológia (Bratislava), 16, 433-442.
- Oze, Ch.J., LaForce, M.J., Wentworth, C.M., Hanson, R.T., Bird, D.K., Coleman, R.G. 2004: Chromium geochemistry of serpentinitous sediments in the Willow Ccore, Santa Clara CA. American Journal of Science, 304, 67-101
- Quertin, J., Jacobs, J., Avakian, C.P., 2005: Chromium (VI) Handbook. CRC Press, Boca Raton, 745p.
- Shaw, J.N., West, L.T., Hájek, B.F., 2001: Ca-Mg ratios for evaluating pedogenesis in the piedmont province of the Western United States of America. Can. J. Soil Sci., 81, 415-421
- Soták, J., Bebej, J., 1996: Serpentinic sandstone from the Šambron – Kamenica zone in Eastern Slovakia: evidence of deposition in a Tertiary collisional belt. Geol. Carpath., 47, 227 - 238
- Soták, J., Bebej, J., Biroň, A., 1996: Detrital analysis of the Paleogene flysh deposits of the Levoča Mts.: evidence for sources and paleogeography. Slovak Geol. Mag. (Bratislava), 3-4, ŠGÚDŠ Bratislava, 227-238
- Soták, J., Križani, I., Spišiak, J. 1990: On position and material composition of the Merník conglomerates (the Central Carpathian Paleogene). Acta Geol. Geogr. Univ. Comeniana, Geologica, 45, 117-125
- Terelak, H., Stuczynski, T. a Piotrowska, M., 1997: Heavy metals in agricultural soils in Poland. Polish J. Soil Sci. 30/2, 35-42

Stopové prvky v potravinovom reťazci miestne žijúcich ľudí vo vybraných regiónoch Slovenska: Kontaminácia pôd a zdravotné riziká

Katarína FAJČÍKOVÁ a Stanislav RAPANT

Štátny Geologický Ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava
katarina.fajcikova@geology.sk

Úvod

Vzťah medzi kontaminovanými geologickými zložkami životného prostredia (vôd, pôd, sedimentov) a zdravotným stavom miestne žijúceho obyvateľstva je predmetom medicínsko-geochemických výskumov v mnohých krajinách sveta. Objektom štúdia sú najmä potenciálne toxické prvky s preukázanými chronickými (As, Pb, Cd, Cu, Hg, Sb) ako aj karcinogénnymi účinkami (As). Dôležitou súčasťou uvedených výskumov je štúdium prestupu potenciálne toxických prvkov z geologického prostredia do potravinového reťazca miestne žijúcich ľudí. Analýza expozičnej cesty pôda-rastlina-človek má veľký význam najmä v oblastiach s typickým vidieckym osídlením, kde miestne žijúci obyvatelia pravidelne konzumujú vlastnú zeleninu dopestovanú vo vlastných záhradách.

Problematika bioprístupnosti a bioakumulácie potenciálne toxických prvkov a ich význam pre hodnotenie zdravotných rizík z kontaminácie geologických zložiek životného prostredia bola na Slovensku doposiaľ riešená na úrovni dvoch regiónov s veľmi vysokou úrovňou znečistenia, v Zlatej Idke v Spišsko-gemerskom rudohorí (Rapant et al., 2003) a vo vybraných obciach Hornej Nitry (Zemianske Kostol'any, Oslany, Čereňany - Bodiš et al., 2005).

Charakteristika záujmového územia

Zlatá Idka predstavuje typickú geogénne kontaminovanú horskú obec s dlhoročnou banskou činnosťou, so zvýšenými obsahmi viacerých potenciálne toxických prvkov, najmä však As a Sb v geologickom prostredí (vody, pôdy, sedimenty). Horná Nitra reprezentuje antropogénne zaťaženú oblasť vplyvom emisií z miestnej tepelnej elektrárne spaľujúcu hnedé uhlie s vysokým obsahom najmä As v životnom prostredí. Vo viacerých obciach tohto regiónu sú preto dokumentované zvýšené obsahy tohto prvku v pôdach a riečnych sedimentoch miestnych tokov. Plošná distribúcia vybraných rizikových kontaminantov v pôdach oboch regiónov, ktorá bola mapovo spracovaná na základe dostupných archívnych dát (Geochemický atlas, Geofaktory ŽP), je znázornená na obr. 1 a 2.

Metodika výskumu

Celkové obsahy potenciálne toxických stopových prvkov v oboch študovaných oblastiach boli analyzované vo vrchnom horizonte pôd (0-15 cm) zo záhrad miest-

nych obyvateľov. Celkovo bolo odobratých 46 vzoriek pôd zo Zlatej Idky a 74 vzoriek pôd z územia Hornej Nitry (viď obr. 2). Odobraté a analyzované boli súčasne so vzorkami pôd aj vzorky miestne pestovanej koreňovej zeleniny (mrkva, petržlen, cvikla, kaleráb), a to 13 vzoriek zo Zlatej Idky a 93 vzoriek zo záujmového územia Hornej Nitry.

Laboratórne analýzy boli realizované v akreditovaných laboratóriách Štátneho Geologického Ústavu Dionýza Štúra v Spišskej Novej Vsi v súlade so štandardnými analytickými postupmi (Vrana et al., 1997), zahŕňajúc atómovú absorpčnú spektrometriu s indukčne viazanou plazmou a röntgen fluorescenčnú spektrometriu.

Štúdium prestupu potenciálne toxických prvkov do potravinového reťazca bolo založené na analýze špeciácie vybraných najviac rizikových prvkov v pôdach záhrad a stanovenia miery bioakumulácie stopových prvkov v koreňovej zelenine.

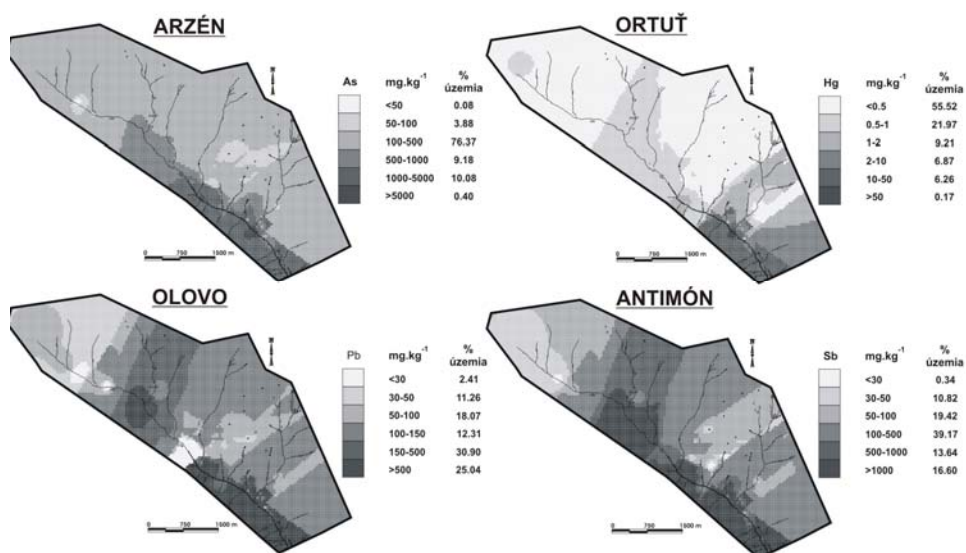
Špeciácia bola analyzovaná pre potenciálne najviac rizikové prvky, v obci Zlatá Idka pre As a Sb a v obciach Hornej Nitry pre As, Cd, Hg a Pb. Použitá bola metóda 5-krokovej sekvenčnej extrakcie, prostredníctvom ktorej sa stanovujú extrahovateľné podiely prvkov v nasledovných frakciách (Mackových et al., 2003a, b): 1. *vodorozpustnej frakcii*, 2. *ionovymeniteľnej a karbonátovej frakcii*, 3. *redukovateľnej frakcii*, 4. *organicko-sulfidickej frakcii* a 5. *zvyškovej frakcii*.

Miera bioakumulácie bola stanovená prostredníctvom tzv. koeficientu bioakumulácie, ktorého výpočet je založený na porovnaní obsahov prvku v zelenine s jeho celkovými obsahmi v pôde a vyhodnotená v zmysle klasifikácie (podľa Allowaya in Selinus et al., 2005): $BK < 0,001$: *zanedbateľná akumulácia*, $BK 0,001 - 0,01$: *slabá akumulácia*, $BK 0,01 - 1$: *priemerná intenzita akumulácie*, $BK 1 - 10$: *intenzívna akumulácia*.

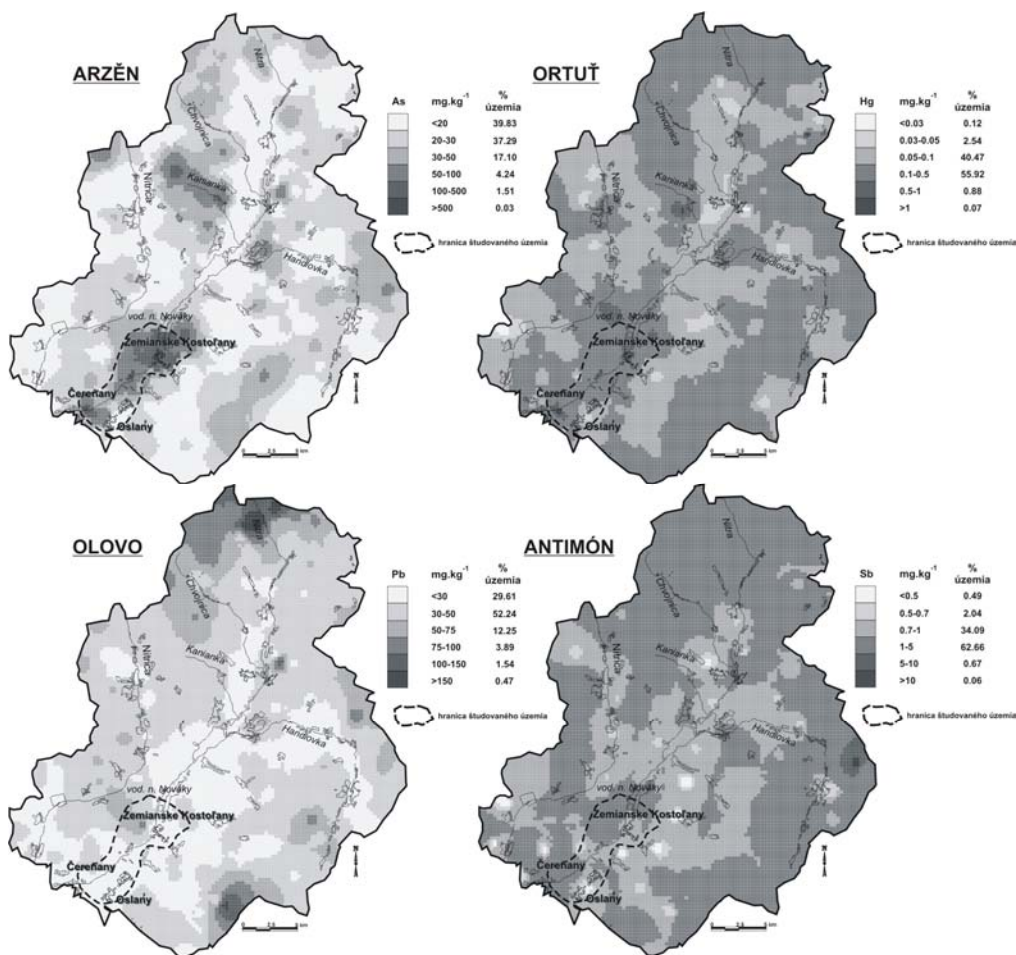
Relatívna bioprístupnosť potenciálne toxických prvkov vo vzťahu k ich možnému prestupu z geologického prostredia do potravinového reťazca a do ľudského organizmu bola hodnotená prostredníctvom biomonitoringu, na základe analýzy ich bioakumulácie v biologických materiáloch ľudí (vlasy, moč).

Výsledky

Výsledky analýzy obsahov stopových prvkov vo vzorkách pôd a koreňovej zeleniny z oboch študovaných území sú zhrnuté v tab. 1. Celkové obsahy hodnotených prvkov v pôdach záhrad prekračujú v prípade Zlatej Idky



Obr. 1 Plošná distribúcia As, Hg, Pb a Sb v pôdach v obci Zlatá Idka



Obr. 2 Plošná distribúcia As, Hg, Pb a Sb v pôdach Hornej Nitry

až niekoľko násobne prípustné limitné hodnoty pre nekontaminované pôdy. Pre arzén je táto limitná hodnota stanovená v zmysle Rozhodnutia MP SR č. 541/1994-540 na úrovni 29 mg.kg⁻¹, pre Pb na úrovni 85 mg.kg⁻¹ a pre Sb 3 mg.kg⁻¹. Z pohľadu obsahov týchto prvkov v zelenine bolo zistené prekročenie prípustných hodnôt v zmysle Potravinového kódexu SR v prípade As (>0,5 mg.kg⁻¹)

a v niekoľkých vzorkách aj v prípade Pb (>1 mg.kg⁻¹) a Sb (>0,3 mg.kg⁻¹). U ostatných prvkov, ich zvýšené nadlimitné obsahy v pôdach záhrad stanovené pre Cd nad 0,8 mg.kg⁻¹, pre Cu nad 36 mg.kg⁻¹ a Hg nad 0,3 mg.kg⁻¹ sa neodrážajú na ich obsahoch v zelenine a nachádzajú sa pod prípustnými hodnotami v zmysle Potravinového kódexu SR.

Tab. 1 Priemerné hodnoty obsahov prvkov v pôdach záhrad, koreňovej zelenine a koeficientov bioakumulácie

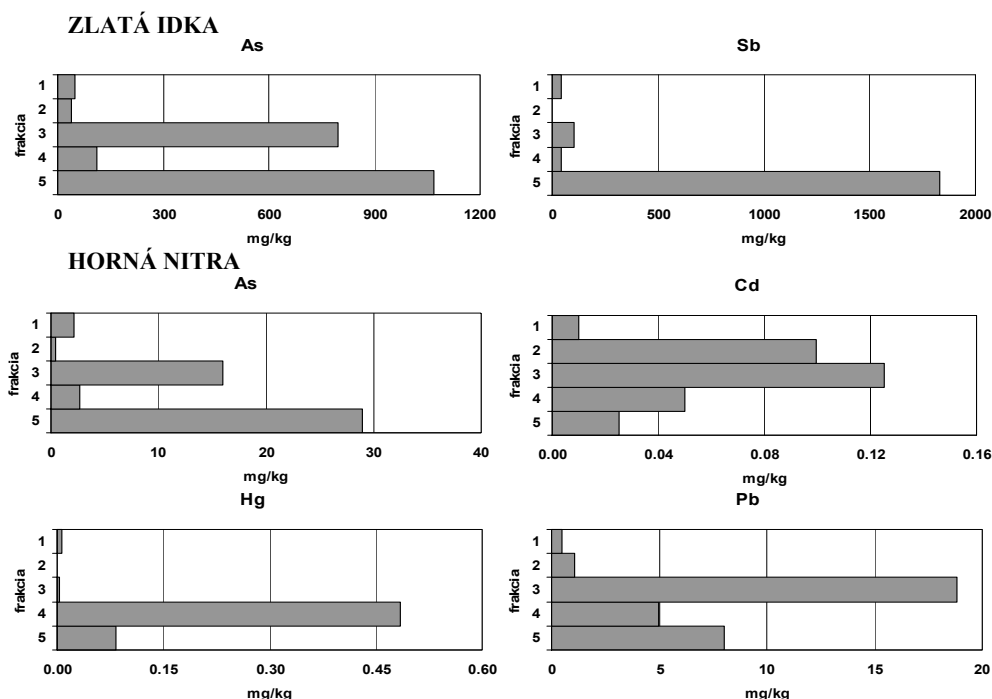
Oblasť	Prvok	Priemerný obsah		BK	Miera bioakumulácie
		Pôda	Zelenina		
Zlatá Idka (n=13)	As	2547.4	0.77	0.0006	zanedbateľná
	Cd	6.8	0.03	0.006	slabá
	Cu	262.5	1.04	0.005	slabá
	Hg	1.9	0.0007	0.0007	zanedbateľná
	Pb	2492.8	0.8	0.0006	zanedbateľná
	Sb	1930.9	0.22	0.0002	zanedbateľná
Horná Nitra (n=93)	As	51.3	0.7	0.017	priemerná
	Cd	0.2	<0.05	-	-
	Hg	0.3	0.003	0.012	priemerná
	Pb	35.8	<0.4	-	-

Pozn. n počet vzoriek

V prípade obcí z Hornej Nitry boli nadlimitné hodnoty v pôdach záhrad zistené len pre As a v niekoľkých vzorkách pre Pb a Hg. Celkové obsahy v zelenine nad

úrovňou prípustných hodnôt v zmysle Potravinového kódexu SR boli zistené pre As ($>0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Výsledky sekvenčnej extrakcie sú znázornené na obr. 3. Z pohľadu percentuálneho zastúpenia jednotlivých extrahovateľných frakcií bol zistený vysoký podiel As viazaného na redukovateľnú frakciu (30-40 %) a reziduálnu frakciu (50-60 %). Relatívne mobilná a biopristupná vodorozpustná a ionovymeniteľná/ karbonátová frakcia predstavujú 2-4 % z celkových obsahov As v záhradných pôdach v oboch študovaných oblastiach. Z pohľadu možného prestupu arzenu z pôd do zeleniny je významná okrem prvých dvoch frakcií aj 3. redukovateľná frakcia (väzba na Fe oxidy), z ktorej môže byť arzén za vhodných prírodných podmienok mobilizovaný (napr. zmena Eh prostredia). Z ostatných študovaných prvkov bola zistená pre Sb v pôdach Zlatej Idky prevládajúca väzba na zvyškovú frakciu (90 %). V pôdach záhrad v obciach Hornej Nitry bola zistená väzba Cd a Pb najmä na redukovateľnú frakciu, oba prvky však v ani jednej z hodnotených frakcií neprekračovali limitné hodnoty pre nekontaminované pôdy. U ortute dominovala väzba na štvrtú organicko-sulfidickú frakciu, v prípade viacerých vzoriek s obsahmi nad úroveň limitnej hodnoty pre nekontaminovanú pôdu (0.3 mg.kg^{-1}).



Obr. 3 Priemerné obsahy As, Sb, Cd, Hg a Pb v jednotlivých frakciách v pôdach záhrad

Na základe stanovenia miery bioakumulácie analyzované prvky vykazujú vo všeobecnosti prevahu nízkych hodnôt koeficientov bioakumulácie (tab. 1), a teda slabú až zanedbateľnú bioakumuláciu. V prípade Zlatej Idky je nízka úroveň bioakumulácie výrazne podmienená vysokými obsahmi hodnotených prvkov v pôdach. Takto vysoké obsahy, najmä As, Pb a Sb sa však napriek celkovej zanedbateľnej akumulácii odrážajú na zvýšených nadlimitných a zdraví škodlivých celkových obsahoch v zelenine.

V záujmovom území Hornej Nitry boli stanovené koeficienty bioakumulácie na úrovni BK 0,017 pre arzén a BK 0,012 pre ortuť, čo zodpovedá priemernej bioakumulácii týchto prvkov v zelenine. Priemerná bioakumulácia ortute v zelenine z obcí Hornej Nitry však z pohľadu prípustných obsahov pre daný prvok v zelenine v zmysle Potravinového kódexu SR nepredstavuje zdravotné riziká pre miestne žijúcich ľudí.

Výsledky biomonitoringu sú uvedené v tab. 2. Zistené boli zvýšené obsahy As vo vlasoch obyvateľov Zlatej

Idky, ktoré v niektorých prípadoch výrazne prekračujú referenčné hodnoty stanovené pre normálny výskyt arzénu v ľudských vlasoch ($1000 \mu\text{g.kg}^{-1}$).

Tab. 2 Obsah arzénu vo vlasoch a moči obyvateľov Zlatej Idky a vybraných obcí na Hornej Nitre (v $\mu\text{g.kg}^{-1}$)

	Zlatá Idka		Horná Nitra	
	Vlasy	Moč	Vlasy	Moč
Počet vzor.	71	116	135	130
Priemer	379.1	15.8	168.2	3.2
Min-Max.	17.3- 3051.5	0.8-59.2	19.5- 980.0	1.95- 12.7
Referenčná hodnota*	<1000	100	<1000	100

*Normálna úroveň obsahov v zmysle ATSDR (2007)

Obyvatelia Hornej Nitry vykazujú hodnoty arzénu vo vlasoch, ktoré sa približujú k uvedenej hranici pre bežný výskyt tohto prvku v ľudských vlasoch, a teda ich expozícia arzénu prostredníctvom kontaminovaného životného prostredia by nemala predstavovať vážne zdravotné riziká.

Analýza moču nepreukázala ani v jednej zo študovaných oblastí výskyt zvýšených obsahov arzénu v organizme miestne žijúcich ľudí, nad bežné obsahy tohto prvku v moči človeka ($> 100 \mu\text{g.kg}^{-1}$).

Záver

Na základe dosiahnutých výsledkov analýzy bioprístupnosti potenciálne toxických prvkov (As, Cd, Cu, Hg, Pb a Sb) v pôdach záhrad, ich bioakumulácie v miestne pestovanej zelenine a výsledkov biomonitoringu možno na záver skonštatovať, že ako najviac rizikový prvok pre človeka spomedzi hodnotených kontaminantov bol v oboch hodnotených oblastiach identifikovaný arzén. V prípade obyvateľov Zlatej Idky bola preukázaná vyššia relatívna bioprístupnosť arzénu vo vzťahu k jeho prestupu z geologického prostredia do potravinového reťazca

a následne do biologických materiálov ľudí, čo dokazujú zvýšené obsahy tohto prvku vo vlasoch miestnych obyvateľov (Rapant et al., 2003, 2006).

Literatúra

- ATSDR, 2007: Toxicological profile for arsenic. Agency for Toxic Substances and Disease registry, Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service
- Bodiš, D., Klukanová, A., Švasta, J., Rapant, S., Gajdoš, V. a Hók, J., 2005: Vplyv geologických faktorov na kvalitu života. Manuskript, ŠGÚDŠ, Bratislava
- Mackových, D., Cicmanová, S. a Pramuka, S., 2003a: Formy výskytu vybraných toxických prvkov. Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko – gemerského rudohoria. Čiastková záverečná správa, Manuskript, ŠGÚDŠ, Bratislava
- Mackových, D., Nováková, J. a Šoltýsová, H., 2003b: Optimization of sequential extraction method for determination of toxic elements in soils and stream sediments. Slovak Geol. Mag., 9, 2 – 3, 129-131
- Potravinový kódex SR, Výnos MP SR a MZ SR č. 608/3/2004-100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu Slovenskej republiky upravujúca kontaminanty v potravinách
- Rapant, S., Cicmanová, S., Mackových, D., Lučivjanská, V. a Bodiš, D., 2003: Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko-Gemerského Rudohoria. Záverečná správa, Manuskript, ŠGÚDŠ, Bratislava
- Rapant, S., Dietzová, Z., Cicmanová, S. 2006. Environmental and health risk assessment in abandoned mining area, Zlata Idka, Slovakia. *Environ. Geol.*, 51, 387-397
- Rozhodnutie MP SR, č. 531/1994-540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a o určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok. Vestník MP SR, XXVI, 1, 3 – 10
- Selinus, O., Alloway, B. J., Centeno, J. A., Finkelman, R. B., Fuge, R., Lindh, U. a Smedley, P., 2005: Essentials of Medical geology, Impacts of the natural environment on public health. Elsevier Academic Press, 793
- Vrana, K., Rapant, S., Bodiš, D., Marsina, K., Lexa, J., Pramuka, S., Maňkovská, B., Čurlík, J., Šefčík, P., Vojtaš, J., Daniel, J. a Lučivianský, L. 1997. Geochemical atlas of Slovak Republic at a scale 1:1 000 000. *J. Geochem. Explor.*, 60, 7-37.

Komplexné štúdium znečistenia životného prostredia antimónom a arzénom v okolí opustených antimonitových ložísk na Slovensku

Edgar HILLER¹, Ľubomír JURKOVIC¹, Bronislava LALINSKÁ², Michal JANKULÁR¹, Tomáš KLIMKO²,
Róbert HOVORIC², Peter ŠOTTNÍK³, Renáta FLAKOVÁ⁴, Zlatica ŽENIŠOVÁ⁴,
Ivana JAŠOVÁ⁴, Martin CHOVAN²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina,
842 15 Bratislava, Slovenská republika

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

³Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava,
Slovenská republika

⁴Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra hydrogeológie, Mlynská dolina,
842 15 Bratislava, Slovenská republika

Úvod

Antimón a arzén patria k prirodzene sa vyskytujúcim prvkom v zložkách životného prostredia. Sú to neesenciálne prvky, pôsobia toxicky vo vzťahu k rastlinám, živým organizmom, vrátane človeka (Jain & Ali 2000; Fillela et al. 2002) a preto posledných 20 rokov znečistenie životného prostredia týmito prvkami je predmetom výskumu na celom svete. Za hlavné zdroje Sb a As geogénno-antropogénneho pôvodu na Slovensku spôsobujúce znepokojujúce znečistenie životného prostredia v niektorých regiónoch je možné považovať opustené antimonitové bane, haldy a flotačné kaly ako pozostatky ťažby a úpravy antimonitu (Majzlan et al. 2007; Jankulár et al. 2008) ako aj odkaliská určené na uloženie elektrárenských popolov (Hiller et al. 2009).

Hlavným cieľom tohto príspevku je identifikovať stav znečistenia prírodných vôd, pôd a sedimentov antimónom a arzénom v okolí troch opustených antimonitových baní, konkrétne Pernek, Medzibrod a Poproč. Ďalší cieľ je poukázať na zdroje Sb a As, charakterizovať ich mineralogické a chemické zloženie, nájsť faktory, ktoré ovplyvňujú pohyblivosť týchto prvkov a posúdiť vyluhovateľnosť Sb a As zo zvyškov po ťažbe antimonitu prostredníctvom laboratórnych testov. Výsledky prinášajú predbežné závery o potenciálnej mobilite antimónu a arzenu v uložených odpadoch a o úrovni znečistenia vôd, pôd a sedimentov týmito prvkami.

Materiál a metódy

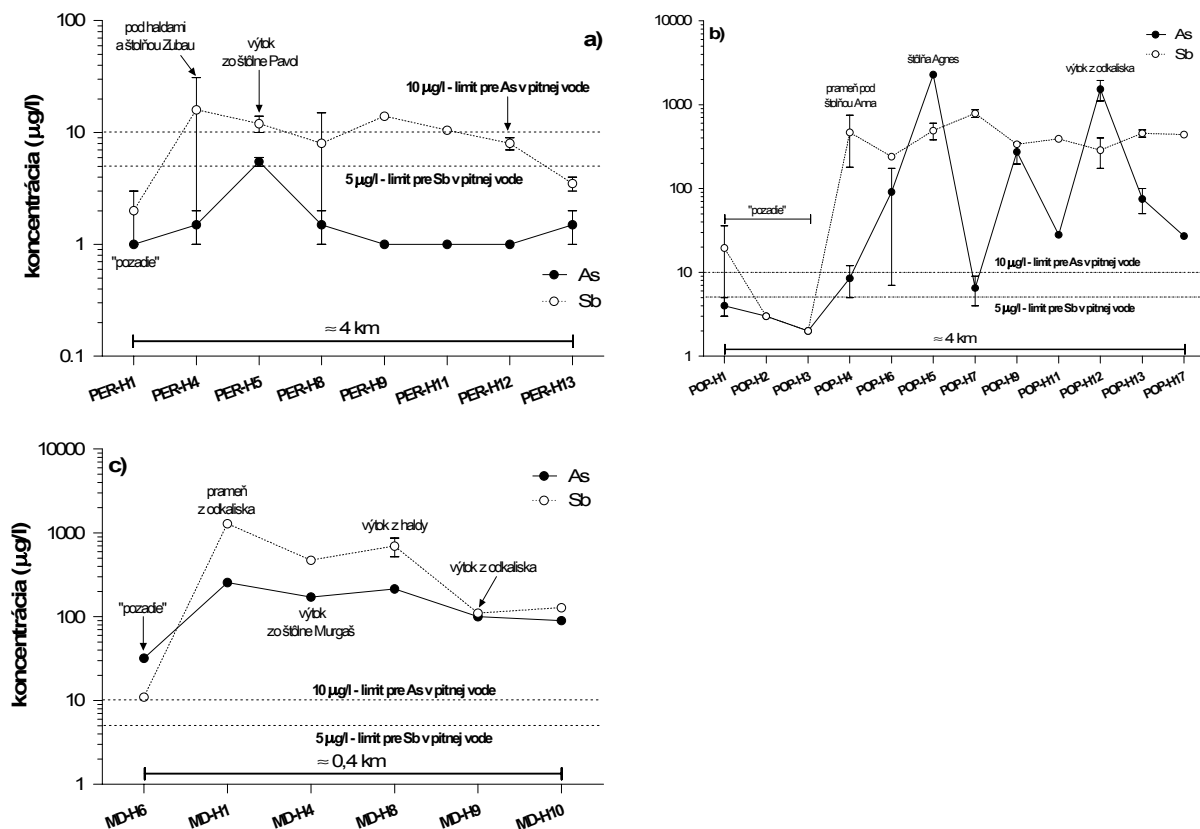
Rôzne druhy prírodných matric boli odobraté zo študovaných lokalít (vody, sedimenty, pôdy, uložené haldové materiály, flotačné kaly a okrové precipitáty) a ich fyzikálno-chemická a mineralogická charakterizácia zahŕňovala radu analytických metód na stanovenie celkových koncentrácií prvkov, pH, zrnitosti zloženia, organického uhlíka a i., mineralogických techník na určenie hlavných minerálnych fáz prítomných v haldových materiáloch, flotačných kaloch a okrových precipitátoch a ďalších experimentov zameraných na stanovenie vyluhovateľného podielu Sb a As z uložených odpadov po ťažbe a spracovaní antimonitovej rudy ako aj z pôd.

Celkové koncentrácie hlavných i vedľajších prvkov v kvapalných vzorkách (vody, výluhy) boli stanovené v laboratóriách EL, s.r.o. Spišská Nová Ves a v Geoanalytických laboratóriách (GAL) ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi a v pevných vzorkách v laboratóriách ACME Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver, Canada). Presnosť, správnosť a reprodukovateľnosť chemických analýz bola vo všetkých prípadoch kontrolovaná analýzou slepých a duplicitných vzoriek ako aj referenčných materiálov.

Výsledky a stručná diskusia

Antimón a arzén vo vodách a výluhoch

Celkové koncentrácie Sb a As vo vodách, ktoré odvodňujú sledované lokality, sú prehľadne znázornené na obr. 1. Všeobecnou črtou vôd zo všetkých troch sledovaných lokalít je, že majú prevažne neutrálny charakter (pH = 6,25-7,99) a z chemického hľadiska sa dajú považovať za znečistené antimónom i arzénom (s výnimkou lokality Pernek), pretože celkové koncentrácie Sb a As v mnohých prípadoch výrazne prekračujú najvyššie medzné hodnoty pre pitné vody podľa Nariadenia vlády SR č. 354/2006 a aj odporúčenú hodnotu As pre povrchové vody (30 µg/l) podľa Nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z.z. Z obr. 1 je možné tiež predpokladať, že znečistenie s Sb a As povrchových vôd hlavných tokov, ktoré drenujú sledované lokality [Kostolný potok (Pernek), Ofšava (Poproč) a Borovský potok (Medzibrod)], pochádza z dvoch zdrojov: (1) z vôd vytekajúcich z otvorených štôlní a (2) vôd drenujúcich haldy a flotačné kaly, nakoľko v týchto vodách sú najvyššie celkové koncentrácie rozpusteného Sb a As. Porovnanie koncentrácií Sb a As v prírodných vodách vytekajúcich z hald a odkalísk s ich koncentraciami vo výluhoch, ktoré boli celkovo vyššie, naznačuje, že existujú určité prírodné procesy znižujúce obsahy týchto prvkov na výtok z uložených materiálov. Ide najmä o koprecipitáciu/adsorpciu Sb a As v oxyhydroxidoch Fe, ktoré sú všadeprítomné na sledovaných lokalitách (na výtok z hald, kalov a štôlní),

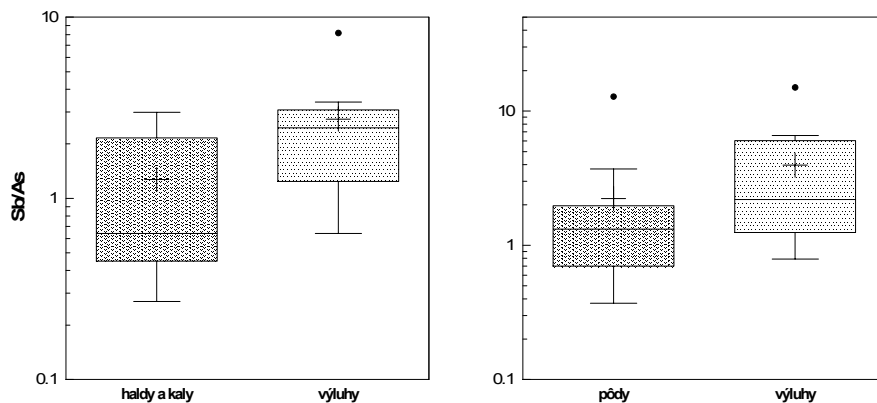


Obr. 1. Trendy v celkových koncentráciách rozpusteného Sb a As vo vodách pozdĺž hlavných tokov drenujúcich skúmané lokality a) Pernek, b) Poproč a c) Medzibrod. Zobrazené sú koncentrácie vo vodách odobratých v roku 2008-2009 (Pernek), v roku 2007-2008 (Poproč) a 2008-2009 (Medzibrod)

pričom z mineralogického hľadiska predstavujú zmes dominantného ferrihydritu s menším podielom stabilnejšieho goethitu (Lalinská et al. 2009). Ako ukazujú naše výsledky, tieto oxyhydroxidy Fe majú skutočne značnú schopnosť akumulovať tieto prvky a to hlavne As. Napr. okrové zrazeniny z Poproča a Medzibrodu obsahovali až 51,5-60,4 g/kg a 134-203 g/kg As a pre Sb tieto koncentrácie boli 10,8-17 g/kg a 8-9 g/kg.

Podrobnejší pohľad na vyššie spomenuté výsledky ako aj ďalšie dáta (tu neuvedené) naznačuje, že mobilita Sb je vyššia ako As. Tento záver sa dá ukázať na rozdieloch medzi hodnotami pomeru Sb/As v pevných fázach a v príslušných vodných výluhoch urobených z týchto fáz

(obr. 2). Vo všetkých prípadoch boli pomery Sb/As (typicky > 1,0) vo výluhoch vyššie ako v pevnej fáze, hoci práve mnohé vzorky skúmaných pevných fáz mali vyššie celkové koncentrácie As ako Sb, t.j. s pomerom Sb/As < 1,0. To znamená, že Sb sa ľahšie uvoľňuje z pevnej fázy do vodného roztoku ako As, čo je v súlade napr. s výsledkami štúdie Ashley et al. (2003). Toto môže čiastočne vysvetliť aj pozorované vyššie koncentrácie Sb ako As v povrchových vodách, ďalej nižšiu variabilitu koncentrácií Sb ako As v smere toku (Pernek a Poproč) (obr. 1a,b) a tiež oveľa vyššie koncentrácie Sb ako As vo vode z vrtu PO-1 pod odkaliskom na lokalite Poproč (Ženišová et al. 2009).



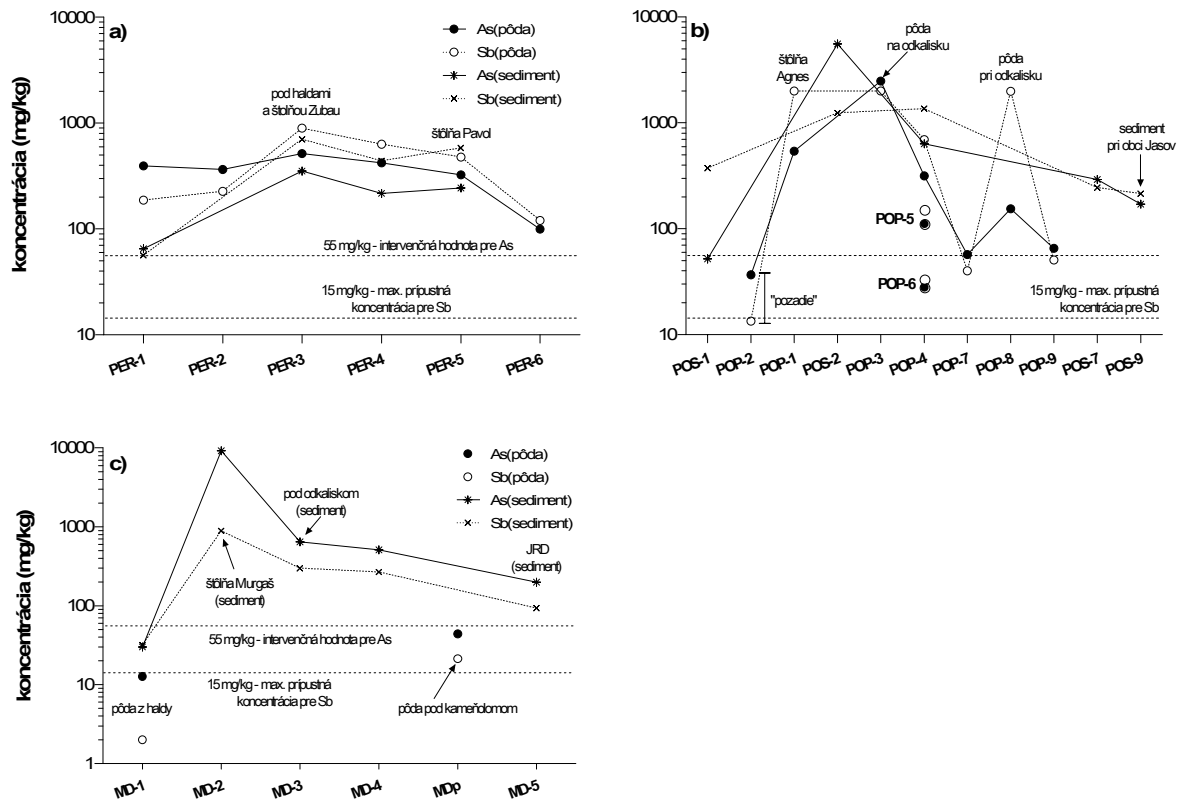
Obr. 2 Hmotnostné pomery antimónu k arzénu (Sb/As) vo vzorkách haldového materiálu (Pernek) a flotačných kalov (Poproč, Medzibrod) a vo vodných výluhoch z týchto vzoriek a podobne pre pôdy z lokalít Pernek a Poproč

Antimón a arzén v haldových materiáloch, kaloch, pôdach a riečnych sedimentoch

Obr. 3 ukazuje koncentrácie Sb a As v pôdach z blízkeho okolia lokalít a v sedimentoch hlavných tokov. Všeobecne platí, že znečistenie s Sb a As je alarmujúco vysoké v tých pôdach a sedimentoch, ktoré boli odobraté v miestach silne ovplyvnených zdrojmi znečistenia, t.j. pod štôľňami a v okolí hald a uloženého flotačného kalu, resp. pod nimi. Vzorky haldového materiálu odobratého z lokality Pernek obsahovali 63,4-933 mg/kg As a 17-1596 mg/kg Sb, zatiaľ čo koncentrácie oboch prvkov vo flotačných kaloch z Poproča a Medzibrodu boli vyššie: As z Poproča bol v intervale 910-2342 mg/kg a Sb od 1509 mg/kg do 3847 mg/kg a v Medzibrode bolo 5111-5166 mg/kg As a 1802-2807 mg/kg Sb.

V ťažkej frakcii z týchto materiálov sa sledovalo mineralogické zloženie a súčasne chemické zloženie hlavných minerálnych fáz viacerými metódami mineralogického štúdia. Výsledky tohto štúdia sa dajú veľmi

stručne zhrnúť nasledovne: (1) ťažká frakcia haldového materiálu v hĺbke 20-50 cm je tvorená sericitom (70%) a oxidmi Fe (30%) s nízkym obsahom Sb a As, pričom vrchný materiál pozostáva najmä z pyritu v rôznom štádiu oxidácie (70-80%) a oxidov Fe (10%) s minoritným zastúpením arzenopyritu, ktorý je zatláčaný oxidmi variabilného zloženia; (2) v ťažkej frakcii flotačných kalov z Poproča sú hlavnými minerálmi oxidy s dominantným zastúpením buď Fe alebo Sb, dokonca aj vo vzorkách z hĺbky viac ako 2 m, pričom primárne sulfidy sa vyskytujú málo (pyrit, antimonit a arzenopyrit zatláčaný skoroditom, $\text{FeAsO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$); (3) z nerudných minerálov v ťažkej frakcii flotačných kalov z Medzibrodu sú prítomné karbonáty, kremeň, muskovit a živce, čo vysvetľuje ich neutrálny charakter. Z rudných minerálov je zastúpený pyrit, arzenopyrit a zriedkavo antimonit, berthierit, pričom všetky tieto sulfidy sú silne zvetrané a v mnohých prípadoch nahradené oxidmi Sb (až 86 hmot.% Sb) a oxidmi Fe s variabilným obsahom Sb (0-26 hmot.%) a As (0-32 hmot.%).



Obr. 3. Celkové koncentrácie antimónu a arzénu v pôdach a sedimentoch z lokality a) Pernek, b) Poproč a c) Medzibrod a ich porovnanie s limitnými hodnotami v riečnych sedimentoch podľa Metodického pokynu MŽP SR č. 549/1998-2.

Na záver je možné konštatovať, že okrem vôd opúšťajúcich štôľne, k znečisteniu vôd tokov a sedientov v lokalitách Pernek, Poproč a Medzibrod výrazne prispievajú aj priesakové vody z hald a odkalísk. Vyluhovacie testy ukázali, že síce uvoľnený podiel Sb a As z haldového materiálu a flotačných kalov je nízky (rádovo <0,1 % z celkových koncentrácií), absolútne koncentrácie týchto prvkov vo výluhoch sú vysoké, ba dokonca vyššie ako koncentrácie pozorované v priesakových vodách a možno

ich vysvetliť aj variabilitou v mineralogickom zložení pevných zvyškov po ťažbe antimonitu. Súčasne sa ukazuje, že antimón je pohyblivejší a viac rozpustný prvok ako arzén.

Podakovanie Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0268-06 „Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu“.

Literatúra

- Ashley P.M., Craw D., Graham B.P., Chappell D.A. 2003: Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *J. Geochem. Explor.*, 77, 1-14
- Fillela M., Belzile N., Chen Y.-W. 2002: Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Sci. Rev.*, 57, 125-176
- Hiller E., Jurkovič L., Kordík J., Slaninka I., Jankulár M., Majzlan J., Göttlicher J., Steininger R. 2009: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments – Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *Appl. Geochem.*, 24, 2175-2185
- Jain C.K., Ali I. 2000: Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Resour.*, 34, 4304-4312
- Jankulár M., Klimko T., Jurkovič L., Lalinská B., Šottník P., Lintnerová O., Šutrieška M. 2008: Examination of abandoned Sb deposits by mineralogical methods in Poproč (Slovakia). *Chem. Listy*, 102, 380-382
- Lalinská B., Piliarová L., Homolová K., Milovská S. 2009: Mineralogy and chemistry of iron ochres precipitated from mine drainages at various abandoned Sb deposits (Slovakia). In: *International Symposium on Mineralogy, Environment and Health. - Champs sur Marne. Université Paris-Est Marne-La-Vallée*, 97-98
- Majzlan J., Lalinská B., Chovan M., Jurkovič L., Milovská S., Göttlicher J. 2007: The formation, structure and ageing of ch hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 4206-4220
- Ženišová Z., Fláková R., Jašová I., Cicmanová S. 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *Podzemná Voda*, 15, 100-117

Dusíkaté látky v podzemných vodách

Miroslav HOLUBEC, Katarína SLIVKOVÁ

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. Arm. Gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava

Úvod

Pre implementáciu smernice EÚ 91/676/EHS o ochrane podzemných vôd pred dusičnanmi z poľnohospodárskej výroby bol v roku 2001 pre SR vypracovaný implementačný plán, ktorý zahŕňa časový harmonogram zabezpečenia relevantných aktivít v oblasti plánovania, legislatívnych opatrení, monitorovania, presadzovania, predkladania správ, komunikácie a určil organizácie, ktoré sú zodpovedné za ich realizáciu.

Nariadením vlády SR č. 249/2003 Z. z., ktorým sa ustanovujú citlivé a zraniteľné oblasti s účinnosťou od 1. augusta 2003, ktoré bolo nahradené nariadením vlády SR č. 617/2004 Z. z. z 27.10.2004, boli vyhlásené zraniteľné oblasti so zoznamom katastrov, ktoré do týchto oblastí patria. Dňom 23. 6. 2004 vstúpila do platnosti vyhláška MP SR č. 392/2004 Z. z., ktorou sa ustanovili Programy poľnohospodárskych činností vo vyhlásených zraniteľných oblastiach, v súčasnosti nahradená Vyhláškou MP SR č. 199/2008 Z. z. z 1. 7. 2008. V nadväznosti na vymedzenie zraniteľných oblastí boli spracované mapy ohrozenia podzemných vôd a na ich základe bol realizovaný systém vnútornej diferenciacie zraniteľných oblastí na plochy s rozdielnymi nárokmi na obmedzenie obhospodarovania podľa zásad dusičnanej smernice.

Stanovenie zraniteľných oblastí

Pre stanovenie rozsahu zraniteľných území boli v rokoch 2001-2003 vypracované viaceré odborné štúdie a analýzy existujúceho stavu v obsahu dusičnanov a dusíkatých látok vo vodách v SR a následne stanovený rozsah zraniteľného územia. Na základe týchto prác boli ako zraniteľné označené len podzemné vody. Zraniteľné územia boli pre účely dusičnanej smernice charakterizované ako územia, v ktorých sa monitoringom zistili zvýšené obsahy dusičnanov v podzemnej vode, alebo ktoré sú potenciálne ohrozené dusičnanmi. Ako vody ohrozené dusičnanmi sa zaradili podzemné vody s obsahom dusičnanov nad 25 mg.l⁻¹. Boli vyčlenené v prostredí GIS v mierke 1:50 000, pričom ako doplnkové vrstvy pri vyznačovaní zraniteľných území boli použité aj:

- vrstva tokov SR: obsahuje povrchové toky, ktoré sú súčasťou Základnej vodohospodárskej mapy v M 1 : 50 000,
- vrstva obcí SR: obsahuje obce, ktoré sú súčasťou Základného územno-identifikačného registra SR,
- digitalizovaná mapa poľnohospodársky využívanej pôdy SR a mapa potenciálnej tvorby dusičnanov v poľnohospodárskej pôde SR (VÚPOP Bratislava),

- mapa chránených vodohospodárskych území,
- mapa povodí vodárenských tokov.

Pomocou digitálnej vrstvy pôdnych blokov sa na vytvorenie mapy zraniteľných oblastí použil priestorový prekryv digitálnych vrstiev katastrov obcí a produkčných blokov, pričom bola vykonaná analýza priestorového prieniku digitálnych vrstiev katastrov obcí a poľnohospodárskych produkčných blokov.

Ohrozenie podzemných vôd

Z celkového využívaného množstva vôd pre pitné účely za rok v SR až 84 % tvoria podzemné vody a 51 % z týchto vodných zdrojov sa nachádza v aluviálnych náplavoch údolných nív vodných tokov. Súčasne sú tieto oblasti hospodársky najviac využívané a z toho dôvodu aj podzemné vody najviac ohrozené. Hodnotenie ohrozenia sa zakladá na posudzovaní primárnych atribútov (prítok z povrchu terénu, pôda, zóna aerácie, nasýtená zóna) a pomocných atribútov. Mapa ohrozenia poskytuje komplexný obraz o vodohospodárskej významnosti zdrojov a o ochrannej funkcii geologického prostredia vystupujúceho nad súvisle zvodenou vrstvou. Ochranné vlastnosti prírodného prostredia sú hodnotené na základe parametrov charakteristických pre jednotlivé zložky systému akumulácie podzemných vôd:

- pôda (typ, zloženie, hrúbka, priepustnosť),
- nenasýtená zóna (hrúbka, priepustnosť, zloženie),
- hĺbka hladiny a režim podzemných vôd.

Spracovanie máp bolo realizované pomocou GIS technológií, pričom územie bolo ďalej rozčlenené na polygóny z hľadiska súčasného ako aj potencionálneho využitia podzemných vôd. Tento postup, spojený s GIS o pôde, umožnil identifikovať v zraniteľných oblastiach SR plochy s malým (A), stredným (B) a vysokým (C) stupňom obmedzenia hospodárenia. Táto identifikácia sa preniesla do systému produkčných blokov v rámci Identifikačného systému produkčných blokov (LPIS – IACS), čo umožnilo určiť všetky produkčné bloky pre poľnohospodársku výrobu zaradené do systému A, B, C dusičnanej smernice, vrátane ich užívateľov, výmery a iných parametrov. Tým sa opatrenia pre implementáciu smernice stali konkrétne lokalizovanými, adresnými a prehľadnými. Celkovo sa dusičnanová smernica dotýka 62 275 produkčných blokov, z toho 42 469 v režime A, 17 211 v režime B a 2 595 v režime C (celkový počet produkčných blokov v slovenskom poľnohospodárstve je 185 000). Plošne sa dotýka 823 740 ha v režime A, 440 640 ha v režime B a 65 325 ha v režime C.

Monitoring

Hlavnou úlohou vyplývajúcou zo smernice je zabezpečenie monitoringu, ktorý plní funkciu kontroly a hodnotenia dopadov poľnohospodárskej činnosti na kvalitu podzemných vôd.

Monitorovacia sieť podzemných vôd musí byť navrhnutá tak, aby poskytla súvislý a vyčerpávajúci prehľad o chemickom a kvantitatívnom stave podzemných vôd v celej zraniteľnej oblasti, a aby odhalila dlhodobé vplyvy aplikácie agrochemikálií, hlavne vyvolané vzostupné trendy v sledovaných ukazovateľoch obsahu dusíkatých látok.

Pri analýze údajov o priestorovej lokalizácii monitorovacích objektov a katastrof, zaradených do zraniteľných oblastí z hľadiska podzemných vôd sme zistili, že v mnohých katastrofách nie je lokalizovaný žiadny monitorovací objekt, takže nie je možné overiť aktuálny stav obsahu dusičnanov v podzemných vodách. Z hľadiska širších regionálnych hodnotení môže byť súčasný rozsah monitorovania podzemných vôd postačujúci, ale pre hodnotenie lokálnych pomerov na úrovni katastrof a pre posudzovanie účinnosti realizovaných opatrení na ochranu kvality podzemných vôd je takýto rozsah monitoringu úplne nedostatočný.

Prijatou zásadou je, aby v každom katastri obce, ktoré spadajú do zraniteľných oblastí bol vybudovaný aspoň jeden pozorovací objekt a požiadavkou smernice je vypracovanie monitorovacích programov.

Z požiadaviek dusičnanevej smernice ako i zákona č. 364/2004 Z.z. o vodách a o zmene a zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov (vodný zákon) vyplýva potreba pravidelného prehodnocovania vymedzených zraniteľných oblastí, v časových úsekoch nie dlhších ako štyri roky. Keďže doterajší rozsah monitorovania podzemných vôd nebol dostačujúci pre naplnenie požiadaviek dusičnanevej smernice, v roku 2008 bola doplnená monitorovacia sieť o 702 nových pozorovacích objektov. Monitoring je zameraný hlavne na 1. zvodnený horizont.

Zahustením monitorovacej siete o novovybudované pozorovacie objekty sa zvýšila hustota monitorovacích objektov z 1 objektu na 25 km² na hustotu 1 objekt na 10 km².

Hodnotenie obsahov dusičnanov v podzemných vodách zraniteľných území

a) Hodnotenie priemerných hodnôt koncentrácie dusičnanov v mg.l⁻¹

V rámci celkového hodnotenia obsahu dusičnanov v podzemných vodách priemerná hodnota koncentrácie NO₃ v mg.l⁻¹ v období rokov 2004 – 2007 bola najviac prekročená u podzemných vôd s hĺbkou v rozmedzí 5 až 15 m a to konkrétne v 30 objektoch z celkového počtu 206, čo predstavuje 14,5 %.

U podzemných vôd s hĺbkou 0 – 5 m nebola zaznamenaná prekročená limitná hodnota 50 mg.l⁻¹, u objektov s hĺbkou 15 – 30 m bola prekročená v počte 13 objektov z celkového počtu 132, čo predstavuje 9,8 % a u pod-

zemných vôd s hĺbkou väčšou ako 30 m bola priemerná hodnota prekročená u 6 objektov z celkového počtu 168, čo predstavuje 3,6 %.

b) Hodnotenie maximálnej hodnoty koncentrácie dusičnanov v mg.l⁻¹

Z výsledkov maximálnych obsahov NO₃ v podzemných vodách vyplynulo, že v každej zaradenej skupine podzemných vôd bola prekročená limitná hodnota 50 mg.l⁻¹. Najviac prekročení maximálnej hodnoty NO₃ bolo u podzemných vôd s hĺbkou 5 – 15 m a to v počte 46 objektov, čo predstavuje 22,3 % celkového počtu. Prekročené maximálne hodnoty sa pohybovali v rozmedzí od 50,5 – 677 mg/l. U podzemných vôd s hĺbkou od 15 – 30 m boli namerané maximálne hodnoty u 15 objektov, čo predstavuje 11,3 % a namerané hodnoty sa pohybovali v rozmedzí od 56,4 – 142 mg.l⁻¹. U podzemných vôd s hĺbkou väčšou ako 30 m bola maximálna hodnota prekročená u 9 objektov, čo predstavuje 5,3 % a namerané hodnoty sa pohybovali v rozmedzí od 51,23 – 180 mg.l⁻¹. Najmenej prekročených maximálnych hodnôt bolo zaznamenaných u podzemných vôd s hĺbkou 0 – 5 m a to len 3,7 % čo predstavujú 2 objekty z celkového počtu 54.

Tabuľka 1: Vývoj obsahu dusičnanov v podzemných vodách v zraniteľných oblastiach

Percentuálny podiel monitorovacích objektov	Predchádzajúce sledované obdobie 2000 – 2003	Súčasný sledovaný obdobie 2004 – 2007
presahujúcich > 50 mg/l		
maximál. hodnoty NO ₃	10,5 %	10,3 %
priemerné hodnoty NO ₃	6,5 %	6,3 %
presahujúcich > 40 mg/l		
maximál. hodnoty NO ₃	14,1 %	14,5 %
priemer. hodnoty NO ₃	9,8 %	10,1 %

c) Hodnotenie trendov vývoja dusičnanov v podzemných vodách

Pre hodnotenie trendu vývoja dusičnanov v podzemných vodách sme použili dáta za obdobie rokov 2000 až 2003 a 2004 – 2007.

Tabuľka 2: Vývoj trendu obsahu dusičnanov v podzemných vodách v zraniteľných oblastiach

Percentuálny podiel spoločných miest	Podľa maximál. obsahov NO ₃	Podľa ročného priem. obsahov NO ₃
Narastajúcich		
Výrazne	18,1 %	8,9 %
Mierne	32,2 %	16,5 %
Stabilných	19,5 %	29 %
Klesajúcich		
Výrazne	11,3 %	9,6 %
Mierne	18,9 %	36 %

Záver

Pri analýze údajov o priestorovej lokalizácii monitorovacích objektov a katastrov zaradených do zraniteľných oblastí z hľadiska podzemných vôd bolo zistené, že pôvodný monitoring kvality podzemných vôd v SR je z hľadiska širších regionálnych hodnotení podzemných vôd postačujúci, ale pre hodnotenie lokálnych pomerov na úrovni katastrov a pre posudzovanie účinnosti realizovaných opatrení na ochranu kvality podzemných vôd by bol takýto rozsah monitoringu nie celkom postačujúci.

Z tohto dôvodu bolo navrhnuté a realizované dobudovanie monitorovacej siete pre podzemné vody a v súčasnosti prebiehajú prvé vzorkovania. Nakoľko tieto novovybudované objekty ešte nemohli byť využité pre súčasného hodnotenia, výsledky monitorovania obsahov koncentrácií dusičnanov v podzemných vodách z týchto objektov budú použité v budúcom reportovacom období.

Celkovo možno konštatovať, že kvalita podzemných vôd v zraniteľných územiach v SR je v štádiu stabilizácie súčasnej úrovne. Pozornosť je potrebné venovať hlavne na oblasti s narastajúcim trendom vývoja obsahu dusičnanov v podzemnej vode, čo predstavuje približne 25 % z celkového územia vyčleneného ako zraniteľné.

Vzhľadom na celkový vývoj spotreby minerálnych hnojív, ktoré už nie je reálne možné ďalej znižovať, je ďalšie znižovanie možné len prostredníctvom opatrení v akčných plánoch na zamedzenie prieniku týchto látok do podzemných vôd. Treba však povedať, že oblastí, kde obsah dusičnanov v podzemných vodách SR presahuje 50 mg.l^{-1} je pomerne málo a dosahuje len asi 15 – 20 % z celkových zásob podzemných vôd v SR.

Literatúra

- Holubec, M., Slivková, K. 2005: Zabezpečenie podkladov a ich spracovanie pre reporting o implementácii dusičnanej smernice 91/676/EEC VÚVH Bratislava, 27 s., Prílohy mapy 3 s.
- Holubec, M., Slivková, K. 2006: Ochrana podzemných vôd pred dusičnanmi - implementácia dusičnanej smernice 91/676/EEC. VÚVH Bratislava,
- Holubec, M., Slivková, K. 2007: Implementácia dusičnanej smernice 91/676/EEC VÚVH Bratislava,
- Holubec, M., Slivková, K., 2008: Implementácia dusičnanej smernice 91/676/EEC VÚVH Bratislava
- Slivková K. 2008: State of implementation of the council Directive 91/676/EEC concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources. VÚVH Bratislava.

Manažment bodových zdrojov znečistenia

Miroslav HOLUBEC, Anna TLUČÁKOVÁ, Katarína CHALUPKOVÁ

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. Arm. Gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava

Úvod

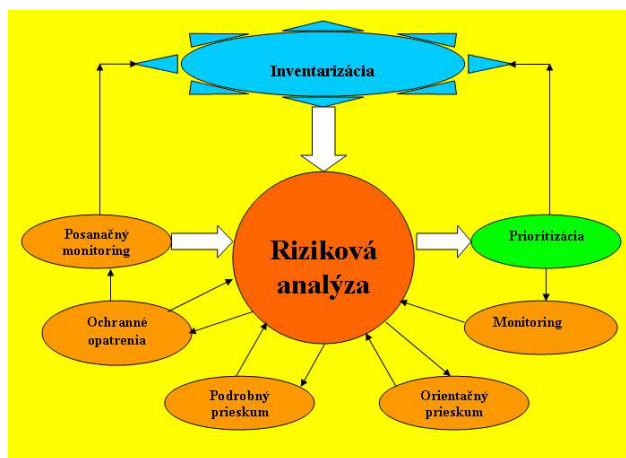
Rozhodujúcu úlohu v procese ochrany vôd v SR v posledných rokoch zohráva povinnosť implementácie Smernice EÚ o vode a vodnej politike (Water Framework Directive 2000/60/EC) ako aj dcérskej smernice 2006/118/ES Európskeho parlamentu a rady z 12. decembra 2006 o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality. Implementácia týchto smerníc vyžaduje zaviesť manažment zdrojov znečistenia, ako systémový nástroj podporený legislatívou.

Stratégia

V súlade ceslosvetovými trendmi sme manažment zdrojov znečistenia navrhli nasledovnú stratégiu:

- inventarizácia potenciálnych zdrojov znečistenia,
- prioritizácia potenciálnych zdrojov znečistenia,
- zavedenie programov monitorovania,
- identifikácia a kvantifikácia vplyvu bodových zdrojov znečistenia na životné prostredie, návrh preventívnych a nápravných opatrení,
- realizácia preventívnych a nápravných opatrení,
- kontrola a vyhodnotenie účinnosti realizovaných opatrení.

Celý proces manažmentu zdrojov znečistenia s ohľadom na podzemné vody je založený na riadení rizika a spracovaná metodika rizikovej analýzy je základným nástrojom pre celý rozhodovací proces manažmentu bodových zdrojov znečistenia. Schéma tohto procesu je na obrázku 1.



Obr. 1. Schéma procesu manažmentu zdrojov znečistenia

Pri prvých úvahách o manažmente bodových zdrojov znečistenia boli tieto vnímané ako homogénna množina.

Pre takéto vnímanie boli spracované schémy a postupy ich hodnotenia. Pri realizácii jednotlivých krokov sa však ukázalo, že mnohé zdroje znečistenia nie je možné takto posudzovať a vyžadujú špecifický prístup. Napríklad v prípade veľkých priemyselných podnikov tento prístup nie je často možný, pretože predmetné územie je plošne veľmi rozsiahly a znečisťovanie je vytvárané mnohými menšími a veľmi heterogénnymi zdrojmi s rozličnými transportnými cestami šírenia sa znečistenia a spoločensky akceptovateľné priestorové rozsahy dopadov na životné prostredie sú často rádovo menšie ako je celkový priestor lokalizácie možných zdrojov znečisťovania. Zdroje znečistenia vytvárajú heterogénnu množinu zdrojov čo do zloženia znečisťujúcich látok, ich množstva, spôsobu skladovania a nakladania, technických opatrení, prírodných podmienok. Posudzovať takúto množinu zdrojov znečistenia ako bodový zdroj je neadresné a návrh ochranných opatrení je ekonomicky neúnosný, technicky mimoriadne zložitý a často nerealizovateľný.

Ďalšou skupinou potenciálnych bodových zdrojov znečistenia sú sídelné útvary, poľnohospodárske podniky a farmy, ktoré vytvárajú špecifickú skupinu, nakoľko stanovenie zloženia znečisťujúcich látok je veľmi zložitá a variabilná. Pri týchto zdrojoch znečistenia dominuje znečistenie organickými látkami, bežne stanovovanými skupinovými analýzami ako CHSK, TOC, BSK, NEL, tuky, minerálne oleje, tenzidy atď. Spoločným faktorom týchto zdrojov znečistenia je znečistenie dusíkatými látkami. Tieto sú dobre identifikovateľné a kvantifikovateľné.

Hodnotenie potenciálnych zdrojov znečistenia

V rámci uvedeného procesu manažmentu zdrojov znečistenia sa rozlišujú potenciálne a skutočné zdroje znečistenia. Za potenciálne zdroje znečistenia sa pokladajú také zdroje, z ktorých môže dôjsť k vnášaniu takých fyzikálnych, chemických alebo biologických činiteľov do životného prostredia, ktoré sú svojou podstatou alebo množstvom cudzorodé pre dané prostredie, alebo každá činnosť, pri ktorej sa nakladá s tuhými škodlivými látkami v množstve väčšom ako 1 t a/alebo s kvapalnými škodlivými látkami v množstve väčšom ako 1 m³ a/alebo zaobchádza s tuhými obzvlášť škodlivými látkami v množstve väčšom ako 0,3 t alebo s kvapalnými obzvlášť škodlivými látkami v množstve väčšom ako 0,3 m³.

Pre posudzovanie potenciálnych bodových zdrojov znečistenia je zvyčajne využívaný hodnotiaci systém. Takýto hodnotiaci systém bol spracovaný aj v rámci navrhnutého manažmentu bodových zdrojov znečistenia, Výber parametrov bol uskutočnený tak, aby zodpovedal

možným cestám transportu znečisťujúcich látok a ich distribúcií v jednotlivých zložkách životného prostredia a umožnil analýzy ich dopadov na tieto zložky. Zahrňuje:

- Geografické faktory,
- Nakladanie s kontaminantmi,
- Vlastnosti kontaminantu,
- Pravdepodobnosť znečistenia podzemných vôd a zemín.

Pre všetky hodnotené potenciálne zdroje znečistenia sú stanovené súradnice, čo je nevyhnutné pre ich ďalšiu analýzu v konkrétnych geografických podmienkach a spracovanie v prostredí GIS. V tomto prostredí sú spracovávané všetky potrebné mapové podklady a počítané vzdialenosti najbližších zdrojov a ochranných pásiem ako aj vzdialenosti od povrchových tokov. Hodnotenie sa vykonáva pre všetky látky, s ktorými sa nakladá a celkové hodnotenie zdrojov znečistenia lokalizovaných v tom istom mieste je súčtom hodnotení jednotlivých látok. Pre hodnotenie geografických faktorov sa využívajú nasledovné pomocné mapy:

Mapa zraniteľnosti. Zostavenie mapy je založené na lokalizácii, type zvodneného prostredia, ako aj na hydrogeologických podmienkach, hrúbke nasýtenej a nenasýtenej zóny, ktorá vyjadruje mieru prirodzenej ochrany pôdnych štruktúr pred znečistením podzemných vôd.

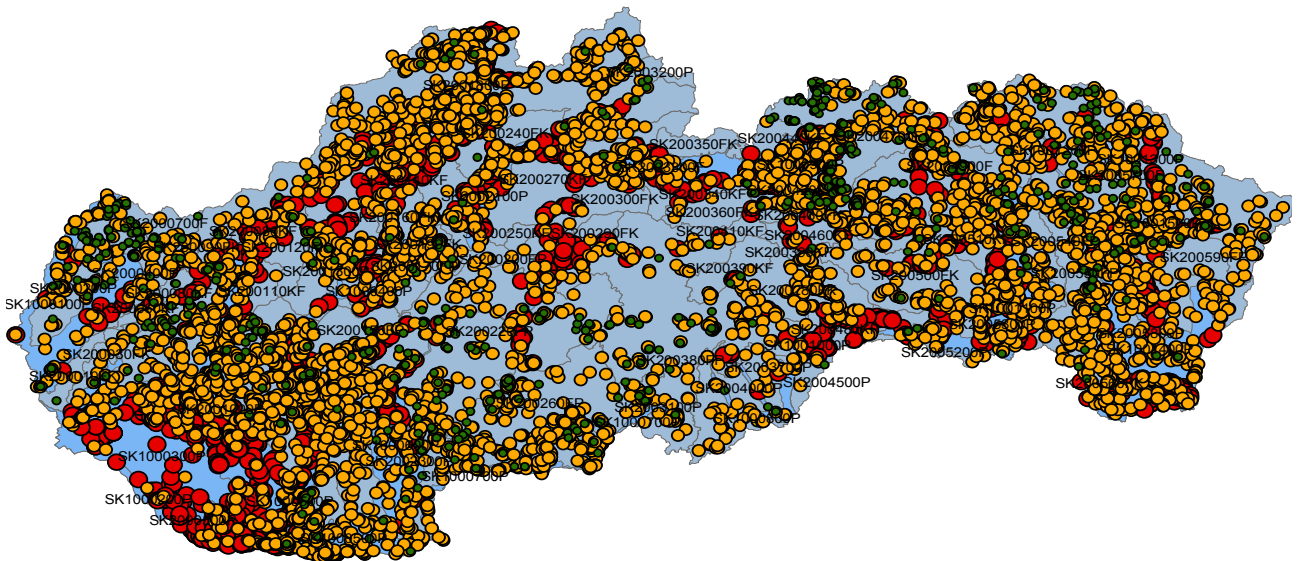
Výsledkom je rozdelenie územia na oblasti s dobrou, strednou a slabou resp. nedostatočnou prirodzenou ochranou pred znečistením podzemných zdrojov. Je spracovaná pre celé územie Slovenska v mierke 1 : 200 000.

Mapa tried podzemných vôd zohľadňuje využiteľné zásoby podzemných vôd v lokalite, ich kvalitu a ich vodohospodársky význam.

Mapa ohrozenia podzemných vôd zohľadňuje obe predchádzajúce mapové spracovania a spája informácie o využívaní podzemných vôd (mapa tried podzemných vôd) s informáciami o ich zraniteľnosti (mapy zraniteľnosti). Ide teda o komplexnú mapu hodnotiacu potenciálne riziko znečistenia podzemných vôd vzhľadom na potreby zachovania jej kvality z dôvodu reálnej potreby.

V súčasnosti je v SR evidovaných približne 7 000 potenciálnych zdrojov znečistenia, v čom však nie sú zahrnuté sídelné útvary a poľnohospodárske objekty. Väčšinou sa jedná o riadené a neriadené skládky odpadov a priemyselné objekty. Vo veľkej väčšine priemyselných objektov ide o potenciálne znečisťovanie organickými látkami predovšetkým zo skupiny ropných a chlórovaných uhľovodíkov.

Potenciálne zdroje znečistenia sú rozdelené na rizikové a nerizikové (obrázok 2.).



Obr. 2. Potenciálne zdroje znečistenia SR(červené – rizikové)

Hodnotenie zdrojov znečistenia

Toto hodnotenie zahŕňa postupy pre posudzovanie kontaminácie na základe prieskumných a monitorovacích prác. Monitorovanie bodových zdrojov znečistenia (účelový monitoring) je doplňujúcim monitoringom k základnému a operačnému monitoringu zabezpečovaného v rámci štátnej monitorovacej siete (štátny monitoring), ktorý je vyžadovaný Rámcovou smernicou o vode pre vyhodnotenie chemického stavu útvarov podzemných vôd. Kým štátny monitoring je zameraný na hodnotenie útvaru podzemnej vody ako celku a za jeho realizáciu je

zodpovedný štát, účelový monitoring má lokálny charakter a za jeho zavedenie a realizáciu sú zodpovední prevádzkovatelia/vlastníci bodových zdrojov znečistenia. Cieľom účelového monitoringu je zistiť:

- či došlo k úniku nebezpečných, resp. iných znečisťujúcich látok do podzemnej vody,
- aký je plošný rozsah a hĺbkový dosah prieniku znečisťujúcich látok do podzemnej vody,
- trendy obsahu znečisťujúcich látok v podzemných vodách,
- zistiť vývoj znečistenia pre hodnotenie efektívnosti preventívnych alebo nápravných opatrení.

Pre zvládnutie spracovania množstva dát o monitoringu bodových zdrojov znečistenia bola vytvorená interaktívna databáza s mapovým prostredím (GIS). Databáza Integrovaný monitoring zdrojov znečistenia (IMBZZ) vznikla pre potreby rozlíšenia potenciálnych a skutočných zdrojov znečistenia podzemných vôd a je základným nástrojom pre ich hodnotenie.

Z informácií o monitorovaní potenciálnych zdrojov znečistenia, nachádzajúcich sa v súčasnej dobe v databáze takmer polovica preukazuje znečisťovania podzemných vôd. Výsledky účelového monitoringu sú priebežne vyhodnocované za účelom rozhodnutia o ďalšom postupe. V prípade ak výsledky monitorovania indikujú znečisťovanie podzemných vôd s možnosťou negatívneho dopadu na chemický stav útvaru podzemnej vody, orgány štátnej správy nariaďujú vykonanie podrobného prieskumu znečistenia, v rámci ktorého sa zistia údaje potrebné pre vykonanie analýzy rizika vyplývajúceho z rozsahu znečisťovania.

Riziková analýza

Existuje viacero metodík rizikovej analýzy. Metodika využívaná v rámci SR vychádza z metodiky používanej v Dánsku, ktorá bola na podmienky SR modifikovaná (Holubec, Palúchová 2001)) v rámci projektu DANCEE-MŽP SR. Podľa tejto metodiky prebieha vypracovanie komplexnej rizikovej analýzy v nasledujúcich krokoch:

- Spracovanie situačného (konceptného) modelu lokality,
- Posúdenie aktuálnosti rizika a environmentálneho rizika,
- Výpočet rizika,
- Závery rizikovej analýzy,
- Situačný model lokality,

V rámci posúdenia aktuálnosti rizika sa vykoná predbežné posúdenie rizika s vysokým koeficientom bezpečnosti (10^{2-3}) s možnosťou využitia aj neselektívnych ukazovateľov kvality zemín a vôd (NEL, CHSK, BSK a pod.). V prípade posudzovania *environmentálneho rizika* sa posudzuje len šírenie znečistenia podzemnou vodou.

V rámci výpočtu rizika sa vypočítajú pre jednotlivé možné expozičné scenáre expozičné koncentrácie. Výpočet zahŕňa:

- hodnotenie znečistenia pôd a zdravotných rizík z nich vyplývajúcich,
- výpočet rizika šírenia sa znečistenia v podzemných vodách krokovou metódou,
- výpočet rizika vo vzťahu k povrchovým vodám,
- výpočet cieľových hodnôt.

Pre posúdenie výsledkov výpočtov sú stanovené, alebo vypočítané kritéria, na základe ktorých je riziko potvrdené alebo vylúčené. Miera prekročenia týchto kritérií pre jednotlivé kontaminanty sa v záverečnom hodnotení

posudzuje pomocou rizikového koeficientu a suma týchto koeficientov predstavuje celkový rizikový koeficient pre hodnotenú zložku (zeminu, podzemnú vodu) resp. celú lokalitu. Závery rizikovej analýzy by mali obsahovať aj postup využitia výsledkov rizikovej analýzy pre hodnotenie navrhnutých nápravných opatrení, vrátane stanovenia cieľových hodnôt.

Záver

Problém manažmentu zdrojov znečistenia je v každej krajine špecifický, preto aj právna úprava tejto problematiky je rozdielna a musí vychádzať z konkrétnych podmienok a možností danej krajiny. V rámci doterajších prác v SR boli vytvorené základné predpoklady na uplatnenie legislatívnych opatrení pre riešenie problematiky účinného manažmentu bodových zdrojov znečistenia. Používaná metodika umožňuje v rámci posudzovania veľkého počtu možných zdrojov znečistenia exaktné posúdenie ich rizikovosti na základe definovaných vlastností a kritérií. Umožňuje tiež z veľkého počtu potenciálnych zdrojov sústrediť pozornosť na tie, ktoré sú najväčším rizikom pre podzemné a povrchové vody a na ktoré je potrebné zamerať pozornosť pri kontrole realizovaných opatrení ako aj nutnosti realizácie nevyhnutných ochranných opatrení.

Literatúra

- Holubec, M. 2001: Remediation of Polluted Soil and Groundwater, Slovak Republic, Phase 2. Danish Environmental Protection Agency – Division for Eastern and Central Europe.
- Holubec, M., Palúchová, K., 2001: Metodika rizikovej analýzy kontaminovaných lokalít. VÚVH Bratislava, SAŽP SR Banská Bystrica, návrh metodiky.
- Holubec, M., Chalupková, K., Slivková, K., Tlučáková, A. 2005: Hodnotenie znečistenia horninového prostredia a podzemných vôd US Steel Košice. Potenciálne zdroje znečistenia. VÚVH Bratislava,
- Holubec, M., Slivková, K. 2005: SZIGETKÖZ - Implementation of an Innovative Decision Support Tool for the Sustainable Water and Land-use management Planning and Flow Supplementation of the Hungarian-Slovakian Transboundary Danube Wetland Area . Project LIFE, VÚVH Bratislava.
- Holubec, M., Tlučáková, A. 2006: Integrovaný monitoring zdrojov znečistenia. Bratislava, VÚVH
- Holubec, M., Tlučáková, A., 2006: Sanácia znečisteného horninového prostredia a podzemných vôd US Steel Košice. Riziková analýza. VÚVH Bratislava,
- Tóthová, L., Velická, Z., Holubec, M. 2008: Toxic Effect of 2,4,6-TCB in Degradation Model Samples. In: Organic Pollutants in the Environment: From Exposure Towards (ECO-) Toxicological Effects. (Aqua Terra KNOWMAN Course on Organic Pollutants Johannes Barth, Peter Grathwohl, Tilman Gocht, Satoshi Endo). Tübingen, 3rd and 4th of March 2008. Tübingen: Eberhard Karls Universität, p. 41-42.

Hviezdny popol okolo nás a v nás: vznik a história chemických prvkov

Peter IVAN

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochemie,
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, ivan@fns.uniba.sk

Predmetom výskumu geochemie je exaktný opis distribúcie a koncentrácie chemických prvkov v materiáloch zemského telesa aj Slnčnej sústavy a tiež procesov, ktoré distribúciu chemických prvkov počas celej doby existencie Zeme vytvárali, prípadne viedli k ich redistribúcii. S chemickými prvkami sa teda geochemici pri svojej práci stretávajú prakticky denne. Skúmajúc množstvo rôznych materiálov prevažne pozemského pôvodu nemajú obyčajne dôvod zaoberať sa otázkou, čo sa dialo s chemickými prvkami ešte predtým, ako vznikla samotná Zem. Odpoveď na ňu je však dôležitá nielen z pohľadu všeobecnej rozhladenosti každého z nás, ale má aj zaujímavé dôsledky pre detailnejšie poznanie najmä raných etáp formovania Zeme.

Vznik a história chemických prvkov je úzko prepojená s históriou Vesmíru. Chemické prvky možno chápať ako jednu z vlastností tzv. baryonickej hmoty, ktorá sa prejavuje vo vymedzených intervaloch teplôt a tlakov. Baryonická hmota je hmota budovaná kombináciou baryónov (protónov a neutrónov) – v kombinácii s leptónmi (elektrónmi). Leptóny sú elementárne častice, kým barióny sa ešte skladajú z elementárnych častíc – kvarkov, držaných pohromade špeciálnymi časticami označovanými ako gluóny. V podmienkach, keď elektróny budujú obaly okolo jadier zložených s protónov a neutrónov, prejavujú prvky chemické vlastnosti. Za extrémne vysokých tlakov a/alebo teplôt môže byť elektrónový obal, ba dokonca aj samotné jadro deštruované a prvky strácajú svoju chemickú individualitu. Celá pozorovateľná žiariaca hmota Vesmíru, Slnčná sústava, Zem alebo živé organizmy, to všetko je tvorené baryonickou hmotou. Prekvapujúcim výsledkom kozmologických výskumov v ostatných rokoch je však zistenie, že predstavuje len podradnú súčasť Vesmíru. Podiel žiariacej aj nežiariacej baryonickej hmoty dosahuje len ~ 4,5 %, kým podstatnými zložkami Vesmíru sú tmavá hmota (25 %), tvorená zatiaľ neznámymi exotickými časticami, ktoré sa prejavujú len gravitáciou a tmavá energia (70 %), ktorej podstata je taktiež neznáma a prejavuje sa v kozmických meritiach ako opačná sila voči gravitácii.

Chemické zloženie baryonickej hmoty Vesmíru (v ďalšom len hmoty) je v základných rysoch jednotné, hoci lokálnom merítke (jednotlivé hviezdy resp. časti galaxií) existujú menšie, ale geneticky významné odchýlky. Rozšírenie chemických prvkov v slnčnej sústave a blízkom Vesmíre bolo stanovené na základe štúdia zloženia hviezd, galaktických kozmických lúčov a chondritických meteoritov a na Obr. 1 je znázornené v závislosti od atómového čísla (Z). Charakteristickými znakmi che-

mického zloženia Vesmíru sú: (1) najrozšírenejším prvkom je vodík (~ 75 hm. %), (2) H a He spolu tvoria ~99 % hmotnosti všetkých prvkov, (3) ťažšie prvky sú vo všeobecnosti menej rozšírené ako ľahké prvky, (4) existujú deficitne zastúpené prvky, výrazne napr. lítium, berýlium a bór, (5) niektoré prvky sú v porovnaní so susednými prvkami obohatené, výrazne napr. železo (najmä izotop ^{56}Fe) a olovo, (6) prvky s párnymi atómovými číslami sú rozšírenejšie ako prvky s nepárnymi číslami (Oddo-Harkinsonovo pravidlo). Rozhodujúci vplyv na kozmické rozšírenie prvkov má stabilita ich jadier a veľkosť väzbovej energie nukleónov (t. j. protónov a neutrónov) v nich. Vo všeobecnosti sú jadrá s párnym počtom protónov aj neutrónov stabilnejšie ako tie, kde je niektorý tento počet nepárny. Veľké rozšírenie vodíka je výsledkom najjednoduchšej možnej stavby jeho jadra s jediným nukleónom. Väzbová energia nukleónov rastie od vodíka smerom k železu, za ním pozvoľnejšie klesá až k U. Prvky s nižšou väzbovou energiou sa môžu meniť na prvky s vyššou väzbovou energiou, pričom sa rozdiel uvoľní navonok vo forme energie. Tento princíp je základným zdrojom energie hviezd (zlučovanie ľahších jadier na ťažšie), ale aj našej súčasnej jadrovej energetiky (štiepenie najťažších jadier na ľahšie).

Chemické prvky vo Vesmíre majú svoju históriu, ktorá je už dnes v podstatných rysoch známa a jej scenár je označovaný ako **nukleosyntéza**. Podľa tohto scenára vznik chemických prvkov prebehol v troch časovo oddelených etapách známych ako: (1) etapa kozmologická, (2) etapa protogalaktická a (3) etapa stelárna (hviezdna).

Etapa kozmologická je spätá s rannými etapami vývoja Vesmíru krátko po jeho vzniku explozívnou udalosťou označovanou ako Veľký tresk (Big Bang) pred ~ 13,7 Ga. V tomto období typickom extrémne vysokou koncentráciou energie sa Vesmír rýchle rozpínal a jeho teplota klesala. Desiatinu sekundy po veľkom tresku sa vytvorili leptóny, v prvej sekunde sa z kvarkovo-gluónovej plazmy začali vznikať nukleóny a do 250 sekúnd sa vytvorili prvé chemické prvky reprezentované H, He a malým množstvom lítia (Obr. 2).

Etapa protogalaktická poskytuje vysvetlenie, prečo prvky ťažšie ako He sa v zreteľnom množstve vyskytujú aj v najstarších pozorovaných hviezdach (vek > 12 Ga). Tieto boli produkované v prvých hviezdach, ktoré sa vytvorili v protogalaxiách 100 až 250 Ma po Veľkom tresku. Predpokladá sa, že to boli hviezdy 100 až 1000 krát hmotnejšie ako Slnko a po niekoľkých miliónoch rokov zakončili svoje fungovanie explóziou ako supernovy, čím obohatili okolitý priestor o ťažšie prvky.

Etapa stelárna produkuje prvky ťažšie ako vodík už minimálne 12 Ga a bude v produkcii pokračovať aj v budúcnosti, hoci postupne sa znižujúcim tempom. Tvorba prvkov atómovým číslom nižším ako ${}_{26}\text{Fe}$ prebieha v centrách hviezd termonukleárnou syntézou, t. j. tvorbou stále ťažších jadier prvkov na úkor ľahších za uvoľnenia energie (Obr. 2). Základnou energetickou reakciou v dlhodobu stabilných hviezdach je spaľovanie vodíka na hélium. V ľahších hviezdach sa tak deje tzv. protón protónovým (*p-p*) cyklom, v ťažších *CNO*-cyklom. V oboch prípadoch ide o autokatalytickú reakciu, kde vodík (resp. ${}^{12}\text{C}$) slúži jednak ako vstupný produkt a tiež ako katalyzátor. Režim spaľovania H na He pretrváva počas viac ako 99 % aktívneho života hviezdy. Hviezdu udržiava v stabilnom stave rovnováha medzi tlakom žiarenia produkovaného termonukleárnymi reakciami a opačne pôsobiaceou gravitačnou silou.

Po vyčerpaní zásob vodíka v centre hviezdy sa táto rovnováha naruší, jadro hviezdy sa zmršťuje. Potenciálna gravitačná energia vonkajších častí hviezdy padajúcich na jadro sa mení na teplo. Vodík v oblasti susediacej s jadrom, ktorého teplota bola blízka, ale nedostačujúca k zapáleniu termonukleárných reakcií, sa zahrieva a začína prebiehať zlučovanie vodíka na hélium. Energia vyžarovaná z tejto obálky obklopujúcej kolapsujúce jadro do vonkajších častí, spôsobí ich expanziu a tým aj zväčšovanie rozmerov hviezdy. Rozširovanie povrchových častí hviezdy spôsobí ich ochladenie a prechod k červenému sfarbeniu – hviezda sa mení na červený gigant. U hviezd so strednou až vysokou hmotnosťou ($M > 2M_{\odot}$; $M_{\odot}$ = hmotnosť Slnka) pokračuje produkcia energie postupným spaľovaním stále ťažších prvkov t. j. He, C, O, Si, pričom hviezda už stráca dlhodobú stabilitu a každá zmena režimu spaľovania sa prejaví zmenami rozmerov a povrchovej teploty. V stredne hmotných hviezdach $2M_{\odot} < M < 10 M_{\odot}$ po spálení H v centrálnych častiach na He, prebieha jeho zlučovanie na C (tzv. 3α -proces) pričom časť uhlíka reaguje s He na O. Vo vnútri hviezdy sa tak vytvára koncentrická stavba s jadrom tvoreným uhlíkom a kyslíkom obklopený obálkou z He. Proces postupného spaľovania prvkov ťažších ako uhlík prebieha len vo hviezdach s vysokou hmotnosťou ($M > 10 M_{\odot}$). Konečným produktom je železo vznikajúce spaľovaním kremíka a síry. Kremík pri tomto procese môže podľahnúť fotodezintegrácii – rozpadu na jadrá He, ktoré hneď reagujú s prítomnými ťažšími nuklidmi (*α -proces*). Týmto spôsobom vzniklo mnoho veľmi rozšírených nuklidov, ako sú ${}^{32}\text{S}$, ${}^{36}\text{Ar}$, ${}^{40}\text{Ca}$, ${}^{44}\text{Ti}$, ${}^{48}\text{Cr}$, ${}^{52}\text{Fe}$, ${}^{56}\text{Ni}$. Vo vnútri hviezdy sa postupne vytvára zložitá koncentrická stavba tvorená obálkami stále ťažších produktov syntézy smerom do centra. V obdobiach expanzie hviezdy hlboká konvekcia môže v jej plášti vynášať produkty syntézy až do povrchových častí. Vyčerpanie paliva pre nukleárne reakcie v centre hviezdy vedie k jej konečnému zrúteniu a následne vybuchuje ako supernova. Ešte pred jej zrútením prebiehajú pri vysokých teplotách a tlakoch vzájomné reakcie medzi jadrami vyprodukovanými v prechádzajúcich štádiách, pri ktorých sa tvoria najmä prvky zo skupiny železa (tzv. rovnovážny proces – *e-proces*).

Stabilita prvkov ťažších ako železo si vyžaduje prevahu neutrónov nad protónmi v jadre a procesom ich produkcie je neutrónový záchyt $X(n,\gamma)Y$ (Obr. 2). Podľa rýchlosti jeho priebehu sa bol definovaný pomalý neutrónový záchyt (*s-proces*) a rýchly neutrónový záchyt (*r-proces*).

S-proces prebieha pri pomerne nízkom neutrónovom toku a za stredných teplôt vo vnútroch hviezd typu červených gigantov a supergigantov. Za týchto podmienok je rýchlosť neutrónového záchytu jadrami atómov menšia v porovnaní s rýchlosťou β -rozpadu vznikajúcich nestabilných nuklidov. Stabilný izotop zachytáva ďalší neutrón, ale rádioaktívny izotop sa rozpadá na stabilný dcérske izotop skôr, ako stihne zachytiť ďalší neutrón. Na rozdiel od *r*-procesu, ktorého trvanie sa obmedzuje na niekoľko sekúnd, prebieha *s*-proces v intervale niekoľko tisíc rokov. Hmotnostný rozsah prvkov vytváraných *s*-procesom vo hviezde je úmerný neutrónovému toku a zastúpeniu východiskovej suroviny – železa. Hlavná varianta *s*-procesu produkuje prvky od Sr a Y až po Pb a prebieha v červených gigantoch s nižšou hmotnosťou. Redukovaná varianta je typická pre masívnejšie hviezdy a produkuje prvky v intervale od Fe až po Sr a Y. Nakoľko takéto hviezdy končia ako supernovy, dostávajú sa vytvorené nuklidy do medzihviezdneho priestoru a významne prispievajú k vývoju chemického zloženia Galaxie.

R-process prebieha pri kolapse jadier supernov a je zodpovedný za vznik asi polovice jadier bohatých na neutróny ťažších ako železo. Nevyhnutnou podmienkou sú veľmi silné toky neutrónov. Pri tomto procese sú neutróny rýchlo zachytávané vo východiskových jadrách. Tvorí sa pritom množstvo krátko žijúcich nuklidov až do atómovej hmotnosti $A = 270$, ktoré sa po zoslabení toku rozpadajú na stabilné nuklidy. Malé rozšírenie produktov *r*-procesu indikuje, že pri výbuchu supernov sa z nich do medzihviezdneho prostredia dostáva len malý podiel.

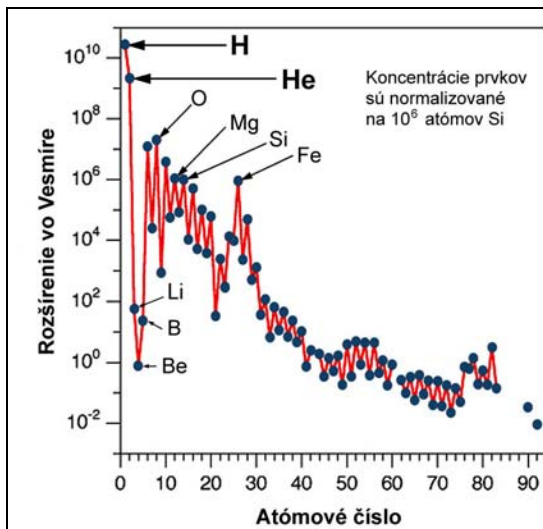
P-proces alebo protónový proces produkuje ťažké jadrá ($A > 100$) bohaté na protóny (napr. ${}^{190}\text{Pt}$, ${}^{168}\text{Yb}$). Prebieha tzv. fotodezintegráciou, kedy vysokoenergetický γ -kvant alebo α -častica ochudobní jadro o neutrón reakciou (γ, n) alebo (α, n). Predpokladá sa, že prebieha len krátky čas pri zrážkach neutrónových dvojhviezd, takže jadrá bohaté na protóny sú v porovnaní so susediacimi nuklidmi vzácne. Odlišným mechanizmom je *rp-proces* (rýchly protónový záchyt). Môže prebiehať len vo veľmi vysokoteplotnom prostredí (akrécne disky neurónových hviezd a čiernych dier) na produktoch *CNO* cyklu.

Prvky Li, Ba a B sú v kozmickom rozšírení deficitné, nakoľko pri formovaní hviezd vyhoria ako prvé už pri relatívne najnižších teplotách. Skutočnosť, že sú vo Vesmíre prítomné sa vysvetľuje *x-procesom* – vznikom týchto prvkov štiepením jadier uhlíka, dusíka a kyslíka v medzihviezdnej hmote galaktickými kozmickými lúčmi (najmä rýchlymi protónmi).

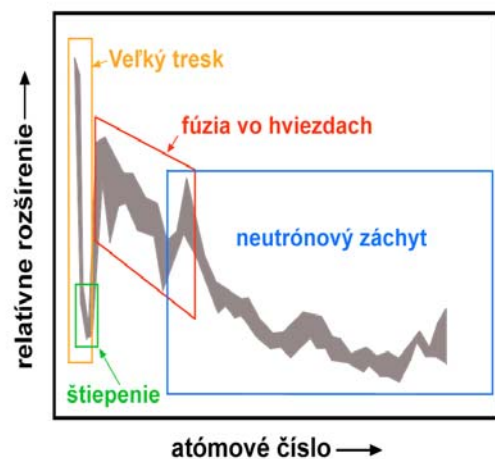
Zo scenára nukleosyntézy je zrejmé, že chemické zloženie Vesmíru sa mení s časom – podlieha evolúcii. Prejavuje sa na obsahoch prvkov v intergalaktickej a medzihviezdnej hmote a následne aj na zložení hviezd, ktoré

z medzihviezdnej hmoty vznikajú. Pôvodné zloženie vesmírnej hmoty vytvorené pri Veľkom tresku pozostávalo ~75 % vodíka, ~25 % He a niečo málo Li. Nástupom stelárnej nukleosyntézy je pri tvorbe hviezd ničené D a Li, kým podiel ^4He sa mierne zvyšuje a hlavne narastá podiel ťažších prvkov, označovaných v astrofyzikálnej terminológii ako kovy. Malé hviezdy s hmotnosťou 0,5-2 $M_{\odot}$ prispievajú k tomuto rastu len malým podielom, nakoľko ich životnosť dosahuje rádovo miliardy rokov a väčšina ich hmoty po skončení ich aktívnej činnosti zostáva uväznená v štruktúre čiernych trpaslíkov s vysokou hustotou. Hviezdy so strednou hmotnosťou do 8 $M_{\odot}$ strácajú značnú časť hmotnosti v štádiu červeného obra a medzihviezdny priestor obohacujú hlavne o ľahké prvky C, N, O a prvky produkované s-procesom. Najvýraznejšie však medzihviezdnu hmotu obohacujú veľmi hmotné hviezdy s hmotnosťou prevyšujúcou 8 $M_{\odot}$, ktoré končia explóziou ako supernovy. Do okolitého priestoru

je rozptýlená prevažná časť ich pôvodnej hmotnosti a obohacuje ho o celú plejádu prvkov vrátane tých najťažších. Z ďalšieho kolobehu je však vyradená hmotnosť zvyšku po explózii – neutrónovej hviezdy alebo čiernej diery. Vo všeobecnosti však značný podiel hmoty zostáva súčasťou cyklickej výmeny medzi hviezdami a oblakmi medzihviezdného plynu a prachu, čo sa prejavuje jednak postupným obohacovaním medzihviezdnej hmoty o prvky ťažšie ako He, jednak existenciou vekovo odlišných populácií hviezd lišiacich sa zastúpením ťažších prvkov. Vo všeobecnosti platí, že mladšie hviezdy sú na ťažšie prvky bohatšie. Rozdielná rýchlosť tvorby hviezd v rôznych oblastiach našej Galaxie, prúdy gravitačne zachytávaného medzigalaktického plynu a pohlcovanie menších galaxií však spôsobuje, že miera obohatenia o ťažšie prvky vykazuje lokálne odlišnosti. Začínajúci podrobný výskum variácií chemického zloženia hviezd našej Galaxie už priniesol prekvapujúce poznatky o jej vývoji.



Obr. 1. Rozšírenie chemických prvkov vo Vesmíre



Obr. 2. Spôsob vzniku chemických prvkov

PodĎakovanie: Príspevok je výsledkom prác na projekte KEGA č. 3/7405/09

Geochemické metódy identifikácie hornín oceánskej kôry: kľúč k rekonštrukcii platňovo-tektonickej evolúcie Západných Karpát

Peter IVAN

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochemie,
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, ivan@fns.uniba.sk

Západné Karpaty sú geologicky súčasťou Alpsko-Himalájskeho orogénneho pásma. Ako orogénne pásma (orogény) sa označujú dlhé lineárne, často oblúkovito zahnuté štruktúry v zemskej kôre kontinentov, charakteristické neobyčajne zložitou geologickou stavbou, ktoré sa spravidla skladajú z viacerých blokov, označovaných ako terany. Terany samotné majú komplikovanú stavbu, kde početné násunové plochy oddeľujú horninové komplexy doskovitého tvaru označované ako príkrovy. Orogény vykazujú viaceré charakteristické znaky, z ktorých najvýznamnejším je prítomnosť hornín oceánskej kôry. Orogény vznikajú spravidla viacnásobnou kolíziou litosférických platní, ktorá je následkom uzatvorenia oceánskeho bazénu medzi nimi. Najjednoduchším modelom orogénu je Wilsonov cyklus, charakterizujúci vznik, evolúciu a zánik oceánu ako zákonitý rad časovo po sebe nasledujúcich geodynamických prostredí s charakteristickými sedimentárnymi, magmatickými a metamorfnými procesmi. Po finálnej kolízii oboch okrajových častí oceánu zostáva z neho len úzka jazva tvorená doskovitým príkrovom oceánskych hornín označovaných ako ofiolitový komplex. Je teda hranicou medzi už fosílnymi litosférickými doskami integrovanými do jednotného celku. Pretože typické orogény sú produktami viacnásobnej kolízie, možno očakávať takýchto hraníc viac. Ak chceme spätne rekonštruovať platňovo-tektonický vývoj takéhoto orogénu, je nutné ich identifikovať. U najmladších hraníc nemusí problém s ich identifikáciou nastať, pretože oceánske horniny zväčša tvoria jednotný príkrov budovaný charakteristickou sekvenciou ofiolitových hornín. Každá nová naložená kolízia však spôsobuje rozčlenenie pôvodnej asociácie hornín, ich možné zapracovanie do viacerých príkrovov a spravidla aj silnú tektonickú redukciu. Pôvodne jasná hranica sa stane neurčitou, výskyt ofiolitových hornín na povrchu vzácnejší. V takomto prípade už väčšina geologických metód zlyháva a často jedinou zachránou sú metódy geochemické.

Spôsob identifikácie hornín ofiolitových komplexov vychádza z poznania minerálnych, petrografických, geochemických a izotopových charakteristík hornín dna súčasných oceánov. Nakoľko medzi nimi vysoko prevažuje geochemicky dobre identifikovateľný bazalt typu N-MORB a jeho subvulkanické a abysálne ekvivalenty, zdala sa táto úloha pomerne jednoduchou. Postupne sa hromadiace poznatky z geochemických štúdií bazaltov, rozšírenie škály stanovovaných prvkov a široké využívanie výsledkov izotopovej geochemie ukázalo, že realita môže byť oveľa komplikovanejšia. Predovšetkým sa uká-

zalo, že kôra veľkých oceánov býva spravidla subdukovávaná bez zvyšku a väčšinu ofiolitov tvoria relikty kôry tzv. okrajových morí, zväčša predoblúkových a zaoblúkových bazénov, označovaných súhrnne ako suprasubdukčné ofiolity. Tieto vykazujú viaceré špecifické geologické, petrografické a najmä geochemické znaky. Namiesto bazaltov typu N-MORB môžu byť prítomné typy IAT alebo BABB, teda s charakteristikami typickými pre oblúkové magmy, rozšíreniejšie sú diferenciáty typu dioritov a plagiogranitov a v predoblúkoch aj boninity. Ofiolity sú oveľa geochemicky pestrejšie a viaceré otázky spojené s ich genézou zostávajú otvorené. Na druhej strane však ich detailné geochemické štúdium umožňuje presnejšiu rekonštrukciu geodynamickej evolúcie orogénov. Novšie sa ophiolity už štandardne členia na MORB a suprasubdukčné ofiolity (Metcalf & Shervais, 2008; Pearce, 2008), pričom MORB typ má ešte niekoľko podtypov.

Rovnako ako v iných orogénnych pásmach, tak aj Západných Karpatoch sú prítomné relikty oceánskej kôry rôzneho veku a rozšírenia, predstavujúce indikátory hraníc paleoplatní, prípadne aj prítomnosti odlišných teranov. Ako výsledok nášho mnohoročného výskumu sa dosiaľ podarilo identifikovať tri skupiny týchto reliktov. Vo všetkých prípadoch ide o neúplné, rozčlenené a v prevažnej miere aj metamorfované ofiolity (1) staropaleozoického, (2) vrchnodevónsko-spodnokarbónskeho a (3) strednotriasovo-vrchnojurského veku. Ich vznik sa viaže na rôzne štádiá vývoja dna v prevažnej miere okrajových bazénov.

Staropaleozoické relikty oceánskej kôry predstavujú najviac dezintegrovanú oceánsku jazvu v Západných Karpatoch, z ktorej zostali len rozsahom nevelké (do prvých desiatok metrov) enklávy mafických a ultramafických hornín, pôvodne metamorfovaných vo vysokostupňových podmienkach eklogitovej fácie a neskôr postihnutých retrogresiou cez fáciu granulitovú do fácie amfibolitovej. Nachádzané sú prostredí leptyno-amfibolitových komplexov (LAK) ako v tatriku a veporiku, tak aj v gemeriku (Hovorka et al., 1997 a citácie v tejto práci). V centrálnych Západných Karpatoch boli opísané z Braniska, Západných Tatier západnej časti Nízkyh Tatier (tatrikum), z Čiernej hory, východnej časti Nízkyh Tatier, zo SZ okraja Slovenského rudohoria a Tribča (veporikum). Z gemerika sú známe zo západnej časti klátovskej skupiny a ako obliaky aj z vrchnokarbónskych bindt-rudnianskych zlepcov. Prvé výsledky ich datovania ukazujú na kambricko-spodnoordovický vek. Väčšina z nich pred-

stavuje metamorfované bazalty, no našli sa aj gabrá. Ich geochemické charakteristiky sú prevažne blízke recentným IAT a BABB, len zriedkavo aj N-MORB (Hovorka et al., 1997). Môže to nasvedčovať ich pôvodu zo zaoblúkových bazénov v rôznom štádiu vývoja (Ivan, 2005), no nemožno vylúčiť, či oblúkové charakteristiky nie sú aj zčasti výsledkom interakcie s granitickými taveninami v prostredí migmatitov. Osobitý typ predstavujú retrogresné eklogity a metaultramafity z oblasti na S od Heľpy, pôvodne bazalty a kumulátové pikrity, ktorých primárna magma bola zložením blízka bazaltom oceánskych ostrovov (OIB) a sú pravdepodobne pozostatkom subdukovaných oceánskych podmorských hôr (Ivan & Méres, 2007).

Ofiolity vrchnodevónsko-spodnokarbónskeho veku dosahujú v Západných Karpatoch relatívne veľké rozšírenie. Sú zastúpené jednak (1) perneckou skupinou v kryštaliniku Malých Karpát, ako aj (2) zlatníckou formáciou a (3) ochtinskou skupinou, obe na severnom okraji gemerika. V perneckej skupine je prítomný komplex hornín reprezentujúcich najvrchnejšiu časť pôvodnej oceánskej kôry - metamorfované bazalty, dolerity a gabrá zložením blízke typu N-MORB. V najvyššiu časť profilu predstavuje tenká poloha hlbinných oceánskych sedimentov, v ktorých sa lokálne objavuje Cu-pyritová stratiformná mineralizácia cyperského typu. Ako celok reprezentuje pernecká skupina zvyšok oceánskej kôry okrajového bazénu v zrelom štádiu otvárania (Ivan et al., 2001; Méres, 2005; Ivan & Méres, 2006). Vek perneckej skupiny je cca 350-370 Ma (Putiš et al., 2006) a už v spodnom karbone (visé) bola súčasťou príkrovovej stavby, kde vystupovala v susedstve komplexov nesúcich znaky riftovaného magmatického oblúka (pezinská skupina). Zlatnícka formácia tvorí prerušovaný pruh výskytov medzi Dobšinou a Košickou Belou s horninami rudnianskej formácie alebo klátovskej skupiny v podloží a krompašskej skupiny nadloží. Tvoria ju prevažne afyrické alebo porfyrické metabazalty, v menšej miere aj metadolerity a metagabrá, zriedka boli najdené aj acidne horniny. Sú metamorfované len do nízkeho alebo veľmi nízkeho stupňa (Černák & Ivan, 2006), v gabrách sa však zachovali znaky metamorfózy typu oceánskych riftov. Metabazity majú geochemické charakteristiky blízke BABB, čo radí zlatnícku formáciu medzi suprasubdukčné ofiolity. Predstavuje relikt vrchnej časti kôry zaoblúkového bazénu v ranom štádiu otvárania (Ivan, 1997). Takéto geodynamické prostredie vyplýva aj z geochemických charakteristík šedých fylitov tvoriacich najvyššiu časť profilu formácie, ktoré prekvapivo predstavujú metamorfované dacitové vulkanoklastiká pochádzajúce z vulkanického oblúka (Méres et al., 2007). Vek zlatníckej formácie je cca 385 Ma (Putiš et al., 2007). Ochtinská skupina, považovaná za severný okraj gemerika, tvorí pruh slabo metamorfovaných magmatitov a sedimentov v gemerskej ostrohe a tiež na SV okraji Spišsko-gemerského rudohoria, kde jej časť bola pôvodne označovaná aj ako črmel'ská skupina (Vozárová, 1996). Vek magmatitov nie je známy, karbonáty vo vrchnej časti skupiny sú spodnokarbónskeho veku (visé až spodný namur, Kozur

et al., 1970). Pestrá paleta rôznych typov hornín naznačuje, že ochtinská skupina by mohla predstavovať ofiolitovú meláň sformovanú v predoblúkovom bazéne. Relikty oceánskej kôry tu tvoria prevažne telesá metabazaltov, v menšej miere aj metagabier a metaultrabazitov. Metabazalty sú svojimi geochemickými charakteristikami kombináciou typu BABB a N-MORB s náznakmi prechodov do E-MORB typu (Ivan & Ježová, 2003). Vrchnodevónske-spodnokarbónske ofiolity predstavujú jазvu po oceánskom bazéne, ktorý navrhujeme označiť ako Pernecký oceán. V súčasnej stavbe vystupujú v podobe alpínsky reaktivovaných zvyškov, ktoré by mohli byť spolu s príľahlými jednotkami tektonickým ekvivalentom austroalpínika. Možno tiež uvažovať o tom, že vznik, I- a S-typových granitoidov Západných Karpát a Východných Alp v spodnom karbone bol viazaný na magmatický oblúk, ktorý sa vytvoril pri subdukcii Perneckého oceánu.

Ofiolitové horniny kôry mezozoického veku sú súčasťou horninových komplexov meliatika a bükkika vnútorných Západných Karpát. V minulosti boli prehľadne spracované v prácach viacerých autorov (napr. Balla et al., 1983; Harangi et al., 1996; Hovorka & Spišiak 1998; Mazzoli & Vozárová, 1998; Ivan 2002a; Faryad et al., 2005). Prakticky vo všetkých prípadoch majú charakter nekompletných, rozčlenených ofiolitov, tvoriacich izolované telesá v sedimentárnej alebo salínarnej melánži (Ivan, 2002a; 2007a). V meliatiku možno ich výskyt rozdeliť podľa typu metamorfnej premeny na dve skupiny: (1) jednotky príkrovu Bôrky, kde ofiolity prešli vysokotlakovo-nízкотеплотným (HP/LT) štádiom subdukčnej metamorfózy a (2) na ostatné formácie meliatika - jakloveckú, meliatisku, Darnó a formáciu ofiolitov údolia Bodvy - ktoré, s výnimkou posledne uvedenej, neobsahujú znaky vyššietlakovej metamorfózy. V príkrove Bôrky sú mezozoické ofiolity súčasťou troch formácií: (1) hačavskej, (2) kobeliarovskej a (3) steinbergskej formácie (Ivan, 2007b; 2007c). Zastúpené sú rádiolarity, bazalty, dolerity, ultrabazity a ojedinele aj gabrá, ktoré okrem metamorfózy vo fácií modrých bridlíc prešli, s výnimkou hačavskej formácie, aj retrogresnou metamorfózou vo fácií zelených bridlíc (Ivan, 2002b). Matrix melánže, reprezentovaný rôznymi typmi fylitov, prešiel zhodnou premenou. Geochemické charakteristiky metabazitov varirujú od typov blízkych IAT cez BABB až k N-MORB, často s prejavmi výraznej frakcionácie pôvodnej magmy, čiže sa jedná o suprasubdukčný typ ofiolitov. Je zaujímavé, že typy IAT eruptovali v prostredí karbonátovej sedimentácie, kým ostatné sú sprevádzané abysálnymi sedimentami. Hoci mezozoický vek ofiolitovej melánže v jednotkách príkrovu Bôrky nebol jednoznačne preukázaný, s ostatnými jednotkami meliatika ju spája prakticky úplná litologická zhoda. V jakloveckej a meliatскеj formácii sú efuzívne metabazalty často v primárnom kontakte s červenými abysálnymi kremitými metasedimentami s paleontologicky doloženým vekom vrchný anis až spodný ladin resp. karn až norik. Tvoria olistolity v slabo metamorfovaných šedých až čiernych pelitoch, miestami s polohami prieskocov alebo rádiolaritov jurského veku

(Calloway až spodný Oxford; Mock et al. 1998 a citácie v tejto práci). Metabazalty sú blízke typickým N-MORB ešte s náznakmi subdukčného vplyvu (Ivan, 2006). Formácia Darnó litologicky pripomína meliatsku formáciu. Olistolity slabo metamorfovaných triasových bazaltov, doleritov a gabier sú spolu so abysálnymi silicitmi a tiež karbonátmi uložené v matrixe jurského veku, zloženého z prieskocov a bridlíc. Metabazalty patria k dvom geochemickým typom – BABB a E-MORB (Harangi et al., 1996). Vo formácii ofiolitov údolia Bodvy boli zistené telesá metamorfovaných gabrodoleritov a ferrogabrodoleritov, menej aj bazaltov tektonicky vtlačených do evaporitov permskej perkupskej formácie. Ojedinele vykazujú indicie uplatnenia sa vyššietlakového metamorfného štádia. Geochemicky zodpovedajú prevažne typu E-MORB, menej N-MORB. Asociujú s nimi rádiolarity ladinského veku. V Bükkiku sú ofiolity sústredené v príkrove Szarvaskó-Monosbél, kde vystupujú v prostredí terrigénnych sedimentov jurského veku. Ich vzťah k okoliu je rôzny, časť z nich je prítomná ako olistolity, časť má voči okoliu intruzívne vzťahy, vrátane kontaktnej metamorfózy (Balla et al., 1983). Reprezentované sú bazaltami a gabroidmi s prejavmi výraznej diferenciácie od ultramafických typov až po plagiobranity. Metamorfóza dosahuje len veľmi nízky stupeň. Geochemické charakteristiky bazických magmatitov varujú medzi N- a E-MORB typmi (Downes et al., 1990; Harangi et al., 1996; Aigner-Torres & Koller, 1999). Mezozoické rozčlenené ofiolity meliatika s výnimkou formácie údolia Bodvy majú suprasubdukčný charakter, ktorý sa najzreteľnejšie prejavuje vo formáciách príkrovu Bôrky. Pôvodne budovali najvrchnejšiu časť oceánskej kôry tvoriacej dno bazénu tradične označovaného ako Meliatsky oceán. Predpokladá sa, že vznikol v strednom triase ako zaoblúkový bazén v prostredí permo-triasového vulkanického oblúka. Vo vrchnej jure bol Meliatsky oceán subdukovaný, časť jeho kôry bola zachytená v akréčnej prizme a pretvorená na melánž. Časť kôry raného štádia otvárania jeho bazénu sa pri subdukcii dostala do najhlbších partií akréčnej prizmy, kde podľahla HP/LT metamorfóze a následnej exhumácii. Sú zachované v príkrove Bôrky. Kôra rozvinutého štádia bola v akréčnej prizme len veľmi slabo metamorfovaná a zachovala sa v jakloveckej a meliatskej formácii (Ivan, 2002). Ofiolity Bükkika, ako aj bloky ofiolitov v salinárnej melánži formácie údolia Bodvy majú odlišný geochemický charakter – patria k MORB ofiolitom. Predstavujú zvyšky oceánskeho bazénu jurského veku (kontaktne metamorfojú jurské sedimenty), ktorý nemusí byť totožný s bazénom Meliatskeho oceánu.

Zvyšky mezozoickej oceánskej kôry vo vnútorných Západných Karpátoch sú teda v prevažnej miere reprezentované izolovanými blokmi rozčlenených ofiolitov v matrixe melánží. Už aj tak zložitá tektonická stavba melánží bola ešte skomplikovaná ich zabudovaním do kriedovej príkrovovej stavby. Pozícia pôvodnej jazvy nie je celkom jasná. Výskyty ofiolitov meliatika/Bükkika pozdĺž stredomaďarskej tektonickej línie až do oblasti Záhrebu indikujú, že nejde o samostatné oceánske bazény, ale len o pokračovanie ofiolitových komplexov Hel-

lenid a Dinarid, ktoré bolo do súčasnej pozície dotransportované následkom pohybu malých litosférických platní v miocéne (Ivan, 2002). Nakoľko v súčasnosti ešte stále chýba uspokojivý geodynamický model postihujúci evolúciu dinaridných ofiolitov (cf. Robertson et al., 2009), nie je zatiaľ detailnejšia korelácia možná.

Podakovanie. Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0571-06 a grantom VEGA č. 1/4035/07

Literatúra

- Balla, Z., Hovorka, D., Kuzmin, M. & Vinogradov, V., 1983: Mesozoic ophiolites of the Bükk Mountains (Hungary). *Ofioliti*, 8, 5–46.
- Aigner-Torres M. & Koller, F., 1999: Nature of the magma source of the Szarvaskő complex (NE-Hungary): Petrological and geochemical constraints. *Ofioliti*, 24, 1–12.
- Černák, V., Ivan P., 2006: Lokálne prejavy veľmi slabej metamorfózy v paleozoických bazaltach severného okraja gemerika (Spišsko-gemerské rudohorie). In: Ďurža, O., Rapant, S. (eds.): *Geochémia 2006. Konf. Symp. Sem., GÚDŠ Bratislava*, 100–102.
- Harangi, S., Szabó C., Józsa S., Szoldán, Z., Árvai-Sós, E., Balla, M. & Kubovics, I., 1996: Mesozoic igneous suites in Hungary: Implications for genesis and tectonic setting in the northwestern part of Tethys. *Int. Geol. Rev.*, 38, 336–360.
- Hovorka, D. Ivan, P. & Méres, Š. 1997: Leptyno-amphibolite complex of the Western Carpathians: its definition, extent and genetical problems. In: P. Grecula, D. Hovorka & M. Putiš (eds.): *Geological evolution of the Western Carpathians*. Bratislava, Mineralia slov., Monogr., 269–280.
- Hovorka, D. & Spišiak, J., 1998: Mesozoic Meliata ocean dismembered ophiolites. In: Rakús M. (Edit.): *Geodynamic development of the Western Carpathians*, Geol. Survey Slovak Rep., Bratislava, 81–88.
- Ivan, P., 1997: Rakovec and Zlatník Formations: two different relics of the pre-Alpine back-arc basin crust in the inner Western Carpathians. In: P. Grecula, D. Hovorka & M. Putiš (eds.): *Geological evolution of the Western Carpathians*. Bratislava, Mineralia slov., Monogr., 281–288.
- Ivan, P., 2002a: Relics of the Meliata Ocean crust: geodynamic implications of mineralogical, petrological and geochemical proxies. *Geologica carpath.*, 53, 4, 245–256.
- Ivan, P., 2002b: Relic magmatic minerals and textures in the HP/LT metamorphosed oceanic rocks of the Triassic-Jurassic Meliata ocean (inner Western Carpathians). *Slovak geol. Mag.*, 8, 109–122.
- Ivan, P., 2005: Geodynamický vývoj Západných Karpát v paleozoiku – pokus o rekonštrukciu z magmatického záznamu. *Mineralia slov.*, 37, 3, 185–188.
- Ivan, P., 2006: Suprasubdukčný vznik Meliatskeho oceánu: dôkazy z geochemického štúdia slabo metamorfovaných bazaltov meliatskej jednotky. In: Ďurža, O., Rapant, S. (eds.): *Geochémia 2006. Konf. Symp. Sem., GÚDŠ Bratislava*, 121–123.
- Ivan, P., 2007a: Vulkanity mezozoika vnútorných Západných Karpát: ich petrograficko-geochemická charakteristika a pôvod. In: L. Jurkovič (ed.): *Cambelove dni - Geochémia v súčasných geologických vedách*, Univerzita Komenského Bratislava, 5–11.
- Ivan, P., 2007b: Litostratigrafické jednotky príkrovu Bôrky: ich stručná charakteristika a možný pôvod. In: L. Jurkovič (ed.): *Cambelove dni - Geochémia v súčasných geologických vedách*, Univerzita Komenského Bratislava, 42–48.
- Ivan, P., 2007c: Nález retrogresne zmenených glaukofanitov meliatika(?) v okolí Dobšinej: petrograficko-geochemická charakteristika a geodynamické prostredie vzniku. In: O.

- Ďurža & S. Rapant (eds.): Geochémia 2007. Konf. Symp. Sem., GÚDŠ Bratislava, 49–51.
- Ivan, P. & Ježová, J., 2003: Geochémia metabazaltov ochtinskej a črmeľskej skupiny (spodný karbón, vnútorné Západné Karpaty) a ich geodynamické prostredie vzniku. In: Ďurža, O. & Rapant, S. (eds.): Geochémia 2003. Konf. Symp. Sem., GÚDŠ Bratislava, 30–32.
- Ivan, P. & Méres, Š., 2006: Litostratigrafické členenie a pôvod staropaleozoickej časti kryštalinika Malých Karpát – nový pohľad na základe geochemického výskumu. *Mineralia slov.*, 38, 165–186.
- Ivan, P. & Méres, Š., 2007: Geochemical types of the metamorphosed igneous rocks in the leptynite-amphibolite complex of the Veporic Unit (Western Carpathians) and their genetic implications. *Mineralogia polon. Spec. Pap.*, 31, 143–146.
- Ivan, P., Méres, Š., Putiš, M. & Kohút, M., 2001: Early Paleozoic metabasalts and metasedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians): Evidence for rift basin and ancient oceanic crust. *Geologica carpath.*, 52, 67–78.
- Kozur, H., Mock, R., Mostler, H., 1976: Stratigraphische Neueinstufung der Karbonatgesteine der unteren Schichtenfolge von Ochtiná (Slowakei) in das oberste Vise Serpukhovian (Namur A). *Geol. Paleont. Mitt.*, 6, 1–29.
- Mazzoli, C. & Vozárová, A., 1998: Subduction related processes in the Bôrka Nappe (inner Western Carpathians): a geochemical and petrological approach. In: Rakús M. (edit.): *Geodynamic development of the Western Carpathians*. Geol. Survey Slovak Rep., Bratislava, 89–106.
- Méres, Š., 2005: Major, trace element and REE geochemistry of metamorphosed sedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western carpathians, Slovak Republic): Implications for sedimentary and metamorphic processes. *Slovak geol. Mag.*, 11, 2–3, 107–122.
- Méres, Š., Ivan, P. & Vďačný, M., 2007: Genéza fylitov zlatníckej formácie (karbón, gemerikum, Západné Karpaty) – predbežné výsledky geochemického výskumu. In: O. Ďurža & S. Rapant (eds.): Geochémia 2007. Konf. Symp. Sem., GÚDŠ Bratislava, 128–131.
- Metcalf, R.V., Shervais, J.W., 2008: Suprasubduction-zone ophiolites: Is there really an ophiolite conundrum? In: Ophiolites, Arcs, and Batholiths: A Tribute to Cliff Hopson. Wright, J.E., and Shervais, J.W. (eds.). *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 438, 191–222.
- Mock, R., Sýkora, M., Aubrecht, R., Ožvoldová, L., Kronome, B., Reichwalder, P. & Jablonský, J., 1998: Petrology and petrography of the Meliaticum near the Meliata and Jaklovce Villages, Slovakia. *Slovak geol. Mag.*, 4, 223–260.
- Pearce, J.A., 2008: Geochemical fingerprinting of oceanic basalts with applications to ophiolite classification and the search for Archean oceanic crust. *Lithos*, 100, 14–48.
- Putiš M., Ondrejka M., Siman P., Spišiak J., Uher P., Larionov A. & Paderin I. 2006: Prvé údaje o veku magmaticko-metamorfných udalostí fundamentu Západných Karpát z datovania metódou SHRIMP. In: Ďurža, O., Rapant, S. (eds.): Geochémia 2006.. Konf. Symp. Sem., GÚDŠ Bratislava, 91–93.
- Putiš, M., Ivan, P., Méres, Š., Siman, P., Kohút, M., Spišiak, J., Ondrejka, M., Demko, R., Pavelek, Š., 2007: Metamagmatity riftogénnych zón v prealpínskom fundamente Západných Karpát: pozícia, vek, geochémia. In: O. Ďurža & S. Rapant (eds.): Geochémia 2007. Konf. Symp. Sem., GÚDŠ Bratislava, 122–125.
- Vozárová, A., 1996: Tectono-sedimentary evolution of Late Paleozoic basins based on interpretation of lithostratigraphic data (Western Carpathians: Slovakia). *Slov. geol. Mag.*, 3–4, 251–271.

Obsah vody v klinopyroxénoch ultravysokotlakových eklogitov (Pohorje, Slovinsko)

Marian JANÁK¹, Igor BROSKA¹, Henrik SKOGBY², Mirijam VRABEC³

¹Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, 841 05 Bratislava

²Swedish Museum of Natural History, P.O. Box 50007, SE-104 05 Stockholm, Sweden.

³Department of Geology, University of Ljubljana, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenia

Úvod

Voda vo forme hydroxylového iónu je bežnou zložkou mnohých minerálov. Významné množstvo je prítomné vo „vodu obsahujúcich mineráloch“, ale veľa minerálov považovaných nominálne za bezvodé obsahuje vodu v malých koncentráciách. Takými to sú napr. minerály vrchného plášťa – pyroxén, granát a olivín. Presné určenie množstva vody v nominálne bezvodých mineráloch je kľúčovým k objasneniu zdroja vody v zemskom plášti. Napríklad koncentrácia 100 mg.kg⁻¹ vody v klinopyroxénoch plášťa Zeme nad hranicou 410 km je ekvivalentom 100 m mocnej vrstvy vody na povrchu Zeme (Bell a Rossman, 1992).

Voda v klinopyroxéne je viazaná vo forme hydroxylového iónu a javí sa ako nábojový kompenzátor v bodových defektoch štruktúry. Ide vlastne o prítomnosť Ca-Eskolovej molekuly v pyroxénoch ($\text{Ca}_{0.5}\text{vak}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$; vak = vakancie) ktorá je stabilná len za vysokých podmienok tlaku a teploty, v hlbokosubdukovaných horninách, najmä eklogitoch. Počas exhumácie eklogitov sa Ca-Eskolova molekula rozpadá podľa reakcie:

$2 \text{Ca}_{0.5}\text{vak}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 3 \text{SiO}_2$, pričom jej výsledkom je exsolúcia SiO_2 vo forme coesitu alebo kremeňa v pyroxénoch. Ca-Eskolova molekula priamo súvisí so vznikom vakancií v pyroxéne, pretože sa v nich môžu umiestňovať hydroxylové ióny. Čím vyšší je obsah Ca-Eskolovej komponenty, tým vyšší je aj obsah vody v pyroxéne (Katayama et al. 2000).

Stanovenie obsahu vody v pyroxénoch sa realizuje metódou infračervenej spektroskopie (FTIR). Merania sa robí na leštených dvojnásobne hrubých výbrusoch (asi 100 až 140 μm), ktoré sú vyčistené acetónom a pred meraním uskladnené v exikátoroch, aby boli zbavené sekundárnej vlhkosti. Absorpčné pásy v infračervenej spektroskopii sú v rozmedzí 3400 až 3600 cm^{-1} .

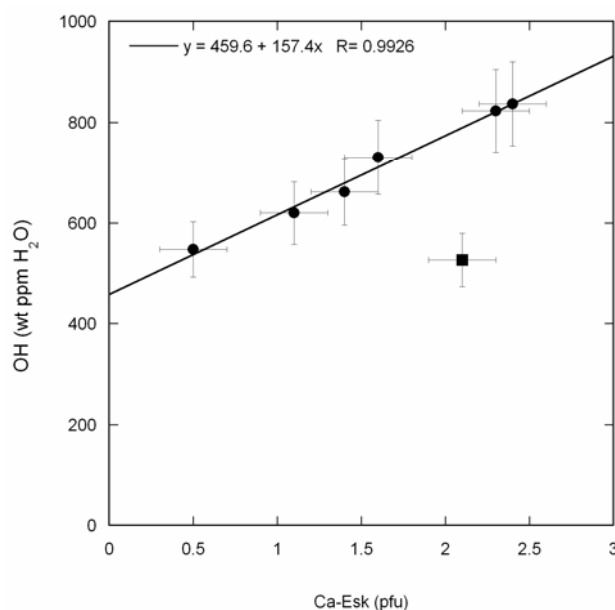
Klinopyroxény eklogitov z oblasti Pohorje (Východné Alpy, Slovinsko)

Infračervená spektroskopia bola použitá na stanovenie obsahu vody v pyroxénoch ultravysokotlakových eklogitov z oblasti Pohorje (Slovinsko) vo Východných Alpách. Eklogity tvoria samostatné telesá, šošovky a polohy v amfibolitoch, ortorulách, pararulách a svoroch. Kyanitové eklogity spolu s granátickými peridotitmi prekonal ultravysokotlakovú metamorfózu, ktorá vznikla v dôsledku subdukcie kontinentálnej kôry počas eo-alpínskej oro-

genézy vo vrchnej kriede, pred 100-90 mil. rokov (Janák et al. 2004).

Na stanovenie vody v pyroxénoch boli vybrané eklogity, ktoré obsahujú pikovú metamorfnú asociáciu klinopyroxén-granát-kyanit-fengit, polykryštalický kremeň indikuje rozpad pôvodného coesitu. P-T podmienky metamorfózy týchto hornín dosiahli 3,1-3,4 GPa a 723 až 768 °C, v poli stability coesitu (Janák et al. 2004). Klinopyroxén tvorí hypidiomorfné kryštály s odmiešanými tenkoprizmatickými ihličkami kremeňa. Zloženie klinopyroxénu zodpovedá omfacitu s obsahom jadeitovej zložky medzi 24 - 26 mol. %. Obsah trojmocného železa v omfacite na základe Mössbauerovej spektroskopie je približne 16 %. Zloženie omfacitu má nízku sumu katiónov a zvýšený podiel Al v oktaedrickej pozícii, obsah Ca-Eskolovej komponenty dosahuje 8 mol. %.

FTIR spektrá omfacitov sú charakterizované OH pásmom v rozmedzí 3460 and 3530 cm^{-1} pri polarizácii v γ smere, čo zodpovedá koncentrácii OH v rozmedzí 580 až 820 mg.kg^{-1} H_2O (kalibrácia Libowitzky & Rossman). Pyroxény s vyšším obsahom Ca-Eskolovej molekuly vykazujú vyššie koncentrácie vody, čo indikuje umiestnenie vody v pozícii M2 (obr. 1).



Obr. 1 Korelácia Ca-Eskolovej molekuly a koncentrácie OH v klinopyroxéne eklogitov Pohorja.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporená grantmi APVV-51-04615 a VEGA 0031, 7076.

Literatúra

- Bell, D.R. & Rossman, G.R. 1992: Water in Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255, 1391-1397.
- Janák, M., Froitzheim, N., Lupták, B., Vrabec, M. & Krogh Ravná E. J., 2004: First evidence for ultrahigh-pressure metamorphism of eclogites in Pohorje, Slovenia: Tracing deep continental subduction in the Eastern Alps, *Tectonics*, 23, TC5014, doi: 10.1029/2004TC001641.
- Katayama, I., C. D. Parkinson, K. Okamoto, Y. Nakajima, & S. Maruyama, 2000. Supersilicic clinopyroxene and exsolution in UHPM eclogite and pelitic gneiss from the Kokchetav massif, Kazakhstan, *Am. Mineral.*, 85, 1368–1374.

Zmeny pH experimentálnych roztokov v priebehu bioakumulácie vybraných chemických prvkov

Lubica JANOVÁ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra pedológie, Mlynská dolina B2,
842 15 Bratislava, lubica.janovova@fns.uniba.sk

Úvod

V súvislosti so znečistením životného prostredia predstavuje jeden zo závažných problémov banská činnosť a jej vedľajšie produkty. Patria k nim úložiská a haldy hlušínového materiálu, a tiež zatopené wydobyté bane, ktoré sú zdrojom kyslých banských vôd - acid mine drainage (AMD). AMD predstavuje vážny environmentálny problém s negatívnym dopadom na okolité vodné prostredie a riečne sedimenty v zmysle zvyšovania acidity, úbytku kyslíka a uvoľňovania ťažkých kovov (Tomaškin, 2007). Riešenie problémov banských odpadových vôd a celkove starých environmentálnych záťaží patrí k naliehavým úlohám súčasnosti v súvislosti so zvýšenou acidifikáciou a výskytom ťažkých kovov (Halašová, 2005). Jednou z možností eliminácie ťažkých kovov, resp. iných kontaminantov z banských vôd, je využitie akumulačnej schopnosti mikroorganizmov, vrátane mikroskopických húb (Kaduková, Štofko, 2006; Horváthová et al., 2009). Cieľom experimentu bolo v laboratórnych podmienkach sledovať akumuláciu vybraných chemických prvkov z AMD a z experimentálnych roztokov biomasou mikroskopických húb, a tiež zmeny pH roztokov v priebehu akumulácie.

Materiál a metódy

Mikroskopické huby. V experimentoch sme použili štyri kmene druhu *Aspergillus niger*, izolované z rôznych typov prostredia:

- *An-G* – z pôdy (fluvizem modálna, slabo alkalické až alkalické pH $H_2O/KCl = 7,7/7,4$) lužného lesa v oblasti Gabčíkova;
- *An-P* – z riečného sedimentu (silne kyslé pH $H_2O/KCl = 5,3/4,8$) potoka Blatina s prirodzeným obsahom As (363 mg/kg) a Sb (93 mg/kg) (Šimonovičová, 2004) z banskej oblasti Pezinok – Kolársky vrch;
- *An-N* – izolovaný priamo z uhoľného prachu (ultra kyslé pH $H_2O/KCl = 3,3/2,9$) v banskej oblasti Nováky so zvýšeným obsahom As (400 mg/kg) (Šimonovičová, 2008);
- *An-Š* – z pôdy (kambizem kultizemná) zo sondy č. 15 v rámci 24 m dlhej odberovej línie na lokalite Šobov pri Banskej Štiavnici s vysokým obsahom Al (830 mg/kg) a Fe (458 mg/kg) (Švančárková, 1999); lokalita výrazne ovplyvnená kyslým zvetrávaním s následkom extrémne nízkeho pH (ultra kyslé pH $H_2O/KCl = 3,0/2,7$).

Experimentálne roztoky. V experimentoch sme použili nasledovné modelové roztoky:

- prírodná AMD zo Smolníka (šachta Pech); koncentrácie biogénnych prvkov Fe [214 mg/l], Mg [265 mg/l], Ca [133 mg/l];
- zmesný roztok prvkov v koncentráciách podobných ich koncentráciám v prírodnej AMD Fe [176 mg/l], Mg [234 mg/l], Ca [98 mg/l];
- roztoky jednotlivých prvkov pripravené individuálne v koncentráciách Fe [201 mg/l], Mg [229 mg/l], Ca [88 mg/l].

Ako kontrolná vzorka slúžila deionizovaná voda. Sledovali sme tiež zmeny pH experimentálnych roztokov pred a po akumulácii vybraných prvkov.

Príprava biomas mycélia. Kultivácia kmeňov prebiehala 14 dní pri teplote 25 °C na šikmom Sabouraudovom agare (SAB, HiMedia, Mumbai, India) a následne v 45 ml tekutého SAB média inokulovaného 5 ml suspenzie konidií v sterilnej destilovanej vode. Vytvorené mycélium bolo odfiltrované, premyté v deionizovanej vode (Water Pro LS, Labconco, USA) s následným prenosom do 50 ml modelových roztokov, kde prebiehala stacionárna akumulácia 24 h pri 25 °C. Po akumulácii bolo mycélium znova odfiltrované, premyté v deionizovanej vode a vysušené v termostate pri teplote do 40 °C. Všetky experimenty prebiehali v troch paralelných opakovaniach, pričom vo výsledkoch sú uvedené priemerné hodnoty.

Stanovenie úbytku prvkov z roztoku akumuláciou. Množstvo chemických prvkov akumulovaných mikroskopickými hubami z roztoku sme stanovili metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) (Žemberyová et al., 2009).

Výsledky a diskusia

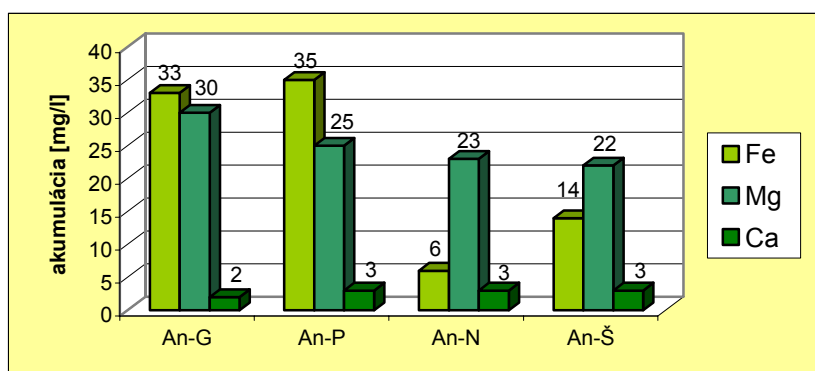
Kyslá banská voda (AMD) predstavuje jeden z najväznejších environmentálnych problémov v súvislosti s banskou činnosťou. Negatívne vplyva na okolité vodné prostredie a riečne sedimenty v zmysle zvyšovania acidity, úbytku kyslíka a uvoľňovania ťažkých kovov. Typickým príkladom vzniku a výskytu AMD na Slovensku je Smolnícka oblasť. Jedná sa o historické banské územie s tradičnou ťažbou Fe, Cu, Ag a Au (Jankulár, Šotník, 2009). Acidita územia je spôsobená oxidáciou sulfidických minerálov (Lintnerová et al., 2006), ako aj prítomnosťou baktérií rodu *Acidithiobacillus* a *Leptospirillum*, ktoré urýchľujú biologicko-chemickú oxidáciu sulfidickej síry a pyritu (Luptáková, 2006). Dôležitá

vlastnosti chemických prvkov (toxická, mobilita, biodostupnosť) súvisia s formou, v ktorej sa prvky v prostredí vyskytujú. Vzhľadom na tieto vlastnosti možno uvažovať o transporte prvkov do rastlín, a ďalej potravinovým reťazcom až do ľudského organizmu (Đurža, 2003). Sekundárne biogénne prvky Mg, Ca a Fe sú vzhľadom na ich vlastnosti potenciálne efektívne pri znižovaní mobility ťažkých kovov v životnom prostredí možnosťou nahrádzania iónov ťažkých kovov v rámci kationovej výmennej kapacity (Makovníková et al., 2006). Obsahy týchto prvkov (najmä Fe a Mg) v AMD zo Smolníka (šachta Pech) presahujú limitné hodnoty podľa Nariadenia vlády SR č.296/2005 Z. z. Experimentálne sme sledovali akumuláciu uvedených prvkov z AMD a z pripravených modelových roztokov.

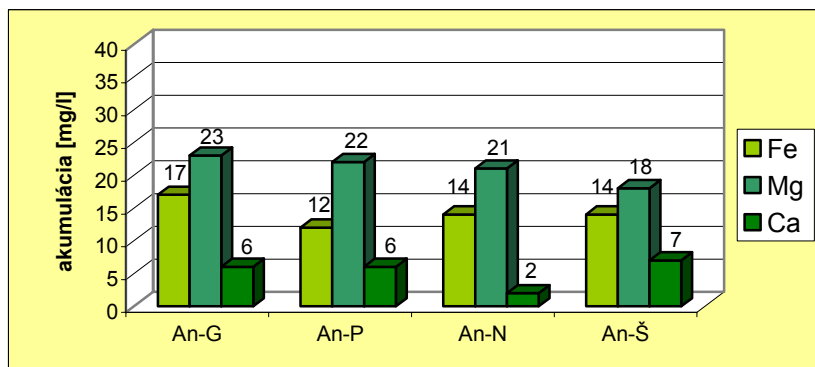
Z prírodnej AMD sme zaznamenali najvyššiu akumuláciu Fe kmeňom *An-P* (35 mg/l); výrazne najnižšia bola akumulácia Ca všetkými sledovanými kmeňmi (2-3 mg/l).

Priemerne najvyššia bola akumulácia Mg (25 mg/l), najnižšia Ca (2,7 mg/l). Najviac sa z hľadiska akumulácie uplatnili kmene *An-G* a *An-P* (obr. 1). Percentuálne klesala akumulácia v rade Fe (3-16 %) > Mg (8-11 %) > Ca (2 %).

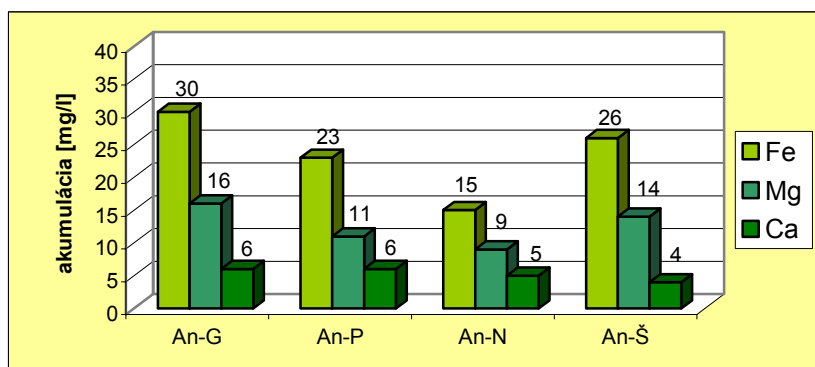
Z obrázku 2 vyplýva, že akumulácia prvkov z ich zmesného roztoku bola o niečo nižšia ako v prípade prírodnej AMD. Namerali sme najvyššiu akumuláciu Mg kmeňom *An-G* (23 mg/l). Výrazne najnižšia bola akumulácia Ca kmeňom *An-N* (2 mg/l). Podobne ako v predchádzajúcom prípade prírodnej AMD, aj v tomto modelovom roztoku bola zistená v priemere najvyššia akumulácia Mg (21 mg/l) a najnižšia akumulácia Ca (5,25 mg/l). Z hľadiska akumulácie priemerne neboli medzi sledovanými kmeňmi zaznamenané výraznejšie rozdiely (obr. 2). Percentuálne vyššia bola akumulácia Fe a Mg (rovnako 7-10 %); u Ca 2-7 %.



Obr. 1: Akumulácia prvkov z prírodnej AMD kmeňmi druhu *Aspergillus niger*



Obr. 2: Akumulácia prvkov z ich zmesného roztoku kmeňmi druhu *Aspergillus niger*



Obr. 3: Akumulácia prvkov z ich individuálnych roztokov kmeňmi druhu *Aspergillus niger*

Ako vyplýva z obrázku 3, v tomto modelovom rozto-ku bolo priemerne najviac akumulované Fe (23,5 mg/l); najmenej opäť Ca (5,25 mg/l). Najvyššiu hodnotu dosiah- la akumulácia Fe kmeňom *An-G* (30 mg/l) a najnižšiu akumulácia Ca kmeňom *An-Š* (4 mg/l). Hodnoty akumulá- cie sledovaných prvkov klesali v prípade všetkých kmeňov *A. niger* v poradí Fe > Mg > Ca (obr. 3). Percentuálne naj- vyššia bola akumulácia Fe (7-15 %) a vzhľadom na kon- centrácie prvkov v ich individuálnych roztokoch, percen- tuálne najnižšia akumulácia Mg (4-7 %).

Čo sa týka zmien pH v priebehu akumulácie, pôvodná hodnota pH prírodnej AMD (2,75) sa pôsobením mikrosko- pických húb v dvoch prípadoch zvýšila – u kmeňa *An-G* na 3,05 a u kmeňa *An-P* na 3,17. Naopak u kmeňov *An-N* a *An-Š* sme zaznamenali jej zníženie (na 2,37, resp. 2,34). Kmene *An-N* a *An-Š* pochádzajú z výrazne acidifikovaného prostre- dia (Nováky, Šobov), čo môže mať v ich prípade za násle- dok zvýšenú produkciu organických kyselín, ktoré sú vylučované do prostredia. Tým môže byť spôsobené zníže- nie už aj tak veľmi nízkeho pH prostredia (kyslej banskej vody). Mnohé mikroskopické huby, zvlášť rodu *Aspergil- lus*, majú tiež schopnosť akumulovať tieto látky, čím nadobúdajú určitú ekologickú výhodu voči iným mikro- organizmom, keďže tolerujú aj veľmi nízke pH (3-5, v niektorých prípadoch až 1,5). V zmesnom roztoku prv- kov sa oproti pôvodnému pH (0,66) hodnota nezmenila (u kmeňov *An-P* a *An-Š*) alebo sa zmenila iba zanedbateľne (na 0,67 u kmeňov *An-G* a *An-N*).

Záver

Problematika banských odpadových vôd a celkove starých environmentálnych záťaží patrí k diskutovaným témam v súvislosti so zvýšenou aciditou a výskytom ťaž- kých kovov. Ich negatívny vplyv je potrebné posudzovať vo vzájomných súvislostiach tak s ich obsahom ako aj s pohybom vo všetkých zložkách životného prostredia. Hoci v prípade nadlimitného množstva biogénnych prv- kov nemožno hovoriť o toxicite (Moore, 1991), aj ich zvýšené množstvo vo vodách a pôdach negatívne vplýva na životné prostredie. Jednou z možností znižovania ob- sahu prvkov v odpadových vodách je využitie biomasy mikroskopických húb.

Podakovanie

Príspevok je súčasťou grantovej úlohy VEGA č. 1/0159/08. Ďakujem mojej školiteľke doc. RNDr. Alexandre Šimonovi-

čovej, CSc. Podakovanie patrí aj Ing. A. Luptákovskej z Ústavu geotechniky SAV v Košiciach; doc. RNDr. M. Žemberyovej, CSc. a RNDr. J. Bartekovej, PhD. z Katedry analytickej chémie PriF UK, v spolupráci s ktorými bol výskum realizovaný.

Literatúra

- Ďurža O., 2003: Využitie pôdnej magnetometrie v environmen- tálnnej geochemii ťažkých kovov. Acta Geologica Universita- tis Comenianae, 58, 29-55
- Halašová, M., 2005: Environmentálny manažment I. FPV UMB Banská Bystrica, 92 s.
- Horvathová, H., Kaduková, J., Štofko, M., 2009: Effect of copper on zinc and nickel biosorption. In: Kaduková, J., Luptáková, A., Praščáková, M., Horvathová, H. (eds.): Biotechnology & Metals. 1st International Conference. September 24-25th, 2009, Košice, 33-36
- Jankulár, M., Šottník, P., 2009: Úprava kyslých banských vôd z ložiska Smolník. In: Burkhard, J., Halousková, O. (eds.): Sa- nační technologie XII. Sborník konference. 19.-21.5.2009, Uherské Hradistě, 262-263
- Kaduková, J., Štofko, M., 2006: Environmentálne biotechnológie pre hutníkov. Equilibria s.r.o., Košice, 141 s.
- Lintnerová, O., Šottník, P., Šoltes, S., 2006: Dissolved matter and suspended solids in the Smolník Creek polluted by acid mine drainage (Slovakia). Geol. Carpath. 57, 311-324
- Luptáková, A., 2006: Zatopené ložisko Smolník - zdroj kyslých banských vôd. In: Zborník príspevkov z 3. vedeckej konferencie s medzinárodnou účasťou - Environmentálne inžinierstvo, Košice, SR, 12.-13.9. 2006. TU, Stavebná fakulta, Košice, 81-85
- Makovníková J., Barančíková G., Dlapa P., Dercová K., 2006: Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme. Chemic- ké listy, 100, 424-432
- Moore, J.W. (1991): Inorganic Contaminants of Surface Water: Research and Monitoring Priorities. Springer – Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 334 p.
- Šimonovičová A., 2004: Soil microscopic fungi of Slovakia and their occurrence in environment. Eurotiales, *Trichocomaceae*. Phytopedon, Monograph, 3, 2. Gemini, Bratislava, 57 p.
- Šimonovičová, A., 2008: Soil microscopic fungi of Slovakia I. Letter of alphabet from A to N. Tlačiareň Kežmarok, s.r.o., 128 p.
- Švančárková, M., 1999: Mikrobiologicko-ekologické charakteristiky acidifikovaných pôd. Dizertačná práca. PriF UK Bratislava, 98 s.
- Tomaškin, J., 2007: Role of non-productional functions of gras- land in soil protection and environment. In Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 2, 1, 33-38
- Žemberyová, M., Shearman, A., Šimonovičová, A., Hagarová, I., 2009: Bio-accumulation of As(III) and As(V) species from water samples by two strains of *Aspergillus niger* using hydride generation atomic absorption spectrometry. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 89, 8-12, 569-581.

Sb kyslíkaté minerálne fázy ako produkty oxidácie sulfidov v prostredí banských odkalísk na opustenom Sb ložisku Poproč

Tomáš KLIMKO a Bronislava LALINSKÁ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie,
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

Úvod

Kontaminácia okolitého prostredia opustených banských diel antimónom je na Slovensku významným a špecifickým environmentálnym hazardom, ktorý sa však doposiaľ, bohužiaľ, viac menej prehliada. Veľké množstvo Sb ložísk zaraďuje Slovensko do malej skupiny štátov sveta, kde Sb ruda predstavovala (predstavuje) významný ekonomický artikel. Pre dokonalé pochopenie migrácie a správania sa toxických prvkov v prostrediach je potrebné detailné štúdium, ktorého neoddeliteľnou súčasťou je mineralogické štúdium fáz s obsahom sledovaných prvkov. Opustené Sb ložisko Poproč patrí rozlohou medzi menšie ložiská a aj obsah flotačných kalov v odkaliskách nie je veľký. Kontaminácia (acidifikácia a toxifikácia) okolia je však značná. Obsahom príspevku je prehľad doterajších výsledkov mineralogického štúdia sekundárnych minerálnych fáz s často vysokým obsahom Sb, ktoré vznikajú v dôsledku oxidácie sulfidov v prostredí banských odkalísk. Z mineralogického hľadiska ide o Fe, Fe/Sb (Fe>Sb) a Sb/Fe (Sb>Fe) oxihydroxidy, ktoré sú často nízko kryštalické až amorfné a sú často veľmi ľahko rozpustné vo vodnom prostredí. Práve nestabilita týchto fáz je nebezpečným faktorom z hľadiska možného uvoľňovania Sb (As) do okolitého prostredia a následnej interakcie s ľudským organizmom.

Ložiskové pomery a história ťažby

Opustené Sb-ložisko Poproč je situované v JV časti Spišsko-gemerského Rudohoria. Ťažba Sb rudy začala pravdepodobne už v 17. storočí a definitívne bola ukončená v roku 1965. Sb výskyty na ložisku Poproč boli predmetom intenzívneho kutania a ťažby najmä v 19. storočí a začiatkom 20. storočia. V území je známych 7 žíl a indícii Sb zrudnenia. Žily sa viažu na strmo uklonené až zvislé zlomové štruktúry smeru V–Z, ktoré sú konformné s bridličnatosťou. Všetky žily ležia v ultramylonite alebo tektonickom íle. Šošovky kremeňa s antimónom sú miestami mocné až 20 m priemerne však iba okolo 1,5 – 2 m (Grecula et al., 1995).

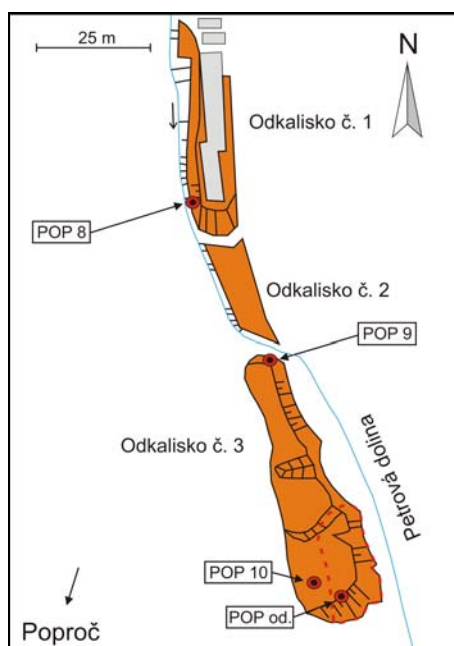
Hlavným minerálom Sb žíl je vždy kremeň a antimonit, vedľajšie minerály sú pyrit, arzenopyrit, markazit, pyrotit, berthierit, chalkopyrit, tetraedrit, sfalerit, zinkenit, füllöpit, jamesonit, chalkostibit, sfalerit a senarmontit (Kaličiaková et al., 1996; Klimko et al., 2009). Antimonit tvorí tzv. liaty typ rudy, ale aj impregnácie v okolí žily. V rokoch 1931 – 1965 sa v Poproči vyťažilo 10,3 kt antimónu a 80 kg zlata. Najvýznamnejším žilným pásom popročskej oblasti je žilné pásmo Anna-Agneška (Grecula et al., 1995). Kvalita rúd tu bola 1,85 % Sb, 12,6 % Fe, 0,12 % Cu, 0,01 % Zn, 0,19 % As a 0,4 % Pb s obsahom 3 – 6 g.t⁻¹ Au v koncentrácii (Kaličiaková et al., 1996).

Odkaliská na ložisku Poproč

Na ložisku Poproč sa začala Sb ruda floťačne spracovávať v roku 1939, v dôsledku čoho boli založené tri odkaliská, ktoré sú situované v pravej časti Petrovej doliny 0,5–1 km od obce. Výplň popročských odkalísk predstavujú vrstevnaté floťačné sedimenty hlinito-ílovitej (svetlohnej) až jemnozrnnej piesčitej konzistencie (sivej–tmavosivej farby). Najväčším odkaliskom na ložisku Poproč je odkalisko č. 3, ktoré predstavuje južnú časť systému odkalísk s rozmermi cca 100 x 45 x 6,5 m. V súčasnosti je veľká časť odkaliska č. 3 odbagrovaná a priemerný obsah toxických (As, Sb) prvkov v materiáli odkaliska je 0,18 obj. % As a 0,29 obj. % Sb (Kaličiaková et al., 1996).

Metodika

Terénny výskum za účelom odberu študijného materiálu sa uskutočnil v auguste 2008. Odkaliskový kal bol odobraný zo svahov odkaliska č. 1 a 3 (obr. 1) z celého profilu pomocou kopaných sond (Pop od., Pop 8 – Pop



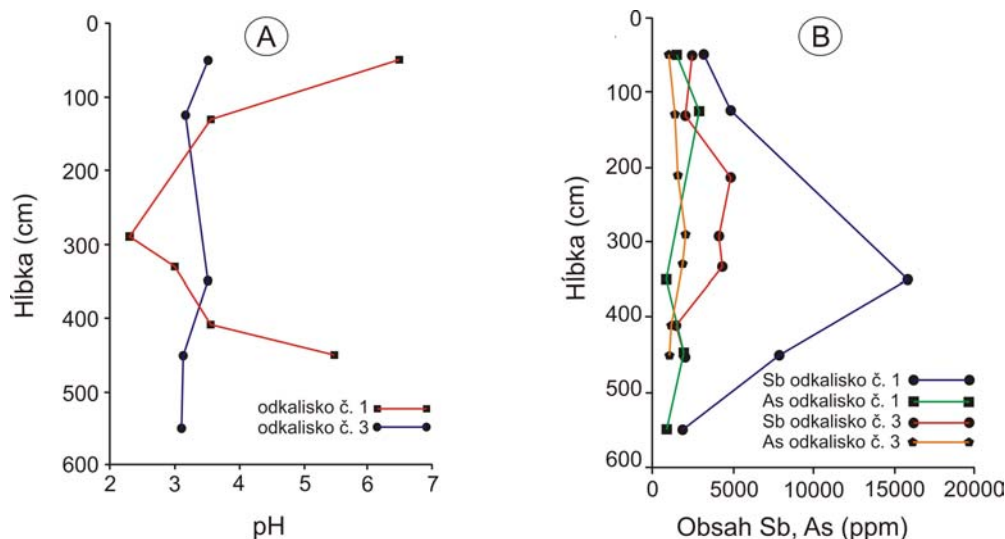
Obr. 1. Situačná mapa odkalísk na lokalite Poproč s vyznačenými miestami odberov vzoriek

10, približne 50 vzoriek). Vzorkový materiál bol spracovaný šľichovaním vo vode a v liehu a následné separovaný pomocou ťažkých kvapalín (bromoform). Ťažká frakcia šľichov (s obsahom sulfidov a produktov ich oxidácie) bola spracovaná pre účely mineralogického štúdia (výbrusy). Hlavné analytické metódy boli mikroskopia v prechádzajúcom a odrazenom svetle a elektrónová mikroanalýza (WDS, EDS a BSE metódy). Neutralizačný potenciál odkaliskového materiálu bol stanovený pomocou metódy Sobek et al. (1978) a schopnosť materiálu produkovať kyselinu sírovú bola stanovená metódou Miller et al. (1997).

Výsledky

Odkaliskový materiál na ložisku Poproč je tvorený striedajúcimi sa vrstvami piesčitého a ílovitého sedimentu s mocnosťou od niekoľko mm po približne 1 m. Piesčitý sediment prevláda v priepovrchových častiach odkalísk a smerom do hĺbky pribúda množstvo ílovitého materiálu. Svahy popročských odkalísk nie sú hradené ani z jednej strany a preto sú neustále vystavené vplyvu poveternostných podmienok a tým aj intenzívnej oxidácii. Vzorky odobrané zo severného svahu odkaliska č. 3 a z východného svahu odkaliska číslo 1 sú v celom profile tvorené zoxidovaným piesčito-ílovitým sedimentom. Pomer piesčitej a ílovej zložky je cca 10:1. Sulfidické minerály, ale predovšetkým produkty ich oxidácie, sú sústredené

v piesčitom sedimente a v ílovitom sedimente sa nenačádzajú. Jednotlivé vrstvy popročských odkalísk sa líšia predovšetkým hodnotami pH materiálu, chemickým zložením, obsahom sulfidických minerálov a produktov ich oxidácie. Na obrázku 2a je korelačný diagram znázorňujúci zmenu hodnôt pH odkaliskového materiálu s rastúcou hĺbkou. Z diagramu vyplýva, že pH prostredia odkaliska číslo 1 (POP 8) sa mení iba nepatrne a priemerná hodnota pH je 3,29. Hodnoty pH materiálu z odkaliska číslo 3 (POP 9) sú v jednotlivých horizontoch značne rozdielne (2,29-6,48). Vypočítaný neutralizačný potenciál (Sobek et al., 1978) odkaliska číslo 1 je 11 až 20 ton CaCO_3 /100 ton odkaliskového materiálu a priemerný n. p. odkaliska č. 3 je 16,25-22,75 ton CaCO_3 /100ton odkaliskového materiálu. Na základe metodiky Miller et al. (1997) bolo vypočítané množstvo H_2SO_4 produkovanej popročskými odkaliskami číslo 1 a 3. Materiál odkaliská č. 1 produkuje 0,78-2,65 kg H_2SO_4 /t materiálu a odkalisko č. 3 vyprodukuje 2,35-2,74 kg H_2SO_4 /t materiálu. Na obrázku 2b je znázornený korelačný diagram zastúpenia obsahu Sb a As v závislosti od meniacej sa hĺbky odkalísk. Najväčšie namerané koncentrácie antimónu (do 15,83 g/kg) boli pozorované v hĺbke 3,5 až 4 m odkaliska číslo 1 a v hĺbke 3,3-3,7 m odkaliska číslo 3 (do 4,38 g/kg). Najväčšie namerané koncentrácie arzenu (do 1,49 g) boli pozorované v hĺbke 0-0,5 m odkaliska číslo 1 a v hĺbke 3,3-3,7 m odkaliska číslo 3 (do 1.87 g/kg).



Obr. 2. a) - korelačný diagram znázorňujúci závislosť zmeny hodnoty pH odkaliskového materiálu od hĺbky, b) korelačný diagram znázorňujúci zmenu obsahu Sb a As v závislosti od hĺbky

Primárne sulfidické minerály – v materiáli popročských odkalísk jednoznačne prevládajú sekundárne produkty oxidácie sulfidov a primárne, oxidáciou neporušené sulfidy, vystupujú iba v obmedzenom množstve. Metódou EDS boli z primárnych sulfidov identifikované pyrit, arzenopyrit, antimonit a Sb-Fe sulfosol berthierit. Pyrit z pomedzi sulfidov vo vzorkách z oboch študovaných odkalísk jednoznačne prevláda. Kryštály pyritu sú vo väčšine prípadov úplne premenené na sekundárne Fe oxihydroxidy. Zriedkavo sa na kryštáloch pyritu tvoria lemy oxihydroxidov Fe s obsahom železa do 60,19 hm.%, As

do 3,21 hm.% a Sb do 4,20 hm.%. Arzenopyrit sa vo vzorkách vyskytuje veľmi zriedkavo. Tvorí reliktné kryštály zatláčané sekundárnym hydroxidom As skoroditom ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Skorodit bol identifikovaný metódou WDS. Obsah Fe v sekundárnom skorodite z odkaliska č. 3 na lokalite Poproč je do 26,00 hm.% a obsah As je do 33,58 hm.%. Antimonit sa vo vzorkách vyskytuje v malom množstve, ale častejšie ako arzenopyrit. Tvorí celistvé kryštály, ale aj drobnozrnité agregáty veľkosti niekoľko 100 μm , ktoré sú intenzívne popukane a prestúpené množstvom trhlín. Kryštály antimonitu sme pozorovali

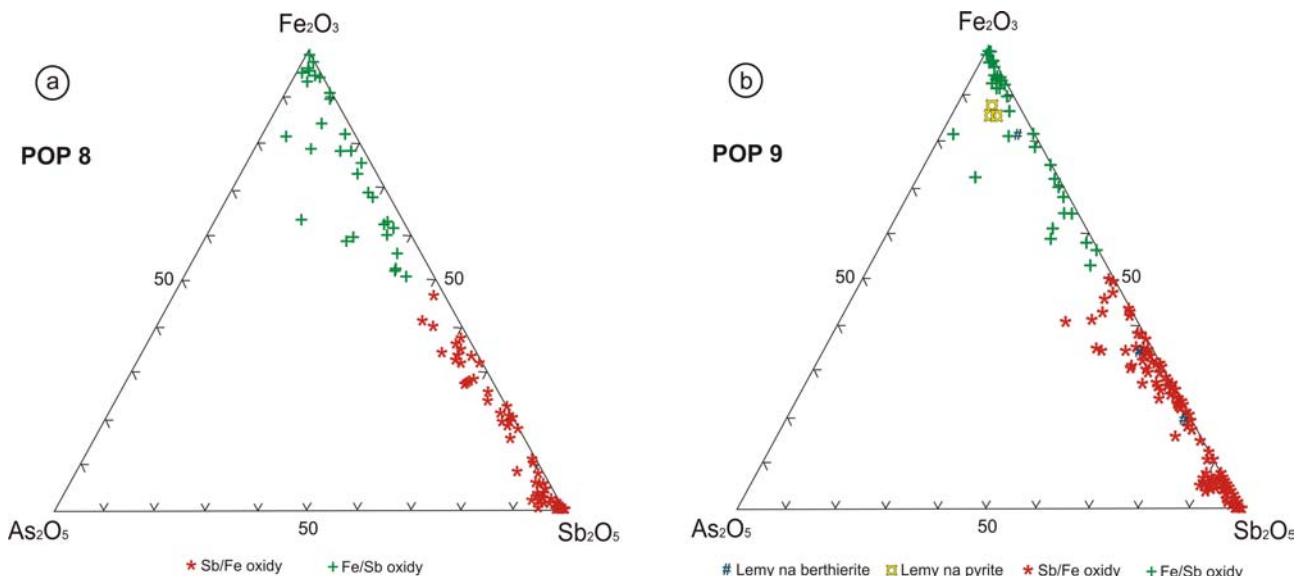
v ťažkej frakcii oboch študovaných odkalísk. Sb-Fe sulfosol berthierit sme pozorovali vo vzorkách pochádzajúcich z odkaliska číslo 3. Vystupuje v podobe drobných kryštálov v asociácii s kremeňom, ktorý je berthieritom zatláčaný. Zriedkavo sa na kryštáloch berthieritu tvoria oxidačné lemy s obsahom Sb do 43,59 hm.%, As do 3,27 hm. % a Fe do 19,06 hm.%.

Sekundárne produkty oxidácie sulfidov - sekundárne Sb/Fe ($\text{Sb} > \text{Fe}$) a Fe/Sb ($\text{Fe} > \text{Sb}$) oxihydroxidy sú najhojnejšie zastúpenými fázami s obsahom Fe, Sb a As v ťažkej frakcii materiálu z popročských odkalísk. Železité oxihydroxidy, ktoré vznikli pravdepodobne oxidáciou a premenou pyritu sú vo vzorkách zastúpené v najmenšom množstve. Tieto minerálne fázy vytvárajú nevýrazne zonálne kryštály pričom sme nepozorovali zmenu chemického zloženia jednotlivých zón. Obsah Fe v týchto fázach je do 70,42 hm.%. Obsah sledovaných prvkov Sb a As je zanedbateľný (okolo 0,02 hm. %).

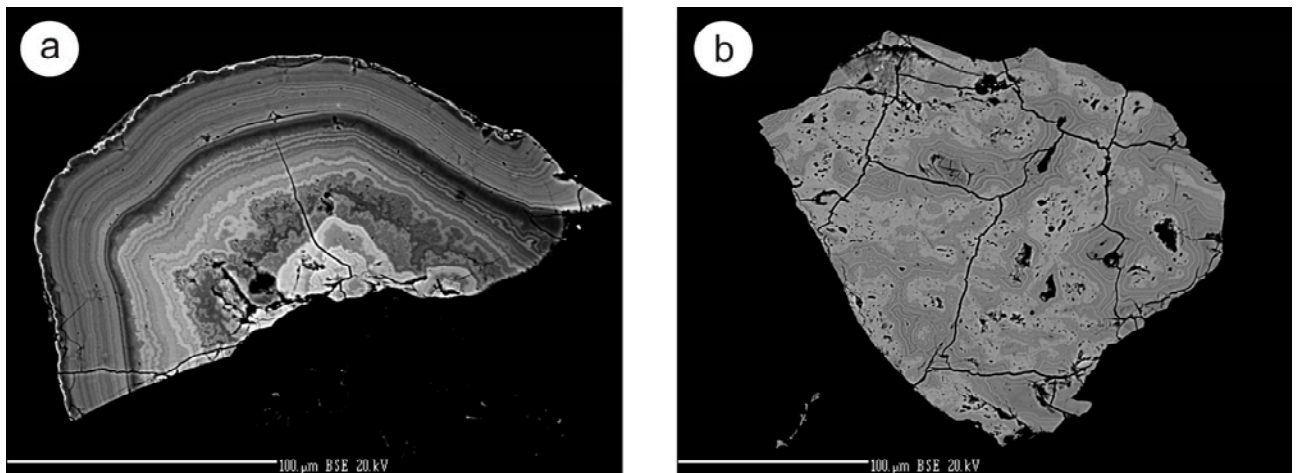
Veľmi významnou skupinou sekundárnych kyslíkatých fáz v ťažkej frakcii sú Fe/Sb a Sb/Fe oxihydroxidy (obr. 3a a 3b). Fe/Sb aj Sb/Fe oxihydroxidy sa vyskytujú

na oboch študovaných odkaliskách približne v rovnakom množstve. Na obrázku 3a je ternárny diagram chemického zloženia produktov oxidácie sulfidov z odkaliska číslo 1 so zameraním sa na hlavné oxidy tvoriace tieto fázy (Fe_2O_3 , As_2O_5 a Sb_2O_5). Obrázok 3b predstavuje obdobný ternárny diagram zastúpenia hlavných oxidov v produktoch oxidácie sulfidov v materiáli odkaliska číslo 3. Na oboch diagramoch prevládajú Sb/Fe oxihydroxidy s dominantným obsahom antimónu. Antimón uvoľnený z primárneho antimonitu je pravdepodobne sorbovaný na oxidačné lemy tvoriace sa okolo kryštálov pyritu (obr. 3b), ale predovšetkým sa spoločne s Fe vyzrážal v podobe samostatných minerálnych fáz v prostredí odkalísk *in situ*.

Fe/Sb oxihydroxidy s dominantným obsahom Fe (do 67,96 wt.%) tvoria často kryštály s výraznou zonálnosťou (obr. 4a) pričom svetlejšie zóny zodpovedajú minerálnym fázam s vyšším obsahom Sb a nižším obsahom Fe. Tieto oxihydroxidy však rovnako často tvoria aj nepravidelné, pórovité kryštály taktiež s pozorovateľnou zonálnosťou (obr. 4b).



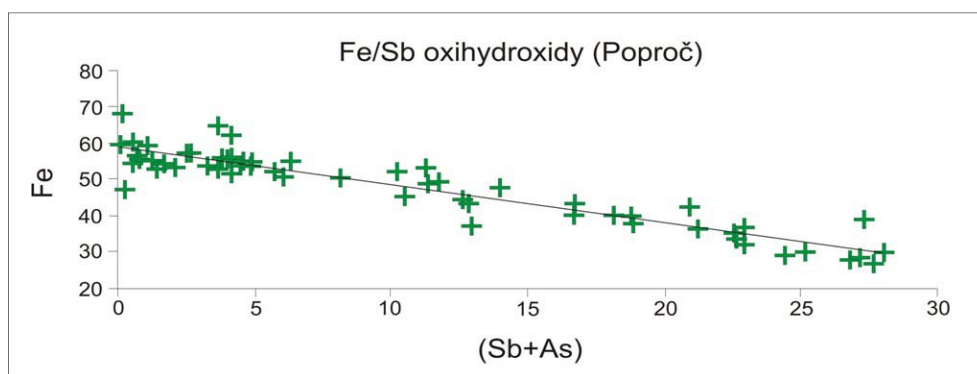
Obr. 3. Ternárny diagram zastúpenia hlavných oxidov (Fe_2O_3 , As_2O_5 a Sb_2O_5) v sekundárnych produktoch oxidácie sulfidov v prostredí banského odkaliska na lokalite Poproč. **a)** – odkalisko číslo 1; **b)** – odkalisko číslo 3.



Obr. 4. Zonálny kryštál Fe/Sb oxihydroxidu **(a)** a Sb/Fe oxihydroxidu **(b)** z odkaliska č. 3 (POP 9/3) na ložisku Poproč. Svetlé zóny obsahujú vyššie koncentrácie Sb a tmavé naopak vyššie koncentrácie Fe. (BSE)

V prípade Fe/Sb oxihydroxidov sme pozorovali takmer dokonalé vzájomné zastupovanie sa Sb+As a Fe (obr 5). Obsah Sb v týchto fázach je do 26,19 hm.% a As do 9,87 hm.%. Podobný zonálny charakter majú aj Sb/Fe oxidy s dominantným obsahom antimónu, ktoré vo vzorkách veľmi často vystupujú aj v podobe deštruovaných zŕn s veľkým množstvom pórov a trhlín. Obsah antimónu v týchto sekundárnych fázach je do 69,39 hm.%, obsah As je do 8,37 hm.% a obsah Fe je do 40,48 wt.%. Podobne ako pri Fe/Sb oxihydroxidoch sme pozorovali vzájomne zastupovanie sa Sb+As a Fe. Železo je v Sb/Fe

oxihydroxidoch nahrádzané Sb+As v menšej miere ako je to pri Fe/Sb oxihydroxidoch. Niektoré Sb/Fe kyslíkaté fázy obsahujú aj veľké množstvo Pb (až do 38,62 hm.%) pričom sme pozorovali vzájomné zastupovanie sa olova a antimónu. K zastupovaniu sa Pb a Sb dochádza iba v prípadoch ak je obsah olova v Sb/Fe oxihydroxidoch vyšší ako 5,00 hm.%. Zvýšený obsah olova (do 8,72 hm.%) sme pozorovali aj v niektorých Fe/Sb oxihydroxidoch s dominantným obsahom Fe. V tomto prípade k zastupovaniu sa Sb a Pb nedochádza.



Obr. 5. Korelačný graf znázorňujúci vzájomné zastupovanie sa Fe a (Sb+As) v sekundárnych Fe/Sb oxihydroxidoch z odkaliska č. 3 (POP 9) na ložisku Poproč. $R^2 = 0,85$.

Záver

Tvorba sekundárnych Fe kyslíkatých minerálnych fáz ako dôsledok oxidácie sulfidických minerálov je významný proces z hľadiska ovplyvňovania migrácie toxických prvkov (Sb, As) telesom odkaliska. Vysoká sorpčná schopnosť Fe oxihydroxidov, ale predovšetkým vznik nových minerálnych fáz Sb a Fe v odkalisku (in situ), spôsobujú spomalenie úniku toxických prvkov do okolitého prostredia. Najrozšírenejšou formou sekundárnych produktov oxidácie v prostredí popročských odkalísk sú Sb/Fe oxihydroxidy s vysokým obsahom Sb (do 69,39 hm.%). Tieto minerálne fázy vznikajú v silne kyslom prostredí (pH okolo 3), ktoré je obohatené o Sb a Fe. Sekundárne Sb/Fe minerálne fázy často vytvárajú minerálne zmesi s nízkou kryštalickosťou a chemickou a mechanickou nestabilitou v meniacom sa prostredí. Preto je identifikácia týchto fáz veľmi náročná a vyžaduje si použitie najmodernejších analytických metód. Sú to predovšetkým časovo a finančne náročné synchrotrónové metódy. V budúcnosti plánujeme na identifikáciu Sb/Fe minerálnych fáz použiť predovšetkým metódu mikro XRD (RTG - mikro difrakcia).

Odkaliská na opustenom Sb-ložisku Poproč sú významným zdrojom veľkého množstva Sb (do 15,83 g/kg) a As (2,89 g/kg) čo nepriaznivo pôsobí na okolité životné prostredie. Mineralogické štúdium ako súčasť komplexného postupu riešenia problémov s banskými odpadmi je nutnosťou pre pochopenie zložitých fyzikál-

no-chemických procesov, ktoré súvisia s distribúciou toxických (ale aj iných) prvkov a následnou kontamináciou okolitého prostredia.

PodĎakovanie. Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0268-06.

Literatúra

- Grecula, P. (Ed), Abonyi, A., Abonyiová, M., Antaš, J., Bartalský, B., Bartalský J., Dianiška, I., Držík, E., Ďud'a, R., Gargulák, M., Gazdačko, E., Hudáček, J., Kobulský, J., Lörincz, L., Macko, J., Návesňák, D., Németh, Z., Novotný, L., Radvanec, M., Rojkovič, I., Rozložník, L., Rozložník, O., Varček, C., Zlocha, J. 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria zväzok 1. Geokomplex, Bratislava, 834 s.
- Kaličiaková, E., Pacindová, N., Repčiak, M., Seliga, J., Volko, P., 1996: Poproč – haldy, skládky, odkaliská, VP – životné prostredie. Záverečná správa. Geologická služba Slovenskej republiky. Bratislava, 76 s.
- Klimko, T., Chovan, M., Huraiová, M., 2009: Hydrotermálne mineralizácia na antimonitových žilách Spišsko-gemerského rudohoria. Mineralia Slovaca, 41, 115-132.
- Miller, S., Robertson, A. and Donahue, T. 1997: Advances in Acid Drainage Prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test, Proc.4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, 533-549.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R. and Smith, R.M., 1978: Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils, Report EPA-600/2-78-054, U.S. National Technical Information Service Report PB-280 495.

Lu/Hf izotopy a genéza ZK granitoidov

M. KOHÚT¹, P. UHER², S. SERGEEV³ & I. KAPITONOV³

¹Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava, Mlynská dol. 1, SK-817 04 Bratislava

²Prírodovedecká fakulta UK Bratislava, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

³VSEGEI Sankt Petersburg, Sredny Prospekt 74, St.-Petersburg

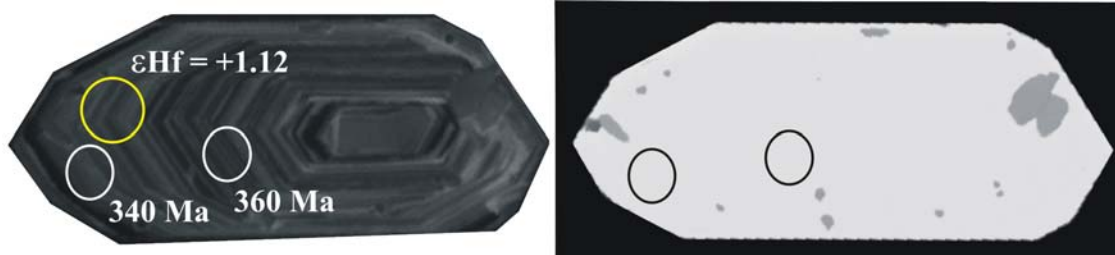
Úvod

Hafnium (Hf) je významný stopový prvok, nakoľko jeho izotopické zloženie predstavuje citlivý „stopovač“ plášťových a kôrových procesov. Základ využitia Hf izotopických pomerov v petrológii je rozpad ^{176}Lu na ^{176}Hf , kým ^{177}Hf je stabilný izotop. Počas tavenia plášťa, Hf rozpadom vstupuje do taveniny podstatne viac ako Lutécium (Lu). S pribúdajúcim časom preto $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ pomer narastá do väčších hodnôt v plášti ako v kôrových horninách. Keď sa zirkón v magmatických podmienkach formuje získava $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ izotopickú charakteristiku magmy s nízkym Lu/Hf pomerom. Tento pomer zostáva konštantný počas ďalšieho geologického vývoja a dovoľuje sa nám vyjadriť ku genéze hornín, keďže kôra a plášť majú odlišný Hf izotopický vývoj v čase. V granitických magmách vyššie hodnoty $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ (s hodnotami $\epsilon\text{Hf} > 0$) indikujú vstup juvenilnej plášťovej komponenty, či už priamo príivodom mafickej plášťovej taveniny, alebo pretavením juvenilnej z plášťa derivovanej, mafickej spodnej kôry. Nízke hodnoty $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ s ($\epsilon\text{Hf} < 0$) poskytujú evidencie pre kôrové prepracovanie. Mixing kôrových a plášťových magiem počas tvorby granitov môže byť detekovaný veľkým rozsahom hodnôt

pomerov $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ v zirkónových populáciách, ako aj zonalitou v $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ v rámci jedného zrna a odlišným nabohtením REE ako aj Y, Th, U, Nb a Ta (Griffin et al., 2002; Kemp et al., 2005; Belousova et al., 2006). Magmatické zirkóny často vykazujú internú zonalitu, ktorú môžeme pozorovať v leštenom nábruse s použitím odrazených elektrónov (BSE) a katodoluminiscencie (CL) v elektrónovom mikroskope.

Výsledky

Bodové Lu/Hf izotopické analýzy boli získané zo zirkónov, ktoré boli predtým datované U-Th-Pb metódou na SHRIMP-e v Celoruskom geologickom ústave (VSEGEI) v Petrohrade, výsledky sú publikované v prácach Kohút et al. (2009) a Putiš et al. (2009). Spolu 30 bodových analýz bolo realizovaných v tesnej blízkosti U-Th-Pb meraní s použitím laserovej ablácie na multi-kolektorovom hmotnostnom spektrometre s indukovanou plazmou (MC LA ICP-MS) – Neptune, výrobcu Finnigan (Thermo Fisher Scientific Inc.), na identickom pracovisku v Petrohrade z vybraných zirkónových zŕn, ktorých zonalita bola kontrolovaná v prechádzajúcom a polarizačnom svetle ako aj s použitím CL a BSE vid' Obr. 1.



Obr. 1 Študované zrn zirkónu z I-typového granodioritu Malých Karpát v CL a BSE zobrazení s vyznačením bodových analýz na SHRIMP-e a MC LA ICP-MS (Neptune). Veľkosť elipsy 20 x 25 μm .

Pri jednotlivých meraniach sa merali všetky 3 izotopické pomery ($^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$, $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ a $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$) z dôvodu vyhnutia sa interferenčným problémom. Na výpočet vývojovej línie sme použili rozpadovú konštantu $\lambda = 1,867 \cdot 10^{-11}$, súčasný $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0,0334$, chondritické zloženie $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0,28286$ a primordialne zloženie $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0,27978$. Modelové veky boli počítané k ochudobnenému plášťu (DM) s hodnotou $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0,28325$; kým dvojšťadiálne modelové veky ($\text{DM}_{2\text{st}}$) boli počítané s kôrovou korekciou $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0,0093$. Výsledky jednotlivých meraní sú prezentované v grafickej forme na Obr. 2.

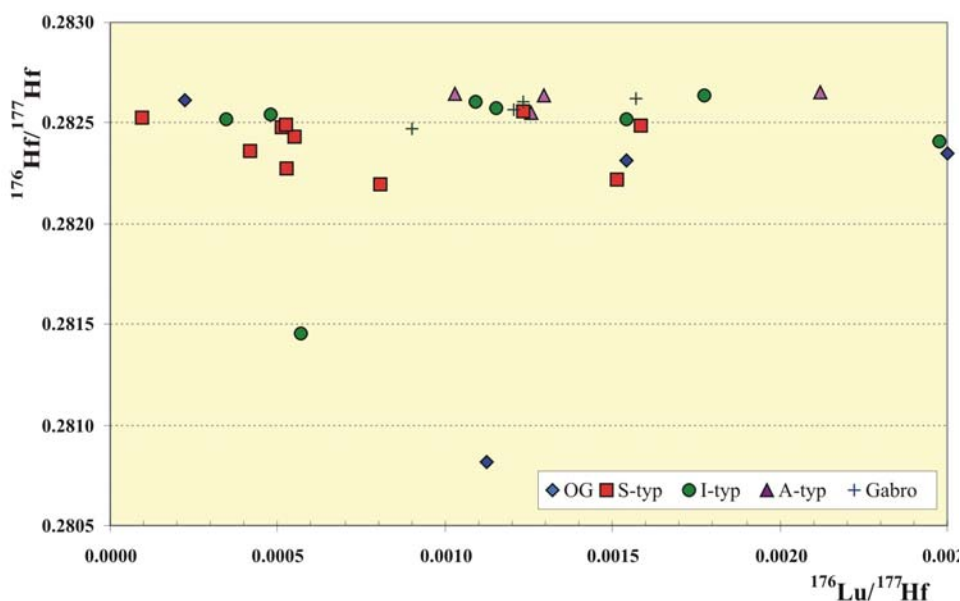
Pre genetické posúdenie významu Hf izotopov je však podobne ako pri Sr a Nd izotopickým systéme zavedené vyjadrenie ϵHf , kde sa namerané hodnoty $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ vzorky normalizujú ku chondritickému rezervoáru (CHUR). Priemerné ϵHf bodové zirkónové hodnoty našich študovaných ZK granitických hornín a asociujúceho gabra sú podané v Tab. 1, spolu s Hf modelovými vekmi, ako aj celohorninovými Nd modelovými vekmi a $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vekmi zo SHRIMP datovania. Grafické porovnanie ϵHf zirkónových hodnôt s celohorninovými ϵNd hodnotami študovaných hornín je podané na Obr. 3.

Získané Hf izotopické dáta (Tab. 1 & Obr. 3) jasne nasvedčujú, že pri genéze všetkých našich granitických hornín sa uplatnil vo väčšej alebo menšej miere plášťový materiál ako zdroj, pričom pri najstarších kambricko-ordovických ortorulách je recyklácia kôrového materiálu tak výrazná, že na prímies plášťového materiálu dnes už poukazujú len ojedinelé restitové jadrá zirkónov, kým pri genéze karbónskych I-typových granitoidov a permských A-typových granitov hral recyklovaný plášťový materiál dominantnú úlohu.

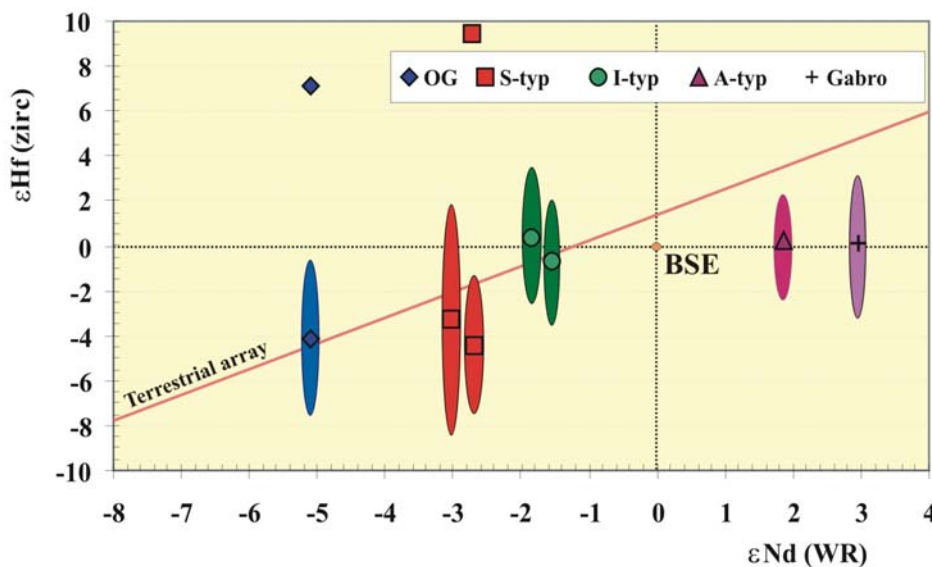
Hf modelové veky zo študovaných zirkónov predbežne nepotvrdili participovanie juvenilného plášťového materiálu pri genéze predmetných hornín počas devónsko-karbónskych (hercýnskych) subdukčno-kolíznych procesov, čo však z limitovaného počtu študovaných hornín (a hlavne zirkónov), pri súčasnom stupni poznania, jednoznačne nemôžeme vylúčiť.

Diskusia a záver

Lu/Hf izotopické zloženie zirkónov študovaných ZK granitických hornín preukázalo široké participovanie plášťového materiálu pri ich genéze, čo je v zhode s výsledkami z ostatných izotopických systémov (Rb/Sr, Sm/Nd, Pb/Pb, O, S a Li) použitých pri ich štúdiu (Kohút et al., 1999; Poller et al., 2001; Kohút & Recio, 2002; Kohút & Nabelek, 2008; Magna et al., in review). Plášťový materiál participujúci pri genéze I-typový a A-typových granitických hornín ZK, ako Lu/Hf izotopické zloženie zirkónov študovaných ZK granitických hornín preukázalo široké participovanie plášťového materiálu pri ich genéze, čo je v zhode s výsledkami z ostatných izotopických systémov (Rb/Sr, Sm/Nd, Pb/Pb, O, S a Li) použitých pri ich štúdiu (Kohút et al., 1999; Poller et al., 2001; Kohút & Recio, 2002; Kohút & Nabelek, 2008;



Obr. 2 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ vs. $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ diagram hodnôt izotopických pomerov z bodových analýz zirkónov ZK granitických hornín.



Obr. 3 Diagram ϵNd vs. ϵHf hodnôt študovaných ZK hornín poukazujúci ich na kôrovo-plášťový pôvod. (Elipsy zobrazujú rozsah bodových hodnôt; symboly uprostred elips majú len typovo-indikačný význam).

Tabuľka 1 Hf izotopické parametre študovaných zirkónov v porovnaní s modelovými vekmi.

Typ horniny	Priem. ϵ_{Hf}	St. odch.	Hf $t_{(\text{DM})}$ Ma	Hf $t_{(\text{DM2st})}$ Ma	n	Nd $t_{(\text{DM2st})}$ Ma	Pb-Pb vek Ma
OG	-4,5	1,38	895 - 3499	977 - 3609	4	1551	462 - 2771
S-typ	-1,69	2,64	1001 - 1502	1222 - 1749	10	1270 + 1299	350 - 1350
I-typ	-0,34	2,18	894 - 2545	1041 - 2668	8	1210 + 1292	345 - 1997
A-typ	+0,55	1,65	857 - 1007	1041 - 1215	4	850	264 - 270
Gabro	+0,54	2,10	916 - 1065	1110 - 1332	4	1038	355 - 375

Magna et al., in review). Plášťový materiál participujúci pri genéze I-typových a A-typových granitických hornín ZK, ako aj s nimi zviazaných gabroidných hornín (Branisko) má skôr charakter pretavenej, juvenilnej z plášťa derivovanej, mafickej spodnej kôry, než príspevok čerstvej plášťovej taveniny do devónskej subdukčnej zóny, čo predbežne vylúčilo zirkónové Hf modelové veky z týchto hornín. Homogénne magmatické jadrá zirkónov gabra (bez staršej restitovej populácie) z Braniska naznačujú kryštalizáciu z mierne diferencovanej taveniny pred 370 Ma (Kohút et al., 2009), pričom okrajové partie zirkónov dorastali pri tavení okolných I/S-typových granitoidov (350 Ma). Aj keď Rb/Sr, Sm/Nd, O a S izotopické charakteristiky poukazujú na dominanciu plášťového zdroja pri genéze tohto gabra, Pb/Pb, Li a teraz aj Lu/Hf izotopy indikujú skôr recykláciu mafického spodnokôrového materiálu. Nie je pochyb, že na pretavenie spodnej kôry je potrebný väčší teplotný tok z podstielajúceho plášťového astenolitu, avšak len rudimentárna prítomnosť devónskych vulkano-sedimentárnych produktov v rámci tatrovporodného kryštalinika skôr naznačuje, že vo vrchnom devóne tu bol pohltý embryonálny oceánsky bazén aj s okrajovým magmatickým oblúkom a energia z plášťového astenolitu sa vyčerpala na subdukčné pohltie otvárajúceho sa bazénu s následnou kolíznou HT/MP metamorfózou a tavením karbónskych granitoidov.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č.: APVV-0549-07.

Literatúra

- Belousova, E. A., Griffin, W. L. & O'Reilly, S. Y. 2006: Zircon crystal morphology, trace-element signatures and Hf-isotope composition as a tool for petrogenetic modelling: examples from eastern Australian granitoids. *Journal of Petrology*, 47, 329-353.
- Griffin, W.L., Wang, X., Jackson, S.E., Pearson, N.J., O'Reilly, S.Y., Xu, X. & Zhou, X. 2002: Zircon chemistry and magma genesis, SE China: In-situ analysis of Hf isotopes, Pingtan and Tonglu igneous complexes. *Lithos*, 61, 237-269.
- Kemp, A.I.S., Wormald, R.J., Whitehouse, M.J. Price, R.C. 2005: Hf isotopes in zircon reveal contrasting sources and crystallization histories for alkaline to peralkaline granites of Temora, southeastern Australia. *Geology*, 33/10, 797-800.
- Kohút, M. & Recio, C. 2002: Sulphur Isotope Study of Selected Hercynian Granitic and Surrounding Rocks from the Western Carpathians (Slovakia). *Geologica Carpathica*, 53/1, 3-13.
- Kohút, M. & Nabelek, P.I. 2008: Geochemical and isotopic (Sr, Nd and O) constraints on sources for Variscan granites in the Western Carpathians – implications for crustal structure and tectonics. *Journal of Geosciences*, 53, 307-322.
- Kohút, M., Kovach, V.P., Kotov, A.B., Salnikova, E.B. & Savatenkov, V.M. 1999: Sr and Nd isotope geochemistry of Hercynian granitic rocks from the Western Carpathians – implications for granite genesis and crustal evolution. *Geologica Carpathica*, 50/6, 477-487.
- Kohút, M., Uher, P., Putiš, M., Ondrejka, M., Sergeev, S., Larionov, A. & Paderin, I. 2009: SHRIMP U-Th-Pb zircon dating of the granitoid massifs in the Malé Karpaty Mountains (Western Carpathians): Evidence of Meso-Hercynian successive S- to I-type granitic magmatism. *Geologica Carpathica*, 60/5, 345-350.
- Kohút, M., Mänttari, I., Putiš, M., Uher, P., Sergeev, S. & Rodionov, N. 2009: SHRIMP U-Pb zircon dating of the tonalitic gneisses and granitic rocks from the Branisko Mts. (Inner Western Carpathians) and its tectonic significance. *CETeG meeting Pécs*, 17.
- Magna, T., Janoušek, V., Kohút, M., Oberli, F., Wiechert, U. & Erban, V. (in review) Fingerprinting sources of granitic rocks with lithium isotopes and the link to subduction-related origin of A-type granites. *Submitted in Earth Planet. Sci. Lett.*
- Poller, U., Todt, W., Kohút, M. & Janák, M. 2001: Nd, Sr, Pb isotope study of the Western Carpathians: implications for Palaeozoic evolution. *Schweizerische Mineralogische Petrographische Mitteilungen*, 81, 2, 159-174.
- Putiš, M., Ivan, P., Kohút, M., Spišiak, J., Siman, P., Radvanec, M., Uher, P., Sergeev, S., Larionov, A., Méres, Š., Demko, R. & Ondrejka, M. 2009: Metagneous rocks of the West-Carpathians basement as an indicator of Early Paleozoic extension-rifting/breakup events. *Bull. Soc. Geol. France*, 180 (6), 459-469.

Použitie ihličia pre diagnostikovanie ťažkých kovov

Eva KOMANICKÁ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochemie
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, komanicka@fns.uniba.sk

Úvod

Na stanovenie ťažkých kovov v ihličí, bol vybratý nikel (mohli byť použité aj iné PTP, vid'. Tab.1) ako nástroj pre diagnostikovanie toxicity ťažkých kovov v borovici lesnej (*Pinus sylvestris*) a smreku obyčajnom (*Picea abies*) v geochemicky anomálnom prostredí vo flyšovej oblasti východného Slovenska. Analýzy ihličia sú široko používané ako diagnostický nástroj pri štúdiách kolobehu lesných živín ako aj na monitorovanie kontaminácie pôd a ovzdušia. Asimilačné orgány lesných drevín sú efektívnym filtrom na zachytávanie ťažkých kovov (Hultberg 1985). V znečistenom prostredí sa hromadia na povrchu ihličia potenciálne toxické prvky (PTP), ktoré sa cez stromy akumulujú do lesnej pôdy (Hyvärinen 1990; Nieminen et al. 1999; Wulff and Kärenlampi 1993). V tejto súvislosti bolo vyvinutých niekoľko rôznych metód pre stanovenie PTP z ihličia. Najjednoduchšou metódou je umývanie destilovanou vodou, tá však identifikuje iba časť kovov, ktoré sa viažu na povrch ihličia (Raitio 1995). Účinnéjšie sú metódy extrakcie pomocou chloroformu, slabých kyselín, alebo chelačného činidla, ktoré boli tiež vo veľkej miere používané na rozpúšťanie epikutikúlárnej voskovej vrstvy ihličia. Tým by boli zachytené všetky prvky stanovené na povrchu ihličia. Nevýhodou týchto techník bolo vyluhovanie prvkov z tkanív vo vnútri ihličia počas vymývania. Ďalšou nevýhodou je nekvantitatívny charakter týchto metód. Bolo by nesmierne ťažké definovať čas a intenzitu vymývania potrebnej na úplné rozpustenie epikutikúlárnej voskovej vrstvy ihličia (Simmler et al. 1989; Raitio 1995; Rautio and Huttunen 2003). Cieľom príspevku bolo overiť použitie ihličia ako nástroja pre diagnostiku toxicity ťažkých kovov, poukázať na ich možný vstup z bioty do pôdy vo vybratých lokalitách (Podolíneč, Forbasy, Stará Ľubovňa, Drienica, Kamenica nad Torysou).

Materiál a metódy

a) Odber pôdnych vzoriek bol robený z humusových horizontov do hĺbky 20 cm, pričom boli odobraté zmesné vzorky z plochy štvorca o hrane 25 m², najmenej z piatich odberových miest (Podolíneč, Forbasy, Stará Ľubovňa, Drienica, Kamenica nad Torysou). Vzorky boli sušené v laboratórnych podmienkach, mierne predrvené a sitované za sucha. Na analýzy boli použité frakcie pod 2 mm po kvartácii.

b) Vzorky ihličia boli umyté destilovanou vodou vysušené v laboratórnych podmienkach a rozomleté na analytickú jemnosť.

c) Analýzy boli vykonané v akreditovaných Ekologických a veterinárnych laboratóriách s.r.o. Spišská Nová Ves podľa zaužívaných metodík (Cr, Ni, Cd, Pb-ETAAS; Cu, Zn-FAAS; As-HG-AAS; Co, Mo, Be, V-AES-ICP).

Výsledky a diskusia

Veľká časť z celkového obsahu ťažkých kovov v ihličí v oblastiach kontaminovaných pôd vo flyšovej oblasti východného Slovenska s usadzovaním častíc, je vo forme prachu, ktorý sa hromadí na povrchu ihličia, ktorý nepreniká do vnútra ihličia (Kozlov et al., 2000; Nieminen et al., 1999; Turunen, 1997). Vysoké koncentrácie ťažkých kovov v ihličí nemusia nevyhnutne predstavovať žiadne akútne toxické nebezpečenstvo pre metabolizmus rastlín. V dôsledku toho je potrebné dbať pri porovnaní výsledkov analýz ihličia s úrovňou toxicity prvkov v ihličí (Rautio a Huttunen, 2003). Ak chceme predísť tomuto problému, mnohí výskumníci odporúčajú, aby vzorky ihličia boli umyté chloroformom pred chemickou analýzou, aby sa mohli stanoviť PTP vo vnútri ihličia (Raitio, 1995). Koreňový príjem bol považovaný za hlavnú cestu pre prístup ťažkých kovov v rastlinách, avšak prenikanie cez ihličie bolo tiež skúmané (Hagemayer et al., 1986; Tyree et al., 1990; Turunen et al., 1997). Rastliny nikel pomerne ľahko prijímajú, pričom sa preukázala pozitívna korelácia medzi jeho obsahom v rastlinách a v pôdnom roztoku (Kabata-Pendias 2001). Distribúciu niklu v asimilačných orgánoch lesných drevín (listnatých aj ihličnatých) študovala na Slovensku Maňková (1996). Priemerný obsah niklu v asimilačných orgánoch jednotlivých drevín bol pre smrek obyčajný 2,5 - 2,6 mg.kg⁻¹ borovicu lesnú 3,1 až 3,4 mg.kg⁻¹ (Maňková 1996). Porovnanie výsledkov z distribúcie niklu v pôdach poukazuje na to, že vyššie koncentrácie vo flyšových oblastiach sa súčasne odrážajú vo vyšších koncentráciách týchto prvkov vo vegetatívnych orgánoch rastlín (Maňková 1996). Výsledky analýz ihličia niektorých ihličnatých drevín sú uvedené v Tab. 1.

Za modelový prvok bol vybratý nikel, v tabuľke sú zastúpené aj iné prvky. V geochemicky anomálnom prostredí, kde sú pôdy silne kontaminované, boli vysoké obsahy aj v ihličí, aj keď bola použitá najjednoduchšia metóda pre analýzu ihličia. Napríklad v Starej Ľubovni sú obsahy niklu v ihličí smreka obyčajného (*Picea abies*) 29,1 mg.kg⁻¹. V ostatných lokalitách kolíše obsah niklu 0,7 - 29,1 mg.kg⁻¹.

Tab. 1. Obsahy stopových prvkov v ihličí

Lokalita	Druh	Ni	Cr	V	Mo	Zn	Cu	Pb	Cd	Co	As	Be
		mg.kg ⁻¹										
Podolíneec	Smrek obyčajný (<i>Picea abies</i>)	3,2	1,05	<1	0,4	47,4	3,93	0,23	0,33	<0,5	<0,3	<0,05
Forbasy	Borovica lesná (<i>Pinus sylvestris</i>)	0,7	0,85	<1	<0,2	59,6	3,69	0,39	<0,05	<0,5	<0,3	<0,05
Stará Ľubovňa	Smrek obyčajný (<i>Picea abies</i>)	29,1	0,78	<1	<0,2	36,4	2,64	0,45	0,13	<0,5	<0,3	<0,05
Drienica	Borovica lesná (<i>Pinus sylvestris</i>)	4,5	0,78	<1	0,6	89,5	3,54	0,89	0,42	<0,5	<0,3	<0,05
Kamenica n/Torysou	Borovica lesná (<i>Pinus sylvestris</i>)	2,2	<0,5	<1	<0,2	40,5	4,75	0,52	0,08	<0,5	<0,3	<0,05

Záver

Ihličie ako nástroj pre diagnostikovanie toxicity ťažkých kovov v geochemicky anomálnom prostredí sa potvrdilo. V študovaných lokalitách boli zvýšené koncentrácie niklu a ostatných PTP. Ak chceme analyzovať ihličie iba na povrchu stačí ho umyť destilovanou vodou a vysušiť v laboratórnych podmienkach. Pre analyzovanie ihličia v jeho vnútri je potrebné použiť chloroform, slabé kyseliny, alebo chelačné činidlo. V budúcnosti bude dobré použiť aj iné metódy pre prípravu vzoriek z ihličia, mohli by sa tak dostať vyššie koncentrácie PTP v ihličí.

PodĎakovanie: Táto práca bola podporovaná grantom UK 262/2009, APVV-0231-07 a VEGA 1/0238/08.

Literatúra

- Hagemayer, J., Kahle, H., Breckle, S.W. 1986: Cadmium in *Fagus sylvatica* L. trees and seedlings: leaching, uptake and interconnection with transpiration. Water, Air, Soil Pollution 29, 347–359.
- Hultberg, H. 1985: Budgets of base cations, chloride, nitrogen and sulphur in the acid lake Gårdsjön Catchment, SW Sweden. Ecological. Bulletin 37, 133–157.
- Hyvärinen, A. 1990: Deposition on Forest Soils – Effects of Tree Canopy on Throughfall in P. Kauppi, P. Anttila and K. Kenttämies (eds.), Acidification in Finland, Springer, Berlin, 199–213.
- Kabata-Pendias, A. 2001: Trace elements in Soils and Plants, CRC Press, London, 409 p.
- Kozlov, M.V., Haukioja, E., Bakhatiarov, A.V., Stroganov, D.N., Zimina, S.N. 2000. Root versus canopy uptake of heavy metals by Birch in an industrially polluted area: contrasting behaviour of Ni and Cu. Environmental Pollution 107: 413–420.
- Maňkiovská, B. 1996: Geochemický atlas Slovenska. Časť II: Lesná biomasa, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava. 87 s.
- Nieminen, T.M., Derome, J., Helmisaari, H.S. 1999: Interactions between precipitation and Scots pine canopies along a heavy-metal pollution gradient. Journal of Environmental Quality 106, 129–137.
- Raitio, H. 1995: Influence of SampleWashing on the Foliar Chemical Composition. 3rd Meeting of the forest foliar expert panel. International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests-ICP Forests. Vienna 6–8, 8.
- Rautio, P., Huttunen, S. 2003: Total vs. internal element concentrations in Scots pine needles along a sulphur and metal pollution gradient. Environmental Pollution 122, 273–289.
- Simmleit, N., Toth, A., Szekely, T., Schulten, H. R. 1989: Characterization of particles adsorbed on plant surfaces. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 36, 7–11.
- Turunen, M., Huttunen, S., Percy, K.E., McLaughlin, C.K. Lamppu, J. 1997: Epicuticular wax of subarctic scots pine needles: response to sulphur and heavy metal deposition. New Phytologist 135, 501–515.
- Tyree, M.T., Tabor, C.A., Wescott, C. R. 1990. Movement of cations through cuticles of *Citrus aurantium* and *Acer saccharum*. Diffusion potentials in mixed salt solutions. Plant Physiology 1: 120–126.
- Wulff, A., Kärenlampi, L. 1993: The effect of the exclusion of dry and wet deposition on visible symptoms and accumulation of sulphur and fluoride by *Picea abies* needles near point-sources. Scandinavian. Journal of Forest Research 8, 498–509.

Úloha vody v genéze pseudokrasových javov v kvarcitoch stolových hôr Guayanskej vysočiny

Tomáš LÁNCZOS¹, Roman AUBRECHT², Miloš GREGOR³, Ján SCHLÖGL², Branislav ŠMÍDA⁴, Lukáš VLČEK⁵, Charles BREWER-CARÍAS⁶, Federico MAYORAL⁶

¹Katedra geochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

²Katedra geológie a paleontológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

³Geologický ústav Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

⁴Slovenská speleologická spoločnosť, Liptovský Mikuláš

⁵Slovenská správa jaskýň, Liptovský Mikuláš

⁶Grupo Espeleológico de la Sociedad Venezolana de Ciencias Naturales, Caracas, Venezuela

Úvod

Otázka genézy krasových resp. pseudokrasových javov v kvarcitoch vo všeobecnosti zatiaľ nebola v geologickej verejnosti veľmi široko diskutovaná a pravdepodobne aj preto v tejto otázke zatiaľ vládne do istej miery vzácna zhoda. V súčasnosti najakceptovanejším modelom vzniku kvarcitového krasu je model arenizácie prezentovaný Martinim (1979), t.j. rozpúšťanie kremenného tmelu kvarcitov a následné uvoľňovanie kremenných zŕn infiltrovanými zrážkovými vodami. Podľa Chalcrafta a Pye (1984) a Wraya (1997) rozpúšťanie prebieha penetratívne pozdĺž plôch styku medzi jednotlivými zrnami a plôch medzi vrstvami. Tento model je plne akceptovaný pre vysvetlenie karstogenézy v kvarcitoch vo všeobecnosti napr. Briceňom et al. (1991). Arenizáciou bola vysvetlená napr. genéza krasového systému Aonda na venezuelskej stolovej hore Auyán Mécchiom a Piccinim (2009). Vo vyššie uvedených hypotézach voda vstupuje ako rozpúšťadlo kremitého tmelu a erózne, resp. transportné médium. Podľa našich poznatkov však voda predstavuje podstatne komplexnejší faktor v uvedených procesoch, navyše je dominancia rozpúšťacích procesov vo svetle nových poznatkov diskutabilná, takže navrhujeme pre pomenovanie študovaného prírodného fenoménu používať termín pseudokras.

Lokalizácia a geologické pomery

Známe stolové hory (tepui alebo tepuy) sa nachádzajú vo venezuelskej časti Guayanskej vysočiny (juhovýchodná Venezuela, štát Bolívar). Širšie okolie stolových hôr je tvorené odlesnenou savanou nazvanou Gran Sabana (4°30'–6°45' N a 60°34'–62°50' W), v hornej časti povodia rieky Caroní, jedného z hlavných prítokov rieky Orinoco.

Širšie okolie oblasti Gran Sabana je budované horninami Guayanského štítu ktorý predstavuje severný segment Amazónskeho kratónu. Guayanský štít sa rozprestiera na ploche asi 900 000 km² v oblasti medzi riekami Amazonka a Orinoco (Cordani et al., 1988 in Voicu et al. 2001).

Stolové hory sú tvorené horninami skupiny Roraima pozostávajúcej z pieskovcov so zdrojovou oblasťou v Transamazónskom pohorí, ktoré boli deponované v predobľukovej panve v prostredí divočiach riek, delt a plyn-

kého mora, avšak prevažujú piesočnaté kontinentálne depozity (Reis et al. 1990 in Santos 2003). Horniny skupiny Roraima tvoria stolové hory, kvesty a kozie chrbty čnejúce ponad paleoproterozoické podložie o mocnosti od 200 m do vyše 3000 m. Skupina pozostáva z nasledujúcich formácií v postupnosti od najspodnejšej k najvrchnejšej: Arai, Suapi (Uiramutã, Verde, Pauré, Cuquenán, Quinô), Uaimapuê a Matauí (Reis a Yáñez, 2001). Stolové hory sa vytvárali najmä v rámci formácie Matauí. Vek hornín najvrchnejšej časti skupiny Roraima stanovený na základe U-Pb metódy v zirkónoch v zelených tufoch formácie Uaimapuê je 1873 ± 3 Ma (Santos et al., 2003)

Metodika

V predloženom príspevku sú prezentované výsledky terénneho geologického, geochemického a mikrobiologického výskumu viacerých kvarcitových jaskýň stolových hôr Macizó del Chimantá a Monte Roraima počas expedícií v rokoch 2007 a 2009. Počas terénnych prác boli odobrané vzorky hornín, speleotém, mikrobiologického materiálu a vody. Horninové vzorky a vzorky speleotém boli skúmané polarizačným mikroskopom, scanovacím elektrónovým mikroskopom (SEM) a RTG difrakčnou analýzou. Vo vzorkách vôd boli in situ stanovené hodnoty pH a mernej elektrickej vodivosti. Ešte v deň odberu bolo vo vzorkách filtrovaných cez filter 0,45 µm boli kufríkovým kolorimetrom Merck Spectroquant® Multy v r. 2007 stanovené Fe, SiO₂-Si, Al, PO₄³⁻-P, NO₃⁻-N; v r. 2009 bol súbor parametrov doplnený o Mn a NH₄⁺-N. V laboratóriách Oddelenia izotopovej geológie Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra boli v týchto vzorkách stanovené hodnoty δD a δ¹⁸O.

Výsledky

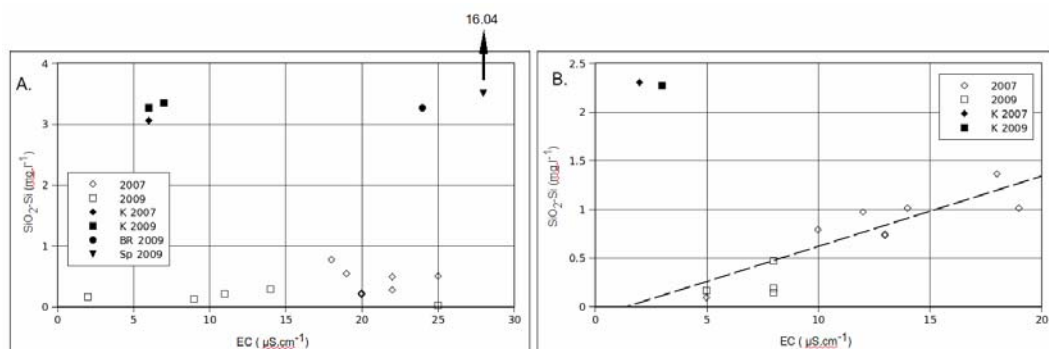
Úloha vody v procese tvorby pseudokrasových javov v kvarcitoch je zrejme podstatne komplexnejší fenomén ako to bolo doteraz popisované (Martini, 1979; Chalcraft a Pye, 1984; Wray, 1997). V ďalšom texte popíšeme špecifickú úlohu vody v procese diagenézy kvarcitov, rozpúšťacích procesov, ako transportného média a tiež jej úlohu pri tvorbe speleotém.

V procese diagenézy kvarcitov má voda svoju špecifickú funkciu vytváraním predispozície tvorby pseudo-

krasových fenoménov. Už na povrchu stolových hôr masívu Chimantá a Monte Roraima je zjavná rôzna odolnosť jednotlivých polôh kvarcitov voči erózii. V polohách s najmenšou odolnosťou je typická prítomnosť odolných stĺpovitých útvarov vyvetrávajúcich zo stien. Tieto útvary je možné pozorovať aj v jaskyniach, kde niekedy podpierajú stropy jaskýň, vytvárajúcich tak vnútorný skelet jaskynných priestorov. Slabo spevnený až nespevnený piesočnatý materiál spomedzi stĺpovitých útvarov bol podrobený skúmaniu v SEM na základe čoho sme zistili, že tento materiál nenesie stopy prítomnosti kremitého tmelu, ktorý by bol v procese arenizácie rozpúšťaný a ani samotné kremenné zrná nevykazujú žiadne známky napeptávania, či rozpúšťania. Na základe tohto pozorovania usudzujeme, že tieto polohy boli najviac spevnené iba v rámci spomínaných stĺpovitých útvarov. Vznik takýchto útvarov môže byť dôsledkom tzv. prstového prúdenia, resp. prúdenia lievikom (Bauters et al., 1999; Liu et al., 1994) ktoré vzniká počas presakovania diagenetických roztokov z nadložnej vrstvy piesku s nižšou hydraulickou vodivosťou do vrstvy, ktorej hydraulická vodivosť je vyššia. Nadložná vrstva je v dôsledku nižšej rýchlosti prúdenia nasýtená roztokmi v celom objeme, avšak pri prestupe do vrstvy pod ňou sa prúdenie zrýchli, ale už nevyplní celý medzizrnový priestor polohy, ale postupuje v podobe prstovitých prúdov. Roztoky prednostne postupujú v prúdoch, kde už bol piesok raz zmáčaný (Liu et al., 1994) a tým pádom dochádza k diagenéze iba v priestore týchto postupových ciest, ktoré sú spevnené vo forme stĺpov.

Rozpúšťanie horninotvorných minerálov sa vo všeobecnosti považuje za kľúčový proces vzniku krasových javov; podľa Martiniho (1979) je rozpúšťanie kremenného tmelu kvarcitov tiež spúšťacím mechanizmom vzniku krasových javov v kvarcitoch. Významný vplyv rozpúšťacích procesov by sa mal prejaviť skôr za podmienok vyšších hodnôt pH, avšak tomuto podľa našich priamych

pozorovaní protirečia nami pozorované mimoriadne nízke hodnoty pH (3,3 až 5,64), čo je v súlade s publikovanými údajmi o geochémii prírodných vôd Gran Sabany (Briceño et al., 1991). Extrémne nízke hodnoty pH v týchto vodách sú spôsobené jednak slabou neutralizačnou schopnosťou reakcií voda – hornina a tiež rozkladnými procesmi rastlinného detritu produkujúcimi rôzne organické kyseliny, čo sa prejavuje aj typickým žltým až červeným zafarbením vody. Nízka intenzita reakcií rozpúšťania rôznych foriem SiO_2 , či už kremenných zŕn alebo kremitého tmelu kvarcitov jednotky Matauí sa prejavuje nízkymi hodnotami mernej vodivosti a teda aj celkovým obsahom rozpustených látok. Minimálna stanovená hodnota mernej vodivosti v súbore všetkých hodnotených vzoriek bola $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, maximálna 28. Priemerné hodnoty konduktivity v r. 2007 boli $16.7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a mediánové $19 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, kým v roku 2009 bol tieto priemerné hodnoty $11.8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a mediánové $9 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Uvedené rozdiely sú spôsobené najmä vyššou zrážkovou činnosťou počas expedície r. 2009 a pred ňou, čo sa prejavilo aj oveľa väčším rozptylom hodnôt konduktivity vo vodách tokov v r. 2009. Naopak vody v tokoch r. 2007 boli vzorkované po dlhšie trvajúcom období sucha a teda boli významnejšie ovplyvnené výparom. Stanovené koncentrácie Si vo väčšine vzoriek sa pohybujú v rozmedzí od 0,02 do $1,36 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; v niekoľkých špecifických prípadoch v intervale 2,27 – $3,35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a v jednom prípade sme stanovili extrémnu hodnotu $16,03 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. K tomu aby sme dokázali vyhodnotiť vplyv interakcií voda-hornina by bolo potrebné odobrať vzorky vôd v reprezentatívnych bodoch krasovo-puklinového systému od miesta prestupu do horninového systému po miesto výveru z neho, čo je vzhľadom na extrémne zlé priechodnosť a slabú preskúmanosť terénu fyzicky mimoriadne náročná úloha, ale nám sa to do istej miery podarilo na stolovej hore Monte Roraima počas expedície v roku 2007.



Obr. 1. Diagramy závislosti koncentrácie SiO_2 od mernej elektrickej vodivosti vo vzorkách z Macizó del Chimantá (A.) a Monte Roraima (B.). 2007, 2009 – rok odberu, K 2007, K 2009 – vzorky skvapov zo stien s prejavmi koróziívneho rozpúšťania, BR 2009 – vzorka skvapovej vody z „barro rojo“, Sp 2009 – vzorka skvapovej vody zo speleotému

Na obrázku 1 vidíme zjavnú pozitívnu koreláciu medzi hodnotami mernej elektrickej vodivosti a koncentraciami Si, od najnižších hodnôt z jazera so zrážkovou vodou na povrchu po vyvieračku Tuná Deutá vyvierajúcu zo steny, cca. 200 – 300 m pod hranou stolovej hory, čo môže poukazovať na kineticky kontrolované rozpúšťanie SiO_2 . Vzorky s koncentraciami Si nad $2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

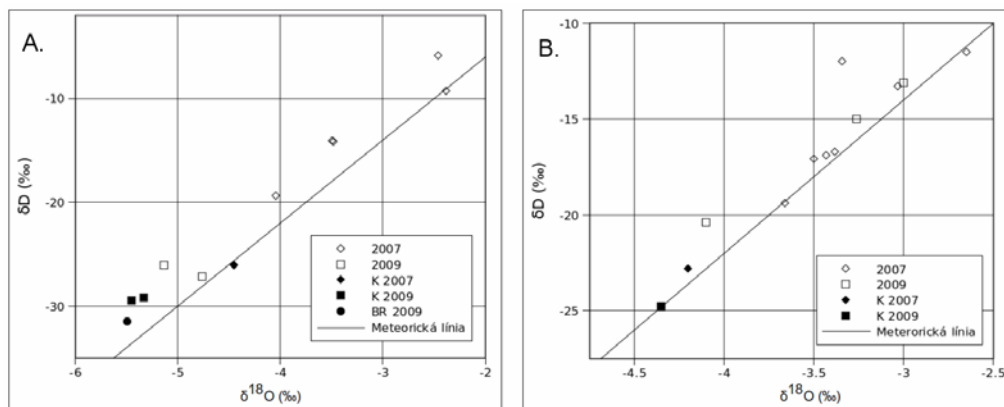
a hodnotami mernej elektrickej vodivosti $2 - 3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ z jaskyne Cueva de los Pemones na Monte Roraima a hodnotou mernej elektrickej vodivosti $6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ z jaskyne Cueva Charles Brewer na Macizó del Chimantá reprezentujú skvapové vody kondenzované na stenách jaskýň zo vzdušnej vlhkosti, čo dokazujú jednak mimoriadne nízke hodnoty mernej elektrickej vodivosti a zá-

roviť relatívne vysoké koncentrácie Si, ktoré sa dosiahli intenzívnym rozpúšťaním SiO_2 silne nedosýtenou, v podstate destilovanou vodou (tzv. korozívne rozpúšťanie).

Pozícia týchto vzoriek v diagrame závislosti hodnôt δD od $\delta^{18}\text{O}$ (obr. 2) poukazuje na posun k nižším hodnotám oproti vzorkám z jaskynných tokov, čo potvrdzuje predpoklad o ich pôvode v kondenzácii zo vzdušnej vlhkosti v podmienkach jaskynnej mikroklimy.

Ďalším pomerne často pozorovaným fenoménom v jaskynných systémoch Macizó del Chimantá je tzv. „barro rojo“, t.j. „červené blato“, vyskytujúce sa vo forme často mohutných výtokov bahna o mocnosti do

cca. 5–6 m. RTG difrakčná analýza vzoriek tohto materiálu potvrdila prítomnosť kaolinitu a goethitu. „Barro rojo“ teda možno považovať za produkt zvetrávania polôh pieskoviec s vyšším podielom alumosilikátov, prípadne až arkózových polôh, v dôsledku intenzívneho rozpúšťania/zvetrávania alumosilikátov (v podstate lateritizácie) v prostredí kyslých vôd stolových hôr. Vzorka vody presakujúca cez takýto bahnotok odobratá v jaskyni Cueva Juliana na Macizó del Chimantá vykazuje vysokú hodnotu mernej elektrickej vodivosti ($24 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), koncentrácie Si ($3,26 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) a Fe ($1,7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), čo je dôsledkom rozpúšťania sekundárnych, prípadne relikto primárnych alumosilikátov v „barro rojo“.



Obr. 2. Diagramy závislosti hodnôt δD od $\delta^{18}\text{O}$ vo vzorkách z Macizó del Chimantá (A.) a Monte Roraima (B.). 2007, 2009 – rok odberu, K 2007, K 2009 – vzorky skvapov zo stien s prejavmi korozívneho rozpúšťania, BR 2009 – vzorka skvapovej vody z „barro rojo“.

S vysokými koncentraciami Si vo vodách pochádzajúcimi z korozívneho rozpúšťania, resp. lateritizácie arkózových polôh a rozpúšťania sekundárnych alumosilikátov v „barro rojo“ môže súvisieť výskyt morfoloicky mimoriadne rôznorodých opálových speleotém často nezvyčajne veľkých rozmerov s priemerom niekoľko desiatok centimetrov až presahujúcich 1 m. Ich stromatolitická štruktúra speleotém typu, ktorý bol nazvaný „champañones“ je zrejme výsledkom pôsobenia mikroorganizmov. Podrobnejšie vysvetliť mechanizmus ich vzniku však ešte stále nedokážeme. Vo vzorke skvapovej vody z trsovej opálovej speleotémy s dĺžkou cca. 1,5 m a mocnosťou do 30 cm bola stanovená extrémne vysoká hodnota koncentrácie Si ($16,08 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) a mernej elektrickej vodivosti ($28 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), čo poukazuje na vplyv evaporácie na vody presakujúce z puklín v stene jaskyne.

Podakovanie: Práca bola financovaná z grantov agentúr APVV (grant APVV 0251-07) a VEGA (grant č. 1/0246/08).

Literatúra

- Bauters, T.W.J., DiCarlo, D.A., Steenhuis, T.S., Parlange, J-Y., 2000: Soil water content dependent wetting front characteristics in sand. *Journal of Hydrology* 231-232, 244-254.
- Briceño, H. O., Schubert, C., Paolini, J. 1991: Table-mountain Geology and Surficial Geochemistry: Chimantá massif, Venezuelan Guyana Shield. *Journal of South American Earth Sciences*, 3, 179-194.
- Chalcraft, D., Pye, K. 1984: Humid and tropical weathering of quartzite in southeastern Venezuela. – *Z. Geomorphol.*, 28, 321-332.
- Liu, Y., Steenhuis, T.S., Parlange, J-Y, 1994: Formation and persistence of fingered flow fields in coarse grained soils under different characteristics in sands. *Journal of Hydrology*, 159, 187-195.
- Martini, J.E.J. 1979: Karst in Black Reef Quartzite near Kaapsehoop, Eastern Transvaal. – *Ann. South Afr. Geol. Surv.*, 13, 115-128.
- Piccini, L., Mecchia, M. 2009: Solution weathering rate and origin of karst landforms and caves in the quartzite of Auyan-tepui (Gran Sabana, Venezuela). *Geomorphology* 106, 15-25.
- Reis, N.J., Yanez, G., 2001: O Supergrupo Roraima ao longo da faixa fronteira entre Brasil-Venezuela (Santa Elena del Uairen-Roraima Mountain), in Reis, N.J., and Monteiro, M.A.S., eds., *Contribuição a geologia da Amazonia*, Volume 2: Manaus, Brazil, Sociedade Brasileira de Geologia, 113-145;
- Santos, J.O.S., Potter, P.E., Reis, N.J., Hartmann, L.A., Fletcher, I.R., McNaughton N.J. 2003: Age, Source, and Regional Stratigraphy of the Roraima Supergroup and Roraima-like Outliers in Northern South America Based on U-Pb geochronology, *GSA Bulletin*, 115; 3, 331-348
- Voicu, G., Bardoux, M., Stevenson, R. 2000: Lithostratigraphy, Geochronology and Gold Metallogeny in the northern Guiana Shield, South America: a Review, *Ore Geology Reviews* 18, 211 – 236
- Wray, R.A.L. 1997: Quartzite dissolution: karst or pseudokarst? *Cave and Karst Science* 24 (2), 81-86.

Geochemické indikátory uzavretosti hydrogeologických štruktúr predneogénnych útvarov dunajskej panvy

Tomáš LÁNCZOS, Ján MILIČKA

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina 842 15 Bratislava

Úvod

Zisťovanie miery uzavretosti hlbokých štruktúr môže mať viacero praktických využití, jedným z nich je prieskum možnosti budovania podzemných zásobníkov plynu (PZP) v hydrogeologických štruktúrach. Slovenská republika disponuje iba obmedzeným objemom vytlačených priestorov v ložiskách plynu, resp. ropy, ktoré je možné perspektívne využiť ako PZP. Hydrogeologické štruktúry majú viacero nevýhod oproti vytlačeným ložiskám plynu, ktoré sa tradične využívajú na budovanie PZP, napr. je to menší stupeň preskúmanosti a možné straty uskladneného plynu v dôsledku rozpúšťania plynu, nebezpečenstvo vytvárania vodných jazykov a izolácia časti kolektora pri odbere plynu. Na druhej strane majú PZP vybudované v štruktúrach tohto typu aj niektoré výhody, napr. môžu mať veľkú kapacitu, vysoký výkon a dobré režimové vlastnosti.

V predloženom príspevku sú prezentované výsledky, ktoré sme získali na základe spracovania analýz vzoriek hlbokých plynov a vôd odoberaných z hlbokých vrtov naftového prieskumu v 50. až 70. rokoch a analyzovaných v laboratóriách ČND/MND (Hodonín) a ČGÚ (Praha), ktoré boli prvýkrát zozbierané a revidované Michalíčkom (1992). Tento súbor bol dopĺňaný a revidovaný na základe údajov z archívu firmy Euro-geologic v Bratislave a tiež v obmedzenej miere o údaje zo vzoriek vôd odoberaných a analyzovaných v rámci geotermálneho prieskumu dunajskej panvy nachádzajúcich sa v archíve Geofondu. Ďalším doplnkovým súborom bolo 11 analýz hlbokých plynov podľa Buzeka et al. (1992), ktoré okrem základných zložiek obsahovali aj analýzy stopových plynov (He, Ar, C₂H₆, C₃H₈), ako aj izotopov ¹³C. Celkový počet analýz vôd databáze je 385, po ich revízii do ďalšieho spracovania bolo zaradených 171 analýz. Celkový počet analýz plynov v databáze je 244, po revízii sa ich spracúvalo 147.

Indikátory uzavretosti hydrogeologických štruktúr

V hydrogeologickej a hydrogeochemickej praxi sa ako tradičný indikátor uzavretosti štruktúr používa charakterizačný koeficient $rHCO_3/rCl$. Aplikácia tohto koeficientu vychádza z predpokladu, že anión HCO_3^- je znakom litogénnej meteorickej zložky vody, teda že pochádza najmä z rozpúšťania karbonátových a aluminosilikátových horninotvorných minerálov infiltrujúcimi zrážkovými vodami (čiže označuje mobilnú zložku vody). Anión Cl^- v sa v spomínanom charakterizačnom

koeficiente považuje za znak fosílny marinogénnej (stagnantnej) zložky vody. Podľa intervalov hodnôt tohto pomeru definovali Franko et al. (1975) klasifikáciu uzavretosti resp. otvorenosti hydrogeologických štruktúr Západných Karpát nasledujúcim spôsobom:

- $rHCO_3/rCl < 0,1$ – uzavretá štruktúra
- $rHCO_3/rCl = 0,1 - 1,0$ – polouzavretá štruktúra
- $rHCO_3/rCl = 1,0 - 10$ – polootvorená štruktúra
- $rHCO_3/rCl > 10$ – otvorená štruktúra

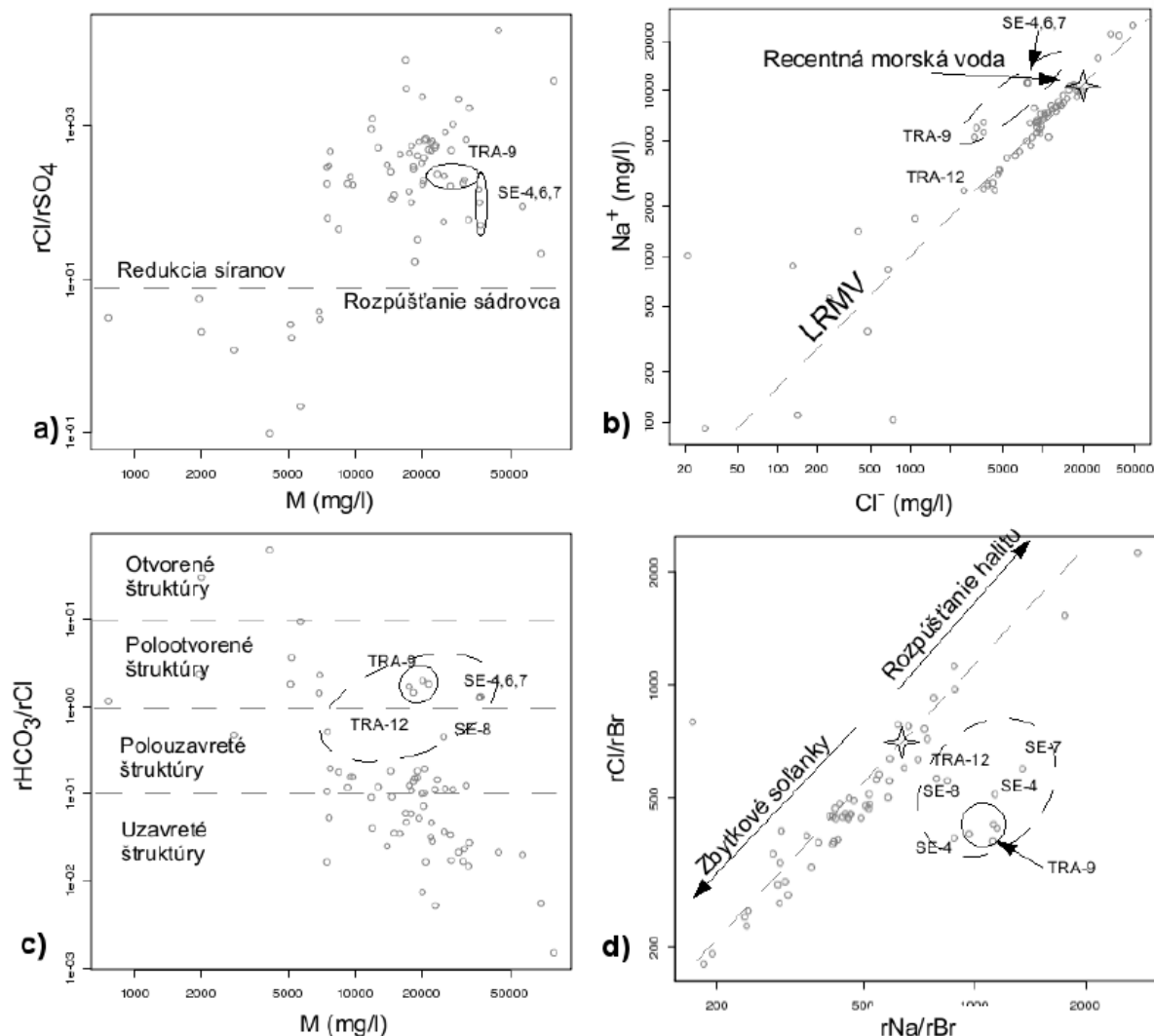
Problémy s aplikáciou uvedeného koeficientu nastávajú v nasledovných prípadoch:

Za podmienok vyšších parciálnych tlakov CO₂ v horninovom prostredí dochádza k zvyšovaniu koncentrácie aniónov HCO_3^- v dôsledku intenzívnejšieho rozpúšťania karbonátov a aluminosilikátov v horninovom prostredí. Pokiaľ v systéme dochádza aj k ionovýmenným reakciám kationov ako produktov rozpúšťacích reakcií, tak dochádza k narušeniu rovnováhy rozpúšťacej reakcie a k jej pokračovaniu, čo spôsobuje ďalšie zvyšovanie koncentrácie HCO_3^- . Tento jav ovplyvňuje hodnoty charakterizačného koeficientu $rHCO_3/rCl$ zvyšovaním ich hodnôt, čo môže prípadne spôsobiť nesprávne závery o uzavretosti štruktúr.

Za účelom počítačovej simulácie vyššie uvedených procesov bol zostavený numerický model v prostredí softwaru PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999). Ako vstupné dáta boli použité nasledujúce údaje a predpoklady:

- priemerné zloženie morskej vody podľa Balla a Nordstroma (1991),
- parciálne tlaky $P_{CO_2} = 31,62, 10^5$ a 10^7 Pa. Parciálny tlak $P_{CO_2} = 31,62$ Pa zodpovedá jeho priemernej hodnote v atmosfére (Parkhurst a Appelo, 1999) a $P_{CO_2} = 10^7$ Pa približne zodpovedá maximálnym ložiskovým tlakom plynov v študovanej oblasti (Pereszlenyi, ústna informácia),
- rozpúšťacie reakcie kalcitu a dolomitu až do dosiahnutia rovnovážneho stavu,
- teplotné podmienky 25 až 100 °C s krokom 25 °C,
- výpočty boli zopakované za súčasne prebiehajúcej ionovýmeny Ca^{2+} a Mg^{2+} za Na^+ .

Na základe výsledkov počítačovej simulácie možno konštatovať, že za podmienok parciálneho tlaku oxidu uhličitého 10^5 Pa a teploty do 50 °C a za parciálneho tlaku 10^7 Pa v celom teplotnom rozsahu je simulovaná hodnota charakterizačného koeficientu $rHCO_3/rCl$ vyššia ako 0,1, čo sa zvykne interpretovať ako indikátor polouzavretej hydrogeologickej štruktúry.



Obr. 1. Geochemické indikátory vlastností hydrogeologických štruktúr vo vzťahu k ich otvorenosti v sedimentoch bádenu: a) Vzťah koeficientu rCl/rSO_4 k celkovej mineralizácii. b) Vzťah koncentrácií Na^+ a Cl^- a línia riedenia morskej vody (LRMV). c) Vzťah koeficientu $rHCO_3^-/rCl$ a celkovej mineralizácie indikujúci otvorenosť hydrogeologických štruktúr. d) Vzťah mólových pomerov rCl/rBr a rNa/rBr indikujúci pôvod vysokomineralizovaných vôd. Zakrúžkované body reprezentujú vzorky ovplyvnené procesmi za vyšších parciálnych tlakov CO_2 .

Zvýšené hodnoty parciálnych tlakov CO_2 v horninovom prostredí predneogénnych jednotiek dunajskej panvy sa vyskytujú v okolí Serede a Abrahámu na rozhraní rišňovskej a blatnianskej depresie a na území komjatickej depresie v okolí Pozby, Vrábľov a Mojmíroviec, čo možno vzťahovať na postvulkanické aktivity v okolí pochovaných stratovulkánov Kráľová a Šurany bádenského veku.

Anión Cl^- môže pochádzať tiež z rozpúšťania halitu infiltrujúcimi zrážkovými vodami, v takomto prípade však neindikuje fosílnu marinogénnu (stagnantnú) zložku, ale litogénnu meteorickú, presnejšie halogénnu (mobilnú) zložku vody. Na rozlíšenie marinogénneho Cl^- od halogénneho sa používa charakterizačný koeficient rCl/rBr . V recentnej morskej vode má koeficient rCl/rBr hodnotu 665 (ten istý hmotnostný pomer Cl/Br má hodnotu 300). Pri kryštalizácii halitu má Br tendenciu sa hromadiť vo zvyškovej soľanke, a vykryštalizovaný halit je oproti morskej vode ochudobnený o bróm. Z toho vyplýva, že pokiaľ má molárny pomer rCl/rBr hodnotu vyššiu ako 665, voda sa mineralizovala rozpúšťaním halitu, čiže sa jedná o halo-

génnu vodu v zmysle genetickej klasifikácie litogénnych meteorických vôd podľa Gazdu (1974). Pokiaľ je táto hodnota nižšia ako 665, tak sa jedná o zvyškovú soľanku po kryštalizácii halitu a hodnoty okolo 300 indikujú fosílnu morskú vodu. Tento koeficient sa zvykne uvádzať aj graficky ako závislosť Cl/Br od Na/Br (Chi a Savard, 1997). Viacerí autori upozorňujú na problémy s interpretáciou tohto koeficientu, keďže býva ovplyvnený rôznymi procesmi, napr. rozkladom organickej hmoty pri vzniku ropy alebo mobilizáciou Br počas metamorfózy sedimentov v podloží panvy (Pačes, 1983), prípadne miešaním zvyškových soľaniek a halogénnych vôd (Chi a Savard, 1997).

Koeficient rCl/rSO_4 sa používa na vyjadrenie ochudobnenia, resp. obohatenia fosílnych vôd o sírany. V morskej vode je hodnota pomeru $rCl/rSO_4 = 7$. Ochudobnenie je dôsledkom bakteriálnej redukcie síranov, keď hodnota Cl/SO_4 môže stúpnúť až nad hodnotu 100. Obohatenie je zvyčajne prejavom rozpúšťania sádrovca, resp. anhydritu, čiže znakom sulfátogénnych vôd (Pačes, 1983).

Zhodnotenie uzavretosti hydrogeologických štruktúr sedimentov bádenu dunajskej panvy

Zhodnotenie uzavretosti hydrogeologických štruktúr bádenu je tu uvedené ako príklad, podobným spôsobom boli vyhodnotené ostatné hlavné neogénne litostratigrafické jednotky a predneogénne podložie.

Na obr. 1 sú prezentované vzájomné vzťahy geochemických indikátorov vo vzťahu k otvorenosti štruktúr v sedimentoch bádenu. Znak uzavretosti – teda hodnoty vzťahov $rCl/rSO_4 > 7$ a $rHCO_3/rCl < 0.1$ sa prejavujú pri hodnotách celkovej mineralizácie vyššej ako 5 g.l^{-1} (obr. 1 a, c). Graf závislosti rCl/rBr a rNa/rBr (obr. 1d) vykazuje výraznú linearitu, pre väčšinu vôd indikujúcu charakter zvyškovej soľanky po kryštalizácii halitu, s jednou relatívne výrazne vyčlenenou skupinou bodov umiestnenou pod líniou grafu. Ide o vzorky z vrtovej Trakovice 9 a Sered' 4, 6 a 7. Táto pozícia indikuje buď obohatenie sodíkom, alebo ochudobnenie o Br, avšak túto istú skupinu nachádzame vyčlenenú nad LRMV v grafe závislosti Na^+ a Cl^- , čo potvrdzuje obohatenie o sodík (obr. 1b).

Keďže sa jedná o vody s relatívne vysokou hodnotou celkovej mineralizácie ($20 - 50\text{ g.l}^{-1}$), hodnotu koeficientu $rHCO_3/rCl > 1$ indikujúcu polootvorenú štruktúru pre túto skupinu môžeme hodnotiť ako príliš vysokú. V tomto prípade je hodnota koeficientu $rHCO_3/rCl > 1$ spôsobená obohatením o hydrogénuhličitanový anión za súčasného obohatenia o sodík, čo môže indikovať rozpúšťanie karbonátov prebiehajúce za súčasnej výmeny kationu vápnika za kation sodíka v roztoku za podmienok vyššieho parciálneho tlaku CO_2 , čo v tomto prípade spôsobuje zníženie spoľahlivosti koeficienta $rHCO_3/rCl$ na určovanie otvorenosti hydrogeologických štruktúr.

Uvedená skupina vrtovej reprezentuje oblasť Sered' - Trakovice obohatenú o CO_2 v dôsledku postvulkanických aktivít v okolí bádenského stratovulkánu Kráľová.

Uvedený prípad reprezentuje príklad návrhu hodnotenia uzavretosti hlbokých štruktúr na základe geochemických indikátorov v oblastiach ovplyvnených zvýšenými hodnotami parciálnych tlakov CO_2 .

Pod'akovanie: Príspevok vznikol s podporou grantovej úlohy VEGA 1/4047/07.

Literatúra

- Ball J.W., Nordstrom D.K. 1991: WATEQ4F: User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters: U.S. Geological Survey Open-File Report 90-129, 185 p.
- Buzek F., Francú J., Michaliček M., Procházková V. 1992: Príspevek ke geneze plynu v oblasti juhovýchodných svahu Českého masívu a Západných Karpát, dielňa správa výskumnej úlohy 1210: Výzkum ropy a plynu ve strukturálních zónách východního okraje Českého masívu, manuskript ČGÚ, Praha, 81 s.
- Franco O., Gazda S., Michaliček M. 1975: Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát. Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 230 s.
- Gazda S. 1974: Chemizmus podzemných vôd Západných Karpát a ich genetická klasifikácia. Materiály z III. Celoslovenskej hydrogeologickej konferencie, Sekcia hydrogeológia, SGÚ, Bratislava, 43-50.
- Chi G., Savard M.M. 1997: Sources of basinal and Mississippi Valley type mineralizing brines: mixing of evaporated seawater and halite-dissolution brine. Chemical Geology, Vol. 143, 121-125.
- Michaliček M. 1992: Hydrogeology and Geochemistry of waters and gases in the Danube Basin. Internal Report, VVNP Bratislava. 86 p.
- Pačes, T. 1983: Základy geochemie prírodných vod, Academia, Praha, 300 s.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. 1999: User's Guide to PHREEQC (Version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, 312 p.

Zamedzenie procesu eutrofizácie – hydrogeochemická charakteristika rybníka v Modre

MACHAVA, J.¹, CVEČKOVÁ, V.², RAPANT, S.².

¹KPP, LF, TU vo Zvolene, T.G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen

²Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

Úvod

V roku 2008 Technická univerzita vo Zvolene v spolupráci s ďalšími organizáciami (Ústav zoológie SAV, Prírodovedeckou fakultou UK a ŠGÚDŠ) začala riešiť výskumný projekt (Machava, 2008), ktorý si dal za cieľ riešiť zníženie eutrofizácie vôd jazier, rybníkov a vodných nádrží pomocou kompozitného sorbentu. Pridaním sorbentu do vodnej nádrže sa predpokladá zníženie obsahu eutrofizujúcich prvkov, hlavne fosforu a dusíka. Týmto dôjde najmä k redukcii rastu rias a zamedzí sa tak proces eutrofizácie.

Na riešenie projektu bola vybraná protipožiarna nádrž v Modre (obr. 1), ktorá slúži zároveň aj ako chovný rybník. Voda sa po celý čas roka vyznačuje vysokým stupňom eutrofizácie (Machava et al., 2009). V zimných mesiacoch býva nádrž zamrznutá, ale voda (ľad) zostáva bledozelená od rias z predchádzajúcej sezóny. Rybník má prirodzený prítok a odtok len v jarných mesiacoch (me-

siaci) po topení snehov a po veľkých privalových dažďoch. Väčšinou roka je však hladina vody v rybníku stagnujúca, bez prirodzeného odtoku a prítoku. Hĺbka vody v rybníku je približne 2 m. Celkové zámery riešenia projektu je možné rozvrhnúť do troch hlavných etáp:

- vývoj kompozitného sorbentu a testovanie jeho účinku v nádobových pokusoch (rok 2008–2009),
- sledovanie základných hydrogeochemických charakteristík vody, fytoplanktónu a fytobentosu a zooplanktónu a zoobentosu pred aplikáciou sorbentu (rok 2009),
- sledovanie základných hydrogeochemických charakteristík vody, fytoplanktónu a fytobentosu a zooplanktónu a zoobentosu po aplikácii sorbentu (rok 2010).

V predloženom príspevku je podané stručné hydrogeochemické vyhodnotenie terénnych meraní (pH, vodivosť, rozp. kyslík) a chemických analýz vôd rybníka za rok 2009 a to pre obdobie február až október.



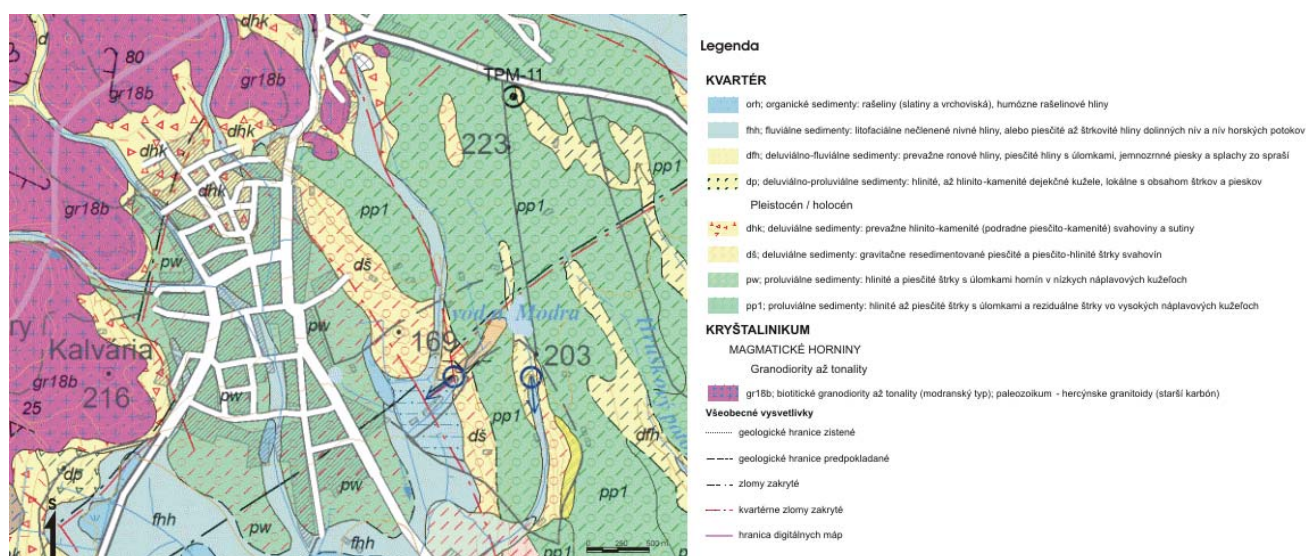
Zdroj: <http://maps.google.com/>

Obr. 1. Rybník Modra

Stručná charakteristika geologických pomerov študovanej oblasti

V užšom okolí rybníka (obr. 2) sa na geologickej stavbe územia výhradne podieľajú sedimenty kvartéru. Jedná sa najmä o rôzne organické sedimenty (humózne rašelinové hliny), fluvialne sedimenty (hliny, piesčité až štrkovité

hliny), deluviálno-fluvialne (hliny, piesčité hliny) až proluviálne sedimenty (hliny až piesčité štrky s úlomkami hornín). V tesnej blízkosti cca 2 km SZ je zastúpené kryštalikum Malých Karpát, najmä biotické granodiority až tonality (Modranský typ), z ktorých môže prestupovať časť silikátogénnych vôd do kvartérnych sedimentov a taktiež do vôd sledovaného rybníka v Modre.



Zdroj: www.geology.sk

Obr. 2. Geologické pomery okolia rybníka Modra

Tab. 1 Charakteristika chemického zloženia prírodných vôd

prvok	jednotky	PODZEMNÉ VODY			POVRCHOVÉ VODY		
		min.	max.	priemer	min.	max.	priemer
MIN	(mg.l ⁻¹)	382.54	936.87	646.47	904.40	171.60	446.31
pH		6.80	7.95	7.28	8.36	7.60	7.88
vodivosť	(μS.sm ⁻¹)	422	1151	742.67	763.00	56.00	441.83
ChSK _{Mn}	(mg.l ⁻¹)	2.16	5.68	3.80	10.32	2.88	4.64
Na	(mg.l ⁻¹)	9.40	45.60	26.03	35.68	8.58	16.31
K	(mg.l ⁻¹)	1.60	166.00	44.52	7.45	2.49	5.07
Ca	(mg.l ⁻¹)	52.91	124.25	79.63	135.60	26.36	69.69
Mg	(mg.l ⁻¹)	16.54	27.48	22.46	49.29	4.84	20.31
Fe	(mg.l ⁻¹)	0.005	0.137	0.03	0.090	0.0025	0.0253
Mn	(mg.l ⁻¹)	0.003	0.103	0.03	0.192	0.0025	0.044
NH ₄	(mg.l ⁻¹)	0.025	0.025	0.03	1.07	0.04	0.21
Cl	(mg.l ⁻¹)	17.37	55.49	34.69	49.63	3.55	18.30
SO ₄	(mg.l ⁻¹)	38.52	125.75	102.83	175.10	37.00	91.61
NO ₃	(mg.l ⁻¹)	8.80	115.40	56.15	10.52	0.30	5.62
PO ₄	(mg.l ⁻¹)	0.01	13.00	3.27	1.93	0.08	0.79
HCO ₃	(mg.l ⁻¹)	132.41	373.43	249.46	439.20	85.40	217.33

Poznámka: Údaje reprezentujú priemerné hodnoty z 10 najbližších vzoriek podzemných a povrchových vôd z národných geochemických databáz ŠGÚDŠ.

Stručná charakteristika hydrogeochemických pomerov študovanej oblasti

Na tvorbe chemického zloženia prírodných vôd oblasti participuje rad primárnych faktorov a taktiež veľmi významnú úlohu tu zohrávajú sekundárne (antropogénne) faktory. Zatiaľ, čo primárne faktory pôsobia smerom k vzniku relatívne nízko mineralizovaných, prevažne silikátogénnych vôd, sekundárne faktory (komunálne, mestské a poľnohospodárske znečistenie) výrazne posúva chemické zloženie prírodných vôd smerom k antropogénnym typom (Rapant, 2001) pričom pozorujeme nárast vodivosti (celkovej mineralizácie vôd) a hlavne klasických antropogénnych komponentov: chloridov, síranov

a dusičnanov a alkálií a klasických kovov. V tabuľke 1 je podaná pre porovnanie charakteristika podzemných a povrchových vôd oblasti. Jedná sa o priemerné hodnoty z 10 najbližších vzoriek povrchových (Rapant, 2008) a podzemných vôd oblasti (Rapant et al., 1996).

Metodika prác

Terénne merania, hodnoty pH, obsah rozpustného kyslíka a konduktivity boli sledované v mesačných intervaloch v teréne na multifunkčnom prístroji WTW801i. Všetky chemické analýzy jednotlivých komponentov vody boli stanovené v zmysle požiadaviek analýz pre pitnú vodu (Nariadenie vlády č. 354/2006 Z. z.).

Výsledky a diskusia

Výsledky terénnych meraní a chemických analýz vôd sú uvedené v tabuľke 2.

Z porovnania údajov v tab. 1 a 2 je na prvý pohľad zrejmé antropogénne ovplyvnenie vôd v rybníku Modra. Zrejmé je z porovnania hodnôt konduktivity, chloridov, síranov, alkálií a alkalických kovov, no najmarkantnejšie je to vidieť z hodnôt ChSK_{Mn} , ktoré sú často vyššie až o dva rády. Je zrejmé, že splašková voda z poľnohospodárskej výroby, výluhy z hnojenia a z komunálneho znečistenia tu hrajú podstatnú úlohu pri tvorbe chemického zloženia vôd. Obsah kyslíka vo vodnej nádrži je rozporuplný. Za štandardných prírodných podmienok je obsah rozpusteného kyslíka približne na úrovni 10 mg.l^{-1} . Ako je vidieť z tabuľky 2, obsah O_2 je však často krát nad 10 mg.l^{-1} , s maximom v júli 2009 na 26 mg.l^{-1} . Toto je spôsobené najmä naozaj bujnou vegetáciou (Hindák, Hindáková, 2009) a je to výsledok životnej činnosti organizmov a nie prirodzeného rozpúšťania kyslíka. Podobne fosfor, či už rozpustený alebo celkový, sa vyznačuje veľkou variabilitou svojho chemického režimu (od 10 po viac ako $1\,000 \mu\text{g.l}^{-1}$). Opäť je to podmienené výrazným oživením vodnej nádrže v Modre (Machava et al., 2009). Celkovo je hydrogeochemický režim veľmi rozkolísaný. Voda v nádrži v Modre obsahuje veľa fosforu a taktiež dusíka, čo je veľký predpoklad pre silnú eutrofizáciu jej vôd. Koncentrácie fosforu najmä v jarých mesiacoch, prípadne po privalových zrážkach ($>1\,000 \mu\text{g.l}^{-1}$) sú tak vysoké, že už dotácie fosforu do systému stačia pre celé vegetačné obdobie pre neobyčajné rozmnožovanie rias a siníc a spôsobujú tak silnú eutrofizáciu vôd.

Záver

Uvedený príspevok predstavuje prvé zhodnotenie hydrogeochemických výsledkov z rybníka v Modre. Fi-

nálne zhodnotenie bude realizované po skončení jedno-ročného cyklu terénnych meraní a analýz vôd v rybníku v Modre.

Podakovanie:

Uvedený príspevok vznikol vďaka finančnej podpore grantového projektu APVV-0566-07

Literatúra

- Machava, J., 2008: Zamedzenie procesu eutrofizácie vo vodných nádržiach použitím kompozitného sorbentu. Agentúra na podporu výskumu a vývoja. 42 s.
- Machava, J., Tirjaková, E., Illyová, M., Hindák, F. & Hináková, A., 2009: Planktón a mikrobentos silne eutrofizovanej nádrže v Modre. (Plankton and microbentos of highly eutrophic water basin in Modra).
- Medzné hodnoty v zmysle Nariadenia vlády SR č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu.
- Rapant, S., Vrana, K. & Bodiš, D., 1996: Geochemický atlas Slovenskej republiky – Podzemné vody. Monography, Bratislava, GS SR, 127 s.
- Rapant, S., 2001: K problematike klasifikácie antropogénne ovplyvnených vôd a hydrogeochemického vyhodnocovania pri environmentálnom monitoringu. Podzemná voda. Roč. 7, č. 2, s. 181–184.
- Rapant, S., 2008: Geochemický atlas SR 7. časť – Povrchové vody. Projekt geologickej úlohy. Regionálny výskum. Bratislava, ŠGÚDS, 25 s.
- Hindák, F. & Hindáková, A., (v tlači): Cyanobaktérie a riasy malej vodnej nádrže v Modre (Cyanobacteria and algae of a small water pool at Modra (W Slovakia). Bulletin Slov. Bot. Spločn., Bratislava.

www.geology.sk
<http://maps.google.com/>

Tab. 2 Základná hydrogeochemická charakteristika rybníka v Modre

Dátum odberu	Miesto odberu	pH	O ₂		vodivosť μS.cm ⁻¹	SO ₄ mg.l ⁻¹	NO ₃ mg.l ⁻¹	Cl mg.l ⁻¹	P _(rozp.) μg.l ⁻¹	P _{celk.} μg.l ⁻¹	N _{celk.} mg.l ⁻¹	BSK5 mg.l ⁻¹	ChSK _{Mn} mg.l ⁻¹	NH ₄ mg.l ⁻¹	Na mg.l ⁻¹	K mg.l ⁻¹	Mg mg.l ⁻¹	Ca mg.l ⁻¹
			mg.l ⁻¹	%														
5. február	pri prítoku	8.17	9.74	98.8	571					80	0.420				19.864	34.433	19.097	33.552
	schod	8.13	7.27	74.8	495					70	0.700				16.668	31.562	14.453	22.165
	pri odtoku																	
25. február	pri prítoku	8.83	7.34	76.37	662				116.11	187	8.12	11	72.32		18.939	20.685	29.457	78.502
	schod	8.51	7.96	79.08	644				42.724	318	3.57	8.33	73.22		19.376	22.220	29.313	78.696
	pri odtoku	8.55			574				137						22.330	26.065	34.490	88.859
5. marec	pri prítoku	8.55			744				1244.8									
	schod	8.95			730													
	pri odtoku	8.98			725													
11. marec	pri prítoku	8.06	8.89	70.0	1017	174.72	25.77	0.68	542.33			2.02	35.95		21.062	24.549	33.506	86.343
	schod	9.05	16.89	134.5	693				564.00						19.085	25.925	22.762	56.941
	pri odtoku	8.88	17.97	143.0	697	108.86	6.58	0.56	490.67	856.00	5.04	8.28	59.50		19.579	21.887	22.917	57.118
18. marec	prítok	9.56	25.5	207	585				1616.3			3.4	31.2		22.160	29.350	33.244	86.923
	pri prítoku														21.688	28.974	33.427	87.504
	schod	9.64	25.1	203	583				508.35						18.286	26.618	20.810	39.187
	pri odtoku	9.63	24.2	195.9	583										18.123	25.871	20.697	37.915
27. marec	odtok				584				447.27			14.4	87.4		17.934	25.584	20.932	37.684
	prítok	9.01	6.07	79.55	564				294.28			7.3	98.95		19.096	30.222	16.988	16.689
	pri prítoku	9.39	8.06	88.00	547				207.91						30.113	32.944	16.109	16.561
	schod	9.42	7.00	79.10	546				205.79						19.283	29.969	16.256	16.866
	pri odtoku	9.31	8.56	93.35	546				247.65						19.068	30.336	16.577	15.887
	odtok	9.30	6.38	70.15	546				281.55			7.9	56.16		19.390	30.986	16.925	16.451
3. apríl	pri prítoku	10.81	6.19	7.6	974	156.6	30.38	25.38	1082.78				28.22		19.523	30.497	18.271	22.077
	schod	10.78	2.31	7.5	606	97.75	4.02	21.58	652.28				19.15		22.344	34.228	27.818	42.121
	pri odtoku	10.85	4.22	7.4	610	105.35	4.04	22.85	632.712						19.755	30.118	18.215	22.827
8. apríl	pri prítoku	9.01	10.84	116.1	657				1240.8						23.314	36.051	29.385	42.859
	schod	8.97	11.45	123	651				383.3			9.14	91.75		20.884	31.262	19.569	27.164
	pri odtoku	8.96	12.1	130	648				431.755						21.280	31.311	19.415	27.230
15. apríl	prítok	8.83	8.80	94.33	681				166.99					0	21.120	31.964	21.239	28.243
	pri prítoku	8.93	8.89	90.2	664													
	schod	8.95	9.06	97.3	666	105.98	0.88	22.46	185.90			6.61	107.86	0	21.348	32.392	21.300	27.790
	pri odtoku																	
	odtok	8.93	8.60	81.55	668	118.60	1.25	23.10	140.23			7.06	106.85	0	21.477	32.165	21.173	27.627
29. apríl	prítok	9.06	12.58	135.1	606	82.523	1.04	97				5.44	163.05	0	18.689	32.638	20.709	21.736
	pri prítoku	9.11	12.57	136.5	602													
	schod	9.05	12.44	135.4	606	105.21	0.93	210.33	179.377			5.8	141.91	0	21.167	35.342	23.926	24.041
	pri odtoku	9.08	12.79	135.6	601													
	odtok	9.1	12.14	129.3	604	111.334	0.88	243.77	179.377			5.38	185.65	0	20.684	38.787	29.927	29.047
21. máj	prítok								77.995						8.008	3.983	13.214	21.33
	pri prítoku	9.76	16.31	181.3	560	130.88	1.67	24.33	22.671			6.69	191.06		20.464	30.332	16.672	11.119
	schod	10.42	21.3	237	568	117.35	1.15	24.89	29.081			6.73	289.85		21.802	34.606	16.899	10.88
	pri odtoku																	
12. jún	odtok	10.46	20.1	221	558	114.22	1.06	24.96	20.109	239	6.24	6.61	280.33		28.887	31.63	15.006	8.13
	pri prítoku	10.45	15.9	168.3	509										21.404	35.226	15.288	10.251
	schod	10.41	14.61	152.7	507										20.011	28.56	14.681	10.838
	pri odtoku	10.49	14.81	153.7	502										21.901	36.658	13.79	10.032
18. jún	pri prítoku	7.1	8.75		332	78.613	8.456	8.69	152.958	70	6.72	7.1	8.1	3.31				
	schod	9.1	10.94		525				82.51	720	8.96	9.1	75.9					
	pri odtoku	9.1	10.94		525	119.15		25.44	82.51	720	8.96	9.1	75.9	3.9				
27. júl	pri prítoku	9.88	26.7	324	539	68.529	0	25.76	26.473				213.04		22.921	37.665	14.373	11.585
	schod	9.82	25.6	311	541	59.68	0.63	26.37	2.28				194.73		19.49	36.31	14.706	10.87
	pri odtoku	9.8	25.6	310	539													
	pri prítoku	9.65	13.03	129.7	560	38.483		31.64	32.614						23.586	39.291	17.423	13.134
2. september	schod	9.5	11.74	128.54	563	45.686		32.88	55.44	1550	15.97	7.3	165.5		26.487	26.855	17.546	13.736
	pri odtoku	9.56	11.51	127.2	562	97.134		31.02	35.875	1550	19.7	7.51	164.75		26.023	38.93	16.678	12.484
10. október	schod	9.59	10.86	122.85	553	104.748		32.26	52.182	1512	23.6	8.12	572					
	pri odtoku	9.64	10.39	108.1	554	112.775		33.5	26.091	144	22.1	7.99	496.7					

Kompozitný sorbent – prostriedok na zníženie eutrofných koncentrácií fosforu

Ján MACHAVA¹, Stanislav RAPANT²

¹KPP, LF, TU vo Zvolene, T.G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen,

²Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

Abstrakt: Kompozitný sorbent bol pripravený zo zložiek silikátovej surovínovej základne a vedľajším produktom technologického postupu. Jeho sorpčné schopnosti viazať fosfor z roztoku boli otestované v laboratórnych podmienkach a toxické účinky testom Ekotoxicity, ktorý zahŕňal skúšku akútnej toxicity na rybách *Poecilia reticulata*, na perloočkách *Daphnia magna* a na zelenej riasy *Scenedesmus quadricauda*. Eliminácia procesu eutrofizácie použitím kompozitného sorbentu bola vykonaná v experimentálnej nádobe.

Výsledky potvrdili sorpčné schopnosti kompozitného sorbentu viazať fosfor z eutrofných povrchových vôd a žiadne negatívne toxické účinky na fyto- a zoo-zložky povrchovej vody.

Kľúčové slova: kompozitný sorbent, eutrofizácia, toxicita, riasy, ryby, dafnia

Úvod a problematika

Hoci pri evolúcii života na našej Zemi zohrali sinice a riasy nezastupiteľnú úlohu pri produkcii organického kyslíka (O_2), v dnešnej sú však v eutrofných povrchových vodách spájané s nadmernou spotrebou (O_2), ktorá vedie k jeho nedostatku.

Nadmerné obsahy makroživín, ktoré sú bežne v nedostatku, vedú k nerovnováhe v potravinovom reťazci. Fosfor (P) a dusík (N) sú najhlavnejšie prvky ovplyvňujúce rast rastlín a rias. Ktorý z týchto prvkov je limitujúcim faktorom eutrofizácie, je dané ich vzájomným pomerom, za bežných podmienok je to P. Viacerí autori (Grobbelar, House, 1995; Sharpley et al., 1995) uvádzajú, že hmotnostný pomer $N:P > 7$ charakteristický pre vodné rastliny indikuje, že P je kľúčovou živinou limitujúcou rast rastlín. V moloch je to známe Redfieldové číslo 16 (Geider, Laroche, 2002).

Hoci zvýšené obsahy rias a siníc vo vodných nádržiach majú viaceré negatívne dopady na naše vodné hospodárstvo, stupeň poškodenia biologickej kvality vody závisí od spôsobu jej využitia. Nežiaducim javom sú v rekreačných nádržiach využívaných na kúpanie a šport.

Nežiaducim dôsledkom procesu eutrofizácie v povrchových vodách možno predísť legislatívou zameranou na zníženie obsahov eutrofizáciu podmieňujúcich prvkov (P a N) v prítokových povrchových vodách, alebo znížením koncentrácie P vo vodných nádržiach. Použitím kompozitného sorbentu môžeme znížiť obsah P v nádržiach až na takú hodnotu, ktorá zamedzí alebo aspoň zjavne zníži priebeh procesu eutrofizácie. S kompozitným sorbentom boli vykonané viaceré pokusy.

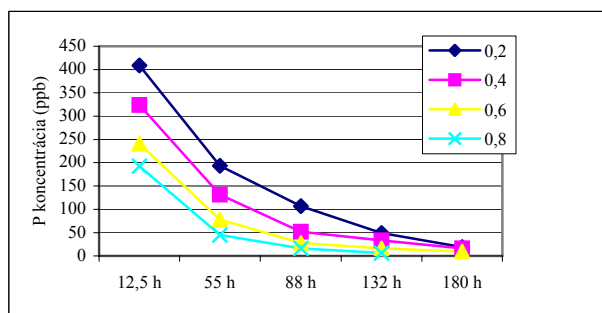
V roku 2004 to bola prvá modifikácia CHEMASORBUBU použitá v roku 2004 v pokuse s dvomi 500 litrovými nádobami (Vass et al., 2000). Použitý sorbent znížil

koncentráciu P z $1200 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ v kontrolnej nádobe (august 2004) na $162 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ v modelovej nádobe. Pozoruhodné bolo, že obsah v modelovej nádobe vysoko prevyšoval limitnú hodnotu eutrofizácie, i za daných podmienok došlo k redukcii obsahu nálevníkov, bičikovcov a kôrovcov. To poukazuje na potenciálne možné toxické účinky použitého sorbentu. Ešte výraznejší pokles koncentrácie P bol zaznamenaný pri ďalšom pokuse z $300 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ na $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ v roku 2007, avšak ku koncu pokusu došlo k uvoľneniu P do vodného prostredia. Schopnosť sorbentu viazať P bola založená na sorpčných schopnostiach silikátových zložiek a oxidu Fe. V tejto práci bol otestovaný kompozitný sorbent, ktorý dosahoval ešte lepšie výsledky než uvedený CHEMASORB. Jeho hlavnou sorpčnou zložkou je zlúčenina Al. Podobný výskum bol vykonaný v roku 2005 s koagulantom PAX-18 na obnovenie eurofyzovaného rybníka (Lelková et al., 2008). Hlavný cieľ práce zameraný na elimináciu cyanobaktérií bol dosiahnutý. Vzhľadom na skutočnosť, že pri predošlých prácach bolo možné spozorovať toxické pôsobenie kompozitného sorbentu CHEMASORB, pred aplikáciou nového kompozitného sorbentu bol v júni 2009 vykonaný Test Ekotoxicity (STN 83 8303) na Štátnom Geologickom ústave Dionýza Štúra v Geologických laboratóriách.

Materiál a metodika

Kompozitný sorbent sa skladá zo zložiek silikátovej surovínovej základne – vedľajšieho produktu pri technologickom postupe. Preto ekonomické náklady na výrobu kompozitného sorbentu nie sú až tak vysoké. Jednotlivé zložky sa musia najskôr pomlieť na potrebnú veľkostnú frakciu, potom dosušiť pri stanovenej teplote a nakoniec zhomogenizovať. Takto pripravený sorbent bol použitý na zníženie zvýšených koncentrácií P v množstve 1 g na 1 liter roztoku. Najskôr bol kompozitný sorbent, zložený z 5 zložiek, otestovaný pri laboratórnych podmienkach (obr. 1). Pri aplikácii kompozitného sorbentu v množstve 0,6 a 0,8 g na 1 liter roztoku po 132 hodinách už koncentrácie P klesli pod hodnotu 20 ppm, ktorá je limitným obsahom procesu eutrofizácie v povrchových vodách.

S týmto kompozitným sorbentom bol ďalej vykonaný za daných podmienok Test Ekotoxicity: $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$, množstvo skúšobného roztoku – 50 ml., osvetlenie – minimálna intenzita 5000 lux, začiatočná koncentrácia riasovej kultúry – 25 000 buniek v 1 ml. Počas skúšky sa hodnotil rast riasovej kultúry *Scenedesmus quadricauda*.



Obr. 1. Priebeh poklesu koncentrácií P pri aplikácii kompozitného sorbentu v množstve 0,2; 0,4, 0,6 a 0,8 g na liter roztoku. Začiatočná koncentrácia P – 700 µg.l⁻¹.

Týmto spôsobom boli sledované 2 vzorky, ktoré boli inkubované po dobu 6 dní, pričom jedna bola premiešavaná a druhá nie. Inhibičný účinok sorbentu na rast riasy v živnom roztoku pripravenom podľa STN 83 8303 bol sledovaný v 1., 3. a 6. deň.

Ďalej bol kompozitný sorbent upravený len na 4 zložky, pričom zložka karbonátov bola nahradená väčším percentuálnym zastúpením PVD a najväčšie zastúpenie má stále zlúčenina Al. Účinnosť tohto kompozitného sorbentu bola sledovaná v terénnych podmienkach. Do vody so zvýšeným obsahom P v plastovej nádrži s rozmermi 1,2 × 2 m a hĺbkou 0,32 m bol aplikovaný sorbent v množstve 1 g.l⁻¹. Koncentrácie jednotlivých foriem P boli stanovené na začiatku a konci pokusu.

Tab. 1. Výsledok skúšky inhibície rastu riasy

Označenie vzorky	Začiatok skúšky	Prvý deň	Tretí deň	Šiesty deň	Inhibícia
	Počet buniek v 1 ml				(%)
K1	25 000	15 000	172 500	252 500	0
Sorbent	25 000	22 500	67 500	136 250	45,8
K2	25 000	42 500	310 000	325 000	0
Sorbent	25 000	42 500	80 000	192 500	57,5

Po 6 dňoch testovania v kontrole s premiešavaním (K2) proces rozmnožovania riasy už nenastáva, lebo P bol už spotrebovaný. Potvrďuje to aj nízka koncentrácia P < 3 µg . l⁻¹. V kontrole bez premiešavania (K1) sa počet buniek riasy zvýšil, ale rozmnožovanie bolo spomalené. V prípade sorbentov bol zaznamenaný rast počtu buniek riasy od 3. dňa skúšky, avšak kvalita a sfarbenie buniek riasy *Scenedesmus quadricauda* boli zhoršené. Riasy sa zhľukovali a sfarbenie bolo svetlejšie.

Nameraná koncentrácia P v živnom roztoku na začiatku skúšky bola 303 µg.l⁻¹ a po ukončení skúšky v testovaných roztokoch a kontrole bola < 3 µg.l⁻¹.

Výsledok skúšky akútnej toxicity na rybách *Poecilia reticulata* bol negatívny, lebo v priebehu skúšky nedošlo k úmrtiu ani jednej z celkového počtu 30 nasadených rýb. Podobne výsledok akútnej toxicity na perloočkách *Daphnia magna* bol negatívny, lebo v overovacej skúške nastal 4 %-ný úhyn perloočiek z celkového počtu 180 nasadených jedincov. Ak je mortalita menšia ako 10 %, výsle-

dosť koncentrácia P_{Royp} (STN EN 1189), P_{Celk} a N_{Celk} boli stanovené na spektrofotometri DR 2800. Presnosť merania bola zabezpečená podľa Návodu na použitie prístroja.

Výsledky a diskusia

Skúška akútnej toxicity na vodných organizmoch a skúšky inhibície rastu rias a vyšších kultúrnych rastlín boli vykonané v geologických laboratóriách ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi na troch organizmoch:

- skúška inhibície rastu zelenej riasy *Scenedesmus quadricauda*,
- skúška akútnej toxicity na rybách *Poecilia reticulata*,
- skúška akútnej toxicity na perloočkách *Daphnia magna*,

Testovanie sorbentu prebiehalo nasledovným spôsobom. Počas prvého dňa ešte nebolo možné zaznamenať evidentné rozdiely medzi vzorkou kontrolnou a vzorkou so sorbentom, lebo riasa začala rásť od začiatku skúšky po naočkovanie riasovou suspenziou. Počas 3. dňa už boli zaznamenané rozdiely medzi premiešavanou a nepremiešavanou kontrolnou vzorkou v počte jedincov v 1 ml: 310 000 a 172 500. Pôsobením sorbentu bol znížený obsah P v živnom roztoku, ktorý sa odzrkadlil v počte jedincov. V nepremiešavanej vzorke a premiešavanej vzorke to boli počty: 67 500 a 80 000 jedincov v 1 ml. Podľa STN 83 8303 je výsledok skúšky inhibície rastu zelenej riasy *Scenedesmus quadricauda* pozitívny, ak inhibícia rastu riasovej kultúry je ≥ 30 % v porovnaní s kontrolou.

dok skúšky sa považuje za negatívny a ďalšie skúšanie sa nevykonáva.

Pokus na elimináciu procesu eutrofizácie bol vykonaný aj v 800 litrovej nádrži. K vode, ktorá mala zvýšený obsah P_{Reakt} (165 µg.l⁻¹), sa pridal kompozitný sorbent v množstve 1,0 g.l⁻¹ a sledoval sa proces potenciálnej eutrofizácie. Súčasne sa sledoval aj prirodzený priebeh eutrofizácie v 12 litrovom vedre zafixovanom v nádrži, do ktorého nebol pridaný sorbent. Vo vedre sa zelené riasy objavili v priebehu 10 dní, v nádrži sa pri danej koncentrácii kompozitného sorbentu objavili len náznaky tvorenia zelených rias (obr. 2).

Celkový obsah P_{Celk} v použitej vode bol 233 µg.l⁻¹. Reaktívna forma P predstavujúca 70 % (tab. 1) vysoko prevyšovala limitnú hranicu procesu eutrofizácie. Pomer N_{Celk}/P_{Celk} = 30,4 jasne potvrdil, že limitujúcim prvkom rozmnožovania rias je P. Použitím kompozitného sorbentu sa jeho obsah vo vode znížil na koncentráciu, ktorá už limitovala proces eutrofizácie.



Obrázok 2. Zamedzenie procesu eutrofizácie použitím kompozitného sorbentu. (Na dne vedra sú usadené riasy. September 2009)

Záver

Na základe výsledkov skúšok na tých 3 organizmoch možno hodnotiť toxický účinok vzorky kompozitného sorbentu ako negatívny (STN 83 8303). V zmysle vyhlášky č. 283/2001 Z. z., prílohy č. 13 možno vzorku kompozitného sorbentu označiť ako inertný odpad.

Použitím kompozitného sorbentu možno v eutrofných povrchových vodách znížiť koncentráciu P na takú hodnotu, ktorá zabráni alebo aspoň obmedzí proces eutrofizácie.

PodĎakovanie:

Uvedený príspevok vznikol vďaka finančnej podpore grantového projektu APVV-0566-07

Literatúra

- Geider, R.J. & LaRoche, J., 2002: Redfield revisited: variability of C [ratio] N [ratio] P in marine microalgae and its biochemical basis. *European Journal of Phycology* 37, p. 1–17.
- Grobbelaar, J.U. & House W.A., 1995: Phosphorus as a limiting resource in inland water; interaction with nitrogen. Available at: www.icsu-scope.org/downloadpubs/scoper54/16grobbelaar.htm.
- Lelková, E., Rulík, M., Hekera, P., Dobíáš, P., Dolejš, P., Boro-
vičková, M. & Pouličková A., 2008: The influence of the coagulant PAX-1 on *Planktothrix agardhii* bloom in a shallow eutrophic fishpond. *Fottea* 8, 2, p. 147–154.
- Sharpley, A.N., Jedley, M.J., Sibbesen, E., Hillbricht-Ilkowska, A., House, W.A. & Ryskowski, L., 1995: Phosphorus transfers from terrestrial to aquatic ecosystems, Available at: www.icsu-scope.org/downloadpubs/scoper54/1Sharpley.htm.
- Vass, D. Machava, J., Tirjaková, E. & Belina, P., 2006: Dekontaminácia stojatých vôd imobilizáciou fosforu. Týždeň Európskej vedy na PF KU v Ružomberku., 163–170 s.

Obsah dusičnanov vo vybraných pôdnych typov a ich mobilizácia do podzemných vôd

Kristína MANGO VÁ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, kristina.mangova@gmail.com

Úvod a formulácia cieľa

Pri ochrane životného prostredia osobitný záujem vzbudzujú dusíkaté priemyselné hnojivá. Je známe, že determinujú tvorbu biomasy poľnohospodárskych plodín, ale zároveň po aplikácii do pôdy podliehajú fyzikálno-chemickým a biologickým zmenám, ktoré môžu porušovať rovnováhu prírodných a poľnohospodárskych ekosystémov. Príčinou je najmä (imanentná dispozícia) vysoká rozpustnosť dusičnanov a následné vyplavovanie sa do podzemných vôd (Rehák et al., 2006). Najväčšie riziko znečistenia podzemných vôd je v oblastiach s vysokou poľnohospodárskou aktivitou. Zraniteľnosť týchto území sa odvodzuje v závislosti od zastúpenia jednotlivé pôdnych typov. Vyčlenenie takýchto oblastí pre štáty EÚ vyplynulo z tzv. „nitratovej direktívy“ - Smernice rady 91/676/EC. Predstavuje tiež súbor opatrení smerujúcim k zníženiu možností znečistenia povrchových a podzemných vodných zdrojov dusičnanmi z hnojív. Výskumným ústavom pôdoznactva a ochrany pôdy bola vypracovaná komplexná metodika interpretácie vlastností pôdneho krytu Slovenskej republiky zameraná na hodnotenie pôdy z hľadiska zraniteľnosti podzemných vôd (Vyhláška MP SR č. 392/2004).

Cieľom tejto práce je definovať mieru ohrozenia kvality podzemných vôd v dôsledku vymývania dusičnanov z vybraných pôdnych typoch pôd dažďovými zrážkami, ktoré boli ošetrované štandardnými dávkami priemyselných hnojív.

Materiál a metódy

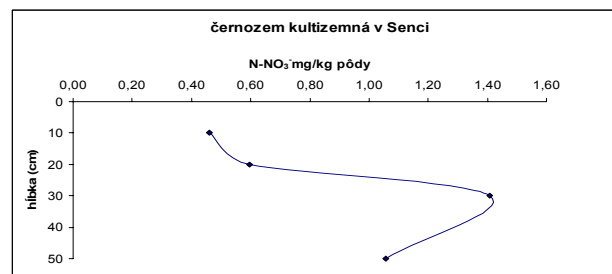
Vzorky pôdy boli odobrané z lokalít: Senec, Boldog, Zohor, Hubice, a Viničné, ktoré podľa hore uvedenej metodiky spadajú do rizikovej oblasti. Odber vzoriek sa uskutočnil v novembri 2006. Z každého pôdneho typu z uvedených stanovišť (Kolektív, 2000) bola odobratá séria neporušených pôdnych vzoriek z hĺbky 10 cm, 20 cm, 30 cm, 50 cm do (pomocou) lyzimetra. V prihladnutím na plytkú pôdu v Hubiciach sme odobrali iba vzorky z hĺbky 10 cm, 20 cm a 30 cm.

Vymývanie dusičnanov sme sledovali v laboratórnych podmienkach v 19-tich lyzimetrických valcoch. Na základe stanovenia maximálnej kapilárnej kapacity sme pôdu nasýtili na 100 % retenčnej vodnej kapacity a následne sme do pôdy pridali roztok dusičnanu vápenatého, tak aby množstvo odpovedalo dávke hnojenia 50 kg N (NO_3^-) na hektár. Z vypočítaného množstva $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ na

plochu lyzimetra sme pripravili roztok, ktorý sme jednorázovo naliali do každého valca. Roztok sme pripravili rozpustením 1,675 gramov dusičnanu vápenatého do 100 ml. Počas priebehu pokusu, ktorý trval približne dva mesiace, bola pôda v lyzimetrických valcoch nasýtená vodou tak, aby nedochádzalo k jej vytekaniu. Po skončení pokusu bolo v 20 g vzorkách pôdy z 10, 20, 30 a 50 cm úrovne valca stanovené obsahy dusičnanov podľa metódy Kopčanová a kol. (1990).

Výsledky a diskusia

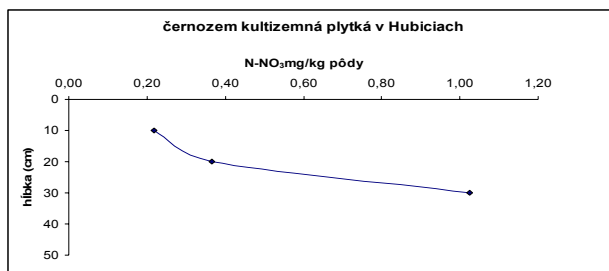
Minimálny obsah dusičnanov vo vzorke černoze kultizemnej bol nameraný v hĺbke 10 cm a smerom do hĺbky postupne narastá (obr. 1). Najvyšší obsah je v úrovni 30 cm a smerom do hĺbky sme zaznamenali pokles. Tento trend môžeme spájať premenou a hromadením organických látok približne v hĺbke 30 cm, ako aj s vytváraním priesakovej bariéry, ako typickej stabilnej štruktúry černoze.



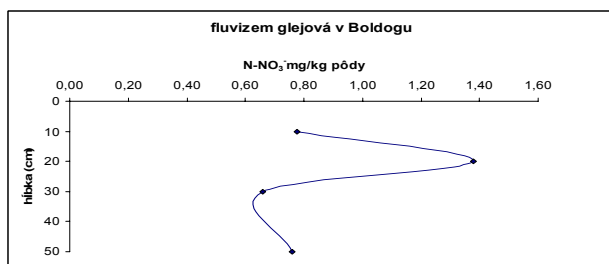
Obr. 1: Distribúcia dusičnanov v profile černoze kultizemnej

Vo vzorke černoze kultizemnej s plytkým pôdnym profilom je najnižší obsah dusičnanov v hĺbke 10 cm a najvyšší obsah v hĺbke 30 cm (obr. 2). Z priebehu grafu (obr. 2) a z porovnania s (obr. 1) vyplýva, že prepúšťanie dusičnanov do spodnejších vrstiev v pôdnom profile je dynamickejšie aj keď celkový obsah v hĺbke 30 cm je porovnateľný. Vzhľadom na to, že plytká černoza sa nachádza na štrkovom podloží môže byť v užšom kontakte s podzemnou vodou, a preto je riziko kontaminácie vyššie ako pri černoze s hlbokým pôdnym profilom.

Vo vzorke fluvizeme glejovej bol minimálny obsah dusičnanov zistený v hĺbke 30 cm a maximálny v hĺbke 20 cm (obr. 3). Smerom do hĺbky obsah dusičnanov ďalej klesá, čo je dôsledok glejového horizontu, ktorý relatívne znižuje hydraulickú priepustnosť týchto pôd.

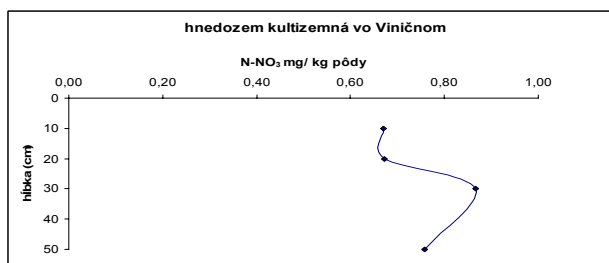


Obr. 2: Distribúcia dusičnanov v profile černoze kultizemnej plytkej



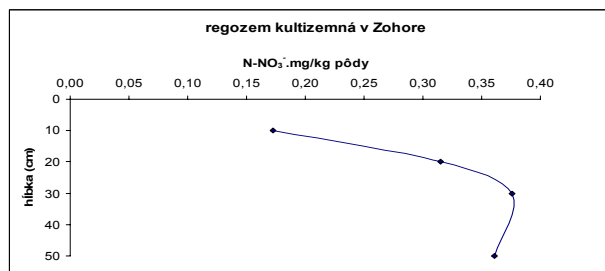
Obr. 3: Distribúcia dusičnanov v profile fluvizeme glejovej

Vo vzorke hnedeze kultizemnej sa obsah dusičnanov v horizonte mení len v malom rozsahu. V hĺbke 30 cm obsah dusičnanov mierne vzrástol o 0,3 mg/kg, ale v hĺbke 50 cm je takmer rovnaký ako v povrchovej vrstve. Tento vývoj môžeme dávať do súvislosti s prítomnosťou tzv. Bt horizontu, ktorý sa tvorí v dôsledku ilimerizačného procesu, funguje ako záchytná bariéra a zabráňuje nadmernému odtokaniu dusičnanov do spodnejších vrstiev.



Obr. 4: Distribúcia dusičnanov v profile hnedeze kultizemnej vo Viničnom

Výsledky zo vzorky regozeme kultizemnej poukazujú na dynamický proces vymývania dusičnanov smerom do hĺbky. Najväčší pokles v obsahu dusičnanov je v rozme-



Obr. 5: Distribúcia dusičnanov v profile regozeme kultizemnej

dzí 30 cm až 50 cm (obr. 5). Tento trend odzrkadľuje vysokú priepustnosť a slabú schopnosť zadržiavať vodu v týchto piesočnejších pôdach.

Záver

Na základe týchto dosiahnutých výsledkov môžeme konštatovať, že intenzita vymývania dusičnanov do podzemných vôd závisí od zrnitostného zloženia, pôdneho typu a charakteru pôdneho profilu.

Vysoké riziko kontaminácie podzemných vôd je v plytkých pôdach s vysokým podielom štrkovitej alebo piesočnej frakcie (černoze plytká, regozem kultizemná). Naopak pôdne typy obsahujúce v profile vodonepriepustné horizonty (fluvizem glejová, hnedeze kultizemná) alebo charakterizované zrnitostným zložením s vysokým podielom prachovej až ílovitej frakcie (černoze kultizemná) nepredstavujú riziko znečistenia podzemných vôd pri hnojení bežnými dávkami dusíkatých hnojív.

Použitá literatúra

- Kolektív, 2000: Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska, Bazálna referenčná taxonómia, VÚPOP, Bratislava, 76 s.
- Kopčanová, L., Řehořková, V., Bumbala, J., 1990: Návod na cvičenia z mikrobiológie pre fytotechnikov, Příroda, Bratislava, 97 s.
- Rehák, Š., Janský, L., Nováková, K., 2006: Fyzika pôdy, Univerzita Komenského, Bratislava 115 s.
- Úradný vestník Európskej Únie, Smernica Rady 91/676/EHS, z 12. decembra 1991 o ochrane vôd pred znečistením dusíkatými z polnohospodárskych zdrojov, 15/zv.2, s. 68 - 77
- Vyhláška MP SR č. 392/2004 Z.z., ktorou sa ustanovuje Program poľnohospodárskych činností vo vyhlásených zraniteľných oblastiach, Zbierka zákonov č.392/2004, čiastka 169, p 3814-3818

Genéza dvoch typov epidotu v pelagických metasedimentoch príkrovu Bôrky (Meliatikum, Západé Karpaty)

Štefan MÉRES¹, Peter IVAN¹ Milan SÝKORA², Roman AUBRECHT²

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geológie a paleontológie

Úvod

Epidot ($\text{Ca}_2(\text{AlOH})(\text{Al,Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$) patrí do epidotovej skupiny minerálov. Minerály epidotovej skupiny (MES) sú monoklinické a majú topológiu zhodnú s priestorovou skupinou $P21/m$ a ich všeobecný vzorec je $\text{A}_2\text{M}_3[\text{T}_2\text{O}_7][\text{TO}_4](\text{O,F})(\text{OH,O})$. Minerály epidotovej skupiny (MES) sa delia do troch podskupín (Armbruster et al. 2006): (1) *minerály klinkzoisitovej podskupiny* sú odvodené od klinkzoisitu $\text{Ca}_2\text{Al}_3[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$ na základe homovalentnej substitúcie. Hlavné kationové- a aniónové-pozície sú $\text{A1} = \text{M}^{2+}$, $\text{A2} = \text{M}^{2+}$, $\text{M1} = \text{M}^{3+}$, $\text{M2} = \text{M}^{3+}$, $\text{M3} = \text{M}^{3+}\text{O4} = \text{O}^{2-}$, $\text{O10} = (\text{OH})^-$. (2) *minerály allanitovej podskupiny* sú obohatené o REE, typovým minerálom je allanit. Táto podskupina je odvodená od klinkzoisitu na základe homovalentnej substitúcie a jednej pridruženej heterovalentnej substitúcie typu $\text{A2}(\text{REE})^{3+} + \text{M3M}^{2+} \rightarrow \text{A2Ca}^{2+} + \text{M3M}^{3+}$. Mocnosť na hlavných pozíciách potom sú: $\text{A1} = \text{M}^{2+}$, $\text{A2} = \text{M}^{3+}$, $\text{M1} = \text{M}^{3+}$, $\text{M2} = \text{M}^{3+}$, $\text{M3} = \text{M}^{2+}$, $\text{O4} = \text{O}^{2-}$, $\text{O10} = (\text{OH})^-$. (3) *minerály dollaseiteovej podskupiny* sú obohatené o REE a sú odvodené od typového minerálu "dollaseitu". Táto podskupina je odvodená od klinkzoisitu na základe homovalentnej substitúcie a dvoch pridružených heterovalentných substitúcií typu $\text{A2}(\text{REE})^{3+} + \text{M3M}^{2+} \rightarrow \text{A2Ca}^{2+} + \text{M3M}^{3+}$ a $\text{M1M}^{2+} + \text{O4F}^- \rightarrow \text{M1M}^{3+} + \text{O4O}^{2-}$. Hlavné kationové pozície M3 a A1 (a v princípe M2) determinujú základ názvu MES (Armbruster et al. 2006). Epidot sa často vyskytuje v metamorfovaných horninách fácie zelených a modrých bridlic. V pelagických metasedimentoch steinberskej formácie príkrovu Bôrky sme pozorovali dve generácie epidotu, ktoré majú petrogenetický význam a súvisia s polymetamorfovaným vývojom meliatika. V tejto práci prezentujeme prvé predbežné výsledky týchto epidotov.

Geologická pozícia, litológia a petrografia metasedimentov steinberskej formácie

Ivan (2007) vyčleňuje v príkrove Bôrky 6 formácií: (1) nižnoslanskú, (2) jasovskú, (3) bučinskú, (4) hačavskú, (5) kobeliarovskú a (6) steinbergskú. Za staropaleozoické formácie považuje nižnoslanskú a rudnícku formáciu, mladopaleozoické sú formácie jasovská a bučinská, mezozoické sú hačavská, kobeliarovská a steinbergská formácia. Spoločným znakom všetkých formácií príkrovu Bôrky je uplatnenie sa HP/LT metamorfózy (Faryad 1995, Ivan 1999), ktorá bola spätá so subdukciou a jej vek bol určený na 160-150 Ma (Faryad & Henjes-Kunst 1997, Dallmeyer et al. 2008). Exhumácia príkrovu Bôrky a jeho štruktúra

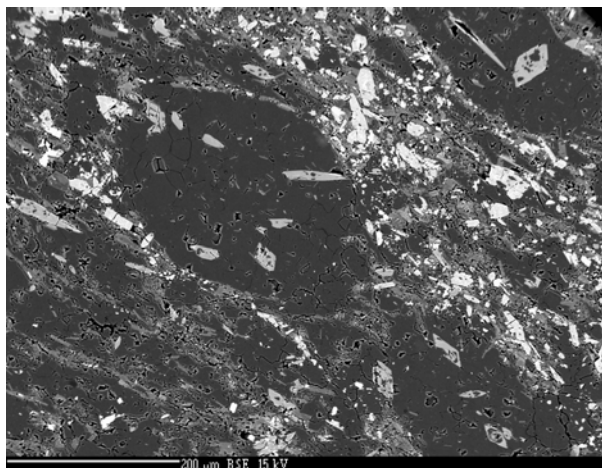
transformácia do sústavy čiastkových príkrovov bola spravidla retrográdnou metamorfózou až do podmienok fácie zelených bridlic (LP/LT). Vek LP/LT metamorfózy je na základe $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ celohorninového datovania fylitov pripisovaných gemerickému permu v podloží príkrovu Bôrky $105,8 \pm 1,5$ Ma, (Dallmeyer et al. 2008) a na základe monazitového výsledného veku monazitov z príkrovu Bôrky $111 \pm 4,1$ Ma (Méres et al. 2008b).

Steinbergská formácia zahŕňa horniny, ktoré boli pôvodne radené do dobšinskej resp. rakoveckej skupiny (Bajaník et al. 1983). Horniny steinberskej formácie tvoria pruh v okolí Dobšinej a menšie výskyty lokalizované severnejšie (Ivan 2007). Hlavnými litologickými členmi steinberskej formácie sú metabazalty vyskytujúce sa spoločne s červenými a až červenosivými metamorfovanými radiolaritmi. Metasedimenty steinberskej formácie, v ktorých sme pozorovali dve generácie epidotu, sú zastúpené radiolaritmi, ktoré sa striedajú s metamorfovanými pôvodne veľmi jemnozrnnými kalmy v ktorých prevládal materiál z alterovaných bázičských vulkanitov (Obr. 2). V zložení radiolaritov prevláda kremeň a albit. Rôznu kvantitatívnu prímes alterovaného bázičského materiálu možno pozorovať aj vo vrstvičkách radiolaritu, je tu reprezentovaný najmä výskytom metamorfných minerálov: amfibolov, chloritu a epidotu (Obr. 1). Špecifický znakom je aj prítomnosť dvoch generácií turmalínu (Méres et al. 2009). V minerálnom zložení vrstiev s prevahou vulkanického materiálu prevláda epidot, amfibol, chlorit, albit a rudné minerály. Biotit (chloritizovaný) a turmalín sú zastúpené menej (Obr. 4).

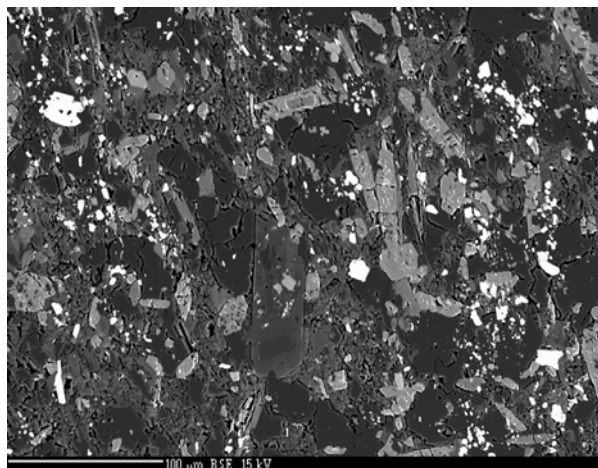
Výsledky a interpretácia

Epidoty v metasedimentoch príkrovu Bôrky sú zastúpené dvomi základnými typmi. Prvý typ epidotu (Ep 1) je homogénny a bez inklúzií (Obr. 3 a 4), zriedkavo uzatvára chlorit. Druhý typ epidotu (Ep 2) vždy uzatvára Ep 1 a vždy poikiliticky uzatvára aj kremeň, albit, titanit a Fe-oxidy. V okolí Ep 1 je často vyvinutá aj tenká do 3 μm mocná nehomogénna (amorfná) zóna (Obr. 3 a 4).

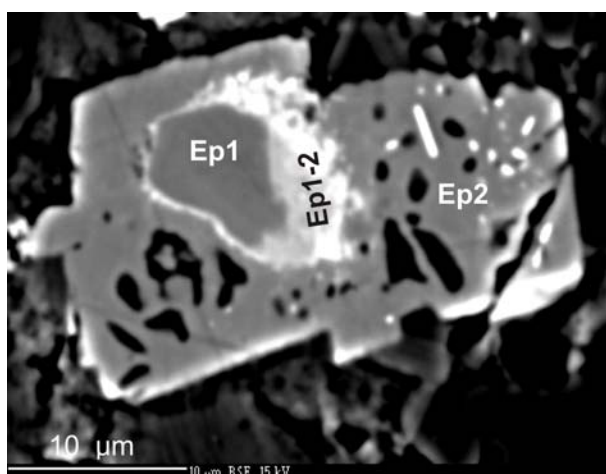
Chemické zloženie Ep 1 sa v mikrosondových analýzach od Ep 2 odlišuje vyššími obsahmi Al_2O_3 (23 - 33 hm %), nižšími obsahmi FeO (1 - 7 hm %) a nižšími obsahmi MnO (< 0,5 hm %). Obsahy Al_2O_3 sa v Ep 2 pohybujú v rozpätí 21-23 hm %, obsahy FeO v rozpätí 10 - 15 hm % a obsahy MnO v rozpätí 0,5 - 1,3 hm % (Tab 1). Amorfná zóna (Ep 1-2) je charakteristická v porovnaní s Ep1 najmä vyššími obsahmi FeO (7-10 hm %), MnO (4-6 hm %) a REE (ΣREE 7-11 hm %).



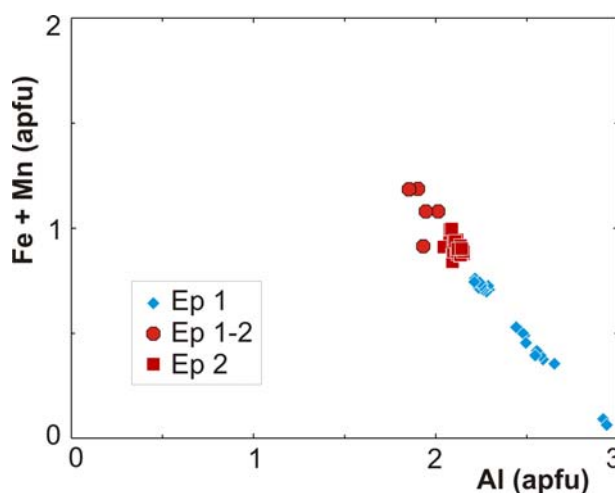
Obr. 1. BSE obraz metamorfovaného pôvodného radiolaritu s prímiesou alterovaných bázičských vulkanitov.



Obr. 2. BSE obraz metasedimentu s prevahou bázičského vulkanického materiálu v pôvodnom sedimente.



Obr. 3. BSE obraz dvoch generácií epidotu (Ep 1 Ep2) a v pelagickom metasedimente príkrovu Bôrky.



Obr. 4. Diagram vyjadrujúci rozdiely v substitúcii Fe+Mn → Al v Ep 1, v Ep 2 a v prechodnej zóne Ep 1-2.

Ep 1 má obsahy Fe *apfu* a Mn *apfu* nižšie ako Ep 2 a obsah Al je vyšší v Ep 1 (Obr. 4). V prechodnej zóne Ep 1-2 sú obsahy Fe *apfu* a Mn *apfu* najvyššie a obsah Al najnižší. Ep 1-2 je špecifický aj obsahmi REE 0,20-0,34 *apfu*.

Predbežná interpretácia genézy dvoch typov epidotu vychádza zo štruktúrnych znakov a odlišností v chemickom zložení. Absencia inklúzií v staršom Ep 1 je pravdepodobne výsledkom pomalej blastézy pri relatívne stabilných PT podmienkach a aktivite fluid čo by mohlo zodpovedať podmienkam fácie modrých bridlíc, ktoré panovali počas subdukcie a prvej metamorfózy metasedimentov príkrovu Bôrky. To že tieto horniny boli metamorfované v podmienkach HP/LT potvrdzujú zachovalé relikty paragonitu a glaukofánu (Méres et al. 2008a).

Blastéza mladšieho Ep 2 prebiehala už podľa štruktúrnych znakov v iných podmienkach. Veľké množstvo poikilitických uzavrenín kremeňa, albitu, Fe-oxidov a titanitu (Obr. 3) poukazuje na rýchlu blastézu a vysokú aktivitu metamorfných roztokov. Vysoké aktivity metamorfných roztokov zodpovedá aj reakčná zóna (Ep 1-2), ktorá vznikla okolo Ep 1 a ktorá má najvyššie obsahy Mn a REE. Takéto podmienky panovali počas metamorfózy

týchto hornín v podmienkach fácie zelených bridlíc, ktoré sú späté s exhumáciou príkrovu Bôrky. Výskyt minerálu REE (monazitu) spätého s touto metamorfnou premenou metasedimentov príkrovu Bôrky je známy (Méres et al. 2008b). Obidve generácie epidotu považujeme za metamorfné. Táto interpretácia tak umožňuje priradiť Ep 1 vek HP/LT metamorfózy t. j. 160-150 Ma (Faryad & Henjes-Kunst 1997, Dallmeyer et al. 2008) a Ep 2 s vek LP/LT metamorfózy t. j. $111 \pm 4,1$ Ma (Méres et al. 2008b).

Záver

V pelagických metasedimentoch príkrovu Bôrky sme identifikovali dve generácie metamorfného epidotu. Prvá generácia (Ep 1) má vyššie obsahy Al a nižšie obsahy Fe a Mn a vznikla v metamorfných podmienkach fácie modrých bridlíc (HP/LT). Blastézu druhej generácie (Ep 2) spájame s metamorfózou vo fáci zelených bridlíc (LP/LT), ktorá postihla študované metasedimenty počas exhumácie príkrovu Bôrky.

Podakovanie: „Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0571-06“ a grantom VEGA 1/4035/07.

Literatúra

- Armbruster, T., Bonazzi, P., Akasaka, M., Bermanec, V., Chopin, Ch., Gieré, R., Heuss-Assbichler, S., Liebscher, A., Menchetti, S., Pan, Y., Pasero, M. 2006: Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *Eur. J. Mineral.*, 18, 551–567.
- Bajaník, Š., Hanzel, V., Ivanička, J., Mello, J., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vozár, J. & Vozárová, A., 1983: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria – východná časť v mierke 1:50 000. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 223 s.
- Dallmeyer, R.D., Neubauer, F. & Fritz, H. 2008: The Meliata suture in the Carpathians: Regional significance and implications for the evolution of high-pressure wedges within collisional orogens. *Geological Society Special Publication*. 298, 101-115.
- Faryad, S.W., Henjes-Kunst, F., 1997: Petrologic and geochronologic constraints on the tectonometamorphic evolution of the Meliata unit blueschists, Western Carpathians (Slovakia). In: Grecl, P., Hovorka D. & Putiš M. (eds.), *Geological evolution of the Western Carpathians*, Geol. Survey Slovak Rep., Bratislava, 145-154.
- Ivan, P., 2007: Litostratigrafické jednotky príkrovu Bôrky: ich stručná charakteristika a možný pôvod. In: Jurkovič, L. (Ed.), *Cambelove dni 2007 „Geochémia v súčasných geologických vedách“*, Remata, 18. - 20. máj 2007, 42-48.
- Méres, Š., Ivan, P., Aubrecht, R., Sýkora, M. 2008a: Litológia príkrovu Bôrky medzi Honcami a Štítnikom – meta-sedimenty. Zborník príspevkov z konferencie Cambelove dni 2008 "Geochémia základná a aplikovaná veda". Remata, 30. máj - 1. jún 2008, L. Jurkovič edit., 69-72.
- Méres, Š., Konečný, P., Ivan, P., Sýkora, M., Aubrecht, R., 2008b: Aké sú a čo vypovedajú monazity z fylitov príkrovu Bôrky? In: Jurkovič, L., Ďurža, O. & Slaninka, I. (ed.), "Geochémia 2008", Konferencie, Sympóziá, Semináre, ŠGÚDŠ Bratislava, 97-100.
- Méres, Š., Ivan, P., Aubrecht, R., Sýkora, M. 2008: Dve generácie turmalínu v pelagických metasedimentoch príkrovu Bôrky (Meliatikum, Západné Karpaty). In: Jurkovič, L., Ďurža, O. & Slaninka, I. (ed.), "Geochémia 2008", Konferencie, Sympóziá, Semináre, ŠGÚDŠ Bratislava.

Geochemická rekonštrukcia prostredia sedimentácie radiolaritov a pelagických ílov lazianskeho súvrstvia (belická jednotka, Považský Inovec, Západné Karpaty)

Štefan MÉRES¹, Dušan PLAŠIENKA²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochemie,

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta Katedra geológie a paleontológie

Úvod

Oceánske sedimenty sú vzhľadom na ich zloženie a geografickú pozíciu veľmi heterogénne. Hlbokomorská sedimentácia v oceáne má dva hlavné zdroje sedimentov: (1) externý terigénny materiál z kontinentov (prípadne z ostrov) a (2) interný biogénny a autigénny (resp. hydrogénny) z mora/oceánu. Podľa zdroja a vzniku zložiek sa delia oceánske sedimenty na: (1) *litogénne sedimenty*, ktoré sú často prinášané do oceánu ako detritické častice, resp. lokálne aj ako vulkanogénne častice, (2) *biogénne sedimenty*, ktoré sú produkované organizmami alebo ich tvoria úlomky schránok organizmov, (3) *hydrogénne (alebo autigénne) sedimenty*, ktoré vznikajú chemickými reakciami v morskej vode, (4) *kozmozogénne sedimenty*, ktoré pochádzajú z kozmických úlomkov. Morská sedimentácia sa objavuje na (1) kontinentálnom šelfe (pieskovce, íly, prachovce, organogénne a oolitické vápence), na (2) kontinentálnom svahu (litické arenity, prachovce, íly alebo karbonáty) alebo na (3) abysálnej plošine (íly, rohovce, mikrity, diatomity, radiolarity). Neritické sedimenty na kontinentálnom svahu, sú najmä litogénne, a preto sa zložením odlišujú od pelagických sedimentov na oceánskom dne, ktoré sú prevažne biogénne, hydrogénne alebo autigénne. Litogénneorské sedimenty sú obyčajne zložené zo sivých pieskov, kalov a neobsahujú vrstvy hnedých kalov. Hemipelagické uloženie sú zasa tvorené tenkými vrstvami hnedých kalov v sivých kaloch, ktoré sa striedajú a s tenkými sivými pieskami tej istej asociácie. Vápenaté fácie (karbonátové biokaly) sú charakteristické pre plyšie oceánske bazény a oceánske vyvýšeniny nad úrovňou CCD, ktorá môže byť v hĺbke 4000-5000 m (Schulz & Zabel 2006). Kremité fácie (radiolarity, kremité biokaly) bez prítomnosti vápnitých facií sú typické pre hlboké bazény pod úrovňou CCD. Aj výskyt červených ílov je obmedzený špeciálne na hlbokomorské sedimentačné prostredie. Pelagické červené íly tvoria hrubé do červena sfarbené sedimenty a usadzujú sa v tom istom prostredí ako radiolariové biokaly (Yamamoto 1987). Pre červené íly (tak ako aj pre radiolarity) je typická pomalá sedimentácia (niekoľko mm/1000 rokov). Íly sa v morských sedimentoch vyskytujú často, majú ale rôzny pôvod a zloženie. Pre identifikáciu zdroja ílových minerálov v pelagických sedimentoch a prostredia ich sedimentácie je dôležitá okrem ich zložiek aj ich asociácia s inými morskými sedimentami. Ílové minerály majú v morských sedimentoch osobitný význam nielen preto, že kvantita-

tívne prevládajú v jemnozrnných a nebiogénnych sedimentoch, ale majú špecifickú geochemickú vlastnosť ako koncentrátor mnohých chemických prvkov (Fütterer in Schulz & Zabel 2006). Pelagické červené íly sa napríklad líšia od terigénnych morských sedimentov a hemipelagických ílov minerálnym zložením, nakoľko ich tvoria autigénne ílové minerály ako Fe-bohaté smekity a zeolity (Walter & Stoffers 1985, Yamamoto 1987). Veľkosť častíc je veľmi jemnozrnná. Ak sú prítomné hrubšie siltové a pieskové frakcie, tak pozostávajú z častíc, ktoré majú pôvod v oceáne: hydrogénne minerály, vulkanogénne úlomky, Fe-Mn oxidy a hydroxidy a konkrécie, sporadicky sa vyskytujú biogénne častice ako rybie zuby, piesčité foraminifery, spikule a radiolárie. Cieľom tejto práce bolo posúdiť na základe dostupných údajov a najmä chemického zloženia charakter prostredia sedimentácie radiolaritov a pelagických ílov lazianskeho súvrstvia z belickej jednotky v Považskom Inovci.

Íly a radiolarity lazianskeho súvrstvia

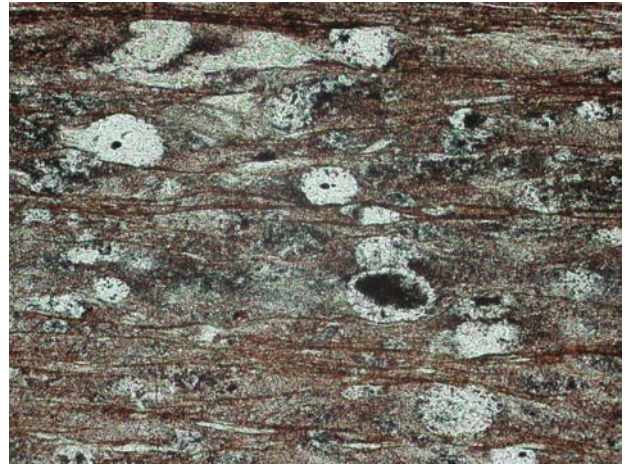
Lazianske súvrstvie vrchnojurských pelagických sedimentov vystupuje v Považskom Inovci (Soták et al., 1993, Plašienka et al. 1994, Plašienka & Ožvoldová 1996, Putiš et al. 2008). Na zložení pelagických sedimentov sa podieľajú tri zložky: (1) pelagické íly, (2) radiolarity (kremité biokaly) a (3) Fe-Mn oxihydroxidy. Výraznú kvantitatívnu prevahu majú prvé dve zložky.

Pelagické íly sú veľmi jemnozrnné, červené niekedy aj žltohnedé a tmavosivé horniny. Tvoria sedimentárne vrstvy (rádovo mm mocnosti), ktoré sa striedajú s tenšími vrstvami radiolaritov. Časté sú aj prechodné vrstvy tvorené rôznym podielom pelagických ílov a radiolaritov (Obr. 1). Radiolarity majú najčastejšie červenú farbu. Synsedimentárne Fe-Mn oxihydroxidy sú zastúpené extrémne jemnozrnným pigmentom rozptýleným v pelagických íloch, v prechodných vrstvách a aj v červených radiolaritoch (Obr. 2). V diageneticky premenených pelagických íloch a v radiolaritoch je Fe-Mn pigment remobilizovaný do SiO₂ žiliek a je zdrojom Mn mineralizácie, ktorá podmieňuje sivú až tmavosivú farbu ílov a radiolaritov.

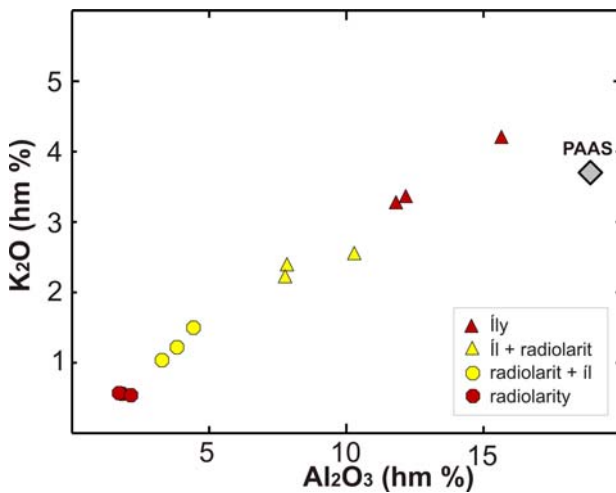
Geochemia. Pelagické íly majú obsahy SiO₂ od 65-70 hm%, obsahy Al₂O₃ od 10-16 hm %, obsahy Fe₂O_{3tot} od 3-6 hm%, obsahy MgO od 1,3-2,6 hm % a obsahy K₂O od 2,5-4,2 hm %. Sú pre ne charakteristické veľmi nízke obsahy CaO a Na₂O (< 0,1 hm %).



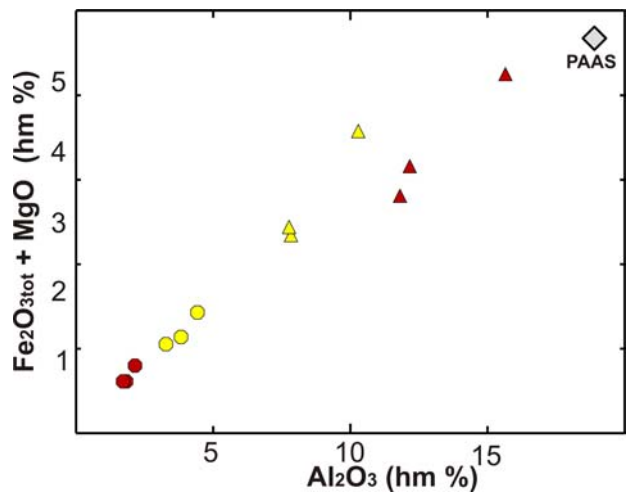
Obr. 1. Striedanie sa vrstiev červených pelagických ílov (spodná a horná) s vrstvou radiolaritu (svetlá) cez prechodnú vrstvu zloženú z radiolaritu a ílu.



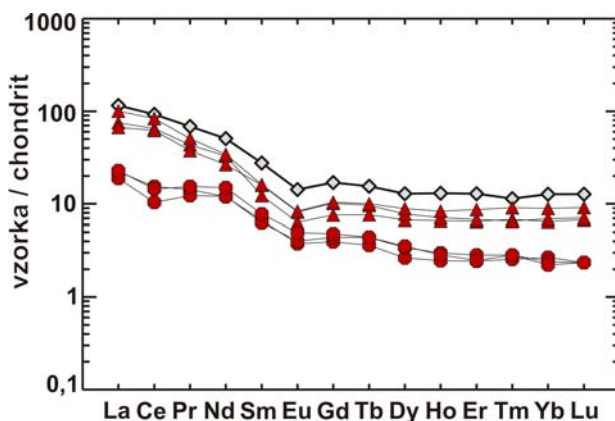
Obr. 2. Prechodná vrstva tvorená radiolármi, červenými ílmi a pigmentom Fe-Mn oxihydroxidov, ktoré vyplňajú aj priestor v pôvodných schránkach radiolárií.



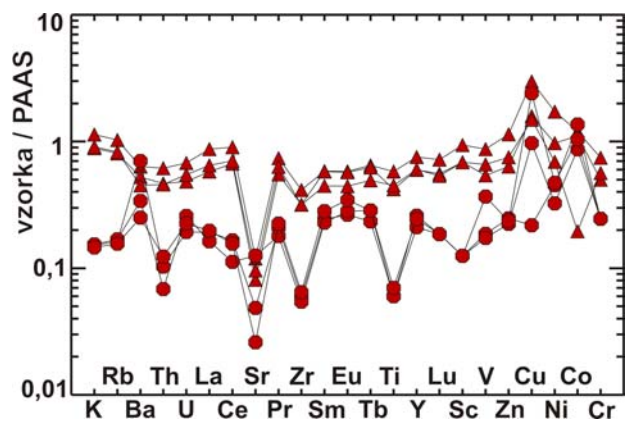
Obr. 3. Kvantitatívne zastúpenie K_2O a Al_2O_3 v červených íloch, radiolaritoch a v prechodných typoch pelagických sedimentov z lazianskeho súvrstvia s rôznym podielom oboch zložiek. PAAS = zloženie priemernej ílovej bridlice (Taylor & McLennan (1985).



Obr. 4. Kvantitatívne zastúpenie $Fe_2O_{3tot} + MgO$ a Al_2O_3 v červených íloch, radiolaritoch a v prechodných typoch pelagických sedimentov z lazianskeho súvrstvia s rôznym podielom oboch zložiek. Vysvetlivky ako v Obr. 1.



Obr. 5. Obrázky normalizovaných REE na chondrit v červených íloch a radiolaritoch lazianskeho súvrstvia. Vysv. ako v Obr. 1.



Obr. 6. Obrázky vybraných chemických prvkov normalizovaných na priemernú ílovú bridlicu (PAAS). Vysv. ako v Obr. 1.

Radiolarity majú obsahy $SiO_2 \sim 95$ hm %, obsahy $Al_2O_3 \sim 2$ hm %, obsahy $Fe_2O_3 \sim 1$ hm %, obsahy $MgO < 0,4$ hm %, obsahy $K_2O \sim 0,6$ hm % a majú veľmi nízke obsahy CaO a $Na_2O (< 0,1$ hm %). Zloženie prechodných typov s rôznym podielom ílu a radiolaritu vyjadruje trend na Obr. 1 a Obr. 2.

Záznamy normalizovaných REE v pelagických íloch a radiolaritoch lazianskeho súvrstvia na chondrit (Sun 1982) a sú na Obr. 3. Pre študované íly je typická mierna pozitívna Ce-anomália, negatívna Eu-anomália a celkový obsah REE je v nich nižší ako v priemernej ílovej bridlici (PAAS). Radiolarity z lazianskeho súvrstvia sú charakte-

ristické negatívnu Ce-anomáliou, negatívnu Eu-anomáliou a najnižšiu Σ REE.

Záznamy vybraných chemických prvkov z pelagických ílov a radiolaritov lazianskeho súvrstvia normalizované na priemerné zloženie ílovej bridlice (PAAS, Taylor & McLennan 1985) sú na Obr. 4. PAAS sme zvolili ako štandard preto, lebo dobre vyjadruje distribúciu chemických prvkov v detritických siliciklastických horninách z kontinentálneho zdroja.

Z tohoto záznamu je zrejme, že študované íly majú nižšie obsahy väčšiny sledovaných chemických prvkov ako PAAS. Výnimkou sú K, Rb, Cu, Ni a Co. Významný deficit je evidentný u Th, Sr, Zr a Ti.

Radiolarity sú charakteristické najnižšími obsahmi väčšiny sledovaných chemických prvkov. Výnimkou sú relatívne vysoké obsahy Ba a obsahy Cu, Ni a Co ktoré sú porovnateľné s ich obsahmi v íloch.

Diskusia a interpretácia výsledkov

Pôvod a prostredie sedimentácie pelagických sedimentov lazianskeho súvrstvia naznačuje už ich litológia a petrografia. Už striedanie sa tenkých vrstiev radiolaritov s veľmi jemnozrnnými ílmi a absencia hrubších siltových a pieskových frakcií poukazuje na hlboký otvorený bazén bez prínosu väčšieho objemu kontinentálneho terigénneho materiálu. Deficit chemogénnych karbonátov a karbonátových biokálov poukazuje na sedimentáciu pod úrovňou CCD. Impregnácia ílov synsedimentárnymi Fe-Mn oxihydroxidmi umožňuje študované íly považovať za typické pelagické červené íly, ktorých výskyt je spolu s radiolariovými biokalmi obmedzený na hlbokomorské sedimentačné prostredie (Yamamoto 1987, Schulz & Zabel 2006). Íly majú miernu pozitívnu Ce-anomáliu (Obr. 5), ktorú spôsobuje tretia zložka v študovaných pelagických sedimentoch Fe-Mn oxihydroxidy. Prítomnosť Fe-Mn oxihydroxidov v radiolaritoch teda zrejme ovplyvňuje aj ich výslednú hodnotu Ce-anomálie. Na Fe-Mn oxihydroxidy sú viazané aj vyššie koncentrácie Cu, Ni a Co v íloch aj v radiolaritoch (Obr. 6). Výrazná negatívna Sr anomália v íloch aj v radiolaritoch poukazuje na absenciu karbonátov a sedimentáciu pod CCD. Deficit Zr a Ti v porovnaní s PAAS poukazuje v oboch prípadoch na to, že nejde o klastické sedimenty (Obr. 6).

Litológické, petrografické a geochemické údaje poukazujú na to, že pelagické íly lazianskeho súvrstvia boli pôvodne typické červené íly. Predpokladáme, že vznikli spolu s Fe-Mn oxihydroxidmi v oblasti riftu interakciou bazaltov s oceánskou vodou a alteráciou staršej oceánskej kôry. Morské prúdy prinášali od stredooceánskeho riftu do hlbokomorského sedimentačného prostredia radiolaritov Fe-Mn oxihydroxidy a červené íly. Na tento mechanizmus sedimentácie poukazujú prechodné vrstvy medzi radiolaritmi a červenými ílmi a impregnácia ílov aj radiolaritov submikroskopickým pigmentom Fe-Mn oxihydroxidov.

Záver

Výsledky petrografického a geochemického štúdia pelagických sedimentov lazianskeho súvrstvia belickej jednotky v Považskom Inovci poukazujú na to že:

a) mnohé geochemické charakteristiky hlavných prvkov, sledovaných stopových prvkov a REE ílov sú podobné ako v radiolaritoch a sú odlišné od PAAS, čo poukazuje na ich neterigénny pôvod,

b) vyššie obsahy Cu, Ni, Co na sú viazané Fe-Mn oxihydroxidy,

c) prítomnosť Fe-Mn oxihydroxidov v íloch a v radiolaritoch ovplyvňuje hodnotu ich Ce-anomálie,

d) pelagické íly lazianskeho súvrstvia sú typické červené íly, ktoré vznikli alteráciou bazaltov starej oceánskej kôry v blízkosti stredooceánskeho riftu,

e) červené íly spolu s Fe-Mn oxihydroxidmi boli preplavené z miesta vzniku do hlbokomorského prostredia sedimentácie radiolaritov.

f) výsledky výskumu lazianskeho súvrstvia vrchnojurských pelagických sedimentov tak poukazujú na ich vznik v abysálnych podmienkach na starej oceánskej kôre, ktorá môže byť korelovaná s južnými peninickováhickými oceánskymi doménami.

Podakovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0571-06 a zmluvy APVV-0465-06 a grantami VEGA 1/4035/07 a 1/4039/07.

Literatúra

- Plašienka, D., Marschalko, R., Soták, J., Uher, P. & Peterčáková, M., 1994: Pôvod a štruktúrne postavenie vrchnokriedových sedimentov v severnej časti Považského Inovca. Prvá časť: Litostratigrafia a sedimentológia. Mineralia Slov., 26, 311 - 334.
- Plašienka, D. & Ožvoldová, L., 1996: New data about the age of radiolarites from the Belice Unit (Považský Inovec Mts., Central Western Carpathians). Slov. Geol. Mag., 1/96, 21-26.
- Putiš, M., Gawlick, H.-J., Frisch, W. & Sulák, M., 2008: Cretaceous transformation from passive to active continental margin in the Western Carpathians as indicated by the sedimentary record in the Infratatic unit. Internat. Jour. Earth Sci., 97, 799 - 819.
- Schulz, H.D. & Zabel, M. (edit): Marine Geochemistry. 2nd revised, updated and extended edition. Springer, 2006, 1-74.
- Soták, J., Plašienka, D., Spišiak, J. & Uher, P., 1993: Neptunické dajky karbonátov v bazických vulkanitoch Považského Inovca. Mineralia Slov., 25, 193 - 201.
- Sun, S.S., 1982: Chemical composition and origin of the Earth's primitive mantle. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 179-192.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M., 1985: The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 1-312.
- Walter, P. & Stoffers, P. 1985: Chemical characteristics of metalliferous sediments from eight areas on the Galapagos Rift and East Pacific Rise between 2°N and 42°S. Mar. Geol., 65, 271-287.
- Yamamoto, S., 1987: Thickness distribution of reddish brown clay in the Western North Pacific. J. Oceanograph. Soc. Japan., 43, 139-148.

Hĺbková zonalita premeny organickej hmoty v Levočských vrchoch (Centrálno-karpatský paleogén)

Ján MILIČKA¹, Miroslav PERESZLÉNYI², Ondrej ĎURŽA¹, Juraj MACEK¹

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina,
842 15 Bratislava; milicka@fns.uniba.sk
EURO-GEOLOGIC, a. s., Tomášikova 26, 821 01 Bratislava

Úvod

Cieľom predkladaného príspevku je zhodnotenie hĺbkovej zonalnosti premeny sedimentárnej organickej hmoty v širšej oblasti Levočských vrchov v rámci sedimentov centrálne karpatského paleogénu. Pod týmto pojmom sú v tomto príspevku v zmysle regionálneho geologického členenia Západných Karpát chápané jednotky druhého rádu, teda východná časť Popradskej kotliny a spišsko-šarišský paleogén s výnimkou Spišskej Magury. Jedná sa o rozsiahle územie s veľkým objemom potenciálnych zdrojových hornín prírodných uhl'ovodíkov, ktoré sa nachádzajú v rôznom stupni tepelnej premeny. S ohľadom na súčasnú hĺbku uloženia zdrojových hornín, ktoré je výsledkom jednotlivých udalostí v rámci geologickej histórie oblasti, možno potom vyčleniť aktívne a pasívne generačné zóny ropy a plynu. Názory na geologickú stavbu územia, jeho tektonogenézu a sedimentológiu sú podrobne uvedené v práci Soták et al. (2001).

Vzorkový materiál

Vzorky pre jednotlivé typy analýz organickej hmoty sedimentov sú reprezentované prevažne pelitickými polohami vrtných jadier hlbokých vrtov najmä vyhľadávacieho prieskumu na uhl'ovodíky (Lipany-1 až 6, Plavnica-1 a 2, Šariš-1, Šambron-1) a plytších vrtov hydrogeologického prieskumu (séria vrtov LVH - Levočské vrchy, JH - Tichý potok). Pri interpretácii boli čiastočne zohľadnené aj výsledky analýz z vrtných jadier vrtov z priľahlých oblastí (séria vrtov SH a SAL v povodí Svinky a vrtov VR - Vrbov v Popradskej kotline).

Použité metódy

Pre väčšinu organickej hmoty hornín boli zvolené a aplikované základné organicko-geochemické analýzy (stanovenie obsahu celkového organického uhlíka, pyrolýzy Rock Eval, mikroskopická fotometria, plynová chromatografia atď.), ktoré boli vykonané na pracoviskách Agema, s.r.o., Brno resp. ČGÚ Brno a sú bližšie popísané v práci Pereszlenyi et al. (1995). Mikrofotometrické merania, ktoré sú podstatnou metódou pre hodnotenie tepelnej premeny kerogénu typu III ako aj kalibráciu kinetického modelovania tvorby uhl'ovodíkov, vykonal prvý autor v laboratóriách ČGÚ Brno pri nasledovných podmienkach: mikrofotometr Leitz Wetzlar MPV-II, monochromatické svetlo ($\lambda = 546$ nm), kruhové fotomet-

rické pole, kalibračný štandard - sklenená prizma ($R_o = 1,24$ %). Merania boli vykonané v olejovej imerzii na leštených nábrusoch vrtných jadier s rezom kolmým na vrstevnatosť. Ďalším z hodnotených parametrov tepelnej premeny kerogénu bola teplota maxima pyrolýzy (T_{max}). Uhl'ovodíkový potenciál študovanej oblasti bol zhodnotený na základe interpretácie týchto výsledkov, ako aj kinetického modelovania generovania uhl'ovodíkov, ktoré bolo vykonané v š.p. VVNP Bratislava. Sumarizácia základných organicko-geochemických údajov pre sedimenty centrálne-karpatského paleogénu v oblasti Levočských vrchov je uvedená v tabuľke 1 (Milička, 1999).

Hĺbková zonalita tepelnej premeny organickej hmoty

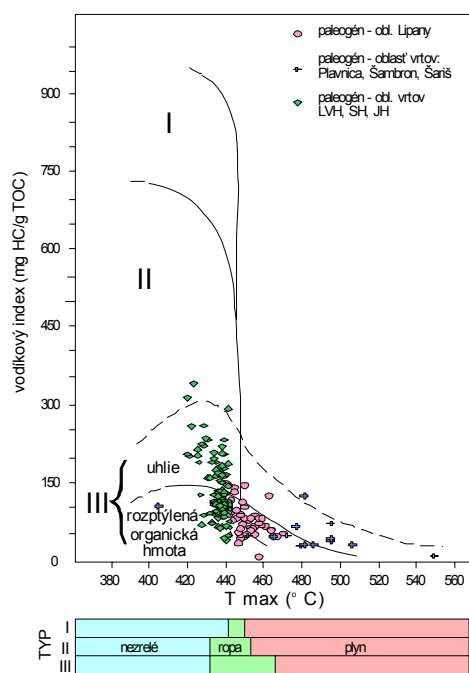
Stupeň premeny organickej hmoty bol posudzovaný podľa parametra T_{max} (teplota maxima pyrolytického efektu, pokiaľ to umožňovali dostatočne vysoké hodnoty obsahu viazaných uhl'ovodíkov, t.j. parameter S_2 pyrolýzy Rock-Eval; obr. 1), ale najmä na základe odraznosti vitrinitu (obr. 2).

Na základe týchto výsledkov možno načrtnúť nasledovnú zonalitu premeny organickej hmoty z hľadiska jednotlivých štádií tvorby uhl'ovodíkov

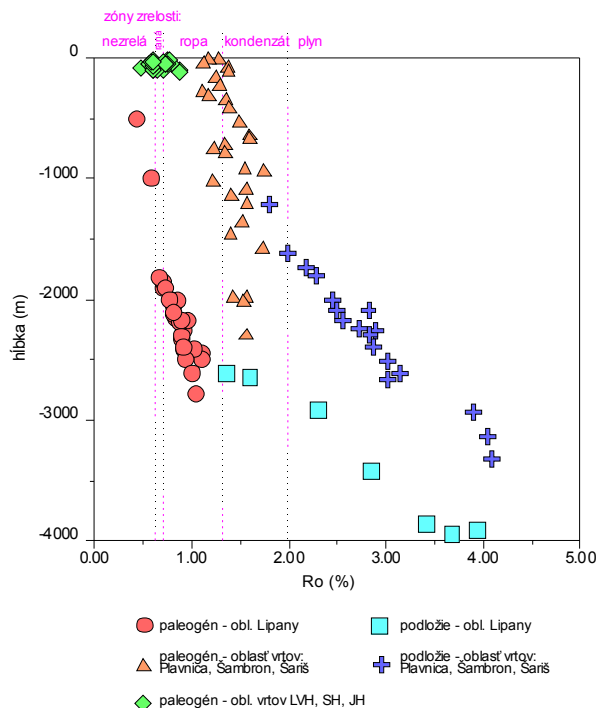
V rámci paleogénnych sedimentov je najviac premenená organická hmota v oblasti vrtov Plavnica 1 a 2 a PU1 Šambron. t.j. záverečné štádium tvorby ropy až štádium tvorby termogénneho plynu. Súčasný reziduálny uhl'ovodíkový potenciál tejto oblasti (okolo 0,19 kgHC/t hor.) predstavuje relikť iníciaľného genetického potenciálu, teda množstvo uhl'ovodíkov, ktoré by boli tieto horniny potenciálne schopné poskytnúť vo vhodných hĺbkových a tlakovo teplotných podmienkach. To znamená, že tieto horniny dosiahli spomínané štádiá zrelosti počas geologickej minulosti v podstatne väčších hĺbkach. Len o niečo nižší stupeň premeny je na základe spomínaných analýz indikovaný v oblasti vrtov Lipany 1 až 6 - štádium tvorby ropy, kondenzátu a v oblasti najbližšie ku bradlovému pásmu (Lipany 5) až štádium tvorby plynu. Celkový uhl'ovodíkový (HC) potenciál sa pohybuje v priemere od 0,30 do 0,80 kg HC/t hor. a vzhľadom k súčasným hĺbkam uloženia a stupňu premeny predstavuje, podobne ako vo vyššie spomínanej oblasti, zvyšok pôvodného uhl'ovodíkového potenciálu. Jeho zrealizovanú časť pravdepodobne predstavujú menšie ropné akumulácie zistené v Lipanských vrtoch, čomu nasvedčuje pozitívna korelácia paleogénnych extraktov a róp tejto oblasti.

Tab. 1. Sumarizácia základných organicko-geochemických údajov pre sedimenty centrálno-karpatského paleogénu v oblasti Levočských vrchov

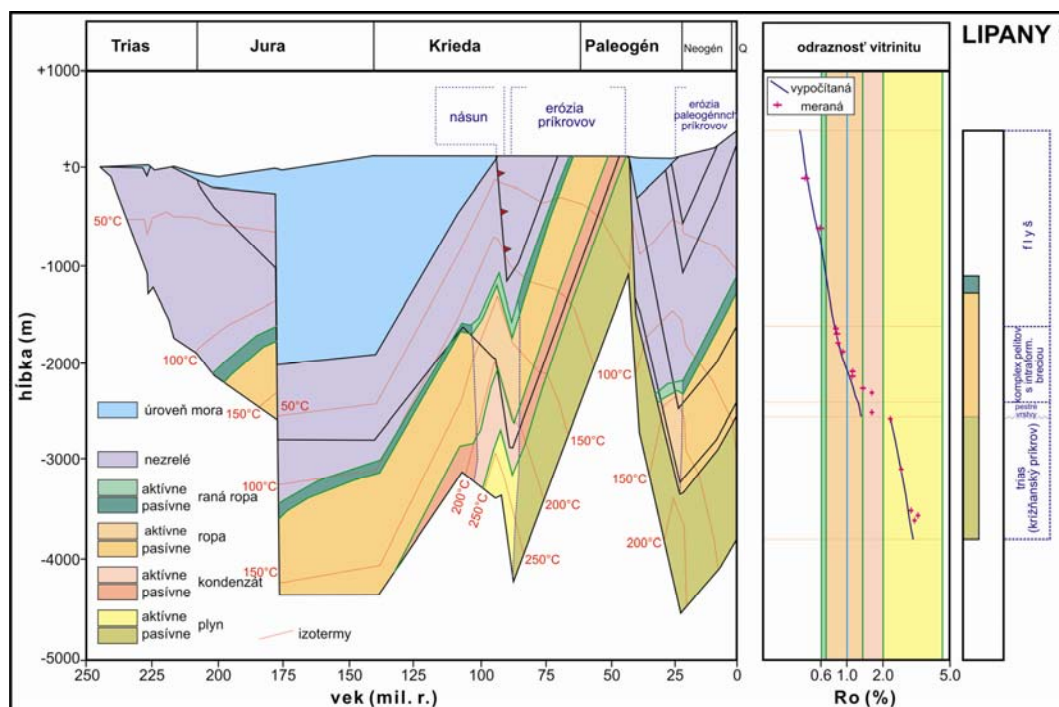
Stratigrafia	Oblasť	TOC [%]	S ₁ [mg/g]	S ₂ [mg/g]	HI [mg/g]	PI	T _{max} [°C]	R _o [%]
paleogén	Lipany	0.12-2.50	0.0X-0.46	0.04 - 1.14	13 - 200	0.12-0.50	434-464	0.44-1.10
	Plavnica	0.0X-1.26	0.0X	0.0X - 0.18	11 - 105	0.0X-0.37	-	0.87-1.27
	LVH	0.0X-55.70	0.0X-3.09	0.0X - 188	30 - 337	0.0X-0.33	432-442	0.48-0.87
	Spiš. Magura	0.12-1.95	0.0X-0.19	0.0X - 0.40	8 - 98	0.0X	462-475	nm
mezozoikum	Lipany	0.0X - 0.37	0.0X	0.0X - 0.24	7 - 64	0.0X	-	1.60-3.95
	Plavnica	0.0X-0.20	0.0X	0.0X	9 - 89	-	-	1.80-4.10

TOC – celkový organický uhlík; S₁, S₂, HI, PI, T_{max} – parametre pyrolýzy Rock-Eval; R_o – odraznosť vitritu; nm – nameraná

Obr. 1: Stupeň premeny a typ kerogénu paleogénnych sedimentov Levočských vrchov na základe pyrolýzy RockEval



Obr. 2: Hĺbková zonalita premeny organickej hmoty sedimentov Levočských vrchov na základe odraznosti vitritu.



Obr. 3: Graf histórie pochovávania sedimentov a generačné okná uhľovodíkov (vrt Lipany 1)

Relatívne najnižší stupeň premeny, podľa odraznosti vitrinitu štádium počiatkovej tvorby ropy v analyzovaných jadrách prakticky od povrchu do hĺbky 160 m, je zistený z oblasti vrtoch LVH. Celkový uhl'ovodíkový potenciál na základe pyrolýzy Rock-Eval sa pohybuje v priemere od 0,80 do 5,50 kgHC/t hor.. Genetický potenciál uhoľných polôh, ktorý v týchto vrtoch dosahuje hodnoty rádovo desiatky kg uhl'ovodíkov na tonu horniny (najviac až do 200 kgHC/t hor., LVH 6/62m, sa relatívne najviac približuje pôvodnému, nakoľko v geologickej minulosti bolo generovanie ropných uhl'ovodíkov v tejto oblasti najmenej intenzívne.

Medzi sedimentami paleogénu a podložnými mezozoickými sekvenciami krížňanského príkrovu je metamorfny skok (obr. 2 a 3). Súčasné hĺbkové uloženie a teplotné pomery analyzovaných vzoriek prakticky vylučujú perspektivu týchto hornín z hľadiska aktívnej produkcie uhl'ovodíkov. Stupeň premeny mezozoických sedimentov krížňanského príkrovu bol z prevažujúcej časti získaný v pôvodnom sedimentačnom priestore a sedimentácia nadložných terciérnych hornín ich premenu podstatne neovplyvnila (obr. 3). Potenciálne však je vo vhodných podmienkach možné zachovanie menších štruktúr, resp. pascí nasýtených plynom, ktorý by obsahoval aj metán.

Záver

Z pohľadu organicko-geochemických analýz a indikátorov tepelnej premeny možno celkove konštatovať, že postsedimentárna premena jednotlivých oblastí Levočských vrchov nie je v súčasnosti rovnaká. Najviac sú premenené horniny priľahlé k bradlovému pásu. Táto zrelosť bola dosiahnutá v hĺbkach o 2000 m a viac, v období na konci paleogénu a spodného miocénu.

V sedimentoch centrálno-karpatského paleogénu v oblasti Levočských vrchov sa vyskytujú súvrstvia s pomerne dobrými zdrojovými vlastnosťami pre tvorbu ropy a plynu. Organická hmota týchto sedimentov je tvorená z prevažnej časti rastlinnými zvyškami terestrického pôvodu, v menšej miere tiež látkami planktonického charak-

teru. Z hľadiska premeny organickej hmoty paleogénnych sedimentov sa táto, aspoň v prípade analyzovaných vzoriek, nachádza v reliktných štádiách zrelosti, bola teda získaná v priebehu geologickej histórie v podstatne väčších hĺbkach. Najpriaznivejšie podmienky z hľadiska generovania uhl'ovodíkov v minulosti boli dosiahnuté v depocentrách panvy. Litologické zloženie a geochemické charakteristiky paleogénnej sekvencie hornín (klastické sedimenty na báze, existencia pelitických zdrojových i krycích hornín) dávajú minimálne teoreticky predpoklad výskytu väčších objemov akumulácií uhl'ovodíkov, ako bolo overené na štruktúre Lipany. Takéto akumulácie by sa dali očakávať na okrajoch najhlbšej časti pri existencii vhodných kolektorov a krycích hornín. Zároveň je potrebné si uvedomiť, že z oblasti najhlbšej časti paleogénnej výplne zatiaľ nie je k dispozícii vzorkový materiál a teda ani priame výsledky zloženia a premeny organickej hmoty. Tieto možno čiastočne odhadovať len na základe modelovania a geofyzikálnych údajov. Podložné mezozoické sedimenty sú z hľadiska potenciálnej produkcie uhl'ovodíkov viac-menej vyčerpané.

Pod'akovanie:

Príspevok vznikol s podporou úlohy APVV-0231-07 a grantovej úlohy VEGA 1/0238/08.

Literatúra

- Milička J., 1999: Organicko-geochemické zhodnotenie sedimentárnej organickej hmoty a prírodných uhl'ovodíkových prejavov vo vybraných oblastiach Západných Karpát. Habilitačná práca, MS, PríF UK Bratislava, 176 s.
- Pereszlényi M., Milička J. a Vitáloš R., 1995: Čiastková záverečná správa úlohy číslo: 21 84 000 432 205 „Flyš východného Slovenska - geofyzika, štúdia“. MS, archív SAV BB, 29 s.
- Soták J., Pereszlényi M., Marschalko R., Milička J. a Stárek 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, (2001), pp. 87-114

Distribúcia znečistenia riečnych sedimentov z opusteného Sb ložiska Medzibrod (Nízke Tatry)

Marián PETRÁK

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, petrak@fns.uniba.sk

Úvod

Ťažba Sb-rúd na lokalite Medzibrod v minulosti priniesla environmentálne zásahy do krajiny a do zložiek životného prostredia. Zdrojom primárnej a sekundárnej kontaminácie sú východy žíl a žilníkov na povrch, ktoré predstavujú primárny zdroj Sb, Pb, Zn, As, Cu, Bi, W, Ag, Hg, Mo (Michálek et al. 1988). Metamorfity s vysokým podielom ílovitej zložky a grafitickej substancie sú relatívne vyššie kontaminované As, W, Sb, Bi, Ag (Michálek et al. 1988). Obsahy kovov nachádzajúcich sa v haldovom materiáli a v telese odkaliska dali podnet k štúdiu potenciálnych zásob (Blaha et al. 1993). Z hľadiska environmentálnej geológie môžeme tieto údaje využiť pre štúdium potenciálnych kontaminantov. Kovy obohacujú pôdny profil, dostávajú sa do povrchových aj podzemných vôd. Oxyhydroxidy Fe vznikajú najmä v tesnom okolí baní a odkalísk, ale v suspendovanej forme sa môžu prenášať aj do väčšej vzdialenosti. Tak sa dostávajú do riečnych sedimentov, kde sa môže redukovať Fe a čiastočne mobilizovať zachytené prvky, napr. As, často ako výsledok miešania s organickými látkami (Bowell 1994). Na Slovensku sa problematikou migrácie toxického antimonu v oblasti opustených Sb baní zaoberali v oblasti Malých Karpát, kde zistili väzbu As a Sb na Fe okre (Trtíková et al. 1999).

Hlavným cieľom práce je zistiť a zhodnotiť hlavné spôsoby distribúcie kontaminácie riečnych sedimentov na lokalite Medzibrod.

Vymedzenie územia

Ložisko je situované asi 4.5 km severne od obce Medzibrod v doline Močiar (Blaha et al. 1993). Bolo objavené v 16. – 17. storočí a dobývané pravdepodobne na zlato. Výskyt Sb-mineralizácie je známy len od roku 1926. V rokoch 1938–1944 sa vyťažilo 56 731,9 t Sb rudy s priemerným obsahom 2,82 % Sb a 4,49 mg.kg⁻¹ Au. Ložisko vystupuje v komplexe intenzívne metamorfovaných hornín s prevahou drobno páskovaných migmatitov, biotitických a kvarcitických rúl postihnutých intenzívnou retrográdnou metamorfózou. Na ložisku je vyvinutý žilný systém smeru SV-JZ a V-Z. Sb-zrudnenie vystupuje v horninách „produktívneho pásma“. Produktívne pásmo je reprezentované sericiticko-chloritickými stromatitickými „fylonitmi“ oftalmicitickými migmatitov s polohami tmavých (grafitických) bridlíc a metakvarcitov. Hlavný rudný minerál je antimonit, hojný berthierit,

jamesonit a pyrit, nerudné minerály sú kremeň, menej karbonáty (Michálek et al. 1988). Rudné žily vystupujú v diaforizovaných a hydrotermálnych svoroch, rulách, svorových rulách, svorových muskovitických rulách, sľudnatých bridliciach, migmatitoch, fylitoch (Cambel, Jarkovský 1978).

Materiál a metódy

Vysušené vzorky pri laboratórnej teplote cca 22 °C, boli presitované cez laboratórne sito s veľkosťou oka 1mm. Frakcia menšia ako 1mm bola využitá pre stanovenie pH a mernej elektrickej vodivosti. Bolo odobraných 8 vzoriek stream sedimentov, 5 účelových vzoriek odkaliskového materiálu, 2 vzorky pôdy. Stream sedimenty pre sekvenčnú analýzu a vzorky z odkaliska pre stanovenie neutralizačného potenciálu boli zhomogenizované. Základné charakteristiky riečnych sedimentov a pôd (pH, vodivosť) boli zmerané vo vodných a 1M KCl výluhoch, pričom bola použitá metodika používaná pre pôdy a zeminy (meranie v zmesiach 2 diely destilovanej vody a 1 diel vzorky, alebo z tzv. pasty (Borden 2001; VanReeuwijk 1995). Pre pochopenie fyzikálno-chemických procesov fixácie, mobility a transportu kovov v geologickom prostredí slúži 3-kroková sekvenčná analýza, ktorá simuluje prírodné fyzikálno-chemické procesy v hypergénej zóne. Sekvenčná extrakčná analýza (SEA) je založená na postupnom pôsobení lúhujúcich činidiel so vzrastajúcou extrakčnou silou. SEA každej z vybraných vzoriek bola vykonaná v troch opakovaniach z cieľom minimalizovať chyby pri jej laboratórnej realizácii. V grafických vyhodnoteniach uvádzam priemerné hodnoty, v korelačných závislostiach všetky získané hodnoty. Na sekvenčnú extrakciu vzoriek riečnych sedimentov bola použité prvé tri kroky sekvenčnej extrakcie podľa Rauret et al., 1999:

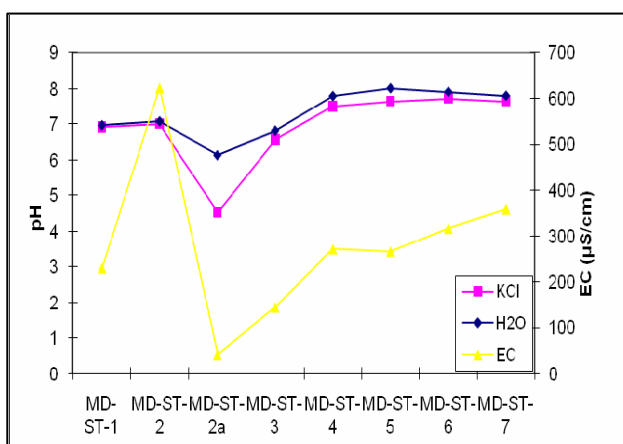
(1) **Vodorozpustná frakcia** predstavuje frakciu kovov, ktorá je voľne adsorbovaná na pôdny sorpčný komplex a možno ju vylúhovať neutrálnym činidlom (pH = 7).

(2) **Frakcia viazaná na karbonáty** je frakcia kovov, ktorá sa rozpustí v mierne kyslých podmienkach pri pH = 5

(3) **Frakcia viazaná na oxidy a hydroxidy Fe a Mn** je prvá frakcia kovov, ktorá je pevnejšie viazaná (prvé dve frakcie sú považované za veľmi dostupné pre živé organizmy). Predstavuje kovy, ktoré sa uvoľnia z pôdy alebo sedimentu v kyslých redukčných podmienkach, teda potom čo dôjde k rozpusteniu oxidov a hydroxidov Fe a Mn.

Výsledky

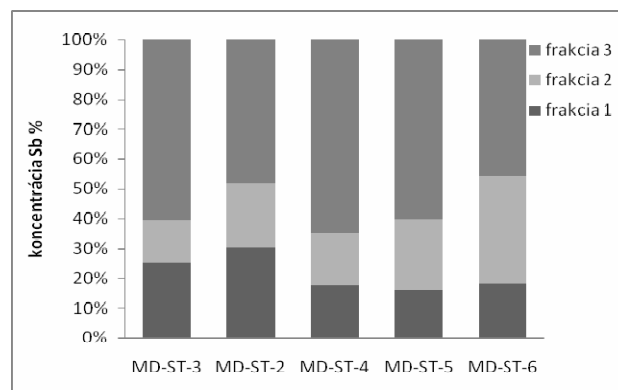
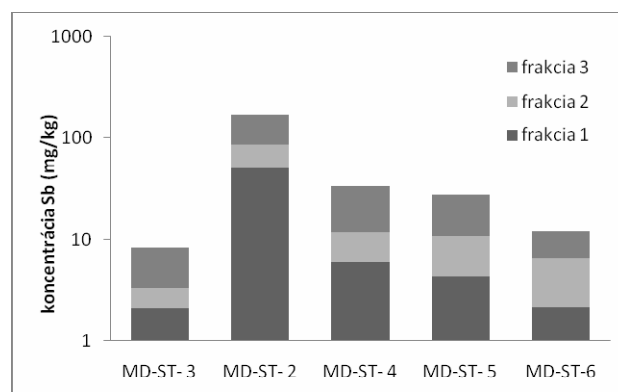
Vzorky riečnych sedimentov boli systematicky odobrané v doline potoka Močiar postupne v smere toku až po sútok s Hronom v obci Medzibrod. Hodnoty pH (Obr. 1) sa pohybovali v rozmedzí od 6,81 do 8,01, avšak hodnota pH sa smerom dole po toku výrazne nezvyšuje ani neznižuje. Výnimkou bola hodnota pH 6,13 vo vzorke MD – ST-2a. V prípade vzorky MD-ST2 a MD-ST- 2a je dôležité ozrejmiť pôvod sedimentu, pretože sa nejedná o exaktnú vzorku riečneho sedimentu. Tieto vzorky predstavujú akumulácie spreď banskej štôľne Murgaš nahromadenej v miernej depresii kde charakter vzorky presne neodpovedá charakteristike riečneho sedimentu. Vyznačuje sa prítomnosťou organickej matérie vo vysokom množstve a sezónnou schopnosťou odnosu materiálu, čo spôsobuje akumuláciu kontaminantov. Hodnoty vymeniteľného pH sa pohybovali v rozmedzí od 6,56 do 7,71 (Obr. 1a). Extrémna hodnota pH v 1M KCl bola dokonca 4,52. Pri meraní mernej elektrickej konduktivity (EC) (Obr. 1b) sa hodnoty pohybovali od 230 do 359 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Najnižšiu hodnotu vykazovala MD – ST-2a s hodnotou mernej elektrickej vodivosti 41 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a najvyššiu MD – ST-2, 624 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ktorá bola odobraná pred štôľňou Murgaš. Avšak hodnota pH (v H_2O) tejto vzorky je neutrálna, čo naznačuje prítomnosť alkálií. Zníženie hodnoty pH (v KCl) ako aj nízku hodnotu EC v MD-ST-2a je zdôvodniteľné prítomnosťou organickej zložky v mieste odberu.



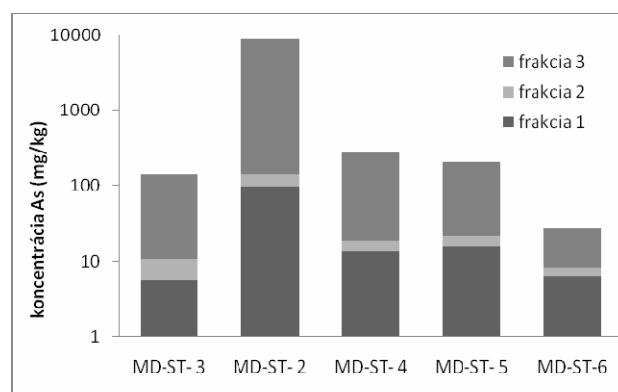
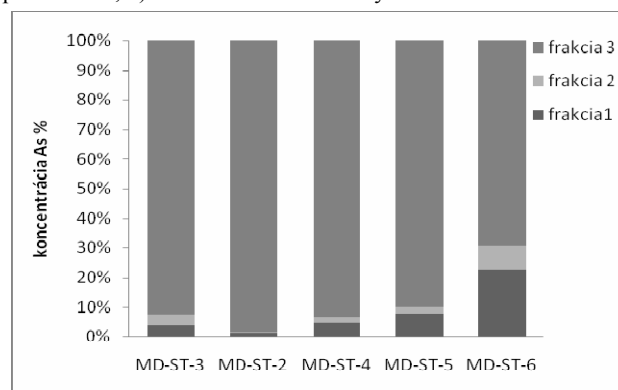
Obr 1. Výsledky merania fyzikálno-chemických vlastností riečnych sedimentov: a) hodnoty merania pôdnej reakcie - pH (destilovaná voda, roztok s chloridom draselným); b) hodnoty merania mernej elektrickej vodivosti - EC

Sekvenčná extrakcia (SEA)

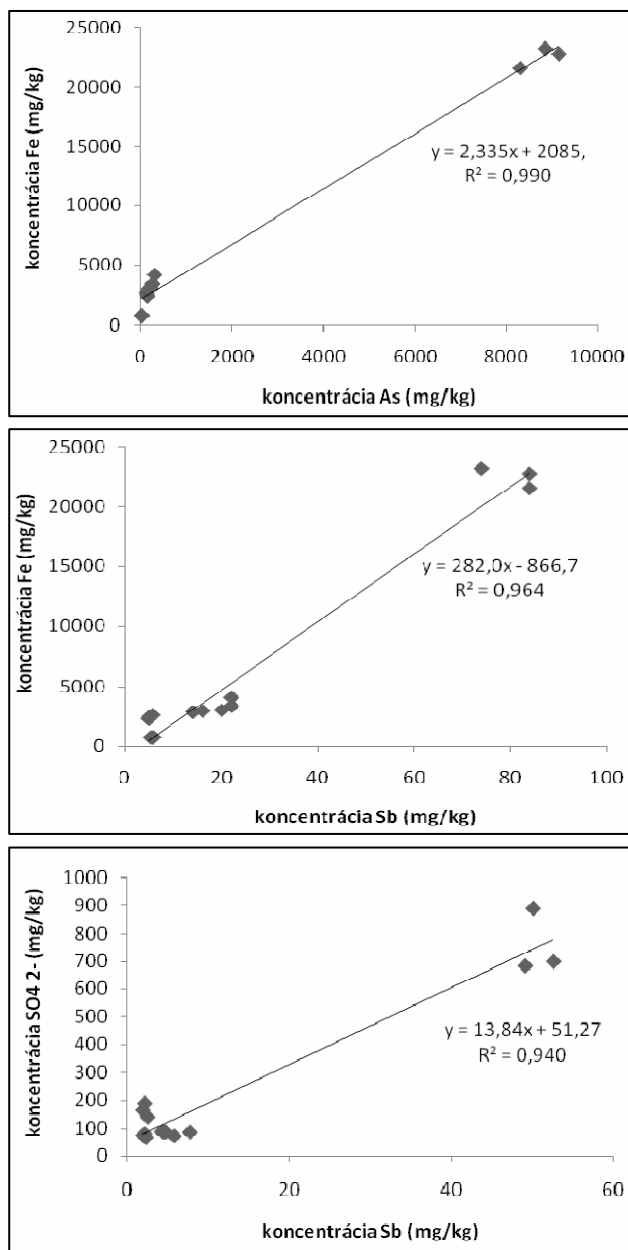
Vo všeobecnosti sa predpokladá, že bioprístupnosť kovov v pôdach a v sedimentoch klesá v závislosti od vzrastajúcej sily extrakčného činidla. Percentuálne najväčšie množstvo uvoľnených prvkov bolo v tretej redukovateľnej frakcii (Obr 2, 3a). Najvyššiu hodnotu mala MD-ST-2 s obsahom 80 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Sb až 8766,66 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ As. Koncentráciu uvoľneného arzenu a antimónu v jednotlivých frakciách zobrazujú Obr 1, 2b. (Os Y je zobrazená v logaritmickej mierke).



Obr 2. Výsledky sekvenčnej extrakčnej analýzy (prvé 3 frakcie) podľa Rauret a kol., 1999. aplikované na kontaminovaných riečnych sedimentoch pre **antimón**, a) znázornenie frakcionácie prvkov v %, b) znázornenie v absolútnych koncentráciách.



Obr 3. Výsledky sekvenčnej extrakčnej analýzy (prvé 3 frakcie) podľa Rauret et al. (1999) aplikované na kontaminovaných riečnych sedimentoch pre **arzen** a) znázornenie frakcionácie prvkov v %, b) znázornenie v absolútnych koncentráciách



Obr. 4. Korelačné krivky koncentračnej závislosti: a) koncentrácie As od koncentrácie Fe (frakcia 3); b) koncentrácie Sb od koncentrácie Fe (frakcia 3); c) koncentrácie Sb od koncentrácie SO₄²⁻ (frakcia 1)

Z výsledkov SEA sme zistili, že kvantitatívne najväčšie množstvá (As, Sb, Fe) bolo schopných sa viazať v 3. redukovateľnej frakcii. Arzén (69-98 %), antimón (48-65 %) a železo (99-100 %) podľa zisteného majú najväčšiu schopnosť migrácie v 3. redukovateľnej frak-

cii. Preto nás zaujímalo, či migrácia arzénu, antimónu a železa do prostredia navzájom určitým spôsobom súvisí. Zistili sme, že prítomnosť As, Sb v redukovateľnej frakcii je výrazne závislá od prítomnosti Fe v redukovateľnej frakcii (Obr. 4a,b). So zvyšujúcim sa množstvom Fe sa zvyšuje aj množstvo uvoľneného As, Sb. Vo vodorozpustnej frakcii boli zistené uvoľnené hodnoty Sb (16-30 %) (Obr. 2a). Podľa vlozenej korelačnej závislosti sme zistili, že prítomnosť antimónu v 1. frakcii je závislá od prítomnosti síranového aniónu. Z uvedenej závislosti (Obr. 4c.) môžeme povedať, že Sb vodorozpustnej frakcii má schopnosť väzby so síranmi.

Záver

Riečne sedimenty na lokalite Medzibrod vykazujú primárne ovplyvnenie bodovými zdrojmi znečistenia – výtoky z opustenej štôlne Murgaš, odkalisko. Riečne sedimenty nevykazujú ovplyvnenie kyslými banskými vodami, avšak na miestach kde sa dostávajú banské výtoky na povrch možno pozorovať lokálne zníženia pH. Hlavné kontaminanty sú arzén a antimón, najväčšie množstvo Sb a As sa dokáže viazať na oxidy a oxyhydroxidy Fe. Antimón podľa zistenej závislosti vystupuje vo vodorozpustnej frakcii so síranmi.

Zoznam použitej literatúry

- Blaha, M., Očenáš, D., Turček, L., et al., 1993: Záverečná správa úlohy „Haldy, skládky, odkaliská- Banská Bystrica, VP“. Archív Geofond, Bratislava, 67 s.
- Borden R., 2001: Geochemical evolution of sulphide-bearing waste rock soils at the Bingham Canyon Mine, Utah, Geochemistry, Exploration, Environment Analyses, 1, 15-22.
- Bowell, R.J., 1994: Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. Appl. Geochem., 9, pp. 279-286.
- Cambel, B., Jarkovský, J., 1978: Geochémia mikroprvkov v antimonitoch z československých ložísk. Náuka o Zemi (Bratislava), 12, Geol. 13, 226 s.
- Michálek, J., Arvensis, M., Hauerová, J., et al., 1988: Nízke Tatry Mts. – Záverečná Správa, surovina antimonit – Au, vyhľadávaci prieskum. Manuscr., Archív Geofond, Bratislava, 163.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., et al., 1999: Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. J. Environ. Monit., 1, 57-61.
- Trtíková, S., Kušnierová, M., Chovan, M., 1999: Precipitation and chemical composition of iron ochres in the pyrite and stibnite deposits in The Malé Karpaty Mts. Slov. Geol. Magaz. 5, 3, 179-186.
- VanReeuwijk L.P., 1995: Procedures for soil analysis, Technical paper. ISRIC, FAO, Netherland.

Kontaminácia vody v oblasti Ľubietovských Cu-baní

RUSKOVÁ, J.,¹ ANDRÁŠ, P.,^{2,3} LICHÝ, A.,⁴ MATÚŠKOVÁ, L.²

¹Regionálny úrad verejného zdravotníctva, Cesta k nemocnici 1, 974 01 Banská Bystrica

²Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica

³Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica

⁴ENVIGEO, a.s., Kynceľová 2, 974 11 Banská Bystrica

Oblasť Ľubietovej patrí historicky k najvýznamnejším a najrozsiahlejším medeno-rudným revírom Slovenskej republiky. Podľa archeologických nálezov sa tu med' získavala už v dobe bronzovej (Koděra et al., 1990). Ložisko Podlipa je vyvinuté v prostredí hornín terigénneho permu Ľubietovského kryštalinika, ktorý pozostáva z bridlíc a zlepcov v blízkosti styku s granitoidnými porfýrmi a porfýroidmi spodného permu. Ložisko bolo rozfárané 18 štôľňami. Obsah Cu sa pohyboval od 4 do 10 %, výnimočne až do 22 % a obsah Ag 70 g.t⁻¹. Bergfest (1951) uvádza aj výskyt zlata. Rudné telesá boli ťažené najmä v 15. a 16. storočí ale aj neskôr v 17. a 18. storočí. Ťažba sa ukončila v polovici 19. storočia (Ilavský et al., 1994). Na ložisku sa vyťažilo v priebehu 500 rokov približne 25 tisíc ton medi. Súčasné zásoby sa odhadujú na ďalších 25 tisíc ton (Bergfest, 1951). Procesy zvetrávania vysokoreaktívnych minerálov v prevažne kyslom horninovom prostredí mobilizujú ťažké kovy a početné ďalšie prvky, čím kontaminujú zložky prírodného prostredia. Pokles pH v technogénnych sedimentoch haldových polí Cu – ložiska Ľubietová spôsobuje uvoľnenie ťažkých kovov z tuhej fázy, kde sa tieto nachádzajú vo forme ťažšie rozpustných minerálov alebo v sorpčnom komplexe, do podzemnej a povrchovej vody (Andráš et al., 2007).

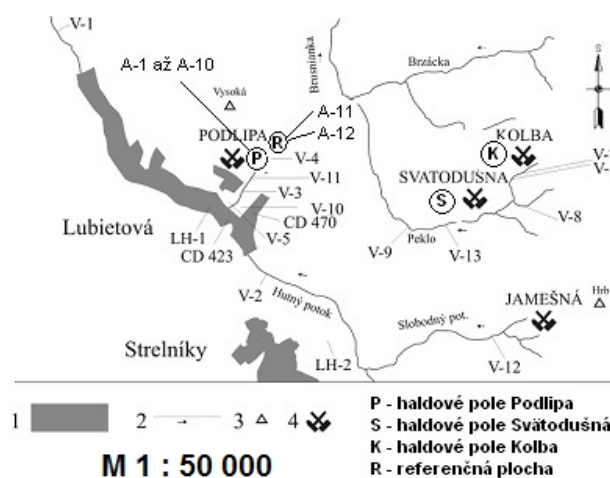
Metodika

Odber vzoriek technogénnych sedimentov, podzemnej a povrchovej vody v oblasti haldového poľa ložiska Ľubietová sa uskutočnil v rokoch 2006 – 2008. Z povrchu haldového poľa sa odobralo 35 vzoriek sedimentov. Každá vzorka mala hmotnosť 30 – 35 kg. Vznikla homogenizáciou 6 – 10 menších vzoriek.

Vzorky technogénnych sedimentov sa analyzovali na ťažké kovy a celý rad ďalších prvkov. Vzorky určené na stanovenie Ca, Mg, S, Cd, Co, Ni, As, Sb, Mn, U, Th sa roztavili za použitia prídavku zmesi metráborátu a tetra-borátu Li a rozpustili v zriedenej kyseline dusičnej. Na stanovenie Fe, Pb, Zn a Cu sa 0,5 g vzorky lúhovalo horúcou lúčavkou kráľovskou. Analýza jednotlivých prvkov sa realizovala metódou ICP – MS v laboratóriách ACME Analytical Laboratories Vancouver Ltd. Kanada.

Vzorky povrchovej a podzemnej vody (vzorky V-1 až V-13) boli odobrané v dvoch termínoch: jún 2006 po dažďoch (vzorky označené indexom „a“) a v suchom období vo februári 2007 (vzorky označené indexom „b“). Vzorky podzemnej vody boli odobrané zo studní (CD-423, CD-

470), vzorky V-6 a V-7 reprezentujú výtoky zo štôľne a vzorka LH-1 je minerálna voda z prameňa Linhart. Tieto vzorky boli odobrané v júni 2006, februári 2007 a máji 2008. Miesta odberov vôd sú naznačené na mapke (obr. 1).



Obr. 1: Lokalizácia odberových miest vzoriek vody; 1 – obec, 2 – vodný tok, 3 – vrch, 4 – uzavretá baňa,

Stopová analýza sa realizovala z objemu 1000 ml vzorky vody stabilizovanej prídavkom 10 ml HNO₃, „in situ“ boli odmerané teplota, pH a Eh. Vo vodách sa stanovili koncentrácie Ca, Cu, Fe, As, Cd, Co, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (technikami atomizácie plameňom - FAAS, elektrotermickej atomizácie - ETAAS a technikou generovania hydridov - HGAAS) v laboratóriách Výskumného ústavu vodného hospodárstva v Bratislave. V novembri 2007 boli odobraté vzorky vody z prameňa Linhart na stanovenie celkovej objemovej aktivity alfa a celkovej objemovej aktivity beta a v júni 2008 na objemovú aktivitu ²²⁶Ra a objemovú aktivitu ²³⁴, ²³⁵, ²³⁸U.

Výsledky

Kontaminácia sedimentov stopovými prvkami je veľmi nerovnomerná. Distribúcia jednotlivých stopových prvkov je odrazom ich primárnej koncentrácie v jednotlivých častiach haldového poľa ako aj geochemických zákonitostí, medzi ktorými je v prvom rade potrebné spomenúť ich migračné schopnosti. Pôvod zvýšených obsahov U (jednotky mg.kg⁻¹) a Th (jednotky až desiatky

Tab. 1: Koncentrácia stopových prvkov v povrchovej vode

Vzorka	pH	Eh (mV)	Mn	Zn	Cd	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	As
			(μg.l ⁻¹)									
V-1b	7,7	-69	<1	40	0,08	2,3	40,4	390	6,9	5,3	2,10	7,05
V-1c	7,7	-66	13	<10	0,15	<1,0	7,5	215	<1,0	4,2	<1,00	<1,00
V-2a	7,6	-62	<1	30	0,07	1,9	30,4	270	4,3	3,2	2,00	6,02
V-3a	6,7	-12	<1	30	0,04	7,0	1 810,0	86	3,2	2,2	1,12	<1,00
V-3b	6,2	14	<1	40	0,05	9,6	2 060,2	101	4,9	2,8	1,88	3,41
V-3c	6,5	0	21	<10	<0,05	7,6	1 980,0	45	8,5	2,8	2,35	1,14
V-4a	6,5	-6	<1	<10	0,04	1,1	2,2	26	4,1	4,2	0,74	<1,0
V-4b	7,5	-58	<1	<10	0,05	2,2	2,7	73	5,9	4,3	<1,00	<1,0
V-4c	6,5	-8	11	<10	<0,05	<1,0	5,1	94	1,2	<1,0	1,03	<1,0
V-5*	6,2	-7	4	30	0,07	6,6	8,1	160	8,1	1,0	2,00	1,08
V-5a	6,2	-11	<1	<10	0,06	5,5	6,0	170	6,0	4,8	1,66	2,79
V5b	6,1	-8	7	20	0,08	8,3	7,9	210	7,1	5,1	2,21	3,21
V-8a	7,7	-66	8	40	0,04	0,1	2,0	540	1,4	2,4	1,13	5,03
V-8b	7,3	-43	9	50	0,09	0,1	13,0	466	1,0	3,2	1,20	38,5
V-9a	7,6	-64	7	20	0,12	2,9	5,0	260	1,1	1,7	5,10	52,0
V-9a	7,7	-67	8	30	0,04	<1,0	8,0	250	1,1	1,5	4,98	48,4
V-10a	6,7	-14	<1	<10	0,06	3,1	22,2	263	2,1	4,2	1,72	<1,0
V-10b	6,2	14	<1	<10	0,06	8,1	1 850,0	274	5,6	3,6	1,57	1,21
V-11b	6,7	-14	<1	<10	0,13	<1,0	42,1	584	2,1	3,0	<1,00	1,69
V-11c	6,9	-21	<1	<10	0,11	<1,0	40,3	498	2,0	2,9	<1,00	1,42
V-12a	7,6	-63	<1	20	0,09	4,3	2,4	140	3,2	2,8	1,10	5,0
V-13a	7,6	-64	7	20	0,04	5,1	5,0	260	3,9	2,2	5,10	49,0

Vzorky označené indexom „a“ boli odobrané po daždi – jún 2006

Vzorky označené indexom „b“ boli odobrané v období sucha – február 2007

Vzorky označené indexom „c“ boli odobrané po daždi – 31. marca 2008

Vzorky označené indexom „d“ boli odobrané v období sucha 27. mája 2008

- neznámy dátum odberu.

Tab. 2 Koncentrácia stopových prvkov v podzemnej vode

Vzorka	pH	Eh (mV)	Ca	Mg	Fe	Ni	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb	As	Sb
			(mg.l ⁻¹)		(μg.l ⁻¹)								
T-1	6,55	-4	16,5	7,74	11	-	<5	<10	22,0	<0,05	<1,1	<1	<1
T-1c	6,63	-10	-	-	17	1,2	<5	<10	1,3	<0,05	1,9	<1	<1
V-6a	6,4	1	-	-	200	1,1	<1	<10	3,0	0,09	2,8	58,5	3,38
V-6d	7,1	3	-	-	57	1,9	<1	<10	1,5	<0,05	3,8	37,9	3,25
V-7a	7,0	-27	-	-	120	0,6	<1	<10	2,0	0,04	1,8	61,5	3,44
V-7b	7,1	-29	-	-	8	3,8	<1	<10	0,9	0,09	2,8	38,5	4,38
LH-8	6,40	+1	-	-	200	11	<5	<10	30,0	<0,2	<1,0	58	<1
LH-9	6,95	-27	-	-	120	6	<5	<10	20,0	<0,2	<1,0	61	<1
č. d. 423	6,72	-14	19,1	8,13	366	-	18	<10	3,0	<0,05	1,3	<1	<1
č. d. 423c	6,69	-13	-	-	210	1,5	8	<10	2,2	<0,05	<1,0	<1	<1
č. d. 470	6,85	-21	41,1	12,01	146	-	15	61,0	14,0	0,13	3,4	5	1,42
č. d. 470c	6,82	-22	-	-	120	<1,0	17	350,0	5,9	0,1	3,3	1,52	1,21
LH-1a	6,40	+4	-	-	380	5	20	<10	30,0	0,5	-	-	-
LH-1	6,51	-3	-	-	381	<1,0	22	<10	32,0	76,0	-	-	-
LH-1b	6,48	-2	-	0,06	2260	<1,0	55	<10	181	2,00	<1,0	2,52	<1

T-1 – voda z výtoku spod svahu na konci obce pod haldovým poľom Podlipa; ČD 423 – voda zo studne v dome č. 423; ČD 470 – voda zo studne v dome č. 470; V-6 a V-7 – Svätodušná a Kolba, výtoky zo štôľne

LH-8 – Ľubietová, výtok z hornej štôľne, priamo zo zárezu cesty, asi 10 m pod zalesneným ústím

LH-9 – Ľubietová, výtok z čiastočne otvorenej štôľne pod haldou Svätodušná (podľa mapy v doline Peklo)

LH-1 – Ľubietová, prameň minerálnej vody Linhart

odobraté: a) 10. 2. 2007; b) 31. 3. 2008 (obsah Co <1,0); c) 27. 5. 2008 (obsahy Co <1,0)

mg.kg⁻¹) v referenčnej ploche možno vidieť v permských horninách, ktoré sú typické zvýšeným obsahom rádioaktívnych prvkov. pH sedimentov, stanovené vo vodnom výluhu kolíše v rozmedzí 4,21 a 7,93. Rozmedzie hodnôt pH sedimentov stanovené vo výluhu KCl (c=1 mol.l⁻¹) kolíše v diapazóne 4,00 a 7,3.

pH povrchovej vody (vrátane drenážnej vody) na lokalite Podlipa kolíše vo všeobecnosti okolo neutrálnej hodnoty (pH 6,1 – 7,5), kým voda z oblasti Kolby a Svätodušnej sa vyznačuje neutrálnym, resp. mierne alkalickým charakterom s pH hodnotami v rozsahu od 7,0 (len v jednom prípade 6,4) do 7,7 (tab. 1). pH vody nebolo ani na jednej zo skúmaných lokalít ovplyvnené sezónnymi zmenami (leto vs. zima).

Pokiaľ porovnáme hodnoty koncentrácie prvkov v povrchovej vode zo študovaných lokalít s odporúčanými hodnotami v zmysle Nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z. z., možno konštatovať, že odporúčané hodnoty sú prekročené len u Cu (odporúčaná hodnota 20 µg.l⁻¹) a As (odporúčaná hodnota je 30 µg.l⁻¹). Hodnota pre Sb v zbierke zákonov nie je uvedená. Koncentrácie jednotlivých sledovaných prvkov sú v období sucha vo všeobecnosti asi o tretinu vyššie ako v období dažďov (tab. 1).

Andráš et al. (2008) zistili, že proces cementácie, známy na ložisku Špania Dolina, prebieha aj na ložisku Ľubietová. Tento proces sa dá úspešne využiť na zostrojenie Fe⁰ – bariéry na odstránenie ťažkých kovov (predovšetkým Cu, As, Sb, Cd) z drenážnej vody.

Vzorky študovanej podzemnej vody (tab. 2) možno rozdeliť na dve skupiny: a) na surové vody a b) na vody pitné. K surovým vodám možno priradiť vzorky T-1, LH-8, LH-9, V-6 a V-7, k pitným vodám patria vzorky vody zo studní číslo domu 423 a č.d. 470 (pod haldovým poľom Podlipa). K tejto skupine vôd patrí aj voda z minerálneho prameňa Linhart (vzorka LH-1). Prvú skupinu vzoriek sme porovnali s Vyhláškou MŽP SR č. 636/2004 Z.z. a druhú skupinu s Nariadením vlády SR č. 354/2006 Z.z.

Surová voda: S výnimkou obsahu As vo vzorkách LH-8, LH-9, V-6 a V-7 (limitná hodnota predpísaná vyhláškou je <0,05 mg.l⁻¹), odpovedajú všetky vzorky požiadavkám Vyhlášky MŽP SR č. 636/2004 Z. z., ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie kvality vody vo verejných vodovodoch.

Pitná voda: Vzorky vody zo studní číslo domu 423 a 470 neprekračujú limity Nariadenia vlády SR č. 354/2006 pre pitné vody v ukazovateľoch pre ťažké kovy. Najkontaminovanejšou je voda z minerálneho prameňa Linhart. Prevyšuje limity pre Mn (55 µg.l⁻¹ vs. 0,05 mg.l⁻¹) a Cd (76 µg.l⁻¹ / limit 0,003 mg.l⁻¹) a prekračuje aj smerné hodnoty na vykonanie opatrení pre obsah prírodných rádionuklidov v minerálnej vode v celkovej objemovej aktivite alfa (6,498 Bq.l⁻¹ / 1 Bq.l⁻¹) určené Vyhláškou č. 528/2007 Z. z., ktorou sa ustanovujú požiadavky na obmedzenie ožiarovania z prírodného žiarenia.

Záver

Distribúcia ťažkých kovov v horninách a rudninách haldového poľa Ľubietová – Podlipa je nerovnomerná a odpovedá pôvodnej koncentrácii kovov v technogénom sedimente ako aj ich migračným vlastnostiam.

Povrchová voda je kontaminovaná Cu (hodnoty koncentrácie lokálne prevyšujú hodnoty určené Nariadením vlády SR č. 296/2005 aj o dva rády) a menej aj As. pH povrchovej (a drenážnej) vody je blízko neutrálnych hodnôt (6,1 – 7,7), preto je vznik kyslej banskej (drenážnej) vody málo pravdepodobný. Surová voda je lokálne kontaminovaná As a pitná voda prekračuje limity Nariadenia vlády SR č. 354/2006 Z. z. pre Mn a Cd. Voda minerálneho prameňa Linhart prekračuje aj smerné hodnoty na vykonanie opatrení pre obsah prírodných rádionuklidov v minerálnej vode v celkovej objemovej aktivite alfa určené Vyhláškou č. 528/2007.

Potvrdila sa schopnosť drenážnej vody vyzrážať cementačnú med' na povrchu železných predmetov. Túto jej vlastnosť bude možné úspešne využiť pri zhotovení geochemickej Fe⁰-bariéry, ktorá pomôže pri remediácii krajiny zaťaženej ťažkými kovmi.

Podakovanie:

Práca vznikla za podpory grantovej agentúry MŠ SR VEGA, č. 1/0789/08.

Literatúra

- Andráš, P., Jeleň, S., Križani, I., Matúšková, L., 2007: Možnosti využitia med'onosnej vody z haldového poľa Podlipa. In: Geochemia 2007, Ďurža, O., Rapant, S. (Eds.), Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava, 26-28
- Andráš, P., Jeleň, S., Križani, I., 2008: Cementačný účinok drenážnej vody z haldového poľa Ľubietová-Podlipa. Mineralia Slovaca, 39, 4, 303-308
- Bergfest, A., 1951: Baníctvo v Ľubietovej na medenú rudu. Banská Štiavnica: Manuscript–Ústredný banský archív pre Slovensko, rukopis, 89 p.
- Ilavský, J., Vozárová, A., Vozár, J., 1994: Ľubietová – štruktúrovyhľadávacie vrty LU-1, LU-2 a LU-3. Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 7 p.
- Kodéra, M. et al., 1990: Topografická mineralógia 2, Veda vydavateľstvo SAV, 195 p.
- Lintnerová, O., Majerčík, R. 2005: Neutralizačný potenciál sulfidického odkaliska Lintich pri Banskej Štiavnici – metodika a predbežné hodnotenie. Mineralia Slovaca, 37, 4, 517-528
- Nariadenie vlády SR č. 296/2005 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových a osobitných vôd
- Nariadenie vlády SR č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu
- Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., Smith, R. M., 1978: Field and laboratory methods applicable to overburden and mine-soils, U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Protection Technology, Cincinnati, OH, 203 p.
- Vyhláška MŽP SR č. 636/2004 Z. z., ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie kvality vody vo verejných vodovodoch
- Vyhláška MZ SR č.528/2007 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o požiadavkách na obmedzenie ožiarovania z prírodného žiarenia.

Výskyt a pravdepodobné zdroje polyaromatických uhl'ovodíkov vo vybraných vodných dielach

Maroš SIROTIÁK, Veronika KUPKOVÁ

Katedra environment. inžinierstva, Ústav bezpečnostného a environment. inžinierstva, Materiálovotechnolog. fakulta STU v Bratislave so sídlom v Trnave, Botanická 49, 917 24 Trnava

Úvod

Polycyklické aromatické uhl'ovodíky (PAU) predstavujú širokú skupinu kontaminujúcich látok vstupujúcich do životného prostredia. Akumulácia PAU v pôdach a sedimentoch predstavuje okrem iného zvýšené riziko kontaminácie potravinových reťazcov (Hiller et al. 2009). Mnohé z nich majú toxické, karcinogénne a mutagénne účinky. Podľa pôvodu sa obvykle klasifikujú na petrogénne (vznikli najčastejšie rozkladom zložitejších organických látok) a pyrogénne (spojené so spaľovacími procesmi). Petrogénne PAU (napríklad naftalén, fluorén, fenantrén, dibenzotiofén a chryzén) sú odvodené z ropných látok, do prostredia vstupujú najmä pri ich spracovaní a využívaní. Sú produkované komerčne ako chemikálie, možno ich nájsť aj v širokom spektre produktov ako sú napr. uhoľný decht, surová ropa, kreozyt, asfaltová krytina, sú prítomné v niektorých liekoch, plastoch a pesticídoch. Pyrogénne PAU (napríklad antracén a benzo(a)pyrén) vznikajú ako vedľajší produkt neúplného spaľovania organických materiálov, ako sú rôzne fosilné palivá, drevo ale vznikajú napríklad aj pri grilovaní mäsa. Vysokou kontamináciou okolia sú charakteristické koksárne, kde sa v neprítomnosti kyslíka spaľuje uhlie za účelom produkcie koksu. Existuje aj tretia kategória – PAU z biologických zdrojov, ktoré vznikajú biologickými procesmi pri diagenéze organickej hmoty (Thorsen et al. 2004). Pre identifikáciu zdrojov PAU je možné využiť niekoľko metód (Yunker a Macdonald 1995):

- *prítomnosť alkylsubstituentov* – pomer relatívneho množstva alkyl-substituovaných PAU (napr. dimetylfenantrén) k pôvodným PAU (napríklad fenantrén). V petrogénnych PAU je častý výskyt jednoduchých metylovaných derivátov. Pyrogenické PAU sú typické viac ako metylovanými derivátmi (Depree et al. 2004).
- *stabilita* – pomer menej stabilných PAU (napríklad fenantrén s 5 kruhmi) k stabilnejším PAU (napríklad s pyrén s 6 kruhmi). V petrogénnych PAU sú dominantné látky s nižšou molekulovou hmotnosťou, pyrogenické PAU sú typické zložkami s vyššou molekulovou hmotnosťou (s viac ako 4 kruhmi) (Depree et al. 2004).
- *zdrojovo – špecifické PAU*: napríklad acenaftalén a acenaftylén sú typické pre pyrogenické zdroje a kadalén a retén sú typické pre rastlinné zdroje.

Vybrané špecifické pomery PAU vo vzorkách pôd a sedimentov pre jednotlivé zdroje PAU prevzaté z Brändli et al. (2006) sa nachádzajú v Tab. 2.

Materiál a metódy

Odber vzoriek bol realizovaný v súlade s STN ISO 5667-12: *Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 12: Pokyny na odber dnových sedimentov*. Bolo použité odberové zariadenie firmy UWITEC, Rakúsko resp. odberové zariadenie ČGS, Brno. Odberové miesta boli zaznamenané pomocou systému GPS prístrojom e-trex (GARMIN, Taiwan). V sedimente sa ihneď po odbere stanovilo pH, Eh prenosným prístrojom JENWAY 3150 (Veľká Británia) a opísali senzorické vlastnosti. Sediment bol po odbere uskladnený v sklenených nádobách a v prenosnej chladničke bol prenesený do ČGS Brno. Vzorky boli vysušené pri laboratórnej teplote, podrvené a presitované cez nerezové sito (priemer ôk 2 mm). Takto upravená vzorka sa uschovala v hermeticky uzavretých sklenených fľašiach pri teplote 5 °C. Časť vzorky určená na analýzy bola upravená štandardným spôsobom (sušenie pri 105 °C do konštantnej hmotnosti). Postup je v zhode s normou STN ISO 11464 „Kvalita pôdy. Predúprava vzoriek na fyzikálno-chemické rozbor““. Vzorky boli analyzované v akreditovanom laboratóriu Českého geologického ústavu, pobočka Brno. Opis použitých analytických metód sa nachádza v Boháček et al. 2003.

Výsledky a diskusia

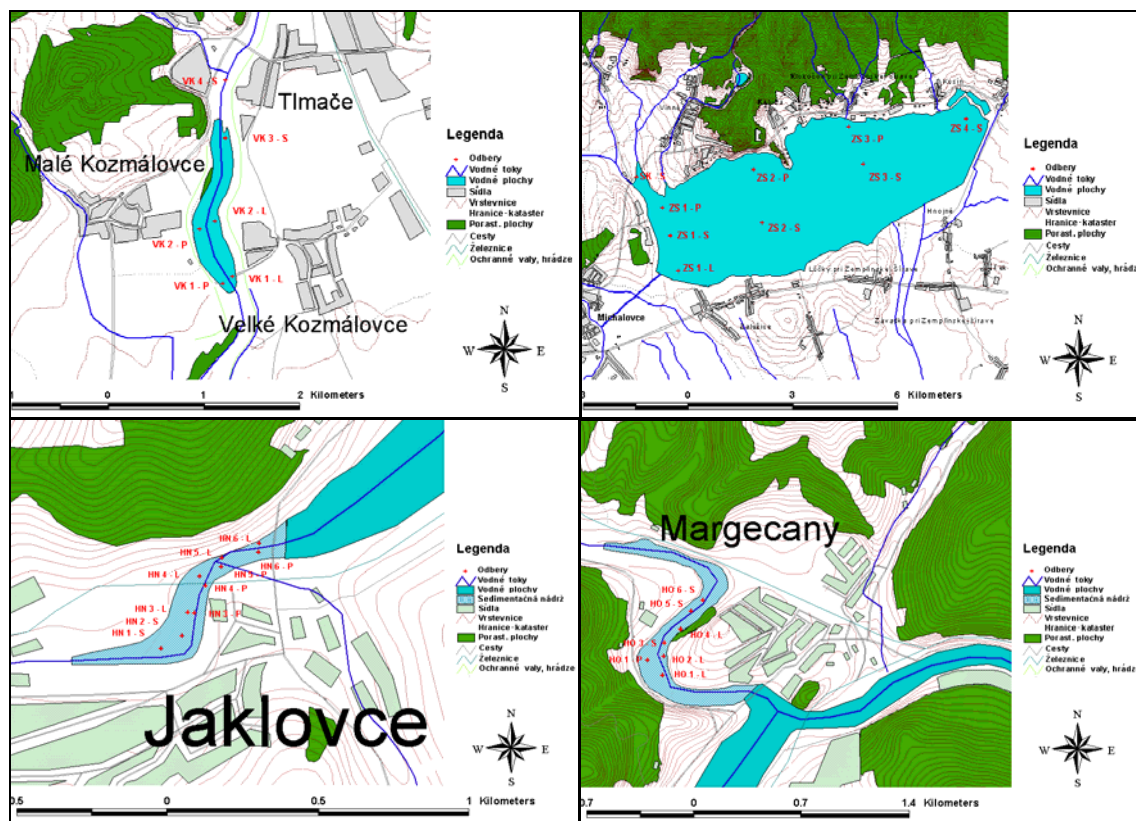
Vo vzorkách sedimentov z troch vodných nádrží na Slovensku sa Σ PAU vyskytovala v rozsahu od 88 do 31347 ng.g⁻¹ sušiny. Najvyššie hodnoty Σ PAU v rozsahu 7896 – 31347 ng.g⁻¹ (priemer 19036, medián 17497) sme zaznamenali vo VD Veľké Kozmálovce. V sedimentačnej nádrži VD Ružín na rieke Hnilec sa Σ PAU vyskytovala v rozsahu 2697 – 5997 ng.g⁻¹ (priemer 4360, medián 4273). V sedimentačnej nádrži na rieke Hornád dosahuje hodnoty 3894 – 7561 ng.g⁻¹ (priemer 5091, medián 4836). Najnižšie hodnoty sme zaznamenali vo VD Zemplínska Šírava, kde sa pohyboval v rozsahu 88 – 696 ng.g⁻¹ (priemer 439; medián 361). Pre porovnanie, Boháček et al. (2003) stanovili Σ PAU vo VN Brno v rozsahu 203 až 45677 ng.g⁻¹ (priemer 8234, medián 7233), VD Nechanice v rozsahu 131 – 17696 ng.g⁻¹ (priemer 4915, medián 2051) a vo VD Vír v rozsahu 66 – 15191 ng.g⁻¹ (priemer 8064, medián 8887).

Najvyššie Σ PAU sa vyskytovali predovšetkým vo vtokových častiach priehrad, napr. vo vzorkách VK3-S (27483 ng.g⁻¹), VK4-S (29538 ng.g⁻¹), ZS1-P (595 ng.g⁻¹),

ZS1-S (637 ng.g⁻¹) a ZS1-L (597 ng.g⁻¹). Tieto zvýšené obsahy PAU dobre korelujú s obsahom sedimentárnej organickej hmoty.

Spomedzi jednotlivých PAU má v sledovaných vodných dielach najvýznamnejšie zastúpenie fluorantén, pyrén a benzo(a)pyrén, v prípade VD Zemplínska Širava fluorantén, fenantrén a pyrén. Tieto uhl'ovodíky zastupujú vo VD Veľké Kozmálovce až 64,7 % všetkých PAU, vo VD Ružin na prítoku Hnilec 33,5 %, na prítoku

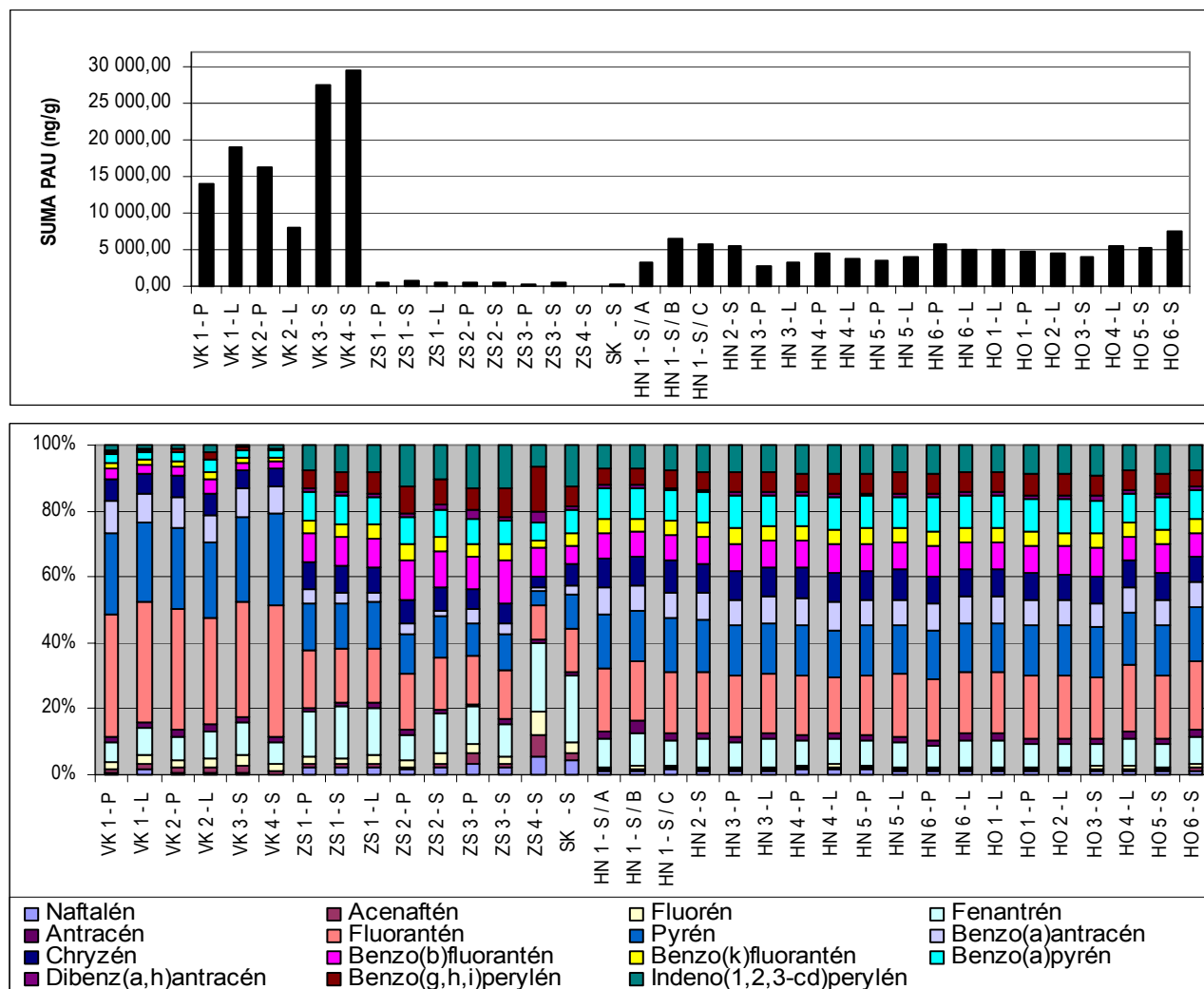
ku Hornád 34,9 % a vo VD Zemplínska Širava 41,5 %. Najviac sú zastúpené uhl'ovodíky so štyrmi aromatickými jadrami, menej sú zastúpené uhl'ovodíky s piatimi a tromi jadrami. Použité diagnostické pomery špecifických PAU zhodne naznačujú ich pyrogénny pôvod – pravdepodobne ide o spaľovanie uhlia. V jednotlivých povodiach sa nachádzajú viaceré podniky využívajúce túto surovinu, značný vplyv môže mať aj donedávna bežné spaľovanie uhlia v domácnostiach. V prípade VD



Obr. 1. Orientačná mapa odberových miest vo VD Veľké Kozmálovce, VD Zemplínska Širava a VD Ružin na prítoku Hnilec a Hornád

Tab. 1. Koncentrácie sledovaných PAU v dnových sedimentoch (v ng.g⁻¹)

	VD Veľké Kozmálovce				VD Zemplínska Širava				VD Ružin - prítok Hnilca				VD Ružin -prítok Hornád			
	min.	max.	priem.	med.	min.	max.	priem.	med.	min.	max.	priem.	med.	min.	max.	priem.	med.
Acenaftén	122	665	308	278	4	6	6	5	11	33	20	18	17	83	36	27
Antracén	150	597	361	355	1	9	6	5	48	134	80	71	57	170	94	81
Benz[a]antracén	654	2440	1671	1576	1	27	14	10	211	475	350	344	294	580	392	366
Benzo[a]pyrén	294	636	473	444	5	55	36	29	272	606	419	405	387	680	487	472
Benzo[b]fluorantén	336	678	512	487	8	70	43	35	227	520	363	359	337	544	411	400
Benzo[ghi]perylén	119	193	145	135	12	48	31	28	152	354	253	252	245	374	304	311
Benzo[k]fluorantén	173	382	282	270	2	27	18	15	122	275	193	187	177	300	218	211
Dibenz[a,h]antracén	26	44	33	31	3	9	6	5	032	64	46	45	47	72	56	55
Fenantrén	662	2604	1464	1370	19	100	58	51	212	469	349	335	271	626	381	349
Fluorantén	2580	11720	6982	6395	9	103	69	56	492	1071	799	783	723	1569	989	921
Fluorén	198	910	466	430	6	18	11	10	19	44	30	29	28	91	46	40
Chryzén	521	1630	1132	1115	3	51	31	24	229	492	381	380	316	585	402	389
Indeno[1,2,3-cd]pyrén	194	282	223	215	6	71	44	37	227	507	360	360	361	583	434	426
Naftalén	59	296	123	86	5	15	11	10	26	74	55	57	43	77	53	50
Pyrén	1808	8270	4861	4310	4	87	55	41	417	879	662	648	591	1227	788	738
Σ 15 PAU	7896	31347	19036	17497	88	696	439	361	2697	5997	4360	4273	3894	7561	5091	4836

Obr. 2. Celkové koncentrácie PAU a percentuálne zastúpenie PAU v jednotlivých odberových miestach (v ng.g⁻¹)

	LMW / HMW*	antracén / (antracén + fenantrén)	benzo(a)antracén / (benzo(a) antracén + pyrén)	fluorantén / (fluorantén + pyrén)	indeno(1,2,3,c,d) perylén / (indeno (1,2,3,c,d)perylén + benzo(g,h,i) perylén)	benzo(a)pyrén / benzo(ghi) perylén
Petrogéenne zdroje	>1	<0,1	<0,2	<0,4	<0,2	-
Pyrogénne zdroje	<1	>0,1	>0,35	0,4-0,5 – kvap. fosilne palivá >0,5 – uhlie, biomasa	0,2-0,5 – kvap. fosilne palivá >0,5 uhlie, biomasa	<0,6 – fosilne palivá > 0,6 – fosilne palivá z dopravy
VD Veľké Koz- málovce	0,08	0,20	0,26	0,59	0,61	3,27
VD Zemplínska Šírava	0,12	0,09	0,20	0,56	0,59	1,15
VD Ružín/ Hnilec	0,07	0,19	0,34	0,55	0,59	1,67
VD Ružín/ Hornád	0,06	0,20	0,34	0,56	0,58	1,60

* LMW = Low Molecular Weight PAU (naftalén, acenaftén, fenantrén, antracén, fluorén), HMW = High Molecular Weight PAU (fluorantén, pyrén, benzo(a)antracén, chryzén, benzo(b)fluorantén, benzo(k)fluorantén, benzo(a)pyrén, indeno(1,2,3-cd)pyrén, benzo(ghi)perylén, dibenz(a,h)antracén

Zemplínska Šírava boli zaznamenané aj petrogénne vstupy. Tieto môžu byť vyvolané pravidelnou lodnou dopravou, ktorá tu bola v minulosti prevádzkovaná (na ostatných priehradách lodná doprava nebola prevádzkovaná), ale aj prítomnosťou autocampu či prevádzkou športovej lodnice.

Záver

V dnových sedimentoch vybraných vodných diel na Slovensku – VD Veľké Kozmálovce, VD Zemplínska Šírava a VD Ružín na prítokoch Hnilec a Hornád sa potvrdilo znečistenie polyaromatickými uhľovodíkmi, ktoré majú svoj pôvod prevažne v spaľovaní uhlia. V prípade VD Zemplínskej Šíravy sa preukázal aj petrogénny pôvod PAU – do prostredia sa pravdepodobne dostali únikmi ropných látok z lodnej dopravy.

Pod'akovanie: Príspevok bol čiastočne podporený grantom VEGA 1/0352/09.

Použitá literatúra

- Boháček, Z., Bezděk, J., Kovářová, M., Hanák, J., Toul, J. and Müller, M. 2003: Characteristics of organic matter and contents of some ubiquitous hydrophobic organic pollutants in selected soils and sediments. *Bulletin of Geosciences*, 78, 3, 179 - 204
- Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Kupper, T., Stadelmann, F.X. and Tarradellas, J. 2006: Fate of PCBs, PAHs and their source characteristic ratios during composting and digestion of source-separated organic waste in full-scale plants. *Environ. Poll.* 148, 520-528.
- Depree, C., Mills, G., Olsen, G. and Ahrens, M. 2004: Sediment PAHs: Distribution, black carbon and potential sources, National Institute of Water and Atmospheric Research, New Zealand. www.niwa.co.nz/rc/pollution/swat2/014
- Hiller, E., Sirotiak, M., Jurkovič, L. and Zemanová, L. 2009: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Bottom Sediments from Three Water Reservoirs, Slovakia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 83, 444 - 448
- Thorsen, W. A., Cope, G., and Shea, D. 2004. "Bioavailability of PAHs; Effects of soot carbon and PAH source," *Environ. Sci. Technol.*, 38, 2029-2037.
- Yunker, M.B. and Macdonald, R.W. 1995: Composition and Origins of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea Shelf. *Arctic*, 48, 2, 118 – 129

Geochémia a mineralógia bazaltov z Hanigoviec – pročské vrstvy

Ján SPIŠIAK¹, Milan SÝKORA²

¹Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica, spisiak@fpv.umb.sk

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodoved. fakulta, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, sykora@fns.uniba.sk

Úvod

Správu o náleze dvoch malých telies vulkanických hornín pri Hanigovciach, ktoré sú predmetom tohto článku publikovali Matějka - Fiala (1964). Tieto horniny sa vyskytujú cca 950 m SV od obce Hanigovce, 550 m od kóty Vysoká Hura 790 m.n.m. (Obr. 1).

Geológia

Bloky boli pôvodne interpretované ako andezitové žily 10 x 2,5 m a 5 x 2 m. Podľa našich pozorovaní sú to izolované bloky podobného zloženia odpovedajúce bazaltom/bazanitom. Priamy vzťah s okolnými sedimentmi nie je odkrytý, ale vzhľadom k absencii znakov kontaktnej metamorfozy v ich bezprostrednom okolí – sedimentoch pročských vrstiev resp. pročsko- jarmutských vrstiev, ich pokladáme za **olistolity**. Pročské vrstvy (Leško, Samuel 1960, 1968) sú sedimenty gravitačných tokov - flyšové súvrstvie, ktorého mocnosť dosahuje 200 – 300 m, sú súčasťou východného segmentu bradlového pásma spolu s blokmi – bradlami karbonatických hornín jury a kriedy čorštýnskej a kysucko – pieninskej jednotky. Pročské vrstvy (resp. pročsko – jarmutské súvrstvie) sú zložené z vrstiev jemnozrnných vápnitých pieskovcov, stredozrnných pieskovcov a vápenatých ílovcov – slieňov a prachovcov. Vo vrchnej časti súvrstvia sa vyskytujú šošovkovité telesá polymiktných zlepcov s numulitmi. Podľa spoločenstva foraminifer pročské vrstvy patria do vrchného paleocénu až spodného resp. najspodnejšieho stredného eocénu. Dôkazy o vulkanickej aktivite v zdrojovej oblasti hornín valúnov pročských konglomerátov a pročských vrstiev boli zistené vo valúnoch vápencov liasu, oxfordu, beriasu a vrchného barému až spodného aptu na viacerých lokalitách (Mišík et al. 1991). Okrem valúnov vápencov s vulkanoklastickým materiálom pročské konglomeráty obsahujú aj valúny vulkanických acídnych až bazických hornín: paleoryolity a keratofýry, augity, limburgity, paleobazalty (melafýry) - Marschalko et al. (1976).

Horniny podobného postavenia – olistolity v bradlovom pásme, zloženia a pravdepodobne aj veku boli opísané z oblasti Bialej Wody - (Birkenmajer, Pécskay 2000, 2008) a Vršatca (Spišiak et al. 2008)

Geochémia a mineralógia

Študované vulkanity sú šedočiernej farby, textúrne sú homogénne (len zriedka pozorovať mandle). V svetlošedozelenej, jemnozrnej, sklovitej matrix sú nepravidelne

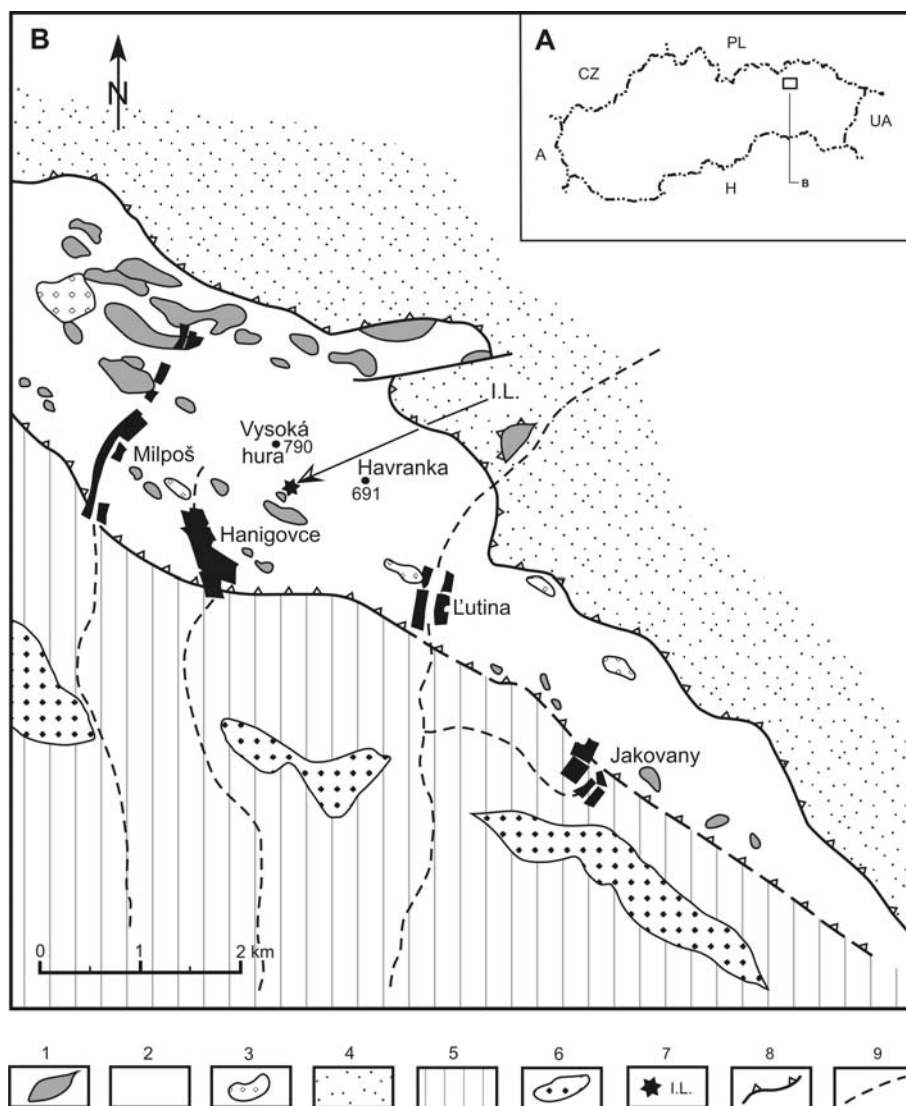
usporiadané výrastlice olivínov, klinopyroxénov a zriedka aj amfibolov (Obr. 2). Matrix je tvorená devitrifikovaným sklom, drobnými albitmi, mikrolitmi klinopyroxénov, amfibolov a zeolitmi. Olivín (Obr. 3) je úplne alterovaný a zatlačený zmesou chloritu a serpentínových minerálov. Chlority majú vysoké obsahy Cr a Ni. Klinopyroxény (Cpx) sú zonálne a tvoria spolu s amfibolom porfyrickú štruktúru. Zonalita, resp. nepravidelná prítomnosť svetlejších a tmavších fáz odlišného zloženia dokumentuje rýchle chladnutie magmy. Okrajové časti zrn, resp. svetlejšie fázy sú obohatené o Ti, Al, Fe a čiastočne aj Na, resp. ochudobnené o Si a Mg. Zloženie Cpx na základe klasifikácie Morimoto et al. (1982) odpovedá diopsidom. Zloženie Cpx dobre korešponduje so zložením magiem a ich geotektonickou pozíciou. Použili sme diskriminačné diagramy podľa Leterrier et al. (1982) a Nisbet a Peacy (1977). Na oboch diagramoch ležia priemetné body Cpx zo študovaných vulkanitov v poli Cpx z alkalických bazaltov resp. vnútroplatinových bazaltov. Táto pozícia dokumentuje alkalický charakter vulkanitov a ich podobnosť na kriedové alkalické vulkanity externých a centrálnych ZK (Hovorka, Spišiak 1988; Spišiak, Hovorka 2004). Amfiboly sú tiež nevýrazne zonálne a majú vysoké obsahy TiO₂ (8,4 hm. %), ale aj Na₂O a K₂O (2,5, resp. 1,2 hm. %). V klasifikácii amfibolov IMA odpovedajú kaersutitu. Z ďalších minerálov sú prítomné plagioklas, apatit, spinel a pod.

Chemické zloženie vulkanitov je pomerne špecifické (Tab. 1). Zloženie sme porovnali s horninami zhodného postavenia (olistolity bazaltoidov v jarmutských konglomerátoch – Birkenmajer, Pécskay 2000 a bazalty/bazanity z oblasti bradla Vršatec - Spišiak et al. 2008).

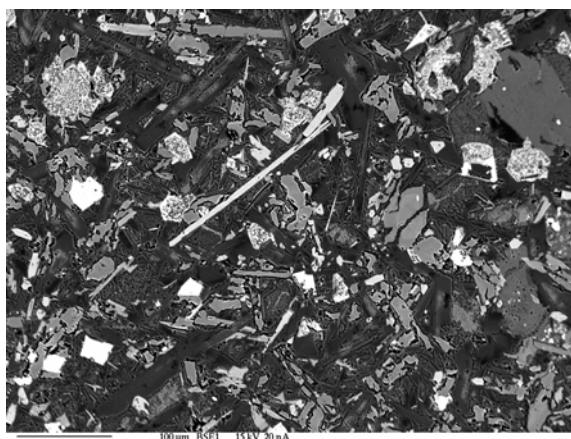
Pre horniny je charakteristický nízky obsah SiO₂ (41, 5 hm. %), vysoké obsahy TiO₂ a P₂O₅ (3,2 and/or 0,9 hm. %) a vysoké obsahy inkompatibilných prvkov napr. Ba (800 mg.kg⁻¹), Sr (1200 mg.kg⁻¹) a ľahkých REE. Ich alkalický charakter je zjavný aj na rôznych klasifikačných diagramoch. Na TAS diagrame ležia priemetné body analýz hornín v poli bazanitov. Pre presnejšie geotektonické zaradenie študovaných hornín sme použili rôzne diskriminačné diagramy (Pearce, Cann 1973; Mullen 1983; Meschede 1986 a pod.). Na základe týchto diagramov patria študované vulkanity k horninám alkalickej vnútroplatinovej proveniencie. Podobne aj priebeh krivky normalizovaných obsahov REE je charakteristický pre alkalické horniny (má výrazný sklon v smere nízkych obsahov HREE, bez pozorovateľnej výraznej Eu-anomalie). Ako vidieť z prehľadnej tabuľky sú obsahy hlavných prvkov, ale aj prvkov v stopových koncentráciách veľmi podobné.

Identický geochemický charakter majú aj kriedové alkalické horniny externých a centrálnych ZK. Ich zloženie tiež veľmi dobre korešponduje so zložením mezozoických alkalických hornín severných vápencových Álp

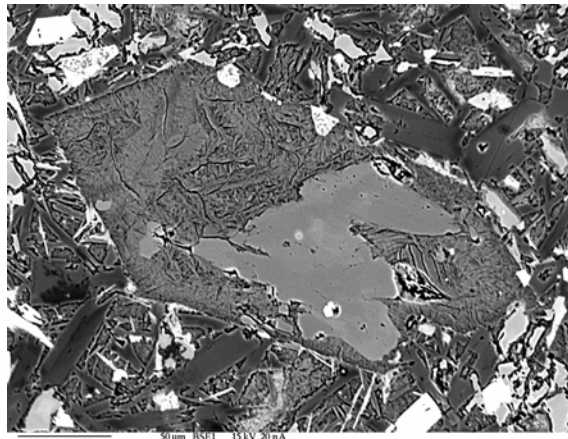
(Northern Calcareous Alps, Trommsdorff et al. 1990), resp. niektorých mezozoických alkalických hornín Maďarska (Bükk, Mecsek., Velence, Buda; Dobosi 1986; Dobosi, Horvát 1988; Harangi et al. 1996, 2003 a ďalší).



Obr. 1 Schematická mapa výskytu blokov bazaltov (upravené podľa Nemčoka 1990). 1. bradlá vápencov a rádiolaritov jury – kriedy, bradlové pásmo. 2. Pročsko – jarmutské súvrstvie, paleocén – stredný eocén bradlové pásmo. 3. pročské konglomeráty, paleocén – stredný eocén, bradlové pásmo. 4. Malcovské súvrstvie, strihovské súvrstvie, stredný až vrchný eocén, krynická jednotka. 5. Šambronské vrstvy vrchný eocén – spodný oligocén, centrálne karpatský paleogén. 6. Zlepence šambronských vrstiev, vrchný eocén – spodný oligocén. 7. Lokalita výskytu bazaltov. 8. Plochy násunov jednotiek. 9. Cesty.



Obr. 2 Celková štruktúra bazaltu



Obr. 3 Pseudomorfóza po olivíne

Tab. 1

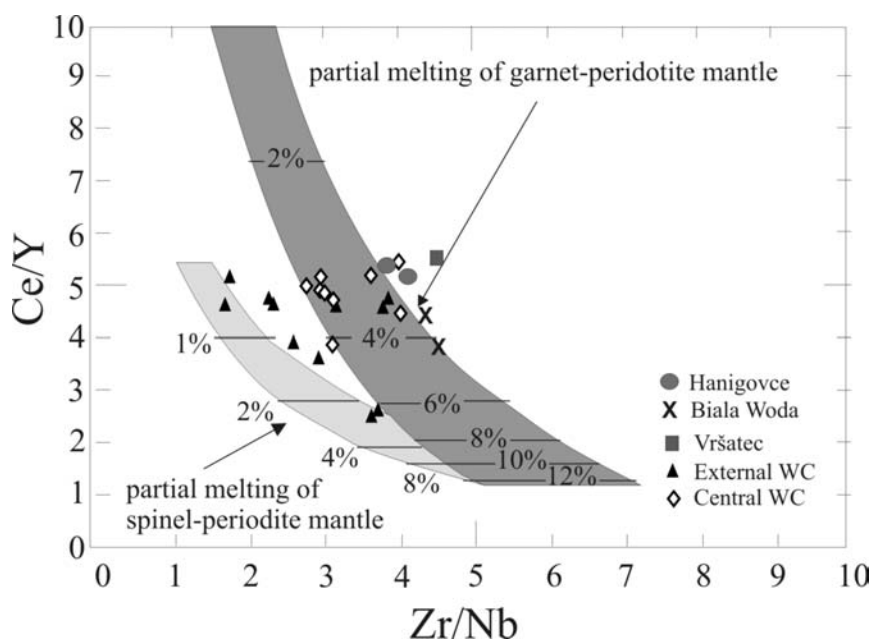
Chemické zloženie hornín

vzorka	H - 1	H - 2	BW	Vršatec		H - 1	H - 2	BW	Vršatec		H - 1	H - 2	BW	Vršatec
SiO ₂	44.11	41.86	42.41	36.89	Ba	719.4	924.3	700	1357.4	Zr	478.5	459.9	485	1052.2
TiO ₂	3.16	3.31	3.12	3.30	Be	2	3		6	Y	30.2	30.2	33	64.3
Al ₂ O ₃	14.18	14.14	14.99	11.10	Co	36.6	37.6	32	28.5	La	70.8	72.2	53	161.8
Cr ₂ O ₃	0.03	0.03	153*	0.01	Cs	1.3	0.7		0.6	Ce	152	154.2	135	367.2
Fe ₂ O ₃	10.97	12.02	12.39	15.79	Ga	22.2	23.3		31.4	Pr	17.68	17.23		42.92
MnO	0.10	0.16	0.16	0.36	Hf	10.7	11	8	22.5	Nd	69.1	68.9		178.3
MgO	7.04	9.06	9.06	6.12	Nb	105.7	99.1	102	217.1	Sm	11.6	11.6		29
CaO	8.35	7.43	6.40	12.61	Rb	42.2	40.5	52	30.3	Eu	3.62	3.52		8.53
Na ₂ O	2.28	2.13	1.80	2.73	Sn	3	3		5	Gd	8.95	8.76		21.7
K ₂ O	2.04	1.97	2.85	1.91	Sr	1361.6	1126.3	741	1107.3	Tb	1.35	1.42		3.16
P ₂ O ₅	0.89	0.89	0.90	3.00	Ta	6.9	6.6	9	13.5	Dy	6.43	6.5		13.96
LOI	6.40	6.70	6.32	5.70	Th	9.7	7.8	7	16.2	Ho	1.05	1.07		2.23
Total	99.55	99.70	100.40	99.52	U	2.5	2.5	3.6	5.8	Er	2.65	2.8		5.39
					V	174	188	153	161	Tm	0.34	0.35		0.73
Mo	4.6	4.3	6.5	0.9	Sc	15	17		9	Yb	2.03	1.99		3.98
Cu	25.9	24.4	28	15.8	Cd	0.1	0.2		0.5	Lu	0.28	0.27		0.54
Pb	4.2	4.3	3	10.8	Sb	0.5	0.1		0.1	Au**	4.2	6.6		5.4
Zn	133	114	115	224	W	0.6	0.80	5	0.8	Hg	0.01	0.02		0.01
Ni	80.9	87	93	33.8	As	3	3.1	9.5	1.4	Tl	0.2	0.1		0.1

Vzorka H-1 = Hanigovce väčší blok, H-2 = Hanigovce menší blok; BW = Biala Woda (Birkenmajer - Lorenc 2008), * = Cr ako Cr₂O₃, ** Au v ppb

Experimenty s bazanitmi (Green 1973, Ulmer et al. 1989) potvrdili pomerne úzky teplotný a tlakový diapazón generovania takýchto magiem (25 – 30 kbar, 1200 až 1300 °C). Zloženie a zonalita Cpx v študovaných horninách bradlového pásma dokumentujú podobné podmienky vzniku (cca 22 kbar a cca 1200 °C). Viacerí autori (napr. Frey et al. 1978) sa pokúšali vypočítať plášťový model zdroja magmy pre rôzne typy bazanitov a nefelinítov na základe obsahov a distribúcie REE. Dospeli k ná-

zorom o možnom jednoduchom zdroji-protolite lherzolitového zloženia (pyrolit), ktorý môže produkovať 5 – 7 % taveniny za predpokladu, že tento zdroj bol už primárne obohatený o LREE ešte pred začiatkom procesu parciálneho tavenia. Naše výsledky sme zanesli do modelových diagramov (Obr. 4). Výsledky poukazujú na to, že študované bazalty/bazanity mohli vzniknúť parciálnym tavením zo zdroja blízkeho zloženiu granátických peridotitov pri nízkom stupni výtavku (3 – 4 %).



Obr. 4 Petrogenetický model primárnych magiem kriedových alkalických vulkanitov Západných Karpát. Modelové parametre: zdrojové zloženie – Clague – Fery (1982); distribučné koeficienty – Kostopoulos – James (1992); modálne zloženie granátického peridotitu: ol59,9 – opx25,5 – cpx8,8 – gt5,8; spinelového peridotitu: ol58 – opx30 – cpx10 – sp2;

Geologickou pozíciou predstavujú študované vulkanity analóg vulkanitov z poľskej časti pieninského bradlového pásma Biala voda (Birkenmajer, Pécskay 2000), resp. bradla Vršatec (Spišiak et al. 2008). Vek týchto hornín, vzhľadom na ich geologické postavenie (olistolit) nie je jasný (nemáme ešte výsledky geochronologických datovaní). Birkenmajer & Pécskay (2000) datovali bazaltový olistolit konglomerátov jarmutskej formácie z lokality Biala Woda (K/Ar vek je 110,6 ± 4.2 Ma a 120,3 ± 4.5

Ma). Podobne na základe paleontologických údajov z okolia bazaltu z Vršatca (Spišiak et al. 2008) sa predpokladá kriedový vek (Cenoman – Mástricht). Vzhľadom na identické geologické vystupovanie, podobnú geochemickú a mineralogickú charakteristiku predpokladáme tiež ich kriedový vek.

Podakovanie: Táto práca bola vypracovaná za finančnej podpory grantového projektu APVT 51-012504, APVV-0465-06, APVV-0279-07 a projektu VEGA 1/4039/07, VEGA 2/0104/08

Literatúra

- Birkenmajer, K. & Pécskay, Z. 2000: Early Cretaceous K – Ar age of a large basalt olistolith at Biela Woda, Pieniny Klippen Belt, West Carpathians, Poland, *Stud. Geol. Polon.*, 117, 27 – 35.
- Birkenmajer, K. & Lorenc M.W. 2008: Lower Cretaceous exotic intraplate basaltoid olistolith from Biela Woda, Pieniny Klippen Belt, Poland. *Stud. Geol. Polon.*, 131, 237 – 246.
- Leake, B.E., Woolley A.R., Birch W.D., Gilbert M.C., Grice J.D., Hawthorne F.C., Kato A., Kisch H.J., Krivovichev V. G., Linthout K., Laird J., Mandarino J., Maresch W.V., Nickel E.H., Rock N.M.S., Schumacher J.C., Smith D.C., Stephenson N.C.N., Ungaretti L., Whittaker E.J.W., Youzhi G. 1997: Nomenclature of amphiboles. *Eur. J. Mineral.* 9, 623-651.
- Leško, B. & Samuel, O. 1960: Geológia bradlového pásma pri Podhorodi, *Geol. Práce, Zprávy* 20, 139 – 150.
- Leško, B. & Samuel, O. 1968: Geológia východoslovenského flyšu, 1 – 245, vyd. SAV. Bratislava.
- Leterrier, J., Maury, R.C., Thonon, C., Girard, I. & Marche, L.M. 1982: Clinopyroxene composition as a method of identification of the magmatic affinities of paleo-volcanic series. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 59, 139-154.
- Marschalko, R., Mišík, M. & Kamenický, L. 1976: Petrographie der Flysch-Konglomerate und Rekonstruktion ihrer Ursprungszonen (Paläogen der Klippenzone und der angrenzenden tektonischen Einheiten der Ostslowakei). *Záp. Karpaty, sér. Geológia*, GÚDŠ Bratislava, 1, 7 – 124, (slovakische Zusammenfassung).
- Matějka, A. & Fiala, F. 1964: Žilný biotiticko-pigeonitický andezit z bradlového pásma od Hanigovců, *Zprávy o geol. výskumech v roce 1963*, ÚÚG Praha, 1, 266 – 268.
- Meschede, M. 1986: A method of discriminant between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chem. Geol.*, 56, 207-218.
- Michal, P.: K otázkam komplexných fyzickogeografických výskumov. Bratislava 1980, 171 – 190.
- Mišík, M., Sýkora, M., Mock, R. & Jablonský, J. 1991: Paleogene Proč Conglomerates of the Klippen Belt in the West Carpathians, Material from Neopienic Exotic Ridge, *Acta Geol. et Geograph. Univ. Comenianae, Geologica*, 46, 9-101.
- Mišík, M. & Rojkovič, I. 2002: Manganese mineralisation at Lednica and Mikušovce, Pieniny Klippen Belt, Slovakia, *Mineralia Slovaca*, 34, 303 – 320.
- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K. & Gottardi, G. 1988: Nomenclature of pyroxenes. *Amer. Mineralogist*, 73, 1123-1133.
- Mullen, E.D. 1983: MnO/TiO₂/P₂O₅: a minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 62, 53-62.
- Nemčok, J. 1990: Geologická mapa Pienin, Čergova, Lúbovianskej a Ondavskej vrchoviny, 1:50 000, GÚDŠ Bratislava.
- Samuel, O & Salaj, J. 1968: Microbiostratigraphy and Foraminifera of the Slovak Carpathian Paleogene, 1 – 232, Pl. 1 – 31, publ. SAV Bratislava.
- Spišiak J., Bučová J., Plašienka D. & Mikuš T. 2008: Cretaceous alkali volcanites in the Chmeľová region (Vršatec klippen area, Pieniny Klippen Belt, Western Carpathians). In: *SlovTec 08*, ŠGÚDŠ Bratislava, 124-126
- Spišiak, J. & Hovorka, D. 2004: Teschenite clan rocks and their possible analogues in the Western Carpathians. *Po. Tow. Mineral. Práce Spec. Zeszyt* 24, 32-36.

Faktor obohatenia a hodnotenie kontaminácie pôd Slovenska potenciálne toxickými prvkami

Peter ŠEFČÍK, Silvester PRAMUKA

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra

Úvod

Obohatenie a kontaminácia pôd potenciálne toxickými prvkami (PTP) je problémom, ktorý priamo vplýva na kvalitu potravinového reťazca, vody a tým na kvalitu života človeka. Pri hodnotení kontaminácie pôd je veľmi častým problémom rozhodnúť o miere vplyvu antropogénnych a geogénnych procesov na akumuláciu a distribúciu PTP v pôdach.

Z týchto dôvodov boli v minulosti zostavené algoritmy, ktoré sú veľmi nápomocné a aplikované i v súčasnosti. Kontamináciu pôd môžeme hodnotiť na základe výpočtu faktora obohatenia – enrichment factor (Buat-Menard a Chesselet, 1979), antropogénneho faktora obohatenia Fergusson (1990) alebo podľa indexu geoakumulácie (Förstner a Müller, 1973).

Pri výpočte faktora obohatenia sa ako referenčné prvky používajú veľmi slabo pohyblivé prvky, ktoré sa akumulujú v reziduálnej frakcii: Al, Cr, Fe, Mn, Mo, Sc, Si, Ti, V a Zr (Correia a kol., 2003; Fang a kol., 1999; Loska a kol., 1997; Manta a kol., 2002; McMurtry a kol., 1995; Roychoudhury a Starke, 2006; Yongming a kol., 2006). Antropogénny faktor obohatenia (AF) vyjadruje pomer obsahu prvku vo vzorke k pozadovému obsahu prvku. Ak je $AF < 1$ tak sa jedná o prirodzené alebo pozadové obsahy prvku, ak je $AF > 1$ tak sa jedná o antropogénne obohatenie, pričom Fergusson (1990) použil označenie „cultural enrichment factor“.

Cieľom príspevku je zhodnotiť kontamináciu pôd potenciálne toxickými prvkami (As, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se a Zn) na základe výpočtu faktora obohatenia pre A a C – pôdny horizont a antropogénneho faktora obohatenia pre humusový A – horizont.

Materiál a metódy

Vzorkovanie pôd

Vzorky pôd sme odobrali z genetických horizontov pôd – A, E, B a C. Pôdne profily sme vzorkovali v hĺbkovom intervale 0 – 1,2 metra. Vzorky sme sušili pri laboratórnej teplote, po rozrušení agregátového stavu sme ich presitovali na zrnitosť pod 2 mm a po rozkvarovaní vzorky sme jednu časť presitovali na zrnitosť pod 0,125 mm.

Chemické analýzy pôd

K stanoveniu celkových obsahov prvkov sme použili zrnitostnú frakciu pod 0,125 mm, ktorú sme pulverizovali

v achátovej pulverizate na analytickú jemnosť pod 0,09 mm a následne sme ju podrobili totálnemu rozkladu v zmesiach anorganických kyselín (HCl, HClO₄, HNO₃, HF, H₂SO₄, H₃BO₄).

Celkové obsahy prvkov sme stanovili analytickými metódami: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn plameňovou atómovou absorpčnou spektrometriou (FAAS); Al a Cr atómovou emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (AES-ICP); As, Bi, Se a Sb atómovou absorpčnou spektrometriou s generovaním hydridov (HG-AAS); Hg jednouúčelovým analyzátorom (AMA).

Výpočet pozadových hodnôt

Obsahy prvkov, ktoré boli pod detekčný limit analytickej metódy sme z „prvotnej“ geochemickej databázy pôd Slovenska vylúčili. Vyčlenenie kladných anomálnych obsahov prvkov sme urobili výpočtom z „prvotnej“ databázy podľa vzorca: $AH_{1,5(+)} = HK + 1,5 \times (HK - DK)$, kde: DK = dolný kvartil, HK = horný kvartil, AH = anomálna hodnota obsahu prvku.

Vylúčením vzoriek s anomálnymi obsahmi sme vytvorili „druhotnú“ databázu, ktorá charakterizuje distribúciu prvkov v „nekontaminovaných“ pôdach. Cieľom použitej analýzy bolo zistiť štatistické parametre distribúcie PTP pre „pôdnu vrstvu“ Slovenska – geoderma, critical zone, pedosphere (Reimann a kol., 2005; Reimann a Garrett, 2005; Wilding a Lin, 2006). Za pozadovú hodnotu obsahov potenciálne toxických prvkov v pôdach bol zvolený medián.

Výpočet faktora obohatenia (EF)

Faktor obohatenia – enrichment factor sme vypočítali podľa vzorca (Buat-Menard a Chesselet, 1979):

$$EF = (X_{(vz.)} / \text{Ref. } Y_{(vz.)}) / (X_{(PH)} / \text{Ref. } Y_{(PH)})$$

kde: $X_{(vzorka)}$ = obsah prvku X vo vzorke, $\text{Ref. } Y_{(vzorka)}$ = obsah referenčného prvku vo vzorke, $X_{(PH)}$ = pozadová hodnota prvku X, $\text{Ref. } Y_{(PH)}$ = pozadová hodnota referenčného prvku.

Kategórie obohatenia (kontaminácie) pôd prvkami boli určené na základe vypočítaných hodnôt EF (Loska a Wiechula, 2003; Sutherland, 2000, Sutherland a kol., 2000): deficit až minimálne obohatenie ($EF < 2$), mierne obohatenie ($EF = 2 - 5$), významné obohatenie ($EF = 5 - 20$), veľmi vysoké obohatenie ($EF = 20 - 40$) a extrémne vysoké obohatenie ($EF > 40$).

Výpočet antropogénneho faktora obohatenia (AF)

Faktor antropogénneho obohatenia – anthropogenic enrichment factor sme vypočítali podľa vzorca:

$$AF = X_{vz} / X_{PH}$$

kde: X_{vz} = obsah prvku X vo vzorke, X_{PH} = pozad'ová hodnota prvku.

Kategorizácia stupňa kontaminácie pôd – 7 tried je založená na kategorizácii kvality sedimentov podľa Förstnera a kol. (1993): 1. prakticky nekontaminované pôdy až deficitné pôdy ($AF \leq 1$), 2. nekontaminované pôdy ($1 < AF \leq 2$), 3. nekontaminované až veľmi slabo kontaminované pôdy ($2 < AF \leq 3$), 4. slabo kontaminované pôdy ($3 < AF \leq 4$), 5. stredne kontaminované pôdy ($4 < AF \leq 5$), 6. silno kontaminované pôdy ($5 < AF \leq 10$) a 7. veľmi silno kontaminované pôdy ($10 < AF$).

Výsledky a diskusia

Do výpočtov sme zaradili výsledky zo všetkých genetických horizontov pôd hlavne preto, lebo hĺbka rizosféry prirodzených a kultúrnych rastlinných spoločenstiev je

veľmi variabilná a zároveň distribúcia PTP v pôdach je ovplyvňovaná: eróznou – akumuláčnými procesmi a odtokom vody v krajine, ktorý môže byť povrchový, podpovrchový – hypodermický (nie je v styku s hladinou podzemnej vody) a podzemný – presiaknutá voda dosahuje hladinu podzemnej vody.

Vzhľadom k tomu, že v rámci Geochemického atlasu pôd Slovenska (Čurlík a Šefčík, 1999), boli získané výsledky o celkových obsahoch hliníka v pôdach (A a C-horizont), tak sme uvedený prvok zvolili ako referenčný prvok. Štatistické parametre distribúcie hliníka a PTP sú uvedené v tabuľke 1. Na základe vypočítaných anomálnych hodnôt obsahov prvkov sme zostavili databázu výsledkov charakterizujúcu distribúciu hliníka a PTP v „nekontaminovaných“ pôdach (Tab. 2). Vypočítané mediánové hodnoty PTP sú identické alebo sa len veľmi málo odlišujú od priemerných alebo mediánových hodnôt obsahov PTP v pôdach publikovaných v prácach Alloway (1990), Fergusson, (1990), Kabata-Pendias a Pendias, (1992), Rudnick a Gao (2005), Taylor a McLennam (1981), Turekian a Wedepohl (1961) a Wedepohl (1995).

Tab. 1. Štatistické parametre distribúcie hliníka [%] a potenciálne toxických prvkov [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] v pôdach Slovenska (N = počet vzoriek, Min. = minimum, ŠO = štandardná odchýlka, Me = medián, Mo = modus, $AH_{1,5}$ = anomálna hodnota, Max. = maximum, V = variačný koeficient).

Prvok	N	Min.	AP	ŠO	Me	Mo	$AH_{1,5}$	Max.	V [%]
Al	11395	0,22	6,36	1,74	6,21	5,95	10,635	14,48	27,36
As	16132	0,1	10,56	37,3	7,2	7	17,4	2499,7	353,22
Bi	11479	0,1	0,4	1,59	0,3	0,2	0,7	150	397,50
Cd	12278	0,1	0,33	0,53	0,2	0,2	0,7	20,5	160,61
Cr	16128	5	87,2	81,13	83,65	85	158	6096	93,04
Cu	16136	1	25,71	211,68	18	18	43	22360	823,34
Hg	15960	0,01	0,21	4,11	0,07	0,04	0,22	446	1957,14
Ni	15799	2	30,21	31,23	26,7	24	63	2066	103,38
Pb	16129	2	26,04	61,23	18,5	15	46	3258	235,14
Sb	11577	0,1	1,9	15,04	0,6	0,4	2,4	1165	791,58
Se	9249	0,1	0,23	0,42	0,2	0,1	0,6	36	182,61
Zn	16135	3	71,58	179,77	62	52	128	14925	251,15

Tab. 2. Štatistické parametre distribúcie hliníka [%] a potenciálne toxických prvkov [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] v „nekontaminovaných“ pôdach Slovenska – A, E, B a C pôdne horizonty (N = počet vzoriek, Min.= minimum, DK = dolný kvartil, HK = horný kvartil, Max.= maximum)

Prvok	N	Min.	DK	Me	HK	Max.
Al	11213	0,22	5,19	6,18	7,32	10,64
As	14812	0,1	5	6,8	9	17,3
Bi	10695	0,1	0,2	0,3	0,3	0,6
Cd	11317	0,1	0,2	0,2	0,3	0,6
Cr	15585	5	62	82,2	99	157,8
Cu	15307	1	13	18	23	42,8
Hg	14402	0,01	0,04	0,06	0,09	0,21
Ni	15071	2	18	26	34	62
Pb	14864	2	13	18	24	45
Sb	10266	0,1	0,4	0,5	0,9	2,3
Se	8950	0,1	0,1	0,2	0,3	0,53
Zn	15446	3	47	60	77	127

Zastúpenie jednotlivých kategórií faktora obohatenia (kontaminácie) – EF potenciálne toxickými prvkami v humusových a minerálnych horizontoch sú pre jednotlivé prvky veľmi variabilné, ale dominantné zastúpenie majú prvé dve kategórie – deficit až minimálne obohatenie a mierne obohatenie (Tab. 3). Na základe získaných výsledkov 5139 pôdných sond je evidentné, že rozsiahle plochy výskytu pôd s významným až extrémne významným obohatením (kontamináciou) vytvárajú najmä: As, Bi, Cd, Hg, Pb a Sb. Hodnoty EF v A-horizontoch indikujú významný vplyv antropogénnej činnosti a jej dôsledkov na distribúciu PTP (As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb a lokálne Cu a Zn) v pôdach Slovenska (ťažba a spracovanie nerastných surovín, priemysel, doprava, poľnohospodárstvo, priemyselné a komunálne odpady a pod.). Na distribúciu týchto PTP v pôdach Slovenska vplývajú okrem antropogénnych aj geogénne faktory a to najmä výskyt rudných a nerudných ložísk,

Tab. 3. Počty vzoriek v jednotlivých triedach obohatenia pôd potenciálne toxickými prvkami (PH = pôdny horizont, EF = faktor obohatenia, N = počet vzoriek)

Prvok	PH	EF < 2	2 ≤ EF < 5	5 ≤ EF < 20	20 ≤ EF < 40	40 ≤ EF	N
As	A	4386	583	146	5	6	5126
	C	4639	389	93	7	12	5140
Bi	A	4460	471	146	12	5	5094
	C	4720	147	58	5	4	4934
Cd	A	3460	1123	227	29	8	4847
	C	3162	394	122	25	7	3710
Cr	A	4900	205	18	1	1	5125
	C	4943	174	17	0	1	5135
Cu	A	4772	302	45	2	4	5125
	C	4832	249	47	7	4	5139
Hg	A	3541	1121	370	43	47	5122
	C	4400	492	151	18	25	5086
Pb	A	4131	779	197	14	5	5126
	C	4852	198	62	9	13	5134
Ni	A	4844	266	15	0	1	5126
	C	4733	378	25	3	1	5140
Sb	A	3254	1252	470	90	54	5120
	C	4098	659	275	44	32	5108
Se	A	2570	156	12	1	0	2739
	C	1977	96	13	1	1	2088
Zn	A	4798	285	41	0	1	5125
	C	4963	143	26	3	4	5139

Tab. 4. Zastúpenie kontaminovaných pôdnych vzoriek – EF > 10 (Liu a kol., 2003)

Prvok	PH	EF >10	Prvok	PH	EF >10	Prvok	PH	EF >10
As	A	45	Bi	A	57	Cd	A	112
	C	41		C	31		C	70
Cr	A	5	Cu	A	16	Hg	A	211
	C	5		C	24		C	100
Ni	A	3	Pb	A	71	Sb	A	309
	C	9		C	47		C	162
Se	A	5	Zn	A	7			
	C	5		C	17			

hydrotermálne-metasomaticky alterovaných hornín a sulfidických impregnácií v horninových komplexoch.

Hodnoty faktora obohatenia Cr, Cu, Ni, Se a Zn v pôdach a ich priestorová distribúcia indikujú, že koncentrácie v jednotlivých pôdnych horizontoch sú podmienené najmä zložením materských hornín pôd – litologický faktor (karbonátové horniny – krasových pohorí, ílovce a pieskovce flyšového a bradlového pásma).

Jednoznačnejšie výsledky pôvodu obohatenia je možné získať ak použijeme hodnotenie faktora obohatenia podľa Liu a kol. (2003), ktorí stanovili, že ak je EF > 10 tak obohatenie PTP pochádza hlavne z antropogénnych zdrojov. Na základe zastúpenia kontaminovaných pôdnych vzoriek v jednotlivých pôdnych horizontoch môžeme konštatovať, že antropogénnu kontamináciu pôd spôsobujú najmä: Sb, Hg, Cd, Pb, Bi a As (Tab. 4).

Antropogénny faktor obohatenia vypočítaný na základe obsahov PTP v pôdach Slovenska je veľmi variabilný a pri niektorých prvkoch (Cu a Hg) prevyšoval hodnotu 1000 (Tab. 5). Priestorová distribúcia hodnôt AF indikuje

takmer identické miesta rozšírenia kategórií kontaminácie pôd ako boli zistené pri výpočte EF.

Veľmi silno kontaminované pôdy sú najmä Sb, Hg, As, Cd, Pb, Cu, Zn a ojedinele Bi, Se, Cr a Ni. Antropogénny faktor obohatenia je praktickejší a jednoznačnejší ako EF, pretože kategórie kontaminácie sú založené na násobkoch požadových hodnôt.

Napriek tomu, že kategórie kvality podľa Förstnera a kol. (1993) sú variabilnejšie ako jednoznačné hodnotenie AF podľa Fergussona (1990) poskytujú veľmi podobné výsledky, ktoré boli zistené pri hodnotení kontaminácie pôd Slovenska podľa indexu geoakumulácie (Šefčík a kol., 2008).

Záver

Hodnotenie kontaminácie pôd PTP (As, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se a Zn) sme urobili na základe výpočtov faktora obohatenia (EF) a antropogénneho faktora obohatenia (AF). Aplikácia obidvoch faktorov pri hodno-

tení pôd poukázala, že pôdy sú kontaminované najmä: Sb, Hg, As, Cd, Pb, Cu, Zn a ojedinele Bi, Se, Cr a Ni. Antropogénny faktor kontaminácie bol preukázaný najmä

u As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb a lokálne Cu a Zn. Litologický - geogénny faktor bol zistený pri hodnotení distribúcie a kontaminácie pôd Cr, Cu, Ni, Se a Zn.

Tab. 5. Počty vzoriek v jednotlivých triedach obohatenia pôd potenciálne toxickými prvkami (AF = antropogénny faktor obohatenia)

AF	As	Bi	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sb	Se	Zn
$AF \leq 1$	4205	5327	3759	5067	4651	3927	5134	3320	1805	4469	3976
$1 < AF \leq 2$	4300	109	2545	4613	4502	3391	3957	4875	1642	1714	5275
$2 < AF \leq 3$	777	48	833	185	504	1142	477	1052	664	392	519
$3 < AF \leq 4$	245	19	324	29	90	528	82	328	350	93	85
$4 < AF \leq 5$	132	10	151	18	52	290	46	144	192	18	38
$5 < AF \leq 10$	202	11	206	15	82	393	37	153	387	23	25
$10 < AF \leq 50$	67	8	73	3	46	212	2	55	326	6	16
$50 < AF \leq 100$	5	0	1	1	4	24	1	8	24	0	0
$100 < AF \leq 500$	3	0	1	0	3	19	0	1	20	0	1
$500 < AF \leq 1000$	0	0	0	0	0	3	0	0	2	0	0
$AF > 1000$	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0
Počet vzoriek	9936	5532	7893	9931	9935	9931	9736	9936	5412	6715	9935

Literatúra

- Alloway, B. J., 1990: Heavy metals in soils. London: Blackie Academic & Profesional, 1990, 368 p.
- Buat-Menard, P. and Chesselet, R., 1979: Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth Planet Sci. Lett.*, 42, 398 – 411
- Correia, A., Freydier, R., Delmas, R.F., Simoes, J.C., Taupin, J.D., Dupré, B. and Artaxo, P., 2003: Trace elements in South America aerosol during 20th century inferred from a Nevado Illimani ice core, Eastern Bolivian Andes (6350 m asl). *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1337 – 1352
- Čurlík, J. a Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky časť V. – Pôdy. Bratislava: MŽP SR, 99 s.
- Fang, M., Zheng, M., Wang, F., Chim, K.S. and Kot, S.C., 1999: The long-range transport of aerosols from northern China to Hong Kong – a multi-technique study. *Atmospheric Environment* 33, 1803 – 1817
- Fergusson, J.E., 1990: The Heavy Elements. Chemistry, Environmental Impact and Health effects. Oxford: Pergamon Press, 614 p.
- Förstner, U. and Müller, G., 1973: Heavy Metals Accumulation in River Sediments: a Response to Environmental Pollution. In: *Geoforum*, Vol. 14, pp. 53 – 61
- Förstner, U., Ahlf, W. and Calmano, W., 1993: Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Water Sci. Technol.*, 28, 307 – 316
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., 1992: Trace elements in Soils and Plants. CRC Press London, 1992, 2nd edition, 365 p.
- Liu, Q.T., Diamond, M.E., Gingrich, S.E., Ondov, J.M., Maciejczyk, P. and Gary, A. S., 2003: Accumulation of metals, trace elements and semivolatile organic compounds on exterior windows surfaces in Baltimore. *Environ. Pollut.*, 122, 51 – 61
- Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechula, D. and Kwapiński, J., 1997: Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu and Ni in the Rybnik water Reservoir in Poland. *Water, Air, Soil Pollut.* 93, 347 – 365
- Loska, K. and Wiechula, D., 2003: Application of principle component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. *Chemo*, 51, 723 – 733
- Manta, D.S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R. and Sprovieri, M., 2002: Heavy metals in Urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *The Sci. of the Total Environ.* 300, 229 – 243
- McMurty, G.M., Wiltshire, J.C. and Kauahikaua, P. J., 1995: Heavy metals anomalies in coastal sediments of Oahu, Hawaii. *Pac. Sci.*, 49 (4), 452 – 470
- Roychoudhury, A.N. and Starke, M.F., 2006: Partitioning and mobility of trace metals in the Blesbokspruit: Impact assessment of dewatering of mine waters in the East Rand, South Africa. *Applied Geochemistry* 21, 1044 – 1063
- Rudnick, R.L. – Gao, S. (2005): Composition of the continental crust. In: R.J. Roberts (Ed.), *The Crust. Volume 3: Treatise on Geochemistry* (H.D. Holland & K.K. Turekian, Series Editors), Elsevier-Pergamon, Amsterdam, 1 – 64
- Sutherland, R.A., Tolosa, C.A., Tack, F.M.G. and Verloo, M.G., 2000: Characterization of selected element concentration and enrichment ratios in background and anthropogenically impacted roadside areas. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 38, 428 – 438
- Sutherland, R.A., 2000: Bed sediment-associated trace metals in an Urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 39, 611 – 627
- Šefčík, P., Pramuka, S. a Gluch, A., 2008: Hodnotenie kontaminácie pôd podľa indexu geoakumulácie. *Agriculture (Poľnohospodárstvo)*, 54 (3), s. 119 – 130
- Taylor, S.R. and McLennam, S.M., 1981: The geochemical evolution of the continental crust. *Review in Geophysics*, 33, 241 p.
- Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H., 1961: Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 72, 175 – 192
- Wedepohl, K.H., 1995: The composition of the earth's crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217 – 1232
- Wilding, L. P. and Lin, H., 2006: Advancing the frontiers of soil science towards a geoscience. *Geoderma*, 131, 257-274
- Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C. and Posmentier, E.S., 2006: Multivariate analysis of heavy metal contamination in Urban dust of Xi'an, Central China. *Science of the Total Environment* 355, 176 – 186

Geochemical assessment of stream sediment of the river Talas river and its tributaries

Zdeněk ŠÍMA

Masaryk University, Faculty of Science, Department of Geological Sciences,
Kotlářská 2, 611 37, Brno; zdeneksima@gmail.com

Introduction

This pilot study was compiled within the international study program ERASMUS MUNDUS in the Central Asian Republic of Kyrgyzstan and it is aimed at exploring the geochemical composition of stream sediments of river Talas and its tributaries. The reasons why this study should be interesting are, that in this sense this area hasn't been explored yet and in the surrounding mountains present and historical gold and silver mining was performed.

Methods

Talas river valley lies in the north-west of Kyrgyzstan in central Tian-shan, between Talas mountain range on south and Kyrgyz mountain range on north. This valley is drained by river Talas. Right at the beginning of the valley, Talas River connects with the main upper tributary Uch-Koshoi and further downstream merges with six smaller tributaries from the south and one from north. After about 130 km from the first sampling point, it flows to water dam Kirovka, from which it runs out after 10 km and continues to Kazakhstan, where it seeks to undrained Lake Aydyn.

Sampling of stream sediment was realized in the summer of 2008 at seven sampling points throughout the length of the river Talas in the territory of Kyrgyzstan, at two points on the main upper tributary Uch-Koshoi and at one sampling location at each of the other seven tributaries. Bottom sediments from tributaries were sampled above the confluence with the river Talas. Samples of sediments were taken in the approximate amount of 2 kg in polyethylene bags. The bottom sediments had mostly character of coarse-grained sand with addition of small gravel. Dried samples were therefore sieved to fraction of <2 mm. This fraction was transported to the Czech Republic. From this separated fraction 15 g portions were isolated by quartering and ground to analytical fineness.

Free water was measured by drying, for detecting the amount of total water Penfield's method was used. Content of SiO₂ and CO₂ was measured gravimetrically, TiO₂, P₂O₅ and total content of Fe₂O₃ was measured photometrically, amount of FeO, CaO and Al₂O₃ by titration and for measuring contents of MnO, MgO, Na₂O, K₂O, Zn, Cu, Pb, Cd, Co, Ni, As and Cr AAS method was used. Analyses were realized by Chemical

laboratory of the Institute of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University in Brno. At the sampling sites, HI 98121 apparatus for measuring pH, TDS and T, and HI 98129 instrument for Eh measuring were used. Moreover, pH, Eh, T and TDS of water were measured at two sites on Kirovka dam (points no. 7, 8), but sediment samples hasn't been taken.

Results and discussion

Additional field measurements found that the pH of water at all sampling points moved in a narrow range from 8.11 to 8.39. Eh was measured from 190 to 170 mV (only one measurement on the river Uch-Koshoi was 220 mV) and after depiction an overall downward trend can be seen on the river Talas, probably due to the increasing amount of waste organic matter in water. The content of total dissolved solids in water in the river Talas increases from an initial 85 mg.kg⁻¹ to 254 mg.kg⁻¹ almost linearly. From tributaries only Kalba (286 mg.kg⁻¹) and especially Kjumjushetak with its 645 mg.kg⁻¹ are out of this range. Kjumjushetak mean in Kyrgyz language Silver stream and the local residents suffer from dental problems. These can indicate a contamination with toxic substances. Water temperature in the river Talas increases in the direction of flow up to the Kirovka dam. Afterwards, the effluent water is colder again due to mixing with deeper water.

The contents of the main components in the undersize fraction of stream sediments are shown in Table 1. After evaluation of mutual correlations between the different components, it can be concluded that higher or lower levels of SiO₂ is accompanied by a higher and lower levels of Al₂O₃, K₂O and Na₂O, respectively. Group dominated by CaO and CO₂ behaved conversely. This group also includes MgO and MnO. The other major oxides didn't show clear correlation with these groups and their concentrations aren't significant.

For the responsible evaluation of stream sediments, it isn't enough just to compare their chemical composition, but we must study their origin. After sediment drifting from source areas into streams, the chemical composition is mainly affected by the type and intensity of weathering. Intensity of weathering was compared by several widely used weathering indexes (see Fig.1.). Since weathering indexes are proposed for silicate rocks, it was necessary to correct the calcium value that is bound in carbonate. Weathering index of Parker (WIP) is calculated as: $WIP = [(2Na_2O/0,35) + (MgO/0,9) + (2K_2O/0,25)]$

Table 1 General chemical composition.

river	site no.	concentration (weight percent)													
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	P ₂ O ₅	-H ₂ O	+H ₂ O
Talas	1	70,7	13,6	0,28	1,1	1,2	0,04	2,1	0,9	3,9	3,9	0,9	0,08	0,33	0,9
	2	68,9	13,7	0,36	1,4	1,2	0,04	2,0	1,3	3,8	4,0	0,1	0,08	0,38	2,2
	3	71,3	14,2	0,26	0,7	1,2	0,02	2,2	1,0	3,9	3,5	1,0	0,08	0,21	0,7
	4	63,6	13,1	0,62	2,1	2,0	0,06	4,2	2,0	3,3	3,0	3,2	0,17	0,81	2,1
	5	68,1	13,6	0,44	1,2	1,6	0,05	3,1	1,5	3,5	3,4	1,0	0,09	0,29	1,9
	6	57,0	11,5	0,55	1,9	1,9	0,09	8,9	2,9	2,6	2,1	7,1	0,12	0,47	2,8
Uch-Koshoi	9	61,5	13,0	0,57	1,8	3,0	0,08	5,7	2,5	2,6	2,4	4,1	0,17	0,35	2,4
	10	67,5	12,8	0,52	1,9	2,5	0,06	2,6	2,2	3,3	2,6	1,3	0,16	0,39	2,0
Tus-Ashuu	11	67,3	13,8	0,42	1,6	1,7	0,05	2,8	1,8	3,5	3,1	0,8	0,11	0,38	2,7
	12	67,3	13,3	0,46	1,8	1,9	0,05	2,9	2,0	3,5	2,8	1,6	0,12	0,51	1,8
Kalba	13	69,1	14,4	0,52	1,3	1,2	0,04	2,2	0,9	3,8	4,1	0,4	0,09	0,26	1,3
Ken-Kol	14	57,6	12,6	0,40	2,2	2,2	0,08	5,1	3,6	2,8	1,8	4,0	0,15	1,03	5,9
Besh-Tash	15	61,5	12,5	0,47	1,5	1,6	0,05	6,0	2,4	3,2	2,9	4,7	0,16	0,61	2,1
Urmalar	16	51,1	10,8	0,45	1,9	2,5	0,10	12,1	3,3	2,3	1,2	9,3	0,16	0,40	3,9
Kjum-jushtak	17	62,9	10,9	0,34	1,3	1,3	0,06	6,7	2,3	3,5	2,2	5,1	0,12	0,36	2,4
Kara-Buura	18	58,2	10,7	0,47	1,7	2,3	0,07	8,8	2,1	2,4	2,7	6,9	0,19	0,39	3,1

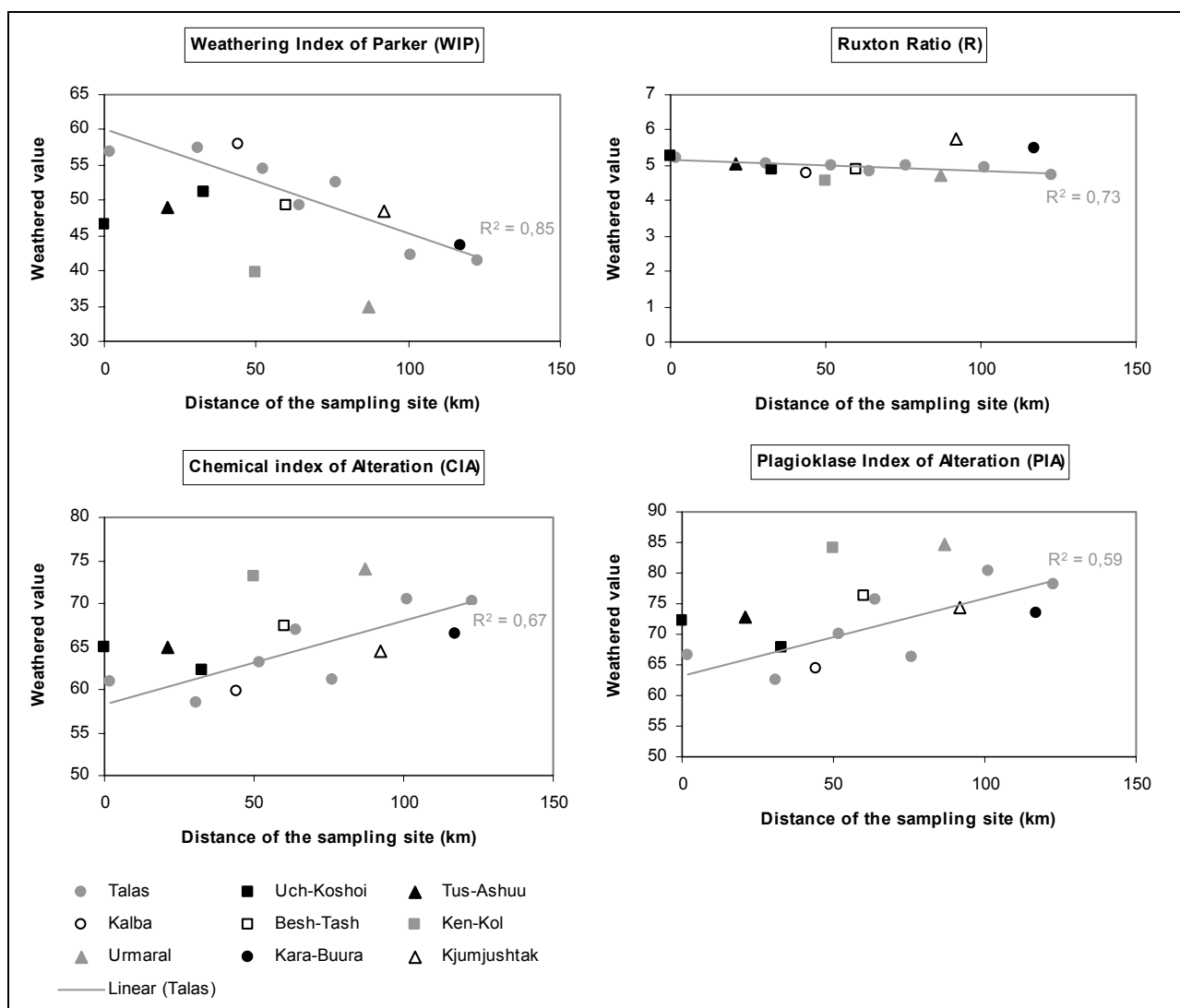


Fig.1. Weathering indexes

+ (CaO/0,7)] and it is based on the gradual loss of alkali from silicate rocks during weathering, the optimal value of the fresh rock is >100, value for the weathered rock is 0 and the ideal trend is, with a rise of weathering, negative (Parker, 1970). Plotting of values of WIP of sampling sites on the Talas river downstream has clear negative trend and the values range from 57 to 41. Other samples are in this range, except the sample from Urmalar tributary with WIP index 35. Ruxton Ratio (R) expressing the relationship between SiO_2 and Al_2O_3 levels ideally has a negative trend with increase in weathering, too (Ruxton, 1968). Fresh rock has a value > 10 and perfectly weathered rock the value 0. Studied samples vary in a narrow range from 4.7 to 5.7 and samples of sediments from river Talas have a negative trend. Chemical Index of Alteration (CIA) from Nesbitt and Young (1982) is calculated as: $\text{CIA} = (100) [\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})]$, fresh rock has values ≤ 50 and perfectly weathered has a value 100. Ideal trend with an increase in weathering is the positive. CIA values of the studied samples are from 58 to 74 and sample of sediments from river Talas have a positive trend. Plagioclase Index of Alteration (PIA) from Fedo et. al. (1995) is calculated as: $\text{PIA} = (100) [(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O})]$. Fresh rock has a value ≤ 50 and perfectly weathered has value 100, ideal trend with

an increase in weathering is positive. PIA values for the studied samples range from 62 to 85 and samples of sediments from river Talas have a positive trend as in case CIA. According to the results it can be concluded, that majority of stream sediment samples are still at the beginning of the chemical weathering and primary minerals are not converted to clay. Only on the last sampling points on the Talas river and on sampling point of tributaries Ken-Kol and Urmalar weathering indexes consistently indicate the medium stage of chemical weathering.

The concentrations of heavy metals in stream sediments are in Table 2. It is interesting, that although silver and gold mines are in surrounding mountains, the concentrations of heavy metals (Zn, Pb, Ni, Cu, Co, Cr), with the exception of arsenic, have lower concentrations than world average (Martin and Meybeck, 1979), concentration of Cd was even below limit of sensitivity. Arsenic concentrations in stream sediment were very high, especially on sampling sites on river Talas and on its tributaries Tus-Ashuu, Kalba and Urmalar. Average As concentration in stream bottom sediments from all samples is 200 mg.kg^{-1} . It is three times more than is average of natural uncontaminated sediments (Ollson, 1999). And forty times more than typical concentration in stream silt (Boyle and Jonasson, 1973).

Table 2 Concentration of heavy metals.

river	site no.	concentration (mg.kg^{-1})							
		Cr	As	Zn	Pb	Ni	Cu	Co	Cd
Talas	1	40	273	72	27	7	10	3	0
	2	51	251	51	11	12	9	4	0
	3	43	348	71	25	7	4	6	0
	4	82	218	107	23	13	10	12	0
	5	47	252	50	10	10	4	4	0
	6	79	174	71	5	30	15	8	0
	9	91	210	140	47	35	21	15	0
Uch-Koshoi	10	90	174	101	19	17	9	11	0
	11	67	212	54	13	15	9	6	0
Tus-Ashuu	12	86	256	95	28	22	10	11	0
Kalba	13	24	245	46	7	4	3	3	0
Ken-Kol	14	97	156	80	17	25	20	10	0
Besh-Tash	15	50	79	102	30	14	6	8	0
Urmalar	16	112	226	128	17	55	24	24	0
Kjumjushak	17	61	72	98	19	29	8	7	0
Kara-Buura	18	87	101	115	15	31	14	11	0

References

- Boyle, D.R., Jonasson, I.R. 1973: The geochemistry of As and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J Geochem Explor*, 2, 251-296.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W. & Young, G.M. 1995: Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23, 921- 924.
- Martin, J.-M. & Meybeck, M. 1979: Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar Chem*, 7, 173-206.
- Nesbitt, H.W. & Young, G.M. 1984: Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715-717.
- Ollson, C.C. 1999: Arsenic contamination of the terrestrial and fresh water environment impacted by gold mining operations Yellowknife, NWT. MEng. Thesis, Royal Military College of Canada, Kingston, Canada
- Parker, A. 1970: An index of weathering for silicate rocks. *Geological Magazine*, 107, 501-504.
- Ruxton, B.P. 1968: Measures of degree of chemical weathering of rocks. *Journal of Geology*, 76, 518-527.

Experimentální interakce metamiktických Y, REE-Nb-Ta-Ti oxidů s mineralizovanými fluidy

Radek ŠKODA¹, Mariana KLEMENTOVÁ, Renata ČOPJAKOVÁ

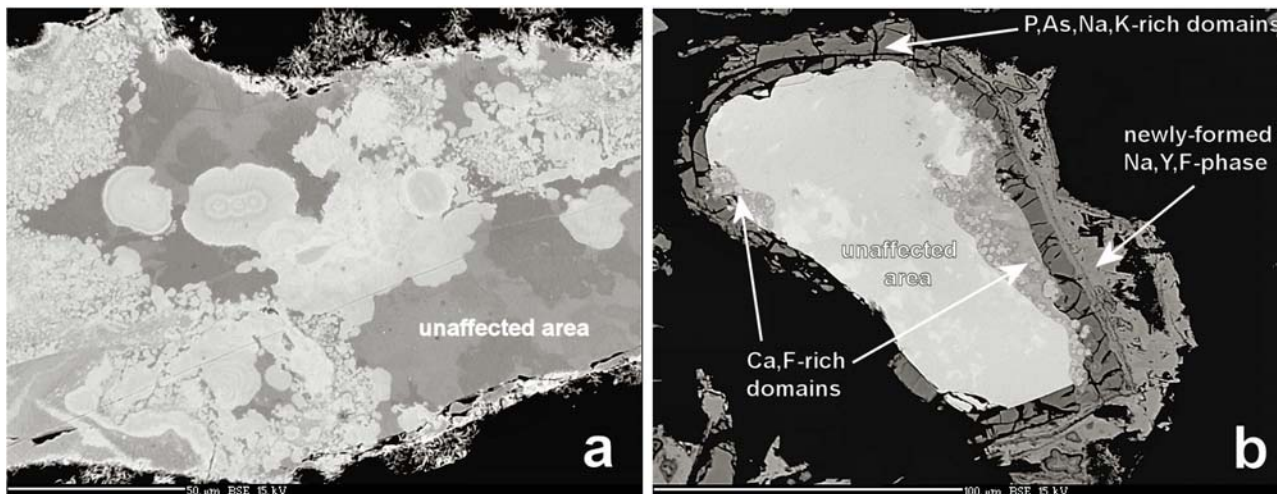
¹⁾ rskoda@sci.muni.cz, ÚGV, PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Rozpad radioaktivních prvků obsažených v minerálech způsobuje poškození jejich struktury, což má za následek změnu jejich fyzikálních a chemických vlastností. Toto poškození je přičítáno dvěma procesům: 1) emise α -částice na konci své dráhy (10-15 μm) vyvolá vytržení stovky atomů z jejich pozic a 2) odražený radionuklid (recoil atom) vytrhne několik tisíc atomů z jejich pozic během své dráhy (10-20 nm) (Ewing et al. 1987). Proces metamiktizace je charakterizován jako přechod z původně krystalické látky na amorfni. Stupeň metamiktizace je závislý na několika faktorech: 1) obsahu U a Th, 2) stáří vzorku, 3) termální historii vzorku, 4) chemickém složení a strukturních vlastnostech minerálu. Amorfizace snižuje chemickou odolnost minerálu; rychlost rozpouštění zirkonu se zvyšuje o 2 řády, difuzní koeficienty jsou u metamiktického zirkonu o 4-5 řádů vyšší než u krystalického (Cherniak a Watson 2000).

Mezi typické minerály inklinující k metamiktizaci patří: zirkon, allanit, gadolinit, Y, REE-Nb-Ta-Ti oxidy a thorit. Přírodní metamiktické zirkony jsou často značně hydratované a obsahují prvky, které obvykle od krystalického zirkonu ve větším množství nevstupují, např. Al,

Fe, Ca, Bi, W, F, atd. (Geisler et al. 2003, Breiter et al. 2006). Alterované metamiktické Y, REE-Nb-Ta-Ti oxidy jsou často hydratované a vykazují nabohacení o Ca, Si, Al a další prvky. Jsou zatlačovány minerály skupiny pyrochloru (např. Ercit 2005).

Velké zrno fergusonitu-(Y) z NYF pegmatitu Landsverk I, Norsko bylo nadrceno a síťováno na frakci 64-512 μm . Do autoklávu s teflonovou vystýlkou bylo přidáno 0,1 g fergusonitu a 5ml 1M roztoku. Byly použity 2 roztoky: do prvního roztoku (ThUPb) bylo přidáno Pb-NO₃, Th(NO₃)₂ a (UO₂)(NO₃)₂, druhý roztok (PASf) byl mineralizován KF, Na₂HAsO₄ a NaPO₃. Autoklávy byly následně dobu 60 dnů udržovány při teplotě 200 °C. Po ukončení experimentu byla zrna fergusonitu zalita do epoxidové pryskyřice, naleštěna, pografitována a zkoumána pomocí elektronové mikrosondy. Strukturní vlastnosti byly pozorovány vysokorozlišovacím transmisním elektronovým mikroskopem HRTEM (SAED) z práškových preparátů. Chemické analýzy byly přepočteny na vzorec na základě normalizace (Nb+Ta+Ti+W)=1. Metamiktický stav vstupního fergusonitu byl potvrzen pomocí RTG a elektronové difrakce.



Obr. 1 a) U, Th bohaté domény z UThPb roztoku, b) výsledky PASf roztoku - patrné jsou odlišné Ca, F bohaté a P, As, K, Na bohaté partie.

Chemické složení fergusonitu před experimentem je značně homogenní, byly patrné pouze partie s vyšším stupněm hydratace. V pozici A převažuje Y (0,695-0,725 apfu) nad ostatními REE. Množství Ca se pohybuje v rozmezí 0,071-0,119 apfu, zastoupení U resp. Th nepřevyšuje 0,043 resp. 0,020 apfu. V pozici B dominuje Nb (0,940-0,957 apfu) nad Ta (0,015-0,016 apfu) a Ti

(0,024-0,036 apfu). Analytické sumy se pohybují od 92,36-96,32 hm. %.

Výsledky UThPb roztoku – V BSE obraze jsou patrné kolomorfní světlé domény dosahující velikosti desítek μm , viz obr.1a. Tyto partie vykazují nabohacení o U ($\leq 29,31$ hm. % UO₂), Th ($\leq 48,35$ hm. % ThO₂) a Pb ($\leq 6,77$ hm. % PbO) a výrazné ochuzení o Y a REE (od

hodnot pod mezí detekce EMPA až po 2,05 hm. % Y_2O_3). Analytické sumy se pohybují od 93,32-95,75 hm. %. Výsledky PAsF roztoku - Na základě studia pomocí EMPA byly rozpoznány dva nezávislé procesy, viz obr. 1b. 1) proces způsobil inkorporaci F ($\leq 6,41$ hm. % F) a Ca ($\leq 4,05$ hm. % CaO) při současném mírném ochuzení o Y a REE. 2) Fergusonit je zatlačován fází obohacenou o P ($\leq 7,79$ hm. % P_2O_5), As ($< 9,38$ hm. % As_2O_5), Na ($< 7,36$ hm. % Na_2O), K ($< 5,14$ hm. % K_2O), a F ($< 2,43$ hm. % F) a zároveň ochuzenou o U, Th, Y, REE a Ca. Pozorování pomocí HRTEM prokázalo amorfni charakter novotvořených fází z obou experimentů.

Během interakcí docházelo k dramatickým změnám chemického složení v pozici A, ale poměr mezi Nb a Ta zůstal téměř nezměněn. Poměr Ta/(Nb+Ta) fergusonitu před experimentem je 0,020, poměr Ta/(Nb+Ta) fergusonitu z UThPb roztoku je 0,014-0,019 a z PAsF roztoku je 0,016-0,019.

Laboratorní experimenty ukázaly, že působením mineralizovaných fluid dochází k výrazným změnám chemického složení metamiktního fergusonitu za teplot kolem 200 °C. Vezmeme-li v úvahu časovou délku geologických pochodů, je možné že tyto procesy budou fungovat i za nižších teplot.

Partie nabohacené P a As z PAsF roztoku jsou po chemické i texturní stránce velmi podobné P-bohatým lemům kolem minerálů skupiny samarskitu z pegmatitu v Kracovicích (Škoda et al. 2006), obdobně jako okrajové partie "písekitu" bohaté As známé z pegmatitů v okolí Písku (Novák, osobní sdělení). U a Th bohaté partie jsou

texturně velmi podobné alteračním procesům probíhající v přírodě. Použitím diskriminačního diagramu pro Y, REE-Nb-Ta-Ti oxidy publikovaného Ercitem (2005) spadají U a Th bohaté domény do pole pyrochloru, avšak jsou amorfni. Je možné, že často popisované "zatlačení pyrochlorem" je ve skutečnosti zatlačení amorfni fázi pyrochlorového složení.

Poděkování: Tato práce byla podpořena z projektu GAAV KJB301630801.

Literatura

- Breiter, K., Förster, H.-J., Škoda, R. 2006: Extreme P-, Bi-, Nb-, Sc-, U- and F-rich zircon from fractionated per-phosphorous granites: The peraluminous Podlesí granite system, Czech Republic. *Lithos*, 88, 15-34
- Cherniak, D.J., Watson, E.B. 2001: Pb diffusion in zircon. *Chemical Geology*, 172, 5-24
- Ercit, T.S. 2005: Identification and alteration trends of granitic-pegmatite hosted (Y, REE, U, Th)-(Nb, Ta, Ti) oxide minerals: a statistical approach. *Canadian Mineralogist*, 43, 1291-1303.
- Ewing R.C., Chakoumakos, B.C., Lumpkin, G.R., Murakami, T. 1987: The metamict state. *Materials Research Society Bulletin*, 12, 58-66.
- Geisler, T., Pidgeon, R.T., Kurtz, R., van Bronswijk, W., Schleicher H. 2003: Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon. *American Mineralogist*, 88, 1496-1518.
- Škoda, R., Novák, M., Houzar, S. 2006: Granitic NYF pegmatites of the Třebíč Pluton (Czech Republic). *Acta Musei Moraviae*, 91, 129-176.

Dynamics and mechanisms of albite-water interaction under ambient conditions

Miroslav ŠULÁK

Department of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University,
Kotlářská 2, Brno, Czech Republic, mirasul@seznam.cz

Introduction

Weathering of silicates is of great importance in the environment as it influences geochemical cycles at the Earth's surface. Feldspar weathering is dominant source of alkali elements in both surface water and groundwater. It controls natural nutrient cycling and in such way influences soil fertility (White, 1995). Moreover, feldspar dissolution processes limit the acidification of soils and waters through neutralizing acidity by cation exchange (White, 1995). On larger scale, it participates on atmospheric CO₂ buffering (Berner, 1995). Feldspar weathering is a complex process, which involves several interactive mechanisms. The extent of interaction depends on a number of factors: temperature (Nesbitt, Skinner, 2001), pH of original solution (Chou, Wollast, 1985), initial solution composition (Muir, Nesbitt, 1997), chemical affinity (e.g. Hellmann, Tisserand, 2006) and mineral composition (Casey et al., 1991). Feldspar weathering is typically incongruent due to precipitation of Al-phases. However, even in cases where secondary precipitation is suppressed (initial stages of dissolution, organic complexation), non-stoichiometric release of elements to solution is observed. This phenomenon is explained by several models, generally in terms of existence of a near-surface altered (leached) layer relatively depleted in alkali cations and Al with respect to Si (Muir, Nesbitt, 1997; Chou, Wollast, 1985; Hellmann, 1997). This study is aimed to examine dissolution stoichiometry and possibility of leached layer formation under near-ambient conditions, by means of laboratory experiments.

Materials and methods

The albite (cleavelandite NaAlSi₃O₈) samples used in this study are from Otov II pegmatite body, Pilsen Region, Czech Republic. Two grain fractions (0.04–0.063 and 0.063–0.1 mm) have been prepared. After separation of impurities and magnetic particles, fractions were repeatedly cleaned in ultrasonic bath, rinsed, sieved, dried and weighed. Specific surface areas were determined from geometric assumptions, using the median grain size and geometric factors according to predominant grain design as seen in SE.

The experiments were conducted in discontinuous flow-through reactor (DFR), (Faimon, 1999). An advantage of the reactors is the extremely high ratio of sample surface area to solution volume, {A}/V, which leads to measurable concentrations even in case of low dissolution

rates in feldspar-water system. This setting enables direct measuring of dissolution rates. The total flux of B to the solution is described as

$$\frac{dm_B}{dt} = k_1 \{A\} - k_2 \{A\} c_B \quad (1)$$

where m_B is molar amount of B released to solution in time t and c_B is concentration of B in solution. In case of far-from-equilibrium dissolution we can neglect the reverse flux ($k_2 \{A\} c_B$). Then we get the rate constant k_1 .

$$k_1 = \frac{(c_B - c_0)V}{\Delta t \{A\}} \quad (2)$$

The DFR column setting simulates the conditions of porous media in vadose zone. The system does not need stirring as solution homogeneity is ensured by diffusion.

The experiments were carried out at 25 °C, no pH-buffering substances were used. EDTA solutions (1 mmol/L) were used, in order to avoid precipitation of Al-secondary phases, as EDTA forms stable complexes with aqueous metal cations.

Reported results represent a series of experiments over a period of 1 year. pH and conductivity were measured immediately after collecting samples of exit solution. Na concentration was determined by AAS. Al, Si, Ca and P were determined by ICP-OES. Solution speciation and saturation state was calculated using the PHREEQC code (Parkhurst, Appelo, 1999). The relative element release rates were calculated using equation (2). Overall albite dissolution rates were calculated from normalized Si release rate as this process is connected with total destruction of crystal structure (Muir, Nesbitt, 1997; Hellmann, 1997). Weathered mineral grains from all columns were collected and observed in electron microscope (CAMECA SX100) and were confronted with untreated samples. EDX analyses were employed to approximate determination of mineral composition.

Results

Relative release rates of Na, Al and Si at the initial experiment and at advanced experiments are presented in Fig 1a and Fig. 1b,c,d, respectively. Albite overall dissolution rates (k_{albite}) in the initial experiment ranged from 2×10^{-12} to 9×10^{-12} mol m⁻² s⁻¹. The aged samples had dissolution rates $k_{\text{albite}} = 2.3 \times 10^{-12} \sim 6.6 \times 10^{-12}$ mol m⁻² s⁻¹.

Release rate constant ratios ($k_{\text{Si}}/k_{\text{Na}}$ and $k_{\text{Si}}/k_{\text{Al}}$) show the dissolution stoichiometry. In the initial experiment Na flux highly exceeded Si fluxes ($k_{\text{Si}}/k_{\text{Na}} \sim 0.04\text{--}1.1$), which

indicates strongly incongruent dissolution. The k_{Si}/k_{Na} ratios of aged albite dissolution initially increased up to 5.5, then decreased towards the 3:1 stoichiometry (Fig. 2a). Initial Al release ratios of $k_{Si}/k_{Al} \sim 2$ (preferential Al release) converged to congruent value about 3 (Fig. 2b).

The solution composition in first reaction interval of initial experiment corresponds to preferential leaching of Na from 68 unit cells (approx. 680 Å), with total reaction time the leaching depth decreased to average 40 Å, which conforms with decreasing pH values in the initial experiment. In contrary, no Na leaching occurred in the experiments with aged albite and Al preferential release proceeded to maximum depth of 2 unit cells (≤ 20 Å).

Output solution pH moved from 3 to 8, with highest values at the beginning of initial experiment. In the experiments with aged samples, pH descended to 3 and solutions have been undersaturated with respect to all concerned Al-phases and albite throughout the experiments.

The surface of pristine albite grains showed number of natural defects, mostly steps and cavities connected with cleavage and natural weathering. The coarse-grained fractions (0.2–0.315 mm) are more affected by these defects. The experimentally weathered samples differ mainly in case of the 40–64 µm fractions. Defects occur mostly on cleavage faces and at edges that show etch pits and cavities, mainly along steps, fractures and other discontinuities. In some cases, etch pits form linear groups. The grain edges are disrupted, which can be caused by preferential dissolution at these sites. No signs of precipitation of secondary phases have been identified.

Discussion and implications for natural and experimental systems

In experiments with aged albite, dissolution stoichiometry Na:Al:Si converges to 1:1:3 with elapsed reaction time. This fact is quite surprising, considering low pH (3–4) of solutions. After initial stage (first 400–500 hours of interaction) congruent dissolution proceeds. Low Na/Si ratios in the experiments with aged albite can be explained by Na leaching in previous weathering stages and existence of an altered layer. The initial experiment exhibits this process of Na leaching from depth of 680 Å in initial reaction interval, Δt , which is followed by slower release rates.

In initial experiment, Na release dynamics decreases with time. In case of aged albite, the release rate changes together with changes in overall albite dissolution dynamics. Si and Al release rates had increasing tendency, in longer Δt , k_{Al} and k_{Si} were lower (Fig. 1).

It is obvious that feldspar-water interaction cannot be successfully described by single mechanism involving all possible processes that may play dominant role. We can distinguish (1) initial dissolution phase with accelerated dynamics, where laboratory pretreatment and existence of fresh surfaces play important roles, and (2) advanced steady-state dissolution stage. During initial phase, fast Na^+ release via ion exchange occurs (Fig. 1a). The next step is Al-O bonds hydrolysis leading to preferential release of Al into solution. The slowest step is Si-O hy-

drolysis. A possibility exists, that hydrolysis of bonds proceeds deeper in structure by penetrating water (Hellmann, 1997), which could explain high Si fluxes that followed the Na leaching in initial experiment (Fig. 1a). Dissolution rates show dependence upon the time which albite surfaces are exposed to weathering: highest rates are in initial stages of interaction and decrease with time. Rate depends also on duration of individual reaction interval. It is probably connected with column flushing and affinity decrease. Still the role of affinity in presence of complexing medium is quite uncertain. The ability of EDTA to bind Al-ions, and thus avoid secondary precipitation, enables monitoring of irreversible feldspar dissolution stoichiometry. Complexing substances are common constituents in soil solutions, which justify their using in experimental studies. Using EDTA imposes low pH of experimental solutions, which could be altered by buffers, which, however, brings new species into the system.

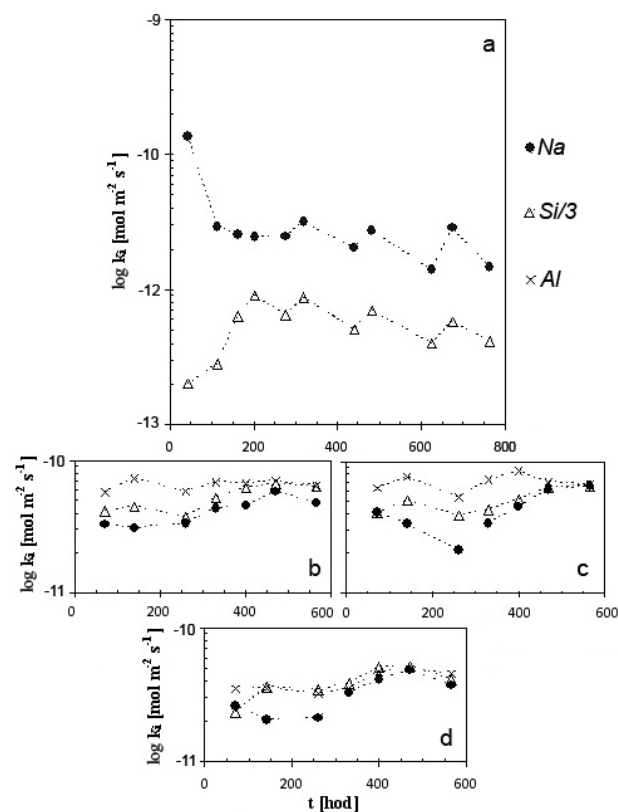


Fig. 1. log values of Na, Al and Si normalized relative release rates in four DFR systems. Values are normalized to albite stoichiometry (i.e. k_{Si} is multiplied by 1/3)

Electron microscopic observations indicated that dissolution of aged samples proceeded preferentially at edges and predisposed surface discontinuities. This could explain minor Na release rates during dissolution of aged albite: edges and discontinuities do not have a flat surface, hydrolysis of covalent bonds proceeds faster and large Na deficiency in structure is probable.

Summary and conclusions

Reported study aimed to better understanding of early stages of albite-water interaction under ambient tempera-

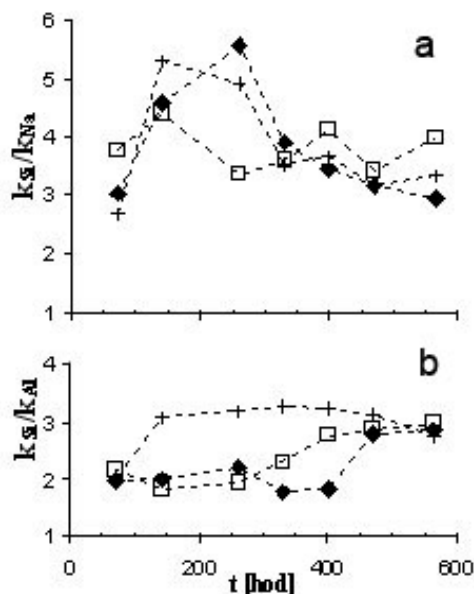


Fig. 2. Relative release ratios of *Na* and *Al* with respect to *Si* in three DFR systems with aged albite samples.

ture and pressure. Experiments were carried in discontinuous flow-through reactors simulating unsaturated zone conditions. EDTA solutions were used to avoid secondary precipitation. The dissolution dynamics was monitored depending on the degree of surface aging. From freshly ground samples, the sodium release rates highly exceeded the normalized release rates of Si and Al. In experiments with aged samples, normalized element release rates converged to the overall albite dissolution rates and dissolution stoichiometry was getting close to the stoichiometric ratios of primary phase.

A dissolution model is proposed, where (1) specific bond stability and (2) the history and degree of aging of mineral surface play dominant roles in overall albite dissolution dynamics. In case of new surfaces preferential release of Na^+ and the following Al-O hydrolysis are dominant mechanisms, producing a porous altered layer enabling deeper H_2O penetration into the structure and more intensive Si-O hydrolysis. The longer the surface is exposed to weathering, the more the cation release rate ratios conform to primary mineral stoichiometry. Al-O and Si-O hydrolysis becomes dominant mechanism, and surface topography comes to play an important role.

One of the goals of this study was to explore the employability of discontinuous flow-through reactor on dissolution studies. This method is in principle useful for monitoring kinetics and stoichiometry of dissolution. It is quite demanding in sample preparation, as very narrow grain-size fractions are needed. Small solution volume allows study of extremely slowly processes, however, causes higher probability of secondary Al-phases precipitation. Therefore, using a complexing ligand (e.g., EDTA) is highly recommended.

References

- Berner, R.A. (1995): Chemical weathering and its effect on atmospheric CO_2 and climate. In: White, A.F. & Brantley, S.L. (eds.): Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. Mineral. Soc. Am., Washington, D.C., Rev. Min. 31, 565–583.
- Casey W.H., Westrich H.R. & Holdren, G.R. 1991: Dissolution rates of plagioclase at pH = 2 and 3. *Am. Min.* 76, 211–217.
- Chou L. & Wollast R. 1985: Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *Amer. J. Sci.* 285, 963–993.
- Faimon J. 1999: Studium interakce hornina-voda. Diskontinuální prtokový reaktor. *Geol. Výzk. Mor. Slez. v 1999*, PřF MU, Brno, 136–137.
- Hellmann, R. 1997: The albite–water system: Part IV. Diffusion modelling of leached and hydrogen-enriched layers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1595–1611.
- Hellmann, R. & Tisserand, D. 2006: Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 364 – 383.
- Muir, I.J. & Nesbitt, H.W. 1997: Reactions of aqueous cations at the labradorite–water interface: coupled effect of surface processes and diffusion. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 265–274.
- Nesbitt, H.W. & Skinner, W.M. 2001) Early development of Al, Ca and Na compositional gradients in labradorite leached in pH 2 HCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 715–727.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. 1999: User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U. S. Geological Survey, Denver.
- White, A.F. 1995: Chemical weathering rates of silicate minerals in soils. In: White, A.F. & Brantley, S.L. (eds.): Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals, Mineral. Soc. Am., Washington, D. C., Rev. Min., 31, 1–22.

Výskyt vybraných organochlórovaných pesticídov v dnových sedimentoch vodných nádrží na Slovensku

Veronika TATARKOVÁ¹, Maroš SIROTIK², Lenka ZEMANOVÁ¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

²Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva, Katedra environmentálneho inžinierstva, Botanická 49, 917 24 Trnava, Slovenská republika

Úvod

Nerozvážne a masívne používanie organochlórovaných pesticídov viedlo ku kontaminácii zložiek životného prostredia vrátane dnových sedimentov vodných nádrží (Shaw & Chadwick 1998; US EPA 2007). Vodné diela sú kontinuálne zanášané sedimentami v dôsledku zvetrávania hornín, pôdnej erózie a transportu materiálu vodnými tokmi. Aby sa predišlo škodám spôsobených povodňami a neznižovala sa akumulácia schopnosť nádrží, je potrebné dnové sedimenty z vodných diel pravidelne odstraňovať. V bežnej praxi sa vyťažené dnové sedimenty aplikujú do pôdy, avšak pokiaľ sa v nich vyskytujú zvýšené koncentrácie organických alebo anorganických polutantov, takéto využitie z hygienického hľadiska nie je možné a dnové sedimenty sa zneškodňujú ukladaním na skládku alebo spaľovaním (Burden et al. 2002). Nakladanie s dnovými sedimentami upravuje zákon č. 203/2009 Z. z. a zákon č. 386/2009 Z. z..

Predkladaná práca sa zaoberá štúdiom znečistenia dnových sedimentov troch vodných diel (Ružín, Veľké Kozmálovce a Zemplínska Šírava) organochlórovanými pesticídmi (DDT, DDD, DDE a HCB).

Materiál a metódy

Zaujímavými lokalitami boli vodné diela Ružín, Veľké Kozmálovce a Zemplínska Šírava. Na odber vzoriek dnových sedimentov bola použitá nehrdzavejúca oceľová jadrovnica. Spolu bolo vykonaných 34 odberov do hĺbky 20 cm. Po odobratí boli vzorky uskladnené v sklenených nádobách pri teplote -20 °C. Pred kvalitatívnou analýzou vzoriek a pred extrakciou organochlórovaných pesticídov boli vzorky dnových sedimentov voľne usušené na vzduchu a následne presitované cez sito s priemerom oka 2 mm. Extrahované roztoky pesticídov boli analyzované metódou plynovej chromatografie. Boli zisťované koncentrácie organochlórovaných pesticídov HCB, DDT a jeho metabolity DDE a DDD. Vybrané fyzikálno-chemické vlastnosti študovaných pesticídov sú uvedené v tab. 1.

Výsledky a diskusia

Namerané koncentrácie organochlórovaných pesticídov v dnových sedimentoch vodných nádrží sú prehľadne znázornené na obr. 1, z ktorého je zrejmé, že najvyššie

Tab. 1: Vybrané vlastnosti organochlórovaných pesticídov DDT a HCB (Tomlin 2001)

Vlastnosť	DDT	HCB
Vzhľad	Bezfarebná kryštalická látka	Bezfarebná kryštalická látka
Molekulová hmotnosť	354,51 g mol ⁻¹	284,81 g mol ⁻¹
Rozpustnosť vo vode	< 1 mg l ⁻¹	0,005 mg l ⁻¹
Polčas rozkladu v pôde	2-15 rokov	2,7-7,5 rokov
Polčas rozkladu vo vode	28-56 dní	< 5 dní
LD ₅₀ pre potkany	113-118 mg kg ⁻¹	10 000 mg kg ⁻¹
Trieda toxicity podľa EPA	II. (stredne toxické)	IV. (prakticky netoxické)
Produkty rozkladu	DDD, DDE, DDA	Napr. pentachlórfenol...

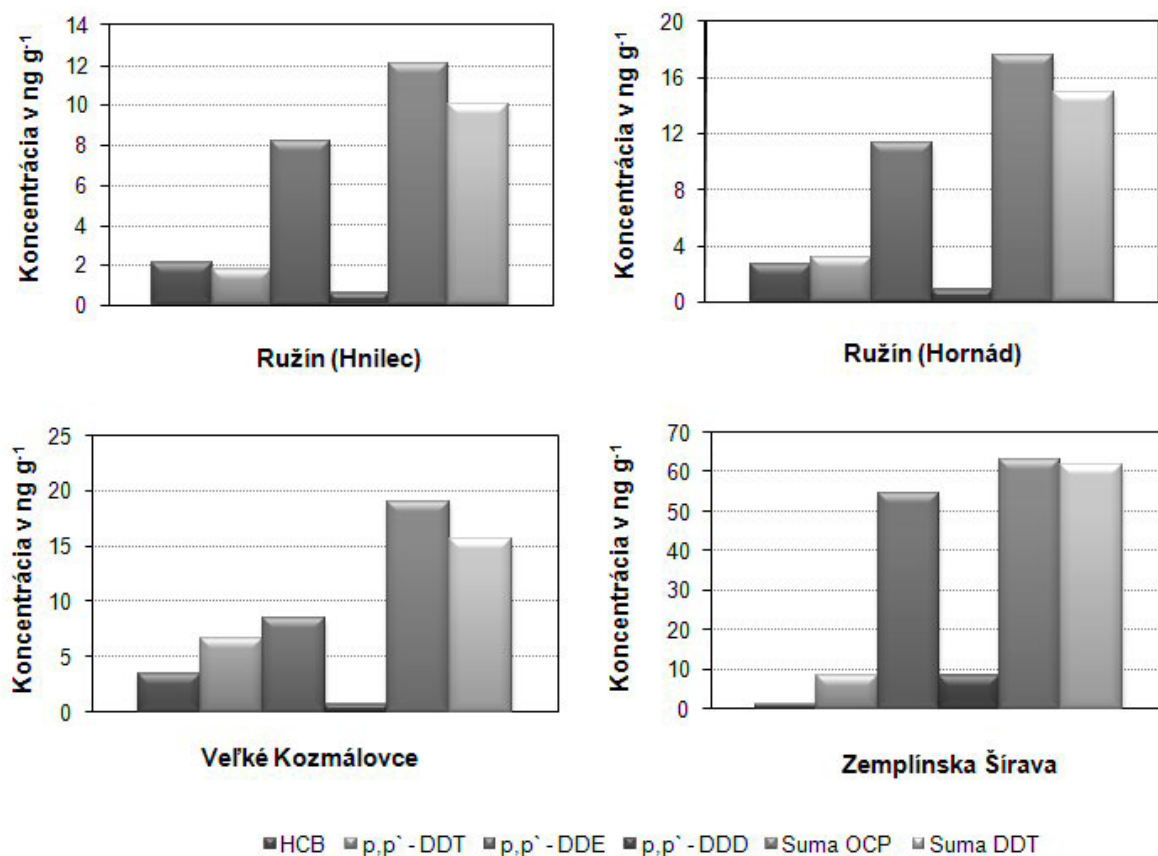
koncentrácie študovaných polutantov sa nachádzajú v sedimentoch vodného diela Zemplínska Šírava. Tieto vysoké hodnoty sú však spôsobené neprimerane vysokou koncentráciou DDE v jedinej vzorke sedimentu. Nakoľko vo všetkých ostatných vzorkách boli hodnoty DDE až niekoľkonásobne nižšie, dá sa táto anomália pripísať chybe pri analytickom stanovovaní polutantu vo vzorke.

Vysoká koncentrácia DDE však mohla byť spôsobená aj inými podmienkami, napr. intenzívnejšou mikrobiálnou aktivitou, zvýšenou eróziou pôd v minulosti alebo v dôsledku povodní, čo malo za následok väčšie nánosy

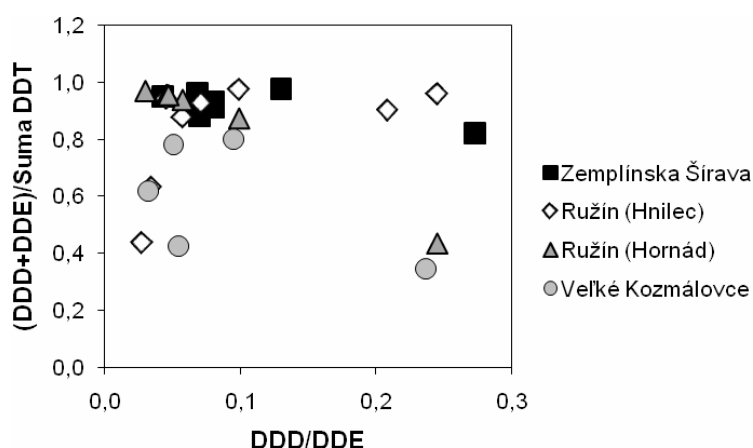
sedimentov s vyšším obsahom DDE (Pavoni et al. 1987, Connor et al. 2007). Vysoké koncentrácie pesticídov sa nachádzajú aj v dnových sedimentoch vodného diela Veľké Kozmálovce. Znečistenie je spôsobené pravdepodobne intenzívnou priemyselnou výrobou a poľnohospodárskou aktivitou v povodí rieky Hron v čase, keď boli DDT a HCB bežne používanými pesticídmi. Koncentrácie študovaných kontaminantov vo vodnej nádrži Ružín boli v porovnaní so sedimentami Zemplínskej Šíravy a Veľkých Kozmáloviec o niečo nižšie. Súčet priemerných koncentrácií DDT (p,p' - DDT + p,p' - DDE

+ p,p' - DDD) a súčet priemerných koncentrácií DDT a HCB však vo všetkých vodných dielach prekračujú limitnú hodnotu 10 ng.g^{-1} pre dnové a riečne sedimenty stanovenú metodickým pokynom MŽP SR z 27.8.1998 č. 549/98-2. Zistené koncentrácie DDT a HCB sú v dobrej zhode s hodnotami, ktoré zistili v jazerných sedimentoch aj Tavares et al. (1999), Guzzella et al. (2005) a Peris et al. (2005). Tieto koncentrácie sú však oveľa nižšie

v porovnaní s koncentraciami, ktoré zistili Brevik et al. (1996), ktorí študovali kontamináciu dnových sedimentov jazera Ørsjøen v južnom Nórsku insekticídmi DDT. Jazero slúžilo dlhé roky ako odkalisko odpadov insekticídov pochádzajúcich z neďalekej lesnej škôlky. Zistené koncentrácie dosiahli hodnotu $0,55 \text{ mg kg}^{-1}$ v roku 1994. Tieto hodnoty sú v priemere až 40 krát vyššie ako koncentrácie DDT v študovaných lokalitách.



Obr. 1. Priemerné koncentrácie organochlórovaných pesticídov v dnových sedimentoch.



Obr. 2. Identifikácia pôvodu DDT a metabolitov DDE a DDD.

Množstvo naviazaných pesticídov štatisticky významne koreluje s celkovým množstvom organického uhlíka vo vzorkách sedimentov zo sedimentačnej nádrže Hnilec vodného diela Ružín ($r = 0,648$ pri $p < 0,05$ pre sumu DDT a $r = 0,780$ pri $p < 0,01$ pre p,p' - DDE) a Zemplínska Širava ($r = 0,747$ pre sumu DDT a $r = 0,751$ pre p,p' - DDE pri $p < 0,05$). Organický uhlík

predstavuje veľmi dobrý sorbent pre nepolárne a vo vode slaborozpustné polutanty (Tričkovíc et al. 2007). Štatisticky málo významná je však korelácia medzi koncentraciou pesticídov a obsahom organickej hmoty dnových sedimentov vodného diela Veľké Kozmálovce a to aj napriek vysokému obsahu organického uhlíka vo vzorkách (7,28 hmot. %). Absencia tohto vzťahu môže byť vysvet-

lená dynamickým charakterom systému, ktorý nevytvára vhodné podmienky pre ustálenie rovnováhy. Vplyv na vysokú koncentráciu pesticídov v sedimentoch majú pravdepodobne aj iné faktory, napr. ílové minerály, pH (Gao et al. 1998), oxidy Fe (Wang et al. 2008).

DDT podlieha aeróbnej biodegradácii za vzniku DDE a anaeróbnemu mikrobiálnemu rozkladu za vzniku DDD (Aislabie et al. 1997). Na zistenie pôvodu degradačných produktov slúži diskriminačný diagram (obr. 2), na základe ktorého sa dá určiť pôvod DDT, DDE a DDD a súčasne, ktorý z dvoch procesov pri mikrobiálnej degradácii prevláda. Pomer $(DDD+DDE)/\text{Suma DDT} > 0,5$ naznačuje, že DDT v dnových sedimentoch pochádza z erodovaných pôd, v ktorých dlhodobo prebiehala degradácia pôvodne aplikovaného insekticídu (Peris et al. 2005). Pomer $DDD/DDE < 1$ zase hovorí, že prevládajúcim procesom rozkladu DDT bola aeróbná biodegradácia.

Záver

Štúdium dnových sedimentov vodných diel preukázalo mierne znečistenie organochlórovanými pesticídmi, hexachlórbenzénom a DDT, ako aj produktmi jeho rozkladu, DDE a DDD. Vyššie koncentrácie polutantov boli zaznamenané v nádrži Veľké Kozmálovce a Zemplínska Šírava, čo mohlo byť spôsobené intenzívnou priemyselnou výrobou a poľnohospodárskou činnosťou v minulosti. Zistené koncentrácie organochlórovaných pesticídov v dnových sedimentoch sú porovnateľné s koncentraciami v lokalitách, v ktorých bolo používanie DDT a HCB v minulosti súčasťou bežnej poľnohospodárskej praxe. Prevažná časť metabolitov DDT v dnových sedimentoch pochádza z aeróbnej biodegradácie, ktorá dlhodobo prebiehala v poľnohospodárskych pôdach.

Použitá literatúra

- Aislabie J.M., Richards N.K., Boul H.L., 1997: Microbial degradation of DDT and its residues – a review. *New Zeal. J. Agric. Res.*, 40, 269-282
- Brevik E.M., Grande M., Knutzen J., Polder A., Skaare J.U., 1996: Contamination of fish and sediments from lake Ørsjøen, southern Norway: comparison of data from 1975 and 1994. *Chemosphere*, 33, 2189-2200
- Burden F.R., Forstner U., McKelvie I., 2002: *Environmental monitoring handbook*. McGraw-Hill. 677 p.

- Connor M.S., Davis J.A., Leatherbarrow J., Greenfield B.K., Gunther A., Hardin D., Mumley T., Oram J.J., Werme Ch., 2007: The slow recovery of San Francisco Bay from the legacy of organochlorine pesticides. *Environ. Res.*, 105, 87-100
- Gao J.P., Maguhn J., Spitzauer P., Kettrup A., 1998: Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Res.*, 32, 1662-1672
- Guzzella L., Roscioli C., Viganó L., Saha M., Sarkar S.K., Bhattacharya A., 2005: Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India. *Environ. Int.*, 31, 523-534
- Metodický pokyn MŽP SR z 27.8.1998 č. 549/98-2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží
- Pavoni B., Duzzin B., Donazzolo R., 1987: Contamination by chlorinated hydrocarbons (DDT, PCBs) in surface sediment and macrobenthos of the river Adige (Italy). *Sci. Total. Environ.*, 65, 21-39
- Peris E., Requena S., de la Guardia M., Pastor A., Carrasco J.M., 2005: Organochlorinated pesticides in sediments from the lake Albufera of Valencia (Spain). *Chemosphere*, 60, 1542-1549
- Shaw I.C., Chadwick J., 1998: *Principles of environmental toxicology*. CRC Press. 231 p.
- Tavares T.M., Beretta M., Costa M.C., 1999: Ratio of DDT/DDE in the All Saints bay, Brazil and its use in environmental management. *Chemosphere*, 38, 1445-1452
- Tomlin C.D.S., 2001: *The e-pesticide manual*, 12th edn. CD-ROM from version 2.0. British Crop Protection Council
- Tričković J., Ivančev-Tumbas I., Dalmacija B., Nikolić A., Trifunović S., 2007: Pentachlorobenzene sorption onto sediment organic matter. *Org. Geochem.*, 38, 1757-1769
- US EPA 2007: Hexachlorbenzene. Dostupné na internete: <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/hexa-ben.html>
- Wang X., Li Y., Dong D., 2008: Sorption of pentachlorophenol on surficial sediments: The role of metal oxides and organic material with co-existed copper present. *Chemosphere*, 73, 1-6
- Zákon č. 203/2009, ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 188/2003 Z.z. o aplikácii čistiarenského kalu a dnových sedimentov do pôdy a o doplnení zákona č. 223/2001 Z.z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov
- Zákon č. 364/2004 Z.z. a o zmene a doplnení zákona č. 136/2000 Z.z. o hnojivách v znení neskorších predpisov
- Zákon č. 386/2009, ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 223/2001 Z.z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov

Rare earth elements (REE) in columbite-group minerals from the West-Carpathian granite pegmatites: application of LA-ICP-MS method

Pavel UHER¹, Markéta HOLÁ², Peter CHUDÍK¹

¹Department of Mineral Deposits, Faculty of Natural Sciences, Comenius University,
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovakia; puher@fns.uniba.sk

²Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Masaryk University,
Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic

Introduction

The columbite group minerals, $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ (ferrocolumbite, manganocolumbite, ferrotantalite, manganotantalite) form the most widespread Nb-Ta phases in granites and pegmatites. Therefore, detailed knowledge of their major and trace element distribution, especially REE is an important tool for our understanding of the mineral evolution and host rock petrogenesis during magmatic to subsolidus stages. Concentrations of REE in the columbite group minerals (CGM), are usually less than 0.1 wt. %, commonly between 1 to 100 mg.kg^{-1} . Such concentrations are under detection limits of widely used the electron-microprobe analysis (EMPA). Consequently, only distinctly more sensitive Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) method is enable to measure REE abundances of CGM in trace element concentration (mg.kg^{-1}) by using of almost undestructive, in-situ analysis of polished mineral crystals. However, results of REE determination in CGM by the LA-ICP-MS method are still scarce (e.g. Nakajima and Kurosawa 2006) and our knowledge about the REE abundances in these minerals are unsufficient.

Our contribution includes the preliminary results of the LA-ICP-MS determination of REE in CGM from Hercynian, rare-element, beryl-columbite subtype granitic pegmatites from the Western Carpathians, Slovakia. Three pegmatite localities with Nb-Ta minerals were investigated: Ráztočno near Prievidza in the Žiar Mountains, Bratislava – Devín, Jezuitské Lesy in the Malé Karpaty Mts. and Moravany nad Váhom near Piešťany, the Považský Inovec Mts. (Uher et al. 1994; Novák et al. 2000; Uher 2008; Chudík and Uher, in prep.).

Analytical methods

Polished sections of 0.3 to 2 mm large crystals of CGM were used for the measurements. Major element concentrations in CGM (Fe, Mn, Mg, Zr, Nb, Ta, Ti, W, Sn) were analysed by conventional EMPA in wave-dispersion mode on the CAMECA SX100 microprobe (Dionýz Štúr State Geological Institute, Bratislava and Masaryk University, Brno) using standard analytical conditions (for details, see Chudík et al. 2008). Selected crystals of MSC were used for the REE determination by LA-ICP-MS method. Laser ablation was performed using pulsed Nd:YAG laser system UP 213 (New Wave Research)

working with 213 nm wavelength and pulse duration of 4.2 ns. The ablation system was equipped with 33 cm^3 SuperCell (New Wave Research, USA) designed to enable rapid evacuation of the laser generated aerosol in a large format cell. Helium was used as a carrier gas with the flow of 1 l.min^{-1} . Generated aerosol was transported from the ablation cell with 1 m long polyurethane transport tube (i.d. of 4 mm) to ICP-MS spectrometer (Agilent 7500ce, Agilent Technologies, Japan). Samples were analyzed using spot with diameter of 55 μm with 60 s dwell time, repetition rate of 10 Hz and fluence of 10 J cm^{-2} . The external calibration was performed using glass standard reference material (SRM) – SRM NIST 612. Manganese was used as an internal standard; the Mn content in each sample was obtained from EMPA. Lower detection limit of the LA-ICP-MS measurements varied between 0.01 and 0.29 mg.kg^{-1} . Two to six spot analyses per crystal were applied, 3 to 8 crystals of CGM from each locality were measured. The analytical values were plotted in chondrite normalized diagrams (chondritic REE abundances are taken from Taylor and McLennan 1985); the uncomplete and ridge-shaped patterns with element values near detection limit were excluded.

Results and discussion

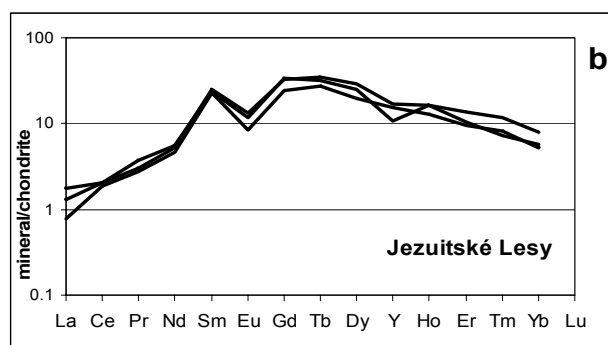
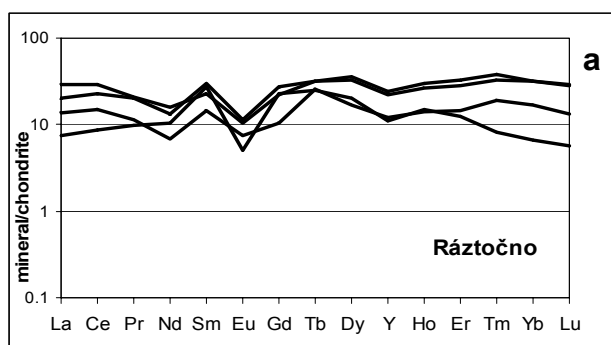
The REE abundances in investigated CGM crystals and localities show relatively wide variations. Sum REE (including Y) attain 2 to 148 mg.kg^{-1} , usually HREE (Gd to Lu + Y) prevails over LREE. Yttrium represents the most abundant rare-earth element in CGM (0.5 to 67 mg.kg^{-1}), concentrations of La, Ce, Nd, Gd, Dy, Er and Yb locally attain over 10 mg.kg^{-1} , contents of other REE are under 10 mg.kg^{-1} , usually 0.01 to 1 mg.kg^{-1} (Table 1). The total REE values of CGM in studied beryl-columbite subtype pegmatites are distinctly lower in comparison to ferrocolumbite in REE-rich Uzumine pegmatite, Japan (Nakajima and Kurosawa 2006). Moreover, the total REE values are generally higher in Ta,Mn-poor ferrocolumbite of less fractionated the Ráztočno pegmatite than in Ta,Mn-rich ferrocolumbite to ferrotantalite and ferrotantalite to manganotantalite of more evolved the Jezuitské Lesy and Moravany nad Váhom pegmatites. Consequently, REE show compatible behaviour in both parental pegmatite and in CGM. The chondrite normalized REE patterns of studied columbite-group minerals show local differences between the pegmatite localities (Fig. 1).

A relatively higher REE abundances with LREE $\approx$ HREE contents and distinct negative Eu anomaly show ferrocolumbite from the Ráztočno pegmatite (Fig. 1a). Uniform patterns with increased concentrations of MREE (Sm to Dy) and pronounced negative Eu anomaly displays ferrocolumbite to ferrotantalite from the Bratislava

– Jezuitské Lesy pegmatite (Fig. 1b). On the other side, very heterogeneous chondrite normalized patterns with wide interval of REE concentrations, with both LREE > HREE and LREE < HREE, as well as negative and positive Eu anomalies show ferrotantalite to manganotantalite from the Moravany nad Váhom

Table 1. Representative LA-ICP-MS analyses of REE in columbite-group minerals from the West-Carpathian granitic pegmatites

Locality	Ráztočno				Jezuitské Lesy			Moravany nad Váhom		
Mineral	Ferrocolumbite				Ferrocolumbite-ferrotantalite			Ferrotantalite-manganotantalite		
Concentrations in mg.kg ⁻¹										
La	2.70	5.02	7.44	10.58	0.29	0.48	0.64	0.59	0.77	4.00
Ce	8.39	14.38	21.74	27.46	1.80	1.94	1.98	2.16	2.78	17.50
Pr	1.34	1.57	2.73	2.82	0.38	0.51	0.42	0.23	0.59	1.67
Nd	7.40	4.91	9.43	11.20	3.27	3.93	3.67	2.24	2.40	3.80
Sm	6.24	3.32	6.87	5.29	5.34	5.41	5.84	1.75	2.22	0.71
Eu	0.44	0.65	1.00	0.92	0.73	1.02	1.14	0.16	1.26	0.56
Gd	7.00	3.17	8.47	6.79	7.39	10.27	10.04	2.98	4.22	1.10
Tb	1.47	1.48	1.86	1.86	1.57	1.83	2.00	0.69	1.61	0.66
Dy	7.63	6.33	13.50	12.62	7.47	9.61	11.06	5.97	12.87	1.00
Y	24.77	27.18	53.89	49.24	34.90	24.12	37.65	63.11	67.72	3.35
Ho	1.29	1.20	2.57	2.25	1.09	1.38	1.39	1.83	4.05	0.13
Er	3.12	3.63	8.17	6.93	2.40	2.61	3.37	9.99	14.63	0.27
Tm	0.29	0.67	1.36	1.15	0.29	0.26	0.41	1.81	2.25	0.04
Yb	1.63	4.20	7.88	7.91	1.28	1.42	1.99	18.14	17.49	0.28
Lu	0.22	0.51	1.11	1.08	<0.29	<0.29	<0.29	2.43	2.35	0.03



pegmatite (Fig. 1c). The origin of this heterogeneity in the chondrite-normalized REE pattern is unclear (partial mineral alteration, analytical errors?). Positive anomalies of Sm and negative Nd and Y ones occur in all the investigated CGM samples (Fig. 1). The negative Eu-anomaly is traditionally interpreted as a result of plagioclase fractionation in the host-rock, whereas irregularities in Sm, Nd, Y, HREE vs. LREE and MREE concentrations were probably caused by precipitation of some REE-selective minerals, such as garnet, zircon, apatite and monazite-(Ce). Moreover, some patterns show the lanthanide tetrad effect, a selective enrichment of some REE elements, which displays as curved segmented patterns on the chondrite-normalized REE diagrams due to extreme fractionation and melt-fluid unmixing of the host rock (Bau 1996; Irber 1999; Monecke et al. 2002).

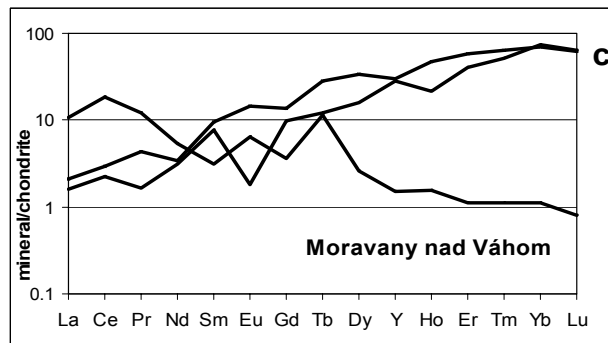


Fig. 1. Chondrite normalized REE patterns of studied columbite-group minerals

Acknowledgements: This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under contract No. APVV-0557-06.

References

- Bau M. 1996: Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 123, 323-333.
- Chudík P., Uher P., Kohút M. & Bačík P. 2008: Accessory columbite to tantalite, tapiolite and zircon: products of extreme fractionation in highly peraluminous pegmatitic granite from the Považský Inovec Mountains, Western Carpathians, Slovakia. *J. Geosci.*, 53, 235-246.
- Irber W. 1999: The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 489-508.
- Monecke T., Kempe U., Monecke J., Sala M. & Wolf D. 2002: Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: a method on quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare mineral deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 1185-1196.
- Nakajima T. & Kurosawa M. 2006: Rare-element mineralogy of the Uzumine granitic pegmatite, Abukuma Mountains, Northeastern Japan. *Can. Mineral.*, 44, 31-44.
- Novák M., Uher P., Černý P. & Šiman P. 2000: Compositional variations in ferrotapiolite + tantalite pairs from the beryl-columbite pegmatite at Moravany nad Váhom, Slovakia. *Mineral. Petrol.*, 69, 295-306.
- Taylor S. R. & McLennan S. M. 1985: *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 1-312.
- Uher P., Černý P., Novák M. & Šiman P. 1994: Niobium-tantalum minerals from granitic pegmatites in the Malé Karpaty, Považský Inovec and Žiar Mountains, Western Carpathians, Slovakia. *Mineralia Slov.*, 26, 157-164.

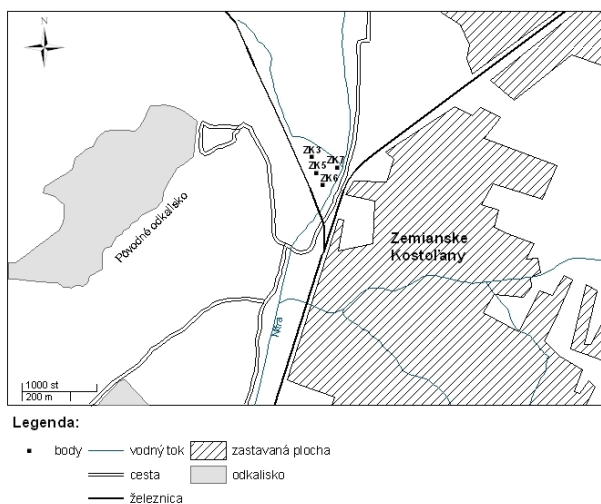
Antropogénne sedimenty z lokality Zemianske Kostol'any ako bodový zdroj znečistenia alúvia rieky Nitry

Veronika VESELSKÁ, Veronika GUČKOVÁ, Katarína PEŤKOVÁ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie,
Mlynská dolina 842 15 Bratislava, veselska@fns.uniba.sk

Úvod

Študovaná oblasť Zemianske Kostol'any sa nachádza v povodí rieky Nitry, kde je situovaný závod Elektrárne Nováky (ENO). Znečistenie alúvia rieky, spôsobené nerovnomerným plošným rozptýlením rozplaveného popoľčka po pretrhnutí hrádze Pôvodného odkaliska v Zemianskych Kostol'anoch, predstavuje environmentálne riziká z hľadiska uvoľňovania potenciálne toxických prvkov (PTP) zo zdrojového materiálu popoľa a ich následnej mobilizácie v dôsledku infiltrácie zrážok do pôd a podzemných vôd (MŽP SR 2008). Elektrárenské popoľy majú charakter antropogénnych sedimentov a ich správanie je iné ako správanie prirodzene sedimentovaných zemín. V rámci sanačných prác v kontaminovanej oblasti bol popoľ lokálne prekrytý nehomogénnou antropozemou z rôznych zdrojov. Za účelom sledovania uvoľňovania As z antropogénnych sedimentov (ZK3, ZK5 a ZK6) (Obr. 1) bolo vybrané územie pozdĺž nivnej terasy približne 500 m pod odkaliskom. Vzorka fluvialnej pôdy (ZK7) bola odobratá priamo v aluviálnej terase rieky Nitry v dosahu povrchových vôd. V kontaminovaných vzorkách boli zistené vysoké obsahy As v dvoch sledovaných hĺbkových úrovniach (0-30 cm, 30-60 cm), ktoré prekračujú limitné hodnoty pre As v pôdach legislatívne stanovené v SR (MP SR 531/1994–540, Zákon č. 220/2004 Z.z.). Pre stanovenie extrahovateľných obsahov As v antropogénnych sedimentoch boli použité 3 extrakčné činidlá: destilovaná voda, 1M roztok NH_4NO_3 a 0,5 M roztok HCl.



Obr. 1. Lokalizácia odberových miest vzoriek antropogénnych sedimentov

Metodika

Vzorky antropogénnych sedimentov boli spracované štandardným spôsobom (voľné sušenie v laboratórnych podmienkach, homogenizácia a sitovanie na frakciu <1 mm). Komplexná chemická analýza vzoriek pôd a sedimentov bola realizovaná v ACME Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver, Canada) metódami ICP-ES resp. ICP-MS. Chemické analýzy vybraných parametrov (As, Fe, Mn, Al) v extrakčných výluhoch boli realizované v akreditovaných laboratóriách EL, s.r.o. Spišská Nová Ves. Extrakčné experimenty na stanovenie extrahovateľného podielu As boli vykonané v laboratóriu Katedry geochémie PriF UK. Z hľadiska zabezpečenia homogenity výsledkov boli všetky jednoduché extrakcie realizované duplicitne. Jednoduchá extrakcia 0,5 M HCl resp. destilovanou H_2O bola vykonaná v pomere pevná fáza : roztok 1:20 (w/v) počas 16 hodín pri laboratórnej teplote $21 \pm 2^\circ\text{C}$ (Kubová et al. 2008). Vzorky boli extrahované 2 hodiny aj v 1 M NH_4NO_3 v pomere pevná fáza : roztok 1:2,5 (w/v) (Hall et al. 1998, Itanna et al. 2008). Po centrifugácii boli extrakty (extrakcia 1 M NH_4NO_3) následne vákuovo filtrované cez membránový filter (0,40 μm , zn. PRAGOPOR), v prípade extrakcie 0,5 M HCl resp. destilovanou H_2O cez obyčajný filtračný papier. Získané extrakty boli konzervované 1M HNO_3 a uložené pri teplote 4°C pre ďalšie analýzy.

Výsledky

Vrchné horizonty kontaminovaných vzoriek sú definované na základe obsahu častíc <0,01 mm ako pôda piesočnato-hlinitá a hlinitá s limitnou hodnotou pre As $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Zákon č. 220/2004 Z.z.). V hĺbke 30-60 cm je obsah častíc < 0,01 mm menší ako 20 %, teda už ide podľa Zákona č. 220/2004 Z.z. o pôdu piesočnatú až hlinito-piesočnatú, kde je limitná hodnota pre As nižšia ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Spodné horizonty obsahujú vyššie množstvá As, ktorý je viazaný na frakciu popoľa (Jurkovič et al. 2008; Bolanz et al. 2009), a teda odrážajú charakter starej environmentálnej záťaže. Vrchná časť pôdneho horizontu bola viacnásobne kultivovaná a preoraná, čoho dôsledkom je vyšší podiel pôdneho substrátu voči popoľu a zároveň nižšie obsahy As (Tab. 1). Predpokladaná kombinácia chemického a mechanického vyplavovania As zo vzorky ZK7 s najnižším obsahom As do prostredia má za následok dlhodobú kontamináciu povrchových vôd a riečnych sedimentov rieky Nitry (Čurlík 2003; Keagan et al. 2006).

Tab. 1. Celkové obsahy As (mg.kg^{-1}) vo vzorkách antropogénnych sedimentov v rôznych hĺbkach (cm)

Hĺbka	ZK3	ZK5	ZK6	ZK7
0-30	218	358	417	127
30-60	730	1264	1264	164

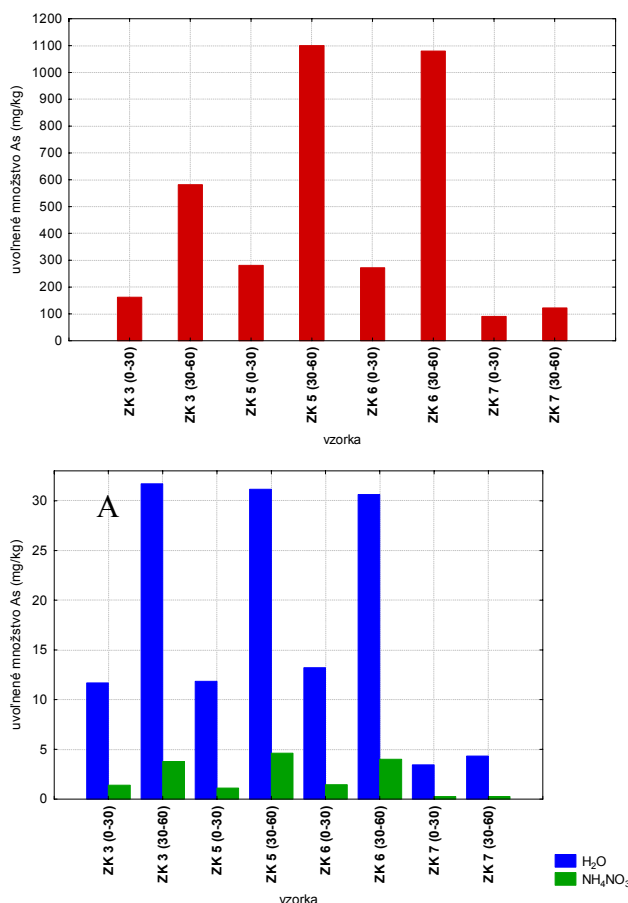
Vyššie množstvá uvoľneného As zo spodných horizontov predstavujú v prípade extrakcie s H_2O menšie percentuálne zastúpenie As z jeho celkového množstva (2,95 %), čo je porovnateľné s výsledkami ďalších štúdií (napr. Hiller et al. 2009; Hiller & Šutriečka 2008; Krčmová 2006). Relatívne nízky percentuálny podiel uvoľneného As však predstavuje desiatky mg.kg^{-1} , ktorým zodpovedajú vysoké koncentrácie As vo vodnom výluhu (Tab. 2).

Tab.2: Koncentrácie As (mg.l^{-1}) vo vodnom výluhu po extrakcii destilovanou H_2O v rôznych hĺbkach (cm)

Hĺbka	ZK3	ZK5	ZK6	ZK7
0-30	0,585	0,592	0,661	0,172
30-60	1,586	1,558	1,532	0,217

Pri extrakcii 1 M NH_4NO_3 sa uvoľnili najmenejšie množstvá As ($1,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ t. j. 0,37 % vo vrchných horizontoch a $3,17 \text{ mg.kg}^{-1}$ t. j. 0,34 % v spodných horizontoch) zo všetkých troch použitých extrakčných činidiel. Podobne ako pri extrakcii s destilovanou H_2O vyššie množstvá predstavujú menšie percentuálne zastúpenie As z jeho celkového množstva (Obr. 2). Výsledné uvoľnené obsahy As po extrakcii silnou kyselinou HCl sú podstatne vyššie, pohybujú sa od 100 do 1100 mg.kg^{-1} , čo je v priemere 72,4 % vo vrchných horizontoch a 81,7 % v spodnejších vrstvách.

Mobilita As je ovplyvňovaná hodnotou pH a vzrastá v alkalickom prostredí ako výsledok rastúcej hustoty povrchového záporného náboja zložiek antropogénnych sedimentov, čo vedie k desorpcii elektronegatívnych iónov z povrchov týchto zložiek (Goh & Lim 2005). V spodnejších horizontoch boli po extrakciách namerané vyššie hodnoty pH spôsobené vyšším obsahom karbonátov, čo tiež prispieva k vyššej mobilita As z hlbších horizontov. Uvoľňovanie As ovplyvňuje aj charakter použitých extrakčných činidiel. V roztoku NH_4NO_3 s vyššou iónovou silou v porovnaní s vodným výluhom prichádza k poklesu aktivity MOH^+ , v dôsledku poklesu elektrostatického potenciálu povrchových častíc sa desorbujú dvojmocné kationy a aniónové formy As sú adsorbované na negatívnych povrchoch minerálnych zložiek. Zníženie desorpciu oxyaniónov As v roztoku 1M NH_4NO_3 v porovnaní s vodným výluhom možno vysvetliť viazaním oxyaniónov As na väčšie rozpustené organické a koloidné častice, ktoré sú ťažšie prijímané rastlinami v porovnaní so samotnými aniónmi As. Extrakcia s 1 M NH_4NO_3 je teda menej vhodná metóda pre uvoľňovanie oxyaniónov ako As (Gryschko et al. 2005). Cieľom použitia tohto extrakčného činidla však bolo zhodnotenie podielu As prístupného pre rastliny v študovanej oblasti vo vzťahu

Obr. 2. Uvoľnený podiel As po extrakcii v 0,5 M HCl (A) a po extrakcii v destilovanej H_2O vs. 1 M NH_4NO_3 (B). Hodnoty sú prepočítané na obsah As v suchej hmote (mg.kg^{-1}).

ku platnej legislatíve SR. Limitná hodnota pre As vo výluhu 1 M NH_4NO_3 vo vzťahu poľnohospodárska pôda a rastlina je $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ podľa Zákona č. 220/2004, z čoho vyplýva, že je prekročená pri všetkých vzorkách, okrem vzorky ZK 7 (Obr. 2B).

Záver

Laboratórne štúdium mobility arzenu pomocou rôznych typov extrakcií prináša zaujímavý pohľad na potenciál uvoľňovania a mobility arzenu do životného prostredia. Pri uvoľňovaní As z pôd a riečnych sedimentov prostredníctvom vody je zrejmy vysoký potenciál kontaminácie prírodného prostredia prostredníctvom ľahko mobilizovateľných foriem As, čo potvrdzujú výsledky hodnotenia riečnych sedimentov regiónu Horná Nitra realizované v rokoch 2003-2005 (Bodiš et al. 2005). Pre ďalšiu charakterizáciu procesov desorpcie a sorpcie na prítomné zložky je potrebné realizovať komplexné mineralogické štúdium antropogénnych sedimentov za účelom definovania minerálnych fáz, na ktoré sa môžu viazať vysoké obsahy As (Bolan et al. 2009; Hovorič & Lalinová 2009).

Podakovanie: Uvedená štúdia vznikla vďaka finančnej podpore grantového projektu VEGA 1/0312/08.

Literatúra

- Bodiš D., Klukanová A., Švasta J., Rapant S., Gajdoš V., Hók J., 2005: Vplyv geologických faktorov na kvalitu života. Záverečná správa. Manuskript, ŠGÚDŠ, Bratislava
- Bolanz R., Majzlan J., Jurkovič L., 2009: Geohazards associated with brown coal mining in central Slovakia. Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft. Band 155, pp. 33
- Čurlík J., 2003: Mapa kontaminácie pôd v regióne Horná Nitra. Záverečná správa, ŠGÚDŠ, Bratislava, 69 s.
- Goh K.H., Lim T.T., 2005: Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment. Applied Geochemistry, 20, 229-239
- Gryschko R., Kuhnle R., Konstantin T., Breuer J., Stahr K., 2005: Soil extraction of readily soluble heavy metals and As with 1M NH_4NO_3 - solution. Evaluation of DIN 19730. Journal of soils and sediments, 5, 101-106
- Hall G.E.M., MacLaurin A.I., Garrett R.G., 1998: Assessment of the 1M NH_4NO_3 extraction protocol to identify mobile forms of Cd in soils. Journal of geochemical exploration, 64, 153-159
- Hiller E., Šutriečka M., 2008: Effect of drying on the sorption and desorption of copper in bottom sediments from water reservoirs and geochemical partitioning of heavy metals and arsenic. Journal of Hydrology and Hydromechanics, 56, 45-58
- Hiller E., Jurkovič L., Kordík J., Slaninka I., Jankulár M., Majzlan J., Göttlicherd J., Steiningerd R., 2009: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments – Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. Applied Geochemistry, 24, 2175-2185, doi:10.1016/j.apgeochem.2009.09.021
- Hovorič R., Lalinská B., 2009: Minerálne fázy antropogénnych sedimentov odkaliska Poša. In: Jurkovič L. (Ed.): Cambelove dni 2009. Univerzita Komenského v Bratislave.
- Itanna F., Breuer J., Olsson M., 2008: The fate and bioavailability of some trace elements applied to two vegetable farms in Addis Ababa. African journal of agricultural research, 3, 797-807
- Jurkovič L., Veselská V., Gučková V., Frankovská J., 2008: Geochemické zhodnotenie kontaminácie pôd arzénom v oblasti Zemianskych Kostolian. Acta Environmentalica Universitatis Comenianae, 16, 47-55
- Keegan T.J., Farago M.E., Thornton I., Bing Hong, Colville R.N., Pesch B., Jakubis P., Nieuwenhuijsen, 2006: Dispersion of As and selected heavy metals around a coal-burning power station in central Slovakia. Science of Total Environment, 358, 61-71
- Krčmová K., 2006: Hodnotenie zdravotného rizika pre arzén v geologických zložkách životného prostredia Slovenskej republiky. Manuskript, Katedra geochemie, PriF UK Bratislava, 130 s.
- Kubová J., Matúš P., Bujdoš M., Hagarová I., Medved' J., 2008: Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands. Talanta 75, 1110-1122
- MŽP SR, 2008: Čiastkový monitorovací systém – Geologické faktory. Informácia o stave monitorovania geologických faktorov životného prostredia s poukázaním na hroziace havárie a možnosti predchádzania týmto haváriám. Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, ŠGÚDŠ, Bratislava, 16 s.
- Rozhodnutie MP SR č.531/1994–540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok. Vestník MP SR, XXVI, 1, 3–10
- Zákon č.220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z.z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov

Dravít obohatený o vanád z lokality Chvojnica, Strážovské vrchy: Kryštalochémia a genéza

¹Peter BAČÍK, ²Štefan MÉRES & ³Pavel UHER

¹SOLIPHA – Laboratórium rtg. difrakcie, Katedra mineralógie a petrológie, PriF UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava;
bacikp@fns.uniba.sk

²Katedra geochémie, PriF UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; meres@fns.uniba.sk

³Katedra ložiskovej geológie, PriF UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; puher@fns.uniba.sk

V metarohovcoch na lokalite Chvojnica bol objavený veľmi vzácny vanádom obohatený turmalín, ktorý patrí do radu dravít - vanádiumdravít. Výskytu turmalínov podobného zloženia sú výnimočné v svetovom meradle vanádom obohatené dravity boli opísané len na niekoľkých lokalitách ako Silver Knob, USA (Snetsinger, 1966), Primorye, Rusko (Kazachenko et al., 1993) a Bítovánky, ČR (Houzar a Šrein, 1993). Koncový člen vanádiumdravít bol opísaný až v roku 2001 na lokalite Sľudanka (Reznitsky, 2001).

Vanádom obohatený dravít sa vyskytuje v metarohovcoch, ktoré sú súčasťou metamorfovaného sedimentárneho obalu Malej Magury v Strážovských vrchoch. Metarohovce sú priestorovo a geneticky späté metabazitmi zloženia blízkeho N-MORB (Méres a Ivan 2008) a boli regionálne metamorfované v podmienkach amfibolitevej fácie (Hovorka a Méres, 1991). Metarohovce a amfibolity Malej Magury sú analogické k perneckej skupine v Malých Karpatoch (Méres a Ivan 2008).

Výsledky

Turmalín sa na lokalite Chvojnica vyskytuje ako akcesorický minerál v asociácii s kremeňom a vanádom obohateným muskovitom. Tvorí idiomorfne až hypidiomorfne kryštály veľkosti do 1 mm, ktoré vykazujú slabú viditeľnú optickú zonalitu a slabý pleochroizmus s prechodom od zelenej do žltozelenej.

Chemické zloženie turmalínu bolo analyzované na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX100 (ŠGÚDŠ Bratislava) vo vlnovo-disperznom režime pri urýchľovacom napätí 15 kV, prúde 20 nA, s priemerom lúča v rozmedzí 2 až 5 μm. Chemickým zložením zodpovedá dravitu (obr. 1), pričom vykazuje výraznú chemickú zonalitu (obr. 2).

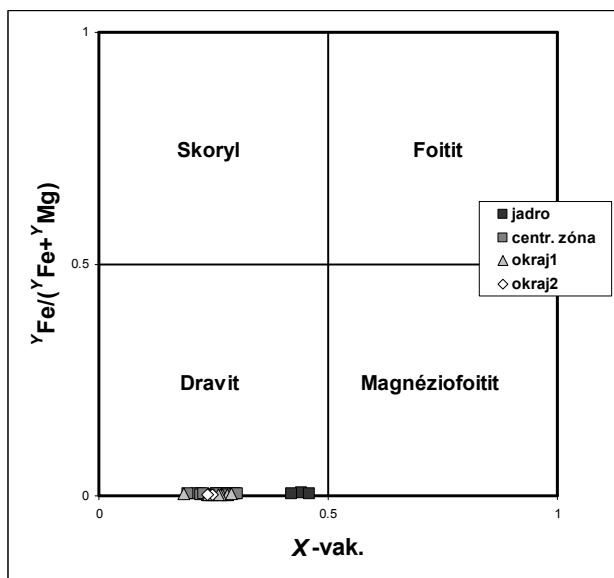
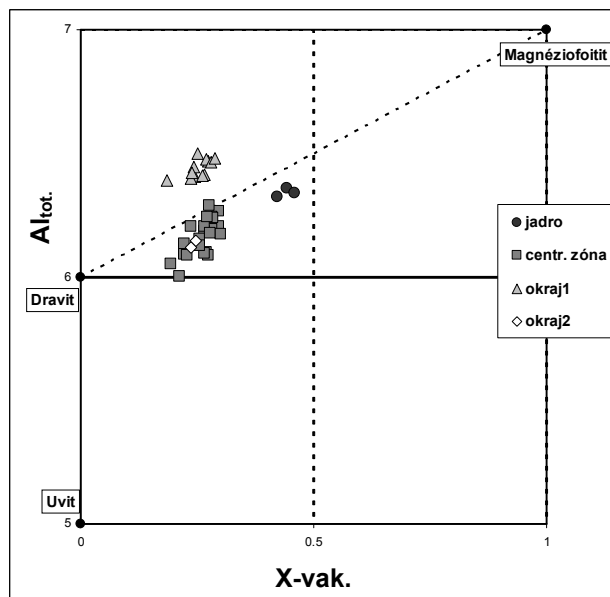
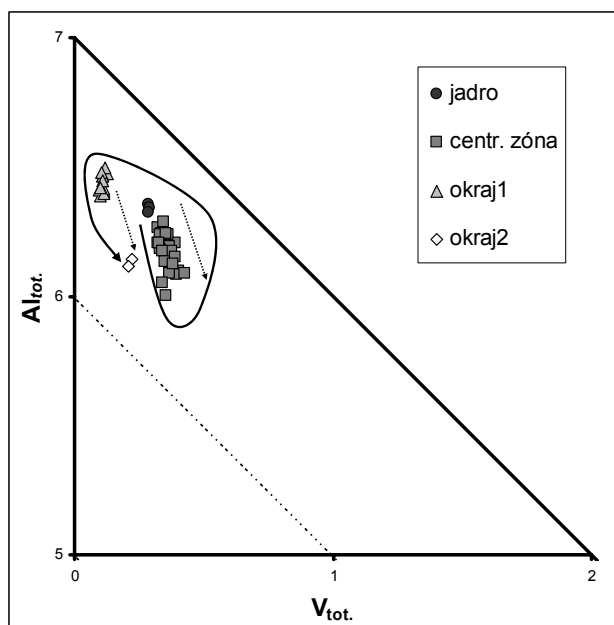
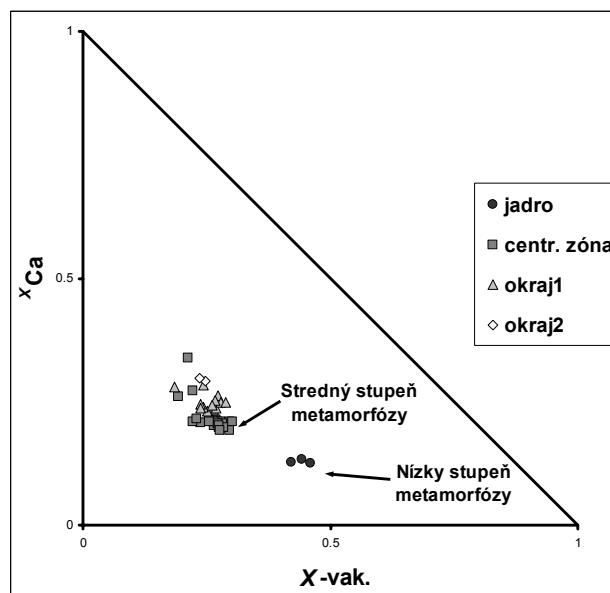
Generálne je dravít z Chvojnice extrémne ochudobnený o Fe (do 0,01 apfu) a F (pod detekčným limitom). Naopak, pomerne vysoký obsah má Mg, pričom jeho obsah sa mení v rámci jednotlivých zón. Obsah Ca a Ti pomerne plynule rastie od stredu k okraju (Ca od 0,13 apfu v jadre do 0,30 apfu na okraji, respektíve Ti od 0,01 do 0,08 apfu). Turmalín má výraznú chemickú zonalitu – jadro (mohlo by byť detritické), centrálnu zónu tvoriacu objemovo najväčšiu časť zfn, a dve okrajové zóny. Jadro je chudobné na V, Ca, Na a Ti a bohaté na Al a vakancie

v pozícii X. To signalizuje prítomnosť magnéziiofititovej molekuly a vplyv substitúcie $X\text{Al}(\text{NaMg})_{-1}$. Centrálna zóna je najbohatšia na V (do 3,3 hm. %, 0,42 apfu). Pomer vakancií v pozícii X a súčasne Al klesá. Vanád vstupuje do štruktúry prostredníctvom substitúcie VAL_1 (obr. 3). Prvá okrajová zóna je podobne ako jadro chudobnejšia na V (do 0,13 apfu) a bohatá na Al (do 6,50 apfu), no bez zvýšenia pomeru vakancií v pozícii X. Zvýšený obsah Al nemôže byť kompenzovaný magnéziiofititovou substitúciou, pravdepodobná je oxidácia (OH)⁻ skupín (substitúcia $^{\text{Y}}\text{AlO}^{\text{Y}}\text{Mg}_{-1}(\text{OH})_{-1}$) alebo zámena Si za Al v tetraédroch (substitúcia $^{\text{T}}\text{Si}^{\text{Y}}\text{Mg}^{\text{T}}\text{Al}_{-1}^{\text{Y}}\text{Al}_{-1}$). Druhá zóna je bohatšia na V (0,22 apfu) a chudobnejšia na Al. Pomer Ca a vakancií pozícii X signalizuje vzrastanie teploty od jadra, ktoré je izolované a spadá do poľa nízkeho stupňa metamorfózy, k zvyšným zónam kryštálov vznikajúcich pravdepodobne v strednom až vysokom stupni metamorfózy (obr. 4).

Diskusia a závery

Chemické zloženie (zvýšený obsah V, nízky obsah Fe) aj minerálna asociácia (s kremeňom a svetlou sľudou obohatenou o V) dravitu z Chvojnice je typické pre vanádom obohatené turmalíny z kontaktne metamorfovaných kvarcitov na lokalitách Silver Knob (Snetsinger, 1966), Primorie (Kazachenko et al., 1993) a Bítovánky (Houzar a Šrein, 1993). Absencia Fe vylučuje substitučné trendy typické pre turmalíny radu skoryl – dravít, zvýšený obsah V zaraďuje študované turmalíny do radu dravít – vanádiumdravít. Vysoký obsah Mg je dôsledkom litológie prostredia metarohovcov spätých s metabázickými horninami. Fe sa pravdepodobne koncentrovalo v sulfidických mineráloch. Podobný jav ochudobnenia silikátovej mineralizácie o Fe bol pozorovaný aj na lokalite Pezinok – Rybníček v perneckej skupine, ktorá rovnako ako Chvojnica reprezentuje hlbokomorské horniny oceánskej kôry zachované v sutúrnej zóne so zmiešaným vulkanickým a sedimentárnym zdrojom horninového materiálu (Uher et al., 2008). Vanád bol pôvodne rozptýlený v organickej hmote, do silikátových minerálov sa koncentroval počas metamorfózy.

Vývoj zonality turmalínu poukazuje na jeho polyštádiálny metamorfny vývoj. V masíve Malej Magury boli opísané dva po sebe nasledujúce metamorfne eventy.


Obr. 1. Klasifikačný diagram $Y_{Fe}/(Y_{Fe}+Y_{Mg})$ vs. X_{vak} pre turmalíny.

Obr. 2. Diagram Al_{tot} vs. X_{vak}

Obr. 3. Diagram Al_{tot} vs. V_{tot} . Plná šípka reprezentuje trend vývoja zonality kryštálov, bodkované šípky reprezentujú dva paralelné trendy obohacovania dravitu o V.

Obr. 4. Diagram Ca vs. X_{vak} .

Prvý je vyššie tlakový a vyššie teplotný zasahujúci do amfibolitovej až nižšej granulitovej fácie (vyššia sillimanitová zóna), druhý prebiehal v amfibolitovej fáci (nižšia sillimanitová zóna) (Hovorka a Méres, 1991). Jadro krtálov je pravdepodobne nízkoteplotné, čo odzrkadľuje vysoký pomer vakancií. Mohlo vzniknúť v počiatočnej progresívnej fáze prvého metamorfného eventu, prípadne by mohlo ísť o zdedené jadro. Centrálna zóna obohatená o V by mohla zodpovedať neskoršiemu štádiu prvého regionálne metamorfného eventu v amfibolitvej fáci.

Okrajové zóny môžu predstavovať druhý metamorfný event, ktorý môže byť spojený s exhumáciou masívu Malej Magury. Táto metamorfóza sa prejavuje tiež vznikom fibrolitického sillimanitu na úkor staršieho biotitu (Hovorka a Méres, 1991)

Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-0557-06, APVV-0571-06 a agentúrou VEGA 1/4035/07.

Literatúra

- Houzar S. a Šrein V., 1993: Graphite quartzite with vanadium-bearing tourmaline from Bitoványky near Želetava, Western Moravia. A preliminary report. *Acta Mus. Morav. Sci. Natur.*, 78, 211-212.
- Hovorka, D. a Méres, Š., 1991: Pre-Upper Carboniferous Gneisses of the Strážovské vrchy Upland and the Malá Fatra Mts. (the Western Carpathians). *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol.*, 46, 103-169.
- Kazachenko, V.T., Butsik, L.A., Sapin, V.I., Kitaev, I.V., Barinov, N.N. a Narnov, G.A., 1993: Vanadian-chromian tourmaline and vanadian muscovite in contact-metamorphosed carbonaceous rock, Primorye, Russia. *Can. Mineral.*, 31, 347-356.
- Méres, Š. a Ivan, P., 2008: Litology and palaeotectonic development of the Pre-Alpine basement of the Malé Karpaty Mts. and the Strážovské vrchy Mts.: according new geochemically data. In: Jurkovič, L. (Ed.), *Cambelove dni 2008*. Univerzita Komenského, Bratislava, 6-13.
- Reznitsky, L.Z., Sklyarov, E.V., Ushchapovskaya, Z.F., Nartova, N.V., Kashaev, A.A., Karmanov, N.S., Kanakin, S.V., Smolin, A.S. a Nekrasova, E.A., 2001: Vanadiumdravite, $\text{NaMg}_3\text{V}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{OH})_4$, a new mineral of the tourmaline group. *Zap. Vseross. Mineral. Obshch.*, 130, 2, 59-72.
- Snetsinger G. K., 1966: Barium-Vanadium muscovite and Vanadium tourmaline from Mariposa County, California. *Am. Mineral.*, 51, 1623-1639.
- Uher, P., Kováčik, M., Kubiš, M., Shtukenberg, A. a Ozdin, D., 2008: Metamorphic vanadian-chromian silicate mineralization in carbon-rich amphibole schists from the Malé Karpaty Mountains, Western Carpathians, Slovakia. *Am. Mineral.*, 93, 63-73.

Chemické vzťahy v opále-CT z vybraných lokalít stredoslovenských neovulkanitov

Miloš GREGOR

Slovenské národné múzeum, Prírodovedné múzeum, Vajanského nábrežie 2., 810 06 Bratislava, Slovensko

Úvod

Opál predstavuje hydratovanú formu SiO_2 , ktorá je buď amorfná alebo jej štruktúra je podobná tridymit/cristobalitovej, prípadne cristobalitovej štruktúre. Amorfné hydratované formy SiO_2 sú označované ako opál-A (Jones a Segnit, 1971), ktorý bol na základe vnútorného usporiadania rozdelený na opál- A_G (štruktúra opálu- A_G pripomína štruktúru gélov, preto G – gel like) a opál- A_N (štruktúra tohto opálu je podobná štruktúre kremenného skla, preto N – network like) (Langer a Floerke, 1974). Generálne ale opál-A je najmenej usporiadaným opálom vôbec. Opál-CT je spolu s opálom-C označovaný aj ako mikrokryštalický opál. Oba tieto opály sú považované za prechodné členy medzi opálom- A_G a kryštalickou modifikáciou SiO_2 – kremeňom (Floerke et al., 1976). Štruktúra týchto opálov pripomína štruktúru kryštalickej látky, napríklad štruktúra opálu-CT zodpovedá zodpovedá neusporiadanej štruktúre cristobalitu (de Jongh, 1987) alebo je interpretovaná ako štruktúra s náhodným alebo čiastočne zákonitým striedaním sa vrstiev cristobalitu a tridymitu (Guthrie et al., 1995). Keďže opál-A, opál-CT a aj opál-C nepatria medzi kryštalické modifikácie SiO_2 a nie je možné definovať ich kryštalovú štruktúru, je obtiažne vyjadriť ich kryštalochemický vzorec. Aj napriek tejto skutočnosti je možné sledovať medzi niektorými prvkami závislosť, ktorá do istej miery pripomína substitúciu medzi prvkami v kryštalických látkach. Závislosť medzi prvkami Si^{4+} a Al^{3+} bol dokumentovaný v opále-A z opálových speleotém (Webb a Finnlayson, 1987) a v drahých opáloch (taktiež opál-A) z Brazílie (Bartoli et al, 1990). Okrem výsledkov z elektrónovej mikroanalýzy bola závislosť medzi jednotlivými prvkami dokumentovaná aj pomocou infračervenej spektroskopie. Nábojová bilancia je v prípade substitúcie Si^{4+} za Al^{3+} v opáloch kompenzovaná kationmi ako Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ a K^+ . Okrem uvedených kationov, ktoré kompenzujú nábojovú bilanciu, boli identifikované aj dvojmocné kationy bária (Gaillou et al., 2008). Tým pádom je koreľovateľná suma $\text{Al}+\text{Fe}$ voči sume jednomocných a dvojmocných kationov.

Okrem opálu-A boli substitučné vzťahy medzi prvkami dokumentované aj v prípade opálu-CT z rôznych svetových lokalít (Gaillou et al., 2008). Chemické zloženie opálov bolo stanovené pomocou ICP-MS ale aj napriek veľmi podrobnému chemickému zloženiu bola otázka substitúcie v opále-CT venovaná len okrajová pozornosť. Preto je cieľom tohto príspevku zistiť jednak chemické zloženie opálov-CT a overiť substitučné vzťahy

medzi jednotlivými prvkami vo vzorkách opálov-CT. Obsah jednotlivých prvkov a ich substitučné vzťahy odráža jednak prostredie, na ktoré je opál viazaný, ale nie je vylúčené, že môže odrážať aj genetické aspekty ich vzniku.

Metodika

Z vybraných vzoriek boli zhotovené petrografické leštené výbrusy, ktoré boli pozorované v prechádzajúcom polarizovanom svetle na mikroskope Amplival firmy Carl-Zeiss Jena. Mineralogické zloženie vzoriek bolo stanovené pomocou rtg. difrakčnej práškovej analýzy na difrakčnom práškovom prístroji DRON-3 (Geologický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Bratislava) Co antikatódou a Fe filtrom pri urýchľovacom napätí 30 kV a prúde 15 mA na prístroji Philips 1710 PW (Geologický ústav SAV, Bratislava) s Cu antikatódou a Ni filtrom pri urýchľovacom napätí 35 kV a prúde 20 mA. Krok zaznamenávania bol $0,1^\circ 2\theta/1s$, respektívne $0,01^\circ 2\theta/1s$. Na analýzu boli pripravené orientované práškové preparáty, ktoré boli analyzované v prírodnom stave (air-dry). Morfológia povrchov vzoriek v prírodnom stave a po leptaní 10 % HF po dobu 30 a 60 sekúnd bola pozorovaná pomocou prístroja JEOL 840B (Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Bratislava) pri urýchľovacom napätí 15 kV a prúde 5 nA. Chemické zloženie vzoriek bolo analyzované metódou elektrónovej mikroanalýzy (EMPA) pomocou vlnovodisperznej analýzy (WDS) na prístroji CAMECA SX – 100 (Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava a Geologický ústav Akadémie Vied, Praha, Česká republika) pri urýchľovacom napätí 20 kV, prúde 15 mA a priemerom lúča 5 – 20 μm . Pri elektrónových mikroanalýzach analýzach boli použité nasledovné štandardy: BaF_2 (FK α), albit (NaK α), NaCl (ClK α), fayalit (SiK α ; FeK α), Al_2O_3 (AlK α), MgO (MgK α), ortoklas (KK α), wollastonit (CaK α), TiO_2 (TiK α), chromit (CrK α), rodonit (MnK α), nikel (NiK α). Nasledovné štandardy boli použité pri analýzach na prístroji CAMECA SX – 100 na Geologickom ústave Akadémie Vied Českej republiky: jadeit (NaK α), SiO_2 (SiK α), Al_2O_3 (AlK α), diopsid (MgK α), leucit (KK α), apatit (CaK α), TiO_2 (TiK α), Mn,Cr spinel (CrK α ; MnK α), nikel (NiK α). BSE fotografie boli zhotovené pri rovnakých podmienkach ako elektrónové mikroanalýzy. Infračervené absorpčné spektrum opálov bolo snímané na FTIR spektrometri Magna 750 (Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava).

va) s použitím metódy KBr (v rozmedzí 4000 – 400 cm^{-1}). Pripravené KBr tablety boli merané pri izbovej teplote a po zahriatí na 200 °C.

Výsledky

Vzorky opálov z vybraných lokalít stredoslovenských neovulkanitov (Nevoľné, Cígel', Šášovské Podhradie, Lehôtka pod Brehmi) boli podrobne charakterizované pomocou rtg. difrakčnej práškovej analýzy a skenovacej elektrónovej mikroskopii. Vo všetkých prípadoch bol identifikovaný opál-CT, len v prípade vzoriek z Lehôtky pod Brehmi bol dokumentovaný prechodný typ opálu – opál-CT/A. Okrem opálu-CT boli v prípade vzoriek z Nevoľného, Cígela, Šášovského Podhradia a Lehôtky pod Brehmi identifikované vrstevnaté silikáty s expandujúcimi vrstvami – smektity a hydroxidy a oxide železa a mangánu. Pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie boli identifikované typické morfológické útvary zodpovedajúce lepisféram charakteristickým pre opál-CT. V prípade Lehôtky pod Brehmi boli identifikované lepisféry s výrazne koncentrickou stavbou. Lepisféry s koncentrickými vrstvičkami sú spravidla duté.

Aj napriek skutočnosti, že v prípade opálu-CT sa nejdá o reálnu kryštalovú štruktúru, boli analýzy z elek-

trónovej mikroanalýzy prepočítané na báze dvoch kyslíkov, alebo na báze jedného kationu. Keďže opál-CT sa vyznačuje prítomnosťou voľne viazanej tzv. molekuly H₂O ako aj chemicky viazanej vody v podobe Si-OH skupín (Langer a Floerke, 1974), konzistentnejšie výsledky boli získané prepočtom na báze dvoch kyslíkov. Stanovené FeO bolo prevedené na Fe₂O₃. Obsah SiO₂ sa vo všetkých opáloch pohybuje v intervale 70 – 99 hm. %, pričom najmenšie obsahy SiO₂ boli identifikované v opáloch z lokality Nevoľné (61,98 – 92,50 a najvyššie v prípade opálov z lokality Cígel' (70,90 – 99,15 váhových %). Rozdiely medzi opálmi boli dokumentované v obsahoch Al₂O₃, Fe₂O₃ a sumy dvojmocných (Mg, Ca, Mn) a jednomocných kationov (Na, K) (tab. 1). Pre lokalitu Cígel' a Šášovské Podhradie sú charakteristické pomerne nízke obsahy Al₂O₃. Zvýšené obsahy boli namerané v prípade opálov z Nevoľného a opály z Lehôtky pod Brehmi sa vyznačujú najvyššími obsahmi Al₂O₃. V prípade obsahu Fe₂O₃ boli namerané najvyššie obsahy v opáloch z lokalít Cígel' a Nevoľné, zatiaľ čo opály zo Šášovského Podhradia a Lehôtky pod Brehmi sú ochudobnené. Celková suma MgO, CaO, MnO, Na₂O a K₂O je v prípade lokalít Cígel', Nevoľné a Šášovské Podhradie porovnateľná, vyššie obsahy boli dokumentované len v opáloch z Lehôtky pod Brehmi (tab. 1).

Tab.1. Ilustračná tabuľka s minimálnymi a maximálnymi obsahmi jednotlivých prvkov stanovených pomocou elektrónovej mikroanalýzy v opáloch z vybraných lokalít.

Lokalita	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		MgO + CaO + MnO + Na ₂ O + K ₂ O	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Cígel'	70.90	99.15	0.00	2.72	0.00	20.08	0.01	2.82
Nevoľné	61.98	92.50	0.00	9.22	0.19	20.44	0.03	2.95
Šášovské Podhradie	76.26	94.87	0.00	4.03	0.03	3.37	0.02	2.28
Lehôtka pod Brehmi	69.39	94.22	0.07	17.13	0.01	0.40	0.09	9.02

Pomocou infračervenej spektroskopie bola preukázaná prítomnosť voľne viazanej vody (vibračné pásy s hodnotou 3430 cm^{-1} a 1640 cm^{-1}) vo všetkých analyzovaných opáloch. V prípade opálov z lokality Cígel' a Šášovské Podhradie boli identifikované vibračné pásy v intervale 3630 – 3550 cm^{-1} zodpovedajúce Si-OH vibráciám (Webb a Finlayson, 1987; Bartoli et al., 1994; Ostrooumov, 2007). V intervale 1400 – 400 cm^{-1} boli pozorované vibračné pásy s hodnotami 1100, 790 a 475 cm^{-1} , ktoré prislúchajú rôznym typom vibrácií pozorovaných v Si-O systéme. Vibrácie zodpovedajú opálu-CT. V prípade opálov z Lehôtky pod Brehmi, Nevoľného boli identifikované aj ílové minerály. Kaolinit s charakteristickými vibračnými pásmi 3690, 3620 a 540 cm^{-1} (Russell a Fraser, 1994) bol identifikovaný vo vzorkách opálov z Nevoľného a Lehôtky pod Brehmi. Rovnako boli v týchto vzorkách identifikované aj dioktaedrické smektity, pričom vo vzorkách z lokality Nevoľné bol identifikovaný nontronit, zatiaľ čo v prípade vzoriek z Lehôtky pod Brehmi bol identifikovaný montmorilonit. Najvýraznejší vibračný pás typický pre opál-CT, respektívne opál-CT/A vo vzorkách s identifikovanými ílovými minerálmi

sa vyznačuje posunom smerom k nižším hodnotám, tj. klesá jeho hodnota vibračného pásu.

Diskusia a záver

Štruktúru opálu-CT je možné definovať ako neusporiadanú štruktúru zodpovedajúcu cristobalitu (de Jongh, 1987), prípadne ako cristobalitovú štruktúru s náhodnými alebo zákonitými interkaláciami trydimitovej štruktúry (Guthrie et al., 1995). Každá z týchto teórií sa opiera o usporiadanie atómov Si a O do tetraédrov avšak tetraédre nevytvárajú reálnu kryštalovú štruktúru. Preto je opál-CT označovaný pojmom mikrokryštalický alebo aj ako parakryštalický. Vzhľadom na chemické zloženie opálu-CT, ktoré je rovnako variabilné ako v prípade opálu-A (Webb a Finlayson, 1987; Bartoli et al., 1990) a jeho štruktúru, je možné očakávať zákonité vzťahy medzi jednotlivými prvkami.

Analyzované opály z vybraných lokalít boli na základe rtg. difrakčnej práškovej analýzy identifikované ako opál-CT, len v prípade vzoriek z Lehôtky pod Brehmi bol identifikovaný opál-CT/A. Identifikované lepisféry tak

tiež zodpovedajú opálu-CT. Leptané povrchy vzoriek z Lehôtky pod Brehmi sa vyznačujú prítomnosťou lepisfér s výrazne koncentrickou stavbou, pričom ich stred je dutý. Prítomnosť týchto dutín môže byť charakteristickým znakom pre opál-CT/A aj napriek tomu, že lepisféry z neleptaných vzoriek nie je možné od lepisfér opálu-CT odlišiť. Na základe chemického zloženia je možné identifikovať aj horninové prostredie, na ktoré je výskyt daného opálu viazaný. Pre opály z Cígeľa, Nevoľného a Šášovského Podhradia, ktoré sú viazané na horniny andezitového zloženia (prevažne andezitové tufy a brekcie), je charakteristický nízky obsah Al_2O_3 a vysoký obsah Fe_2O_3 . Opál z Lehôtky pod Brehmi je viazaný na horniny ryolitového zloženia (tufity a epiklastické vulkanické konglomeráty) a vyznačuje sa vyššími obsahmi Al_2O_3 a nízkymi obsahmi Fe_2O_3 . Rovnako v porovnaní s opálmi viazanými na andezitové horniny sa opál z Lehôtky pod Brehmi vyznačuje vyššími obsahmi dvojmocných a jednomocných katiónov. Prítomnosť tetraéderov v štruktúre opálu-CT je možné preukázať pomocou substitúcie Si za Al a Fe^{3+} . Vzniknutý nábojový deficit je kompenzovaný dvojmocnými katiónmi ako sú Mg, Ca, Mn a jednomocnými katiónmi Na a K. Katióny vystupujú vo forme intersticiálnych iónov (Webb a Finlayson, 1987). Nábojový deficit je v opáloch kompenzovaný aj silanolovými skupinami, ktoré sú preukázateľné pomocou infračervenej spektroskopie. Substitúciu Si za Al je možné pozorovať práve pomocou silanolových skupín, kedy so stúpajúcim obsahom Al prichádza k znižovaniu hodnôt vibračných pásov zodpovedajúcich vibráciám Si-OH (Bartoli et al, 1990). Znižovanie hodnôt vibračných pásov Si-OH bolo výrazne pozorované vo vzorkách opálov z Lehôtky pod Brehmi a vo vzorkách opálov z lokality Cígeľ. V prípade vzoriek z Nevoľného neboli pozorované vibračné pásy Si-OH, nakoľko v intervale $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ vystupujú vibračné pásy kaolinitu a dioktaedrických smektitov, ktoré prekrývajú možné vibračné pásy Si-OH. Ďalším dôkazom substitúcie Si za Al je znižovanie sa hodnôt vibračného pásu Si-O-Si s hodnotami 1100 cm^{-1} smerom k nižším hodnotám (Moenke, 1974). Posun vibračného pásu Si-O-Si bol pozorovaný vo vzorkách z Nevoľného a Lehôtky pod Brehmi s pomerom Si/(Si+Al) menším

ako 0,90. V prípade analýz opálov s pomerom Si/(Si+Al) vyšším ako 0,90 posun vibračného pásu Si-O-Si prislúchajúci opálu-CT smerom k nižším hodnotám pozorovaný nebol avšak substitúcia je preukázateľná na korelácii Si voči Al a prípadne na korelácii Si voči sume dvojmocných a jednomocných katiónov. Rovnako je substitúcia Si za Al preukázateľná znižovaním sa hodnôt vibračných pásov Si-OH (Webb a Finlayson, 1987; Bartoli et al., 1990).

Literatúra

- Bartoli, F., Bittencourt Rosa, D., Doirisse, M., Meyer, R., Philippon, R. and Samana, J.C. 1990: Role of aluminium in the structure of Brazilian opals. *European Journal of Mineralogy*, 2, 611 – 619
- de Jongh, B.H.W., van Hoek, S.J., Veeman, W.S. and Manson, D.V., 1987: X-ray diffraction and ^{29}Si magic-angle spinning NMR of opals. Incoherent long- and short range order in opal-CT. *American Mineralogist*, 72, 1195 – 1203.
- Eitel, W., 1964: *Silicate Science. Silicate structures*, 1, Academic press, New York
- Gaillou, E., Delaunay, A., Rondeau, B., Bouhnik-le-Coz, M., Fritsch, E., Cornen, G. a Monnier, Ch., 2008: The geochemistry of gem opals as evidence of their origin. *Ore Geology Reviews*, 34, 113 – 126.
- Guthrie, G.O. Jr., Bish, D.L. and Reynolds, R.C., Jr., 1995: Modelling the X-ray diffraction patterns of opal. *American Mineralogist*, 80, 869 – 872.
- Jones, J.B. and Segnit, E.R., 1971: The nature of opal. I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of Geological Society of Australia*, 18, 57 – 68.
- Langer, K. and Floerke, O., W., 1974: Near infrared absorption spectra ($4000 - 9000 \text{ cm}^{-1}$) of opals and the role of water in these $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ minerals. *Fortschritte der Mineralogie*, 52, 1, 17 – 51.
- Moenke, H.H.W., 1974: Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. In: Farmer, C.V. (eds.): *The infra-red spectra of minerals*. Mineralogical Society Monograph, 4, 365 – 382.
- Russell, D.J. and Fraser, A.R. 1994: Infrared Methods. In: Wilson, M.J. (eds.): *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Chapman & Hall, 11 – 67.
- Webb, J.A. and Finlayson, B.L., 1987: Incorporation of Al, Mg and water in opal-A: Evidence from speleothems. *American Mineralogist*, 72, 1204 – 1210.

Geochemická stratigrafia holocénnych sedimentov jazera Kūžu, Lotyšsko

Agáta MARZECOVÁ, Jaan-MATI PUNNING

agata.marzecova@tlu.ee

Úvod a formulácia cieľa

Článok predstavuje litologickú charakteristiku a úvodné výsledky geochemického rozboru holocénneho sedimentu jazera Kūžu (Lotyšsko), ktoré boli namerané pomocou RTG-fluorescenčnej spektroskopie. V posledných desaťročiach sa v paleoekologickom výskume za účelom komplexnejšieho charakterizovania zmien prostredia začínajú využívať kombinácie rozličných parciálnych metód, pričom sa čoraz viac uplatňuje práve geochemická stratigrafia (Boyle 2002, Engstrom a Wright 1984). Spolu s AAS, AES a ICP-MS predstavuje RTG-fluorescenčná spektroskopia jednu z hlavných metód na zistenie koncentrácie prvkov v jazerných sedimentoch pre účely paleoekologického rozboru (Boyle 2002). Výhodou RTG-fluorescenčnej spektroskopie je možnosť identifikovať širokú paletu prvkov (Na až U) aj v malých koncentráciách, časová nenáročnosť a to, že nedochádza k deštrukcii sledovaného materiálu. Cieľom výskumu bolo vykonať úvodný geochemický rozbor sedimentov v oblasti, kde sa takýto výskum ešte nekonal, a na základe geochemických údajov a numerických metód identifikovať hlavné stratigrafické zóny v zložení, ktoré indukujú zmeny v podmienkach prostredia a klímy počas Holocénu. Získané výsledky budú neskôr v ďalšej fáze spolu s palynologickým, sedimentologickým výsledkami a makrofytickým výskumom použité na komplexnú rekonštrukciu vývoja a zmien podmienok životného prostredia v danej oblasti.

Popis lokality

Územie Lotyšska sa nachádza na vnútornom okraji nánosovej zóny fenoškandinávského ľadovcového príkrovu. Dominantný vplyv na súčasnú topografiu územia malo kvartérne zaľadnenie, najmä posledná ľadová doba (tvz. Weichselian) a dominantné črty krajiny vznikli ako dôsledok postglaciálnych procesov (Zelčs a Markots 2004). Sledovaná lokalita, jazero Kūžu (57°2'N a 25°20'E; nadmorská výška 191,5 m.n.m.), sa nachádza v centrálnej časti Lotyšska, v oblasti Vidzeme. Ide o vrchovinu s rozmanitou topografiou s prevládajúcimi subglaciálnymi prvkami. V depresiách sú časté jazerá prevažne glaciokrakového pôvodu (Zelčs a Markots 2004). Jazero má malú rozlohu s plochou 6,3 ha, maximálnou hĺbkou 7,3 m a obmedzeným prietokom. Obklopuje ho slatinné rašelinisko s maximálnou šírkou 100 m v severozápadnej časti jazera. Priemerná hrúbka mokradných a jazerných sedimentov je 630 cm. Povodie jazera zaberá

1,2 km². Východnú a západnú časť povodia zaberá les (v súčasnosti prevažne smrekový), kým v severnej a južnej časti sú lúky a poľnohospodárska pôda. Jazerné sedimenty ležia na zle vytriedených fluvio-glaciálnych pieskoch a štrkoch (Kangur et al. 2009).

Materiál a metódy

1. Terénne práce

Odber jadra sedimentu (KC081) sa uskutočnil v júli 2008. Jadro sedimentu (s dĺžkou 920 cm) bolo odobraté z lode v strednej, najhlbšej časti (7,3 m) jazera. Vrchná nespúvaná časť (86 cm) bola odobratá pomocou piestovej jadrovnice s priemerom 5 cm (typ Livingstone – Valentyne) a zvyšná časť pomocou jadrovnice ruského typu s rovnakým priemerom. Litologická charakteristika bola vykonaná v teréne, jadro bolo rozdelené do 50 cm úsekov, zabalené do plastovej fólie a uskladnené v tme a chlade.

2. Analýzy

2.1. Určenie veku

Vek sedimentu bol určený na základe analýzy piatich vzoriek rastlinných zvyškov vykonanej pomocou metódy ¹⁴C AMS v špecializovanom laboratóriu v Poznani. Údaje boli skalibrované na kalendárne roky podľa Reimera et al. (2004) pomocou programu *OxCal* v3.10 (Kangur et al. 2009). Vzťah hĺbky a nekalibrovaného ako aj kalibrovaného veku sedimentu bol vypočítaný pomocou lineárnej interpolácie v programe *TILIA*.

2.2. Stanovenie pomeru organickej hmoty a RTG-fluorescenčná spektroskopia

Podiel organickej hmoty, karbonátov a siliciklastického materiálu v sedimente bol stanovený na základe straty hmotnosti žiňaním pri teplote 550 °C až 950 °C. Analýza bola vykonaná podľa štandardnej metodiky (Heiri et al. 2001, Boyle 2002). Príprava vzoriek a RTG-fluorescenčná spektroskopická analýza boli uskutočnené podľa metodiky vypracovanej Boylom (2000, 2002). Vzorky boli analyzované v laboratóriu Katedry fyzikálnej geografie v Liverpoole. Na analýzu bolo použitých 48 vzoriek homogenizovaného a podrveného sedimentu odobratých v pravidelných intervaloch z jadra. Stanovená bola koncentrácia 35-tich makro a mikroelementov (Si, Al, Ti,

Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, S, P, Cl, As, Ba, Br, Cd, Cr, Co, Cu, Ga, Ni, Nb, Pb, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr, La, Ce, Nd, Th, U).

2.3. Numerické metódy

Hlavné stratigrafické zóny boli určené numericky v programe ZONE pomocou hierarchickej klastrovej analýzy CONISS (Constrained Incremental Sums of Squares Cluster Analysis). Aby bolo možné výsledky ďalej použiť s inými typmi ekologických údajov, dáta boli normaliza-

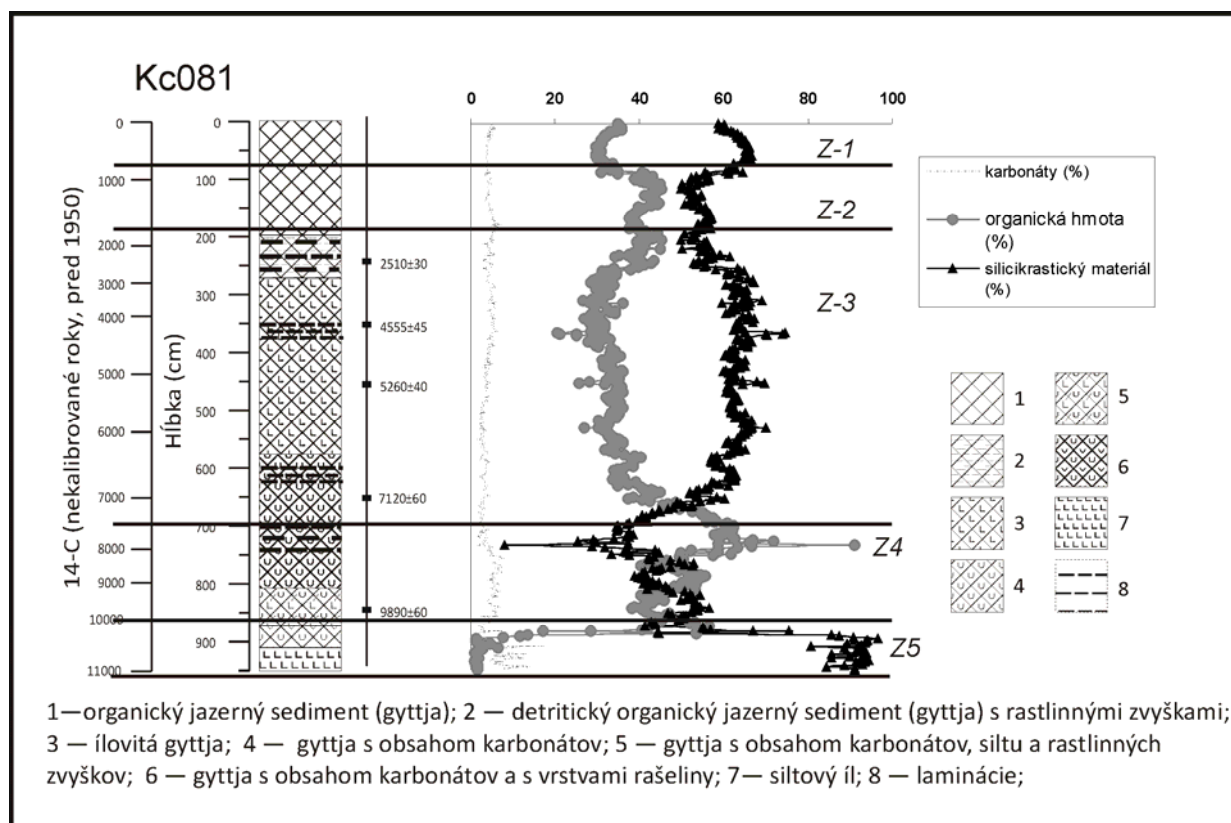
né pomocou priemeru a smerodajnej odchýlky. Údaje boli ďalej podrobené analýze PCA v programe CANOCO (Braak a Smilauer 1998).

Výsledky a diskusia

Výsledky kalibrácie rádiokarbónových údajov na kalendárne roky sú uvedené v tab. 1 a vzťah medzi hĺbkou a nekalibrovanými rokmi je zobrazený v grafe na obr. 1. Obr. 1 taktiež zobrazuje litologickú charakteristiku a výsledky analýzy straty hmotnosti žíhaním.

Tab. č. 1: Stanovenie veku pomocou ^{14}C AMS metódy.

Hĺbka odberu vzorky (m)	Vek ^{14}C (BP=pred 1950)	Kalib. kalendár. roky (pred 1950), 95,4% pravdepodobnosť (Reimer et al., 2004)
9.90-9.95 m	2 510±30 BP	790-520
10.95-11.00 m	4 555±35 BP	3 250-3 100
11.90-11.95 m	5 260±40 BP	4 180-3 970
13.90-13.95 m	7 120±60 BP	6 100-5 840
15.90-15.95 m	9 890±60 BP	9 470-9 240



Obr. 1. Litologická charakteristika sedimentu jadra KC081 a vzťah medzi nekalibrovanými rokmi a hĺbkou jadra. Graf v pravo predstavuje výsledky analýzy straty hmotnosti žíhaním.

Záver

Na základe numerického spracovania geochemických výsledkov bolo stanovených 5 hlavných stratigrafických zón z rôznym zložením sledovaných prvkov. Zóny a ich hlavné charakteristiky sú veľmi stručne načrtnuté nižšie a ukážky stratigrafie niektorých prvkov sú zobrazené v obr. 2. Zmeny v koncentráciách prvkov

poukazujú na viaceré typy zmien prostredia najmä v biologickej aktivite v jazere, erózii v povodí a ľudského vplyvu. Úvodný výskum ukazuje, že v prípade jazera Kūžu geochemická stratigrafia môže významne prispieť k identifikácii príčin a charakteru zmien prostredia v povodí jazera počas Holocénu.

Zóna Z-5 (860-920 cm, 10 000-11 000 ^{14}C rokov)

Táto zóna predstavuje nástup Holocénu a je charakterizovaná celkovo najvyššími koncentraciami litofilných prvkov (Si, Al, Mg, Na, Ti, K, Zr, Ba, Sr a Ca) a celkovo najnižším podielom organickej hmoty. Hodnoty prvkov zvyčajne asociovaných s organickou hmotou sú tiež nízke (S, P, Br), nízke koncentrácie ukazujú aj niektoré ťažké kovy (Zn, V, Ga, Ni, Co).

Zóna Z-4 (700-860 cm, 7 000-10 000 ^{14}C rokov)

Ide o zónu biologicky najvyššej aktivity. Potvrdzujú to zvýšené koncentrácie P, S, Br, Fe a Mn. Charakter nárastu koncentrácií Fe a Mn poukazuje na redukčné podmienky v jazere v danom období. Litofilné prvky tu majú najnižšie hodnoty. V rámci tejto zóny bude potrebné vyhodnotiť špecifické výkyvy niektorých stopových prvkov, ktoré môžu byť spôsobené redukčnými podmienkami.

Zóna Z-3 (190-700 cm, 1 900-7 000 ^{14}C rokov)

Ide o zónu bez významných výkyvov, v ktorej dochádza k postupnému poklesu podielu organickej hmoty

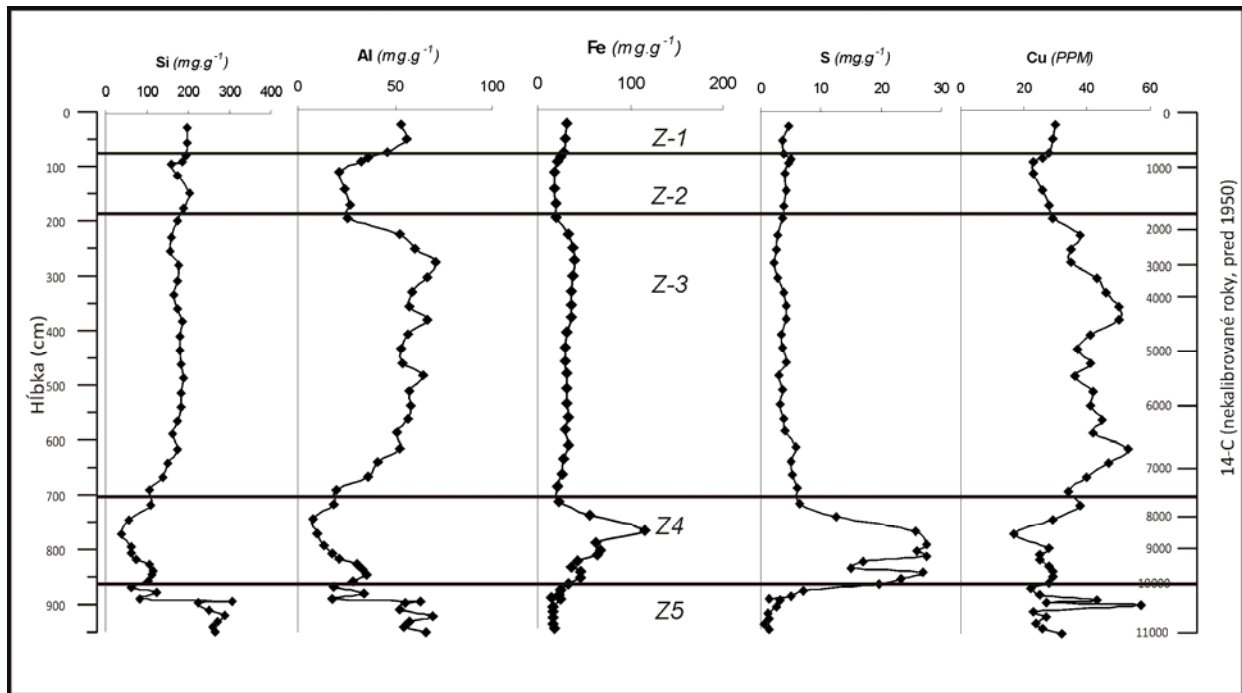
a nárastu koncentrácie hlavných litofilných prvkov. Pre túto zónu je špecifický synchronný nárast koncentrácií skupiny stopových prvkov a kovov vzácnych zemín.

Zóna Z-2 (75-190 cm, 800-1 800 ^{14}C rokov)

Táto zóna predstavuje obdobie zvýšenej akumulácie organickej hmoty a poklesu koncentrácií litofilných prvkov. Úvodná charakteristika ukazuje, že pri štúdiu tejto zóny sa bude potrebné zamerať na atypické výkyvy Pb a Si. Pomer Si voči ostatným litofilným prvkom taktiež poukazuje na zvýšený podiel biogénneho Si.

Zóna Z-1 (0-75 cm, súčasnosť-800 ^{14}C rokov)

Najvrchnejšia zóna sa od predchádzajúcej odlišuje poklesom podielu organickej hmoty a nárastu prvkov Al, Mg, Ti, K, Na, Zr doprevádzaný nárastom koncentrácií stopových prvkov V, Zn, Nd, Cr, Rb, Nb. Významný nárast pretrváva v prípade Pb, koncentrácia v tejto zone je 3x vyššie ako je priemerná litosférická koncentrácia.



Obr. 2. Stratigrafia vybraných prvkov nameraných pomocou XRF-fluorescenčnej spektroskopie. Koncentrácie sú uvedené v jednotkách mg.g^{-1} alebo PPM. Horizontálne čiary zobrazujú hranice medzi hlavnými stratigrafickými zónami.

Zoznam použitej literatúry

- Boyle, J. F., 2000: Rapid elemental analysis of sediment samples by isotope source XRF. *Journal of Paleolimnology*, 23, 213-221.
- Boyle, J.F., 2002: Inorganic geochemical methods in palaeolimnology. In (Eds) W.M. Last & J. Smol, *Tracking environmental change using lake sediments: physical and chemical techniques*. Kluwer Academic, Dordrecht.
- Braak, C.J.F. and Smilauer, P., 1998: CANOCO reference manual and user's guide to Canoco for Windows: Software for Canonical Community Ordination (version 4). Microcomputer Power, Ithaca, NY, USA, 352 p.
- Engstrom, D.R. and Wright H.R., Jr, 1984: Chemical stratigraphy of lake sediments as a record of environmental change. In Haworth, E.Y. & J.W. G. Lund (eds.) *Lake Sediments and Environmental History*. Leicester University Press, Leicester: 11-68.
- Heiri, O., Lotter, A.F., Lemcke, M.J., 2001: Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimnol.*, 25, 101-110.
- Kangur, M.; Koff, T.; Punning, J-M.; Vainu, M.; Vandel, E. 2009: Lithology and biostratigraphy of the Holocene sediment sequence in L. Kūžu, Vidzeme Heights (Central Latvia). *Geological Quarterly*, 53(2), 199 - 208.
- Reimer, P.J., Brown, T.A., Reimer, R.W. 2004. Discussion: Reporting and calibration of post-bomb C-14 data. *Radio-carbon*, 46, 3, 1299-1304.
- Zelčs, V. and Markots, A. 2004: Deglaciation history of Latvia. In: *Quaternary Glaciations-Extent and Chronology* (eds. Ehlers, J. and Gibbard, P.L.), Elsevier, 225-243.

Minerálne analógy pre analytické štandardy a technologické aplikácie

Vladimír STRUNGA¹, Zdeněk MORAVEC², Miloš KLÍMA³, Dana KUBÁTOVÁ⁴

¹Ústav geologických vied, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 61137 Brno

²Ústav chemie Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 61137 Brno

³Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 61137 Brno

⁴Výzkumný ústav stavebních hmot, Hněvkovského 65, 61700 Brno

Úvod

Vlastnosti niektorých minerálov majú v súčasnej dobe množstvo aplikácií v rozličných technologických odvetviach. Ich osobitosti sú z veľkej časti dané kryštálovou štruktúrou, jej defektami, vstupom stopových prvkov a odchýlkami v zložení prírodných materiálov. Odráža sa to aj vo forme tzv. matricových efektov v interakcii minerál-laser, alebo minerál-iontový zväzok, kde použitý lúč interaguje s materiálom referenčného analytického štandardu odlišne než s prírodnými vzorkami, čo často spôsobuje systematické chyby analýz. Používanie matricovo zhodných štandardov dokáže tieto chyby eliminovať. Preto sme sa pokúsili o syntézu umelých minerálnych fáz, ktorými chceme chýbajúce štandardy doplniť a tiež preveriť zaujímavé technologické vlastnosti analógov pre účely priemyslu a ďalších odvetví.

Výskum bol podporený programom rektora Masarykovej univerzity pre podporu tvorivej činnosti študentov MUNI/G/0124/2009, MUNI/E/0139/2009, výskumným zámerom MSM 0021622411. Spolupracujeme s projektom Centra integrovaného výskumu anorganických kompozitov, v ktorom je tiež zapojený Výzkumný ústav stavebních hmot (VUStH) v Brne. Jedná sa o interdisciplinárnu spoluprácu geológov s materiálovými a analytickými chemikmi a fyzikmi, pričom predpokladanými spätnými väzbami by mali byť obojstranne prospešné informačné výmeny pri zdokonaľovaní analytických techník geologických materiálov na báze metód laserovej ablácie a hľadanie technologicky zaujímavých využití vlastností syntetických minerálnych analógov. V prvej fáze výskumu sme sa zamerali na syntézu v nízkoteplotných hydrotermálnych systémoch $\text{Zr-Si-H}_2\text{O} \pm \text{F}$ a $\text{Ca-P-H}_2\text{O}$.

Metodológia

V laboratóriách materiálovej chémie ÚCh PŘF MU a plazmochemickom laboratóriu Ústavu fyzikálnej elektroniky PŘF MU, pri použití technik sol-gel resp. plasma-spraying boli pripravené minerálne analógy nízkeho stupňa kryštalickej usporiadanosti. Východiskovými látkami v príprave týchto prekursorov boli vybrané dusičnany, fosforečnany a alkoxidy príslušných prvkov. Produkty získané postupom sol-gel boli ďalej podrobované hydrotermálnym procesom v autokláve Berghof s teflónovou výstelkou a pracovným rozsahom 0-250 °C a 0-10 MPa. Časť roztokov hydrolyzátnych dusičnanov Zr a alkoxidu Si bola aplikovaná nástrekom pomocou technológie tzv. plazmovej tužky (CZ patent č. 286310 z r. 2000) na povrchy sklenených tabuliek (podloží sklielok pre mikroskopiu). Hydrotermálne spracované produkty procesu sol-gel boli podrobené práškovej röntgenovej difrakčnej analýze prístrojom Bruker D8 Advance v podniku VUStH Brno a elektrónovej mikroanalýze prístrojom JEOL 6490 LV na Ústave geologických vied PŘF MU, kde boli tiež zhotovené mikrosnímky povrchov plazmového nástreku silikátu zirkónia.

novou výstelkou a pracovným rozsahom 0-250 °C a 0-10 MPa. Časť roztokov hydrolyzátnych dusičnanov Zr a alkoxidu Si bola aplikovaná nástrekom pomocou technológie tzv. plazmovej tužky (CZ patent č. 286310 z r. 2000) na povrchy sklenených tabuliek (podloží sklielok pre mikroskopiu). Hydrotermálne spracované produkty procesu sol-gel boli podrobené práškovej röntgenovej difrakčnej analýze prístrojom Bruker D8 Advance v podniku VUStH Brno a elektrónovej mikroanalýze prístrojom JEOL 6490 LV na Ústave geologických vied PŘF MU, kde boli tiež zhotovené mikrosnímky povrchov plazmového nástreku silikátu zirkónia.

Dielčie výsledky výskumu

Hydrotermálny systém Zr-Si-H₂O(-F)

Röntgenová analýza preukázala kryštalinitu u 4 vzoriek syntetického „hydrozirkónu“ (obr. 1). Syntézy sa zdajú byť dobre reprodukovateľné s malými odchýlkami v stupni kryštalinity, ktorá je v porovnaní s bežnými kryštalickými zirkónmi z magmatických systémov nižšia, avšak preukázateľná. Záznamy röntgenovej difrakcie približne zodpovedajú záznamom röntgenovej difrakcie vzoriek tzv. hydrozirkónu popisovaného z pojiva uranonosných sedimentov spodnocrnomořanských súvrství Českej kriedovej panvy (Scharm et.al. 1984) i syntetickému analógu pripravenému v kyslom hydrotermálnom prostredí pri 150 °C (Strunga 2006). Prítomnosť fáz ZrO_2 nebola spoľahlivo dokázaná a náznaky ich difrakčných maxím sú prakticky na úrovni šumu pozadia.

Elektrónová mikroskopia nepreukázala pozorovateľné kryštalové tvary hydrotermálneho zirkónu. Agregáty prášku sú nepravidelné a rozpadavé (obr. 2a). Sú zložené z mimoriadne jemných, submikrometrických častíc zirkónového gelu (obr. 2b).

Hydrotermálny systém Ca-P-H₂O

Röntgenová analýza preukázala vznik triklinickej fázy CaHPO_4 – monetitu (obr. 3a) s náznakmi niekoľkých difrakčných maxím apatitu a portlanditu, ktoré sú však prakticky na pozadí a ich skutočná prítomnosť je sporná.

Kryštály monetitu sú subhedrálne až euhedrálne, tvoriace jednotlivé kryštály i zrasty v širokom rozmedzí veľkosti od rádu mikrometrov až takmer do 1 mm (obr. 4).

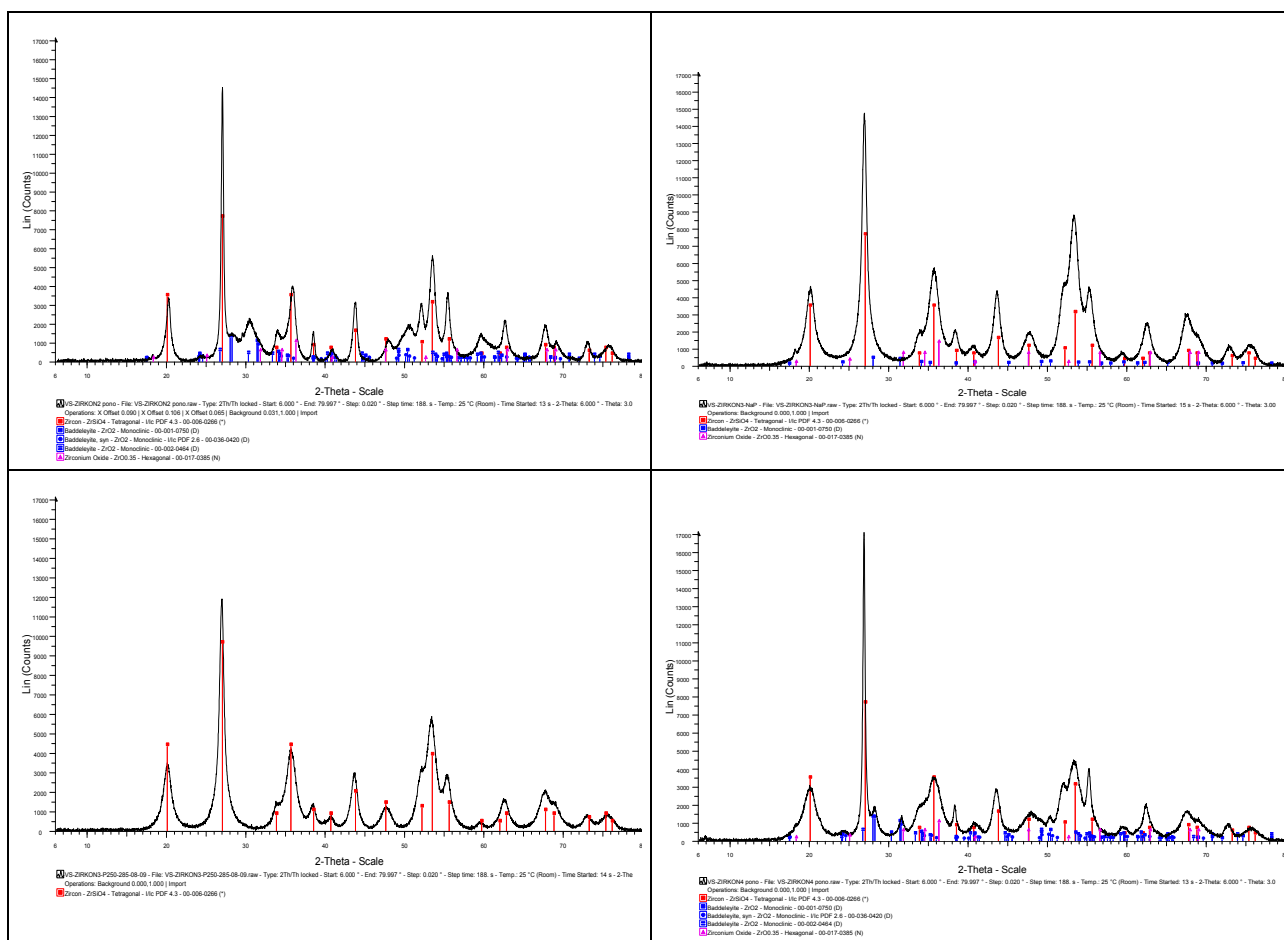
Plazmochemická syntéza

Boli zhotovené nástreky hydrolyzáta Zr-Si prekurzorov a to s použitím i bez použitia plazmy. SEM snímky jednoznačne ukazujú, že použitie plazmy s aerosolom vedie k tvorbe priestorovo prepojených štruktúr mikroporézneho až vlákňitého charakteru s rôznymi typmi usporiadania. Povrch je často hubovitý až plstnatý, obzvlášť v prípadoch usporiadanejších typov. Póry sa na povrchu javia väčšie, avšak ich veľkosť v hlbších častiach vrstvy je submikrometrická (obr. 5c, 5d). Rtg-difrakčná analýza týchto povrchov zatiaľ nebola vykonaná. Predpokladáme,

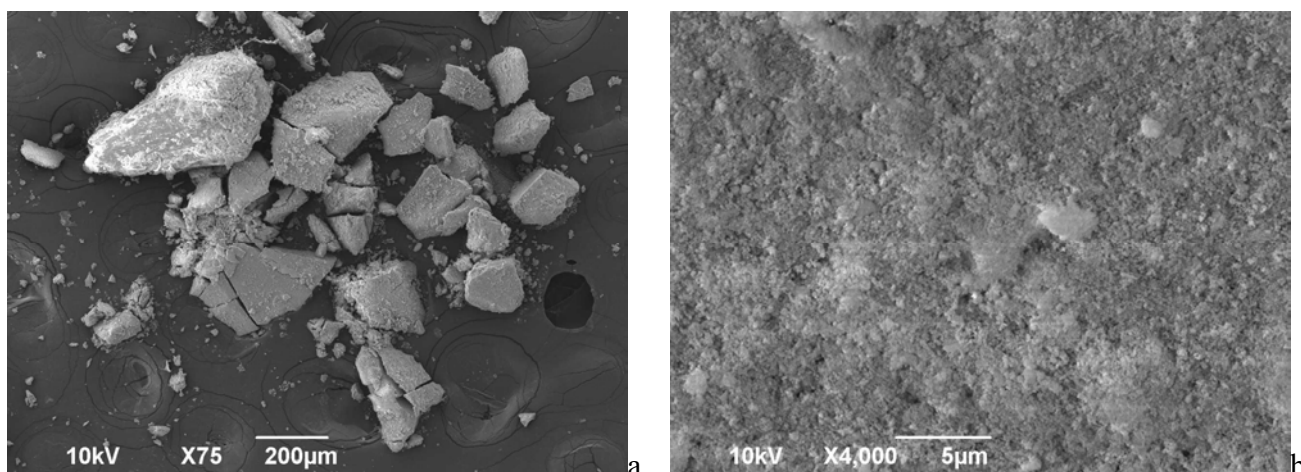
že sa jedná o stechiometrickú zlúčeninu silikátu zirkónia nízkeho stupňa kryštalinity, vzhľadom ku krátkemu účinku plazmy pomerne nízkej teploty.

Zhrnutie

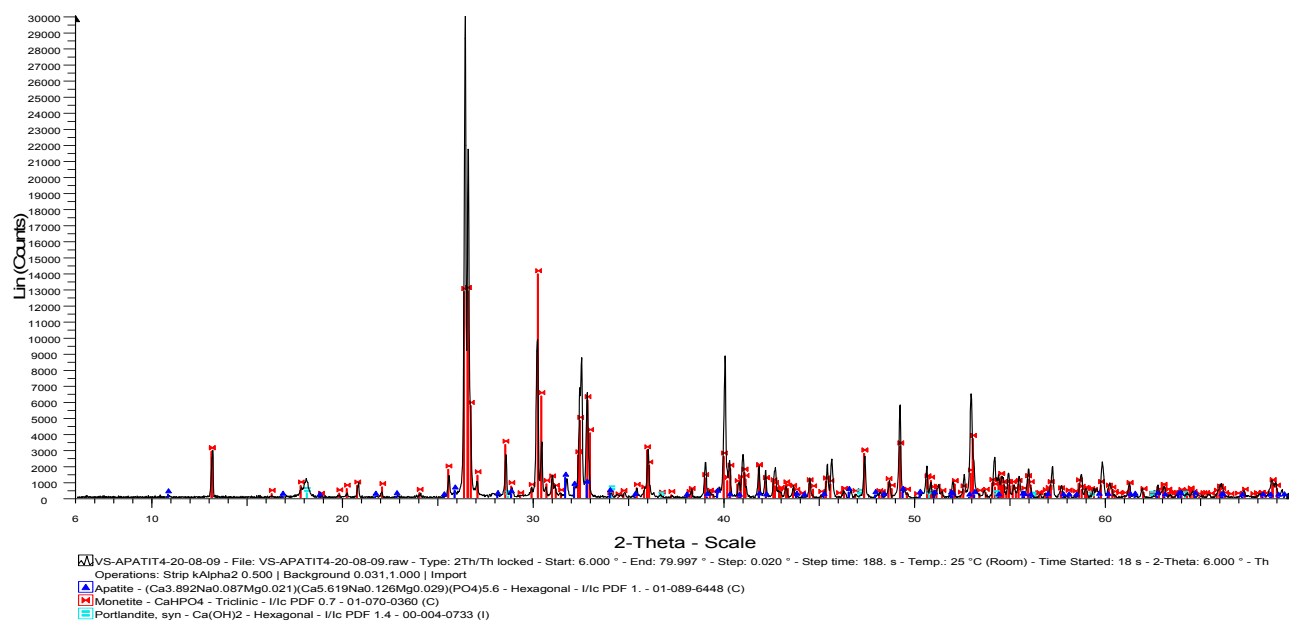
Interdisciplinárna skupina geológie, chémie a fyziky pracuje na projektoch syntézy minerálnych analógov pre potreby analytickej chémie a za účelom bližšieho poznania využiteľnosti umelých minerálov v pokročilých technológiách povrchových úprav materiálu. Počas prvého polroku snaženia sme pripravili nízkoteplotnú



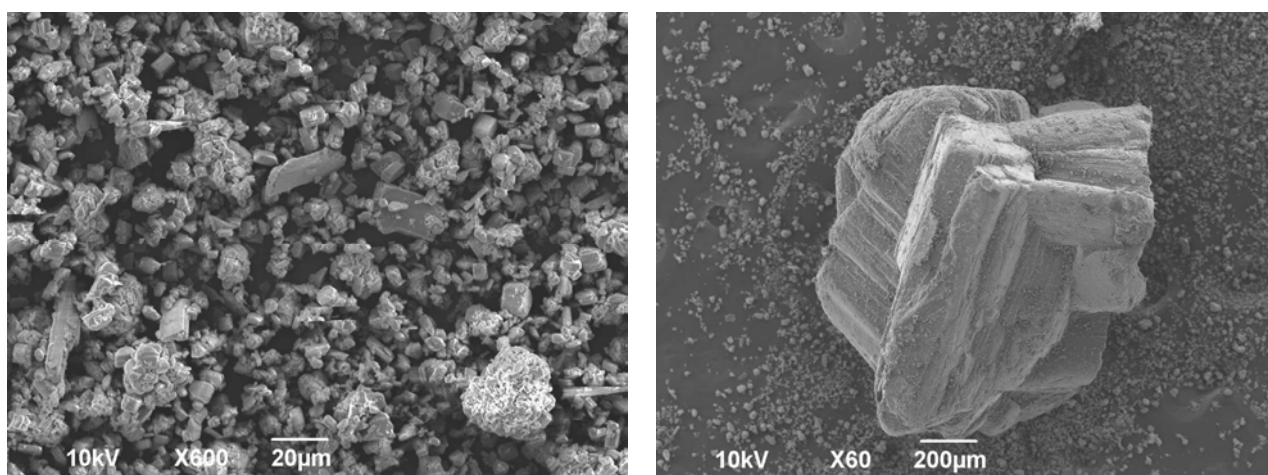
Obr. 1 Rtg-difrakčné záznamy 4 vzoriek syntetizovaných v systéme Zr-Si-H₂O(-F).



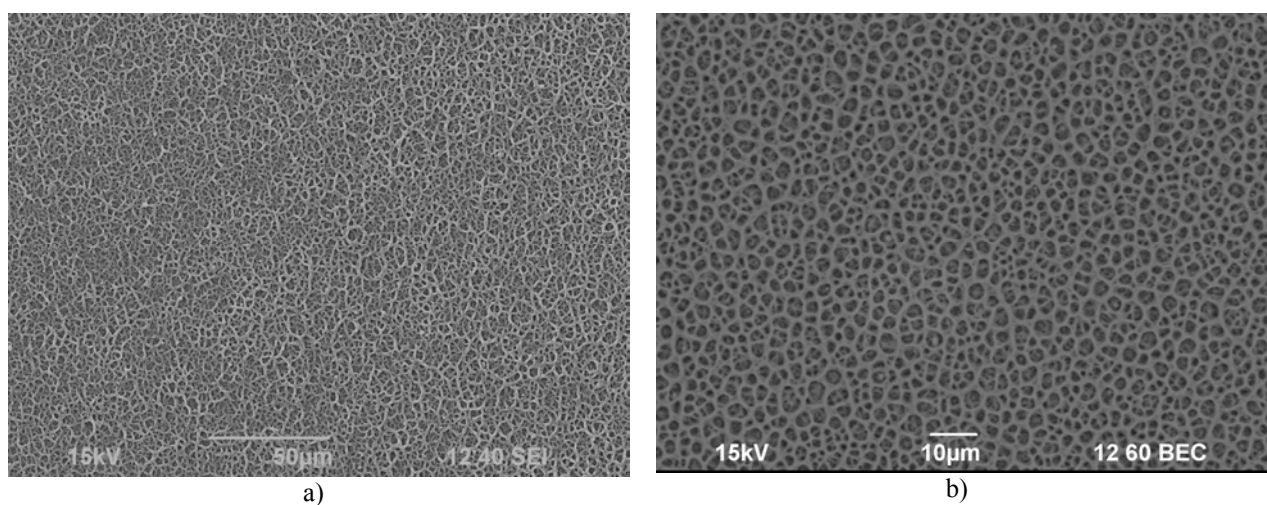
Obr. 2 SEM snímky zirkónového gelu, a) agregáty prášku, b) povrch agregátu.



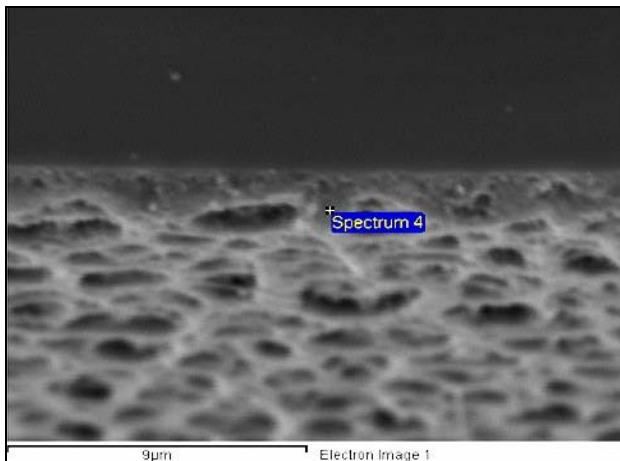
Obr. 3 Rtg záznam fáz syntetizovaných v systéme Ca-P-H₂O.



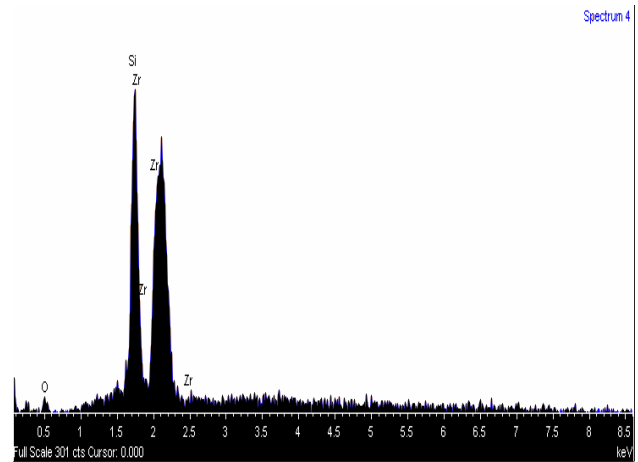
Obr. 4 Kryštály monetitu a) jemná frakcia, b) približne milimetrový zrast.



Obr. 5 a), b) štruktúrované povrchy plazmou nanášaného silikátu zirkónia



c)



d)

Obr.5, c), d) snímok lomu a EDX spektrum.

kryštalický nanozirkón, štruktúrované mikrovrstvy silikátu zirkónia a kryštalický monetit. Pripravujeme vývoj keramických štandardov pre LA-ICP-MS, hydrotermálnu konverziu monetitu na apatit a rozvoj plazmochemických úprav rôznych povrchov. U nanoporéznych štruktúr plánujeme pokusy s ich využitím pri úprave vody (nanofiltre). Umelo radiačne poškodený analóg zirkónu by mohol byť využitý pre potreby dizertačnej práce prvého z menovaných autorov.

Citované zdroje

- Scharm, B., Čadek, J., Čadková, Z., Hájková, H., Kuhn, P., Lepka, F., Obr, F., Baloun, S., Parobek, P., 1984: Zirkonium v sedimentech Českého masívu a jeho anomální koncentrace v severočeské křídě. Sbor. geol. věd, ložisk, geol. minerál., Praha, 26, 9-80
- Strunga, V., 2006: Charakteristika metakoloidních Zr-Si fází v horninách severočeské křídové pánve. Diplomová práce, Masarykova Univerzita, Brno.

GEOCHÉMIA 2009

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2009

Vedúca vydavateľstva: Gabriela Šipošová

Technické spracovanie: Gabriela Šipošová

Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský

Rukopis neprešiel jazykovou úpravou

Tlač a knižárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra

ISBN 978-80-89343-25-6