

SLOVENSKÁ ASOCIÁCIA GEOCHEMIKOV

**AKTUÁLNE TRENDY
GEOCHEMICKÉHO ŠTÚDIA
GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA**

VEDECKÝ ZBORNÍK



BRATISLAVA, 2021



RECENZENTI:

prof. RNDr. Edgar HILLER, PhD.
Doc. RNDr. Stanislav RAPANT, DrSc.
Doc. RNDr. Peter IVAN, CSc.
Doc. RNDr. Ján MILIČKA, CSc.
RNDr. Igor SLANINKA, PhD.
RNDr. Jozef KORDÍK, PhD.
Ing. Hana HORVÁTHOVÁ, PhD.
Ing. Petr LACINA, PhD.

EDITORI:

RNDr. Ľubomír JURKOVIČ, PhD.
Mgr. Claudia ČIČÁKOVÁ

© SLOVENSKÁ ASOCIÁCIA GEOCHEMIKOV, 2021

ISBN 978-80-974132-0-0

OBSAH

PREDHOVOR	
Lubomír JURKOVIČ, Edgar HILLER	4
ELIMINACE VLIVU PŘÍTOKU PODZEMNÍCH VOD DO TĚLESA VÝSYPKY S OBSAHEM BALASTNÍCH IZOMERŮ HCH	
Jan BARTOŇ, Roman HADACZ, Zdeněk MACKA, Petr BRŮČEK, Libor POLÁCH, Irena ŠUPIKOVÁ	5
ELEKTROKINETICKÉ A ELEKTROLYTICKÉ PROCESY DEGRADÁCIE ZNEČIŠŤUJÚCICH LÁTKO	
Claudia ČIČÁKOVÁ, Roman TÓTH	11
BIOLÚHOVANIE OXIDOV MANGÁNU PROSTREDNÍCTVOM MIKROSKOPICKEJ VLÁKNITEJ HUBY <i>ASPERGILLUS NIGER</i>	
Bence FARKÁŠ, Michaela MATULOVÁ, Marek BUJDOŠ, Martin URÍK	16
HODNOTENIE SANÁCIE ZNEČISTENIA ROPNÝMI UHL'OVODÍKMI V OBLASTI VTOKOVÉHO OBJEKTU MALÉHO DUNAJA ZA OBDOBIE 2001 - 2014	
Peter GREŠ, Ľubica DURDIAKOVÁ, Alexander BUGÁR, Blanka FECKOVÁ, Patrik KURIC, Štefan MARENČÁK, Tamás MOZOLI	20
GEOCHEMICAL LINK OF Sb ORES WITH INTRUSIONS OF VARISCAN COMPOSITE GRANITE IN THE WESTERN CARPATHIANS	
Maria MARASZEWSKA, Igor BROSKA	24
KVALITATÍVNA A KVANTITATÍVNA ANALÝZA ZDROJOV PAU V PÔDACH V OKOLÍ CIEST V BRATISLAVE	
Zuzana PILKOVÁ, Edgar HILLER, Lenka FILOVÁ	29
OPUSTENÉ ANTIMÓNOVÉ LOŽISKÁ A ICH VPLYV NA KONCENTRÁCIU POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV V RASTLINÁCH	
Eliška GBÚROVÁ ŠTUBŇOVÁ, Ondrej BRACHTÝR, Peter ŠOTTNÍK, Bronislava LALINSKÁ - VOLEKOVÁ	35
Fe OXYHYDROXIDY PRECIPITUJÚCE Z KONTAMINOVANÝCH VÔD NA ÚZEMÍ OPUSTENÝCH Sb LOŽÍSK - MIKROBIOLOGICKÉ, MINERALOGICKÉ A GEOCHEMICKÉ ZHODNOTENIE	
Bronislava LALINSKÁ - VOLEKOVÁ, Hana MAJEROVÁ, Ivona KAUTMANOVÁ, Ondrej BRACHTÝR, Dana SZABOVÁ, Darina ARENDT, Jana BRČEKOVÁ, Peter ŠOTTNÍK	41
REKARBONIZÁCIA PITNEJ VODY - PRÍPADOVÁ ŠTÚDIA DEVIČIE (SLOVENSKÁ REPUBLIKA)	
Veronika CVEČKOVÁ, Patrik ČERMÁK, Stanislav RAPANT	47
KONTAMINÁCIA VÔD A RIEČNYCH SEDIMENTOV NA LOKALITE DÚBRAVA	
Peter ŠOTTNÍK, Tomáš FARAGÓ, Ondrej BRACHTÝR, Slavomír MIKITA, Bronislava LALINSKÁ - VOLEKOVÁ, Jaroslav VOZÁR	54
VOLNÁ FÁZA ROPNÝCH LÁTKO – AKTUÁLNE TRENDY V HODNOTENÍ ZNEČISTENIA NA LOKALITE ŠTÚROVO	
Juraj MACEK, Lubomír JURKOVIČ, Vladimír MALÝ, Ján MILIČKA	62
IDENTIFIKÁCIA OXALÁTU MEDI V LIŠAJNÍKU <i>LECIDEA INOPS</i> (SMOLNÍK): RAMANOVA MIKROSPEKTROSKOPIA	
Viktória KRAJANOVÁ, Bronislava LALINSKÁ-VOLEKOVÁ	67
MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL PROPERTIES OF MATURE FINE TAILINGS (MFT) FROM ALBERTA, CANADA	
Yuqing BAI, Marek OSACKÝ, Peter UHLÍK, Helena PÁLKOVÁ, Ľubica PUŠKELOVÁ	72
CHARAKTERISTIKA METÁNU AKO SKLENÍKOVÉHO PLYNU	
Ján MILIČKA	77
GEOCHÉMIA PRÍRODNÝCH VÔD OBLASTI GRAN SABANY, VENEZUELA	
Tomáš LÁNCZOS	82
MONITOROVANIE VYBRANÝCH ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ SLOVENSKA – VYBRANÉ VÝSLEDKY ZA OBDOBIE 2016 – 2020	
Jozef KORDÍK, Igor SLANINKA, Michal JANKULÁR, Igor STRÍČEK	91

PREDHOVOR

V súčasnosti je nevyhnutné získavať objektívne informácie o stave životného prostredia krajiny alebo štátu vo vzťahu ku správne spravovaniu krajiny, pričom je čoraz viac kľúčové získavať a správne interpretovať informácie o stavbe, o kvalite a o stave znečistenia geologickej zložky životného prostredia. Definovanie kvality životného prostredia a následná eliminácia negatívnych dopadov ľudskej činnosti na prírodu sú prioritnými úlohami v stratégii trvalo udržateľného využívania abiotických zdrojov životného prostredia. Úlohy vyplývajúce z komplexného poznania kontaminácie životného prostredia sa v súčasnosti realizujú s významným zapojením geochemických disciplín. Nakoľko geochemia nemá presne zadefinovaný predmet skúmania, umožňujú geochemické postupy skúmať jednotlivé zložky geologického prostredia – horniny, vody, pôdy, sedimenty ako aj antropogénne geomateriály a súčasne sprostredkovať poznatky geologických disciplín vo vzťahu k biote a človeku.

Každoročne sa na Slovensku usporadúva viacero vedeckých konferencií, odborných seminárov a workshopov na rôzne geologické alebo environmentálne témy s významným podielom geochemickej problematiky ako napríklad konferencia „*GEOCHÉMIA*“ alebo workshopy na tému hodnotenia environmentálnych záťaží organizované SAŽP. Publikačné možnosti zborníkov z konferencií a seminárov však neumožňujú publikovať rôznorodé témy a získané výsledky projektov v plnom rozsahu. Súčasne na Slovensku neexistuje vedecký časopis, ktorý by publikoval odborné a vedecké práce so zameraním na geochémiu. Preto sme už v minulosti prišli s takýmto formátom publikovania aktuálnych geochemických tém. Aj v predkladanom III. ročníku recenzovaného vedeckého zborníka (monografie) vedeckých prác je priestor na plnohodnotné publikovanie originálnych vedeckých prác s geochemickou problematikou. Týmto chceme poukázať na široký diapazón problémov a otázok, ktorými sa geochemia v súčasnosti zaoberá a tiež poukázať na významný vstup geochemie do interdisciplinárneho štúdia geologického prostredia.

Lubomír Jurkovič & Edgar Hiller & Jozef Kordík

ELIMINACE VLIVU PŘÍTOKU PODZEMNÍCH VOD DO TĚLESA VÝSYPKY S OBSAHEM BALASTNÍCH IZOMERŮ HCH

ÚVOD

Výsypka vznikala na konci 60. let 20. stol. poblíž Karlových Varů, a to v bývalém povrchovém uranovém dole. Současně s následnou těžbou kaolinu zde probíhalo zavážení jámy hlušinou z okolí a zároveň zde bylo navedeno přes 5 000 tun čistých balastních izomerů HCH ze Spolany Neratovice. Vzhledem k jejich hlubokému uložení (cca 30 až 40 m pod současným povrchem tělesa výsypky) bylo rozhodnuto o pasivním odvodnění, a to takovým způsobem, aby byly eliminovány výluhy kontaminujících látek, které by se dostávaly dále do recipientu.

¹ Jan BARTOŇ

¹ Roman HADACZ

¹ Zdeněk MACKA

² Petr BRŮČEK

³ Libor POLÁCH

³ Irena ŠUPÍKOVÁ

¹ GEOTest, a.s.
Šmahova 1244/112, Brno, ČR

² DIAMO, státní podnik
odštěpný závod Správa uranových ložisek
28. října 184, 26101 Příbram, ČR

³ AQUATEST, a.s.
Geologická 988/4, Praha 5-Hlubočepy, ČR

ELIMINATION OF THE INFLUENCE OF GROUNDWATER INFLOW INTO THE DUMP BODY CONTAINING HCH BALLAST ISOMERS

Abstract: The dump was built at the end of the 1960s., in a former surface uranium mine. Simultaneously with the subsequent mining of kaolin, the pits were loaded with tailings from the surroundings and over 5,000 tons of pure ballast isomers of HCH (hexachlorocyclohexane) were transported. Due to their deep placement (approx. 30 to 40 m below the current surface of the dump body), it was decided to passive drainage in such a way as to eliminate leaches of contaminants, which would reach further into the recipient.

Key words: dump; ballast isomers; hexachlorocyclohexane; chlorobenzene; drainage; uranium mine

HISTORIE VÝSYPKY

V zájmovém území mezi obcemi Háje a Hroznětín (cca 8 km SV od Karlových Varů, v infiltrační oblasti Kyselka, známé jako zdroj minerálních vod) probíhala do roku 1968 těžba uranu. Od roku 1971 byl na lokalitě těžen kaolin. Zároveň s těžbou předchozích dvou surovin probíhala v předpolí odkluzu těžba čediče a bentonitu (Novotný et al., 1995). Vytěžený prostor byl v průběhu těžebních prací zpětně zavážen, především hlušinou z drtící linky. Těžbou vznikl lom o celkové ploše cca 18 ha, při maximálních rozměrech 600 × 370 m. Těleso lomu vykazuje velmi nejednotné převýšení koruny nad nejhlubším místem – tj. absolutní hloubku, která se pohybuje od 90 m proti severnímu úseku koruny až do 40 m proti jižnímu úseku koruny lomu. Hlušina z těžby na tomto lomu byla ukládána do tělesa haldy jižně od lomu. Bezejmenná lesní bystřina, protékající územím na severovýchod do východních hranic odvalu do ostrovských rybníků, nebyla během těžby i po jejím ukončení narušena.

Do odvalu lomu Háje bylo v letech 1966 až 1968 uloženo cca 5 000 tun balastních izomerů a chlorovaných benzenů z výroby HCH ze Spolany Neratovice. Kontaminanty byly ukládány rozptýleně a chaoticky.

V roce 1977 se část odvalu o ploše cca 10–12 ha sesunula. Základová spára sesuvu ležela na dvou dílčích údolnicích. Byly dotovány srážkovou a pravděpodobně i puklinovou vodou. Toto zvodněné sedimentární prostředí přispělo ke vzniku sesuvu haldoviny. Při sesuvu došlo k přesunu výše uložených kontaminantů pod hladinu podzemní vody, která kontaminanty rozpouští a transportuje.

Od roku 1991 je na lokalitě monitorován vývoj kontaminace. V podzemních a povrchových vodách se stanovují chlorované benzeny (CB) a jednotlivé izomery hexachlorocyclohexanu (HCH). V roce 1993 se do životního prostředí uvolnilo 10,71 kg HCH a 3,98 kg CB, v roce 1994 14,52 kg HCH a 7,84 kg CB.

V 60. letech Spolana Neratovice zahájila výrobu chlorovaných pesticidů, vyráběl se zde i herbicid 2,4,5-T (sodná sůl kyseliny 2,4,5-trichlorfenoxycetové) kontaminovaný dioxiny. Účinná látka byla prodávána i do zahraničí a míchána s 2,4-dichlorfenoxycetovou kyselinou (2,4-D) do směsi známé jako Agent Orange, používané armádou USA během války ve Vietnamu. Při výrobě vážně onemocněla řada zaměstnanců a došlo k rozsáhlému zamoření dioxiny a dalšími perzistentními organickými látkami.

PROBLEMATIKA ULOŽENÝCH ODPADŮ

Lindan může způsobit akutní otravu (chronická otrava lindanem je netypická, neboť HCH se poměrně rychle vylučuje ledvinami). V tělese vnitřní výsypky lomu Hájek jsou uloženy zbytky výchozích surovin z výroby lindanu, balastní doprovodné produkty – nízkochlorované benzeny: chlorbenzen, dichlorbenzen, trichlorbenzen, tetrachlorbenzen. Sorpce HCH je přímo úměrná množství organické hmoty a nepřímo obsahu jílové hmoty, to znamená, že HCH je sorbován na organické hmotě velmi mírně a na jílech nepatrně s poměrně snadnou opětovou desorpčí. U lindanu je prokázána mikrobiální dechlorace na trichlor-benzeny a tetrachlor-benzeny, dechlorace probíhá rychleji v anaerobním než v prostředí aerobním (Beba, 1993).

Při sesuvu v roce 1977 došlo k obnažení části uložených odpadů i k porušení jejich obalů. Řešení situace trvalo 9 let (1977–1986), kdy byla zpracována projektová dokumentace sanace, realizovaná v roce 1986. Tato sanace se již v roce 1989 ukázala jako nedostatečná (ve vodě z drenážního systému byl zjištěn HCH) a hodnotí realizovaný drenážní systém jako nezabezpečující systematické plošné odvodnění sesuvného tělesa. Převažuje v něm málo účinná podélná drenáž. Drenážní potrubí není dimenzováno, chybí výpočet specifického drenážního odtoku, rozchodu drenáže. Mělo být (ale nebylo) použito dvoupotrubní drenážní potrubí. Realizovaný drenážní systém neumožňuje oddělení podzemní vody přírodní od kontaminované.

Postupem doby bylo na 6 místech uloženo celkem přes 5 000 tun odpadů HCH. Kromě izomerů HCH obsahovaly vzorky ještě 15–20 látek blíže neidentifikovatelných.

Současně s balastními izomery bylo odvezeno cca 100 tun ostatních závadných odpadů (parachlorid, nevyhovující pesticidy). Již v 60. letech docházelo ke stížnostem na převážení balastních izomerů. Při jejich svážení nebylo použito plachet a vložky byly rozsypávány po cestách.

PRŮZKUMNÉ PRÁCE

Na základě studia archivních materiálů a starých map, analýzy archivních leteckých měřických snímků, analýzy satelitních snímků metodami dálkového průzkumu země (DPZ) byla provedena rekonstrukce historie výsypky a byla vypracována morfohydrogeometrická analýza. Účelem metod bylo pokusit se neinvazivním přístupem lokalizovat místa s výskytem nestandardně uložených materiálů, především balastních izomerů HCH.

VYHODNOCENÍ GEOCHEMIE VOD

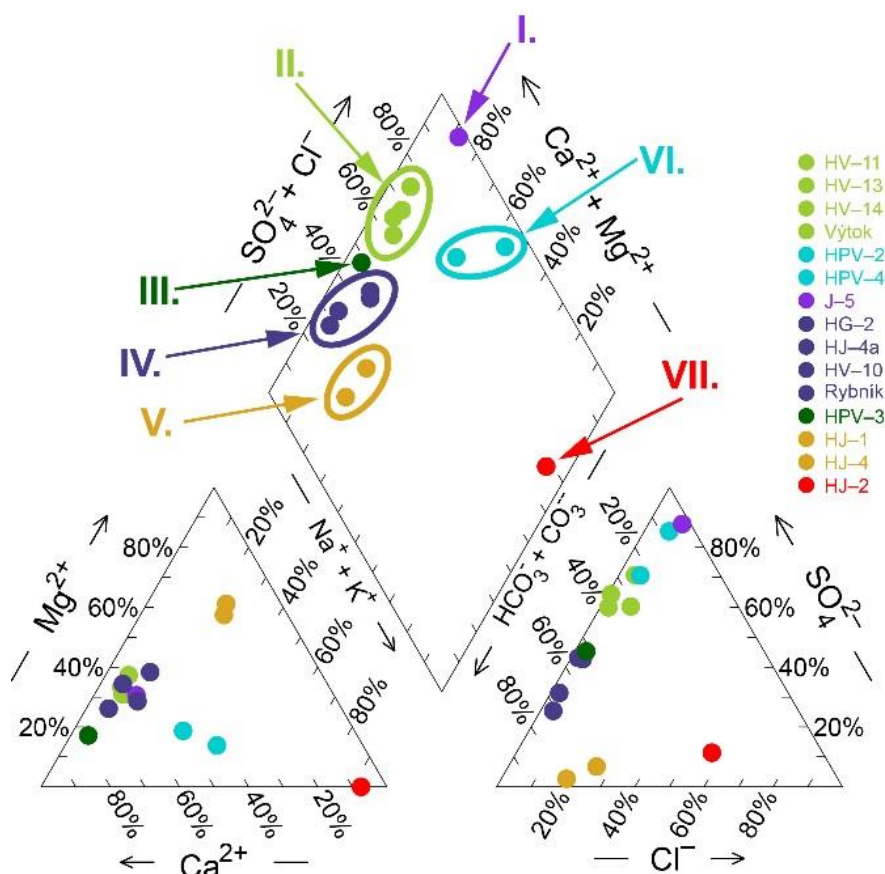
Pro geochemické vyhodnocení složení podzemních vod (obr. 1 a 2) byly použity výsledky chemických analýz podzemních a povrchových vod a program Geochemist's Workbench. První čtyři skupiny představují geochemický vývoj vod od čistě Ca-SO₄ typu (skupina I.) s přechodem k bikarbonátovému typu (skupina IV.). Skupina V. má ve srovnání s předchozími skupinami vyšší zastoupení alkalických kovů. Další dvě skupiny vod se zřetelně vymykají z předchozího trendu vývoje chemického složení vod, který lze charakterizovat jako přechod od síranového k bikarbonátovému typu. Úplně odlišným typem od všech předchozích vod je voda ve skupině VII., která je principiálně vodou Na-Cl s částečnou dotací bikarbonátů. Nejvíce zasažené antropogenní činností jsou vody II. a IV. skupiny, které mají několikanásobně vyšší mineralizaci, než je obvyklé pro typické povrchové a podzemní vody. Nízce mineralizované vody skupiny VI. by mohly odpovídat vodám hluboké zvodně. Extrémní je vzorek z vrtu HJ-2 a složení této vody by mohlo být určeno uloženými průmyslovými odpady (Zeman, 2014).

ODVODNĚNÍ TĚLESA VÝSYPKY

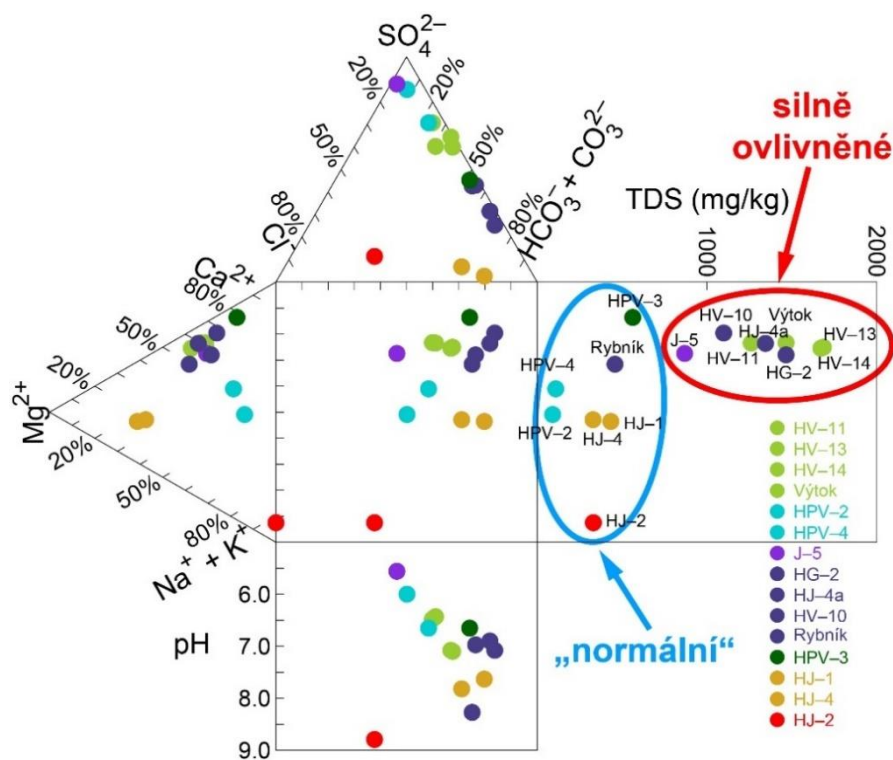
Idea odvodnění tělesa výsypky je založena na zabránění nátoky čistých vod do tělesa skládky jejich odvedením mimo tento prostor. Odvedením nekontaminovaných vod (vod, které natékají do tělesa odvalu) by se mělo snížit množství kontaminovaných vod (vod, které vytékají z tělesa odvalu a saturovaly se kontaminanty).

Omezení přítoku podzemní vody do tělesa výsypky bude provedeno odvodňováním kritických míst subhorizontálním vrtem. Princip metody spočívá v odvodnění kolektoru podzemní vody v eluvii žulového podloží (rozhraní žulového masívu a tělesa výsypky) tak, aby byl snížen kontakt podzemní vody s kontaminanty.

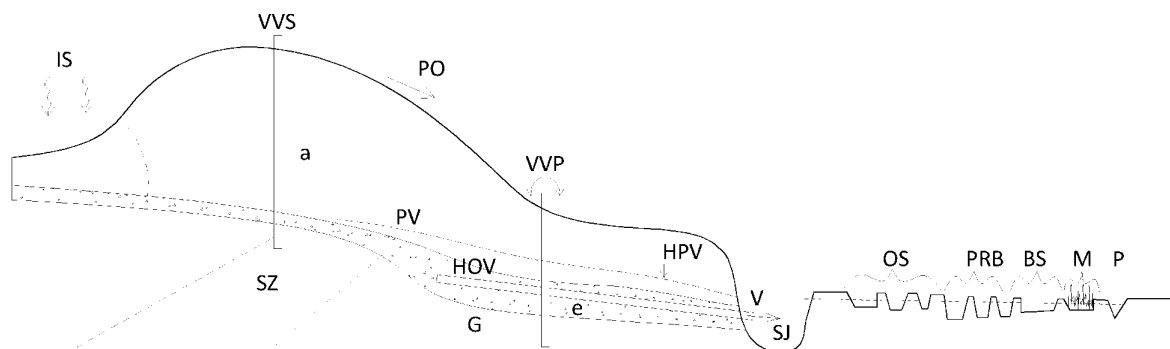
Vrtání odvodňovacího vrtu HOV1 bylo prováděno technologií subhorizontálního dovrchního hloubení ze startovací jámy situované nad mokřadním systémem, sloužícím k dočišťování vytékajících vod. Vrt byl proveden pomocí ocelových perforovaných trubek profilu 89/6 mm (ocel S235) na tzv. ztracené dláto. Perforování trubky bylo navrženo z 1/3. Na úvodní ocelové trubce byla osazena ztracená ocelová zavaděcí korunka, která byla po dovrtní ponechána v počvě vrtu. Vrt byl perforován od úrovně 10 m od ústí vrtu. Dvrchní sklon odvodňovacího vrtu HOV1 jsou 2–3 stupně (Žýma, Bartoň et al., 2019).



Obr. 1 Rozdelení vrtů do skupin v Piperově diagramu



Obr. 2 Porovnání chemického složení podzemních a povrchových vod odvalu lomu Hájek s TDS a pH pomocí Durova diagramu



Obr. 3 Schematický řez odvalem bývalého lomu Hájek

IS – infiltrace atmosférických srážek; A – antropogén (těleso výsypky); e – eluvium; G – žulový masiv porušený (puklinové proudění); SZ – systém zlomů (pukliny); VVS – vertikální vrt suchý (pouze rychlá infiltrace); VVP – vertikální vrt s přetokem (vykazuje přetok po cca 12–14 dnech po vydatných srážkách); PO – povrchový odtok, resp. hypodermický odtok, omezená infiltrace; PV – pramenní vývěr (nátok podzemní vody do tělesa výsypky); HPV – hladina podzemní vody (napjatá); HOV – horizontální odvodňovací vrt; V – výtok z ústí vrtu; SJ – startovací jáma (šachta); OS – oxidace a sedimentace; PRB – propustná reakční bariéra (Fe-špony); BS – biosorpce (rašelina, aktivní uhlí); M – mokřad (mokřadní rostliny, borka); P – potok

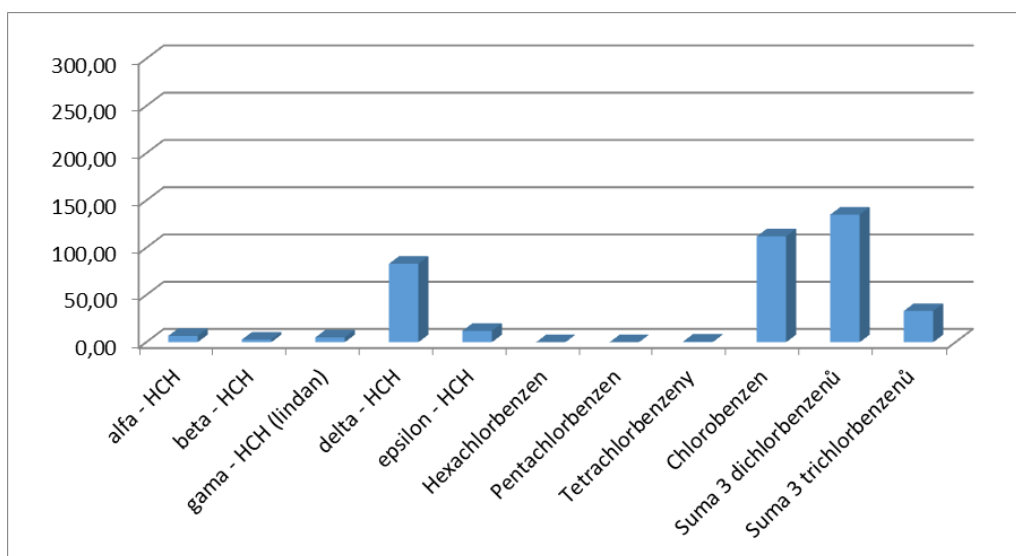
POSANAČNÍ MONITORING

Po provedení subhorizontálního vrtu (září 2020) probíhalo měření kvality vody, vytékající z tohoto vrtu. Primárním účelem bylo ověřit, zda dochází k poklesům koncentrací HCH a CB díky změně napjatostních podmínek ve výsypce v blízkosti původního prameniště, a tím snížení doby vyluhování balastních izomerů HCH a CB do natékající podzemní vody.

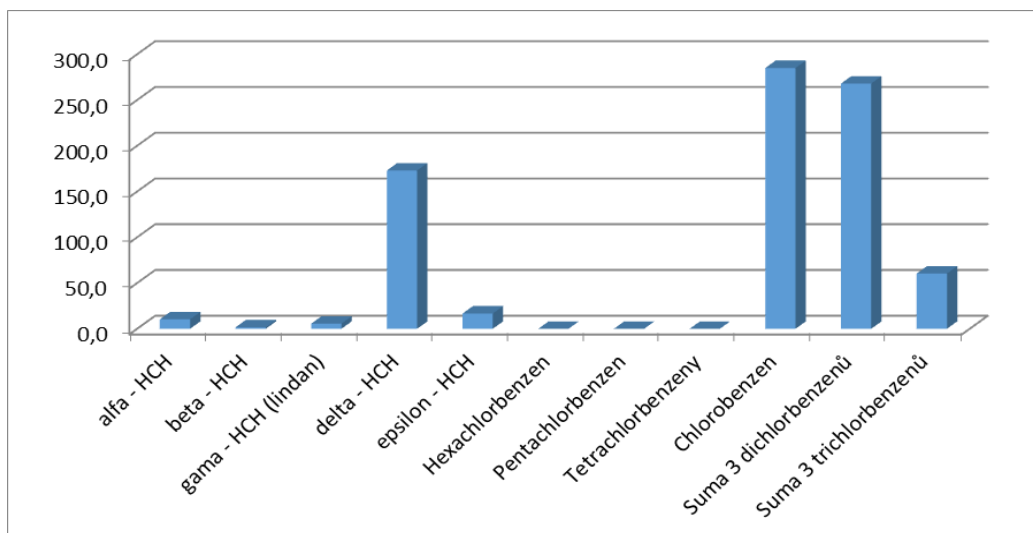
Tento monitoring probíhal v měsíčním intervalu, a to pouze do března 2020, kdy byl ze strany zadavatele (DIAMO, státní podnik, odštěpný závod Správa uranových ložisek) ukončen.

Již v průběhu provádění odvodňovacího subhorizontálního vrtu byl odebrán vzorek vytékající vody a tento byl porovnán se vzorkem ze stávajícího drenážního systému, který je umístěn v tělese výsypky a odvádí tak vody už nabohacené balastními izomery HCH a CB. Na obr. 4 a 5 lze vidět porovnání chemismu z hlediska koncentrací balastních izomerů HCH a CB.

Z porovnání obrázků lze vidět, že se jedná o naprosto stejný typ kontaminace (viz poměrné zastoupení hlavních izomerů $\delta\text{-HCH} : \text{CB} : \sum\text{DCB} : \sum\text{TCB}$), pouze v případě vody vyvěrající ze subhorizontálního vrtu se jedná o vyšší koncentrace – ústí tohoto vrtu je o několik metrů níže než ústí drenážního systému a došlo tak pravděpodobně k odvodnění trvale saturované kontaminované části výsypky.

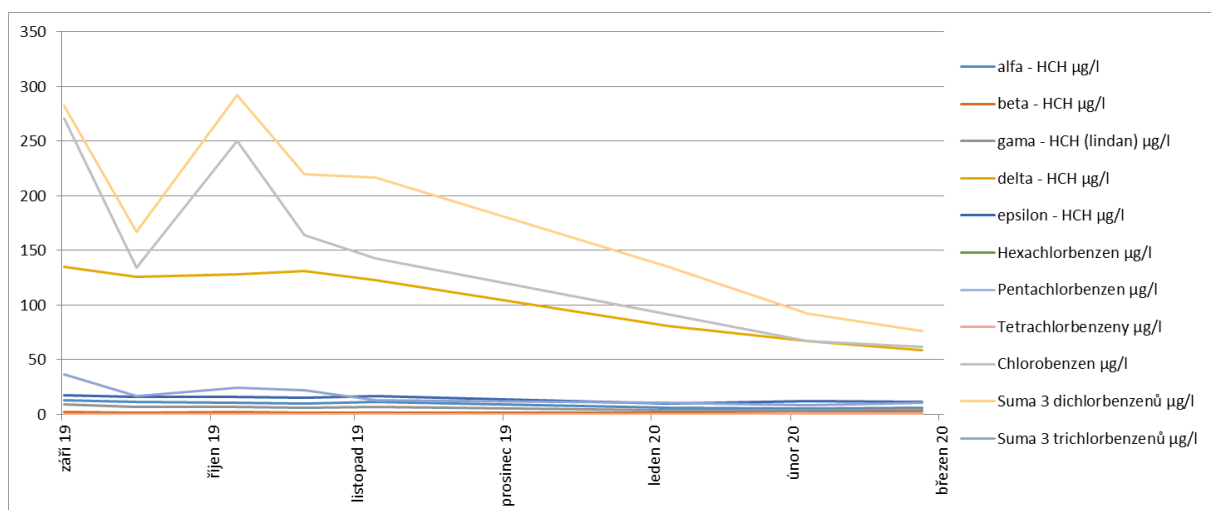


Obr. 4 Zastoupení kontaminantů ve vodě ze starého drenážního systému (únor 2019)



Obr. 5 Zastoupení kontaminantů ve vodě vyvěrající z odvodňovacího subhorizontálního vrtu během jeho hloubení (září 2019)

Při prozatím posledním kole monitoringu kvality vod z výstupu odvodňovacího subhorizontálního vrtu byly zjištěny nižší koncentrace sledovaných izomerů, při zachování stejného poměru sledovaných kontaminantů. Pozvolný pokles sledovaných kontaminantů lze pozorovat z grafického vyjádření vývoje kontaminace – viz obrázek 6. Nelze ovšem s jistotou potvrdit, že pokles koncentrací sledovaných kontaminantů je způsoben účinnějším odvodněním výsypky, resp. zkrácením doby saturace natékající podzemní vody kontaminanty ve výsypce, jelikož monitoring neprobíhal po dobu celého hydrologického roku a jeho součástí nebylo měření hladiny ve vertikálních monitorovacích vrtech, nacházejících se v blízkosti subhorizontálního vrtu.



Obr. 6 Vývoj kontaminace vytékajících vod po provedení odvodnění výsypky

Vypouštěná voda je následně čištěna přes pasivní dočišťovací systém (viz obr. 3), který má za úkol dočistit vytékající vodu tak, aby na odtokovém profilu, tedy těsně před vtokem Ostrovského potoka do rybníka Horní Štít (cca 1,4 km od výsypky) splňovaly limitní koncentrace balastních izomerů HCH a CB dle Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. (Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech) v platném znění.

ZÁVĚRY

Odvodňovací subhorizontální vrt odvodnil těleso výsypky tak, že veškerá voda v současnosti odtéká tímto vrtem – došlo tak k vysušení stávajícího drenážního systému, a to díky změně napjatostních podmínek v tělese odvalu. Vytékající voda má prozatím stejné chemické složení jako měla drenážní voda (drenáž se nachází nad odvodňovacím vrtem). Vzhledem ke skutečnosti, že počva odvodňovacího subhorizontálního vrtu se nachází v blízkosti původní strže, tedy místa, kde vyvěrala podzemní voda před zavážením tělesa a kde dosud dochází k primární dotaci podzemní vody

do tělesa výsypky, lze předpokládat, že zdržení podzemní vody bude významně kratší a nebude saturovat kontaminovanou část výsypky, jelikož dojde k jejímu rychlejšímu odvedení z tělesa výsypky nově vytvořenou privilegovanou cestou pod samotným tělesem výsypky (v eluvii žuly a podložním jílu).

LITERATURA

BÁRTA, V. (1994): Hájek u Karlových Varů, Odvodnění odvalu, Geofyzikální průzkum. Geofyzika a.s., Brno

BEBÁ, J. (1993): Hájek – doplňkový průzkum, Aquatest Stavební geologie, a.s., Praha

DOLEŽEL, M. (1972): Likvidační zpráva ložiska Hájek-jih – Československý uranový průmysl Zadní Chodov

DURAS, R. ET AL. (2013): Zpráva z geofyzikálního průzkumu, GEOTest, a.s., Ostrava

DVOŘÁK, P. (1991): Expertiza pro průzkum a eliminaci vlivu balastních izomerů HCH ve výsypce lomu Hájek na životní prostředí. Stavební fakulta ČVUT Praha

KOHOUT, P. (2013): Hájek – Technicko-ekonomická studie, Atmogeochemický průzkum, Forsapi, s.r.o., Praha

NOVOTNÝ, J., PÝCHA, R., PARÁK, J., BUKOVSKÝ, P. (1995): Sanace lomu Hájek – Zpracování podkladových materiálů – Inerprojekt odpady, Praha

POLÁCH, L., BARTOŇ, J. ET AL. (2015): Technicko-ekonomická studie sanace odvalu lomu Hájek, II. a III. etapa, Závěrečná zpráva, AQUATEST, a.s., Praha

ŠKÁRA, J. ET AL. (2019): Sanace lomu Hájek – Realizace, Eliminace vlivu přítoku podzemních vod do tělesa výsypky, Projektová dokumentace pro provádění stavby, AQUATEST, a.s., Praha

ZEMAN, J. (2014): Vyhodnocení geochemie vod z vrtů na odvalu lomu Hájek 2013–2014, PřF MU Brno

ZÝMA, Z., BARTOŇ, J. ET AL. (2019): Sanace lomu Hájek – Eliminace vlivu přítoku podzemních vod do tělesa výsypky, G-servis Praha spol. s r.o., Ostrava

ELEKTROKINETICKÉ A ELEKTROLYTICKÉ PROCESY DEGRADÁCIE ZNEČISŤUJÚCICH LÁTKOK

Claudia Č I Č Á K O V Á
Roman T Ó T H

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra geochémie

ÚVOD

Každoročne sa vo svete vyprodukuje milióny ton nebezpečného odpadu. V minulosti sa vo vzťahu k životnému prostrediu nakladalo s odpadmi a nebezpečnými látkami veľmi nedbalo. Dôsledkom takýchto činností boli úniky nebezpečných látok do okolitého prostredia. Mnohé lokality, tak boli znečistené anorganickými látkami (napr. potencionálne toxickými prvkami), organickými i ďalšími znečisťujúcimi látkami, ktoré mali negatívny vplyv na kvalitu pôd, podzemných vôd a okolitých ekosystémov. Už počas minulých desaťročí boli vyvíjané nové a inovatívne technológie a metódy, ktoré by efektívne odstraňovali znečisťujúce látky z týchto médií.

Na lokalitách s nízkou hydraulickou vodivosťou, kde prevládajú ilovité horniny alebo zeminy s malou pórovitosťou, a ktoré sú pretkané mikroskopickými kapilármi, v ktorých sú prítomné znečisťujúce látky je ich odstraňovanie pomerne náročné a prakticky jediným riešením je odčistenie celej znečistenej oblasti. Avšak, mnohokrát sú znečistené oblasti natoľko rozsiahle a objemy znečistených podzemných vôd natoľko veľké, že je prakticky nemožné takéto oblasti sanovať ex—situ. A práve na takýchto lokalitách je účinné aplikovať elektrokinetické a elektrolytické procesy elektrogeochémie. Napriek tomu, že začiatky využívania jednosmerného prúdu pri degradácii znečisťujúcich látok (elektrokinetickej remediácie) v životnom prostredí siahajú do začiatkov 90. rokov minulého storočia (Lageman, 1993), je táto metóda na Slovensku stále považovaná za inovatívnu metódu a nenašla zatiaľ stabilné uplatnenie v praxi.

ELECTROKINETIC AND ELECTROLYTIC PROCESSES OF POLLUTANTS DEGRADATION

Abstract: Electrokinetic remediation is a developing remediation technology for the restoration of soils, sludge and sediments contaminated with inorganic and/or organic compounds. Electrokinetics (EK) has emerged as a potential in situ soil remediation, particularly effective in low-permeability soils which are often difficult to treat by other treatment techniques. EK relies on imposing a voltage of DC current across the soil, which would engender three types of flows: electromigration, which causes ions to move to the electrode of opposite sign; electrophoresis, which causes charged particles, such as negatively charged clay particles or bacteria (mostly negatively charged but also some positively charged) to the electrode of the opposite sign; and electroosmosis, which occurs only when a zeta potential exists in the soil (typical of clay and silt) that would cause the movement of water.

Key words: electrodes, electromigration, electroosmosis, electrolysis, direct current

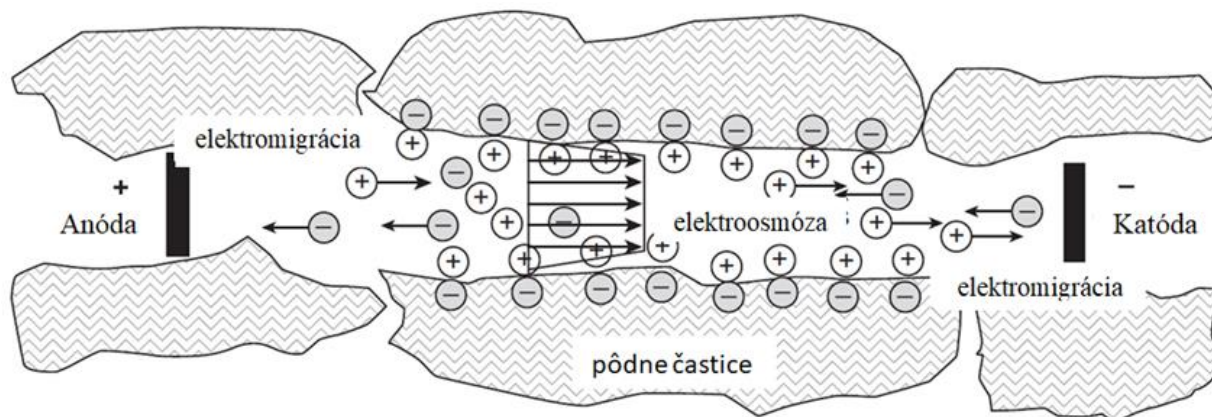
PRINCÍPY METÓDY

Všetky elektrokinetické a elektrolytické procesy sú založené na vytvorení elektrického poľa v horninovom prostredí, v okolí elektród. Elektrické pole sa vytvára aplikovaním jednosmerného prúdu medzi dvojicou alebo sériou elektród v horninovom prostredí. Preferujú sa nižšie napätia jednosmerného prúdu, priemerné 50–150V (Brusseau, 2019). Aplikácia elektrického napätia medzi elektródami zapríčiní pohyb vody a znečisťujúcich látok od anódy ku katóde, tiež migráciu iónov (kontaminantov) smerom k opačne nabitým elektródam pomocou rozličných fyzikálnych a chemických mechanizmov, ako sú elektrolyza vody, elektroforéza, elektromigrácia a elektroosmóza (Istrate et al., 2018; O'Brien et al., 2017; Godheja et al., 2016; Hassan, 2016, Osaai, 2020, Acar a Alshawabkeh, 1993).

ELEKTROKINETICKÉ TRANSPORTNÉ JAVY

Procesy elektrogeochémie pozostávajú z dvoch čiastkových javov –elektrokinetických a elektrolytických. Elektrokinetické deje spôsobujú pohyb roztoku s kontaminantom naprieč horninovým prostredím, prípadne vodou a elektrolytické procesy následne spôsobujú rozklad kontaminantu prostredníctvom elektrónov uvoľňovaných z elektród (Cádrová, 2012; Acar a Alshawabkeh, 1993). Elektrokinetické procesy sa uskutočňujú na rozhraní medzi tuhú fázou a roztokom elektrolytu, kde vzniká gradient elektrického napätia, ktorý je vyvolaný nerovnomerným rozložením aniónov a kationov vo vrstve roztoku, ktorá prilieha k povrchu tuhej fázy. Čím vzniká elektrolytická dvojvrstva (Fisher et al., 1989).

Hlavným cieľom aplikácie jednosmerného elektrického prúdu je docieľiť migráciu podpovrchových znečisťujúcich látok pozdĺž elektrického poľa prostredníctvom elektroosmózy, elektromigrácie, elektroforézy a difúzie (Virikutyte et al., 2002, Acar a Alshawabkeh, 1993).



Obr. 1 Elektrokinetické transportné javy – upravené podľa (Cameselle, 2015).

ELEKTROMIGRÁCIA

Elektromigrácia je transport voľných iónov a iónových komplexov k elektródam opačného náboja pod vplyvom elektrického poľa. K elektromigrácii dochádza, keď sú vo zvodnenom horninovom prostredí prítomné vysoko rozpustné ionizované anorganické látky vrátane kationov kovov, chloridov, dusičnanov a fosforečnanov (Virikutyte et al., 2002).

Elektromigrácia je zodpovedná za transport potenciálne toxických prvkov, anorganických aniónov a iónových alebo ionizovateľných organických molekúl. Miera elektromigrácie závisí od pôdnej konduktivity, pórovitosti pôd, pH, prúdovej hustoty, koncentrácie iónov a od prítomnosti ďalších iónov, ktoré môžu konkurovať pri prenose elektrického náboja (Cameselle, 2015).

Cameselle (2015) ďalej uvádza, že rýchlosť elektromigrácie (V_{em}) konkrétneho iónu je priamo úmerná jeho elektrickému náboju a gradientu napätia:

$$V_{em} = u_i z_i n t F E \quad (\text{vzorec č. 1})$$

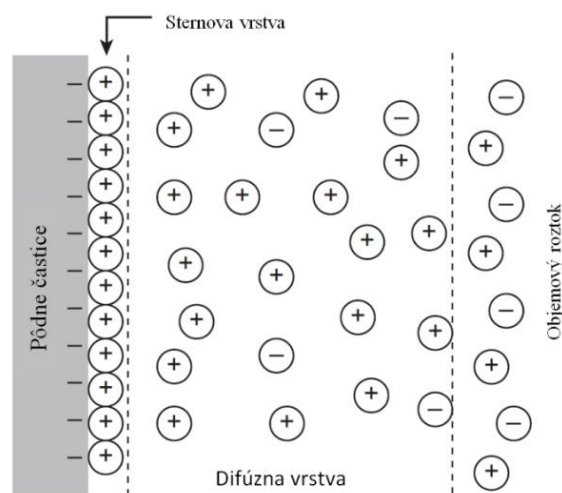
kde:

- u_i iónová mobilita ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
- z_i elektrický iónový náboj
- n porozita
- t turtozita (zakrivenosť pôdných častočiek)
- F Faradayova konštanta ($96,487 \text{ }^\circ\text{C} / \text{mol}\cdot\text{e}^-$)
- E sila elektrického poľa (V/m)

ELEKTROOSMÓZA

Fisher et al. (1989) definuje elektroosmózu ako transport kvapaliny (elektrolytu), ktorý vyvoláva vonkajšie napätie na okolitý systém a je spôsobený existenciou elektrického napätia U prostredia, teda vplyvom elektrického prúdu.

K elektroosmóze dochádza pôsobením elektrického poľa, ktoré spôsobuje pohyb pórovej kvapaliny (pričom pôdna masa, resp. horninové prostredie ostáva statické – nehybné), ktorá obsahuje rozpustené iónové a neiónové zlúčeniny, smerom k elektródam. Vo všeobecnosti sú povrchy pôdných častíc nabité záporným nábojom a pozitívne nabité ióny sa sústreďujú v difúznej dvojvrstve priľahlej k povrchu pôdných častíc. Pod vplyvom elektrického potenciálu nadbytočné (voľné) ióny migrujú v rovine rovnobežnej s povrchom pôdných častíc smerom k opačne nabitým elektródam. Keď tieto nadbytočné ióny migrujú, pôsobia určitou hybnou silou (momentom) na molekuly okolitej tekutiny prostredníctvom viskózných síl a vytvárajú tak elektroosmotický tok (Cameselle a Reddy, 2012).



Obr. 2 Difúzna dvojvrstva – upravené podľa (Cameselle, 2015).

Elektroosmóza je transportným mechanizmom pre organické aj anorganické znečisťujúce látky, ktoré sú rozpustené, suspendované alebo v emulgovanej forme. Podľa Helmholtz-Smoluchowskej teórie je elektroosmotická rýchlosť (v_{eo}) priamo úmerná aplikovanému napätiu (E_z), zeta potenciálu (ζ) a permitivite fluida (D) (starší názov – dielektrická konštanta) a je nepriamo úmerná k viskozite kvapaliny η (Cameselle a Reddy, 2012):

$$V_{eo} = -\frac{D\zeta}{\eta} E_z \quad (\text{vzorec č.2})$$

Objemový prietok sa definuje ako:

$$q_{eo} = nA \frac{D\zeta}{\eta} E_z \quad (\text{vzorec č.3})$$

A koeficient elektroosmotической permeability sa uvádza ako:

$$k_{eo} = n \frac{D\zeta}{\eta} \quad (\text{vzorec č.4})$$

kde:

- η je póroznosť,
- A oblasť kolmého povrchu na smer prúdenia,
- D dielektrická konštanta roztoku,
- ζ zeta potenciál,
- η viskozita roztoku,
- E_z gradient napätia v smere prúdenia (v tomto prípade z),
- k_{eo} koeficient elektroosmotической permeability.

Teda elektroosmotický tok prúdiaci cez nízko priepustné oblasti je významne väčší ako tok dosiahnutý obyčajným (prirodzeným) hydraulickým gradientom. Elektroosmotický tok napomáha advektívnemu transportu rozpustených znečisťujúcich látok smerom k elektródam, kde môže následne dochádzať k ich degradácii. Elektroosmotický tok závisí jednak od dielektrickej konštanty (permitivity), viskozity pórovej kvapaliny (vody) a na povrchovom náboji pôdnej matrice, vyjadrenej zeta potenciálom (elektrický potenciál na prechode medzi nepohyblivými a pohyblivými časticami difúznej dvojvrstvy). Zeta potenciál je závislý na mnohých parametroch vrátane typu ílových minerálov a prítomných iónových častíc a tiež na pH, iónovej sile a teplote. Ak sú kationy a anióny v difúznej dvojvrstve rovnomerne rozložené, vytvárajú rovnomerný, ale opačný tok, čo vytvára "nulový tok" a vtedy je zeta potenciál nulový. Avšak, osmotický tok vzniká vtedy, ak moment pôsobiaci na tekutinu v jednom smere prevyšuje moment tekutiny prúdiacej v opačnom smere (Cameselle a Reddy, 2012).

Zmeny hodnoty pH v pôdach, vyvolané elektrolytickými reakciami, ovplyvňujú zeta potenciál pôdných častíc, a teda ovplyvňujú aj elektroosmotický tok. Nízka hodnota pH v blízkosti anódy môže klesnúť pod bod nulového náboja pôdy

a v takom prípade sú povrchy pôdných častíc pozitívne nabité. Zatiaľ čo vysoká hodnota pH v blízkosti katódy môže byť vyššia ako bod nulového náboja pôdy, kedy sú povrchy pôdných častíc negatívnejšie. Elektroosmotický tok môže byť redukovaný a dokonca až zastavený, ak sa pôda v okolí anódy acidifikuje. V prípade, ak by sa väčšina pôdy acidifikovala, elektroosmotický tok môže byť zvrátený - reverzný a zmení sa z typického smeru od anódy ku katóde na smer opačný, od katódy k anóde. Tento jav Cameselle a Reddy (2012) nazývajú ako elektro-endoosmóza (reverzná elektroosmóza).

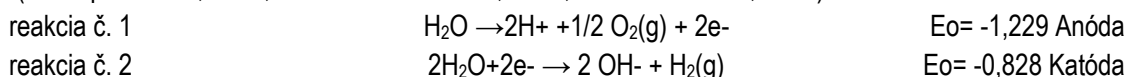
ELEKTROFORÉZA

Elektroforéza je pohyb koloidných častíc alebo častíc jemných suspenzií v elektrickom poli. Pohybuje sa pevná fáza, obdobne ako pri elektromigrácii. Pri elektroforéze, sa pod pôsobením vonkajšieho elektrického poľa pohybuje dispergovaná pevná fáza vzhľadom ku kvapaline. V prípade nízko priepustných pôd, kde priemer veľkosti pórov je príliš malý, elektroforéza a pohyb koloidných častíc nie sú významné (Cameselle, 2015).

Elektroforéza je významná len v prípade, ak sú do pôdy vpravované surfaktanty vo forme micél (nabitých častíc) s ostatnými zlúčeninami, alebo keď je metóda využívaná na dekontamináciu kalov (Acar a Alshawabkeh, 1993).

ELEKTROLYTICKÉ PROCESY

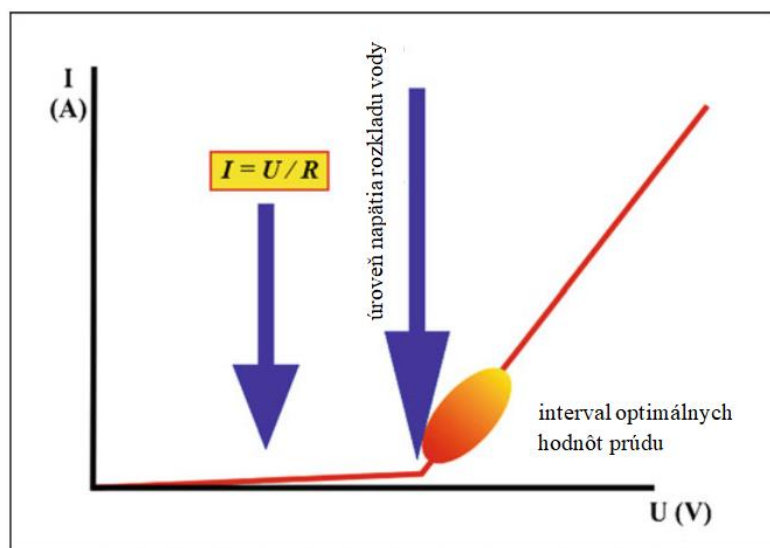
Elektrolytické javy sú procesy, ktoré prebiehajú na elektródach a ich blízkom okolí, keď sa na elektródy aplikuje elektrický potenciál (napätie). Obsah rozpustených látok v podzemnej vode určuje jej elektrickú vodivosť, ktorá určuje prúdovú hustotu, teda počet elektrónov, ktoré sa môžu pri určitom napätí prenášať horninovým prostredím. Ak však dôjde k prekročeniu praktického rozkladného napätia na elektróde, dôjde k elektrolyze vody podľa reakcie č. 5 a reakcie č. 6 (Fallahpour et al., 2016; Acar a Alshawabkeh, 1993; Černík a Zeman, 2020):



Pri elektrolyze dochádza k tvorbe rozdielneho pH a redoxných podmienok na elektródach, čím sú definované okrajové podmienky procesu.

Na anóde sa v dôsledku elektrolyzy vody vytvárajú H^+ ióny, čo má za následok vytvorenie v okolí anód kyslé pH a oxidačné prostredie, zatiaľ čo v okolí katódy sa v dôsledku nárastu OH^- iónov vytvorí alkalické pH a redukčné prostredie. Kyslý front („čelo“ kyslého frontu pH) je nesený smerom ku katóde elektrochemickou migráciou, difúziou a advekciou (Virukyte et al., 2002). Transport kyslého „čela“ bude spomaľovaný pufrovacou kapacitou pôdy, kaolinické íly budú mať nižšiu pufrovaciu kapacitu než ílitické pôdy (Acar a Alshawabkeh, 1993).

Elektrolyza vody, to sú vlastne redoxné procesy, ktoré sa objavujú, ak sa presiahne rozkladné napätie. Redoxné reakcie vo všeobecnosti môžu viesť k zmenám v acido-bázických rovnováhach (Pavelková et al., 2021). Princípom je dotácia elektrónov do prostredia pomocou elektrického prúdu s vhodnou prúdovou hustotou. Pri prekročení rozkladného napätia (obr. 3) sa zvyšuje konduktivita vody a znižuje sa odpor (Černík a Zeman, 2020).



Obr. 3 Závislosť prúdu na napätí pri prekročení praktického rozkladného napätia, upravené podľa (Černík a Zeman, 2020).

ZÁVER

Elektrokinetická remediácia je inovatívnou metódou, ktorá je aplikovateľná na širokú škálu znečisťujúcich látok od anorganických cez organické až po rádioaktívne. Je založená na princípoch transportu kontaminantov pod vplyvom elektrického prúdu (prostredníctvom elektromigrácie, elektroosmotického toku, elektroforézy a čiastočne difúzie) a elektrolytického rozkladu znečisťujúcich látok na elektródach počas elektrolýzy vody.

Táto metóda prináša so sebou viacero výhod aj nevýhod. Medzi výhody tejto metódy patrí jej finančná nenáročnosť, pomerne vysoká účinnosť degradácie v nepriepustných ílovitých pôdach oproti klasickým konvenčným metódam, ďalej relatívna neinvazívnosť s minimálnymi zásahmi do životného prostredia, flexibilita využitia in situ aj ex situ či kombinovateľnosť s ďalšími sanačnými metódami, napríklad s chemickou oxidáciou (KMnO_4) alebo redukciou (nZVI), prípadne s bioremediáciami alebo s fyto-remediáciami. Avšak, tieto integrované technológie sa musia testovať pre každú lokalitu (aplikáciu), aby sa vybrali vhodné prevádzkové podmienky na zabezpečenie prežitia a vývoja mikroorganizmov a rastlín. Fyzikálno-chemické podmienky pôdy (pH, teplota, koncentrácia kontaminantov a živín, ...) musia byť monitorované a kontrolované, aby sa zabezpečila a zvýšila biologická aktivita v pôde (Cameselle a Gouieva, 2018).

Najväčšie finančné náklady tvoria najmä materiály elektród a spotreba elektrickej energie, ktorú však možno získať použitím buď solárnych článkov alebo striedavým vypínaním prúdu (Zhou et al., 2018). Nevýhodami môžu byť rozpúšťanie korozívnych anodických materiálov či nežiaduce okysľovanie prostredia pri anodickej elektrolýze vody.

LITERATÚRA

- ACAR, Y.B. & ALSHAWABKEH, A.N. (1993):** Principles of Electrokinetic Remediation. Environmental Science & Technology, Vol. 27, 2638-2647.
- BRUSSEAU, M.L. (2019):** Chapter 19 - Soil and Groundwater Remediation. In: Environmental and Pollution Science (Third Edition), Academic Press, p. 329-354.
- CÁDROVÁ, L. (2012):** Laboratorní výzkum elektrodredukce chlorovaných uhlovodíků, diplomová práce. Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, Technická univerzita Liberec. p.14-16.
- CAMESELLE, C. & REDDY, K.R. (2012):** Development and enhancement of electro-osmotic flow for the removal of contaminants from soils. Electrochimica Acta, 86:10, 10-22.
- CAMESELLE, C. (2015):** Electrokinetic remediation and other physico-chemical remediation techniques for in situ treatment of soil from contaminated nuclear and NORM sites. In: L. v. Velzen, ed. Environmental Remediation and Restoration of Contaminated Nuclear and Norm Sites. Vigo, Spain: Woodhead Publishing, 161-184.
- CAMESELLE, C. & GOUVEIA, R. (2018):** Electrokinetic remediation for the removal of organic contaminants in soils. Current Opinion in Electrochemistry, Vol. 11, 41-47.
- ČERNÍK, M. & ZEMAN, J. (2020):** Geochemical Principles of Reductive Remediation Processes. In: Filip, J., Cajthaml, T., Najmanova, P., Černík, M., Zbořil, R. (2020): Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment. Applied Environmental Science and Engineering for a Sustainable Future. Springer, Cham., 12-16.
- FALLAHPOUR, N., YUAN, S., RAJIC, L., ALSHAWABKEH, A.N. (2016):** Hydrodechlorination of TCE in a circulated electrolytic column at high flow rate. Chemosphere, 144, 59-64.
- FISHER, O., KIŠOVÁ, L., MIADOKOVÁ, M., MOLLIN, J. (1989):** Fyzikálna chémia-termodynamika, elektrochémia, kinetika, koloidné systémy. Bratislava: Slovenské pedagogické nakladateľstvo, 1-312.
- ISTRATE, I.A., COCĂRTĂ, D.M., WU, Z., STOIAN, M.A. (2018):** Minimizing the health risks from hydrocarbon-contaminated soils by using electric-field based treatment for soil remediation. Sustainability, 10, 253.
- HASSAN, I.A. (2016):** Electrokinetic enhanced bioremediation of soils contaminated with petroleum hydrocarbons (Electronic Thesis and Dissertation Repository). p. 3693.
- GODHEJA, J., SHEKHAR, S.K., SIDDIQUI, S.A., MODI, D.R. (2016):** Xenobiotic compounds present in soil and water: A review on remediation strategies. Journal of Environmental & Analytical Toxicology, 6, 392.
- LAGEMAN, R. (1993):** Electro-reclamation: Application in the Netherlands. Environmental Science Technology, Vol. 27, 2648-2650.
- O'BRIEN, P.L., DESUTTER, T.M., CASEY, F.X.M., WICK, A.F., KHAN, E. (2017):** Evaluation of soil function following remediation of petroleum hydrocarbons – a review of current remediation techniques. Current Pollution Reports, 3 (3), 192-205.
- OSSAI, I.C., AHMED, A., HASSAN, A., HAMID, F.H. (2020):** Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: a review. Environmental Technology and Innovation, Volume 17, February 2020, 100526.
- PAVELKOVÁ, A., CENCEROVÁ, V., ZEMAN, J., ANTOS, V., NOSEK, J. (2021):** Reduction of chlorinated hydrocarbons using nano zero-valent iron supported with an electric field. Characterization of electrochemical processes and thermodynamic stability. Chemosphere, 128764(265), 1-9.
- VIRKUTYTE, J., SILLANPÄÄ, M., LATOSTENMAA, P. (2002):** Electrokinetic soil remediation - critical overview. The Science of the Total Environment, Issue Volume 289, pp. 97-121.
- ZHOU, M., XU, J., ZHU, S., WANG, Y., GAO, H. (2018):** Exchange electrode-electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil using solar energy. Separation and Purification Technology 190 (2018) 297-306.

BIOLÚHOVANIE OXIDOV MANGÁNU PROSTREDNÍCTVOM MIKROSKOPICKEJ VLÁKNITEJ HUBY *ASPERGILLUS NIGER*

Bence FARKAŠ
Michaela MATULOVÁ
Marek BUJDOŠ
Martin URÍK

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Ústav laboratórneho výskumu
geomateriálov

ÚVOD

Mikroskopické vlákňité huby patria do skupiny organizmov, ktoré svojou aktivitou významne prispievajú k zmenám foriem vystupovania rôznych prvkov (Duborská et al., 2017, Matúš et al., 2019) vrátane mangánu (Gadd, 2010). Mangán je nevyhnutným prvkom pre každý organizmus. Poskytuje a riadi rôzne funkcie v bunke počas syntézy a aktivácie enzýmov, podieľa sa na metabolizme glukózy a lipidov. Ďalej urýchľuje syntézu bielkovín spojenú so syntézou vitamínu B a ako súčasť Mn-superoxiddizmutázy reguluje oxidačný stres (Archibald a Fridovich, 1981). Avšak vo vysokých koncentráciách je mangán toxický pre organizmy, preto sú niektoré druhy mikroorganizmov schopné rôznymi mechanizmami imobilizovať alebo vylúčiť špecifickými transportérmi (Culotta et al., 2005).

Oxidy, hydroxidy a oxohydroxidy mangánu sú reaktívne minerálne fázy, ktoré majú dôležitú úlohu v biogeochemických cykloch rôznych prvkov. Patria medzi najsilnejšie oxidanty nachádzajúce sa v prírodnom prostredí (Goldberg, 1954; Tebo et al., 2004). Sú tiež súčasťou prírodných geochemických bariér, ktoré vďaka schopnosti účinne adsorbovať a imobilizovať kovy a polokovy ovplyvňujú mobilitu rôznych rizikových prvkov (Martinez-Finley et al., 2013). V prírode sa vyskytujúce formy mangánu však ľahko podliehajú mikrobiálnym transformáciám (Suda a Makino, 2016). Mikrobiálne indukovaná destabilizácia, rozpúšťanie alebo vznik nových minerálnych fáz môže v konečnom dôsledku ovplyvniť aj mobilitu rôznych kovov a polokovov (Duborská et al., 2020; Milová-Žiková et al., 2016).

Cieľom nášho výskumu je pozorovanie interakcie kmeňa mikroskopickej vlákňitej huby *Aspergillus niger* s rôznymi oxidmi mangánu a sledovanie dôsledkov jej vplyvu na distribúciu mangánu v kultivačnom systéme.

BIOLEACHING OF MANGANESE OXIDES BY MICROSCOPIC FILAMENTOUS FUNGUS *ASPERGILLUS NIGER*

Abstract: Manganese oxides and (oxo)hydroxides are the most common secondary minerals of manganese in soil. Manganese minerals play an important role in biogeochemical cycles of various elements, since they act as natural geochemical barriers. Since the stability of manganese phases is exposed to microbial biodeterioration, it is essential to monitor the microbial activity in soils. Microscopic filamentous fungi actively contribute to manganese transformation and mobilization from manganese oxides' therefore in this report we have evaluated their contribution.

Keywords: manganese oxides, biodeterioration, *Aspergillus niger*, extracellular metabolites, manganese transformation

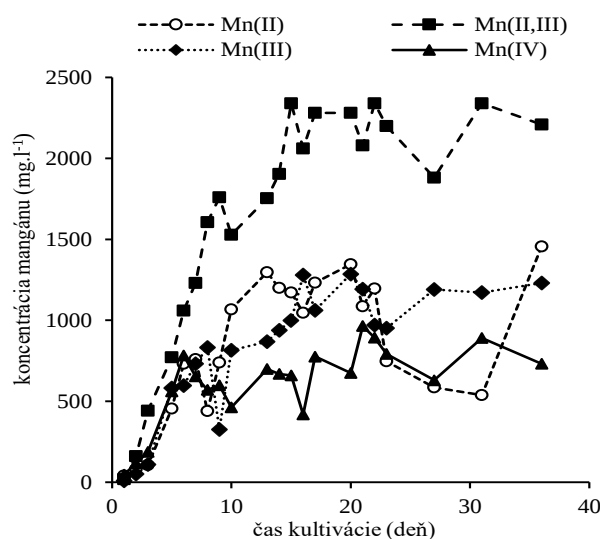
MATERIÁL A METÓDY

Rôzne syntetické oxidy mangánu (MnO ; Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 ; Sigma-Aldrich) v rôznych oxidačných stupňoch, sme využili pri kultivačných experimentoch ako substrát pre sledovanie biodeteriorácie v dôsledku metabolickej aktivity mikroskopickej vlákňitej huby. Substráty v rozdielnych hmotnostiach boli rozsuspendedované do sterilného živného média podľa Sabourauda (HiMedia) s objemom 50 mL. Suspenzie sme následne inokulovali spórmi 14-dňovej kultúry *A. niger* v aseptických podmienkach. Získané inokulované suspenzie sme nechali staticky kultivovať 36 dní pri 25 °C v tme. Kontrolné experimenty tvorili roztoky živného média inokulované vlákňitou hubou. V roztokoch médií sme v rôznych časových intervaloch stanovili pH a vo filtrátoch živných médií sme stanovili koncentrácie celkového mangánu hmotnostným spektrometrom s indukčne viazanou plazmou (Perkin-Elmer, model ELAN 6000) a taktiež sme kvalitatívne a kvantitatívne stanovili nízkomolekulové organické kyseliny kapilárnou izotachoforézou (Villa Labeco, model ZKI 01).

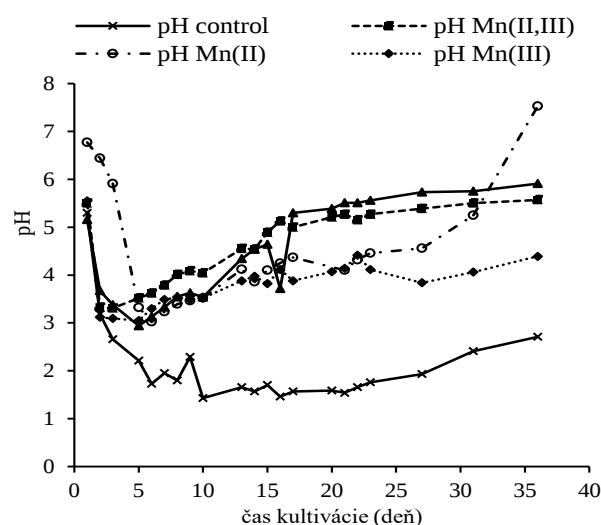
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Mikroskopická vlákňitá huba bola schopná prostredníctvom metabolickej aktivity rozpúšťať a mobilizovať mangán z jeho nerozpustných oxidov (Obr. 1). V najväčšej miere sa (bio)extrahoval mangán do živného média z Mn_3O_4 . Najstabilnejším oxidom bol MnO_2 , z ktorého sa rozpustilo v priebehu kultivácie najmenej. Metabolická aktivita mikroskopickej vlákňitej huby teda spôsobuje rozpúšťanie oxidov mangánu, ktoré pravdepodobne prebieha prostredníctvom acidolýzy alebo pomocou redukčnej mobilizácie (Burgstaller a Schinner, 1993).

Obr. 2. znázorňuje, že počiatočné pH živného média (na úrovni okolo 5,6) huba znížila, a že počas celej kultivácie sa pH média pohybovalo v kyslej oblasti. Mikroorganizmus znížením pH okolitého prostredia nielen získava (minerálne) živiny z tuhých substrátov, ale biologicky indukovaná acidifikácia slúži aj ako ochranný mechanizmus pred konkurujúcimi mikroorganizmami (Fomina et al., 2005).



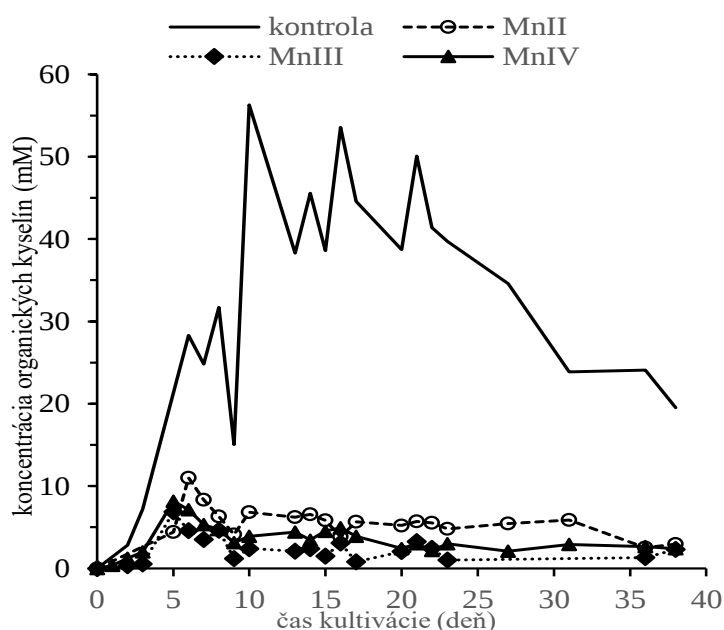
Obr. 1 Zmeny koncentrácie celkového rozpusteného mangánu v živnom médiu počas statickej kultivácie mikroskopickej vláknitej huby *A. niger* v prítomnosti rôznych oxidov mangánu



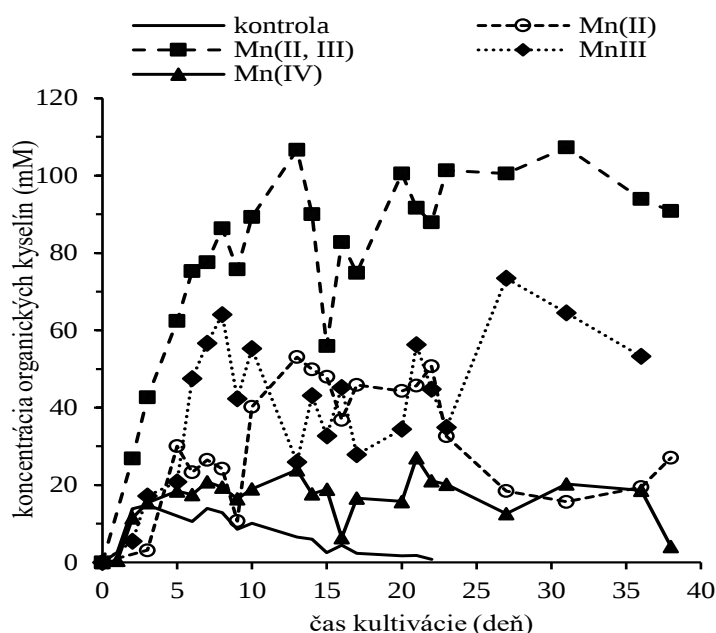
Obr. 2 Vývoj pH živného média počas experimentu v rôznych kultivačných systémoch (kontrola, MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO₂)

Kyslé prostredie v intervale pH 4-6 uľahčuje redukčné rozpúšťanie oxidov mangánu. Avšak aby došlo k účinnej mobilizácii mangánu, potrebujeme okrem dostupnosti protónov aj prítomnosť redukčného činidla, akým je napríklad hubou produkovaný oxalát. Xyla a kol. (Xyla et al., 1992) preukázali, že pri redukčnom rozpúšťaní MnO₂ je biogénny oxalát spotrebovaný pri vzniku Mn²⁺ v pomere 1:1 (pri spotrebe 4 H⁺).

Walaszczyk a kol. (Walaszczyk et al., 2018) uvádzajú, že produkcia oxalátu mikroskopickou hubou *A. niger* je najintenzívnejšia pri hodnote pH 6, pričom hodnoty vyššie alebo nižšie ako pH 6 spôsobili zníženie exudácie tohto metabolitu do extracelulárneho prostredia. Naše pozorovania počas kultivácie však preukázali najvyššie koncentrácie produkovaného oxalátu pri najnižších hodnotách pH, ktoré sa pohybovali pod hodnotou pH 6 (obr. 2). Maximálnu koncentráciu oxalátu sme zaznamenali pri kontrolnom experimente na úrovni 56 mM (pH 1,43) a to bez pridaného oxidu mangánu, nasledoval MnO s koncentráciou 11 mM (pH 3,02), MnO₂ 8 mM (pH 2,94) a Mn₂O₃ 7 mM (pH 3,05).



Obr. 3 Zmeny koncentrácie produkovaného oxalátu v živnom médiu počas statickej kultivácie mikroskopickej vláknitej huby *A. niger*



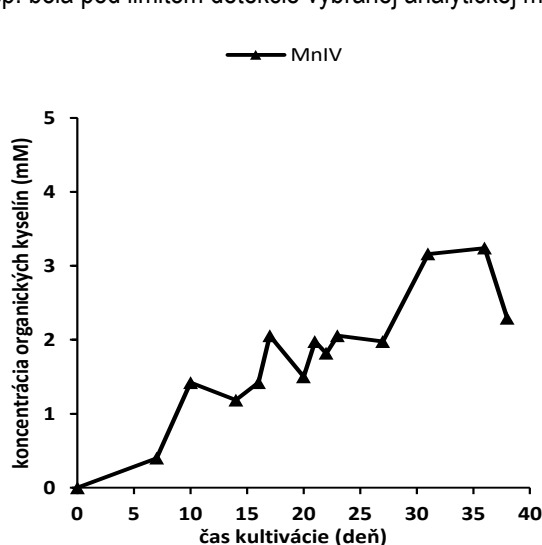
Obr. 4 Zmeny koncentrácie produkovaného glukonátu v živnom médiu počas statickej kultivácie mikroskopической vláknitej huby *A. niger*

Zaujímavým faktom je, že v systéme s pridaným Mn_3O_4 sme nenamerali žiadnu produkciu oxalátu. Nadbytočné koncentrácie mangánu pravdepodobne pôsobili na mikroorganizmus toxicky, keďže očakávaný pozitívny efekt rozpusteného mangánu na syntézu oxalátu je maximálny do koncentrácie $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Behera et al., 2013).

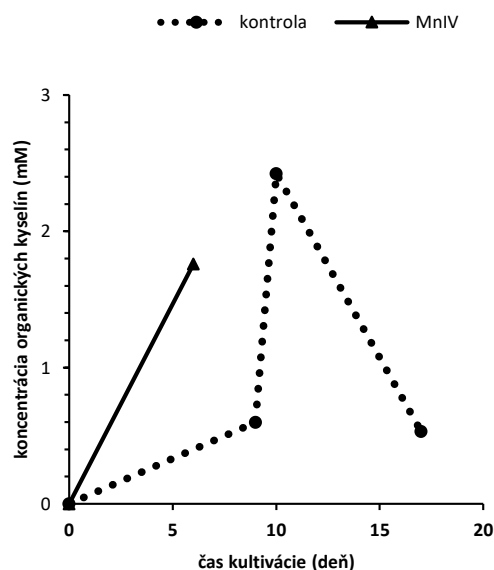
Okrem oxalátu produkovala mikroskopická huba vo vysokých koncentráciách aj glukonát (obr. 4), ktorý vzniká v aeróbných podmienkach biotransformáciou glukózy prostredníctvom jednoduchkej dehydrogenácie (Znad et al., 2004). Pri produkcii glukonátu je esenciálna prístupnosť kyslíka a optimálne pH v intervale od 4,5 do 6,5 (Goldberg a Rokem, 2019). V roztokoch s pH pod hodnotu 3,5 je však aktivita tohto enzýmu významne inhibovaná, čo môžeme sledovať aj na príklade kontrolného experimentu, kde produkcia glukonátu bola nízka pravdepodobne na základe extrémne nízkeho pH. Maximálnu akumuláciu glukonátu sme pozorovali pri Mn_3O_4 , kde sa hodnota pH suspenzie pohybovala medzi 3,1 až 5,6.

V tomto systéme sme sledovali aj najvýznamnejšiu mieru extrakcie mangánu do živného média, pravdepodobne aj vďaka glukonátu, ktorý je schopný deteriorovať rôzne oxidy kovov (Kirimura et al., 2011).

Okrem oxalátu a glukonátu sme sledovali obsah octanu a citranu. Produkciu octanu sme zistili len v prípade MnO_2 (obr. 5) a syntézu citranu (obr. 6) pri MnO_2 a pri kontrolnej vzorke. Pri ostatných vzorkách bola zanedbateľná produkcia, resp. bola pod limitom detekcie vybranej analytickej metódy.



Obr. 5 Zmeny koncentrácie produkovaného octanu v živnom médiu počas statickej kultivácie mikroskopической vláknitej huby *A. niger*



Obr. 6 Zmeny koncentrácie produkovaného citranu v živnom médiu počas statickej kultivácie mikroskopической vláknitej huby *A. niger*

ZÁVER

Naše výsledky potvrdili, že mikroskopická vláknitá huba *A. niger* prostredníctvom rôznych organických kyselín a kyslých metabolitov výrazne mobilizovala mangán z jeho oxidov. Ukázalo sa, že najmenej stabilným oxidom mangánu bol Mn_3O_4 . Keďže oxalát, glukonát, octan a citran sú metabolickým produktom mikroskopickej vláknitej huby, ktorá ich produkuje až v milimolárnych koncentráciách, je zrejme, že prítomnosť druhu *A. niger* a jeho metabolická aktivita je pre mobilizáciu mangánu z jeho oxidov esenciálna.

PodĎakovanie: Práca bola podporená Univerzitou Komenského v Bratislave grantom UK/166/2021.

LITERATÚRA

- ARCHIBALD, F.S. & RIDOVICH, I. (1981):** Manganese and Defenses against Oxygen Toxicity in *Lactobacillus plantarum*. Journal of Bacteriology, 145, 442-451
- BEHERA, S.K., PANDA, P.P., SAINI, S.K., ET AL. (2013):** Recovery of nickel from chromite overburden, Sukinda using *Aspergillus niger* supplemented with manganese. Korean Journal of Chemical Engineering, 30(2), 392-399
- BURGSTALLER, W. & SCHINNER, F. (1993):** Leaching of metals with fungi. Journal of Biotechnology, 27(2), 91-116.
- CULOTTA, V.C., YANG, M., HALL, M.D. (2005):** Manganese transport and trafficking: Lessons learned from *Saccharomyces cerevisiae*. Eukaryotic Cell, 4(7), 1159-1165.
- DUBORSKÁ, E., URÍK, M., BUJDOŠ, M. (2017):** Comparison of Iodide and Iodate Accumulation and Volatilization by Filamentous Fungi during Static Cultivation. Water, Air, & Soil Pollution, 228 (6), 225.
- DUBORSKÁ, E., SZABÓ, K., BUJDOŠ, M., ET AL. (2020):** Assessment of *Aspergillus niger* strain's suitability for arsenate-contaminated water treatment and adsorbent recycling via bioextraction in a laboratory-scale experiment. Microorganisms, 8, 1-11.
- FOMINA, M., HILIER, S., CHARNOCK, J.M., ET AL. (2005):** Role of Oxalic Acid Overexcretion in Transformations of Toxic Metal Minerals by *Beauveria caledonica*. Applied and Environmental Microbiology, 71(1), 371-381.
- GADD, G.M. (2010):** Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. Microbiology, 156 (3), 609-643.
- GOLDBERG, E.D. (1954):** Chemical scavengers of the sea. The Journal of Geology, 62(3), 249-265.
- GOLDBERG I. & ROKEM, J.S. (2019):** Organic and Fatty Acid Production, Microbial. In: Schmidt, T. M. (ed.) Encyclopedia of Microbiology. Academic press, Oxford, p. 358
- KIRIMURA, K., HONDA, Y., HATTORI, T. (2011):** Gluconic and Itaconic Acids. In: Murray, M. Y. (ed.) Comprehensive Biotechnology. Academic Press, Burlington, p. 143
- MARTINEZ-FINLEY, E.J., GAVIN, C.E., ASCHNER, M. ET AL. (2013):** Manganese neurotoxicity and the role of reactive oxygen species. Free Radical Biology and Medicine, 62, 65-75.
- MATÚŠ, P., URÍK, M., BUJDOŠ, M., ET AL. (2019):** Comparison of two morphologically different fungal biomass types for experimental separation of labile aluminium species using atomic spectrometry methods. Chemical Papers, 73, 3019-3023.
- MILOVÁ-ŽIAKOVÁ, B., URÍK, M., BORIOVÁ, K., ET AL. (2016):** Fungal solubilization of manganese oxide and its significance for antimony mobility. International Biodeterioration & Biodegradation, 114, 157-163.
- SUDA, A., MAKINO, T. (2016):** Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: A review. Geoderma, 270, 68-75.
- TEBO, B.M., BARGAR, J.R., CLEMENT, B.G., ET AL. (2004):** Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 32, p. 287-328.
- WALASZCZYK, E., PODGÓRSKI, W., JANCZAR-SMUGA, M., ET AL. (2018):** Effect of medium pH on chemical selectivity of oxalic acid biosynthesis by *Aspergillus niger* W78C in submerged batch cultures with sucrose as a carbon source. Chemical Papers, 72(5), 1089-1093.
- XYLA, A.G., SULZBERGER, B., LUTHER, G.W., ET AL. (1992):** Reductive dissolution of manganese(III,IV) (hydr)oxides by oxalate: The effect of pH and Light. Langmuir, 8(1), 95-103.
- ZNAD, H., MARKOŠ, J. BALEŠ, V. (2004):** Production of gluconic acid from glucose by *Aspergillus niger*: growth and non-growth conditions. Process Biochemistry, 39 (11), 1341-1345.

HODNOTENIE SANÁCIE ZNEČISTENIA ROPNÝMI UHL'OVODÍKMI V OBLASTI VTKOVÉHO OBJEKTU MALÉHO DUNAJA ZA OBDOBIE 2001 – 2014

ÚVOD

Havária na produktovode sa stala v roku 2001 (zistená 5.2.2001), kedy pri úmyselnom poškodení potrubia došlo k úniku motorovej nafty do horninového prostredia a následne do podzemnej vody (PzV). Predmetný produktovod bol vybudovaný v roku 1955 za účelom prepravy motorovej nafty, motorového benzínu, petroleja a vykurovacieho oleja. Ropné látky (RL) presiakli do horninového prostredia cez šachtu a podzemný ochranný žlab vybudovaný z betónových prefabrikátov, čo potvrdilo otvorenie žlabu na troch miestach v dňoch 9. a 10.2.2001. Hlavné únikové cesty (styk prefabrikátov, styk ochranného žlabu so šachtou a styk chráničiek s ochranným žlabom) boli lokalizované výkopovými prácami. Po ukončení všetkých terénnych prác boli jednotlivé výkopy opäť zasypané a terén upravený do pôvodného stavu. Dňa 15.2. - 16.2. 2001 bol realizovaný prieskum vrtnými prácami. V podloží žlabu produktovodu boli zistené polopriepustné piesčité hliny (teleso hrádze vtokového objektu – pásmo prevzdušnenia) pod nimi boli priepustné piesčité štrky (pásmo nasýtenia). Vŕtanie jednotlivých sond bolo ukončené po dosiahnutí nekontaminovaného prostredia. Viaceré vzorky zeminy boli celé presiaknuté naftou. Maximálna hodnota znečistenia horninového prostredia bola pre parameter NEL (IČ) 109 280 mg.kg⁻¹ suš (Mikita et al., 2001).

¹ Peter GREŠ

² Ľubica DURDIAKOVÁ

² Alexander BUGÁR

² Blanka FECKOVÁ

² Patrik KURIC

² Štefan MARENČÁK

² Tamás MOZOLI

¹ Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra geochemie

² VÚRUP, a. s.,
Vlčie hrdlo,
820 03 Bratislava 23

EVALUATION OF OIL POLLUTION REMEDIATION IN THE AREA OF THE SMAL DANUDE INFLOW OBJECT FOR THE PERIOD 2001 - 2014

Abstract: Oil substances represent one of the most numerous pollutants among the confirmed environmental burdens in the Slovak Republic. This paper evaluates work on the environmental burden: Inlet object of the Malý Dunaj. The area was polluted by intentional damage to the pipeline and subsequent leakage of diesel fuel into the rock environment and groundwater. Hydraulic pumping of groundwater and contaminants was chosen as the main remediation method. Hydraulic pumping of groundwater and free oil substances was effective. During the monitored period, the thickness of oil layer was reduced from one meter to a film on the groundwater level.

Key words: oil pollution, environmental burden, hydraulic pumping of groundwater

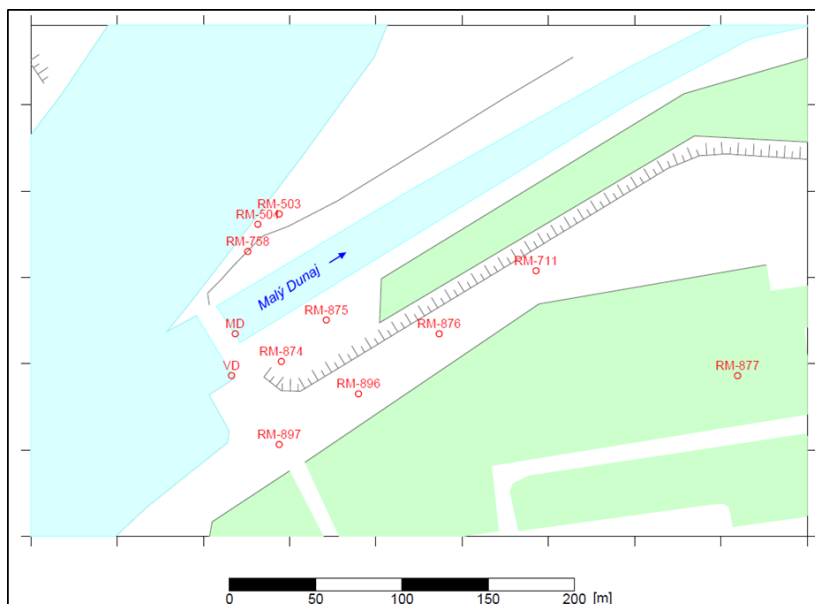
METODIKA

Hlavnou sanačnou metódou bola zvolená hydraulická metóda čerpania PzV a kontaminantov. Dňa 10.2.2001 sa začali sanačné práce odčerpávaním zmesi voľných RL a vody z vykopanej drenážnej jamy (hĺbka cca 2,5 m). Od 27.2.2001 sa začali realizovať 4 hydrogeologické vrty RM-874 až RM-877. Vrty pribudli k jestvujúcim vrtom. Počas vrtných prác bolo spozorované tmavohnedé sfarbenie nafty, ktoré spôsobili sedimenty v okolí vrtu RM-876. V priestore vrtu RM-874 si nafta zachovala svetložltú farbu. Dňa 16.3.2001 sa začalo čerpanie PzV vo vrtoch RM-874 a RM-876 s denným odčerpávaním voľných RL z hladiny PzV z vrtoch. Čerpaná podzemná voda bola vypúšťaná cez kontrolnú nádrž do Malého Dunaja (obr. 1) (Vilinič a Hurtiková, 2002).



Obr. 1 Fotodokumentácia sanačných prác na lokalite v roku 2001 (Vilinič a Hurtiková, 2002).

Už od roku 2002 bolo vo vrte RM-874 sčerpávaná tenká vrstva RL z hladiny PzV spolu s vodou a následne bola voda dekontaminovaná prechodom cez odľučovač a tlakový filter. V rokoch 2004 až 2012 sa voľné RL vo vrte RM-875 nevyskytli. Vo vrte RM-874 sa v rokoch 2006 až 2012 voľné RL vyskytli iba zriedkavo vo forme filmu. Prevádzka dekontaminačnej stanice, slúžiaca na odstraňovanie znečistenia z vrtu RM-874 (sčerpávanie voľných RL nachádzajúcich sa na hladine PzV v podobe filmu), bola z tohto dôvodu na lokalite prevádzkovaná do roku 2012 (Vilinič et al., 2013). Od roku 2009 bolo množstvo voľných RL na hladine PzV vo vrte RM-876 zredukované na 0,01 - 0,02 m (maximálna hodnota 1,0 m bola zaznamenaná v marci 2001).



Obr. 2 Situácia vrtov na lokalite (Vilinič et al., 2014).

BIOSTIMULÁCIA

V roku 2003 boli na lokalite vybudované ďalšie vrtov: RM-896 a RM-897 (obr. 2). Z dôvodu malého množstva voľných RL na hladine PzV bol od decembra roku 2007 na lokalite spustený proces biostimulácie prostredia, ktorý spočíval v pridávaní roztokov esenciálnych živín (REŽ) do vrtov RM-896 a RM-897 v trvaní 3 týždňov a ďalej v infiltrácii podzemnej vody do tých istých vrtov v trvaní 1 týždňa. V roku 2013 sa pomer upravil na 2 týždne pre každú časť prác. Pri tomto spôsobe bola eliminácia RL založená na stimulácii prirodzene prebiehajúcich procesov rozkladu RL pridaním oxidantov (napr. O_2 , NO_2) a živín (najmä dusíka a fosforu) do vody a horninového prostredia s cieľom zvýšenia aktivity pôvodných (miestnych) mikroorganizmov (Vilinič et al., 2014).

SANAČNÉ ČERPANIE PZV

Výdatnosť čerpania z jednotlivých vrtov sa v priebehu sledovaného obdobia menila vzhľadom na potreby dosiahnutia úspešnej sanácie (tab. 1). Od 08/2008 sa čerpanie vo vrte RM-876 upravuje na základe doby infiltrácie do vrtov RM-896 a RM-897. Počas infiltrácie sa výdatnosť znižuje na cca 10 l.s⁻¹. Pri aplikácii REŽ je výdatnosť cca 15 l.s⁻¹. Začiatkom roka 2013 bola znížená výdatnosť čerpania PzV vo vrte RM-876 na cca 10 l.s⁻¹.

Tab. 1 Bilancia priemernej výdatnosti čerpania za obdobie 2001 - 2014

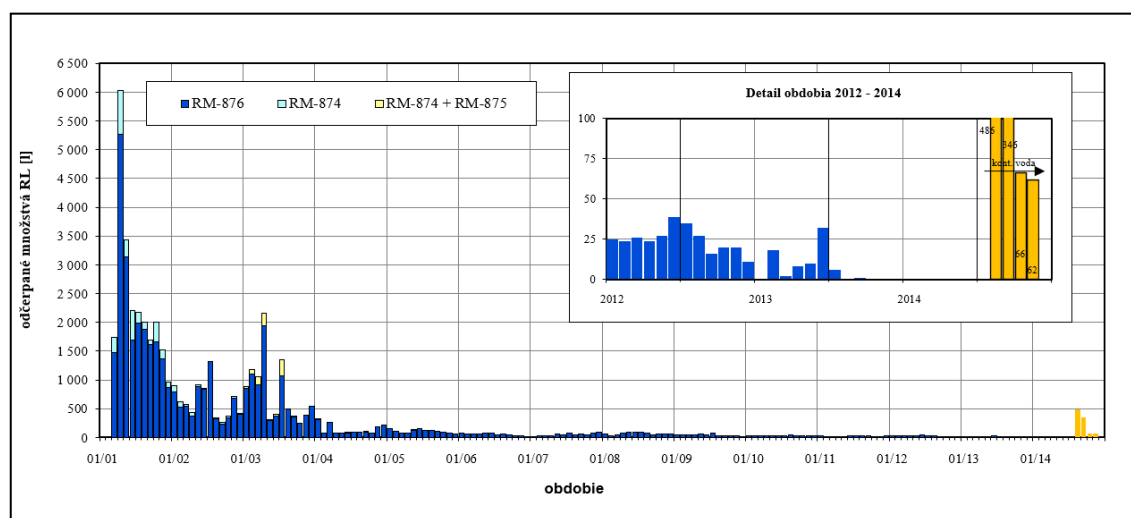
Rok	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
RM-874 (l.s ⁻¹)	12,02	1,3	-	-	-	-	-
RM-875 (l.s ⁻¹)	-	20,24	24,90	20,21	19,51	18,29	18,16
RM-876 (l.s ⁻¹)	12,29	21,36	24,61	22,49	20,96	20,30	16,37
Rok	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
RM-874 (l.s ⁻¹)	-	-	-	-	-	3,57	0,82
RM-875 (l.s ⁻¹)	16,00	15,34	15,56	15,46	15,31	3,45	-
RM-876 (l.s ⁻¹)	14,41	13,33	14,14	13,93	13,71	9,90	7,48

Do obdobia 04/2013 bol kontinuálne čerpaný vrt RM-875, ktorý bol počas 05/2013 nahradený vrtom RM-874. Vrt RM-874, bol však čerpaný v pulznom režime s odstávkou a prevádzkou v mesačných intervaloch. Od 14.1.2014 na základe vodoprávneho rozhodnutia bolo na lokalite zrušené sanačné čerpanie PzV z vrtu RM-874 a v období 03-05/2014 povolená trojmesačná overovacia odstávka vrtu RM-876. Cieľom odstávky bolo overiť vplyv nečerpania na kvalitu PzV, nakoľko čerpanie PzV nemalo len sanačnú, ale aj ochrannú funkciu (Vilinič et al., 2014).

V prvom polroku 2014 kvôli prítomnosti veľmi tenkej vrstvy, resp. filmu RL neboli voľné RL z vrtu RM-876 odčerpávané (Vilinič et al., 2014). V 2. polroku 2014 sa voľné RL na hladine nenachádzali, resp. boli prítomné vo forme filmu alebo veľmi tenkej vrstvy (v období 08-11/2014). Z toho dôvodu boli za použitia mobilnej jednotky odčerpávané voľné RL spolu s vodou (Vilinič et al., 2015).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Množstvo odčerpávaných voľných RL za sledované obdobie malo klesajúci charakter (obr. 3). Bilancia odčerpávaných RL za každý čerpaný vrt je prehľadne spracovaná v tab. 2. Polovicu z celkového množstva odčerpávaných RL za sledované obdobie sa podarilo vyčerpať už v prvom roku priebehu sanácie. Množstvo čerpanej PzV na lokalite za sledované obdobie je spracované v tab. 3. Za sledované obdobie sa spolu vyčerpať 13 900 237 m³ PzV.



Obr. 3 Odčerpávanie voľných RL za obdobie 2001 – 2014

Počas dočasnej overovacej odstávky čerpania vrtu RM-876 v roku 2014 došlo k zvýšeniu obsahu rozpustených RL v PzV v mieste situovania tohto vrtu. Získané výsledky poukazujú na skutočnosť, že rozsah a miera znečistenia zvodnenca a nenasýtenej zóny na lokalite môžu pri vzostupe hladiny PzV, či už v dôsledku odstávky čerpania alebo povodňovej aktivity Dunaja, viesť k nadlimitným obsahom NEL (IČ) v PzV. Za účelom posúdenia možností migrácie tohto zvyškového znečistenia v rozpustenej forme z lokality do okolia bol v roku 2014 vykonaný geologický prieskum a na jeho základe vypracovaná analýza rizika znečisteného územia (Vilinič et al., 2015).

Tab. 2 Bilancia odčerpávania voľných RL (l) za obdobie 2001 – 2014

Rok	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
RM-874	2 800	453	246	9	2	-	-
RM-875	21	6	578	-	-	-	-
RM-876	20 959	7 267	8 576	1 630	1 253	634	625
Spolu za rok RL	23 780	7 726	9 400	1 639	1 255	634	625
Suma celkove RL	23 780	31 506	40 906	42 545	43 800	44 434	45 059
Rok	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
RM-874	-	-	-	-	-	-	-
RM-875	-	-	-	-	-	-	-
RM-876	764	505	366	273	294	77	2
Spolu za rok RL	764	505	366	273	294	77	2
Suma celkove RL	45 823	46 328	46 694	46 967	47 261	47 338	47 340

Tab. 3 Bilancia množstva odčerpávanej PzV za obdobie 2001 – 2014

Rok	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
RM-874 (m ³)	317 936	40 971	-	-	-	-	-
RM-875 (m ³)	-	638 228	785 189	638 912	615 229	576 886	572 775
RM-876 (m ³)	324 908	673 681	775 994	711 087	660 897	640 277	516 058
Suma (m ³)	642 844	1 352 880	1 561 183	1 349 999	1 276 126	1 217 163	1 088 833
Rok	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
RM-874 (m ³)	-	-	-	-	-	112 968	26 301
RM-875 (m ³)	505 937	483 839	490 703	487 490	484 134	107 252	-
RM-876 (m ³)	455 720	420 374	445 971	439 076	433 529	312 458	205 457
Suma (m ³)	961 657	904 213	936 674	926 566	917 663	532 678	231 758

Vo všeobecnosti možno konštatovať, že proces biostimulácie mal rozporuplné výsledky. Obsah živín (dusičnany, dusitany, fosforečnany, draslík) bol najvyšší v infiltračných vrtoch, do ktorých boli pridávané. Vzhľadom na vyššie nasýtenie vody kyslíkom, obsah amónnych iónov (redukovanej formy) bol v PzV nižší. Počas biostimulácie nedochádzalo k podstatným zmenám v koncentrácií jednotlivých iónov. Mohlo to byť dôsledkom toho, že dodávané živiny boli čiastočne využívané na biologický rozklad ropného znečistenia, t.j. na rast mikroorganizmov a vo väčšej miere boli z prostredia vrtoz infiltračným vplyvom Dunaja a čerpaním nariedované a odstraňované mimo záujmové územie.

ZÁVER

Hydraulická metóda sanačného čerpania PzV a voľných RL bola účinná. Počas sledovaného obdobia sa podarilo znížiť hrúbku vrstvy RL až na film na hladine PzV (maximálna zaznamenaná hrúbka RL bola 1 meter). Za obdobie rokov 2001 – 2014 bolo spolu vyčerpaných 47 340 litrov RL a 13 900 237 m³ PzV. Hrúbka vrstvy voľných RL vo vrte RM-876 od roku 2014 umožňovala iba odčerpávanie kontaminovanej vody z úrovne hladiny PzV (nedali sa odčerpávať iba voľné RL ako predchádzajúce roky). Ponechanie sanácie na lokalite iba hydraulickou metódou čerpania PzV a kontaminantov aj v ďalšom období by bolo neefektívne, keďže hrúbka kontaminantov v posledných rokoch sledovaného obdobia už bola nízka a nedarilo sa ju úplne odstrániť.

V roku 2014 bol vykonaný geologický prieskum a na jeho základe bola vypracovaná analýza rizika znečisteného územia. Z dôvodu vyšších obsahov NEL v PzV vo vrte RM-876, ako aj s ohľadom na priebežné výsledky geologického prieskumu životného prostredia, bolo čerpanie dňa 1.6.2014 obnovené. Na základe záverov predmetnej analýzy rizika bol zvolený ďalší postup sanácie. Od roku 2015 sa na lokalite realizujú práce, ktoré účinne odstraňujú zvyškové znečistenie. Sanačné čerpanie PzV a RL bolo na lokalite zachované, avšak použitie ďalších metód sanácie už výrazne ovplyvňuje množstvo odčerpávaných RL z vrtu RM-876.

PodĎakovanie: Prácu bolo možné publikovať vďaka súhlasu spoločnosti SLOVNAFT, a. s.

LITERATÚRA

MIKITA, M., BARBUŠOVÁ, L., BRUTENIČ, I. (2001): Ekologická havária pri vtokovom objekte. Časť A: prieskum pásma aerácie, Záverečná správa. GEOTest Bratislava, spol. s r.o., 1-10.

VILINOVIČ, V., HURTÍKOVÁ, A. (2002): Ekologická havária pri vtokovom objekte. Časť B: geologický prieskum životného prostredia a sanácia, Záverečná správa. GEOTest Bratislava, spol. s r.o., 1-18.

VILINOVIČ, V., HURTÍKOVÁ, A., ZATLAKOVIČ, M., ZATLAKOVIČOVÁ, J., DURDIAKOVÁ, L. (2013): Ekologická

havária pri vtokovom objekte – 12. etapa, Záverečná správa. GEOTest Bratislava, spol. s r.o., 1-24.

VILINOVIČ, V., HURTÍKOVÁ, A., ZATLAKOVIČ, M. (2014): Ekologická havária pri vtokovom objekte – 13 a 14. etapa, Záverečná správa. GEOTest Bratislava, spol. s r.o., 1-29.

VILINOVIČ, V., HURTÍKOVÁ, A., ZATLAKOVIČ, M. (2015): Ekologická havária pri vtokovom objekte – 14. etapa (2.polrok 2014), Záverečná správa. GEOTest Bratislava, spol. s r.o., 1-18.

GEOCHEMICAL LINK OF Sb ORES WITH INTRUSIONS OF VARISCAN COMPOSITE GRANITE IN THE WESTERN CARPATHAINS

Maria MARASZEWSKA
Igor BROSKA

Earth Science Institute
Slovak Academy of Sciences
Bratislava

INTRODUCTION

Active continental margins are settings of continental crust growth and are often associated with ore deposits like Au, Cu, Sb, Mo (Holwell et al. 2019). The majority of existed worldwide deposits linked to magmatic and associated hydrothermal processes t originated during subduction, slab breakoff, thermal and material effect of upwelled asthenosphere on melted lithosphere. Hydrothermal flux in the crust mobilised and transport ores accumulated in melted mantle lithosphere and this geochemical environment is very affective for ore formation. The WestCarpathian Tatric granites show increase amount of such metals which reflects large scale long termed geochemical process on the level of lower crust and contribution of magma from distinct sources. Sb-bearing minerals are the most widespread in polymetallic ore systems related to magmatic or associated hydrothermal processes. Moreover, Sb mineralisation in the Western Carpathians occur in range of metal paragenesis with most prominent Au-As-Sb, W-Sb, Mo-Sb, among others. This short review focus on endogenic, magmatic-hydrothermal Sb mineralisation and their geological and geochemical control with special emphasasis on Sb mineralisation within Variscan basement of Tatric Superunit of the Western.

GEOCHEMICKÁ SPÄTOŠŤ Sb RÚD S INTRÚZIAMI VARISKÝCH KOMPOZITNÝCH GRANITOV ZÁPADNÝCH KARPÁT

Abstract: Variské granitoidy v Západných Karpatoch boli formované vo viacerých etapách počas missisippianskej epochy pričom tie neskoré etapy sú často rudonosné lebo magmy mali dostatok času na hranici litosféry metasomatizovať a nabohatiť sa rudnými zložkami, ktoré potom boli transportované hydrotermami. Hlavným rudným minerálom antimónu je antimonit, ale vyskytuje sa aj v rýdzej forme, v intermetalických zliatinách, antimonidoch a v sulfidoch a sulfosoliach. V príspevku je predstavený model evolúcie granitov a hydrotermálnej mineralizácie.

Key words: antimony, granites, plate tectonics

Antimony (Sb) is regarded nowadays as one of critical raw elements (e.g. European Comission reports in 2010, 2014, 2017). The abundance of ^{51}Sb in the crust is about 0.2-0.45 ppm (Rudnick and Gao 2004). Sb shows slightly chalcophile character and analogous geochemical behaviour as As, however the latter shows higher abundance. The prominent Sb ore mineral is stibnite Sb_2S_3 , however Sb is an essential component also in the diversified group of sulphosalts.

REVIEW OF ANTIMONY MINERAL ASSOCIATIONS

The igneous or igneous-hydrothermal environment is the most important settings for development of the primary ore systems. During partial melting forming magmas systematically capture the metals in case of Sb mainly from mantle source. Enrichment by metals requires long lasting magma formation and following differentiation during ascent and enrichment in volatiles can generate ore mineralisation with economic potential. As a main medium transporting metals are 'fluids' including vapour and liquid unmixed from magmas and ores usually form veins, stockwork or dispersed mineralisation often controlled by local tectonics.

Intrusion related to Au-Sb deposits form ore systems with stibnite, arsenopyrite, together with gold (disseminated native metal or "invisible gold" in arsenopyrite). Such deposit types can occur in various geotectonic settings, in European Variscides are related to different stages of late Variscan subduction and collision, forming locally belt of polymetallic ore deposits mostly associated with post-collisional crustal granitic magmatism (e.g. in Iberian Massif; Ortega et al. 1996, Neiva et al. 2019). However, in the Central Iberian and Armorican massif main source were subduction related mantle-derived dioritic magmas (Campos Rodriguez et al. 2021; Pochon et al. 2018, 2019). Association of W-Sb±Mo includes stibnite, scheelite and wolframite (e.g. in giant ore district in Hunan region associated with Triassic S-type granitoids; Liang et al. 2015) often accompanied by gold, molibdenite and minerals of Bi. This high temperature assemblages are located in proximal zones of vein systems close to magmatic intrusion, whereas sulphosalts (Zn-Pb-Sb, Ag-Sb) mostly in lower temperature distal parts occur (Lang and Barker 2001 and references therein).

ANTIMONY OCCURENCES IN THE LOW AND HIGH TATRAS.

Polymetallic Sb ore mineralisation occurs in several regions within Western Carpathians crystalline basement of Tatric Unit and the most important metallogenic regions represents the Nízke Tatry and High Tatra Mts (Fig 1). However, important metamorphogenic Sb mineralisation in Pezinok-Kolársky vrch from the Male Karpaty Mts. exists too as well as quartz-stibnite vein system in Spišsko-Gemerske Rudohorie Mts. related to fluids released from upwelling mantle but connected with Alpine metamorphism (Klimko et al. 2009, Urban et al. 2006).

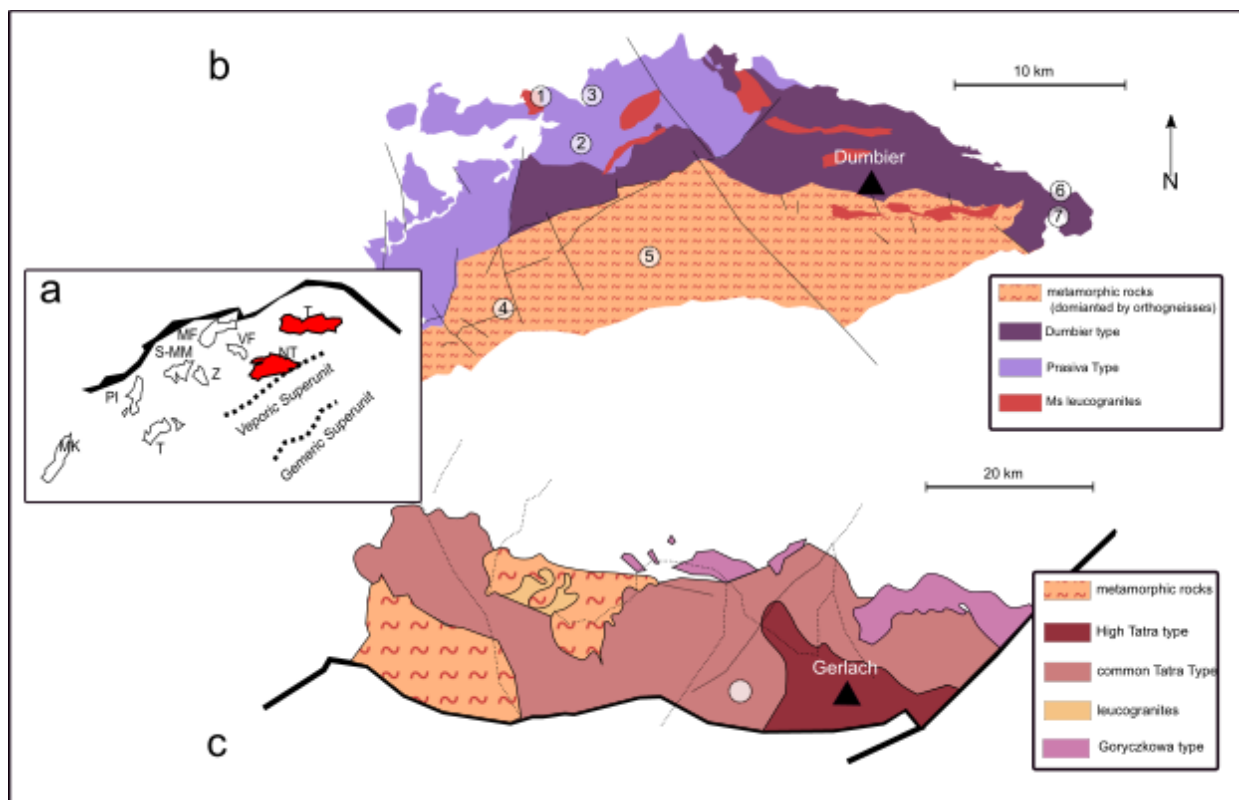


Fig. 1 Geological sketch maps (modified from web); a) Exposures of Variscan basements in Tatric Unit of the Western Carpathians (Nízke Tatry and Tatry highlighted); b) simplified map Tatric part of the Nízke Tatry Mts. with major ore deposits: 1) Malé Železné 2) Magurka 3) Dúbrava 4) Jasenie 5) Dve Vody 6) Nižná Boca (after Majzlan 2020a and references therein); c). Simplified map of crystalline basement in the Tatra Mts (after Gawęda et al. 2016, modified) – Sb ore bearing area of Kriváň is marked by open circle.

Nízke Tatry area have been significant mining centre from medieval times (see Chovan et al. 1996 for review) and most important were deposits Dúbrava Sb-Au-polymetallic, Malé Železné Mo-W-Sb, Magurka Au-Sb-(As-Pb) (e.g. Bakoš et al. 2000), Nižná and Vyšná Boca Au-Sb (Smirnov et al. 2006) and Dve Vody. In all of deposits distribution of ore-bearing veins is strongly controlled by local tectonics (Michálek and Chovan 1998).

Dúbrava area is most extensive ore system within Nízke Tatry Mts. where ore veins occur within faults and mylonitisation zones of Prašiva granite (Michálek and Chovan 1998). This complex represents multiphase ore formation, involving formation of various different fluids. The study of fluid inclusion and homogenisation temperatures in several deposits yielded wide range of salinities and temperatures within 170-100°C and 15-23% NaCl_{eq} with only traces of CO₂ (Chovan et al. 1995, 2010, Majzlan et al. 2020a). The sulphur isotopes of antimony stage in Dúbrava $\delta^{34}\text{S}$ (-1.7 - +6.3‰) indicate mainly mantle source of sulphur with crustal contamination (Chovan and Hurai 1993; Chovan et al. 2006). Nízke Tatry are composed of orthogneiss-dominated complex in S sector and voluminous granitoid pluton in N part (Fig 1b). The granitic massif includes hybrid Ďumbier biotite tonalite and porphyritic biotite granodiorite-granite of Prašivá type, as well as several small bodies of muscovite leucogranites. Prašivá and Ďumbier composition and isotope signature indicate hybrid origin- they resulted from mixture of melts from distinct sources including mantle, lower and upper crust (Poller et al. 2005, Maraszewska et al. 2020). Novel zircon and monazite geochronological data indicate their almost subsequent post-collisional emplacement ca. 353-352 Ma, whereas timing of leucogranites formation is still under debate due to uncertainty determined zircon ages ranging from 360-355 and 340-330 Ma (Maraszewska et al. 2021; Maraszewska et al. in prep.).

In the High Tatra Mts. historical mining area encompasses particularly Kriváň region – the position of Au-Sb bearing quartz veins are controlled by zones of mylonitisation within ‘common’ Tatra granite type which introduced (Kohút and Janák 1994) and Gawęda 2007). The ore minerals are hosted by quartz veins and include gold (also rare “mustard gold”; Makovický et al. 2007), arsenopyrite, stibinte, native antimony and Zn-Pb±Ag sulphosalts, finally chalcopyrite (Kováčik, 1954. Bakoš and Chovan 2006). Whereas Au-As stage characterize highly saline fluids of $T = 250\text{--}330^\circ\text{C}$, Sb and sulphosalts crystallised from mildly saline, CO_2 -poor fluids, $T = 150\text{--}250^\circ\text{C}$ (Bakoš and Chovan 2006) like in the Nízke Tatry (see above).

PLUTONISM AND RELATED ANTIMONY DEPOSITS – A PRELIMINARY MODEL

Intrusion related to Au deposits (including Au-Sb or W-Au-Sb associations known from the Tatric Unit) show some common features (cf. Lang and Baker 2001):

- convergent plate boundaries, either Andean-type (oceanic subduction) or Himalayan type (subduction to continent-continent collision).
- transitional character of magmas between ilmenite/magnetite series or I/S type or hybrid magmas
- involvement of CO_2 -rich fluids in the highest temperature assemblage

Metamorphism-driven by dehydration of subducted oceanic crust and marine sediments released volatiles capable for scavenge of metal complexes (Groves et al., 2019, Hou and Wang, 2019). Interaction of these volatiles with lithospheric mantle wedge result in enrichment in CO_2 , Cl, F- components, triggering of partial melting of the mantle, but also affecting on latter magma differentiation and as well concentration and transport of ore metals (e.g. Lowenstern 2001, Blanks et al. 2020). Intrusion of juvenile magmas into crust of upper plate is connected not only with heating and crustal melting but also with transfer of fluids and possible mixing with crustal sources giving rise to “hybrid” character of granites. In case of post-collisional settings, partial melting of enriched preceding subducted mantle (Holwell 2019) or mafic crust underplate derived from the mantle (Hou and Wang, 2019) is controlled by extension-driven upwelling, enhanced by break off subducting slab. The plutonic rocks formed in such setting (Caledonian granitoids) show geochemical features like arc-related Cordilleran-type ones such as enrichment in K, LILE and “arc” trace element signature (Castro, 2020).

Depletion of Sb in sulphides of spinel hercynites indicates that during partial melting of the metasomatised mantle Sb together with S, As is effectively portioned into liquid (Hattori et al., 2002). In consequence arc magmas represented by andesites, basalts and high to ultrahigh K rocks are generally enriched in Sb (among other metals) (Noll et al., 1996). Statistic analysis of composition of oceanic basalts worldwide indicates, that concentration of Sb, W and As in magmas positively correlated with K and La/Sm (Molle et al., 2021). The interaction between compositionally different magmas is complex process, resulting in formation of local geochemical physico-chemical gradients, especially changes in oxidation state, which play important role in metal transfer and enrichment (Fiege et al., 2017). Classical deposit types for arc setting- porphyry Cu deposits- are often connected with high adakitic signature Sr/Y and La/Yb, reflecting deep source of melting in garnet stability field, high water content and relatively oxidised, suitable for accumulation of metals in reservoir and latter in fluids (Richards, 2011, Chiaradia et al., 2012). However, analogous geochemical signature can be found also in post-collisional suites (e.g. Qin et al., 2008).

Re-Os dating of molybdenite, which belong to highest temperature and oldest mineralisation stage, yielded age 352–350 Ma (Majzlan et al., 2020b) almost identical as Ďumbier-Prašivá suite (Maraszewska et al., 2021). Recent model for Variscan magmatism in Tatric Superunit on base of geochemical and geochronological data indicate peak of HP, subduction related HP metamorphism ca. 370 Ma to HT ca. 360 Ma (migmatization) (e.g. Janák et al., 2009; Moussalam et al., 2012, Burda et al., 2021) and arc magmatism resulted in formation of generally barren I-type tonalite-granodiorite. Following continental collision, break off subducted slab caused mantle upwelling (documented in Malá Fatra Mts., Broska et al. submitted) forced melting of lower and upper crust in time span 355–330 Ma and prolonged growth of the plutons (Gawęda et al., 2016). In other segments of Variscan belt in Europe, Sb-bearing deposits are genetically linked with dioritic arc magmas (Pochon et al., 2018) and long term enrichment of melt on the lithospheric mantle and its contribution to crustal melting is possible scenario for enrichment youngest magmatic phases by Sb and other ore elements in granite melts and derived fluids.

CONCLUSION

Model of ore formation related to arc magmatism and postcollisional situation is geochemically suitable environment for formation of Sb ores in the Tatra Mts. Models shown on Fig. 2 is derived from existed scenarios from the world.

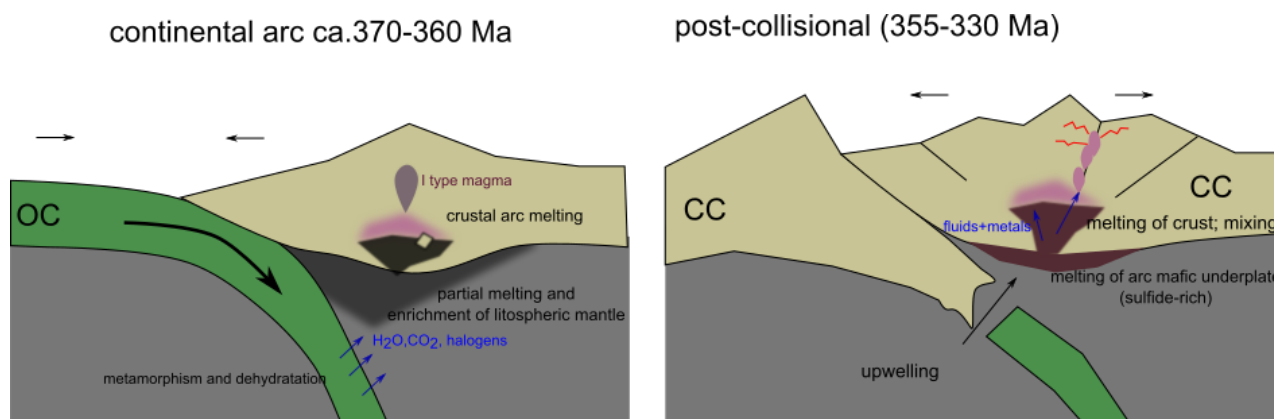


Fig. 2 Proposed geodynamic scenario for granite magmatism and ore mineralisation in Tatric massifs. Dehydration of subducted oceanic crust (OC) is connected with release of the volatiles which enrich lithospheric mantle and induce wedge melting. Mantle derived magmas accumulate at base of continental arc crust (CC) and interact with layered crust producing oldest I type granites. After collision, detachment of slab cause mantle upwelling supplying heat for remelt of post-subduction arc cumulates in crustal base. (Adapted from model by Holwell et al. 2019).

Acknowledgement: This work was supported by VEGA 002/75/20.

REFERENCES

- BAKOS, F. & CHO VAN, M. (2006): Hydrothermal Au-Sb mineralization of the Kriváň hill area (Tatry Mts.) Mineralia Slovaca, 38, 83-98.
- BAKOS F., CHO VAN M., MICHÁLEK J. (2000): Mineralogical composition of the hydrothermal Sb, Cu, Pb, Zn, As mineralization NE from Magurka in the Nízke Tatry Mts. Mineralia Slovaca, 32, 497-506.
- BLANKS, D.E., HOLWELL, D.A., FIORENTINI, M.L., MORONI, M., GIULIANI, A., TASSARA, S., GONZÁLEZ-JIMÉNEZ, J.M., BOYCE, A.J., FERRARI, E. (2020): Fluxing of mantle carbon as a physical agent for metallogenic fertilization of the crust. Nature Communications, Vol. 11, 4342.
- BURDA, J., KLÖTZLI, U., MAJKA, J., CHEW, D., LI, Q.-L., LIU, Y., GAWĘDA, A., WIEDENBECK, M. (2021): Tracing proto-Rheic – Qaidam Ocean vestiges into the Western Tatra Mountains and implications for the Palaeozoic palaeogeography of Central Europe. Gondwana Research, 91, 188-204.
- CAMPOS RODRÍGUEZ, H.R., GLOAGUEN, E., POCHON, A., HIGUERAS, P., LORENZO, S., ESBRI, J.M., MOLLÉ, V., IACONO-MARZIANO, G. (2021): Unravelling the relationship between mafic magmatism and Sb mineralization through dolerite geochemistry (Central Iberian Zone, Spain), EGU General Assembly 2021, online, 19–30 Apr 2021, EGU21-12390.
- CASTRO, A. (2020): The dual origin of I-type granites: the contribution from experiments, in: Janoušek, V., Bonin, B., Collins, W.J., Farina, F. & Bowden, P. (Eds.) 2020. Post-Archean Granitic Rocks: Petrogenetic Processes and Tectonic Environments. Geological Society, London, Special Publications, 491, 101-145.
- CHIARADIA, M., ULIANOV, A., KOUZMANOV, K., BEATE, B. (2012): Why large porphyry Cu deposits like high Sr/Y magmas? Scientific Reports, 2, 685.
- CHOVAN, M. & HURAI, V. (1993): Minerálne asociácie a fyzikálnochemické podmienky vzniku Sb-Au mineralizácie v Nízkyh Tatráh. Mineralia Slovaca, 25, 349-351.
- CHOVAN, M., HURAI, V., LÜDERS, V., PROCHASKA, W., & BALOGH, K. (2010): Origin of stibnite-bearing hydrothermal veins in the Tatric superunit, Western Carpathians. In: IMA Conference, Budapest, Hungary, Book of Abstracts, 231.
- CHOVAN, M., HURAI, V., PUTIŠ, M., OZDÍN, D., PRŠEK, J., MORAVANSKÝ, D., LUPTÁKOVÁ, J., ZÁHRADNÍKOVÁ, J., KRÁL, J., KONEČNÝ, P. (2006): Fluid sources and formation of the mineralizations of the Tatric and northern Veporic units. Open File Report, Comenius University, Bratislava (in Slovak).
- CHOVAN, M., HURAI, V., SACHAN, H.K., KANTOR, J. (1995): Origin of the fluids associated with granodiorite-hosted, Sb-As-Au-W mineralisation at Dúbrava (Nízke Tatry Mts, Western Carpathians). Mineralium Deposita, 30, 48-54.
- CHOVAN, M., SLAVKAY, M., MICHALEK, J. (1996): Ore mineralisation of the Dumbierskie Tatry Mts. Western Carpathians, Slovakia. Review. Geologia Carpathica, 47, 371-382.
- FIEGE, A., RUPRECHT, P., SIMON, A. (2017): A magma mixing redox trap that moderates mass transfer of sulphur and metals. Geochem. Persp. Let., 3, 190-199.
- GAWĘDA, A. (2007): Variscan granitoid magmatism in Tatra Mountains – the history of subduction and continental collision. Kozłowski, A. Wiszniewska E. (Eds) Granitoids in Poland, AM Monograph No 1, 319-332.
- GAWĘDA, A., BURDA, J., KLÖTZLI, U., GOLONKA, J., SZOPA, K. (2016): Episodic construction of the Tatra granitoid intrusion (Central Western Carpathians, Poland/Slovakia): consequences for the geodynamics of Variscan collision and Rheic Ocean closure. International Journal of Earth Sciences, 105, 1153-1174.
- GROVES, D.I., ZHANG, L., SANTOSH, M. (2019): Subduction, mantle metasomatism, and gold: A dynamic and genetic conjunction. GSA Bulletin, 132, 1419-1426.
- HATTORI, K., ARAI, S., CLARKE, D. (2002): Selenium, tellurium, arsenic and antimony contents of primary mantle sulfides. Canadian Mineralogist, 40, 637-650.

- HOLWELL, D.A., FIORENTINI, M., McDONALD, I. ET AL. (2019): A metasomatized lithospheric mantle control on the metallogenic signature of post-subduction magmatism. *Nat Commun*, 10, 3511
- HOU, Z. & WANG, R. (2019): Fingerprinting metal transfer from mantle. *Nat Commun*, 10, 3510.
- JANÁK, M., MIKUŠ, T., PITONÁK, P., SPIŠIAK, J. (2009): Eclogites overprinted in the granulite facies from the Dumbier Crystalline Complex Low Tatra Mountains, Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 60, 193-204.
- KLIMKO, T., CHOVAN, M., HURAI, V. (2009): Hydrother-mal mineralization of stibnite veins in the Spiš-Gemer Ore Mts. *Mineralia Slovaca*, 41, 115-132.
- KOHÚT, M. & JANÁK, M. (1994): Granitoids of the Tatra Mts., Western Carpathians: field relations and petrogenetic implications. *Geologica Carpathica* 45, 301-311.
- LANG, J. & BAKER, T. (2001): Intrusion-related gold systems: the present level of understanding. *Mineralium Deposita*, 36, 477-489.
- LIANG, Y., WANG, G., LIU, S., SUN, Y., HUANG, Y., HOSHINO, K. (2015): Mineralization study of the Woxi deposit. *Resource Geology*, 65, 27-38.
- LOWENSTERN, J.B. (2001): Carbon dioxide in magmas and implications for hydrothermal solutions *Mineralia Deposita*, 36, 490-502.
- MAKOVICKY, E., CHOVAN, M., BAKOS, F. (2007): The stibian mustard gold from the Kriváň Au deposit, Tatry Mts., Slovak Republic. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, 184, 207-215.
- MAJZLAN, J., CHOVAN, M., KIEFER, S., GERDES, A., KOHÚT, M., SIMAN, P., KONEČNÝ, P., ŠTEVKO, M., FINGER, F., WAITZINGER, M., BIRŇ, A., LUPTÁKOVÁ, J., ACKERMAN, L., HORA, J.M. (2020): Hydrothermal mineralisation of the Tatric Superunit (Western Carpathians, Slovakia): II. Geochronology and timing of mineralisations in the Nízke Tatry Mts. *Geologica Carpathica*, 71, 113-133.
- MARASZEWSKA, M., KURYLO, S., BROSKA, I. (2020): Magmatic evolution of Prašiva hybrid granitoid in Low Tatra Mts. recorded in monazite– allanite relations. In: Jurkovič L., Kordík J. & Slaninka I. (Eds.): *Proceedings of the Geochemistry 2020, Conferences, Symposia & Seminars*, Dionýz Štúr Publishing House, 75-78.
- MARASZEWSKA, M., BROSKA, I., KOHÚT, M., YI, K., KONEČNÝ, P., KURYLO, S. (2021): Multistage evolution of granitoid magmatism in the Low Tatra Mts, Western Carpathians based on preliminary SHRIMP zircon and U-Th-Pb monazite geochronology records. *CETEG 2021 Book of Abstracts*.
- MICHÁLEK, J. & CHOVAN, M. (1998): Štruktúro-geologické a mineralogické zhodnotenie Sb ložiska Dúbrava Mieralia Slovaca, 30, 25-36.
- MOLLÉ, V., IACONO-MARZIANO, G., GLOAGUEN, E., TUDURI, J., POCHON, A., CAMPOS, H. (2021): Sb, As and W contents of magmas: insights from geochemical databases, EGU General Assembly 2021, online, 19–30 Apr 2021, EGU21-12365.
- MOUSSALLAM, Y., SCHNEIDER, D.A., JANÁK, M., THÖNI, M. HOLM, D.K. (2012): Heterogeneous extrusion and exhumation of deep-crustal Variscan assembly: Geochronology of the Western Tatra Mountains, northern Slovakia. *Lithos*, 144, 88-108.
- NEIVA, A., MOURA, A., GOMES, C., PEREIRA, M., CORFU, F. (2019): The granite-hosted Variscan gold deposit from Santo António mine in the Iberian Massif (Penedono, NW Portugal): constraints from mineral chemistry, fluid inclusions, sulfur and noble gases isotopes. *Journal of Iberian Geology*, 45, 443-469.
- NOLL, P.D., NEWSOM, H.E., LEEMAN, W.P., RYAN, J.G. (1996): The role of hydrothermal fluids in the production of subduction zone magmas: Evidence from siderophile and chalcophile trace elements and boron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 587-611.
- ORTEGA, L., OYARÚN, R., GALLEGÓ, M. (1996): The Mari Rosa late Hercynian Sb-Au deposit, western Spain. *Mineralium Deposita*, 31, 172-187.
- QIN, J., LAI, S., LI, Y., (2008) Slab Breakoff Model for the Triassic Post-Collisional Adakitic Granitoids in the Qinling Orogen, Central China: Zircon U-Pb Ages, Geochemistry, and Sr-Nd-Pb Isotopic Constraints. *International Geology Review*, 50, 1080-1104.
- POCHON, A., GLOAGUEN, E., BRANQUET, Y., POIJOL, M., RUFFET, G., BOIRON, M.-C., BOULVAIS, P., GUMIAUX, C., CAGNARD, F., GOUAZOU, F., GAPAIS, D. (2018): Variscan Sb-Au mineralization in central Brittany (France): A new metallogenic model derived from the Le Semnon district. *Ore Geology Reviews*, 97, 109-142.
- POCHON, A., BRANQUET, Y., GLOAGUEN, E., RUFFET, G., POIJOL, M., BOULVAIS, P., GUMIAUX, C., CAGNARD, F., BAELE, J.-M., KÉRÉ, I., GAPAIS, D. (2019): A Sb ± Au mineralizing peak at 360 Ma in the Variscan belt, BSGF - Earth Sciences Bulletin, 180016.
- POLLER, U., KOHÚT, M., GAAB, A.S., TODT, W. (2005): Pb, Sr and Nd isotope study of two co-existing magmas in the Nízke Tatry Mountains, Western Carpathians Slovakia Mineralogy and Petrology, 84, 215-231.
- RICHARDS, J. (2011): High Sr/Y arc magmas and porphyry Cu ± Mo ± Au deposits: Just add water. *Economic Geology*, 106(7), 1075-1081.
- RUDNICK, R.L. & GAO, S. (2003): Composition of the continental crust. in: Rudnick R.L. Eds: "Treatise on Geochemistry: the Crust 1st Edition" Elsevier Science.
- SMIRNOV, A., PRŠEK, J., CHOVAN, M. (2006): Mineralogy and geochemistry of the Nižná Boca Sb–Au hydrothermal ore deposit Western Carpathians, Slovakia: *Mineralogia Polonica*, 37, 71-93.
- URBAN, M., KONEČNÝ, P., THOMAS, R., HURAI, V., CHOVAN, M. (2006): Superdense CO₂ inclusions in Cretaceous quartz-stibnite veins hosted in low-grade Variscan basement of the Western Carpathians, Slovakia. *Mineralium Deposita*, 40, 867-873.

KVALITATÍVNA A KVANTITATÍVNA ANALÝZA ZDROJOV PAU V PÔDACH V OKOLÍ CIEST V BRATISLAVE

ÚVOD

Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU) sú jednými z najrozšírenejších organických mikropolutantov prítomných v mestských pôdach (Jiang et al., 2016; Ciarkowska et al., 2019). Zvýšené koncentrácie PAU v urbánnych pôdach sú výsledkom rôznych antropogénnych a prírodných činností súvisiacich so spaľovaním organickej hmoty (doprava, vykurovanie, priemysel, energetické zhodnocovanie odpadu, požiare) (Gao et al., 2019). Zlúčeniny PAU sa v závislosti od mólovej hmotnosti v prostredí správajú rôzne. Látky s vyšším počtom aromatických kruhov sa preferenčne viažu na jemné prachové častice, kým látky s nižším počtom aromatických kruhov majú tendenciu unikať do plynnej fázy (Hao et al., 2018). Cestná doprava je podľa mnohých štúdií jedným z najvýznamnejších mobilných antropogénnych zdrojov PAU v mestskom prostredí (Liu et al., 2017). Doprava ako zdroj znečistenia môže byť kategorizovaná do skupín tzv. exhalátových a ne-exhalátových zdrojov, ktoré sa odlišujú pôvodom procesov. Exhalátové zdroje sa vyznačujú procesom spaľovania fosílnych palív, ktoré sú z hľadiska produkcie najmä anorganických polutantov sledované a kontrolované. Na druhej strane, ne-exhalátové procesy zahŕňajú opotrebovanie pneumatík a vozovky, a úniky surových palív a olejov (Thorpe a Harrison, 2008). Niektoré štúdie uvádzajú približne vyrovnaný príspevok z oboch typov zdrojov, no predpokladá sa nárast podielu polutantov pôvodom v ne-exhalátových zdrojoch (Alves et al., 2020).

¹ Zuzana PILKOVÁ

¹ Edgar HILLER

² Lenka FILOVÁ

¹ Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra geochemie

² Univerzita Komenského v Bratislave
Fakulta matematiky, fyziky
a informatiky
Mlynská dolina
Katedra aplikovanej matematiky
a štatistiky

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF PAH SOURCES IN ROADSIDE SOILS IN BRATISLAVA

Abstract: Liquid fossil fuel combustion is the most important source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban environment. Cities are typical of many human activities which are dependent on fossil fuels (road and railway transport, heat generation, waste incineration and industry) on a small area, leading to increased concentrations of PAHs in urban air, dust and soil. The aim of this study was to determine the possible influence of urban traffic on the accumulation of sixteen priority PAHs in surface soils ($n = 123$ at a soil depth of 0–10 cm) taken at traffic light intersections ($n = 37$). Diagnostic ratios pointed to high temperature combustion sources, such as fuel and coal combustion. Multivariate statistical methods (principal component analysis and cluster analysis) applied to log-ratio transformed data (clr) to decrease the constant sum constraint coupled with positive matrix factorisation (PMF) modelling pointed to the dominance of pyrogenic emission sources, with 62.1% traffic-related (petrol and diesel emissions, liquid fuel and motor oil spills, and tyre wear) according to PMF results.

Key words: PAHs, urban soils, traffic light intersections, multivariate statistical methods, positive matrix factorisation

MATERIÁL A METÓDY

Pre vzorkovanie bolo vybraných 37 svetelných križovatiek, pričom cieľom bolo získať prehľad o vyťažených cestných ťahoch v širšom centre mesta, a zároveň aj o menej vyťažených okrajových križovatkách v jednotlivých mestských častiach, aby bolo možné zhodnotiť profily a distribúciu PAU. Vzorky ($n = 123$) boli odobrané zo štvorca veľkosti 30 cm×30 cm ručným pôdnym vrtákom vo vrchnej vrstve pôdy (0–10 cm). Vzorky boli uchované v tme a chlade až kým boli analyzované.

Chemické analýzy pozostávali z merania 16 prioritných PAU podľa US EPA: naftalén (Nap), acenaftén (Ace), acenaftylén (Acy), fluorén (Flu), fenantren (Phe), antracén (Ant), fluorantén (Flt), pyrén (Pyr), benzo(a)antracén (BaA), chryzén (Chr), benzo(b)fluorantén (BbF), benzo(k)fluorantén (BkF), benzo(a)pyrén (BaP), dibenzo(a,h)antracén (DahA), benzo(g,h,i)perylén (BghiP) a indeno(1,2,3-c,d)pyrén (InP). Pôdne koncentrácie PAU boli získané pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC) s fluorescenčným detektorom a detektorom diódového poľa (podľa upravených metód US EPA 3550C, 3630C a 8310 pre extrakciu, dočistenie a stanovenie s HPLC).

Pre určenie zdrojov PAU boli použité tri diagnostické pomery na odlišenie pyrogénnych a petrogénnych zdrojov, resp. vysoko- a nízkoteplotných zdrojov. Diagnostické pomery boli vybrané na základe štúdie fotodegradácie PAU, ktorá sledovala zmeny diagnostických pomerov pôsobením UV žiarenia v čase. Vo výsledku boli najstabilnejšie pomery total index a BaP/BghiP, pričom Flt/(Flt+Pyr) bol stredne stabilný (Gbeddy et al., 2021). Pomer total index bol využitý pre určenie vysokoteplotných a nízkoteplotných zdrojov: $[(Flt/(Flt + Pyr)/0.4) + (Ant/(Ant + Phe)/0.1) + (BaA/(BaA + Chr)/0.2) + (InP/(InP + BghiP)/0.2)]$, a pomery BaP/BghiP a Flt/(Flt+Pyr) boli použité na presnejšie určenie zdrojov znečistenia (Tobiszewski a Namieśnik, 2012; Barecca et al., 2014).

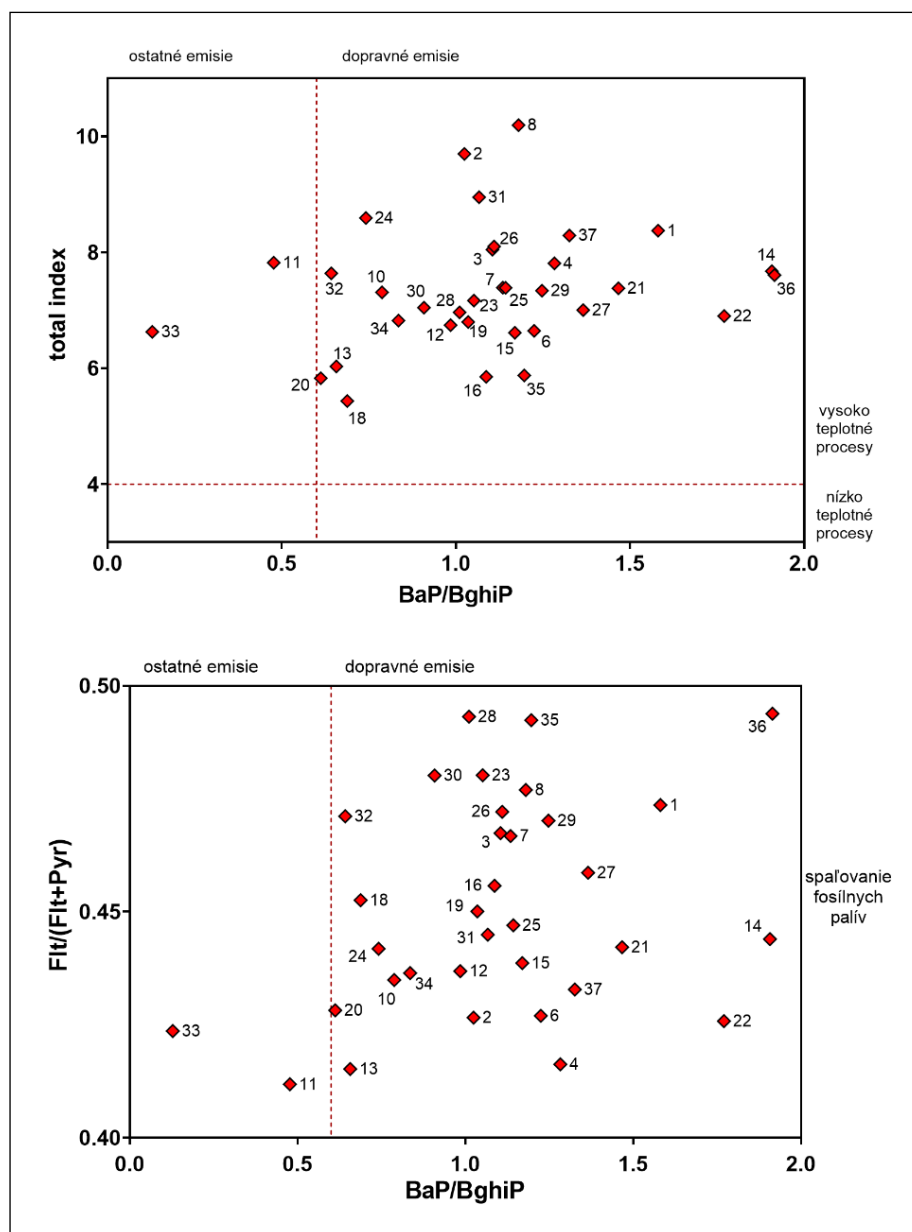
Pre analýzu výsledkov sa využili tri štatistické metódy: analýza hlavných komponentov (PCA), zhuková analýza (CA) a faktorový model PMF. Analýza hlavných komponentov zisťuje korelačné vzťahy medzi premennými, pričom

identifikuje niekoľko vzájomne nekorelujúcich primárnych komponentov namiesto pôvodného počtu premenných. Primárne komponenty sa vizuálne zobrazujú v tzv. bi-plote, ktorý znázorňuje vzťahy medzi premennými aj samotnými komponentami. Na druhej strane, zhľuková analýza vytvára jednotlivé skupiny na základe podobností samotných premenných vzhľadom na celý súbor. Koncentrácie PAU boli upravené pomocou tzv. clr transformácie, ktorú možno využiť pri kompozičných dátach (Kynčlová et al., 2017). Faktorový model PMF je multivariačná faktorová metóda, ktorá sa spolu s PCA a CA používa v širokom zábere environmentálno-geochemických štúdií na kvalitatívne a kvantitatívne stanovenie emisných zdrojov PAU v atmosfére a pôdach (Amarillo et al., 2017; Dreij et al., 2020; Yang et al., 2021).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

DIAGNOSTICKÉ POMERY

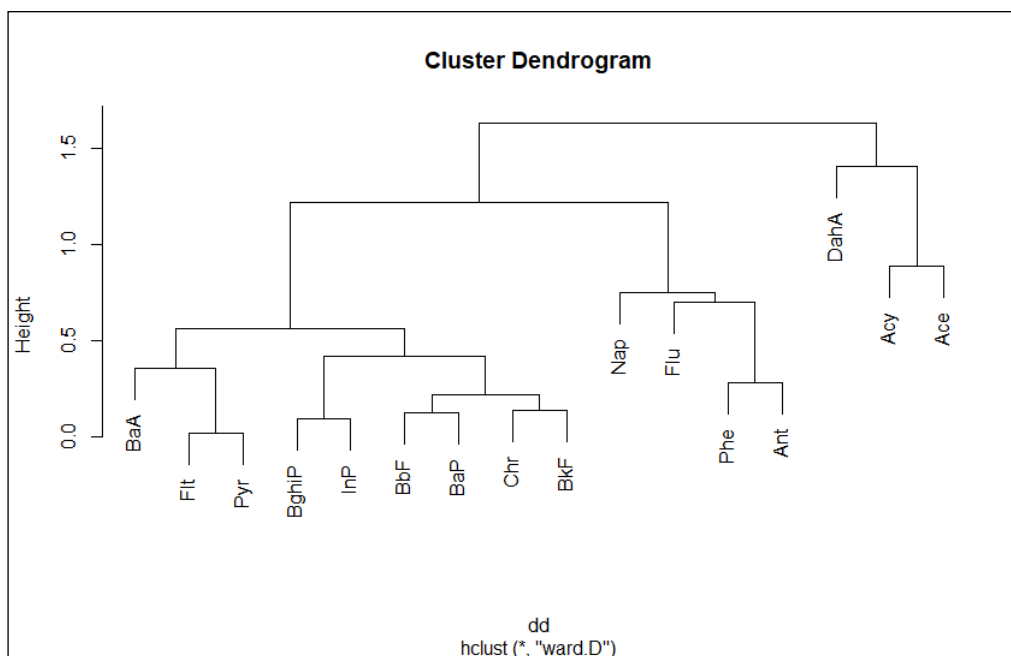
Stabilné diagnostické pomery môžu byť užitočným nástrojom na určenie zdrojov PAU, napríklad medzi pyrogénnymi a petrogénnymi, alebo vysoko- alebo nízko teplotnými zdrojmi. Obr. 1 ukazuje hodnoty pomeru $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ v rozmedzí 0,4–0,5, čo poukazuje na spaľovanie pohonných hmôt. Hodnoty pomeru BaP/BghiP taktiež ležia v intervale dopravných emisií, pričom v niektorých vzorkách pôd bol sú zdrojom PAU aj iné emisie ako z dopravy. Total index poukazuje na vysokoteplotné zdroje (hodnota >4) vo všetkých vzorkách.



Obr. 1 Mediánové hodnoty diagnostických pomerov PAU z jednotlivých križovatiek č. 1–37.

ZHLUKOVÁ ANALÝZA

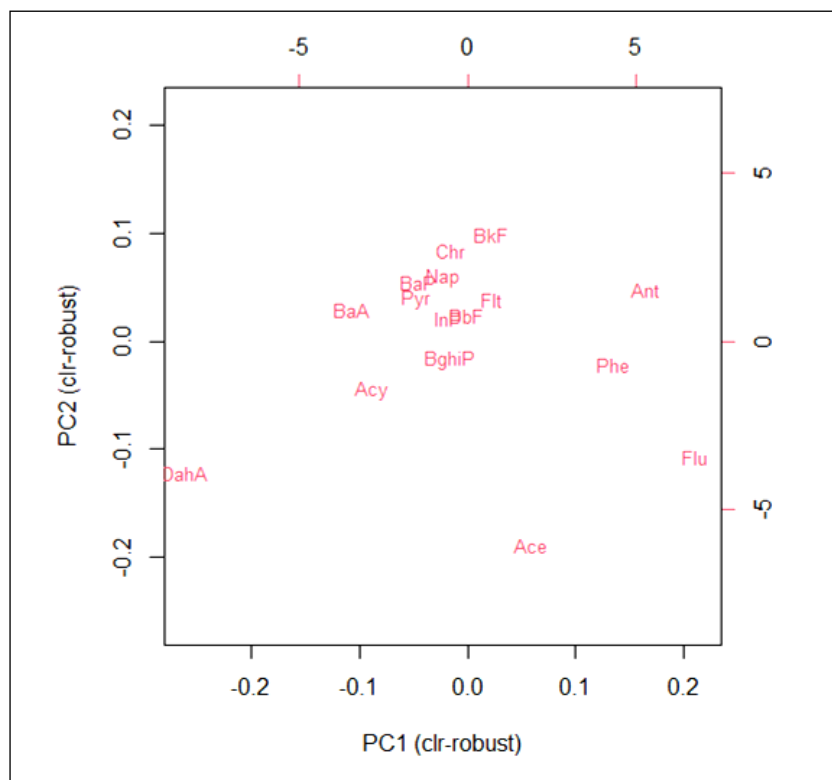
Zhluková analýza spája PAU na základe ich individuálneho vzťahu k celému súboru vzoriek. Šestnásť PAU bolo rozdelených do troch hlavných skupín: **(1) ľahké PAU** (Phe, Ant, Flu, Nap). **(2) ťažké PAU** (BaA, Flt, Pyr, BghiP, InP, BbF, BaP, Chr and BkF) a **(3) Acy, Ace, DahA** (obr. 2). V prvej skupine sa nachádza podskupina Phe a Ant, spojená so zlúčeninami Flu a Nap. Fenantrén, Ant, a Flu sa nachádzajú v emisiách zo spaľovania uhlia a zemného plynu. Okrem toho sa Nap a Flu nachádzajú aj v nespálených pohonných hmotách a mazacích olejoch (De Souza a Corrêa, 2016; Dreij et al., 2020; Feng et al., 2020). Vďaka ich fyzikálno-chemickým vlastnostiam majú tendenciu prechádzať do plynnej fázy, čo im umožňuje šíriť sa do veľkých vzdialeností od zdroja (Wang et al., 2017). Druhá skupina je ďalej rozdelená na dve podskupiny, konkrétne PAU so štyrmi aromatickými kruhmi (Flt, Pyr, BaA) a PAU s 5-6 kruhmi (BghiP, InP, BbF, BaP, Chr, BkF). Prvá podskupina pozostáva zo zlúčenín zastúpených v pneumatikách (Flt, Pyr), zatiaľ čo druhá podskupina zahŕňa typické zlúčeniny **pyrogénnych zdrojov**, t.j. spaľovanie pohonných hmôt a biomasy/zemného plynu (Abbasnejad et al., 2019; Ciarkowska et al., 2019; Alves et al., 2020). Tretia skupina pozostáva z PAU s 3 aromatickými kruhmi (Acy, Ace) a DahA, ktorý sa vyznačuje nižšou frekvenciou detekcie a nižšími koncentraciami v porovnaní s inými ťažkými PAU. Obidve PAU sa spájajú s **petrogénymi zdrojmi**, t.j. úniky pohonných hmôt (Jiang et al., 2016; Amarillo et al., 2017), no do prostredia môžu byť uvoľňované aj zo spaľovania odpadu, nakoľko Acy a Ace sú využívané aj vo výrobe farbív, plastov a rôznych iných produktov (Abdel-Shafy a Mansour, 2016).



Obr. 2 Výstup zhlukovej analýzy - dendrogram

ANALÝZA HLAVNÝCH KOMPONENTOV

Analýza hlavných komponentov klasifikuje zdroje PAU do dvoch hlavných skupín: **(1) spaľovanie pohonných hmôt** – PAU so 4 až 6 aromatickými kruhmi a **(2) spaľovanie uhlia a inej biomasy** – PAU s tromi kruhmi (Phe, Ant, Flu), ktoré sa nachádzajú v hornom pravom kvadrante (obr. 3). Tieto skupiny indikujú vzťahy medzi zlúčeninami v rámci primárnych komponentov a teda aj ich spoločné zdroje. Prvá skupina má súvis s **vysokoteplotnými procesmi**, najmä so spaľovaním pohonných hmôt (Szewczyńska et al., 2017), s príspevkom *ne-exhalátových zdrojov*, ako je opotrebovanie pneumatík a vozovky, ktoré predstavujú hlavný zdroj pyrénu, fluoranténu a benzo(ghi)perylénu (Stogiannidis a Laane, 2015; Zhang et al., 2015). Zlúčenina DahA vystupuje mimo ťažkých PAU, čo môže byť spôsobené nižšími nameranými koncentraciami. Druhá skupina môže indikovať iné **spaľovacie zdroje** (uhlie a biomasa). Najmä fenantrén je považovaný za marker spaľovania uhlia, spolu s ďalšími PAU s 2 až 4 aromatickými kruhmi (Fabiańska et al., 2017; Zhang et al., 2021). Acynaftylén a Ace pravdepodobne reprezentujú petrogénne zdroje, ako sú úniky nespáleného paliva a mazacích olejov (Zhang et al., 2015; Konstantinova et al., 2020), no istá časť môže pochádzať aj z iných mestských zdrojov, ako sú spaľovne odpadov a čistiarne odpadových vôd (Chanda a Mehendale, 2005).



Obr. 3 Výstup z analýzy hlavných komponentov

FAKTOROVÝ MODEL PMF

Faktorový model identifikoval štyri faktory, pričom základný test (base run) pracoval s tromi až piatimi faktormi. Vzťah medzi nameranými a namodelovanými koncentráciami PAU bol štatisticky veľmi významný ($r^2 = 0,85$).

Faktor 1 s podielom 16,3 %, je charakteristický najmä PAU so 4 až 5 aromatickými kruhmi (Flt, Pyr, Chr, BaA, BbF, BkF and BaP), pričom mierny príspevok majú aj Flu a Ant. Tieto PAU sú považované za markery emisií zo spaľovania nafty a zemného plynu (Hanedar et al., 2014; Abbasnejad et al., 2019). V naftových emisiách prevládajú Pyr, Flt, BaA a Chr, pričom ďalšie ťažké PAU majú nižšie príspevky v tomto zdroji (Perrone et al., 2014). Zdroje týchto PAU zahŕňajú dopravu (autobusy, nákladné autá) a spaľovanie zemného plynu v chemických a výhrevných prevádzkach. Faktor 1 je klasifikovaný ako naftové emisie a spaľovanie zemného plynu (obr. 4).

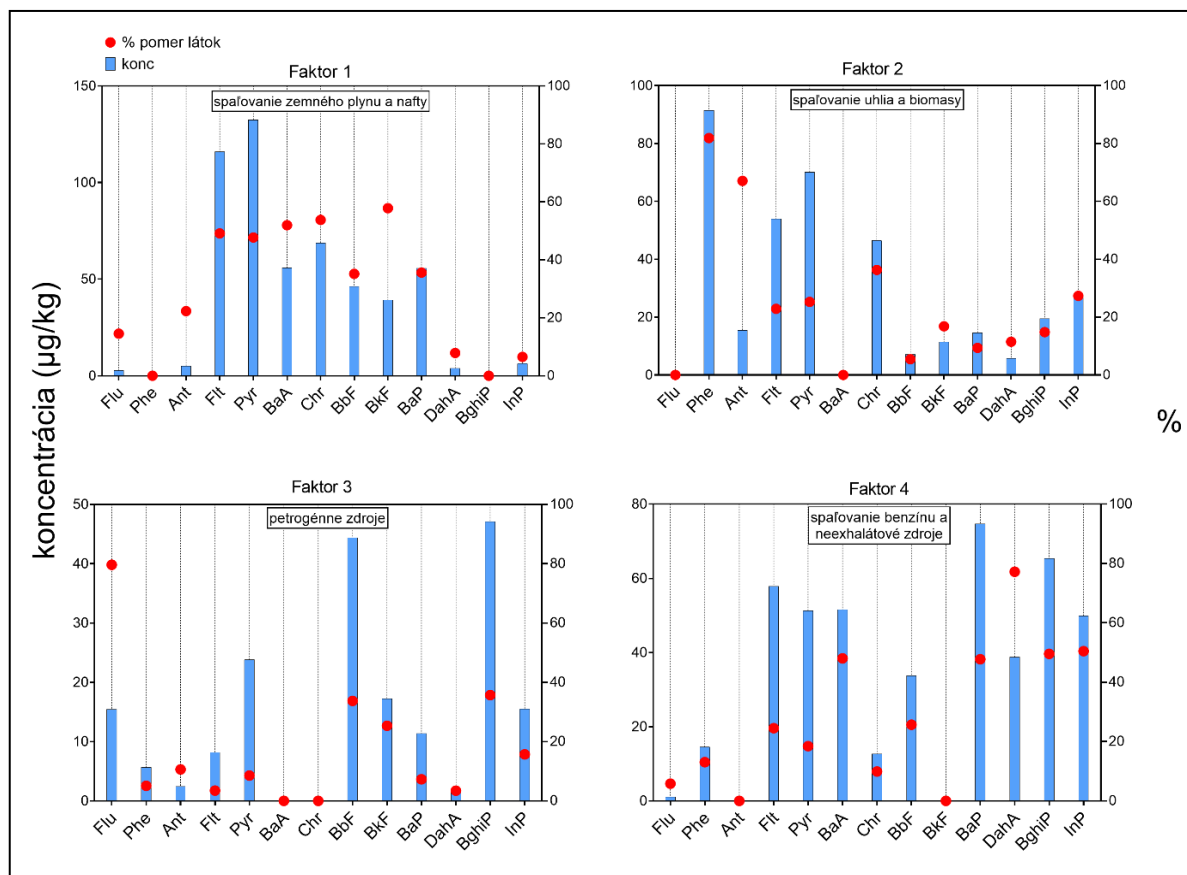
Faktor 2 s podielom 37,9 %, bol najviac ovplyvnený fenantrénom (81 %) a antracénom (67 %), s nižšími príspevkami od Chr, Pyr, InP, Flt a ďalších ťažkých PAU. Fenantrén a Ant sú typické produkty spaľovania uhlia a biomasy, pričom ľahké PAU môžu prispievať až 70 % celkového množstva PAU viazaných na jemné častice. Viaceré štúdie zistili, že spaľovanie uhlia je hlavným zdrojom PAU s 2 až 4 aromatickými kruhmi, ako Phe, Ant, Flu, Flt, Pyr, Chr, BaA, s vysokým percentom Phe (Křůmal et al., 2019; Dreij et al., 2020; Feng et al., 2020). Na druhej strane produkuje spaľovanie biomasy PAU s 5 kruhmi, ako napríklad BkF, BbF, BaP a InP (Zhang et al., 2015; Fabiańska et al., 2017). Fluorantén, Pyr a Chr môžu reprezentovať pozostatky historického spaľovania uhlia, kým ostatné ťažké PAU sú prisudzované spaľovaniu biomasy (Stogiannidis a Laane, 2015). Faktor 2 možno prisúdiť k spaľovaniu uhlia a biomasy (obr. 4).

Faktor 3 s podielom 9,90 %, sa najviac vyznačuje prítomnosťou fluoranténu (80 %), pričom BghiP, BbF, BkF a InP majú menší príspevok. Fluorén a Ant sa nachádzajú najmä v nespálených pohonných hmotách a mazacích olejoch, no ťažké PAU sú typickými produktami pyrolýzy (De Souza a Corrêa, 2016). Väčšinovým zastúpením ľahkých PAU (Nap, Ace, Acy, Flu), faktor 3 indikuje petrogénne zdroje (Jiang et al., 2016; Amarillo et al., 2017; Ciarkowska et al. 2019).

Vo faktore 4 s podielom 35,9 %, prevláda dibenzo(a,h)antracén (77 %), ďalej InP, BghiP, BaA a BaP v strednej miere, s malým zastúpením BbF, Flt a Pyr. Ťažké PAU, najmä s 5 až 6 aromatickými kruhmi, sú produkované spaľovaním benzínu (De Souza a Corrêa, 2016; Amarillo et al. 2017). Odhaduje sa, že BbF, BkF, BaP, DahA a BghiP prispievajú 55 % z celkového množstva PAU v emisiách zo spaľovania benzínu a teda sa predpokladá ich prevalencia

ako indikátor tohto zdroja (Perrone et al., 2014). Dopravné zdroje taktiež zahŕňajú tzv. *ne-exhalátové procesy*, ako opotrebovanie pneumatík a asfaltu, z čoho najmä opotrebovanie pneumatík prispieva k produkcii častíc s obsahom Pyr, Flt, BghiP a InP (Sadiktsis et al., 2012; Zhang et al., 2015). Faktor 4 sa dá považovať za emisie zo spaľovania benzínu a *ne-exhalátových zdrojov* (obr. 4).

Podrobnejšie informácie ohľadne identifikácie zdrojov PAU v pôdach v okolí ciest Bratislavy možno nájsť v štúdiu Pilková et al. (2021).



Obr 4 Faktory (zdroje znečistenia) identifikované metódou PMF

ZÁVER

Pôdy v okolí cestných križovatiek slúžia ako zberné médium anorganických a organických kontaminantov pochádzajúcich z dopravných exhalátových a ne-exhalátových zdrojov. Pomer total index identifikoval vysokoteplotné procesy vo všetkých pôdach, pričom diagnostické pomery BaP/BghiP a Flt/(Flt+Pyr) potvrdzujú prítomnosť dopravných zdrojov a spaľovania uhlia. Štatistické analýzy (analýza hlavných komponentov, zhuková analýza a faktorový model PMF) spolu s diagnostickými pomermi PAU potvrdzujú pyrogénne zdroje PAU v pôdach, pričom 62,1 % všetkých identifikovaných PAU pochádza z emisií z cestnej dopravy a zvyšných 37,9 % zo spaľovania tuhých palív (uhlie, biomasa). Zdroje súvisiace s dopravou sa dali pomocou PMF bližšie rozlíšiť na spaľovanie zemného plynu a nafty (16,3 %), spaľovanie benzínu a ne-exhalátové zdroje (35,9 %) a petrogénne zdroje – úniky palív a olejov (9,90 %).

PodĎakovanie: Táto práca vznikla vďaka finančnej podpore Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva Slovenskej republiky, VEGA č. 1/0678/19 a 1/0341/19.

LITERATÚRA

ABBASNEJAD, B., KESHAVERZI, B., MOHAMMADI, Z., MOORE, F., ABBASNEJAD, A. (2019): Characteristics, distribution, source apportionment, and potential health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street

dust of Kerman metropolis, Iran. International Journal of Environmental Health Research, 29(6), 1-18.

ABDEL-SHAFFY, H.I., & MANSOUR, M.S.M. (2016): A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact,

effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107-123.

ALVES, C.A., VICENTE, A.M.P., CALVO, A.I., BAUMGARDNER, D., AMATO, F., QUEROL, X., PIO, C., GUSTAFSSON, M. (2020): Physical and chemical properties of non-exhaust particles generated from wear between pavements and tyres. *Atmospheric Environment*, 224, 117252.

AMARILLO, A.C., MATEOS, A.C., CARRERAS, H. (2017): Source apportionment of PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons by positive matrix factorisation in Córdoba City, Argentina. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 72(3), 380-390.

CIARKOWSKA, K., GAMBUS, F., ANTONKIEWICZ, J. (2019): Polycyclic aromatic hydrocarbon and heavy metal contents in the urban soils in southern Poland. *Chemosphere*, 229, 214-226.

CHANDA, S., MEHENDALE, H.M. (2005): Acenaphthene. In P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of toxicology* (2nd ed., 11-13). Elsevier.

DE SOUZA, C.V. & CORRÊA, S.M. (2016): Polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel emission, diesel fuel and lubricant oil. *Fuel*, 185, 925-931.

DREIJ, K., LUNDIN, L., BIHANIC, F.L., LUNDSTEDT, S. (2020): Polycyclic aromatic compounds in urban soils of Stockholm City: Occurrence, sources and human health risk assessment. *Environmental Research*, 182, 108989.

FABIAŃSKA, M., KOZIELSKA, B., KONIECZYŃSKI, J. (2017): Differences in the occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons and geochemical markers in the dust emitted from various coal-fired boilers. *Energy and Fuels*, 31(3), 2585-2595.

FENG, J., SONG, N., YU, Y., YINGXIA, L., 2020. Differential analysis of FA-NNC, PCA-MLR, and PMF methods applied in source apportionment of PAHs in street dust. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(11), 727.

GAO, P., XU, M., LIU, Y., DA SILVA, E.B., XIANG, P., MA, L.Q. (2019): Emerging and legacy PAHs in urban soils of four small cities: Concentrations, distribution, and sources. *Science of The Total Environment*, 685, 463-470.

GBEDDY, G., EGODAWATTA, P., GOONETILLEKE, A., AKORTIA, E., GLOVER, E.T. (2021): Influence of photolysis on source characterization and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and carbonyl-, nitro-, hydroxy- PAHs in urban road dust. *Environmental Pollution*, 269, 116103.

HANEDAR, A., ALP, K., AVŞAR, E. (2014): Toxicity evaluation and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at three stations in Istanbul, Turkey. *Science of The Total Environment*, 488-489, 437-446.

HAO, X., ZHANG, X., CAO, X., SHEN, X., SHI, J., YAO, Z. (2018): Characterization and carcinogenic risk assessment of polycyclic aromatic and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust emission from gasoline passenger cars using on-road measurements in Beijing, China. *Science of The Total Environment*, 645, 347-355.

JIANG, Y., YVES, U.J., SUN, H., HU, X., ZHAN, H., WU, Y. (2016): Distribution, compositional pattern and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of an industrial city, Lanzhou, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 126, 154-162.

KONSTANTINOVA, E., MINKINA, T., SUSHKOVA, S., ANTONENKO, E., KONSTANTINOV, A. (2020): Levels, sources, and toxicity assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban topsoils of an intensively developing Western Siberian city. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(1), 325-341.

KŘŮMAL, K., MIKUŠKA, P., HORÁK, J., HOPAN, F., KRPEC, K. (2019): Comparison of emissions of gaseous and particulate pollutants from the combustion of biomass and coal in modern and

old-type boilers used for residential heating in the Czech Republic, Central Europe. *Chemosphere*, 229, 51-59.

KYNČLOVÁ, P., HRON, K., FILZMOSER, P. (2017): Correlation between compositional parts based on symmetric balances. *Mathematical Geosciences* 49(6), 777-796.

LEE, S., KWAK, J., KIM, H., LEE, J. (2013): Properties of roadway particles from interaction between the tire and road pavement. *International Journal of Automotive Technology*, 14(1), 163-173.

LIU, A., MA, Y., DEILAMI, K., EGODAWATTA, P., GOONETILLEKE, A. (2017): Ranking the factors influencing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) build-up on urban roads. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 139, 416-422.

PERRONE, M.G., CARBONE, C., FAEDO, D., FERRERO, L., MAGGIONI, A., GIORGIA, S., BOLZACCHINI, E. (2014): Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes. *Atmospheric Environment*, 82, 391-400.

PILKOVÁ, Z., HILLER, E., FILOVÁ, L., JURKOVIČ, L. (2021): Sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons in roadside soils at traffic light intersections (Bratislava, Slovakia): concentrations, sources and influencing factors. *Environmental Geochemistry and Health*. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-01122-7>.

SADIKTSIS, I., BERGVALL, CH., JOHANSSON, CH., WESTERHOLM, R. (2012): Automobile tires – a potential source of highly carcinogenic dibenzopyrenes to the environment. *Environmental Science and Technology*, 42(6), 3326-3334.

STOGIANNIDIS, E. & LAANE, R. (2015): Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 49-133.

SZEWCYŃSKA, M., DĄBROWSKA, J., PYRZYŃSKA, K. (2017): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the particles emitted from the diesel and gasoline engines. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(2), 801-807.

THORPE, A. & HARRISON, R.M. (2008): Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Science of The Total Environment*, 400(1-3), 270-282.

YANG, J., SUN, P., ZHANG, X., WEI, X.-Y., HUANG, Y.-P., DU, W.-N., QADEER, A., LIU, M., HUANG, Y. (2021): Source apportionment of PAHs in roadside agricultural soils of a megacity using positive matrix factorisation receptor model and compound-specific carbon isotope analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123592.

ZHANG, J., WANG, J., KREBS, P. (2015): The qualitative and quantitative source apportionments of polycyclic aromatic hydrocarbons in size dependent road deposited sediment. *Science of The Total Environment*, 505, 90-101.

ZHANG, J., WU, J., HUA, P., ZHAO, Z., WU, L., FAN, G., BAI, Y., KAESEBERG, T., KREBS, P. (2017): The influence of land use on source apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in road-deposited sediment. *Environmental Pollution*, 229, 705-714.

ZHANG, Y., SHEN, Z., SUN, J., ZHANG, L., ZHANG, B., ZOU, H., ZHANG, T., HO, S.S.H., CHANG, X., XU, H., WANG, T., CAO, J. (2021): Parent, alkylated, oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} emitted from residential biomass burning and coal combustion: A novel database of 14 heating scenarios. *Environmental Pollution*, 268, 115881.

ZHAO, T., YANG, L., HUANG, Q., ZHANG, W., DUAN, S., GAO, H., WANG, W. (2020): PM_{2.5}-bound aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated-PAHs (NPAHs) emitted by gasoline vehicles: Characterization and health risk assessment. *Science of The Total Environment*, 727, 138631.

OPUSTENÉ ANTIMÓNOVÉ LOŽISKÁ A ICH VPLYV NA KONCENTRÁCIU POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV V RASTLINÁCH

^{1,2} Eliška G BÚROVÁ
ŠTUBŇOVÁ

³ Ondrej BRACHTÝR

⁴ Peter ŠOTTNÍK

¹ Bronislava LALINSKÁ -
VOLEKOVÁ

¹ SNM-Prírodovedné múzeum
Vajanského nám. 2, Bratislava

² Centrum biológie rastlín a biodiverzity
Slovenská akadémia vied

³ GEOtest, a. s.,
Stavbárska 27, Bratislava

⁴ Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra mineralógie, petrológie
a ložiskovej geológie

ÚVOD

Škodlivosť potenciálne toxických prvkov (PTP) pre ľudský organizmus vo všeobecnosti závisí od toho, koľko sa ich v rastline nahromadí. Niektoré z nich sú nevyhnutné pre normálny rast a vývoj rastlín, pretože sú neoddeliteľnou súčasťou fungovania mnohých enzýmov a bielkovín (Welch 1995; Grusak et al., 1999; Darrah a Staunton, 2000; Shaul, 2002; Kramer et al., 2007). Vysoké koncentrácie esenciálnych a neesenciálnych ťažkých kovov však vedú k respiračnej dysfunkcii, potlačeniu fotosyntézy, narušeniu dýchania a enzymatických aktivít, čo sa prejavuje zakrpatením a odumretím rastliny (Sergio et al., 2000; Chung et al., 2004; Rakhshaei et al., 2009; Douchiche et al., 2010). V nadzemných častiach rastliny sa môže akumulovať veľa kovov, čo je nežiadúce pri rastlinách využívaných ako zdroj potravy, ale aj v liečivých rastlinách. Pokiaľ ide o škodlivosť, za hlavné negatívne prvky považujeme práve kadmium, olovo, ortuť, antimón a arzén, pretože v rastlinnom organizme nemajú žiadnu úlohu. V súčasnosti neexistujú normy prípustného množstva kovov pre všetky druhy divo rastúcich rastlín, ale môžeme porovnať naše údaje s odporúčaniami Svetovej zdravotníckej organizácie alebo s limitmi pre zeleninu.

Ložiská v Západných Karpatoch bývali najdôležitejším zdrojom antimónu v Európe najmä pred a počas 2. svetovej vojny, keď bývalé Československo bolo 6. najväčším producentom antimónu na svete (Chovan et al., 1994). Posledné antimónové ložisko na Slovensku bolo uzavreté v 90. rokoch minulého storočia. Výtoky otvorených štôlní, zvetrávanie hald a neizolované odkaliská spôsobujú mnoho problémov, ako je napríklad kontaminácia vody, pôdy a riečnych sedimentov (Hiller et al., 2012). Antimón je potenciálne toxický prvok, ktorý sa prirodzene vyskytuje v mnohých potravinách, ale pri vyšších koncentráciách môže spôsobiť značné poškodenie ľudského zdravia. V kontaminovaných oblastiach sa dostáva do potravinového reťazca prostredníctvom rastlín, húb a baktérií a ich následnou konzumáciou zvieratami (bezstavovcami a stavovcami). Preto musí byť antimón považovaný za rizikový faktor, ktorý z dlhodobého hľadiska vážne ohrozuje funkčnosť a zdravie ekosystémov. Cieľom štúdie bolo určiť koncentrácie vybraných potenciálne toxických prvkov v rastlinách zozbieraných z lokalít postihnutých ťažbou antimónu.

POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN PLANTS FROM AREAS AFFECTED BY ANTIMONY MINING.

Abstract: Species of plants were collected from extremely polluted sampling spots in the vicinity of abandoned antimony mines in Slovakia. Concentrations of potentially toxic elements (Cd, Pb, Hg, As, Sb) in plants were determined by ICP-MS. The most of selected potentially toxic elements exceeded the recommended maximum concentrations in plants. Based on our data, we can classify the species *Cardamine amara* as a hyperaccumulator of all tested elements, because it is characterized by the highest values of all species. Among the medicinal species, we recorded the species *Mentha longifolia*, *Lycopus europaeus*, *Plantago major*, and *Oxalis acetosella* with increased values. We do not recommend the collection of medicinal herbs from the studied areas, as they may pose a risk of intoxication of the organism. These results can be the basis for further studies and the possibility of phytoremediation.

Key words: accumulation of elements, antimony, arsenic, phytotoxicity

ŠTUDOVANÉ LOKALITY

Čučma (CU) - opustené ložisko antimónu nachádzajúce sa vo východnej časti Spišsko-gemerského rudohoria na východnom Slovensku, neďaleko mesta Rožňava. Ťažba antimónovej rudy sa tu začala na začiatku 16. storočia a trvala do roku 1955. Najproduktívnejšie obdobie pre túto ťažobnú oblasť bolo medzi rokmi 1830 a 1950. Celkovo sa z tohto ložiska vyťažilo 272 000 ton rudy antimónu. Ruda sa extrahovala z kremenno-sulfidových žíl obsahujúcich predovšetkým antimonit (Sb_2S_3), pyrit (FeS_2) a menej často arzenopyrit (FeAsS). Menej časté sú sfalerit, chalkopyrit, tetraedrit a galenit. V okolitých horninách sú hojné karbonáty ako kalcit a dolomit. Flotačné kaly boli uložené do odkaliska s objemom 240000 m³, nachádzajúceho sa v údolí potoka Laz (Lalinská-Voleková et al., 2012).

Ložisko Dúbrava (DU) leží v severnej časti Nízkyh Tatier zhruba 8 km južne od obce Dúbrava. Banská činnosť v tomto regióne siaha do začiatku 18. storočia a trvala až do roku 1991. Dúbravské ložisko vyprodukovalo v najproduktívnejšom období (v rokoch 1944 až 1991) 1300 000 ton antimónovej rudy. Hlavnými rudnými minerálmi pre toto ložisko sú antimonit (Sb_2S_3) a pyrit (FeS_2), nasleduje arzenopyrit (FeAsS), zinkenit ($\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$), tetraedrit [(Cu,

$\text{Fe}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$] a sfalerit (ZnS). Hlavnými nerudnými minerálmi sú kremeň, dolomit a illit. Horniny obklopujúce ložisko Dúbrava sú zastúpené predovšetkým granodioritom a tonalitom (Chovan et al., 1994; Orvošová et al., 1998). Odpad vo forme flotačných kalov bol uložený v štyroch odkaliskách v údolí potoka Paludžanka. Flotačné zariadenie vyrobilo zhruba 577 000 m^3 odpadových kalov.

Medzibrod (MD) sa nachádza na južných svahoch Nízkych Tatier, zhruba 4 km severo-severozápadne od obce Medzibrod. Ložisko Medzibrod bolo objavené v 16. storočí, keď bolo hlavným predmetom záujmu zlato. Najaktívnejšie sa antimón ťažil v rokoch 1941 až 1945. Celkovo bolo vyťažených 57 000 ton antimónových rúd. Ťažobná činnosť bola ukončená v roku 1950. Kaly z flotácie z hlušiny boli uložené do jedného odkaliska s objemom 8700 m^3 . Hlavnými rudnými minerálmi sú antimonit (Sb_2S_3) a pyrit (FeS_2), pričom v rude sa nachádza aj arzenopyrit (FeAsS), berthierit (FeSb_2S_4) a jamesonit ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$). Vo zvýšenej miere sú prítomné karbonáty v podobe kalcitu, dolomitu, sideritu a magnezitu (Lalinská a Chovan 2006).

MATERIÁL A METÓDY

Výskum prebiehal na štyroch lokalitách: Čučma - Gabriela štôľňa (CU), Dúbrava - Svätopluk štôľňa (DUS), Dúbrava - „okrové jazierko“ (DUO) a Medzibrod - Murgašova štôľňa (MD). Na každej lokalite boli vyznačené plochy s najviac viditeľnými známkami kontaminácie, z ktorých bol zozbieraný rastlinný materiál (30 vzoriek, 14 druhov). Pri určovaní druhov boli použité názvy podľa zoznamu nižších a vyšších rastlín na Slovensku (Marhold a Hindák 1998) a zvýšená pozornosť bola venovaná druhom prevládajúcim v danej lokalite (dominantné druhy). Bol zaznamenaný stručný popis biotopu, súradníc a nadmorskej výšky v skúmanej oblasti. Zbierali sa iba nadzemné časti vybraných dominantných druhov rastlín a druhov, ktoré sú klasifikované ako liečivé (Trebenová 2017). Časť materiálu bol použitý na herbárové položky, mladé rastlinné tkanivo sauložilo do silikagelu na molekulárne analýzy a zvyšok materiálu sa vysušil v sušiarňi pri 40 ° C. Suché vzorky boli homogenizované na jemný prášok. Chemické analýzy vzoriek vykonali laboratória spoločnosti Bureau Veritas Commodities Canada Ltd. pomocou metódy ICP-MS.

Koncentrácie potenciálne toxických prvkov vo vzorkách boli porovnané s limitnými hodnotami (LV) uverejnenými v Potravinovom kódexe Slovenskej republiky (vyhláška Ministerstva pôdohospodárstva a Ministerstva zdravotníctva č. 18558/2006 z 11. septembra. 2006), v kombinácii s národnými normami pre ťažké kovy v potravinách a v relevantných prípadoch aj s odporúčaniami WHO/FAO a legislatívou EÚ (EÚ 2006, 2008).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kadmium

Kadmium (Cd) v skupine kovov predstavuje jedného z najtoxickejších a uznávaných inhibítorov fyziologických procesov rastlín. Štúdie na niekoľkých plodinách ukázali, že znižuje rast, fotosyntetickú aktivitu a obsah chlorofylu (Das et al., 1997; Benavides et al., 2005; Andresen a Küpper, 2013; Hernández-Baranda et al., 2019) a zároveň poukazujú na zdravotné riziko, ktoré vzniká po konzumácii týchto úžitkových rastlín (López-Millán et al., 2009; Zhang et al., 2013). Prípustná koncentrácia Cd je v rozmedzí od 0,05 do 0,20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ v suchom rastlinnom materiáli. V tejto štúdii sme pozorovali zvýšené koncentrácie v 8 vzorkách konkrétne: *Plantago lanceolata* CU_1 = 0,24 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, *Plantago major* CU_7 = 0,29 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, *Soldanella marmarossiensis* DUO_1 = 0,42 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, *Oxalis acetosella* DUO_2 = 0,54 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a DUS_2 = 0,22 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, *Cardamine amara* CU_5 = 0,26 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a MD_6 = 0,44 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tab. 1, obr. 1A).

Olovo

Olovo (Pb) sa prirodzene vyskytuje vo všetkých rastlinách, ako aj v pôde, vzduchu a vode. Koncentrácia Pb v rastlinách je veľmi variabilná. Pre zeleninu a obilniny je normálna koncentrácia od 0,1 do 1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ v suchom rastlinnom materiáli (Warren a Delavault, 1962; Mitchell, 1963). Vysoké koncentrácie Pb v našich vzorkách boli zaznamenané pre druhy *Cardamine amara*: DUO_3 = 1,9 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, DUS_3 = 6,4 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, MD_6 = 7,8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a CU_5 = 28,2 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, čo tiež predstavuje maximálnu nameranú hodnotu (tab. 1). Z tradičných liečivých bylín sme zaznamenali zvýšenú koncentráciu u druhov *Mentha longifolia* (CU_10 = 25,6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), *Lycopus europaeus* (CU_11 = 20,5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) a *Plantago major* (CU_7 = 9,1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Celkom 21 vzoriek prekročilo prípustnú koncentráciu (tab. 1, obr. 1B). Pb nemusí predstavovať vysoké riziko pre rastliny, pretože má tendenciu vytvárať vysoko nerozpustné soli a komplexy s rôznymi aniónmi. Len v prípade vysokých koncentrácií Pb v pôde (100 - 1 000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) je možné inhibovať rast a fotosyntézu (Broyer et al., 1972; Baumhardt a Welch, 1972; Sharma a Dubey, 2005; Annan et al., 2013; Ababneh, 2017).

Ortuť

Ortuť (Hg) prítomná v kontaminovanej pôde môže nepriaznivo ovplyvniť všetky fyziologické a biochemické procesy v rastlinách (Lenka et al., 1992; Patra a Sharma 2000). Koncentrácie v rastlinách (stonky a listy) sú vždy vyššie, keď sa kov zavádza v organickej forme (Azevedo a Rodriguez, 2012; Sasmaz et al., 2016; Li et al., 2017). Prípustná

koncentrácia Hg je stanovená v rozmedzí od 0,03 do 0,5 mg·kg⁻¹ v suchom rastlinnom materiáli. V tejto štúdii sme pozorovali mierne zvýšené koncentrácie iba u 3 vzoriek (tab.1, obr. 1A).

Arzén

Prvým rastlinným tkanivom, ktoré je vystavené arzénu (As), je koreňový systém. Po translokácii na výhonky môže As vážne inhibovať rast rastlín spomalením alebo zastavením expanzie a akumulácie biomasy, ako aj narušením reprodukčnej kapacity rastlín stratami plodnosti, výnosu a produkcie plodov (Garg a Singla, 2011). Pri dostatočne vysokých koncentráciách interferuje s kritickými metabolickými procesmi, ktoré môžu viesť k úhynu rastliny (Finnegan a Chen, 2012; Hasanuzzaman et al., 2015; Hettick et al., 2015). V štúdii Antosiewicz et al., (2008) v Rychlebských vrchoch (Poľsko) sa zamerali na množstvo As a možnosti fytoremediácie. Napríklad druh *Fragaria vesca*, ktorý sa používa do čajových zmesí, dosiahol v nadzemnej časti koncentrácie v rozmedzí od 5 do 45 mg·kg⁻¹. V štúdii Vaculík et al. (2013) z lokality Poproč (Slovenské rudohorie) bola pri rovnakom druhu zaznamenaná extrémne vysoká hodnota 519 mg·kg⁻¹. V našej štúdii sme zaznamenali koncentráciu MD_9 = 47,8 mg·kg⁻¹ taktiež v nadzemnej časti. Ďalším bežným druhom liečivých rastlín je *Oxalis acetosella*, pri ktorom zaznamenali koncentráciu 14 - 34 mg·kg⁻¹ (Antosiewicz et al., 2008). V našej štúdii sme v odobratých vzorkách zmerali nižšie a podobné hodnoty v rozmedzí od 3,5 do 40 mg·kg⁻¹ (tab. 1). Baroni et al. (2004) sa zamerali na porovnanie literárnych údajov a korelácie obsahu As v pôde a rastlinách v regióne južného Toskánska (Taliansko). Najvyšší obsah bol zaznamenaný v *Mentha aquatica* až 216 mg·kg⁻¹. Veľmi podobnú hodnotu sme namerali u blízko príbuzného druhu *Mentha longifolia* CU_10 = 202 mg·kg⁻¹. Vaculík et al. (2013) skúmali ďalšie liečivé druhy rastlín, napríklad *Primula elatior* z lokality Dúbrava-Dechtárka (Nízke Tatry), ktorá obsahovala 3,3 mg·kg⁻¹ a druh *Plantago major* z Dúbravy-Predpekelná dosiahol hodnotu 9,80 mg·kg⁻¹. V našej štúdii sme analyzovali rovnaké druhy: *Primula elatior* MD_1 = 7 mg·kg⁻¹ a *Plantago major* CU_7 = 67,4 mg·kg⁻¹ (tab. 1., obr. 1C). Zaznamenali sme tiež vysoké koncentrácie pri druhu *Cardamine amara* (48 - 1 556 mg·kg⁻¹).

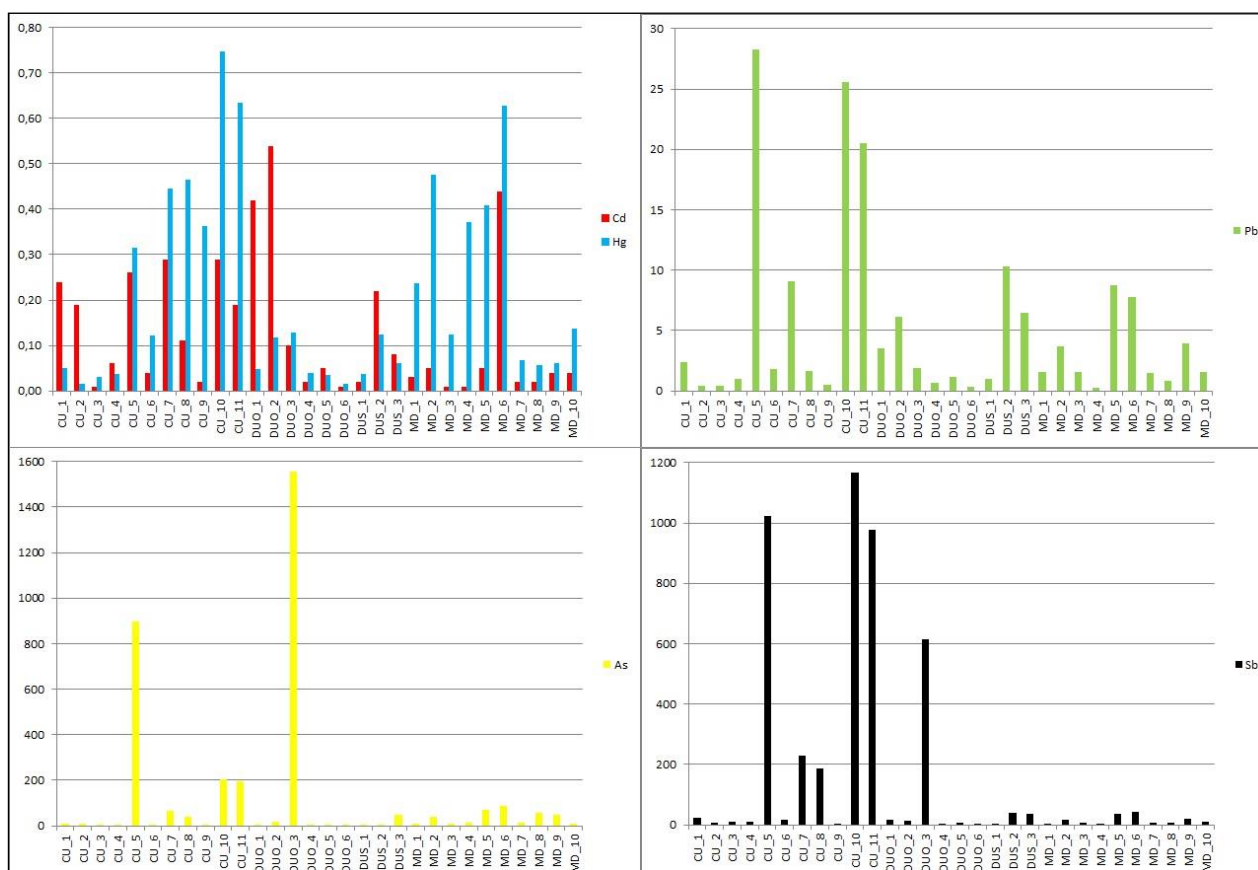
Tab. 1 Namerané hodnoty vybraných potenciálne toxických prvkov pre všetky zozbierané druhy na študovaných lokalitách

Lokalita	Druh	Vzorka	Rok	Koncentrácia (mg.kg ⁻¹)				
				Cd	Pb	Hg	As	Sb
CU	<i>Plantago lanceolata</i>	CU_1	2018	0,24	2,35	0,05	9,1	23,9
CU	<i>Myosoton aquaticum</i>	CU_2	2018	0,19	0,45	0,02	9,0	6,9
CU	<i>Salvia glutinosa</i>	CU_3	2018	0,01	0,44	0,03	5,6	10,5
CU	<i>Plantago major</i>	CU_4	2018	0,06	0,99	0,04	2,1	10,9
CU	<i>Cardamine amara</i>	CU_5	2019	0,26	28,23	0,32	896	1022
CU	<i>Asarum europeum</i>	CU_6	2019	0,04	1,81	0,12	5,5	15,3
CU	<i>Plantago major</i>	CU_7	2019	0,29	9,11	0,45	67,4	228
CU	<i>Caltha palustris</i>	CU_8	2019	0,11	1,66	0,46	40,9	185
CU	<i>Salvia glutinosa</i>	CU_9	2019	0,02	0,48	0,36	1,70	2,2
CU	<i>Mentha longifolia</i>	CU_10	2019	0,29	25,61	0,75	202	1168
CU	<i>Lycopus europaeus</i>	CU_11	2019	0,19	20,47	0,64	196	978
DUO	<i>Soldanella marmarossiensis</i>	DUO_1	2018	0,42	3,52	0,05	4,1	15,4
DUO	<i>Oxalis acetosella</i>	DUO_2	2018	0,54	6,11	0,12	16,6	14,2
DUO	<i>Cardamine amara</i>	DUO_3	2018	0,10	1,91	0,13	1556	616
DUO	<i>Soldanella marmarossiensis</i>	DUO_4	2019	0,02	0,63	0,04	0,5	0,7
DUO	<i>Oxalis acetosella</i>	DUO_5	2019	0,05	1,19	0,03	3,5	6,5
DUO	<i>Caltha palustris</i>	DUO_6	2019	0,01	0,30	0,02	0,7	2,2
DUS	<i>Soldanella marmarossiensis</i>	DUS_1	2018	0,02	0,96	0,04	2,1	4,2
DUS	<i>Oxalis acetosella</i>	DUS_2	2018	0,22	10,26	0,12	5,7	39,9
DUS	<i>Cardamine amara</i>	DUS_3	2018	0,08	6,44	0,06	48,1	36,4
MD	<i>Primula elatior</i>	MD_1	2019	0,03	1,60	0,24	7,0	4,7
MD	<i>Oxalis acetosella</i>	MD_2	2019	0,05	3,70	0,48	40,0	17,4
MD	<i>Asarum europeum</i>	MD_3	2019	0,01	1,57	0,13	10,6	6,9
MD	<i>Caltha palustris</i>	MD_4	2019	0,01	0,22	0,37	11,6	1,4
MD	<i>Fiscaria verna</i>	MD_5	2019	0,05	8,77	0,41	70,7	37,4
MD	<i>Cardamine amara</i>	MD_6	2019	0,44	7,75	0,63	86,2	42,0
MD	<i>Asarum europeum</i>	MD_7	2019	0,02	1,52	0,07	11,7	5,4
MD	<i>Caltha palustris</i>	MD_8	2019	0,02	0,80	0,06	57,2	5,7
MD	<i>Fragaria vesca</i>	MD_9	2019	0,04	3,97	0,06	47,8	19,2
MD	<i>Oxalis acetosella</i>	MD_10	2019	0,04	1,55	0,14	7,9	10,8

Pozn.: zvýraznené čísla prekračujú povolené limity.

Antimón

Antimón (Sb) nie je zásadným prvkom pre rast rastlín (Filella et al., 2002, 2009), ale napriek tomu ho môžu absorbovať. Rôzne rastlinné druhy majú túto schopnosť rozdielnu (Shtangeeva et al., 2012). Vo všeobecnosti je jednoduchšie vstrebať ho vo forme roztoku v pôde, čo môže mať nepriaznivé účinky ako napríklad spomalenie rastu, potlačenia fotosyntézy a zníženej syntézy niektorých metabolitov (Kabata-Pendias a Pedias, 2001; Feng et al., 2013; Zhou et al., 2018; Maresca et al., 2020). Publikácia Baroni et al. (2000) prezentuje predbežné údaje z biogeochemického prieskumu o prenose Sb z pôdy do rastlín. Jedným z druhov, u ktorých zaznamenali vysokú akumuláciu, je najznámejšia liečivá rastlina *Plantago lanceolata*. V nadzemnej časti boli koncentrácie v rozmedzí od 28,5 do 569,6 mg·kg⁻¹. V našej štúdii sme analyzovali dva druhy z rodu *Plantago*. Druh *Plantago lanceolata* obsahoval relatívne nízku koncentráciu CU_1 = 23,9 mg·kg⁻¹, ale druh *Plantago major* mal relatívne vysoký obsah Sb (CU_7 = 228,1 mg·kg⁻¹; tab. 1). Veľmi vysokú koncentráciu Sb sme zaznamenali aj u druhu *Mentha longifolia* CU_10 = 1167,6 mg·kg⁻¹ (tab. 1, obr. 1D). Vaculík et al. (2013), skúmali ďalšie liečivé druhy bylín, napríklad *Primula elatior* z lokality Dúbrava-Dechtárka (Nízke Tatry) obsahovala 12,90 mg·kg⁻¹ Sb a *Fragaria vesca* z Poproča (Slovenské rudohorie) obsahovala extrémne vysokú koncentráciu Sb = 269,40 mg·kg⁻¹. V našej štúdii sme pozorovali rovnaké druhy: *Primula elatior* (MD_1 = 4,7 mg·kg⁻¹) a *Fragaria vesca* (MD_9 = 19,2 mg·kg⁻¹). Zaznamenali sme tiež vysoké koncentrácie pri druhu *Cardamine amara* (36,4 – 1 022 mg·kg⁻¹).



Obr. 1 Graf nameraných hodnôt pre potenciálne toxické prvky v nadzemnej časti rastlín na kontaminovaných lokalitách po ťažbe antimónu.

ZÁVER

Namerané koncentrácie sledovaných prvkov (tab. 1) v rastlinách naznačujú, že na lokalitách CU a DUO dochádza ku transferu PTP z kontaminovaného substrátu do rastlinných pletív. Naším plánom do budúcnosti je dobiehať druhy vyskytujúce sa na všetkých odberných miestach a pomocou nich vzájomne porovnávať lokality. Momentálne máme dva druhy vyskytujúce sa na všetkých študovaných plochách. Prvým druhom je *Caltha palustris*. Pri tomto druhu neboli zaznamenané zvýšené hodnoty a na základe toho môžeme predpokladať, že tento druh sa radí medzi indiferentné druhy, ktoré dokážu tolerovať určitú koncentráciu toxických látok v pôde ale nevyznačujú sa zvýšeným alebo zníženým príjmom týchto látok do svojich pletív. Ďalším spoločným druhom pre študované lokality je druh *Cardamine amara*. Pri tomto druhu boli zaznamenané najvyššie koncentrácie sledovaných prvkov (tab. 1). Na základe týchto hodnôt môžeme

predpokladať, že tento druh sa radí do skupiny hyperakumulátorov – dokázu efektívne prijímať látky z prostredia vo zvýšenej miere. Tieto druhy predstavujú najlepších kandidátov na ich využitie v procese fytooremediácie vďaka ich veľkému fytoakumulačnému potenciálu.

PodĎakovanie: Výskum bol umožnený vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: DNA barcoding Slovenska (SK-BOL), súčasť medzinárodnej iniciatívy International Barcode of Life (ITMS2014+313021W683) a podpore z Agentúry pre výskum a vývoj pre projekt APVV-17-0317.

LITERATÚRA

- ABABNEH, F.A. (2017):** The Hazard Content of Cadmium, Lead, and Other Trace Elements in Some Medicinal Herbs and Their Water Infusions. *Int J Anal Chem* 2017:1-8.
- ANDRESEN, E., KÜPPER, H. (2013):** Cadmium Toxicity in Plants. In: Sigel, A, Sigel, H, Sigel, RKO (eds), Cadmium: from toxicity to essentiality. *Metal Ions in Life Sciences* 11:395-413. Springer, Dordrecht.
- ANNAN, K., DICKSON, R.A., AMPONSAH, I.K., NOONI, I.K. (2013):** The heavy metal contents of some selected medicinal plants sampled from different geographical locations. *Pharmacognosy Res* 5(2):103-108.
- ANTOSIEWICZ, D.M., ESCUDÉ-DURAN, C., WIERZBOWSKA, E., SKŁODOWSKA, A. (2008):** Indigenous Plant Species with the Potential for the Phytoremediation of Arsenic and Metals Contaminated Soil. *Water Air Soil Pollut* 193(1-4):197-210.
- AZEVEDO, R., RODRIGUEZ, E. (2012):** Phytotoxicity of Mercury in Plants: A Review. *J Bot* 2012:1-6.
- BARONI, F., BOSCAGLI, A., PROTANO, G., RICCOBONO, F. (2000):** Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area. *Environ Pollut* 109(2):347-352.
- BARONI, F., BOSCAGLI, A., DI LELLA, L.A., PROTANO, G., RICCOBONO, F. (2004):** Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy). *J Geochem Explor* 81(1-3):1-14.
- BAUMHARDT, G.R., WELCH, L.F. (1972):** Lead Uptake and Corn Growth with Soil-Applied Lead. *J Environ Qual* 1(1):92-93.
- BENAVIDES, M.P., GALLEGU, S.M., TOMARO, M.L. (2005):** Cadmium toxicity in plants. *Braz J Plant Physiol* 17(1):21-34.
- BROYER, T.C., JOHNSON, C.M., PAULL, R.E. (1972):** Some aspects of lead in plant nutrition. *Plant Soil* 36(1-3):301-313.
- DARRAH, P.R., STAUNTON, S. (2000):** A mathematical model of root uptake of cations incorporating root turnover, distribution within the plant, and recycling of absorbed species. *Eur J Soil Sci* 51(4):643-653.
- DAS, P., SAMANTARAY, S., ROUT, G.R. (1997):** Studies on cadmium toxicity in plants: A review. *Environ Pollut* 98(1):29-36.
- DOUCHICHE, O., DRIOUICH, A., MORVAN, C. (2010):** Spatial regulation of cell-wall structure in response to heavy metal stress: cadmium-induced alteration of the methyl-esterification pattern of homogalacturonans. *Ann Bot* 105(3):481-491.
- EU (2006):** Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *DO L* 364/8.
- EU (2008):** Commission Regulation (EC) No 629/2008 of 2 July 2008 amending Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Office J European Union* 372008L173/6-9
- FENG, R., WEI, C., TU, S., DING, Y., WANG, R., GUO, J. (2013):** The uptake and detoxification of antimony by plants: A review. *Environ Exp Bot* 96:28-34.
- FILELLA, M., BELZILE, N., CHEN, Y.W. (2002):** Antimony in the environment: a review focused on natural waters. *Earth-Sci Rev* 57(1-2):125-176.
- FILELLA, M., WILLIAMS, P.A., BELZILE, N. (2009):** Antimony in the environment: knowns and unknowns. *Environ Chem* 6(2):95-105.
- FINNEGAN, P.M. & CHEN, W. (2012):** Arsenic Toxicity: The Effects on Plant Metabolism. *Front Physiol* 3, 182.
- GARG, N. & SINGLA, P. (2011):** Arsenic toxicity in crop plants: physiological effects and tolerance mechanisms. *Environ Chem Lett* 9(3):303-321.
- GRUSAK, M.A., PEARSON, J.N., MARENTES, E. (1999):** The physiology of micronutrient homeostasis in field crops. *Field Crops Res* 60(1-2):41-56.
- HASANUZZAMAN, M., NAHAR, K., HAKEEM, K.R., ÖZTÜRK, M., FUJITA, M. (2015):** Arsenic Toxicity in Plants and Possible Remediation. *Soil Remediat Plants* 2015:433-501.
- HERNÁNDEZ-BARANDA, Y., RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P., PEÑA-ICART, M., MERIÑO-HERNÁNDEZ, Y., CARTAYA-RUBIO, O. (2019):** Toxicity of Cadmium in plants and strategies to reduce its effects. Case study: The tomato. *Cultivos Tropicales* 40(3):e10.
- HETTICK, B.E., CAÑAS-CARRELL, J.E., FRENCH, A.D., KLEIN, D.M. (2015):** Arsenic: A Review of the Element's Toxicity, Plant Interactions, and Potential Methods of Remediation. *J Agric Food Chem* 63(32):7097-7107.
- HILLER, E., LALINSKÁ-VOLEKOVÁ, B., CHOVAN, M., JURKOVIČ, L., KLIMKO, T., JANKULÁR, M., HOVORIČ, R., ŠOTTNÍK, P., FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., ONDREJKOVÁ, I. (2012):** Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry*. Vol. 27, 3, 598-614.
- CHOVAN, M., HÁBER, M., JELEŇ, S., ROJKOVIČ, I., ANDRÁŠ, P., ANTAL, B. (1994):** Ore Textures in the Western Carpathians. Slovak Academic Press, Bratislava, 1-219.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. (2001):** Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- KRÄMER, U., TALKE, I.N., HANIKENNE, M. (2007):** Transition metal transport. *FEBS Lett* 581(12):2263-2272.
- LALINSKÁ, B. & CHOVAN, M. (2006):** Hydrothermal mineralization in the Medzibrod deposit and the Sopotnická dolina valley. *Mineralia Slovaca*, 38:261-272.
- LALINSKÁ-VOLEKOVÁ, B., MAJZLAN, J., KLIMKO, T., CHOVAN, M., KUČEROVÁ, G., MICHŇOVÁ, J., HOVORIČ, R., GÖTTLICHER, J., STEININGER, R. (2012):** Mineralogy of weathering products of Fe-As-Sb mine wastes and soils at several Sb deposits in Slovakia. *Can Mineral* 50(2):481-500.
- LENKA, M., PANDA, K.K., PANDA, B.B. (1992):** Monitoring and Assessment of Mercury Pollution in the Vicinity of a Chloralkali Plant. IV. Bioconcentration of Mercury in In Situ Aquatic and Terrestrial Plants at Ganjam, India. *Arch Environ Contam Toxicol* 22(2):195-202.

- LI, R., WU, H., DING, J., FU, W., GAN, L., LI, Y. (2017):** Mercury pollution in vegetables, grains and soils from areas surrounding coal-fired power plants. *Sci Rep* 7:46545.
- LÓPEZ-MILLÁN, A.F., SAGARDOY, R., SOLANAS, M., ABADÍA, A., ABADÍA, J. (2009):** Cadmium toxicity in tomato (*Lycopersicon esculentum*) plants grown in hydroponics. *Environ Exp Bot* 65(2-3):376-385.
- MARESCA, V., HEYDARI, M., BASILE, A. (2020):** Antimony and Plants: Accumulation, Toxic Effects, and Plants' Defense Systems. *Metalloids in Plants: Adv Future Prospects* 275-299.
- MARHOLD, K. & HINDÁK, F. (EDS) (1998):** Checklist of non-vascular and vascular plants of Slovakia. VEDA, Bratislava. 688 p. ISBN: 8022405264
- MITCHELL, R.L. (1963):** Soil aspects of trace element problems in plants and animals. *J R Agric Soc England* 124:75-86.
- ORVOŠOVÁ, M., MAJZLAN, J., CHOVAN, M. (1998):** Hydrothermal alteration of granitoid rocks and gneisses in the Dúbrava Sb–Au deposit, Western Carpathians. *Geologica Carpathica* 49:377-387.
- PATRA, M. & SHARMA, A. (2000):** Mercury toxicity in plants. *Bot Rev* 66(3):379-422.
- RAKSHSHAE, R., GIAHI, M., POURAHMAD, A. (2009):** Studying effect of cell wall's carboxyl–carboxylate ratio change of *Lemna minor* to remove heavy metals from aqueous solution. *J Haz Mat* 163(1):165-173.
- SASMAZ, M., AKGÜL, B., YILDIRIM, D., SASMAZ, A. (2016):** Mercury uptake and phytotoxicity in terrestrial plants grown naturally in the Gumuskoy (Kutahya) mining area, Turkey. *Int J Phytoremediat* 18(1):69-76.
- SÉRGIO, C., FIGUEIRA, R., VIEGAS CRESPO, A.M. (2000):** Observations of heavy metal accumulation in the cell walls of *Fontinalis antipyretica*, in a Portuguese stream affected by mine effluent. *J Bryol* 22(4):251-255.
- SHARMA, P. & DUBEY, R.S. (2005):** Lead toxicity in plants. *Braz J Plant Physiol* 17(1), 35-52.
- SHAUL, O. (2002):** Magnesium transport and function in plants: the tip of the iceberg. *Biomaterials* 15:307-321.
- SHTANGEEVA, I., STEINNES, E., LIERHAGEN, S. (2012):** Uptake of different forms of antimony by wheat and rye seedlings. *Environ Sci Pollut Res* 19(2):502-509.
- SCHUNG, E., ERNST, W.H.O., KRATZ, S., KNOLLE, F., HANEKLAUS, S. (2004):** Aspects of ecotoxicology of sulphur in the Harz region – a guided excursion. *Landbauforschung Völkenrode* 3/2004(54):129-143.
- TREBEN, M. (2017):** Zdravie z božej lekárne, VI. vydanie, Ikar, Bratislava, ISBN 9788055157405
- VACULÍK, M., JURKOVIČ, L., MATEJKOVIČ, P., MOLNÁROVÁ, M., LUX, A. (2013):** Potential Risk of Arsenic and Antimony Accumulation by Medicinal Plants Naturally Growing on Old Mining Sites. *Water Air Soil Pollut* 224(5):1546.
- WARREN, H.V. & DELAVALL, R.E. (1962):** Lead in some food crops and trees. *J Sci Food Agric* 13(2):96-98.
- WELCH, R.M., SHUMAN, L. (1995):** Micronutrient Nutrition of Plants. *Critical Rev Plant Sci* 14(1):49-82.
- ZHANG, W., LIN, K., ZHOU, J., ZHANG, W., LIU, L., HAN, X. (2013):** Spatial distribution and toxicity of cadmium in the joint presence of sulfur in rice seedling. *Environ Toxicol Pharmacol* 36(3):1235-1241.
- ZHOU, X., SUN, C., ZHU, P., LIU, F. (2018):** Effects of Antimony Stress on Photosynthesis and Growth of *Acorus calamus*. *Front Plant Science* 9:579.

FE OXYHYDROXIDY PRECIPITUJÚCE Z KONTAMINOVANÝCH VÔD NA ÚZEMÍ OPUSTENÝCH SB LOŽÍSK - MIKROBIOLOGICKÉ, MINERALOGICKÉ A GEOCHEMICKÉ ZHODNOTENIE

ÚVOD

Potenciálne toxické prvky ako arzén (As) a antimón (Sb) predstavujú nebezpečné kontaminanty pre podzemné a povrchové vody v okolí opustených rudných ložísk na celom svete (Majzlan et al., 2011; Hiller et al., 2012; Luo et al., 2014). Arzén i antimón môžu byť akumulované v pôdach vo výrazných koncentráciách. Ich toxicita, správanie a biologická dostupnosť v životnom prostredí intenzívne závisia od špeciácie a podmienok prostredia, ktoré sú výrazne ovplyvnené mineralogickým a mikrobiálnym zložením banských odpadov.

Cieľom tohto článku je lepšie pochopiť bio-geochemické vzťahy v Fe oxyhydroxidoch bohatých na As a Sb na základe komplexného multidisciplinárneho prístupu. V príspevku uvádzame výsledky sekvenovania novej generácie s použitím 16S RNA, 18S RNA a ITS markerov na okrových vzorkách z troch opustených Sb ložísk (Dúbrava, Medzibrod, Čučma) na Slovensku a ich porovnanie s mineralogickými a geochemickými dátami. Skúmané lokality sa líšia vo viacerých aspektoch, ako je množstvo vyťaženej rudy, mineralogické zloženie banského odpadu, ako aj klimatické podmienky.

¹ Bronislava LALINSKÁ -
VOLEKOVÁ

² Hana MAJEROVÁ

¹ Ivona KAUTMANOVÁ

³ Ondrej BRACHTÝR

¹ Dana SZABOÓVÁ

¹ Darina ARENDT

³ Jana BRČEKOVÁ

³ Peter ŠOTTNÍK

¹ Slovenské národné múzeum
Prírodovedné múzeum
Vajanského nám. 2, Bratislava

² Cancer Research Institute
Slovak Academy of Science
Dúbravská cesta 6, Bratislava
Department of Timur Immunology,
Biomedical Research Center

³ Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra mineralógie, petrológie
a ložiskovej geológie

FE OXYHYDROXIDES PRECIPITATED FROM CONTAMINATED WATERS AT SEVERAL ABANDONED SB DEPOSITS – MICROBIOLOGICAL, MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL ASSESSMENT

Abstract: The presented paper represents a comprehensive analysis of ochre sediments precipitated from Fe rich drainage waters contaminated by arsenic and antimony. Ochre samples from three abandoned Sb deposits were collected in three different seasons and were characterized from the mineralogical, geochemical, and microbiological point of view. They were formed mainly by poorly crystallized 2-line ferrihydrite, with the content of arsenic in samples ranging from 0.7 wt.% to 13 wt.% and content of antimony ranging from 0.025 wt.% up to 1.2 wt.%. Next-generation sequencing approach with 16S RNA, 18S RNA and ITS markers was used to characterize bacterial, fungal, algal, metazoal and protozoal communities occurring in the HFOs. In the 16S RNA, the analysis dominated bacteria (96.2 %) were mainly Proteobacteria (68.8 %) and Bacteroidetes (10.2 %) and to less extent also Acidobacteria, Actinobacteria, Cyanobacteria, Firmicutes, Nitrospirae and Chloroflexi. Alpha and beta diversity analysis revealed that the bacterial communities of individual sites do not differ significantly, and only subtle seasonal changes were observed.

This study provides evidence of diverse microbial communities that exist in drainage waters and are highly important in the process of mobilization or immobilization of the potentially toxic elements.

Keywords: ochre precipitates, antimony, arsenic, next-generation sequencing, bacteria, fungi

METODIKA PRÁCE

Vzorky okrových precipitátov boli odobrané v októbri 2018 (označené ako 1018), v máji a v auguste 2019 (označené ako 0519 a 0819). Na analýzu bolo odobraných spolu 19 vzoriek a po izolácii DNA 8 z nich (3 z Dúbravy a Medzibrodu a 2 z Čučmy) s najvyššími koncentraciami DNA bolo vybraných na NGS.

Okrové zrazeniny použité na geochemické a mineralogické analýzy boli odobierané do PTFE fľaš s objemom dva litre. Okrové zrazeniny preosiate cez 0,16 mm sito boli vysušené v laboratórnej sušiarňi pri konštantnej teplote 40 °C

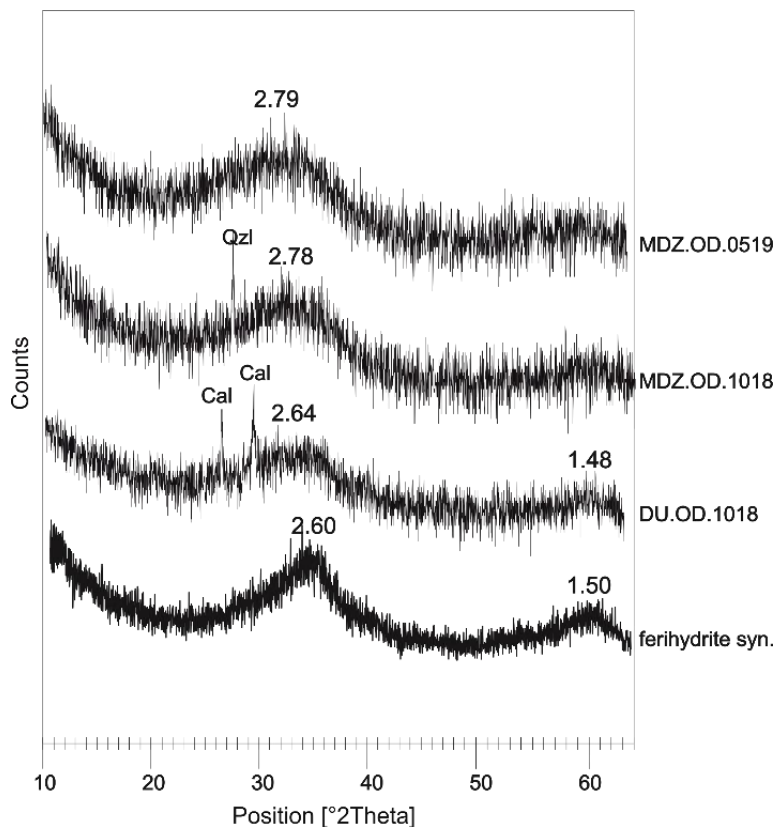
na stabilnú hmotnosť. Chemické zloženie bolo stanovené v roztoku po rozpúšťaní v modifikovanej lúčavke kráľovskej (1:3, HCl:HNO₃). Röntgenová prášková difrakčná analýza bola vykonaná v Ústave vied o Zemi Slovenskej akadémie vied pomocou röntgenového difraktometra Philips PW 1710 s použitím žiarenia CuK α , grafitového monochromátora a scintilačného detektora. Výsledky boli interpretované pomocou softvéru X'pert highscore plus. Ramanove spektrá boli získané pomocou mikroskopu Thermo Scientific DXR3xi v SNM – Prírodovednom múzeu v Bratislave. Počas merania bola použitá vlnová dĺžka excitačného lasera 780 nm, objektív 50 x a detektor EMCCD. Spektrá boli získané pri výkone lasera 0,1 - 2,1 mW medzi 0,2 a 30 s (30 skenov za cyklus). Spracovanie spektier sa uskutočnilo pomocou softvérového balíka Thermo Fisher Scientific OMNIC v. 9.11.

Vzorky okrových precipitátov na mikrobiologický výskum boli odoberané z viacerých (3-5) miest v rámci každej lokality do sterilných 50 ml skúmaviek. Vzorky boli transportované v tme pri -4 °C a následne skladované pri -45 °C. Po rozmrazení sa každá vzorka homogenizovala a na odstránenie prebytočnej vody sa vzorky centrifugovali pri 14 000 ot./min. počas 5 minút pri izbovej teplote. Konečné sušenie vzoriek sa uskutočnilo pri 30 °C po dobu 20 minút v zariadení Concentrator plus/Vacufuge® plus (Eppendorf). DNA sa extrahovala zo suchých vzoriek pomocou súpravy DNeasy PowerSoil Kit od spoločnosti Qiagen v súlade s protokolom výrobcu. Konečná koncentrácia DNA a purifikácia boli stanovené pomocou spektrofotometrie (Biodrop a Qubit). Oblasť bakteriálneho génu 16S rRNA sa amplifikovala s použitím modifikovaných primerov. PCR sa uskutočnila pomocou súpravy HotStarTaq Plus Master Mix Kit (Qiagen, USA). Vzorky sa purifikovali pomocou kalibrovaných guľôčok Agencourt AMPure XP a purifikovaný produkt PCR sa použil na prípravu knižnice DNA Illumina MiSeq podľa pokynov výrobcu. Sekvenovanie a príprava knižnice sa uskutočnili v laboratóriu MR DNA (www.mrdnalab.com, Shallowater, TX, USA) na MiSeq podľa pokynov výrobcu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Interdisciplinárny výskum na troch opustených Sb ložiskách poukazuje na fakt, že aj vysoko kontaminovaný substrát môže byť obývaný širokým spektrom mikroorganizmov.

Z mineralogického hľadiska sú všetky študované vzorky Fe okrov tvorené nanokryštalickým 2-line ferrihydritom, čo sme potvrdili RTG práškovou difrakčnou analýzou ako aj Ramanovou mikrospektroskopiou (obr. 1). Chemické zloženie študovaných prírodných ferrihydritov priamo odráža chemizmus banských vôd. Mangán, Al, As a Sb sú viazané na Fe okre v podstatných množstvách, až do niekoľko hmot. %. Koncentrácia As vo vzorkách sa pohybuje v rozmedzí od 0,7 do 13 hmot.%; koncentrácia Sb je nižšia a pohybuje sa od 249 mg.kg⁻¹ do 1,2 hmot. % (tab. 1).



Obr. 1 RTG difrakčné záznamy vzoriek Fe oxyhydroxidov z lokalít Medzibrod a Dúbrava porovnané so záznamom syntetického ferrihydritu.

Tab. 1 Koncentrácia vybraných prvkov vo vzorkách ferrihydritu.

Sample	Fe	Mn	Al	As	Sb	Zn	Pb	Ni	Hg	Cu	Cr	V
mg.kg ⁻¹												
MDZ.OD.1018	273677	699	553	107484	12107	72	24	51	0	17	2	1
MDZ.OD.0519	287222	2016	247	130267	7456	61	22	81	0	10	<5	<5
MDZ.OD.1019	305500	427	1197	118600	12046	52	22	41	4	13	5	16
DU.OD.1018	308013	15823	537	7399	1925	50	6	<5	0	17	5	9
DU.OD.0519	357094	3280	1086	10305	1254	61	<5	<5	0	10	11	16
DU.OD.0819	370436	1666	578	7313	249	50	<5	<5	<5	10	<5	<5
CU.OD.1018	173787	2824	3170	56075	720	86	30	<5	0	14	7	5
CU.OD.0519	175950	1028	4350	54856	1163	99	51	13	1	27	10	7
CU.OD.1019	181800	272	2127	88200	807	85	84	9	0	73	12	13

Uplatnením metagenomického prístupu so 16S RNA markerom bolo identifikovaných takmer 2000 sekvencií pre každú lokalitu. Vzorky z jednotlivých lokalít sa medzi sebou výrazne nelíšili a možno ich charakterizovať ako jedno spoločenstvo. Baktérie boli rozpoznané ako najdominantnejšie (93,5 – 97,7 %), len malá časť sekvencií bola priradená eukaryotickým druhom a *Archea* boli zriedkavé (obr. 2).

Najpočetnejšie rody baktérií boli takmer rovnaké v prípade všetkých skúmaných vzoriek (*Methylobacter*, *Rhodoferrax* a *Methylothermus*), hoci jednotlivé lokality sú od seba vzdialené stovky kilometrov a líšia sa v mnohých aspektoch (koncentrácia PTP, klimatické podmienky atď.).

Väčšina identifikovaných baktérií má priamy dopad na cyklus Fe, As a Sb a niektoré z identifikovaných druhov poskytujú prepojenie s geocyklom síry a dusíka. Predpokladáme, že v spodnej vrstve sú prítomné metylotrofné baktérie (*Methylobacter*, *Methylothermus*) zodpovedné za oxidáciu CH₄ a jeho konverziu na CO₂, ktorý je vo vrchných vrstvách transformovaný na O₂ prostredníctvom fototrofných baktérií a rias. Identifikované kovy-redukujúce baktérie (*Geobacter*, *Rhodoferrax*) pravdepodobne súvisia so spodnými anoxickými vrstvami a mohli by mať potenciál v procese bioremediácie, nakoľko dokážu zvrátiť proces rozpúšťania podporou precipitácie oxidov a sulfidov. Kovy-oxidujúce baktérie (*Rhodobacter*, *Sphingopyxis*, *Leptothrix* a *Dechloromonas*) v hornej vrstve, kde je vyšší podiel O₂, akcelerujú a podporujú kryštalizáciu ferrihydritu a následnú sorpciu aniónov PTP.

Dekompozícia rudných minerálov (arsenopyrit, pyrit, antimonit) vytvára vhodné prostredie pre cyklus síry pomocou síru-redukujúcich a síru-oxidujúcich baktérií (*Sulfuricurvum*, *Desulphobulbaceae*).

Oxidácia Fe i S je zvyčajne spojená s procesom denitrifikácie, ktorá má za následok uvoľnenie N₂O a N₂ plynov. V skúmanom systéme je NH₄ možný substrát pre nitrifikačné baktérie ako *Nitrospira*, *Nitrosospira* a neidentifikované druhy čeľade Nitrospiraceae.

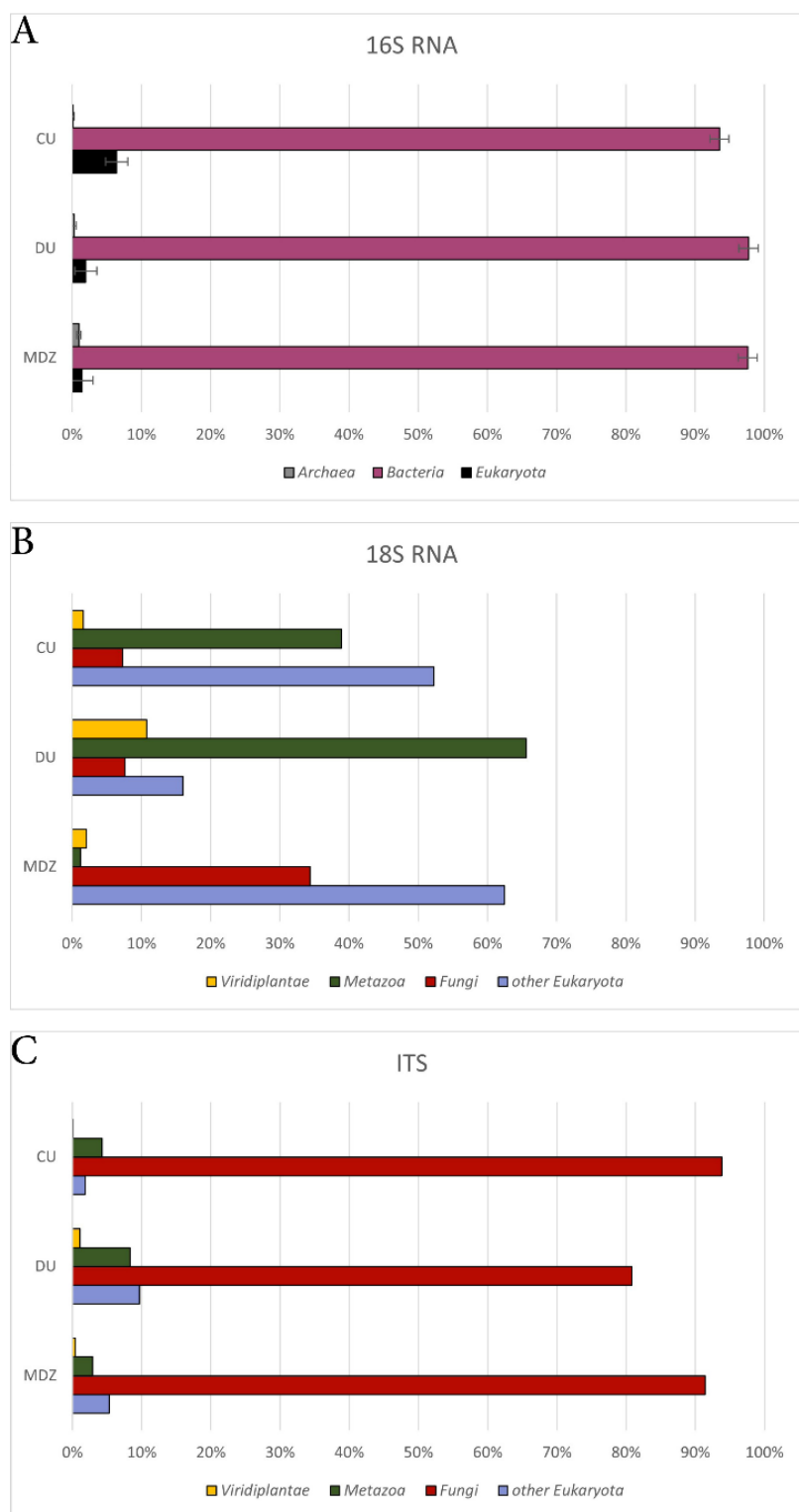
Nedávne dôkazy zvyšujú pravdepodobnosť, že tieto baktérie sa podieľajú aj na cykle iných kovov a polokovov. Vo všetkých jarných vzorkách boli vo vysokej miere prítomné sinice, ktoré pravdepodobne prispeli k tvorbe ferrihydritu produkciou O₂.

Všetky identifikované riasy sú známe svojou schopnosťou prežiť v extrémnom prostredí, mikroriasy *Chlamydomonas* sú tiež schopné adsorbovať a metabolizovať kovy a polokovy.

ZÁVER

Najhojnejšie bakteriálne rody v študovaných vzorkách Fe okrov boli takmer rovnaké v prípade všetkých lokalít i keď tieto boli od seba vzdialené stovky kilometrov a líšili sa v mnohých aspektoch. O väčšine hojne prítomných baktérií je známe, že majú priamy vplyv na cyklus Fe, As a Sb a niektoré poskytujú prepojenie na geocyklus síry a dusíka. Identifikované eukaryoty (najmä riasy a huby) boli v týchto extrémnych prostrediach hojne zastúpené a predpokladáme ich priamy vzťah k diskutovanému geocyklom.

PodĎakovanie: Táto práca bola podporená Grantovou agentúrou pre výskum a vývoj s číslom projektu APVV-17-0317 a Operačným programom integrovanej infraštruktúry: „DNA barcoding Slovenska (SK-BOL), ako súčasť medzinárodnej iniciatívy International Barcode of Life (iBOL)“ (ITMS2014+313021W683).



Obr. 2 Relatívna abundancia rozpoznaných taxónov v študovaných vzorkách ferrihydritu.

LITERATÚRA

ABABNEH, F.A. (2017): The Hazard Content of Cadmium, Lead, and Other Trace Elements in Some Medicinal Herbs and Their Water Infusions. *Int J Anal Chem* 2017:1-8.

ANDRESEN, E., KÜPPER, H. (2013): Cadmium Toxicity in Plants. In: Sigel, A, Sigel, H, Sigel, RKO (eds), *Cadmium: from toxicity to*

essentiality. Metal Ions in Life Sciences 11:395-413. Springer, Dordrecht,

ANNAN, K., DICKSON, R.A., AMPONSAH, I.K., NOONI, I.K. (2013): The heavy metal contents of some selected medicinal plants sampled from different geographical locations. *Pharmacognosy Res* 5(2):103-108.

- ANTOSIEWICZ, D.M., ESCUDÉ-DURAN, C., WIERZBOWSKA, E., SKŁODOWSKA, A. (2008): Indigenous Plant Species with the Potential for the Phytoremediation of Arsenic and Metals Contaminated Soil. *Water Air Soil Pollut* 193(1-4):197-210.
- AZEVEDO, R., RODRIGUEZ, E. (2012): Phytotoxicity of Mercury in Plants: A Review. *J Bot* 2012:1-6.
- BARONI, F., BOSCAGLI, A., PROTANO, G., RICCOBONO, F. (2000): Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area. *Environ Pollut* 109(2):347-352.
- BARONI, F., BOSCAGLI, A., DI LELLA, L.A., PROTANO, G., RICCOBONO, F. (2004): Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy). *J Geochem Explor* 81(1-3):1-14.
- BAUMHARDT, G.R. & WELCH, L.F. (1972): Lead Uptake and Corn Growth with Soil-Applied Lead. *J Environ Qual* 1(1):92-93.
- BENAVIDES, M.P., GALLEGOS, S.M., TOMARO, M.L. (2005): Cadmium toxicity in plants. *Braz J Plant Physiol* 17(1):21-34.
- BROYER, T.C., JOHNSON, C.M., PAULL, R.E. (1972): Some aspects of lead in plant nutrition. *Plant Soil* 36(1-3):301-313.
- DARRAH, P.R. & STAUNTON, S. (2000): A mathematical model of root uptake of cations incorporating root turnover, distribution within the plant, and recycling of absorbed species. *Eur J Soil Sci* 51(4):643-653.
- DAS, P., SAMANTARAY, S., ROUT, G.R. (1997): Studies on cadmium toxicity in plants: A review. *Environ Pollut* 98(1):29-36. [https://doi.org/10.1016/s0269-7491\(97\)00110-3](https://doi.org/10.1016/s0269-7491(97)00110-3)
- DOUCHICHE, O., DRIOUICH, A., MORVAN, C. (2010): Spatial regulation of cell-wall structure in response to heavy metal stress: cadmium-induced alteration of the methyl-esterification pattern of homogalacturonans. *Ann Bot* 105(3):481-491.
- EU (2006): Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *DO L* 364/8.
- EU (2008): Commission Regulation (EC) No 629/2008 of 2 July 2008 amending Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Office J European Union* 372008L173/6-9
- FENG, R., WEI, C., TU, S., DING, Y., WANG, R., GUO, J. (2013): The uptake and detoxification of antimony by plants: A review. *Environ Exp Bot* 96:28-34.
- FILELLA, M., BELZILE, N., CHEN, Y.W. (2002): Antimony in the environment: a review focused on natural waters. *Earth-Sci Rev* 57(1-2):125-176.
- FILELLA, M., WILLIAMS, P.A., BELZILE, N. (2009): Antimony in the environment: knowns and unknowns. *Environ Chem* 6(2):95-105.
- FINNEGAN, P.M. & CHEN, W. (2012): Arsenic Toxicity: The Effects on Plant Metabolism. *Front Physiol* 3, 182.
- GARG, N. & SINGLA, P. (2011): Arsenic toxicity in crop plants: physiological effects and tolerance mechanisms. *Environ Chem Lett* 9(3):303-321.
- GRUSAK, M.A., PEARSON, J.N., MARENTES, E. (1999): The physiology of micronutrient homeostasis in field crops. *Field Crops Res* 60(1-2):41-56.
- HASANUZZAMAN, M., NAHAR, K., HAKEEM, K.R., ÖZTÜRK, M., FUJITA, M. (2015): Arsenic Toxicity in Plants and Possible Remediation. *Soil Remediat Plants* 2015:433-501.
- HERNÁNDEZ-BARANDA, Y., RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P., PEÑA-ICART, M., MERIÑO-HERNÁNDEZ, Y., CARTAYA-RUBIO, O. (2019): Toxicity of Cadmium in plants and strategies to reduce its effects. Case study: The tomato. *Cultivos Tropicales* 40(3):e10.
- HETTICK, B.E., CAÑAS-CARRELL, J.E., FRENCH, A.D., KLEIN, D.M. (2015): Arsenic: A Review of the Element's Toxicity, Plant Interactions, and Potential Methods of Remediation. *J Agric Food Chem* 63(32):7097-7107.
- HILLER, E., LALINSKÁ-VOLEKOVÁ, B., CHOVAN, M., JURKOVIČ, L., KLIMKO, T., JANKULÁR, M., HOVORIČ, R., ŠOTTNÍK, P., FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., ONDREJKOVÁ, I. (2012): Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry*. Vol. 27, 3, 598-614.
- CHOVAN, M., HÁBER, M., JELEŇ, S., ROJKOVIČ, I., ANDRÁŠ, P., ANTAL, B. (1994) *Ore Textures in the Western Carpathians*. Slovak Academic Press, Bratislava, 219 pp.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. (2001): *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- KRÄMER, U., TALKE, I.N., HANIKENNE, M. (2007): Transition metal transport. *FEBS Lett* 581(12):2263-2272.
- LALINSKÁ, B. & CHOVAN, M. (2006): Hydrothermal mineralization in the Medzibrod deposit and the Sopotnická dolina valley. *Mineralia Slovaca* 38:261-272.
- LALINSKÁ-VOLEKOVÁ, B., MAJZLAN, J., KLIMKO, T., CHOVAN, M., KUČEROVÁ, G., MICHŇOVÁ, J., HOVORIČ, R., GÖTTLICHER, J., STEININGER, R. (2012): Mineralogy of weathering products of Fe-As-Sb mine wastes and soils at several Sb deposits in Slovakia. *Can Mineral* 50(2):481-500.
- LENKA, M., PANDA, K.K., PANDA, B.B. (1992): Monitoring and Assessment of Mercury Pollution in the Vicinity of a Chloralkali Plant. IV. Bioconcentration of Mercury in In Situ Aquatic and Terrestrial Plants at Ganjam, India. *Arch Environ Contam Toxicol* 22(2):195-202.
- LI, R., WU, H., DING, J., FU, W., GAN, L., LI, Y. (2017): Mercury pollution in vegetables, grains and soils from areas surrounding coal-fired power plants. *Sci Rep* 7:46545.
- LÓPEZ-MILLÁN, A.F., SAGARDOY, R., SOLANAS, M., ABADÍA, A., ABADÍA, J. (2009): Cadmium toxicity in tomato (*Lycopersicon esculentum*) plants grown in hydroponics. *Environ Exp Bot* 65(2-3):376-385.
- MARESCA, V., HEYDARI, M., BASILE, A. (2020): Antimony and Plants: Accumulation, Toxic Effects, and Plants' Defense Systems. *Metalloids in Plants: Adv Future Prospects* 275-299.
- MARHOLD, K. & HINDÁK, F. (EDS) (1998): Checklist of non-vascular and vascular plants of Slovakia. *VEDA, Bratislava*. 688 p. ISBN: 8022405264
- MITCHELL, R.L. (1963): Soil aspects of trace element problems in plants and animals. *J R Agric Soc England* 124:75-86.
- ORVOŠOVÁ, M., MAJZLAN, J., CHOVAN, M. (1998): Hydrothermal alteration of granitoid rocks and gneisses in the Dúbrava Sb-Au deposit, Western Carpathians. *Geologica Carpathica* 49:377-387.
- PATRA, M. & SHARMA, A. (2000): Mercury toxicity in plants. *Bot Rev* 66(3):379-422.
- RAKSHSHAE, R., GIAHI, M., POURAHMAD, A. (2009): Studying effect of cell wall's carboxyl-carboxylate ratio change of *Lemna minor* to remove heavy metals from aqueous solution. *J Haz Mat* 163(1):165-173.
- SASMAZ, M., AKGÜL, B., YILDIRIM, D., SASMAZ, A. (2016): Mercury uptake and phytotoxicity in terrestrial plants grown naturally in the Gumuskoy (Kutahya) mining area, Turkey. *Int J Phytoremediat* 18(1):69-76.
- SÉRGIO, C., FIGUEIRA, R., VIEGAS CRESPO, AM (2000): Observations of heavy metal accumulation in the cell walls of *Fontinalis antipyretica*, in a Portuguese stream affected by mine effluent. *J Bryol* 22(4):251-255.

SHARMA, P. & DUBEY, R.S. (2005): Lead toxicity in plants. *Braz J Plant Physiol* 17(1), 35-52.

SHAUL, O. (2002): Magnesium transport and function in plants: the tip of the iceberg. *Biometals*. 15:307-321.

SHTANGEEVA, I., STEINNES, E., LIERHAGEN, S. (2012): Uptake of different forms of antimony by wheat and rye seedlings. *Environ Sci Pollut Res* 19(2):502-509.

SCHUNG, E, ERNST, W.H.O., KRATZ, S., KNOLLE, F., HANEKLAUS, S. (2004): Aspects of ecotoxicology of sulphur in the Harz region – a guided excursion. *Landbauforschung Völkenrode* 3/2004(54):129-143.

TREBEN, M. (2017): Zdravie z božej lekárne, VI. vydanie, Ikar, Bratislava, ISBN 9788055157405

VACULÍK, M., JURKOVIČ, L., MATEJKOVIČ, P., MOLNÁROVÁ, M., LUX, A. (2013): Potential Risk of Arsenic and Antimony

Accumulation by Medicinal Plants Naturally Growing on Old Mining Sites. *Water Air Soil Pollut* 224(5):1546.

WARREN, H.V. & DELAVAUULT, R.E. (1962): Lead in some food crops and trees. *J Sci Food Agric* 13(2):96-98.

WELCH, R.M. & SHUMAN, L. (1995): Micronutrient Nutrition of Plants. *Critical Rev Plant Sci* 14(1):49-82.

ZHANG, W., LIN, K., ZHOU, J., ZHANG, W., LIU, L., HAN, X. (2013): Spatial distribution and toxicity of cadmium in the joint presence of sulfur in rice seedling. *Environ Toxicol Pharmacol* 36(3):1235-1241.

ZHOU, X., SUN, C., ZHU, P., LIU, F. (2018): Effects of Antimony Stress on Photosynthesis and Growth of *Acorus calamus*. *Front Plant Science* 9:579.

REKARBONIZÁCIA PITNEJ VODY, PRÍPADOVÁ ŠTÚDIA DEVIČIE, SLOVENSKÁ REPUBLIKA

Veronika C V E Ć K O V Á
Patrik Ć E R M Á K
Stanislav R A P A N T

Univerzita Komenského v Bratislave
 Prírodovedecká fakulta
 Ilkovičova 6, Bratislava
 Katedra geochémie

ÚVOD

Pitná voda používaná na zásobovanie obyvateľstva musí spĺňať limitné hodnoty normy pre pitnú vodu príslušnej krajiny. Tá vo všetkých prípadoch určuje maximálne možné prípustné koncentrácie všetkých ukazovateľov najrôznejších kontaminantov, či už biologického alebo chemického charakteru. Zatiaľ, čo všetky tieto pre zdravie ľudí nebezpečné a škodlivé látky sú v normách pre pitnú vodu veľmi prísne limitované, len veľmi málo sú v jednotlivých normách hodnotené obsahy biogénnych esenciálnych prvkov napríklad Ca, Mg, Na, K, F, I a podobne. Výskumy realizované za posledných 50 – 70 rokov však potvrdili, že najmä obsah Ca a Mg v pitnej vode veľmi výrazne vplýva na ľudské zdravie (napr. Catling et al., 2008; Rapant et al., 2017; Rozborg a Kožíšek, eds., 2020). Pri ich nízkom obsahu veľmi výrazne rastie incidencia/mortalita na kardiovaskulárne ochorenia, no taktiež na onkologické ochorenia, diabetes mellitus, ochorenia tráviacej a dýchacej sústavy a ďalších diagnóz. Taktiež stredná dĺžka života ľudí zásobovaných pitnou vodou s nízkym obsahom Ca menej než 30 mg L⁻¹ a Mg menej než 10 mg L⁻¹ býva spravidla o päť rokov nižšia ako u ľudí zásobovaných pitnou vodou so zvýšeným obsahom Ca (> 50 mg L⁻¹) a Mg (> 25 mg L⁻¹) (Rapant et al., 2017; Rapant et al., 2020). Zmeniť túto skutočnosť je možné zvyšovaním obsahu Ca a Mg v pitnej vode, tzv. rekarbonizáciou (RK). Na RK pitnej vody sa používajú rôzne postupy a rôzne karbonatické horniny, väčšinou za sytenia CO₂. Používajú sa najmä prietokové systémy, keď sa do prietokového zariadenia na báze rôznych filtrov pridáva karbonatická hornina, cez ktorú preteká celé množstvo upravenej vody (Haney a Hamann, 1969; Al-Rqobah – Munayyis, 1989; Olejko, 1999; Withers, 2005; Luptáková a Derco, 2015).

Za účelom obohatenia pitnej vody pre zásobovanie obyvateľov v obci Devičie bol vyvinutý v rámci projektu LIFE – WATER and HEALTH (2018) prototyp tzv. rekarbonizačného reaktora s fluidnou vrstvou, v ktorom sa vrstva tuhých častíc karbonatickej horniny – polovypálený dolomit (HBD) udržiava vo vznose a v pohybe vďaka prúdeniu vody zdola nahor, čím dochádza k zintenzívneniu procesu rozpúšťania karbonatickej horniny (Derco et al., 2017).

Cieľom predkladaného príspevku je overiť funkčnosť a účinnosť vyrobeného prototypu RRF pre vodný zdroj Devičie, ktorý sa využíva na zásobovanie pitnou vodou miestneho obyvateľstva, teda či dochádza k dostatočnému obohateniu pitnej vody o Ca a Mg, resp. tvrdosti pitnej vody.

Obohatením pitnej vody o Ca a Mg sa znižuje možné zdravotné riziko miestnych obyvateľov z deficitného obsahu Ca a Mg v pitnej vode. Očakávame postupné zlepšovanie zdravotného stavu obyvateľstva ktoré budeme monitorovať prostredníctvom merania elasticity ciev (Rapant et al., 2019).

ENRICHMENT OF DRINKING WATER WITH CA AND MG, CASE STUDY DEVIČIE, SLOVAK REPUBLIC

Abstract: Low, deficient Ca and Mg content in drinking water causes increased health risks, especially in the case of cardiovascular diseases. In order to increase the Ca and Mg content in the drinking water used for supplying the inhabitants of the municipality of Devičie (302 inhabitants, annual consumption of drinking water 11 000 m³), a prototype of a Fluidized Bed Recarbonization Reactor (RRF) was developed and put into operation. Half-burnt dolomite (HBD) is used as the rock, with simultaneous CO₂ saturation. In the RRF, the HBD is kept in the buoyancy with the help of water circulation, thus intensifying the HBD dissolution process. A further increase in Ca and Mg content is provided by circulating water between the reactor and the circulation tank. The capacity of the circulation pump is approximately up to 5 m³ h⁻¹ and the amount of concentrate discharged, which is added directly to the water source, is up to 0.2 m³ h⁻¹. The amount of water circulated between the reactor and the circulating tank is many times more than the amount of water discharged, thus ensuring intensive dissolution of the HBD. In approximately 24 hours, the Ca and Mg contents stabilized at an equilibrium value (Ca 80 mg L⁻¹, Mg 120 mg L⁻¹), which corresponded to an equilibrium in the formation and removal of ions from the system. The amount of concentrate discharged (0.12 m³ h⁻¹) was diluted with water in the reservoir at a ratio of 1 : 10, which achieved the desired increase in Mg of more than 10 mg L⁻¹, Ca of more than 6 mg L⁻¹, and water hardness of more than 0.6 mmol L⁻¹.

Key words: recarbonation, recarbonation reactor, drinking water, Ca, Mg

LOKALITA

Vodný zdroj Devičie (obr. 1) sa používa na zásobovanie obyvateľov obce (približne 300 obyvateľov). Jedná sa o hydrogeologický vrt (60 m), z ktorého sa čerpá voda do rezervoára podľa aktuálnej spotreby. Priemerná ročná spotreba vody je približne 11 000 m³ a denná spotreba je približne 30 m³. Vrt je situovaný v neogénnych vulkanitoch (andezity a ich pyroklastiká). S ohľadom na dané geologické prostredie sa podzemná voda v Deviči vyznačuje relatívne nízkou hodnotou celkovej mineralizácie (približne 320 mg L⁻¹) a nízkou hodnotou tvrdosti voda a nízkym obsahom Ca a Mg (tab. 1).



Obr. 1 Situačná schéma

Tab. 1 Obsah Ca, Mg a tvrdosti vody pitnej vody v Deviči v porovnaní s normovanými hodnotami slovenskej normy pre pitnú vodu a navrhované koncentrácie Ca, Mg a tvrdosti vody po rekarbonizácii.

	Ca	Mg	Tvrdosť vody
	[mg L ⁻¹]		[mmol L ⁻¹]
Devičie	30,0	10,2	1,15
Slovenská norma pre pitnú vodu*	> 30	10 – 30	1,1 – 5,0
Navrhované hodnoty po RK**	35 – 40	16 – 21	1,5 – 1,6

Poznámka: *Vyhláška MZ Sr č. 247/17 Z. z.

**navrhované hodnoty vychádzajú z rizikovej analýzy.

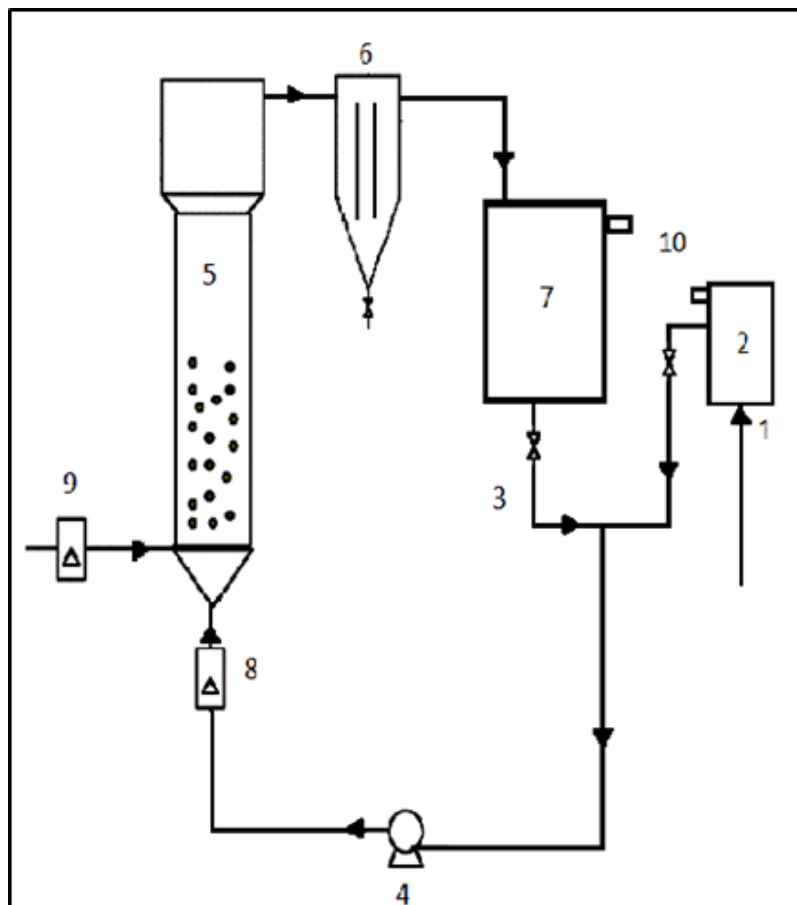
Slovenská norma pre pitnú vodu však reguluje obsah Ca, Mg a tvrdosť vody (vyjadrenú ako Ca + Mg v mmol L⁻¹) len ako odporúčané hodnoty. Z tab. 1 je zrejmé, že obsah uvedených parametrov je na spodnej hranici regulovaných odporúčaných hodnôt. Na základe rizikovej analýzy bolo potvrdené zvýšené zdravotné riziko z deficitného obsahu Ca, Mg a tvrdosti vody pre miestne obyvateľstvo (Rapant et al., 2020).

Bola zistená stredná úroveň hazardu kvocientu pre deficitné prvky (HQd) a to pre Ca = 1,6, pre Mg = 1,56 a pre tvrdosť vody = 1,58. Na odstránenie uvedeného rizika je potrebné zvýšiť obsah Ca najmenej o 5 mg L⁻¹, obsah Mg najmenej o 6 mg L⁻¹ a hodnoty tvrdosti vody najmenej o 0,245 mmol L⁻¹. My sme si dali za cieľ zvýšiť obsah Ca najmenej o 5 mg L⁻¹, Mg najmenej o 10 mg L⁻¹ a tvrdosti vody najmenej o 0,6 mmol L⁻¹.

METODIKA

LABORATÓRNE TESTY – VYLÚHOVANIE KARBONATICKEJ HORNINY

Po rozsiahlych laboratórnych testoch bol ako horninový materiál pre RK vody vybraný HBD (Magno-Dol, Nemecko, frakcia 2,0 - 4,5 mm) je približne trikrát rozpustnejší ako vápenec alebo dolomit a ako okysličovadlo bol vybraný CO_2 (Derco et al., 2019). Rozpúšťané HBD prechádza do kvapalnej fázy len vo forme hydrogenuhličitanu vápenatého a hydrogenuhličitanu horečnatého. HBD je schválený EÚ pre úpravu sýtych vôd. Obsahuje 98,2% karbonátov a oxidov Ca a Mg, 1,4% oxidov Si, Al a Fe, 0,8% H_2O . Ostatné prvky sú zastúpené menej ako 0,1%. Z nich prevažujú alkálie (Na a K). Toxické ťažké kovy sú zatupené len v stopových množstvách. Testovanie bolo realizované vo fluidnom reaktore, kde sa častice HBD pomocou čerpadla udržiavali vo vznose čím bol zabezpečený lepší kontakt vody s horninou čo viedlo k efektívnejšiemu rozpúšťaniu (Derco et al., 2017). Schéma rekarbonizačného zariadenia je na obr. 2.



Obr. 2 Schéma kontinuálneho rekarbonizačného zariadenia, 1 – prívod vody, 2 – vyrovnávací nádrž, 3 – recirkulačný tok, 4 – čerpadlo, 5 – fluidizačný reaktor, 6 – usadzovacia nádrž, 7 – zásobná nádrž, 8 – rotameter, 9 – prívod CO_2 , 10 – prepady z vyrovnávacej a zásobnej nádrže, výška reaktora je 90 cm a priemer 4,8 cm (podľa Derco et al., 2017).

Voda obohatená o Ca a Mg prúdila z reaktora do usadzovacej nádrže (6) a potom do zásobnej nádrže (7). Odtiaľ voda prúdi recirkulačným tokom (3) do vyrovnávacej nádrže (2) a potom je privádzaná na dno reaktora. Upravená voda (koncentrát) prúdi cez prepady do vyrovnávacej a zásobnej nádrže (10) v hornej časti nádrže. Cez rotameter (8) bol kontinuálne privádzaný CO_2 pod rozdeľovač reaktora.

Rekarbonizovaná pitná voda na výstupe systému bola analyzovaná na koncentráciu iónov Ca a Mg. Tiež sa kontinuálne merala vodivosť roztoku, teplota, objemový prietok vody cirkulujúcej reaktorom s fluidným lôžkom a prietok CO_2 do reaktora.

Proces fluidizácie urýchľuje rozpúšťanie karbonatickej horniny približne o 60 % (Derco et al., 2017). Pri experimentoch bol jednoznačne potvrdený pozitívny vplyv CO_2 na proces rozpúšťania HBD. Po 20 hodinách rekarbonizácie bola dosiahnutá hodnota koncentrácie Ca približne 50 mg L^{-1} a Mg až okolo $1\,400 \text{ mg L}^{-1}$. Pôvodný obsah Ca bol 30 mg L^{-1} a Mg 10 mg L^{-1} . V tab. 2 sú uvedené vstupné hodnoty sledovaných parametrov vody počas laboratórnych experimentov rozpúšťania HBD vo fluidnom systéme.

Tab. 2 Hodnoty prevádzkových veličín a technologických parametrov rekarbonizačného reaktora s fluidizovanou vrstvou (RRFV).

	Ca+Mg	Ca	Mg	Ca+Mg	Mg	Ca	Ca/Mg	KNK _{4,5}	pH	κ	Ca/Mg
	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mmol.l ⁻¹	mmol.l ⁻¹	mmol.l ⁻¹	mmol. mmol ⁻¹	mmol.l ⁻¹	-	μS.cm ⁻¹	mg.mg ⁻¹
Priemer	322,9	56,2	266,7	12,38	10,98	1,40	0,13	26,2	7,04	1624	0,22
Minimum	260,4	32,1	213,8	10,00	8,80	0,80	0,05	21,2	6,88	1375	0,08
Maximum	425,7	88,2	393,7	17,00	16,20	0,80	0,23	36,4	7,21	2070	0,37

Na základe testovania procesu rekarbonizácie v trvaní približne 2 000 hodín pri meniacich sa podmienkach množstva HBD, prietoku CO₂, prietoku vody v cirkulačnej slučke, výške fluidnej vrstvy, prietoku privádzanej vody a odtok koncentráta bolo zistené, že obsah Ca a Mg vo vode koncentráta je výrazne ovplyvňovaný množstvom HBD a prietokom čerstvej vody a menej prietokom CO₂. Po zastavení prítoku čerstvej vody stúpila koncentrácia Ca a Mg a klesala s obnovením prítoku čerstvej vody aj pri vyššom tlaku CO₂ (Derco et al., 2019). Preto bolo navrhnuté, aby rekarbonizovaná voda bola odvádzaná z reaktora do usadzovacej nádrže a cirkulovala medzi reaktorom a usadzovacou nádržou. Tým sa dosiahlo mnohonásobne vyššie vylúhovanie karbonatickej horniny. Až keď sa dosiahla hodnota vody s patričným obsahom Mg (v rozpätí 100 – 200 mg L⁻¹) je možné koncentrát kontinuálne odvádzať do vodojemu s pitnou vodou. Rýchlosť produkcie a odvodu iónov Ca a Mg zo systému bola vyvážená. Obohatenie vody o Ca a Mg pri jednom prechode cez vrstvu HBD nebolo dostatočné. Takýto systém s pridanou cirkulačnou nádržou preukázal, že vo výslednom koncentráte sa dá bezpečne udržiavať interval koncentrácie, napr. Mg medzi 100 – 200 mg L⁻¹ a ten je možné vo vhodnom pomere, približne 1 : 20 až 1 : 10 riediť v pitnej vode. Podotýkame, že takto vyrobený koncentrát obsahoval malé množstvo mikročastíc HBD a zostatkovú koncentráciu voľného CO₂, približne 450 mg L⁻¹. Po nariadení koncentráta v pitnej vode v pomere 1 : 10 sa mikročastice za jeden deň rozpustili s obsah Ca a Mg stúpol približne o 10 %. Rovnaký proces sa dá očakávať vo vodojeme a vo vodovodnom potrubí.

VÝSLEDKY

KONŠTRUKCIA REKARBONIZAČNÉHO REAKTORA S FLUIDIZOVANOU VRSTVOU

Na základe laboratórneho testovania bol navrhnutý rekarbonizačný reaktor s fluidizovanou vrstvou (obr. 3). Celé zariadenie má tri hlavné časti: teleso reaktora, cirkulačnú nádrž a dávkovaciu nádrž (Jelemenský, 2020).

Systém je poháňaný dvoma čerpadlami. Jedno čerpadlo slúži ako cirkulačné a druhé na odvádzanie vyrobeného koncentráta do vodojemu s pitnou vodou. Oxid uhličitý je dodávaný tlakovými fľašami so sériovým zapojením. Rekarbonizačný reaktor s fluidnou vrstvou má dĺžku približne 3,5 m a priemer 150 mm. Vrchná časť je rozšírená a má priemer 250 mm. Vo vrchnej časti reaktora je umiestnený dávkovač HBD. V reaktore je 20 – 40 kg HBD. Usadzovacia cirkulačná nádrž má objem približne 500 litrov. Cirkulačné čerpadlo má výkon do 5 m³ hod⁻¹. Čerpadlo na doplnenie vody do systému má výkon do 0,2 m³ hod⁻¹. Výkon cirkulačného čerpadla je teda približne 25 krát vyšší než čerpadla na dopĺňanie vody, čím sa zabezpečí mnohonásobné premývanie HBD a tým aj vyšší obsah Ca a Mg v koncentráte. Vyrobený koncentrát sa gravitačne odvádzajú priamo do vodojemu, kde sa mieša s pitnou vodou. Oxid uhličitý sa privádza do spodnej časti reaktora a jeho prietok je meraný rotametrom. Celé zariadenie je vyrobené z materiálov, ktoré odolávajú korózii. Všetky použité materiály vyhovujú hygienickým požiadavkám pre styk s pitnou vodou.

Konštrukcia a umiestnenie reaktora rešpektuje existujúce podmienky vodojemu, reaktor bol umiestnený tak, aby neboli potrebné žiadne stavebné úpravy.

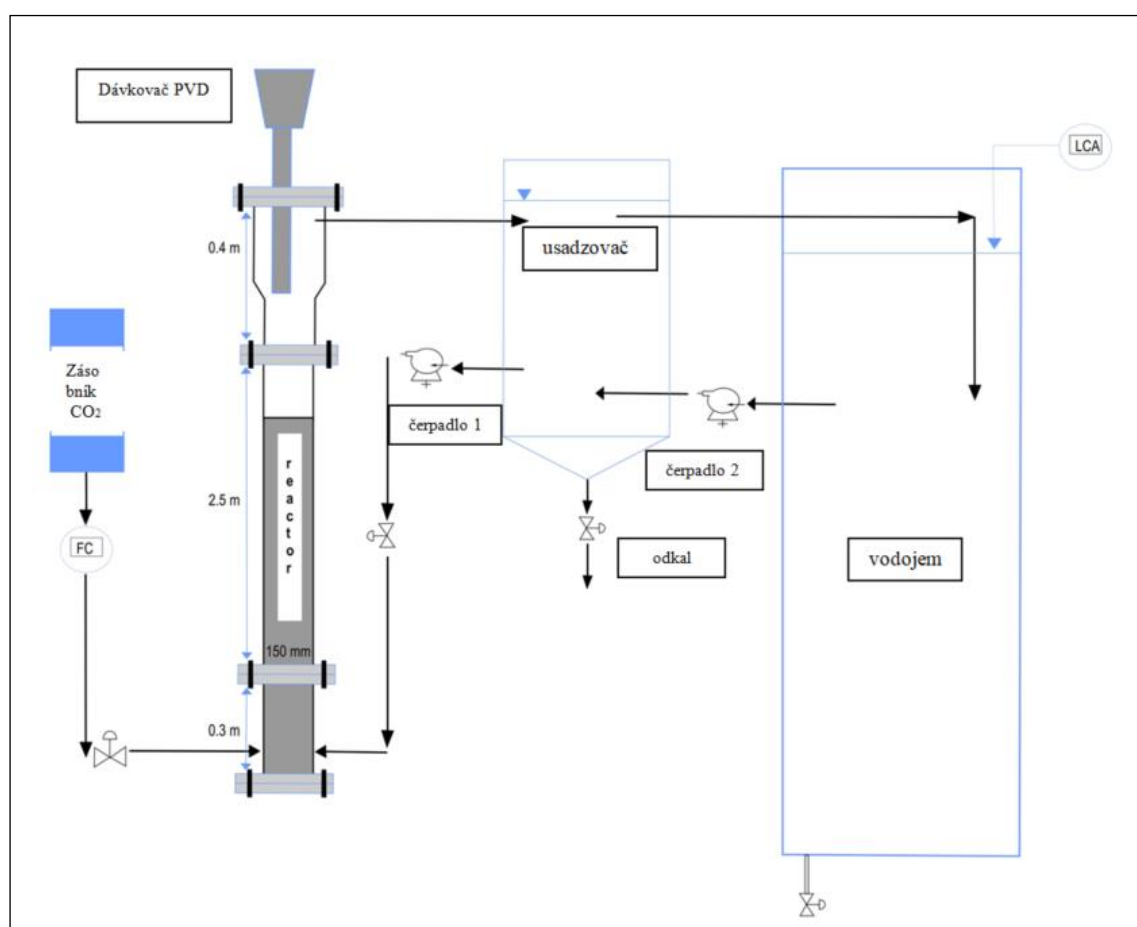
POLOPREVÁDZKOVÁ SKÚŠKA

Pred uvedením RRF do prevádzky na vodnom zdroji Devičie bola realizovaná dlhodobá poloprevádzková skúška, v celkovej dĺžke 30 dní.

Prvá séria testovania trvala 340 hodín a bola zameraná na zistenie funkčnosti zariadenia za účelom zistenia možných obmedzení z hľadiska množstva HBD, rýchlosti cirkulácie vody, spotreby CO₂ a prítoku vody do systému (Jelemenský et al., 2019). V prvom kroku bol systém naplnený 10 kg HBD a 449 litrov vody. Prietok cirkulujúcej vody bol 3.6 m³ hod⁻¹, čo zodpovedá prahovej hodnote fluidizácie. Prítok CO₂ bol 1 NL CO₂ . min⁻¹ a pretlak na regulátore bol 1 bar. Sledovaná bola vodivosť, pH, teplota vody a obsah Ca a Mg. Po ôsmich hodinách prevádzkovania RRF vodivosť stúpila z 550 μS cm⁻¹ na 1 400 μS cm⁻¹, pH kleslo zo 7,75 na 6,22 a teplota vody stúpila zo 17,0°C na 22,8°C.

Obsah Ca stúpol z $57,1 \text{ mg L}^{-1}$ na $67,2 \text{ mg L}^{-1}$ a obsah Mg stúpol z 20 mg L^{-1} na 160 mg L^{-1} . Počas ďalších 27 hodín vodivosť vzrástla na $4\,756 \mu\text{S cm}^{-1}$ a obsah Ca na $104,5 \text{ mg L}^{-1}$ a Mg na $665,0 \text{ mg L}^{-1}$. Potom sa začala do reaktora pridávať voda s prítokom 316 L hod^{-1} . Cirkulácia vody a prítok CO_2 sa nemenil. Prítok čerstvej vody sa prejavil významným zriedovaním. Po šiestich hodinách sa stabilizoval obsah Ca na hodnotu približne 60 mg L^{-1} a Mg na 80 mg L^{-1} . Prítok a odtok vody 316 L hod^{-1} z reaktora zodpovedá približne 1/3 spotreby vody ku spotrebiteľovi, čiže nárast Mg vo vode odvádzanej k spotrebiteľovi bude zvýšený z 10 mg L^{-1} na viac než 30 mg L^{-1} . Ďalej boli realizované viaceré testy, pri ktorých sa menilo množstvo pridávanej a odvádzanej vody, obsah PVD a taktiež množstvo CO_2 (Jelemenský et al. 2019).

Ako najoptimálnejšie prítok a odtok vody bol v reálnom systéme určený na hodnotu 120 L hod^{-1} . Takýto prítok a odtok vody v reálnom systéme znamenal miešanie koncentráty do vody vo vodojeme v pomere 1 : 10. Vodivosť v koncentrácii bola stabilizovaná na úrovni približne $3\,150 \mu\text{S cm}^{-1}$, obsah Ca na úrovni 85 mg L^{-1} a obsah Mg na úrovni 120 mg L^{-1} . Pri miešaní koncentráty s vodou vo vodojeme tak dosiahneme nárast koncentrácie Ca o $6,4 \text{ mg L}^{-1}$ a Mg o 12 mg L^{-1} . Ďalej boli realizované viaceré testy za rôznych podmienok, pričom sa menil prietok vody, množstvo dodávaného CO_2 a množstvo HBD. Výsledky boli podobné. So znižovaním prítoku vody rástla produkcia Ca a Mg a podobná závislosť bola pozorovaná aj pri zvyšovaní prítoku CO_2 aj keď nie tak výrazne. V koncentrácii boli zaznamenané zostatkové koncentrácie voľného CO_2 na úrovni 150 mg L^{-1} , t. j. nie všetok CO_2 sa spotreboval.



Obr. 3 Schéma zariadenia na rekarbonizáciu pitnej vody na vodnom zdroji v obci Devičie.

DISKUSIA

Na základe priemernej ročnej spotreby vody v obci Devičie ($11\,000 \text{ m}^3 \text{ rok}^{-1}$) a požadovanom náraste Mg o 10 mg L^{-1} je denná potreba Mg 301 g deň^{-1} . Získané denné hodnoty produkovaného Mg pri rôznych použitých podmienkach sú uvedené v tab. 3.

Tab. 3 Produkcia horčíka v ustálenom stave pri rôznych podmienkach procesu.

Prítok vody L hod^{-1}	60	120	120	180	316
Prietok $\text{CO}_2 \text{ NL min}^{-1}$	1	1	2	2	1
Produkcia horčíka g deň^{-1}	564,5	567,3	633,6	695,5	455,1

Z uvedenej tabuľky je zrejmé, že pri všetkých použitých podmienkach RK presiahlo množstvo produkovaného Mg výrazne požiadavku 301 g deň⁻¹. Ďalšie zvýšenie produkcie Mg je ešte možné predpokladať po rozpustení mikročastíc HBD vo vode vo vodojeme, keďže koncentrát obsahoval zvyškové množstvo nespotrebovaného CO₂ na úrovni 250 mg L⁻¹. Treba však počítať s postupným poklesom Mg a zvyšovaním obsahu Ca s časom. Po rozpustení MgO sa začne vo zvýšenej miere rozpúšťať CaCO₃. Taktiež treba vziať do úvahy skutočnosť, že pri nižšej teplote v reálnom systéme vodojemu (viac než o 10°C) je rozpustnosť CO₂ vyššia a rozpúšťanie bude intenzívnejšie. Ako maximálnu spotrebu HBD a CO₂ pri náraste obsahu Mg minimálne o 10 mg L⁻¹ a Ca minimálne o 6 mg L⁻¹ pri priemernej ročnej spotrebe vody 11 000 m³ bola určená predpokladaná spotreba HBD približne 740 kg a spotreba CO₂ približne 800 kg.

Poloprevádzkové testovania preukázali robustnosť zariadenia v širokom intervale podmienok. Množstvo produkovaných iónov Ca a Mg a ich pomer je možné regulovať prietokom vody cirkulovanej množstvom HBD a prietokom CO₂.

Nami vyrobený reaktor pre vodný zdroj v obci Devičie bol navrhnutý a vyrobený na základe požiadavky zvýšiť obsah Mg najmenej o 10 mg L⁻¹ a tvrdosť vody najmenej o 0,6 mmol L⁻¹ pre reálnu dennú spotrebu pitnej vody v obci Devičie približne 0,35 L s⁻¹. Z výsledkov poloprevádzkovej skúšky vyplynuli nasledovné odporúčané podmienky pre rekarbonizáciu pitnej vody na vodnom zdroji Devičie:

- cirkulačná rýchlosť vody medzi reaktorom a zásobníkom 3,8 – 4,1 m³ hod⁻¹,
- prítok vody do zásobníka 110 – 130 L hod⁻¹,
- dosahovaná koncentrácia Mg iónov 100 – 130 mg L⁻¹,
- prietok CO₂ 117 g hod⁻¹ (0.4 NL min⁻¹),
- prídavok HBD za tri dni 4 kg.

Za uvedených podmienok je minimálna produkcia Mg za deň 302 g.

Z dosiahnutých výsledkov uvedených vyššie je zrejmé, že produkcia Mg, Ca iónov, resp. tvrdosti vody zostaveným prototypom RRF je plne zabezpečená. Obdobné RRF je možné použiť pre vodné zdroje s výdatnosťou do 5 L s⁻¹. Treba však zväčšiť priemer reaktora (do 0,4 m), výrazne zvýšiť objem cirkulačnej nádrže (5 – 10 m³) a výrazne zvýšiť prietok cirkulujúcej vody (min. na 15 m³ hod⁻¹). Takyto väčší RRF sa v súčasnosti pripravuje v rámci projektu LIFE – WATER and HEALTH (2018) pre vodný zdroj Kokava nad Rimavicou s priemernou výdatnosťou 3,3 L s⁻¹.

Veľmi ťažko sa nám porovnávajú naše dosiahnuté výsledky procesu rekarbonizácie s obdobnými prácami vo svetovej literatúre. Na jednej strane je to skutočnosť, že pokiaľ je nám známe v našom prípade sa jedná o prvý vyvinutý reaktor s fluidnou vrstvou. Prietokový systém používajú v súčasnosti vo viacerých krajinách. Vodárenské spoločnosti však výsledky prakticky nezverejňujú, považujú ich za svoje „know how“, resp. sú patentovo chránené. Nie sú dostupné údaje o spotrebe hornín, o potrebných množstvách CO₂ a podobne. Na Slovensku bolo realizovaných viacero poloprevádzkových skúšok procesu rekarbonizácie vo vodárenských nádržiach pre pitnú vodu s veľmi nízkou tvrdosťou a nízkym obsahom Ca a Mg (Barloková et al., 2017). Napríklad vo vodárenskej nádrži Hriňová za pomoci HBD a saturácie CO₂ pretakaním vody cez filter bola zvýšená tvrdosť vody z 0,4 mmol L⁻¹ na 1,2 mmol L⁻¹ a vo vodárenskej nádrži Turček v poloprevádzkových skúškach bolo dosiahnuté zvýšenie tvrdosti vody z 0,35 mmol L⁻¹ na 1,52 mmol L⁻¹. Rekarbonizovalo sa však len približne 0,05 L s⁻¹ vody.

V súčasnosti sa vo viacerých krajinách sveta realizuje rekarbonizácia pitnej vody s veľmi nízkou tvrdosťou, resp. desalinizovanej morskej vody (napr. Škótsko, Švédsko, Španielsko a hlavne arabské krajiny). Z nám dostupných údajov sa vo Švédsku takto mineralizuje desalinizovaná morská voda v lokalitách Sandvik Oland a Gotland (Swedish Royal Court 2017; Bygga bo och miljö 2020). Na lokalite Sandvik je množstvo rekarbonizovanej vody 3 000 m³ deň⁻¹ a na lokalite Gotland 7 000 m³ deň⁻¹. Cieľové hodnoty rekarbonizácie sú v oboch prípadoch pre Ca 30 mg L⁻¹ a pre Mg 10 mg L⁻¹. Na lokalite Sandvik sa ako hornina používa HBD a na lokalite Gotland kalcit. V oboch prípadoch sa používa saturácia CO₂. Ďalšie údaje nie sú dostupné.

ZÁVERY

Nami vyrobený RRF preukázal vysokú spoľahlivosť a robustnosť v širokom intervale podmienok. Množstvo produkovaných iónov Ca a Mg je možné efektívne regulovať najmä prietokom cirkulovanej vody, množstvom HBD a taktiež prietokom CO₂. Produkcia Ca a Mg iónov je zabezpečená najmä cirkuláciou vody medzi reaktorom a cirkulačnou nádržou.

V daných podmienkach Devičie (výdatnosť zdroja 0,35 L s⁻¹) je možné pomocou RRF bezpečne dosiahnuť v pitnej vode nárast Mg o 10 mg L⁻¹, Ca o 6 mg L⁻¹ a tvrdosti o vody o 0,6 mmol L⁻¹.

Nami vyvinutý RRF je pomerne jednoduchý a finančne nenáročný. Nevyžaduje žiadne stavebné úpravy na existujúcom vodnom zdroji. Na jeho umiestnenie je potrebný priestor do dvoch 2 m². Takýmito typmi reaktora je možné rekarbonizovať vodu s výdatnosťou do 3 L s⁻¹ prípadne až do 5 L s⁻¹. Prevádzka RRF je tiež finančne nenáročná. Na úpravu vody na vodnom zdroji v obci Devičie (11 000 m³ rok⁻¹) je spotreba HBD približne 700 kg a spotreba CO₂ je približne 800 kg.

Vyrobený prototyp RRF bol uvedený do prevádzky 28. júna 2021. V prvých 14 dňoch prevádzky bola hodnota konduktivity na úrovni 1200 – 1250 µS cm⁻¹, obsah Mg sa pohyboval okolo 130 – 135 mg L⁻¹ a Ca okolo 100 mg L⁻¹. Na internetovej stránke <http://uniba.sk/lifewaterhealth> je možné sledovať jeho účinnosť, t. j. produkciu iónov Ca a Mg v reálnych podmienkach počas nasledujúcich piatich rokov prevádzky.

PodĎakovanie: Tento projekt bol financovaný z prostriedkov Európskej únie, LIFE - Water and Health LIFE17 ENV/SK/000036.

LITERATÚRA

- AL-RQOBAN, H.E. & AL-MUNAYYIS, A.H. (1989): A Recarbonation Process for Treatment of Distilled Water Produced by MSF Plants in Kuwait. *Desalination*, Vol. 73, 295- 312.
- BARLOKOVÁ, D., ILAVSKÝ, J., ŠAMAJ, A., KAPUSTA, O., ŠIMKO, V. (2017): The importance of calcium and magnesium in drinking water. *Proceedings of the XVII conference with international participation Drinking water, Trenčianske Teplice, Voda Tím s. r. o., s. 241 - 248*, ISBN 978-80-971272-5-1.
- BYGGA BO OCH MILJÖ : BRÄCKVATTENVERKET PÅ SÖDRA GOTLAND (2020): Available online: <https://www.gotland.se/93575>, (accessed on 15 May 2021).
- CATLING, L.A., ABUBAKAR, I., LAKE, I.R., SWIFT, L., HUNTER, P.R. (2008): A systematic review of analytical observational studies investigating the association between cardiovascular disease and drinking water hardness. *Journal of Water & Health* 6(4), 433-442.
- DERCO, J., DUDÁŠ, J., VRABEL, M., FARKAŠ, A., ŠOLTÝSOVÁ, N., GAŇOVÁ, P., MOLOVČÁK, A. (2019): Ca and Mg extraction from rocks: laboratory tests. Available online: https://fns.uniba.sk/fileadmin/prif/envi/kge/LifeWater/PDF/Sum_of_Laboratory_tests_of_water_recarbonation_Ca_Mg.pdf, (accessed on 15 May 2021).
- DERCO, J., LUPTÁKOVÁ, A., DUDÁŠ, J., VRABEL, M. (2017): Recarbonization of drinking water in fluidized-bed reactor. *Chemical Papers*, 71, 1771–1779.
- HANEY, P.D. & HAMANN, C.L. (1969): RECARBONATION AND LIQUID CARBON DIOXIDE. *Journal (American Water Works Association)*, Vol. 61, No. 10, pp. 512-521 Published by: Wiley Stable URL: <https://www.jstor.org/stable/41265530>, (accessed on 15 May 2021).
- JELEMENSKÝ, Ľ. (2020): Technická dokumentácia k výrobe zariadenia na rekarbonizáciu pitnej vody. Available online: https://fns.uniba.sk/fileadmin/prif/envi/kge/LifeWater/PDF/Technical_documentation_Devicie.pdf, (accessed on 15 May 2021).
- JELEMENSKÝ, Ľ., DUDÁŠ, J., DERCO, J., VRABEL, M., KURÁK, T., HINCA, M. (2019): Testovanie rekarbonizácie v poloprevádzkových podmienkach. Available online: https://fns.uniba.sk/fileadmin/prif/envi/kge/LifeWater/PDF/Recarbonization_testing_in_semi-operating_conditions.pdf, (accessed on 15 May 2021).
- LIFE – WATER AND HEALTH, LIFE17 ENV/SK/000036 (2018): Available online: <http://fns.uniba.sk/lifewaterhealth/>, (accessed on 15 May 2021).
- LUPTÁKOVÁ, A. & DERCO, J. (2015): Improving Drinking Water Quality by Remineralisation. *Acta Chimica Slovenica*, 62(4):859-866.
- OLEJKO, Š. (1999): Study of drinking water treatability and environmental aspects of water flows. Sub-task 02: Treatment of drinking water mineralization. Final report of the task, VÚVH, Bratislava. In Slovak.
- RAPANT, S. CVEČKOVÁ, V., HILLER, E., JURKOVIČOVÁ, D., KOŽÍŠEK, F., STEHLÍKOVÁ, B. (2020): Proposal of New Health Risk Assessment Method for Deficient Essential Elements in Drinking Water-Case Study of the Slovak Republic *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 5915.
- RAPANT, S. CVEČKOVÁ, V., MACEJ, J., LETKOVIČOVÁ, A., STEHLÍKOVÁ, B. (2019): Activity B.1: Risk analysis, LIFE 17 ENV/SK/000036.
- RAPANT, S., CVEČKOVÁ, V., FAJČÍKOVÁ, K., HAJDÚK, I., HILLER, E., STEHLÍKOVÁ, B. (2019): Hard water, more elastic arteries: a case study from Krupina district, Slovakia. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16, 1521.
- RAPANT, S., CVEČKOVÁ, V., FAJČÍKOVÁ, K., SEDLÁKOVÁ, D., STEHLÍKOVÁ, B. (2017): Impact of calcium and magnesium in groundwater and drinking water on the health of inhabitants of the Slovak Republic. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14, 278.
- RAPANT, S., LETKOVIČOVÁ, A., JURKOVIČOVÁ, D., KOSMOVSKÝ, V., KOŽÍŠEK, F., JURKOVIČ, Ľ. (2020): Differences in health status of Slovak municipalities supplied with drinking water of different hardness values. *Environmental Geochemistry and Health*, 43(7):2665-2677.
- ROSBORG, I. & KOŽÍŠEK, F. EDS. (2020): Drinking water minerals and mineral balance. Importance, health significance, safety precautions. 2nd ed. Springer International Publishing Switzerland, Springer Verlag, ISBN 978-3-03018033-1
- SWEDISH ROYAL COURT, THE KING OPENS SANDVIK DESALINATION PLANT (2017): Available online: <https://www.kungahuset.se/royalcourt/latestnews/2017/2017/thekingopenssandvikdesalinationplant.5.20c843515c8141edf8ecd.html>, (accessed on 15 May 2021).
- WITHERS, A. (2005): Options for recarbonation, remineralisation and disinfection for desalination plants. *Desalination*, Vol. 179, Issues 1-3, 11-24.

KONTAMINÁCIA VÔD A RIEČNYCH SEDIMENTOV NA LOKALITE DÚBRAVA

¹ Peter ŠOTTNÍK

² Tomáš FARAGÓ

³ Ondrej BRACHTÝR

³ Slavomír MIKITA

⁴ Bronislava VOLEKOVÁ

⁵ Jaroslav VOZÁR

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava

¹ Katedra mineralógie, petrológie
a ložiskovej geológie

² Katedra geochemie

³ GEOTest, a.s.
organizačná zložka
Stavbárska 27, Bratislava

⁴ Slovenské národné múzeum
Prírodovedné múzeum
Vajanského nám. 2, Bratislava

⁵ Ekologické laboratória spol. s r.o.,
Radlinského 17/4, Spišská Nová Ves
Stavbárska 27, Bratislava

ÚVOD

Antimónové rudy boli na Slovensku ťažené už od stredoveku, kedy bolo primárnym záujmovým kovom zlato získavané z týchto rúd. Samotný antimón sa začal získavať v priebehu 17. storočia. Ťažené boli najmä žilné mineralizácie v tatriku a gemeriku, menšej miere boli krátko ťažené aj žily v neovulkanitoch. Ťažba Sb na Slovensku bola ukončená v roku 1992. Poslednými ťaženými ložiskami Sb na Slovensku boli ložiská Pezinok a Dúbrava.

Ložisko Dúbrava sa nachádza v severnej časti pohoria Nízke Tatry (časť Ďumbierske Tatry). Prvé zmienky o banskej činnosti na ložisku Dúbrava sa datujú do začiatku 18. storočia. Najproduktívnejšie obdobie ťažby začalo v roku 1944 kedy bolo vybudované aj prvé a najstaršie odkalisko. Ťažba bola ukončená v roku 1991. Počas najproduktívnejšieho obdobia (medzi rokmi 1944 a 1991) ložisko Dúbrava vyprodukovalo 1 300 000 ton rudy a 22 000 ton antimónu čo v tom čase radilo ložisko Dúbrava medzi najväčších producentov antimónu na svete (Arvensis et al., 1994).

Klimatické pomery v tejto oblasti zodpovedajú chladnej, horskej klíme, pričom teploty vzduchu dosahujú ročné maximá v júli a minimá v januári. Priemerný ročný úhrn zrážok na danej lokalite dosahuje približne 850 – 1 000 mm. Banskou oblasťou Dúbrava preteká potok Paludžanka s viacerými prítokmi.

Rudné pole ložiska Dúbrava je zlomom rozdelené do dvoch blokov. Severný blok je pravdepodobne tvorený plytkým eróznym zrezom, čo potvrdzuje prítomnosť leukokrátnych granitov, aplitových žíl a dominujúcej mladšej sulfidickej mineralizácie. Pre južný blok je typická prítomnosť rúd, migmatitov a staršej kremeň-pyrit-scheelitovej mineralizácie (Chovan et al., 1995). Na ložisku boli určené dve etapy mineralizácie – scheelitová a sulfidická. V rámci týchto etáp vznikli hydrotermálne žily navzájom odlišné vekom, štruktúrou aj minerálnym zložením žilovej výplne (Chovan (ed), 1996). Antimónové zrudnenie má charakter rozsiahleho žilníka lokalizovaného v granitoidoch a migmatitoch Ďumbierskeho kryštalinika s celkovou dĺžkou 5 km. Tento žilník je vyvinutý v SSZ-JJV smere s mocnosťou 200 – 500 m s hrúbkou jednotlivých žíl v rozsahu od niekoľkých cm do 4 m. Vertikálny rozsah ťažených žíl je na úrovni 350 m (Michálek et al., 1988; Chovan et al., 1995).

Hlavným rudným minerálom je antimónit (Sb_2S_3) v menšej miere pyrit (FeS_2). Vedľajšie rudné minerály zahŕňajú arzenopyrit (FeAsS), zlato (Au), zinkenit ($\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$), tetraedrit $[(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}]$ a sfalerit (ZnS). Hlavnými nerudnými minerálmi sú kremeň a dolomit s bohatým zastúpením illitu, chloritu a karbonátov, ktoré vznikli počas obdobia hydrotermálnej alterácie materskej horniny (Chovan et al., 1994; Orvošová et al., 1998). Na ložisku boli opísané taktiež sekundárne minerály ako romeit, stibikonit, valentinit, cervantit, bindheimit, limonit, malachit a v neposlednom rade Fe-okre obohatené o Sb (Chovan (ed.) 1996; Michálek a Chovan, 1998; Maruška et al., 2000).

CONTAMINATION OF WATER AND RIVER SEDIMENTS IN THE LOCALITY DÚBRAVA

Abstract: The Dúbrava deposit is located in the northern part of the Low Tatras (part of the Ďumbierske Tatras). The Dúbrava deposit was one of the largest antimony producers in the world and mining was terminated in 1991. At the Dúbrava site, surface water and river sediment samples were taken from the profile of the Paludžanka river (including several tributaries), which flows through the abandoned mining site Dúbrava. Samples of mining waters flowing from several addits in the Dúbrava locality were also taken. The results showed that the main pollutant for mining and surface waters in the studied locality is antimony, the concentrations of which exceed the set limits in the whole monitored profile of the Paludžanka stream. The main sources of antimony pollution are abandoned addits. Arsenic concentrations exceed the set limits only in mining waters flowing directly from abandoned addits. River sediments are contaminated with arsenic and antimony in the whole profile of the Paludžanka stream and the measured concentrations exceed the intervention values.

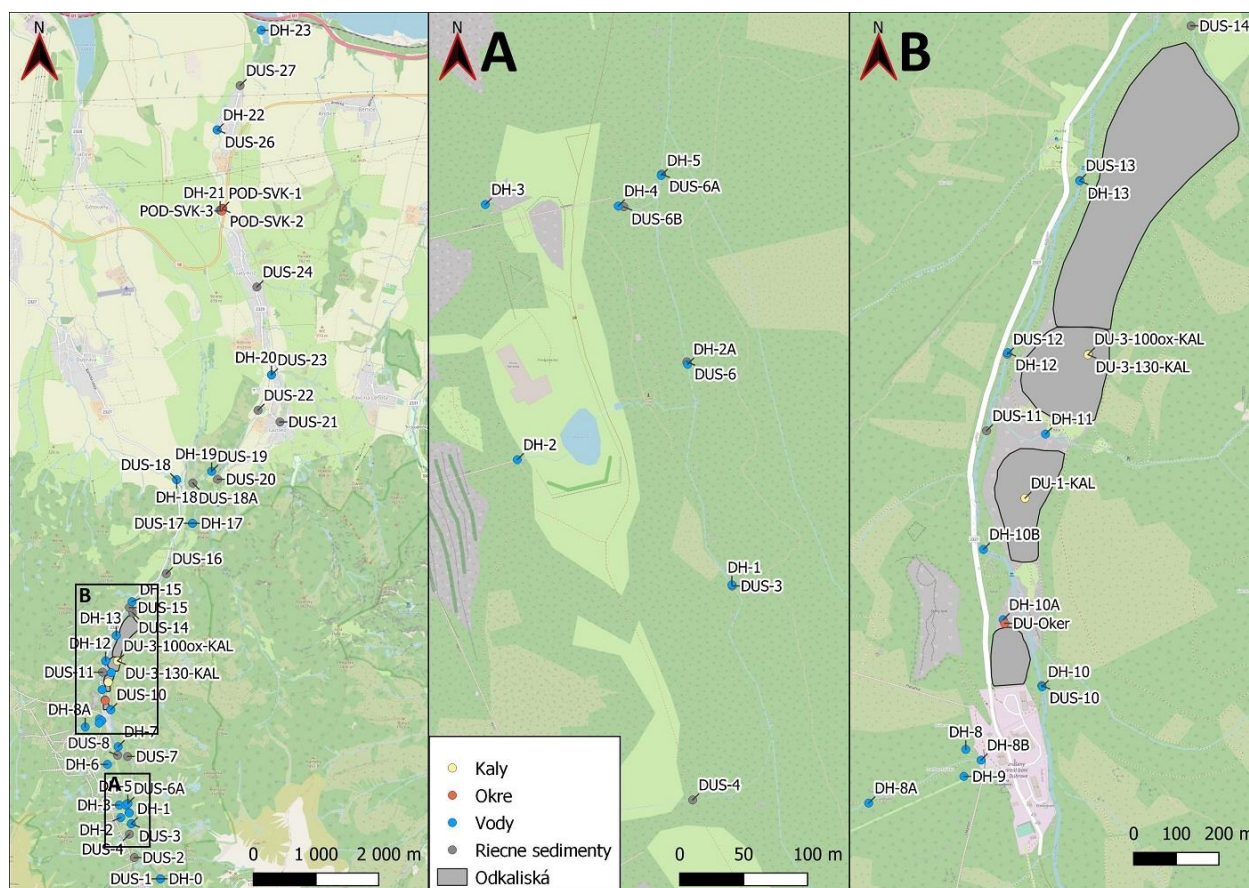
Key words: Dúbrava, antimony, contamination, water, stream sediments

METÓDY

Na lokalite Dúbrava boli **vzorky povrchových vôd** odoberané z profilu toku Paludžanka, ktorý preteká opustenou banskou lokalitou Dúbrava vrátane niekoľkých prítokov. Taktiež boli odoberané **vzorky banských vôd** vytekajúcich z viacerých štôlní na lokalite Dúbrava (obr. 1). Analýzy vzoriek povrchových a banských vôd boli vykonané

v akreditovaných laboratóriách firmy EL spol. s r.o. Spišská nová Ves. Na jednotlivých vzorkách boli vykonané analýzy celkových fyzikálno-chemických parametrov, prípadne analýza obsahu rozpustených kovov a polokovov. Pre jednotlivé parametre boli použité príslušné analytické metódy – UV/VIS, AES-ICP, ITP, OA, GA, AAS-HG a AAS-AMA.

Riečne sedimenty boli odobrané pomocou plastovej lopatky do LDPE vreciek. Vzorky boli odobraté v profile toku Paludžanka (vrátane niekoľkých vzoriek z viacerých prítokov), ktorý preteká opustenou banskou oblasťou Dúbrava. Celkovo bolo odobratých 28 vzoriek riečnych sedimentov. Po prevezení do laboratórií katedry ložiskovej geológie boli sedimenty vysušené v laboratórnej sušičke pri teplote nepresahujúcej 40 °C. Po vysušení boli sedimenty presitované cez sito s veľkosťou otvorov 1 mm a následne uskladnené pred vykonaním analytických prác. Analýzy chemického zloženia riečnych sedimentov boli vykonané v laboratóriu Slovenského národného múzea – Prírodovedného múzea pomocou metódy XRF – Röntgenovej fluorescenčnej spektroskopie na prístroji Thermo Scientific™ ARL™ QUANT'X EDXRF Spectrometer. Pred analýzou metódou XRF bolo 5 g pulverizovanej vzorky zmiešané s 1 g práškovej celulózy. Táto zmes bola ponechaná v hydraulickom lise pri tlaku cca 140 kN po dobu 2 minút za účelom vytvorenia pevnej tablety. Tabletované vzorky boli následne vložené do automatického podávača prístroja s desiatimi pozíciami a analyzované. Vo vzorkách riečnych sedimentov boli v laboratóriách firmy ALC Czech Republic, s.r.o. stanovené hodnoty TOC (= celkový organický uhlík). Výsledky obsahu organického uhlíka v riečnych sedimentoch boli použité pri prepočte chemického zloženia riečnych sedimentov na sedimenty štandardizovaného zloženia.



Obr. 1 Schéma odberných miest riečnych sedimentov, povrchových a banských vôd na lokalite Dúbrava.

Limitná koncentrácia As bola vo vzorkách vôd z lokality Dúbrava prekročená len v niekoľkých prípadoch. Vo vzorke DH-3 z mája 2019 (banská voda zo štôlny Samuel), vo vzorke DH-4 z mája 2019 (banská voda zo štôlny Svätopluk) vo vzorke DH-9 (zmiešaná banská voda zo štôlny Ignác a Martin) a vo vzorke DH-10A, ktorú predstavuje priesaková voda vytekajúca spod Starého odkaliska v mieste tvorby okrových zrazenín.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

POVRCHOVÉ A BANSKÉ VODY

Najväčšie riziko pre povrchové vody na lokalite Dúbrava predstavujú prvky Sb a As (tab. 1) Keďže v legislatíve SR neexistuje limitná koncentrácia Sb ako požiadavka na kvalitu povrchových vôd, bola pre hodnotenie našich vzoriek použitá limitná koncentrácia Sb pre povrchové vody určené na odber pre pitnú vodu. Takmer všetky vzorky vôd

z lokality Dúbrava (obr. 1) sledované v rámci nášho výskumu presahujú limitnú hodnotu koncentrácie rozpusteného Sb. Výnimkou sú len vzorky DH-0, DH-1 a DH-11. Vzorku DH-0 predstavuje vzorka povrchovej vody odobratá v hornom toku potoka Paludžanka mimo oblasti ovplyvnenej banskou aktivitou. Vzorku DH-1 predstavuje vzorka povrchovej vody z toku Paludžanka pred prítokom banských vôd ktoré sú hlavných zdrojov znečisťovania a vzorka DH-11 je vzorka povrchovej vody odobratá z pravostranného prítoku potoka Paludžanka – táto voda nie je v mieste odberu výrazne ovplyvnená ťažobnou činnosťou. Najvyššie koncentrácie rozpusteného Sb niekoľkonásobne prekračujúce stanovený limit boli namerané v banských vodách vytekajúcich zo štôlní Hlavný dopravný prekop-HDP (vzorka DH-2), Samuel (vzorka DH-3), Svätopluk (vzorka DH-4); a ďalej vo vzorkách DH-8, DH-8A, DH-8B a DH-9, ktoré predstavujú zmiešané banské vody zo štôlní Ignác, Martin a Flotačná. Najvyššie koncentrácie Sb boli namerané vo vzorkách banských vôd zo štôlnie Samuel (DH-3 zo všetkých vzorkovacích období). Kvôli veľmi nízkemu prietoku túto štôľňu nepovažujeme za najvýznamnejší zdroj kontaminácie antimónom na lokalite Dúbrava. Za jeden z najdôležitejších zdrojov kontaminácie antimónom na tejto lokalite môžeme pokladať štôľňu Svätopluk (vzorky DH-4), s prietokom banskej vody 15,8 – 31,55 l/s.

Extrémna hodnota koncentrácie rozpusteného Sb prekračujúca limitnú hodnotu viac ako stonásobne bola nameraná vo vzorke DH-3 (6,83 mg/l Sb), ktorú predstavuje banská voda vytekajúca zo štôlnie Samuel. Vzorky prekračujúce limitnú hodnotu desať- až stonásobne sú vzorky banských vôd vytekajúcich zo štôlní HDP (DH-2), Svätopluk (DH-4), Rakytová (DH-6), Ignác, Martin, Flotačná (DH-8, DH-8A, DH-8B, DH-9); ďalej vzorka priesakovej vody odobratá pod Starým odkaliskom (DH-10A) a vzorka povrchovej vody z potoka Paludžanka pod Odkaliskom č. 3 (DH-13). Tieto zdroje teda môžeme považovať za hlavné zdroje kontaminácie povrchových vôd antimónom na lokalite Dúbrava.

Ostatné potenciálne toxické prvky neprekračujú zákonom stanovené limitné koncentrácie a teda nepredstavujú riziko pre povrchové vody na lokalite Dúbrava..

Pomerne nízke koncentrácie SO_4^{2-} vo vzorkách vôd z lokality Dúbrava sú spôsobené prítomnosťou karbonátových minerálov v okolitých horninách a taktiež nízkym obsahom pyritu (FeS_2) vo vyťažených banských priestoroch. Keďže pyrit je bežnou súčasťou hydrotermálnej žilnej mineralizácie, ktorá bola na lokalite Dúbrava predmetom ťažby, bol pyrit spolu s ostatnými rudnými minerálmi z banských priestorov vyťažený. Z toho dôvodu na lokalite Dúbrava nedochádza k tvorbe kyslých banských vôd a tieto banské vody sú chudobné na obsah rozpusteného železa (nedochádza k zvetrávaniu pyritu) a preto v okolí štôlní z ktorých banské vody vytekajú nedochádza k tvorbe Fe oxyhydroxidov. Potenciálne toxické prvky (predovšetkým Sb) sú tak transportované v rozpustenej forme do veľkej vzdialenosti od zdroja. Nadlimitné obsahy Sb boli namerané v celom profile toku Paludžanka až po Galoviansku zátoku, do ktorej tento tok ústi.

Tab. 1 Koncentrácie vybraných chemických parametrov a prietoky (Q) povrchových a banských vôd z lokality Dúbrava

Vzorka	Vzorkovacie obdobie	Fe	SO_4^{2-}	Cu	Pb	Zn	As	Sb	Q
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	l/s
DH-0	Jún 2020	0,028	<DL	<DL	<DL	<DL	0,004	0,002	408,5
DH-1	Aug. 2019	0,015	26,5	-	-	-	-	-	-
	Jún 2020	0,020	2,3	<DL	<DL	<DL	0,005	0,007	560
DH-2	Aug. 2019	0,081	93,1	-	-	-	-	-	-
	Jún 2020	0,028	68,4	<DL	<DL	<DL	0,006	1,976	9,08
DH-2A	Aug. 2019	0,026	6,3	-	-	-	-	-	-
	Jún 2020	0,025	3,5	<DL	<DL	0,005	0,005	0,071	569
DH-3	Okt. 2018	0,447	-	0,009	<DL	<DL	0,005	9,600	0,006
	Máj 2019	0,180	-	<DL	<DL	<DL	0,049	7,375	-
	Jún 2020	0,076	-	<DL	<DL	0,006	0,007	6,830	-
DH-4	Okt. 2018	0,026	29,8	<DL	<DL	<DL	0,013	0,988	15,80
	Máj 2019	0,024	23,9	<DL	<DL	<DL	0,029	0,833	31,55
	Aug. 2019	0,026	36,0	-	-	-	-	-	-
	Jún 2020	0,068	18,8	<DL	<DL	0,007	0,012	1,023	30,68
DH-5	Aug. 2019	0,058	8,4	-	-	-	-	-	-
	Jún 2020	0,038	4,2	<DL	<DL	<DL	0,006	0,092	600
DH-6	Jún 2020	0,060	47,7	<DL	<DL	<DL	0,006	0,458	29,29

Vzorka	Vzorkovacie obdobie	Fe	SO ₄ ²⁻	Cu	Pb	Zn	As	Sb	Q
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	l/s
DH-7	Jún 2020	0,034	8,4	<DL	<DL	<DL	0,004	0,092	-
DH-8	Jún 2020	0,024	-	<DL	<DL	<DL	0,006	0,950	-
DH-8A	Jún 2020	0,078	-	<DL	<DL	<DL	0,005	1,183	-
DH-8B	Jún 2020	0,077	-	<DL	0,010	<DL	0,011	0,850	-
DH-9	Jún 2020	0,017	-	<DL	<DL	<DL	0,020	0,745	-
DH-10	Jún 2020	0,021	7,9	<DL	<DL	<DL	0,004	0,089	801
DH-10A	Máj 2019	0,713	-	<DL	<DL	<DL	0,022	0,315	-
	Aug. 2019	0,088	-	<DL	<DL	<DL	0,006	0,110	-
	Jún 2020	0,126	110,1	<DL	<DL	<DL	0,002	0,554	0,29
DH-10B	Okt. 2018	0,087	15,9	<DL	<DL	0,005	0,008	0,190	403
	Máj 2019	0,064	9,7	<DL	0,010	0,009	0,008	0,066	-
	Aug. 2019	0,067	-	<DL	<DL	<DL	0,007	0,182	-
	Jún 2020	0,019	8,4	<DL	<DL	<DL	0,004	0,105	-
DH-11	Jún 2020	0,224	7,3	<DL	<DL	<DL	<DL	0,005	2,33
DH-12	Jún 2020	0,025	7,9	<DL	<DL	0,015	0,004	0,067	950
DH-13	Jún 2020	0,060	8,7	<DL	<DL	0,005	0,004	0,795	1007
DH-15	Jún 2020	0,068	8,9	<DL	0,020	<DL	0,007	0,081	-
DH-16	Jún 2020	0,061	11,7	<DL	<DL	<DL	0,007	0,072	-
DH-17	Jún 2020	0,023	9,4	<DL	<DL	<DL	0,006	0,076	-
DH-19	Okt. 2018	0,041	18,2	<DL	<DL	<DL	0,007	0,142	246
	Máj 2019	0,026	8,4	<DL	<DL	<DL	0,007	0,071	-
	Aug. 2019	0,041	-	<DL	<DL	<DL	0,006	0,153	-
	Jún 2020	0,025	10,3	<DL	<DL	<DL	0,006	0,077	633
DH-20	Jún 2020	0,341	9,9	<DL	<DL	<DL	0,008	0,069	-
DH-21	Jún 2020	0,139	10,8	<DL	<DL	<DL	0,006	0,059	-
DH-22	Jún 2020	0,113	11,2	<DL	0,020	0,038	0,006	0,060	913
DH-23	Jún 2020	0,365	8,9	<DL	<DL	0,019	0,012	0,063	-
Kritérium		2	250,0	0,0048+ 0,001	0,0072+ 0,001	0,035+ 0,005	0,0075+ 0,01	0,025	

Poznámka: „Kritérium“ sú limitné hodnoty podľa Nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. Parametre Fe, SO₄²⁻ = Príloha č. 1, časť A: POŽIADAVKY NA KVALITU POVRCHOVEJ VODY. Pri stopových prvkoch Cu, Pb, Zn, As je limitné kritérium dané ako súčet najvyššej prípustnej koncentrácie (ročný priemer)(NV č. 269/2010 Z. z., Príloha 1, časť B: UKAZOVATELE KVALITY VODY (nesyntetické látky)) a požadovaných koncentrácií vybraných prvkov pre vodné útvary. Kritérium pre parameter Sb je prevzaté ako kvalitatívny ukazovateľ (OH, MH) povrchovej vody určenej na odber pre pitnú vodu (NV č. 269/2010 Z. z., Príloha č. 2, časť A)

ZMIEŠAVACIE ROVNICE

Zmiešavacia rovnica sa používa na výpočet výslednej koncentrácie v povrchovom toku po prestupe (prítoku) kontaminovanej vody. V prípade, že koncentrácia znečisťujúcej látky v pritekajúcej kontaminovanej vode prekračuje koncentráciu v recipiente, vypočíta sa aj prírastok znečistenia v toku vplyvom prestupu (prítoku) znečistenej podzemnej vody – v našom prípade sa jedná o banské vody vtekajúce priamo do recipientu. Tieto výpočty sa vykonávajú podľa rovníc uvedených v smernici MŽP SR č. 1/2015-7, Príloha č. 6b. V tab.2 sú uvedené vstupné údaje použité pre výpočty pomocou zmiešavacích reakcií.

Výsledky výpočtov na základe zmiešavacích rovníc počítané pre banské vody vytekajúce z banských štôlní (priesakových vôd spod odkalísk) na lokalite Dúbrava sú uvedené v tab. 3.

Najväčší prírastok As v recipiente (C_p) na lokalite Dúbrava bol zaznamenaný pri vzorke DH-4 – vzorke banskej vody vytekajúcej zo štôlnie Svätopluk. Rovnako bola pri tejto vzorke zaznamenaná aj najvyššia bilancia množstva kontaminácie za rok. Najvyšší prírastok Sb v recipiente na lokalite Dúbrava bol zaznamenaný pri vzorke DH-6, ktorú predstavuje voda do značnej miery ovplyvnená banskou vodou vytekajúcou zo štôlnie Rakytová, avšak kvôli nižšiemu

prietoku bola najvyššia bilancia množstva kontaminácie za rok stanovená pri vzorke DH-4, teda pre banskú vodu vytekajúcu zo štólne Svätopluk.

Tab. 2: Vstupné údaje pre výpočty pomocou zmiešavacích rovníc (C_3 - koncentrácia znečisťujúcej látky v podzemnej vode na brehu recipientu, C_t - koncentrácia znečisťujúcej látky v recipiente pred zmiešaním).

Vzorka	C_3 (As) mg/l	C_t (As) mg/l	C_3 (Sb) mg/l	C_t (Sb) mg/l	Q_3 l/s	Q_t l/s
DH-1	-	0,005	-	0,007	-	560,000
DH-2	0,006	-	1,976	-	9,077	-
DH-2A	-	0,005	-	0,071	-	569,077
DH-4	0,012	-	1,023	-	30,682	-
DH-5	-	0,006	-	0,092	-	600,000
DH-6	0,006	-	0,458	-	29,287	-
DH-10	-	0,004	-	0,089	-	800,805
DH-10A	0,002	-	0,554	-	0,294	-

Tab. 3: Výsledky výpočtov podľa zmiešavacích rovníc počítané pre banské vody z lokality Dúbrava (

Vzorka	C_v (As) mg/l	C_p (As) mg/l	Bk (As) kg/rok	C_v (Sb) mg/l	C_p (Sb) mg/l	Bk (Sb) kg/rok
DH-2	0,00502	0,00002	1,717	0,03841	0,03141	565,624
DH-4	0,00536	0,00036	11,611	0,11970	0,04870	989,856
DH-6	0,00600	0,00000	5,542	0,10903	0,36600	423,006
DH-10A	0,00400	0,00000	0,019	0,08917	0,00017	5,139
Kritérium	0,0075 + 0,01 (DU)	-	-	0,025	-	-

C_v : výsledná koncentrácia v povrchovom recipiente po zmiešaní, C_p : prírastok znečistenia v povrchovom recipiente [mg/l],
Bk - bilancia množstva kontaminantu ktorý sa do recipientu dostane prestupom znečistenej podzemnej vody za rok).

Poznámka: „Kritérium“ sú limitné hodnoty podľa Nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. Pre As je limitné kritérium dané ako súčet najvyššej prípustnej koncentrácie (ročný priemer) (NV č. 269/2010 Z. z., Príloha 1, časť B: *Ukazovatele kvality vody* (nesyntetické látky)) a požadových koncentrácií vybraných prvkov pre vodné útvary. Kritérium pre parameter Sb je prevzaté ako kvalitatívny ukazovateľ (OH, MH) povrchovej vody určenej na odber pre pitnú vodu (NV č. 269/2010 Z. z., Príloha č. 2, časť A)

Všetky vypočítané hodnoty C_v (Sb) z tab. 3 prekračujú legislatívne stanovenú limitnú hodnotu Sb, a teda tieto zdroje môžeme považovať za zdroj znečistenia antimónom na sledovaných lokalitách. Preto môžeme tento zdroj považovať za jediný významný zdroj znečistenia arzénom.

Tab. 4 Porovnanie vypočítaných a reálne nameraných koncentrácií As a Sb v povrchových vodách po prítoku hlavných zdrojov kontaminácie na lokalite Dúbrava.

Vypočítané			Namerané		
Vzorka	C_v (As) mg/l	C_v (Sb) mg/l	Vzorka	As mg/l	Sb mg/l
DH-2	0,005	0,038	DH-2A	0,005	0,071
DH-4	0,005	0,120	DH-5	0,006	0,092
DH-6	0,006	0,109	DH-7	0,004	0,092
DH-10A	0,004	0,089	DH-10B	0,004	0,105
Kritérium	0,0075 + 0,01 (DU) 0,008 (MD) 0,006 (CU)	0,025	Kritérium	0,0075 + 0,01 (DU) 0,008 (MD) 0,006 (CU)	0,025

Poznámka: „Kritérium“ sú limitné hodnoty podľa Nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. Pre As je limitné kritérium dané ako súčet najvyššej prípustnej koncentrácie (ročný priemer) (NV č. 269/2010 Z. z., Príloha 1, časť B: *Ukazovatele kvality vody* (nesyntetické látky)) a požadových koncentrácií vybraných prvkov pre vodné útvary. Kritérium pre parameter Sb je prevzaté ako kvalitatívny ukazovateľ (OH, MH) povrchovej vody určenej na odber pre pitnú vodu (NV č. 269/2010 Z. z., Príloha č. 2, časť A).

Pri porovnaní reálne nameraných hodnôt (tab. 4 pravá strana) koncentrácií As a Sb v povrchových vodách na sledovanej lokalite Dúbrava, po prítoku kontaminovanej vody z hlavných zdrojov kontaminácie s hodnotami vypočítanými pomocou zmiešavacích rovníc (tab. 4 ľavá strana) nepozorujeme výrazné zmeny. Výsledky potvrdzujú, že nami sledované zdroje kontaminácie sú hlavnými zdrojmi kontaminácie na študovaných lokalitách.

RIEČNE SEDIMENTY

V rámci nášho výskumu bolo na lokalite Dúbrava odobratých 28 vzoriek riečnych sedimentov z celého profilu potoka Paludžanka (obr. 1) od vzorky DUS-1, ktorá bola odobratá mimo územia ovplyvneného banskou činnosťou po vzorku DUS-27, ktorá bola odobratá v dolnom toku Paludžanky za obcou Galovany (pred vtokom do Galovianskej zátoky). Koncentrácie vybraných chemických prvkov v riečnych sedimentoch z lokality Dúbrava získané metódou XRF sú uvedené v tab.5.

Limitné hodnoty ID a IT kritérií uvedené v tab.5 zo smernice MŽP SR č. 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia, Príloha 12a stanovujú limitné koncentrácie v horninovom prostredí a pôde. Keďže táto smernica nestanovuje limitné koncentrácie v sedimentoch vodných tokov a nádrží, sú v tab.5 uvedené aj limitné hodnoty kritérií (Cieľová hodnota, Max. prípustná hodnota a Intervenčná hodnota) prevzaté zo staršieho Metodického pokynu MŽP SR č. 549/98 – 2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží, Príloha č.1, ktorý sa pri analýze rizika znečisteného územia v dnešnej dobe už často nepoužíva. Hodnotenie riečnych sedimentov metodickým pokynom 549/98 – 2 je významne senzitívnejšie v porovnaní so smernicou MŽP SR č. 1/2015-7, pretože metodický pokyn 549/98 – 2 je prioritne zameraný na hodnotenie dnových sedimentov.

Podľa metodického pokynu 549/98 – 2 (Príloha č. 2) je pre porovnanie stupňa znečistenia sedimentov vodných tokov a nádrží s limitnými hodnotami uvedenými v prílohe Metodiky („Holandské smernice najvyšších prípustných hodnôt znečistenia sedimentov“) potrebné vykonať normalizáciu hodnôt na štandardizovaný sediment za účelom kompenzácie rozdielov v obsahoch organickej hmoty a zrnitostnom zložení samotných sedimentov. Výsledky sú zaradené do tried s nasledovným označením:

- bez účinku (namerané hodnoty pre každú chemickú látku/zlúčeninu sú menšie ako limitná hodnota MPC uvedená v 549/98 – 2, príloha č. 1: sediment (sušina)),
- + potenciálne riziko (namerané hodnoty čo len pre jednu chemickú látku/zlúčeninu ležia v intervale (MPC až < IV),
- ++ závažné riziko (namerané hodnoty čo len pre jednu chemickú látku/zlúčeninu $\geq$ IV).

Výsledky získané po prepočte na štandardizovaný sediment boli porovnané s limitnými hodnotami uvedenými v metodickom pokyne 549/98 – 2 a zaradené do tried ako je uvedené v tab.5. Do triedy „bez účinku“ boli zaradené vzorky DUS-1 a DUS-20, ktoré boli odobraté mimo oblasti ovplyvnenej banskou aktivitou na lokalite Dúbrava. Do triedy „potenciálne riziko“ boli zaradené viaceré vzorky (5 vzoriek), v ktorých koncentrácia As nedosiahla detekčný limit použitej analytickej metódy a metodickom pokyne 549/98 – 2 nie je stanovená hodnota IV pre Sb, ktorá je potrebná pre zaradenie vzoriek do vyššej triedy. Väčšina vzoriek (21 vzoriek = 75 % vzoriek) riečnych sedimentov z lokality Dúbrava bola na základe metodického pokynu zaradená do triedy „závažné riziko“.

Pri pohľade na výsledky chemického zloženia riečnych sedimentov bez prepočtu na štandardizovaný sediment (tab. 5 – ľavá časť) pozorujeme, že takmer všetky vzorky riečnych sedimentov z lokality Dúbrava obsahujú nadlimitné koncentrácie Sb. Limit neprekračujú iba vzorky DUS-1, ktorá bola odobratá v hornom toku potoka Paludžanka, nad oblasťou ovplyvnenou banskou činnosťou a vzorka DUS-20, ktorá bola odobratá z pravostranného prítoku Paludžanky v chatovej oblasti. Táto vzorka takisto pochádza z územia mimo oblasti ovplyvnenej banskou činnosťou. Najvyššie koncentrácie Sb boli zistené vo vzorkách DUS-10 a DUS-6B. Vzorka DUS-10 bola odobratá z potoka Paludžanka pod miestom prítoku banských vôd zo štôlní Ignác, Martin a Flotačná. Vzorka DUS-6B bola odobratá priamo pred ústím štôlnie Svätopluk. Veľmi vysoké koncentrácie Sb boli taktiež zistené vo vzorkách DUS-8, ktorá bola odobratá z ľavostranného prítoku Paludžanky do značnej miery ovplyvneného výtokom banskej vody zo štôlnie Rakytová a vo vzorkách DUS-14 a DUS-15, ktoré boli odobraté v oblasti v smere prúdenia vody pod odkaliskami na lokalite Dúbrava. V novembri 2019 došlo k havárii na Odkalisku č. 2, pri ktorej boli rozplavené odkaliskové kaly v celom profile nami sledovaného územia od vzorky DUS-13 až po vzorku DUS-27 a ďalej až do Galovianskej zátoky.

Limitné koncentrácie As boli prekročené vo väčšine nami sledovaných vzoriek riečnych sedimentov (75% vzoriek). Limitné hodnoty neboli prekročené vo vzorkách DUS-1, ktorá bola odobratá v hornom toku Paludžanky, mimo oblasti ovplyvnenej banskou činnosťou a vo vzorkách DUS-20, DUS-21 a DUS-24 až DUS-27 odobratých v dolnom toku potoka Paludžanka. Najvyššia koncentrácia As bola zistená vo vzorke DUS-6B odobratej pred ústím štôlnie Svätopluk a vo vzorke a DUS-15 odobratej v oblasti pod odkaliskami.

Koncentrácia Zn prekračujúca niektorý z limitov bola nameraná len v prípade vzorky DUS-6B. Jedná sa o najprísnejší z uvedených limitov – cieľová hodnota a uvedená vzorka túto hodnotu prevyšuje iba mierne. V ostatných vzorkách riečnych sedimentov boli zistené iba podlimitné koncentrácie Zn.

Tab. 5 Koncentrácie vybraných chemických prvkov v riečnych sedimentoch z lokality Dúbrava

vzorka	Bez prepočtu			Po prepočte			trieda
	As	Sb	Zn	As	Sb	Zn	
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	
DUS-1	<DL	<DL	62	<DL	<DL	107,65	–
DUS-2	128	181	<DL	193,66	181	<DL	++
DUS-3	58	71	42	87,75	71	72,93	++
DUS-4	61	107	<DL	92,29	107	<DL	++
DUS-6	73	155	<DL	110,44	155	<DL	++
DUS-6A	109	212	52	164,91	212	90,29	++
DUS-6B	193	1 050	150	292,00	1 050	260,45	++
DUS-7	61	110	68	92,29	110	118,07	++
DUS-8	136	882	79	205,76	882	137,17	++
DUS-10	79	1 370	64	119,52	1 370	111,12	++
DUS-11	63	308	43	95,32	308	74,66	++
DUS-12	62	353	69	93,80	353	119,81	++
DUS-13	115	588	43	173,99	588	74,66	++
DUS-14	139	741	<DL	210,30	741	<DL	++
DUS-15	173	833	44	261,74	833	76,40	++
DUS-16	81	432	<DL	122,55	432	<DL	++
DUS-17	115	657	43	173,99	657	74,66	++
DUS-18	108	585	42	163,40	585	72,93	++
DUS-18A	43	306	<DL	65,06	306	<DL	++
DUS-19	130	598	46	196,68	598	79,87	++
DUS-20	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	–
DUS-21	<DL	94	72	<DL	94	125,02	+
DUS-22	98	585	46	148,27	585	79,87	++
DUS-23	58	294	<DL	87,75	294	<DL	++
DUS-24	<DL	150	<DL	<DL	150	<DL	+
DUS-25	<DL	119	<DL	<DL	119	<DL	+
DUS-26	<DL	111	<DL	<DL	111	<DL	+
DUS-27	<DL	123	<DL	<DL	123	<DL	+
ID ¹	65	25	1500	65	25	1 500	
IT ¹ (Priemysel)	140	80	5000	140	80	5 000	
Cieľová hodnota ²	29	3	140	29	3	140	
max. prípustná hodnota ²	55	15	620	55	15	620	
intervenčná hodnota ²	55	15	720	55	15	720	

Poznámka: V ľavej časti tabuľky sú uvedené koncentrácie vybraných chemických prvkov bez prepočtu na sediment štandardizovaného zloženia a v pravej časti sú výsledky chemického zloženia prepočítané na štandardizovaný sediment.

¹indikačné (ID) a intervenčné (IT) kritériá horninového prostredia a pôdy stanovené v smernici MŽP SR č. 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia, Príloha 12a; ²limitné hodnoty koncentrácie chemických prvkov stanovené v Metodickom pokyne MŽP SR č. 549/98 – 2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží, Príloha č. 1

Pri porovnaní výsledkov koncentrácií potenciálne toxických prvkov v riečnych sedimentoch bez prepočtu a po prepočte na štandardizovaný sediment nepozorujeme zmeny v prekročení hodnôt kritérií pri jednotlivých vzorkách riečnych sedimentov pre prvky Sb a Zn. Avšak pri prvku As došlo k zmene prekročenia kritérií pri viacerých vzorkách. Zatiaľ čo pred prepočtom na štandardizovaný sediment prekračovala hodnotu ID kritéria pre As len jedna vzorka (DUS-6B), po prepočítaní na štandardizovaný sediment bol hodnota ID kritéria pre As prekročená v desiatich vzorkách. Z tohto dôvodu je prepočítavanie na štandardizovaný sediment veľmi dôležité, pretože môže do značnej miery

ovplyvniť interpretáciu získaných výsledkov. Limitné hodnoty ID a IT kritérií uvedené v prílohe č. 12 smernice MŽP SR č. 1/2015-7 sú primárne určené na hodnotenie vlastností horninového prostredia a pôd. Pri porovnávaní hodnôt koncentrácií sledovaných prvkov v riečnych sedimentoch s limitmi uvedenými v metodickom pokyne MŽP SR č. 549/98 – 2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží pozorujeme výrazné prekročenia limitov v prípade As a Sb. Na rozdiel od smernice MŽP SR č. 1/2015-7 je hodnotenie riečnych sedimentov týmto legislatívnym predpisom významne senzitívnejšie, nakoľko metodický pokyn č. 549/98-2 je prioritne určený na hodnotenie dnových sedimentov.

ZÁVER

Na základe získaných výsledkov a ich následnej interpretácie môžeme sformulovať nasledujúce závery:

- hlavným znečisťujúcim prvkom pre banské a povrchové vody na študovanej lokalite je antimón, ktorého koncentrácie prekračujú stanovené limity v celom sledovanom profile potoka Paludžanka až po Galoviansku zátoku vodnej nádrže Liptovská Mara,
- koncentrácie As prekračujú stanovené limity iba pri banských vodách priamo vytekajúcich z opustených štôlní
- porovnanie vypočítaných hodnôt koncentrácií As a Sb po zmiešaní banských a povrchových vôd s reálne nameranými hodnotami potvrdilo, že zdrojom znečistenia sú výtoky z opustených štôlní,
- hlavnými zdrojmi znečistenia antimónom sú štôlne HDP, Svätopluk a spojený prítok v oblasti bývalého banského závodu, ktoré výrazne dotujú tok Paludžanka veľkým objemom banských vôd s vysokou koncentráciou Sb,
- riečne sedimenty sú kontaminované arzénom a antimónom v celom profile potoka Paludžanka a namerané koncentrácie prekračujú intervenčné hodnoty uvedené v metodickom pokyne MŽP SR č. 549/98 – 2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží.

PodĎakovanie: Táto práca vznikla s podporou projektu APVV-17-0317 „Antimón - kritický prvok a nebezpečný kontaminant ovplyvňujúci biodiverzitu na lokalitách s ťažobnými odpadmi“

LITERATÚRA

ARVENSIS, M., TUPÝ, P., KUPCOVÁ, Z., FODOROVÁ, V., MUDRÁKOVÁ, M., ČECHOVSKÁ, K., ČAMAJ, P., KLAČAN, J. (1994): Dúbrava – odkaliská, predbežný výskum. ŠGÚDŠ, Spišská Nová Ves. 1-188.

CHOVAN, M., HÁBER, M., JELEŇ, S., ROJKOVIČ, I., ANDRÁŠ, P., ANTAL, B. (1994): Ore Textures in the Western Carpathians. Slovak Academic Press, Bratislava, 1-219.

CHOVAN, M., HURAI, V., SACHAN, H. K., KANTOR, J. (1995): Origin of the fluids associated with granodiorite – hosted. Sb-As-Au-W mineralization at Dúbrava (Nízke Tatry Mts, Western Carpathians). Mineralium Deposita. 30, 48-54.

CHOVAN, M., (ED.) (1996): Mineralógia a petrografia antimonitového ložiska Dúbrava v Nízkych Tatrách. Záverečná správa. Manuscript, Kat. Mineralógie a Petrológie. PríFUK, Bratislava.

MARUŠKA, M., CHOVAN, M., ŠEVC, J. (2000): Mineralogical and Environmental Evaluation of the Settling Ponds at Deposit Dúbrava in Nízke Tatry Mts. Slovak Geological Magazine. 6(1), 61-69.

METODICKÝ POKYN MINISTERSTVA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA SLOVENSKEJ REPUBLIKY z 27. augusta 1998 č. 549/98 – 2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží.

MICHÁLEK, J., ARVENSIS, M., HAUREROVÁ, J., MUDRÁKOVÁ, M., LINKEŠOVÁ, M., HALÁSOVÁ, A., DVORŠTÁK, J., MINKO, J. (1988): Nízke Tatry Mts. – Záverečná Správa, surovina antimonit - Au, vyhľadávací prieskum. Manuscript - archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-163.

MICHÁLEK, J. & CHOVAN, M. (1998): Štruktúrno-geologické a mineralogické zhodnotenie Sb ložiska Dúbrava. Mineralia Slovaca. 30, 25-35.

ORVOŠOVÁ, M., MAJZLAN, J., CHOVAN, M. (1998): Hydrothermal alteration of granitoid rocks and gneisses in the Dúbrava Sb-Au deposit, Western Carpathians. Geologica Carpathica. 49, 377-387.

SMERNICA MINISTERSTVA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA SLOVENSKEJ REPUBLIKY z 28. januára 2015 č. 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia.

VOĽNÁ FÁZA ROPNÝCH LÁTKOK – AKTUÁLNE TRENDY V HODNOTENÍ ZNEČISTENIA NA LOKALITE ŠTÚROVO

ÚVOD

Ropné látky patria k bežným formám znečistenia podzemnej vody. Príspevok prezentuje aktuálne trendy v problematike identifikácie a hodnotenia lokalít znečistených voľnou fázou ropných látok, so zreteľom na naftu. Pre podloženie teoretických predpokladov sú použité priebežné výsledky zo sanácie starej environmentálnej záťaže v rušňovom depe v Štúrove. Prezentované sú výsledky analýz znečisťujúcej látky, ako aj znečistenej zeminy a podzemnej vody, ktoré môžu pomôcť pri identifikácii zdroja znečistenia, a jeho posúdenia z hľadiska množstva a kvality ropných látok.

^{1,2} Juraj MACEK

² Ľubomír JURKOVIČ

¹ Vladimír MALÝ

² Ján MILIČKA

¹ Centrum environmentálnych služieb,
s.r.o., Kutlíková 17, Bratislava

² Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra geochemie

FREE PHASE OF PETROLEUM PRODUCTS – CURRENT TRENDS IN EVALUATION OF POLLUTION AT THE ŠTÚROVO LOCATION

Abstract: Petroleum hydrocarbons are one of the most common contaminants of groundwater. Paper presents current trends in the field of identification and evaluation of sites with LNAPL (Light Non-Aqueous Phase Liquids), with focus on diesel. To support theoretical approaches we utilize outputs from the remediation of an old environmental burden, a former railway in Štúrovo. Results from laboratory analyses of diesel, soil and groundwater samples are presented, which can help in contamination source identification, and its review regarding quantity and quality.

Key words: petroleum hydrocarbons; diesel; degradation; contamination; groundwater

Znečistenie životného prostredia pohonnými hmotami, označované ako znečistenie ropnými látkami, je najčastejšie sa vyskytujúce znečistenie podzemnej vody. Vyhodnocovanie stupňa znečistenia tradične vychádzalo zo stanovenia hrúbky voľnej fázy ropných látok (VFRL), pozorovanej v monitorovacích vrtoch. Príspevok poukazuje na vývoj aktuálnych trendov v hodnotení nameranej hrúbky VFRL v monitorovacom vrte. Ďalej poukazuje na viaceré javy, ktoré je potrebné zohľadniť pri spracovaní analýzy rizika, a to predovšetkým výpočet hrúbky vrstvy znečistenia vo forme VFRL v horninovom prostredí, rýchlosť šírenia znečistenia v tejto forme a vývoj chemického zloženia znečistenia. Pre lepšie znázornenie vymenovaných skutočností prezentujeme priebežné výsledky zo sanácie environmentálnej záťaže v rušňovom depe Štúrovo.

Nový pohľad na hodnotenie lokalít s VFRL je postulát, že VFRL netvorí na hladine podzemnej vody súvislú vrstvu tzv. „palacinku“ (Tomlinson et al., 2017). Podľa aktuálnych prác, vychádzajúcich z výskumov Farr et al. (1990) a Lenhard, Parker (1990), je reálnejší koncept založený na vzťahu obsahu kvapaliny v póroch a kapilárnych tlakoch. Ich model opisuje rôzne stupne koexistencie troch fáz (vody, vzduchu, VFRL) vo vertikálnom profile horninového prostredia, so zreteľom na výšku potenciometrického povrchu (teoretického rozhrania voda - vzduch). Dlhodobo sa predpokladalo, že táto palacinka sa pohybuje so zmenami výšky vodného stĺpca a vyplňa 100 % pórov prostredia. Vertikálna distribúcia znečistenia je podľa prehľadových prác (CL:AIRE, 2014; ITRC, 2018), zohľadňujúcich princíp kapilárnych tlakov, podobná „žraločej plutvi“ (Shark's fin). Obsah VFRL v horninovom prostredí začína od vrchnej časti rozkvyu hladiny podzemnej vody a so zvyšujúcou sa hĺbkou stúpa. Po dosiahnutí maxima (na úrovni teoretického rozhrania voda - vzduch) začína obsah v póroch opäť klesať až na nulu, ktorá sa nachádza na úrovni spodnej časti rozkvyu hladiny podzemnej vody. Pri sledovaní výskytu a hrúbky VFRL vo vzťahu k zmenám hladiny podzemnej vody je dôležité, či má zvodnená vrstva voľnú alebo napätú hladinu. Väčšina publikovaných prác sa zaoberá prostredím s voľnou hladinou, správanie sa VFRL v prostredí s napätou hladinou má svoje špecifiká, ktorým sa podrobne venovali najmä Kirkman et al. (2013). Výskyt VFRL v prostredí s napätou hladinou má špecifický charakter, pričom VFRL sa môže správať ako „uzavretá“ aj v zvodni s voľnou hladinou. VFRL je uzavretá, ak je vstupný tlak pórov v nadložnej vrstve väčší ako kapilárny tlak VFRL, pričom sa môže, ale nemusí, zhodovať s napätou hladinou zvodne. VFRL je pod tlakom a preto bude pozorovací vrt fungovať ako „poistný ventil“. Pri prechode VFRL z pórov do vrtu sa pri vyrovnávaní s atmosférickým tlakom vytvorí silne nadhodnotená hrúbka VFRL (Hawthorne et al., 2011). Pri voľnej hladine jej zvýšenie spôsobí zníženie hrúbky vrstvy VFRL, pri napätej hladine je vývoj presne opačný (Marinelli & Durnford, 1996).

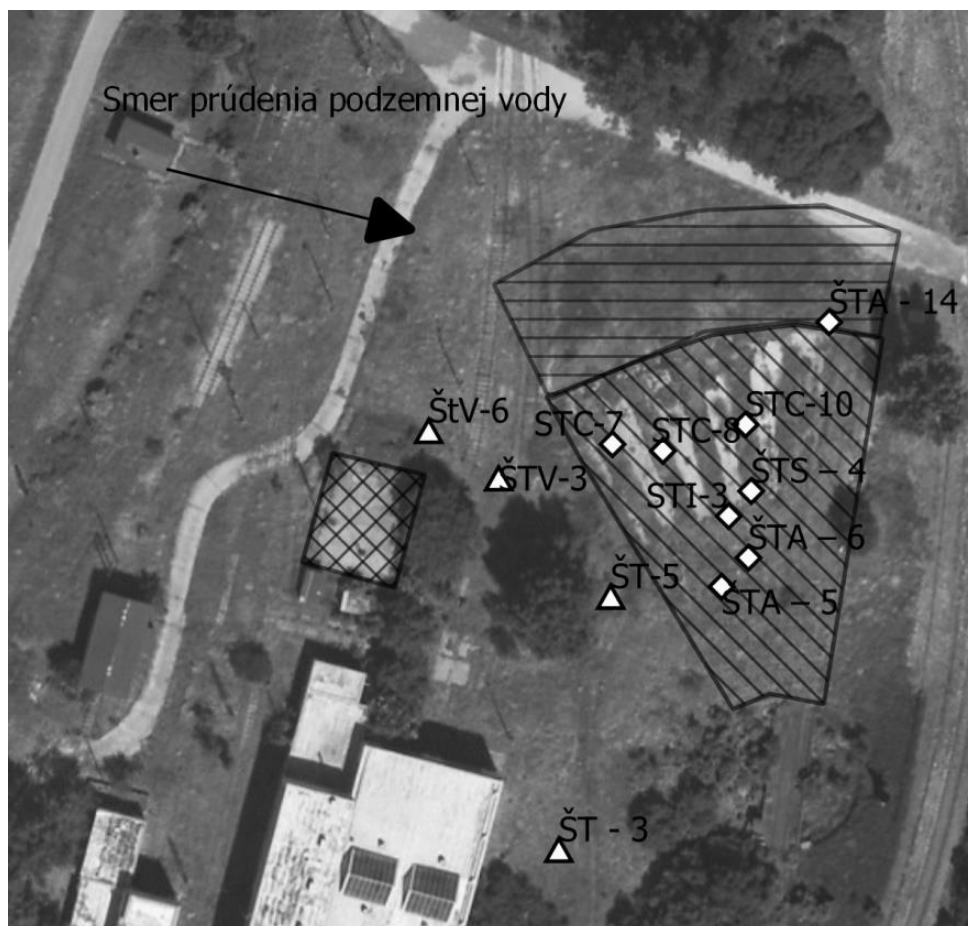
Dokumentované boli aj obdobia, kedy z pozorovacích vrtov VFRL mizla a následne sa naspäť objavovala. Podobne sa môže stať, že napriek vysokému obsahu ropných látok v horninovom prostredí sa VFRL vo vrte neobjaví. Výpočty objemu VFRL realizované na základe vzorca „VFRL = priemerná hrúbka vrstvy VFRL × rozloha znečistenej plochy × pórovitosť“ teda spôsobujú výrazné nadhodnotenie objemu ropných látok v horninovom prostredí. Vzorec predpokladá existenciu súvislej vrstvy VFRL, ktorá vyplní všetky póry horninového prostredia.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V bývalom rušňovom depe v Štúrove sú od jesene 2018 realizované sanačné práce na odstránenie starej environmentálnej záťaže. Počas ich trvania boli identifikované viaceré skutočnosti, ktoré vyžadovali prehodnotenie projektovaných sanačných prác a tiež z nich vyplynuli aj nové pohľady na rozsah a šírenie VFRL, ktorá je hlavným dôvodom realizácie sanačných prác.

Rozsah znečistenia vo forme VFRL, identifikovaný počas sanačných prác, je niekoľko násobne väčší, ako pôvodne predpokladaných 800 m² (Auxt et al., 2010). To vyplynulo hlavne z identifikácie iného (ďalšieho) zdroja znečistenia. Výsledky prieskumných aj monitorovacích prác v období 2008 - 2017 poukazovali na to, že zdrojom znečistenia sú podzemné jednoplášťové nádrže na PHM (obr. 1) resp. havarijné úniky počas prečerpávania do a z nádrží. Nádrže boli umiestnené v blízkosti novej budovy rušňového depa, postavenej približne v roku 1970. V depe boli realizované opravy a údržba koľajových vozidiel približne do roku 2008. V monitorovacích vrtoch v tesnej blízkosti podzemných nádrží bola VFRL v minulosti pozorovaná už v roku 1988 (Solymosiová et al., 1988, vrt HŠR-1, nové označenie ŠT-5), a následne v rokoch 2008 (Vrana, 2008, vrty ŠT-5, ŠTV-3) a 2012 – 2017 (Kostolanský et al., 2017, vrty ŠT-5, ŠTV-3, ŠTV-6). Vrty sú znázornené trojuholníkmi na obr. 1.

Opravné činnosti na koľajových vozidlách boli na lokalite realizované už od 50-tych rokov 20. storočia v starom depe (rotunde), ktoré sa nachádzalo 40 m východne od podzemných nádrží na PHM. Na prelome 50-tych a 60-tych rokov došlo k prechodu z parnej na motorovú trakciu, čo v praxi znamenalo intenzívnejšie narábanie s PHM (naftou). Po realizácii viacerých etáp vrtných prác je zrejmé, že zdrojom znečistenia nie sú len úniky z podzemných nádrží na PHM, ale aj činnosť v priestoroch rotundy, resp. v priestore koľajisk pred touto budovou (obr. 1).



Obr 1 Situačná mapa lokality, podzemné nádrže na PHM (štvorcová šrafúra), miesto budovy starého depa – rotundy (vodorovná šrafúra), koľajisko medzi rotundou a točňou (šikmá šrafúra).

Analýzy vzoriek zeminy z vrtov, realizovaných v priestore koľajiska pred rotundou preukázali vysoké obsahy RL (maximálna koncentrácie NEL IR 18 200 mg.kg⁻¹, C₁₀-C₄₀ 9 050 mg.kg⁻¹). Vo vzorkách zeminy, odobratých v priestore jamy po odstránení nádrží na PHM boli stanovené koncentrácie ešte vyššie – NEL IR 28 100 mg.kg⁻¹, C₁₀-C₄₀ 17 000 mg.kg⁻¹. Výsledky analýz vzoriek zeminy z troch vrtov, realizovaných v priestore medzi rotundou/koľajiskom a nádržami boli výrazne nižšie – NEL IR 3 130 mg.kg⁻¹, C₁₀-C₄₀ 3 610 mg.kg⁻¹ (uvádzame maximálne stanovené hodnoty).

Vo vrtoch, realizovaných počas sanačných prác v smere prúdenia PV (Z - V) v tesnej blízkosti podzemných nádrží (do 10 m), bola po ich odvrtaní pozorovaná VFRL s hrúbkou v jednotkách cm. V tomto priestore sa nachádza aj vrt STV-3, v ktorom sa po jeho odvrtaní vyskytla VFRL s hrúbkou 15 cm (Vrana, 2008). Avšak vo vrtoch, odvrtaných v priestore koľajiska pred budovou rotundy, sa už po niekoľkých dňoch po ich odvrtaní nachádzala VFRL s hrúbkou až desiatok cm (max. 80 cm vo vrte STC-8). Pri odčerpávaní VFRL z vrtu STC-8 bol odčerpaný dvojnásobný objem (50 l), ako bol objem v stĺpci vrtu (25 l). Svedčí to o okamžitom dotekaní VFRL do vrtu, resp. vysokom stupni nasýtenia pórov prostredia znečistením. Intenzívne natekanie VFRL bez čerpania podzemnej vody sme zaznamenali vo viacerých vrtoch v priestore koľajiska pred bývalou rotundou (vrty STC-8, STC-10, STI-3, označené kosoštvorcami na obr. 1). Výsledky analýz vzoriek zeminy z vrtov, ako aj výskyt VFRL vo vrtoch, ktoré sa nachádzajú v priestore medzi týmito zdrojmi, svedčia o tom, že sa nejedná o spojitý mrak znečistenia.

V priestore celej záujmovej lokality je znečistená predovšetkým vrchná časť vrstvy štrkov piesčitých (cca 0,5 m hrubá), nachádzajúca sa pod vrstvou siltov. Hrúbka VFRL nameraná vo vrtoch teda nezodpovedá hrúbke znečistenia v horninovom prostredí. V prípade použitia nameraných hodnôt do výpočtov by došlo k nadhodnoteniu množstva znečistenia v horninovom prostredí. Vertikálny vývoj znečistenia má tendenciu kopírovať krivku nasýtenia horninového prostredia VFRL (CL:AIRE, 2014), kde sú najvyššie hodnoty znečistenia zhruba na úrovni rozhrania VFRL – vzduch, resp. teoretickej hladiny PV, a s hĺbkou klesajú. Fáza RL je vzhľadom na nadložnú vrstvu siltov napätého charakteru, čiže hrúbka VFRL v monitorovacom objekte nezodpovedá hrúbke voľného znečistenia v horninovom prostredí.

Pre zdokumentovanie vývoja VFRL z hľadiska plošného šírenia sa od zdroja, so zreteľom na stupeň degradácie a prípadné zhodnotenie dĺžky prítomnosti VFRL v horninovom prostredí, boli odobraté dve vzorky fázy, analyzované metódou GC-FID. Vzorka STC-1 bola odobratá z vrtu v blízkosti podzemných nádrží na PHM, vzorka STI-3 z vrtu v priestore koľajiska pred rotundou. Na základe výsledkov analýz je zrejmé, že vzorka STC-1 je výrazne viac zdegradovaná ako vzorka STI-3. Percentuálne obsahy identifikovaných n-alkánov sú vo vzorke STI-3 rádoovo vyššie ako vo vzorke STC-1. Obsahy izoprenoidných n-alkánov však ostali aj v porovnaní s čerstvou naftou približne rovnaké (tab. 1).

Tab 1. Porovnanie vzoriek degradovanej nafty s čerstvou

Obsah v %	STC-1	STI-3	Slovnaft nafta
n-C ₁₆	0,024	0,349	1,054
n-C ₁₇	0,021	0,312	1,097
n-C ₁₈	0,018	0,232	0,985
Norpristán	0,477	0,500	0,540
Pristán	0,634	0,628	0,589
Fytán	0,738	0,726	0,712

Pri hodnotení výsledkov analýz z hľadiska etáp degradácie (Kaplan et al., 1997) môžeme vzorku nafty STC-1 zaradiť do etapy č. 4 (degradácia viac ako 90 % n-alkánov) a vzorku STI-3 do etapy č. 3 (degradácia stredne dlhých n-alkánov, n-C₉ až n-C₁₄). Ak by sme použili verziu tabuľky Kaplan et al. (1997), rozšírenú o vplyv geologického prostredia (Oudijk, 2012), získali by sme orientačnú informáciu o veku uniknutej nafty. Približná doba degradácie vzorky STC-1 je 40 – 48 rokov, vzorky STI-3 24 – 32 rokov. Vzorka v nižšom štádiu degradácie pochádza pravdepodobne zo zdroja, ktorý bol aktívny dlhší čas. V koľajisku pred rotundou sa nachádzajú vrty s vyššou výdatnosťou z hľadiska VFRL, preto môžeme predpokladať, že k únikom vo väčších objemoch došlo práve počas doby činnosti starého depa v rotunde, resp. počas prác v priestore koľajiska pred rotundou aj po výstavbe budovy nového depa. Vzorka z blízkosti podzemných nádrží vykazuje vyšší stupeň degradácie a zároveň bolo z vrtov odčerpané menšie množstvo VFRL. Úniky z nádrží, resp. v dôsledku činnosti v okolí nádrží, preto považujeme zastaršieho dát a v nižšom objeme. Uvedené hodnotenie je vzhľadom na počet vzoriek len naša pracovná hypotéza.

V rámci sanačných prác bol priebežne vyhodnocovaný stav znečistenia, predovšetkým prítomnosťou VFRL vo vrtoch ako aj obsahom rozpustených RL v monitorovacích vrtoch bez prítomnosti VFRL. V rámci projektu geologickej úlohy sú sledované tri ukazovatele znečistenia ropnými látkami – NEL IR, NEL UV a C₁₀-C₄₀. Jedná sa analytické metódy založené na odlišných princípoch, avšak vzhľadom na požiadavky prílohy č. 12b smernice MŽP SR č. 1/2015-

7 existuje tendencia výsledky týchto troch analýz navzájom porovnávať. Počas monitorovania účinnosti sanačných prác sme sa viac krát stretli s výsledkami, ktoré bolo problematické interpretovať. Jednalo sa predovšetkým o vzájomný pomer výsledkov analýz NEL IR a $C_{10}-C_{40}$. Analýza NEL IR by mala zaznamenať celé spektrum znečisťujúcich látok (ropných resp. nepolárnych látok), pričom analýza $C_{10}-C_{40}$ iba uhľovodíky s predmetnou dĺžkou reťazca (zvyčajne sa predpokladá detegovanie ropných resp. nepolárnych uhľovodíkov). Vyššie koncentrácie znečistenia vo forme rozpustených ropných látok sme preto očakávali pri prvom stanovení. V niektorých vzorkách však stanovená koncentrácia $C_{10}-C_{40}$ výrazne prevyšovala stanovenú koncentráciu NEL IR. Príkladom môže byť vzorka z vrtu STC-1, odobratá 10.8.2020 - NEL IR 2,84 mg.l⁻¹; NEL UV 0,42 mg.l⁻¹, $C_{10}-C_{40}$ 6,65 mg.l⁻¹. Jednou z možných interpretácií je zvyšovanie podielu polárnych zložiek počas procesov degradácie. V práci Lang et al. (2009) boli laboratórnymi experimentmi pri porovnaní s čerstvou naftou zistené vyššie obsahy aromatickej a polárnej zložky v dvoch vzorkách degradovanej nafty (vek prvej vzorky bol cca 50 rokov, vek druhej nebol stanovený). Tento rozdiel sa ešte výraznejšie prejavil pri analýze vzoriek znečistenia rozpusteného vo vode. Výsledky oboch vzoriek degradovanej nafty mali výrazný podiel polárnej zložky oproti aromatickej (98 % resp. 42 % polárnej zložky a 2 % resp. 58 % aromatickej zložky), alifatickú neobsahovali. Vzorka z vodnej fázy s rozpustenou čerstvou naftou obsahovala 100 % aromatickej zložky. Podiel polárnej zložky bol preukázateľne zvýšený procesom degradácie nafty (prítomnosť 1-adamantanol-u). Obsahy polárnych organických látok vo vzorkách vody, ktoré boli v kontakte s degradovaným palivom, dokumentuje aj práca Zemo et al. (2013). Polárna zložka znečistenia pozostávala zo zmesi organických kyselín / esterov, alkoholov, ketónov a nízkeho obsahu fenolov a aldehydov. Vyššie koncentrácie znečistenia stanovené analýzou $C_{10}-C_{40}$ oproti analýze NEL IR môžu byť výsledkom vyššieho podielu polárnych organických látok vo vzorke. Táto skutočnosť je dôležitá nielen z hľadiska interpretácie laboratórných výsledkov, ale aj z hľadiska výpočtov zdravotných rizík. Vyššie uvedené práce naznačujú, že proces degradácie nafty v horninovom prostredí výrazne mení jej chemické zloženie. Znečistenie, ktoré sa uvoľňuje do podzemnej vody, môže byť úplne odlišného charakteru, ako sú látky, ktoré sa používajú ako vstupy pri realizácii rizikových analýz. Čerstvá nafta predstavuje zmes uhľovodíkov, pričom pomer alifatickej a aromatickej zložky je približne 80:20 (bez obsahu polárnych zložiek), v závislosti od zdroja ropy. Použitie identifikovaných koncentrácií znečistenia ako vstupu do výpočtov za predpokladu, že sa jedná o zloženie podobné čerstvej naftě (s prevahou alifatickej zložky), nemusí viesť k získaniu spoľahlivých výstupov. Uvedený predpoklad podporujú aj výsledky analýz dvoch vzoriek vody. Prvá bola odobratá vo vrte, z ktorého bola dlhodobo čerpaná VFRL, avšak po istej dobe jej výdatnosť poklesla a čerpanie bolo ukončené. Druhá vzorka bolo odobratá z kontajnera, v ktorom je priebežne skladovaná odčerpaná VFRL (IBC kontajner, v ktorom sa nachádzajú oddelené fázy vody a znečistenia). Pre účely lepšej identifikácie charakteru znečistenia boli analyticky stanovené obsahy $C_{10}-C_{40}$, pričom druhé stanovenie $C_{10}-C_{40}$ bolo realizované po očistení vzorky florisilom (používa sa na odstránenie polárnych látok). Výsledkom je zistenie že v prípade vzorky z vrtu klesla koncentrácia $C_{10}-C_{40}$ na menej ako polovicu (z 0,792 na 0,322 mg.l⁻¹) a v prípade vzorky zo IBC kontajnera bol pokles dokonca rádový (z 20,8 na 2,26 mg.l⁻¹).

ZÁVER

Praktické zistenia zo sanácie v rušňovom depe Štúrovo nám umožňujú konštatovať nasledovné skutočnosti.

1. Aj napriek tomu, že sú póry horninového prostredia masívne nasýtené znečistením (čo potvrdzuje okamžité natekanie VFRL do niektorých vrtov), nemá znečistenie vo forme VFRL tendenciu migrovať ďaleko od zdroja. Toto zistenie podporuje aj fakt, že znečistenie z oboch predpokladaných zdrojov na lokalite sa vo forme VFRL sa v priebehu cca 50 rokov rozšírilo do vzdialenosti v jednotkách metrov. Na lokalite existuje sieť monitorovacích vrtov, ktoré sú dlhodobo sledované. Nachádzajú sa v malej vzdialenosti (maximálne do 30 m) od identifikovaných ohnisk znečistenia, avšak napriek tomu v nich nebola identifikovaná prítomnosť VFRL, a zvýšené koncentrácie znečistenia vo forme rozpustených látok boli tiež ojedinelé. To bolo príčinou, že prieskum neodhalil dva zdroje znečistenia, ktoré boli od seba vzdialené 50 m.
2. Zároveň je problematické kvantifikovať množstvo znečistenia vychádzajúc z nameranej hrúbky VFRL v monitorovacích vrtoch. Pri použití vzorcov Hall et al. (1984) alebo de Pastovich et al. (1979) na výpočet skutočnej hrúbky VFRL v prostredí nezodpovedali výsledky údajom získaným terénnymi prácami. Koncentrácia znečistenia mala vo všetkých vzorkách zeminy z vrtov tendenciu klesať smerom nadol, pričom maximálne stanovené koncentrácie boli vo vrstve štrkov tesne pod vrstvou siltov. Lokalita Štúrovo je však špecifická napätou hladinou podzemnej vody. V takomto prípade sú hodnoty hrúbky VFRL sledované vo vrtoch zvyčajne voči hrúbke znečistenia v hornine silne nadhodnotené.
3. Poslednou skutočnosťou je proces degradácie znečisťujúcich látok. Ako uvádzajú viaceré aktuálne publikácie, degradačnými produktmi nafty môžu byť vo vysokej miere polárne organické látky, ktoré sú vo vode lepšie rozpustné ako samotná nafta. Preto nemusí znečistenie podzemnej vody, identifikované

stanovením C₁₀-C₄₀, zodpovedať znečisteniu ropnými látkami, ale môže predstavovať znečistenie produktmi degradácie nafty – organickými kyselinami, alkoholmi, ketónmi a fenolmi. Tento predpoklad podporujú aj výsledky analýz dvoch vzoriek odobratých na lokalite Štúrovo.

PodĎakovanie: Informácie použité v článku boli okrem iného získané v rámci geologickej úlohy **Sanácia environmentálnej záťaže NZ (029) / Štúrovo - Rušňové depo, Cargo a.s. (SK/EZ/NZ/601)** ako súčasť projektu: Sanácia vybraných environmentálnych záťaží Slovenskej republiky (1) – časť 1: Sanácia environmentálnych záťaží na lokalitách Nové Zámky, Komárno a Štúrovo (realizované s finančnou podporou Európskej únie z Kohézneho fondu v rámci Operačný program Kvalita životného prostredia). Časť výsledkov prezentovanej práce vznikla s finančnou podporou spoločnosti Centrum environmentálnych služieb, s.r.o. (Bratislava).

LITERATÚRA

- AUXT, A., KOVÁCS, T., INGÁR, K. (2010):** Vypracovanie programov opatrení v rámci prípravy plánov manažmentu oblastí povodí v súlade s požiadavkami vodného zákona a Rámcovej smernice o vode pre prevádzky ZSSK CARGO a.s. - III. etapa prác - Štúrovo – rušňové depo, projekt sanačných prác. Cenvis, s.r.o., Bratislava
- CL:AIRE (2014):** An illustrated handbook of LNAPL transport and fate in the subsurface. CL:AIRE, London, 105 p. Download at www.claire.co.uk/LNAPL
- ITRC (INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL) (2018):** LNAPL Site Management: LCSM Evolution, Decision Process, and Remedial Technologies. LNAPL-3. ITRC, LNAPL Update Team, Washington, D.C., <https://lnapl-3.itrcweb.org>
- DE PASTROVICH, T.L., BARADAT, Y., BARTHEL, R., CHIARELLI, A., FUSELL, D.R. (1979):** Protection of groundwater from oil pollution. In: CONCAWE Report 3/79. The Hague, Netherlands, 1-61.
- FARR, A.M., HOUGHTALEN, R.J., MCWHORTER, D.B. (1990):** Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media. *Groundwater*, 28, 1, 48-56.
- HALL, R.A., BLAKE, S.B., CHAMPLIN JR., S.C. (1984):** Determination of hydrocarbon thickness in sediments using borehole data. In: Proceeding of the 4th National Symposium on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring. National Water Well Association, 300-304.
- HAWTHORNE, J.M., ADAMSKI, M., GARG, S., KIRKMAN, A. (2011):** Confined LNAPL. Definition, Conditions and Terminology. *Applied NAPL Science Review*, Vol. 1, Issue 5.
- KAPLAN, I.R., GALPERIN, Y., LU, S.-H., LEE, R.P. (1997):** Forensic environmental geochemistry: Differentiation of fuel-types, their sources and release time. *Organic Geochemistry*, 27, 289-317.
- KIRKMAN, A.J., ADAMSKI, M., HAWTHORNE, J.M. (2013):** Identification and Assessment of Confined and Perched LNAPL Conditions. *Groundwater Monitoring & Remediation*, Vol. 33, 1, 75-86.
- KOSTOLANSKÝ, M., AUXT, A., URGELA, P., BENKO, J., DRÁBIK, A., MACEK, J., ŠUCHOVÁ, M. (2017):** Monitoring geologických faktorov životného prostredia a udržiavanie geologických diel – rušňové depo Štúrovo. Záverečná správa, Cenvis s.r.o., Bratislava, 1-17.
- LANG, D.A., BASTOW, T.P., VEN AARSEN, B.G.K., WARTON, B., DAVIS, G.B., JOHNSON, C.D., 2009.** Polar compounds from the dissolution of weathered diesel. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 29, 85-93.
- LENHARD, R.J. & PARKER, J.C. (1990):** Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. *Groundwater*, 28, 1, 57-67.
- MARINELLI, F. & DURNFORD, D.S. (1996):** LNAPL Thickness in Monitoring Wells Considering Hysteresis and Entrapment. *Groundwater*, 34, 3, 405-414.
- ODIJK, G. (2012):** Age Dating of Middle-Distillate Fuels Released to the Subsurface Environment. In: Dar, I.A., Ed., *Earth Sciences*, Chap. 12, InTech, Croatia, 541-583.
- SMERNICA MŽP SR Č. 1/2015-7 z 28. januára 2015** na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. MŽP SR, Bratislava, 96 s.
- SOLYMOSIOVÁ, E., KOSTŮV, K., BUKVOVÁ, J., SITÁR J. (1988):** Štúrovo – znečistenie podzemných vôd ropnými látkami. Záverečná správa, Vodné zdroje n.p., Bratislava, 1-21.
- TOMLINSON, D.W., RIVETT, M.O., WEALTHALL, G.P., SWEENEY, R.E.H. (2017):** Understanding Complex LNAPL Sites: Illustrated Handbook of LNAPL Transport and Fate in the Subsurface. *Journal of Environmental Management*, Vol. 204, Part 2, 748-756.
- VRANA, K. (2008):** Vypracovanie programov opatrení v rámci prípravy plánov manažmentu oblastí povodí v súlade s požiadavkami vodného zákona a Rámcovej smernice o vode pre prevádzky ZSSK CARGO a.s. – I. etapa prác a lokalitu Čierna nad Tisou – prekladisko. Záverečná správa. HYDEKO – KV, Bratislava
- ZEMO, D.A., O'REILLY, K.T., MOHLER, R.E., TIWARY, A.K., MAGAW, R.I., SYNOWIEC, K.A. (2013):** Nature and estimated human toxicity of polar metabolite mixtures in groundwater quantified as TPHd/DRO at biodegrading fuel release sites. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 33(4), 44-56.

IDENTIFIKÁCIA OXALÁTU MEDI V LIŠAJNÍKU *LECIDEA INOPS* (SMOLNÍK): RAMANOVA MIKROSPEKTROSKOPIA

ÚVOD

¹ Viktória KRAJANOVÁ

² Bronislava LALINSKÁ -
VOLEKOVÁ

¹ Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra geochemie

² Slovenské národné múzeum
Prírodovedné múzeum
Vajanského nám. 2, Bratislava

Lišajníky sú symbiotické organizmy pozostávajúce z rias a/alebo siníc a húb. Hubová zložka lišajníka produkuje kyselinu šťavelovú, ktorej pôsobením v prostredí dochádza ku kryštalizácii solí tejto kyseliny, tzv. oxaláty. Zatiaľ čo oxaláty vápnika sú bežné, oxaláty ďalších prvkov, najmä kovov, sú v lišajníkoch vzácnym fenoménom.

Prvá oficiálna zmienka o prítomnosti oxalátu medi v lišajníkoch pochádza z roku 1984 (Purvis), kedy bol tento oxalát opísaný hneď z troch druhov lišajníkov (*Acarospora rugulosa*, *Lecidea lapicida* a *Lecidea inops*), pričom všetky uvedené lišajníky rástli na med-obsahujúcich horninách. Oxaláty medi v nich boli identifikované prostredníctvom XRD a IR. V roku 1996 (Purvis a Halls) pribudli ďalšie objavy oxalátu medi v lišajníkoch, menovite v lišajníku *A. rugulosa*, *L. inops* a *Lecanora frustulosa*, pričom všetky boli objavené v oblasti Ramundberget (Švédsko). V práci práce Purvis a James (1958) sa spomína ďalší objav oxalátu medi v lišajníku *L. inops* na lokalite Conistonské bane vo Veľkej Británii. V roku 2008 (Purvis et al.) pribudol ďalší objav oxalátu medi zo Švédskej lokality, identifikovaný metódou XRD-PSD, v lišajníku *Lecanora polytrypa*. Všetky dosiaľ úspešné identifikácie oxalátov medi v lišajníkoch boli vykonané pomocou XRD (XRD-PSD) alebo IR, alebo len pozorovaním tyrkysovo modrého sfarbenia.

IDENTIFICATION OF COPPER OXALATE IN LICHEN *LECIDEA INOPS* (SMOLNÍK): RAMAN MICROSCOPY

Abstract: Lichens are symbiotic organisms consisting of fungi, algae and/or cyanobacteria. Lichen mycobiont produces oxalic acid that interacts with surrounding environment. This results in precipitation of oxalates that are of various cation composition. Natural lichen oxalates are difficult to study due to their low quantities and small size of individual crystals. Raman microscopy is perfect tool for identification of micron-scaled crystals. In this study, the focus is given to bluish crystalline depositions in lichen *Lecidea inops* Th. Fr., growing on a dry wood overgrown with secondary copper minerals. Studied specimens are property of – Natural History Museum (Slovak National Museum, Bratislava). Raman microscopy revealed the presence of copper oxalate, the most presumably biomineral moolooite. This is the first time the spectra of diagnostic use were obtained by Raman microscopy of natural copper oxalate in two lichen specimens from the Slovak Republic.

Key words: lichen; Raman microscopy; copper oxalate; moolooite

METÓDY

Použitým materiálom boli dve herbárové položky Prírodovedného múzea Slovenského Národného múzea v Bratislave (SNM-PM, BA), konkrétne položky lišajníka *Lecidea inops* Th. Fr. (obr. 1A, 1C) z lokality Smolník (SR), ktoré obsahovali voľným okom pozorovateľné tyrkysovo modré depozície (obr. 1B, 1D). Lišajníky vyrastali z vyschnutého dreva prerastého sekundárnymi minerálmi medi (zelené sfarbenie). Štandardný materiál oxalátu medi (hemihydrát oxalátu mednatého, 98%) bol zakúpený od firmy Thermo Fisher Scientific (TFS).

Zvolenou identifikačnou metódou bola Ramanova mikrospektroskopia. Predmetné analýzy boli vykonané Ramanovým mikrospektroskopom (DXR3xi Raman Imaging Microscope, NICOLET) v SNM-PM, BA. Použitý bol laser (785 nm) s nasledovným nastavením – herbárová položka č.1: výkon 4 mW, expozícia 2 sekundy, 3 opakovania; herbárová položka č.2: výkon 2,5 mW, expozícia 5 sekúnd, veľký počet opakovaní (25x). Získané spektrá boli interpretované bez úprav, použitá bola len funkcia „baseline correction“ v programe Spectragryph.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Získané Ramanove spektrá (obr. 2A, 2B) z tyrkysovo modrých depozícií v plodničkách lišajníkov *L. inops* z dvoch herbárových položiek z lokality Smolník, boli porovnané (tab. 1) s Ramanovým spektrom štandardného materiálu mednatého oxalátu (obr. 2C).

Nami získané hodnoty Ramanových pásov diagnostického charakteru z herbárovej položky č.1 sú: 209,6; 560,4; 586; 603,6; 824,3; 923,1; 933,1; 1489 a 1520 cm^{-1} (obr. 2A); a hodnoty Ramanových pásov diagnostického charakteru z herbárovej položky č.2 sú: 210,1; 560,3; 586,5; 611,1; 836,2; 931,6; 1483 a 1512 cm^{-1} (obr. 2B). Hodnoty Ramanových pásov zo zakúpeného hemihydrátu oxalátu mednatého sú: 208,3; 557,3; 584,3; 609,3; 831,2; 923,7; 1488 a 1513 cm^{-1} (obr. 2C). Napriek tomu, že laser mikro-Ramana bol zamierený do stredu tyrkysovo modrej depozície (obr. 1E), vo výslednom spektre sú prítomné mnohé signály patriace aj iným zlúčeninám či fluorescencii (obr. 2A, 2B).

Tab. 1 Ramanové pásy spektier získaných z tyrkysovo modrých depozícií na lišajníku *L. inops* z dvoch herbárových položiek, porovnané s Ramanovými pásmi štandardného materiálu hemihydrátu oxalátu meďnatého

herbár. pol. č. 1	herbár. pol. č. 2	hemidrát Cu-OX (TFS)	priradenia pásov k väzbám
1520	1512	1513	ν (C–O)
1489	1483	1488	ν (C–O)
923,1; 933,1	931,6	923,7	ν (C–C)
(824,3)	836,2	831,2	δ (O–C–O) + ν (Cu–O)
603,6	611,1	609,3	ν (C–C) + ν (Cu–O)
586	586,5	584,3	ν (Cu–O) + ring deformation
560,4	560,3	557,3	ν (Cu–O) + ring deformation
209,6	210,1	208,3	External modes

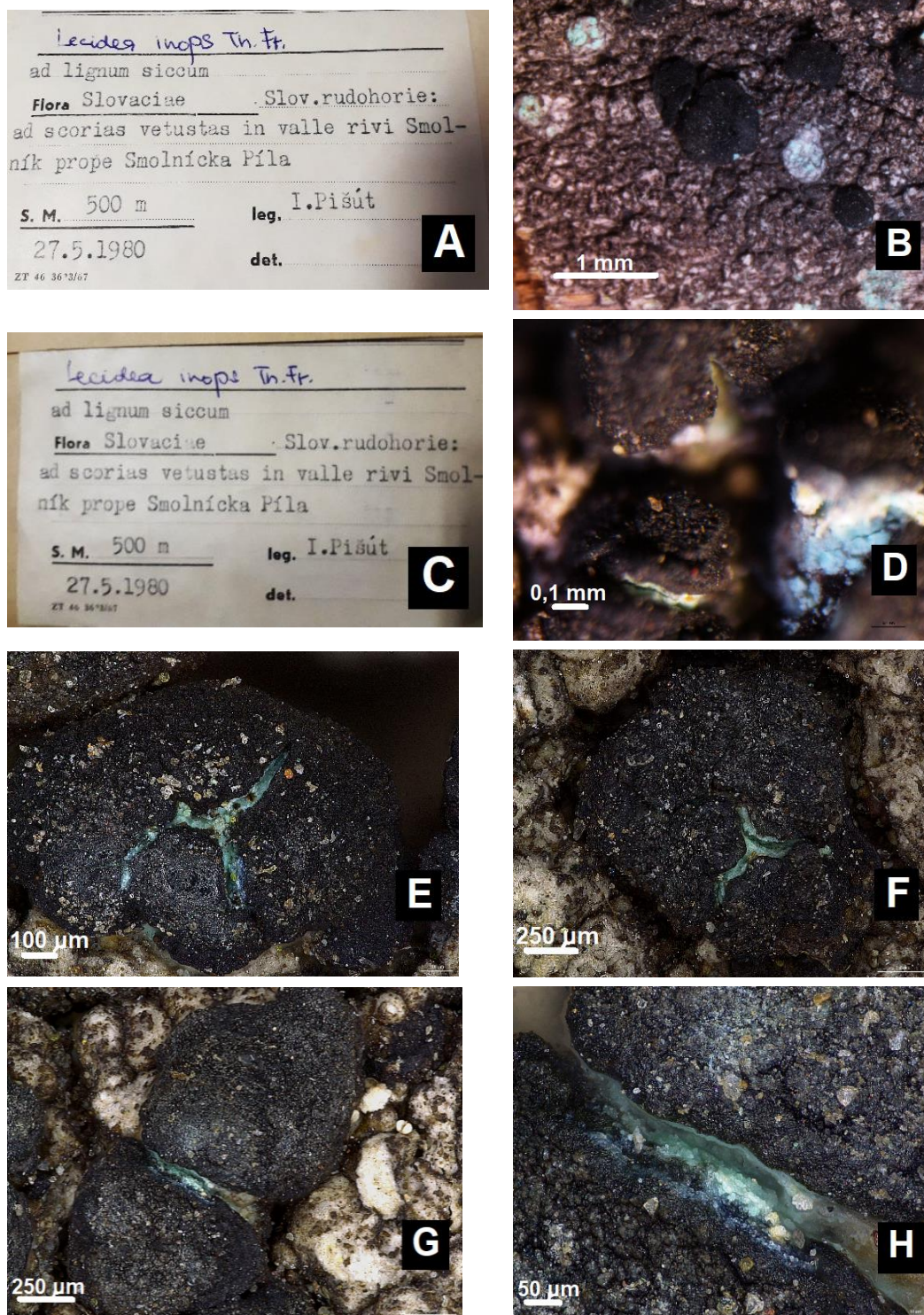
Oxalát meďi vykryštalizovaný v prírodných podmienkach je uznaný IMA (International Mineralogical Association – Medzinárodnou Mineralogickou Asociáciou) ako biominerál moolooit [$\text{Cu}^{2+}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; ($n < 1$)]. V prípade oxalátov meďi objavených v lišajníkoch (Purvis, 1984) bolo rovnako potvrdené, že ide o moolooit [$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $n = 0.4-0.7$] (Chisholm et al., 1987). Stupeň hydratácie moolooitu je určený ako $n < 1$, teda ide prakticky o bezvodý minerál, a tým pádom nemá Ramanové pásy v oblasti vibrácii OH stretching (Frost a Weier, 2003).

Tab. 2 Prehľad Ramanových pásov diagnostických pre syntetický a prírodný meďnatý oxalát (minerál moolooit).

Syntetický oxalát meďnatý					Prírodný oxalát meďnatý (biominerál moolooit)				Priradenia Ramanových pásov k väzbám (assignment)
Romann et al. 2009	D'Antonio et al. 2007	Zoppi et al. 2010	Castro et al. 2008	Edwards et al. 1991	Frost a Weier 2003	Frost et al. 2004	Bordignon et al. 2008	Nevin et al. 2008	(podľa D'Antonio et al.)
				2925w					
				2075vw					
				1980vw					
				1673vw	1673				
1620				1624w	1614	1617	1610		ν (C–O)
1517	1513vs	1512; 1516	1516	1526s	1514	1514	1513	1512	ν (C–O)
1488	1486s	1486		1495	1489	1486	1483	1486	ν (C–O)
					1433		1435		
					1120				
932	922m	920; 921		928w	921		920	922	ν (C–C)
832	845m			835w	831		829	833	δ (O–C–O) + ν (Cu–O)
	608m	610; 612	609	616w	610		607	611	ν (C–C) + ν (Cu–O)
	584s	583; 584	586	591w	584		582	584	ν (Cu–O) + ring deformation
560	558vs	556	559	563w	558		556	559	
				498w					
	300m			302w	290		294	298	External modes
210	209vs	209			209		209	211	

vs: very strong; s: strong; m: medium; w: weak

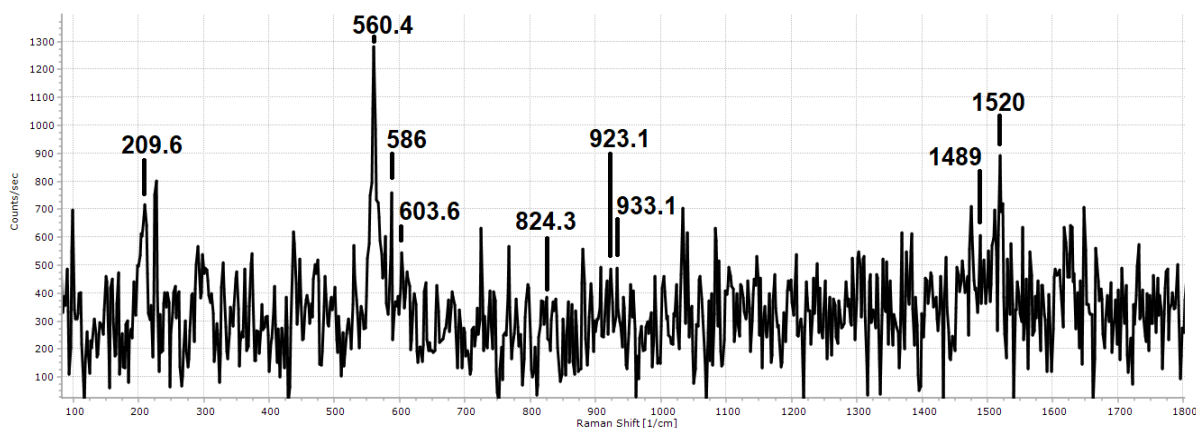
V práci D'Antonio et al. (2007) sa uvádza, že Edwards et al. (1991) použili slabo charakterizovanú komerčnú vzorku dihydrátu oxalátu meďnatého. Svoje spektrá syntetického meďnatého oxalátu $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}]$ považujú D'Antonio et al. za správnejšie a presnejšie, dokonca za lepšie ako Frostove spektrá prírodnej vzorky moolooitu (Frost 2004). Z tohto titulu sú priradenia väzieb (tab. 1) k našim Ramanovým pásom prevzaté od D'Antonio et al. (2007), nie od Edwards et al. (1991) či Frosta (2004). Nakoľko bolo našou snahou Ramanovou mikrospektroskopiou potvrdiť prítomnosť moolooitu v *L. inops* zo slovenskej lokality, zakúpenie štandardného materiálu syntetického hemihydrátu oxalátu meďnatého bolo najlepšou alternatívou k prírodnej vzorke moolooitu, ktorým nedisponujeme.



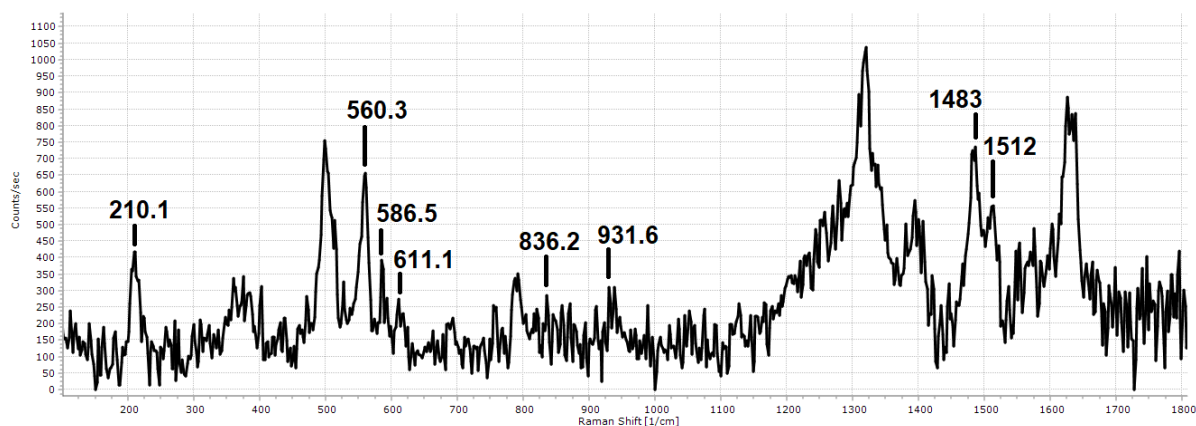
Obr. 1. A – herbárová položka č.1 lišajníka *Lecidea inops*; B – lišajník *L. inops* z lokality ako 1A, s tyrkysovo modrými depozíciami; C – herbárová položka č.2 lišajníka *L. inops*; D – lišajník *L. inops* z lokality ako 1C,

s tyrkysovo modrými depozíciami; E – depozícia oxalátu medi v praskline plodničky *L. inops*. Tmavé body v tyrkysovo modrej depozícii sú termálne poškodenia po lúči laseru Ramana; F – ďalší príklad depozície oxalátu medi v lišajníku *L. inops* v praskline inej plodničky; G – príklad umiestnenia oxalátu medi medzi dvomi plodničkami *L. inops*. H – detail z 1G.

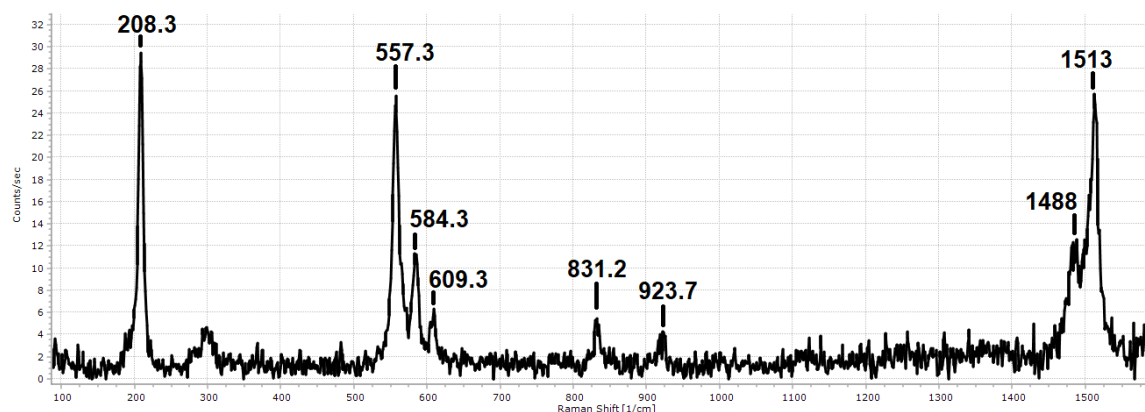
Za najvýraznejšiu diagnostickú črtu Ramanovho spektra oxalátu meďnatého možno považovať pás okolo 1512-1526 cm^{-1} (tab. 2), ktorý je charakteristický pre väzbu (C–O).



Obr. 2A Ramanove spektrum tyrkysovo modrej depozície v lišajníku *L. inops* z herbárovej položky č.1.



Obr. 2B Ramanove spektrum tyrkysovo modrej depozície v lišajníku *L. inops* z herbárovej položky č.2.



Obr. 2C Ramanove spektrum štandardného materiálu oxalátu meďnatého (od Thermo Fisher Scientific)

V nami študovaných tyrkysovo modrých depozíciách na lišajníkoch je tento signál pomerne nevýrazný (1520 cm^{-1} , obr. 2A) alebo čiastočne prekrytý signálmi iných zlúčenín či fluorescenciou (1512 cm^{-1} , obr. 2B). Druhou najvýraznejšou diagnostickou črtou oxalátu meďnatého je komplex troch pásov v rozpätí 556 cm^{-1} až 616 cm^{-1} . V oboch Ramanových

spektrách z herbárových položiek sú tieto komplexy troch pásov jasne prítomné: 560,4; 586 a 603,6 cm^{-1} (obr. 2A); a 560,3; 586,5 a 611,1 cm^{-1} (obr. 2B), na pozíciách typických pre mednatý oxalát. So všetkou pravdepodobnosťou teda možno tvrdiť, že obe herbárové položky lišajníkov *L. inops* (Smolník, Slovensko) obsahujú depozície mednatých oxalátov (biominerál moolooit).

V prírodnom prostredí existujú aj iné med'-obsahujúce druhy oxalátov okrem moolooitu. Patrí medzi ne napríklad fiemmeit $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ či wheatleyit $[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Nakoľko sa Ramanove pásy charakteristické pre wheatleyit (Frost et al., 2008) a fiemmeit (Demartin et al., 2018) nenachádzajú v spektrách získaných z našich tyrkysovo modrých depozícií (obr. 2A, 2B), môžeme vylúčiť prítomnosť týchto minerálov v lišajníku *L. inops* (Smolník).

ZÁVER

Aplikáciou Ramanovej mikrospektroskopie sme potvrdili prítomnosť oxalátu medi v lišajníku *L. inops* (lokalita Smolník). S najväčšou pravdepodobnosťou ide o biominerál moolooit.

Pod'akovanie: Práca bola podporená Grantom UK (UK/167/2021) (zodpovedný riešiteľ: Mgr. Viktória Krajanová) a projektom APVV-17-0317.

LITERATÚRA

- BORDIGNON, F., POSTORINO, P., DORE, P., LAURENZI TABASSO, M. (2008): The formation of metal oxalates in the painted layers of a medieval polychrome on stone, as revealed by Micro-Raman Spectroscopy. *Studies in Conservation*, 53, 158-169.
- CASTRO, K., SARMIENTO, A., MARTÍNEZ-ARKARAZO, I., MADARIAGA, J.M., ANGEL FERNÁNDEZ, L. (2008): Green copper pigments biodegradation in cultural heritage: From malachite to moolooite, thermodynamic modeling, X-ray fluorescence, and Raman evidence. *Analytical Chemistry*, 80, 4103-4110.
- CHISHOLM, J.E., JONES, G.C., PURVIS, O.W. (1987): Hydrated copper oxalate, moolooite, in lichens. *Mineralogical Magazine*, 51, 363, 715-718.
- D'ANTONIO, M.C., PALACIOS, D., COGGIOLA, L., BARAN, E.J. (2007): Vibrational and electronic spectra of synthetic moolooite. *Spectrochimica Acta. Part 68*, 424-426.
- DEMARTIN, D., CAMPOSTRINI, I., FERRETTI, P., ROCCHETTI, I. (2018): Fiemmeite $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Val di Fiemme, Trentino, Italy. *Minerals*, 8, 248.
- EDWARDS, H.G.M., FARWELL, D.W., ROSE, S.J., SMITH, D.N. (1991): Vibrational spectra of copper(II) oxalate dihydrate, $\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and dipotassium bis-oxalato copper(II) tetrahydrate, $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Molecular Structure*, 249, 233-243.
- FROST, R.L. (2004): Raman spectroscopy of natural oxalates. *Analytica Chimica Acta* 517, 207-214.
- FROST, R.L., ERICKSON, K., WEIER, M. (2004): Thermal treatment of moolooite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 77(3): 851-861.
- FROST, R.L., LOCKE, A., MARTENS, W.N. (2008): Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of the oxalate mineral wheatleyite $\text{Na}_2\text{Cu}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39: 901-908.
- FROST, R.L. & WEIER, M.L. (2003): Raman spectroscopy of natural oxalates at 298 and 77 K. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34, 776-785.
- NEVIN, A., MELIA, J.L., OSTICIOLI, I., GAUTIER, G., COLOMBINI, M.P. (2008): The identification of copper oxalates in a 16th century Cypriot exterior wall painting using micro FTIR, micro Raman spectroscopy and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Cultural Heritage* 9, 154-161.
- PURVIS, O.W. (1984): The occurrence of copper oxalate in lichens growing on copper sulphide-bearing rocks in Scandinavia. *Lichenologist*, 16(2): 197-204.
- PURVIS, O.W. & HALLS, C. (1996): A review of lichens in metal-enriched environments. *Lichenologist*, 28(6): 571-601.
- PURVIS, O.W. & JAMES, P.W. (1985): Lichens of the Coniston copper mines. *Lichenologist*, 17(3): 221-237.
- PURVIS, O.W., PAWLIK-SKOWROŃSKA, B., CRESSEY, G., JONES, G.C., KEARSLEY, A., SPRATT, J. (2008): Mineral phases and element composition of the copper hyperaccumulator lichen *Lecanora polytropa*. *Mineralogical Magazine*, 72(2), 607-616.
- ROMANN, J., CHEVALLIER, V., MERLEN, A., VALMALETTE, J. (2009): Self-Organized Assembly of Copper Oxalate Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 5068-5074.
- ZOPPI, A., LOFRUMENTO, C., MENDES, N.F.C., CASTELLUCCI, E.M. (2010): Metal oxalates in paints: a Raman investigation on the relative reactivities of different pigments to oxalic acid solutions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397, 841-849.

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL PROPERTIES OF MATURE FINE TAILINGS (MFT) FROM ALBERTA, CANADA

INTRODUCTION

About 20 % of Alberta oil sands resources and around 45 % of the bitumen production in Alberta can be accessed using surface mining techniques (Oil Sands Discovery Centre, 2009; Alberta Energy Regulator, 2018). The extraction of bitumen from these techniques (hot or warm water processes) produces a slurry waste that is hydraulically transported and stored within surface tailings ponds. The fast-settling sand particles segregate (mostly quartz) from the slurry upon deposition at the edge of the tailings ponds while the fine fraction (mostly clay minerals) accumulates in the center of the pond and settles to become mature fine tailings (MFT) (Hooshier, 2011; Powter et al., 2011). Although most of the water is released and recycled back into the process, over 86 % of the MFT volume consists of water (Chalaturnyk et al., 2002). After a few years of placement, MFT settles to about 30 – 35 wt% of solids content (Scott et al., 1985; Kasperski, 1992; Eckert et al., 1996; Beier, N., Alostaz, M., Sego, 2009). About 3 cubic meters of water per cubic meter of bitumen is trapped in the tailings pond and the pores of the sand in beaches and dykes (Flint, 2005). This water is responsible for continually rising pond volumes. By 2017, the tailings ponds held approximately 1.2 trillion liters of contaminated water and covered about 220 square kilometers (Kent, 2017). The large volume of MFT requiring safe containment and the vigilant management of capping waters represent a significant management challenge and liability for the industry (Powter et al., 2011).

¹ Yuqing B A I

¹ Marek O S A C K Ý

¹ Peter U H L Í K

² Helena P Á L K O V Á

³ Ľubica P U Š K E L O V Á

¹ Comenius University in Bratislava
Faculty of Natural Sciences
Ilkovičova 6, Bratislava
Department of Mineralogy, Petrology
and Economic Geology

² Institute of Inorganic Chemistry,
Slovak Academy of Sciences
Dúbravská cesta 9, Bratislava

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

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL PROPERTIES OF MATURE FINE TAILINGS (MFT) FROM ALBERTA, ANADA

Abstract: The water volatilization and complete solidification of mature fine tailings (MFT) take many years. Investigation of MFT is the key to solving the environmental and reclamation problems faced by oil sands tailings management. In the present research, the mineralogy and chemical composition of different size fractions for MFT solids were systematically characterized by several complementary techniques (X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and Thermogravimetric analysis). The as-received bulk MFT samples contained about 60 wt% of water and 40 wt% of solids. The amounts of coarse fractions ($>2\ \mu\text{m}$) and clay fraction ($<2\ \mu\text{m}$) each accounted for about 50 wt% of the total MFT solid mass. The bulk MFT solids consisted mainly of quartz, clay minerals (kaolinite, illite, and illite-smectite), organic matter, and traces of TiO_2 minerals and pyrite. The clay mineral content gradually increased and the quartz content decreased as the size fraction of MFT decreased. The quantitative mineralogical analysis is consistent well with the chemical composition analysis of the MFT. Clay-sized fraction of MFT has a stronger water holding capacity.

Key words: Mature fine tailings, Mineralogy, Chemical composition

Currently, a host of tailings management options were initiated to reclaim the pond areas to a dry landscape, like consolidated tailings (CT), paste or thickened tailings, filtered tailings, tailings reduction operation (TRO), and centrifuged fluid fine tailings. However, all the above technologies have an important relationship with the clay fraction ($<2\ \mu\text{m}$) of MFT (Kasperski, 1992; Mikula, 2013). Further researches reported that the ultrafine ($<0.2\ \mu\text{m}$) clay component is the reason for the high water holding capacity of MFT (Sparks et al., 1991; Kotlyar et al., 1993, 1995). Some swelling clay minerals like smectite, interstratified illite-smectite (I-S), and kaolinite-smectite (K-S), cause the solids surface area and the volume of MFT to increase due to its high specific surface area and high cation exchange capacity (Omotoso et al., 2002; Omotoso and Mikula, 2004). Except for swelling clay minerals, the other researchers have attributed the large surface area and swelling behavior of MFT to the presence of ultrafine kaolin and degraded (or de-potassified) illite particles (Kessick, 1979; Kotlyar et al., 1984; Ignasiak et al., 1983; 1985; Wallace et al., 2004). These behaviors will eventually lead to a low settling rate of MFT. So, the ability to identify and quantify minerals, especially clay minerals, in the MFT is critical to the development of the above tailings management methods and explain the behavior of settling and rheological of MFT.

Previous studies have reported that MFT also contains variable amounts of non-clay minerals. Crystalline iron oxyhydroxides (goethite and lepidocrocite) constituted $\leq 1\ \text{wt}\%$ of the MFT mineral fraction (Omotoso and Mikula, 2004; Kaminsky et al., 2006). Some amorphous minerals like allophanes, halloysite, ferrihydrite, and amorphous silica were also identified in MFT (Yong and Sethi, 1978; Majid et al., 2003). Segalen (1968) reported that the fine fraction (<44

μm) contained about 4 % amorphous Fe_2O_3 and less than 0.1% amorphous Al_2O_3 and SiO_2 . Other studies reported up to 90 % of amorphous Fe and Al oxides in a clay fraction of MFT (Kotlyar et al., 1987; 1990).

Although the MFT in Alberta displays a wide variety of mineral compositions, the authors have not performed a comprehensive original MFT mineralogy composition, because they used a solvent to remove the residual bitumen before experiments, which affected the original composition of the MFT. Some clay minerals may be removed together with the bitumen, which directly led to different results. So, the present study aimed to characterize the mineralogical and chemical characterization of MFT to better understand the effect of mineralogical and geochemical factors on MFT settling and rheological behaviors, even, can explain the interactions of the clays-organic matter during bitumen extraction.

MATERIAL AND METHODS

The as-received MFT samples (Syncrude Canada Ltd.) were homogenized by stirring for 10 min. Different size fractions were isolated from the bulk MFT sample by wet sieving ($>250\ \mu\text{m}$, $63\text{--}250\ \mu\text{m}$, and $40\text{--}63\ \mu\text{m}$), settling ($2\text{--}40\ \mu\text{m}$ and $<2\ \mu\text{m}$) and centrifugation ($0.2\text{--}2\ \mu\text{m}$ and $<0.2\ \mu\text{m}$) using distilled water. All samples were dried (60°C /overnight) and then analyzed using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermal analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

Tab. 1. shows the mineralogical composition of the various fractions. The clay fractions (<0.2 and $0.2\text{--}2\ \mu\text{m}$) of MFT were mainly composed of kaolinite and 2:1 clays (illite, I-S). Quartz was mainly concentrated in coarse fractions ($63\text{--}250$, $40\text{--}63$, and $2\text{--}40\ \mu\text{m}$). The finest size fraction ($<0.2\ \mu\text{m}$) almost did not contain quartz, whereas contains a higher percentage of 2:1 clay minerals was present. In addition, MFT also contained small amounts of feldspar ($1.1\text{--}6.7\ \text{wt}\%$), chlorite ($0.2\text{--}9.0\ \text{wt}\%$), and trace ($<1\ \text{wt}\%$) of siderite, TiO_2 minerals (anatase and rutile), and pyrite.

Tab. 1 Mineral composition (in wt%) of the MFT determined by RockJock.

MFT	Quartz	Feldspars	Siderite	Pyrite	Anatase	Rutile	Kaolinite	Total 2:1 clays	Chlorite
63-250 μm	68.1	6.7	2	1	0.3	0.2	10.5	10.3	0.9
40-63 μm	65.2	6.5	1.4	0.5	0.2	0.1	14.7	10.4	1
2-40 μm	51.9	3.8	2.7	0.3	0.2	0.2	25.3	15.4	0.2
0.2-2 μm	9.6	1.1	0.8	0	0	0	45.1	41.6	1.8
$<0.2\ \mu\text{m}$	0	2.7	1.1	0	0	0	27	60.2	9

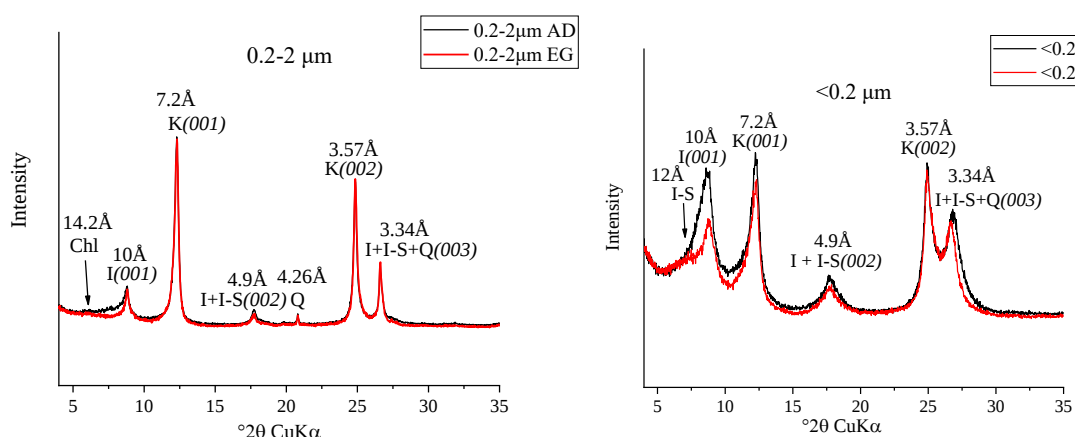


Fig. 1 XRD patterns for oriented air-dried and after ethylene glycol solvation preparations ($0.2\text{--}2$ and $<0.2\ \mu\text{m}$ size fractions) of MFT. Chl – chlorite, I-S – illite-smectite, I – illite, K – kaolinite, Q – quartz.

To detail study the clay minerals in MFT, we focus on oriented preparation specimens of clay-sized fractions (<0.2 and $0.2\text{--}2\ \mu\text{m}$). A weak reflection with $d = 14.2\ \text{\AA}$ was unaffected by ethylene glycol treatment in the $0.2\text{--}2\ \mu\text{m}$ size fractions which indicated the presence of chlorite (Fig. 1.). A shoulder near $12\ \text{\AA}$ on the higher d -value side of the

discrete illite 001 reflections ($d = 10 \text{ \AA}$) suggested the presence of mixed-layer clay minerals (Fig. 1.), broadening and increasing of the shoulder after ethylene glycol treatment confirmed the presence of illite-smectite. The expandability of illite-smectite was calculated according to the methods described by Środoń (1984) and Moore and Reynolds (1997). The results showed that the MFT samples contained discrete illite and R3 ordered illite-smectite with the expandability of $<5\%$. The presence of discrete smectite was not confirmed for MFT samples. In the $0.2 - 2 \text{ \mu m}$ fraction, a reflection with $d = 3.34 \text{ \AA}$ was attributed to illite, illite-smectite, and quartz.

The FTIR results were shown in Fig. 2. In the 3600 to 3800 cm^{-1} region, these spectra showed bands typical of kaolinite. The absorptions bands near 3620 cm^{-1} corresponded to the OH stretching vibrations of structural OH groups. The bands at 3654 and 3698 cm^{-1} , observed in the spectra were attributed to the OH stretching vibrations of kaolinite inner-surface OH groups. The highest intensity of these bands appeared in the fraction of $0.2 - 2 \text{ \mu m}$ indicating a high amount of kaolinite for this particular fraction. This assumption was confirmed by the results of the QXRD analysis. The intensity of the 3620 cm^{-1} bands was the same or even greater than that for the 3697 cm^{-1} bands, which may be related to the influence of illite (Osacky et al., 2013). The most intensive bands shown near 1009 , 1032 , and 1083 were related to Si-O stretching vibrations of kaolinite. A weak absorption near 754 cm^{-1} , visible in the spectra of the fine fractions ($0.2 - 2 \text{ \mu m}$ and $<0.2 \text{ \mu m}$) of studied samples, was diagnostic for illite and/or illitic component within an interstratified clay mineral structure (Russell and Fraser, 1994). The other two intensive bands between $515 - 537 \text{ cm}^{-1}$ and $461 - 469 \text{ cm}^{-1}$ belonged to Si-O-Al and Si-O-Si bending vibrations, respectively. The absorption near 912 cm^{-1} corresponded to AlAlOH bending vibrations of clay minerals, while the bands at 938 cm^{-1} were attributed to the inner-surface OH groups of kaolinite. In addition to clay minerals, the bands present in 694 , 778 , and 799 cm^{-1} were due to the Si-O stretching vibration of quartz. The intensity of these bands increased in the spectra of coarser fractions ($>2 \text{ \mu m}$) due to a relatively higher amount of quartz, which is consistent with the QXRD results. The bands around 2925 cm^{-1} and 2845 cm^{-1} in Fig. 2. were characteristic of organic compounds (Bukka et al., 1991; Iglesias et al., 1998). The bands at 2925 cm^{-1} were related to stretching vibrations of CH_2 groups, while the bands at 2845 cm^{-1} indicated stretching vibrations of CH_3 groups.

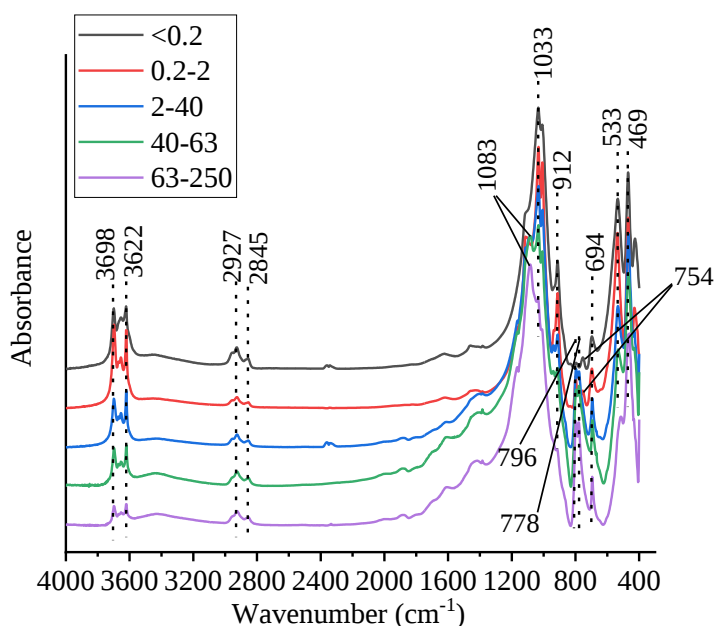


Fig. 2 FTIR spectra of MFT for 63–250 μm , 40–63 μm , 2–40 μm , 0.2–2 μm and $<0.2 \text{ \mu m}$ size fractions.

The TG and DTG curves revealed clear differences between different size fractions of studied samples (Fig. 3.). As shown in Fig. 3 the weight loss at $<300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, was related to the desorption of surface H_2O (e.g., H_2O on exterior surfaces) and dehydration (e.g., interlayer H_2O) of clay minerals. The weight loss was higher for the fine fractions ($0.2 - 2 \text{ \mu m}$ and $<0.2 \text{ \mu m}$) in comparison with the coarse fractions of MFT, which is consistent with the previous investigations of clay minerals have a strong water-holding capacity (Yong and Sethi, 1978). The weight loss at the temperature of ($300 - 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$) was mainly related to dehydroxylation (release of structural OH groups) of clay minerals and pyrolysis of bitumen. Clay minerals along with organic matter (OM), usually form clay-OM aggregates (Tu et al., 2005; 2006). The relative intensity of DTG bands of the two regions increased with the increasing amount of clay minerals (Fig. 3.). From the DTG curves, the residue organics appeared to be asphaltenes ($300 \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$) (Friesen et al., 2005).

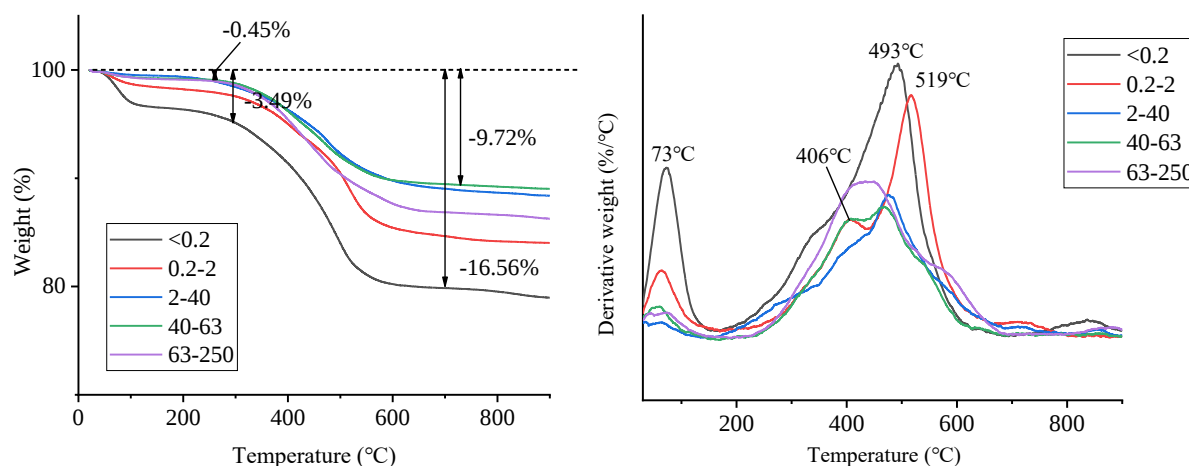


Fig. 3 Thermogravimetric (TG) curve and derivative thermogravimetric (DTG) curves of MFT for 63–250 μm , 40 – 63 μm , 2–40 μm , 0.2–2 μm and <0.2 μm size fractions.

CONCLUSION

Preliminary results show that MFT samples have a similar component with oil sands samples after bitumen extraction. Quartz was mainly concentrated in coarse fractions (63 – 250, 40 – 63, and 2 – 40 μm). The fine size fraction (<0.2 and 0.2 – 2 μm) contained a higher percentage of 2:1 clay minerals and kaolinite. MFT samples contained discrete illite and R3 ordered illite–smectite with the expandability of <5 %. The highest intensity of bands at 3654 and 3698 cm^{-1} appeared in the fraction of 0.2 – 2 μm indicating a high amount of kaolinite for this particular fraction. The bands at 2925 cm^{-1} were related to stretching vibrations of CH_2 groups, while the bands at 2845 cm^{-1} indicated stretching vibrations of CH_3 groups. The weight loss was higher for the fine fractions (0.2 – 2 μm and <0.2 μm) in comparison with the coarse fractions of MFT. The residue organics appeared to be asphaltenes in MFT.

Acknowledgment: The authors gratefully acknowledge financial support from the Slovak Grant Agency (VEGA, projects no. 1/0196/19).

REFERENCES

- ALBERTA ENERGY REGULATOR (AER) (2018): Alberta's energy reserves and supply/demand outlook. Calgary, Alberta, Canada, ST98-2018.
- BEIER, N., ALOSTAZ, M., SEGO, D. (2009): Natural Dewatering Strategies for Oil Sands Fine, in Tailings and Mine Waste 09 Conference.
- BUKKA, K., MILLER, J.D., HANSON, F.V., OBLAD, A.G. (1991): Mineral matter distribution during the hot water processing of Utah tar sand. AOSTRA J. Res., 7:101–109.
- BEIER, N., ALOSTAZ, M., SEGO, D. (2002): Management of oil sands tailings. Pet. Sci. Technol. 20, 1025–1046.
- ECKERT, W.F., MASLIYAH, J.H., GRAY, M.R., FEDORAK, P.M. (1996): Prediction of Sedimentation and Consolidation of Fine Tails 42.
- FLINT, L. (2005): Bitumen Recovery Technology: A Review of Long-Term R&D Opportunities. LENE Consult. Ltd 1-210.
- FRIESEN, W.I., MICHAELIAN, K.H., LONG, Y., DABROS, T. (2005): Effect of solvent-to-bitumen ratio on the pyrolysis properties of precipitated athabasca asphaltenes. Energy and Fuels 19, 1109–1115.
- KENT, G. (2017): Tailings ponds a critical part of Alberta's oilsands legacy. Calgary Her. URL <https://calgaryherald.com/business/energy/tailings-ponds-a-critical-part-of-albertas-oilsands-legacy>.
- HOOSHIAR, M.A. (2011): Characterization of Clay Minerals in the Athabasca Oil Sands in Water Extraction and Nonaqueous Solvent Extraction. Ph.D. Thesis. The University of Alberta.
- IGNASIAK, T.M., KOTLYAR, L., LONGSTAFFE, F.J., STRAUZ, O.P. & MONTGOMERY, D.S. (1983): Separation and characterization of clay from Athabasca asphaltene. Fuel, 62, 353–362.
- IGNASIAK, T.M., ZHANG, Q., KRATOCHVIL, B., MAITRA, C., MONTGOMERY, D.S., STRAUZ, O.P. (1985): Chemical and mineral characterization of the bitumen-free Athabasca oil sands related to the bitumen concentration in the sand tailings from the Syncrude batch extraction test. AOSTRA J. Res. 2, 21–34.
- IGLESIAS, M.J., DE LA PUENTE G., FUENTE, E., PIS, J.J. (1998): Compositional and structural changes during aerial oxidation of coal and their relations with technological properties. Vibr Spectrosc. 17, 41–52.
- KAMINSKY, H., ETSSELL, T., IVEY, D.G., OMOTOSO, O. (2006): Fundamental particle size of clay minerals in athabasca oil sands tailings. Clay Sci. 12, 217–222.
- KASPERSKI, K.L. (1992): A review of properties and treatment of oil sands tailings. AOSTRA J. Res. 8, 11–53.
- KESSICK, M.A. (1979): Structure And Properties of Oil Sands Clay Tailings. J. Can. Pet. Technol. 18, 49–52.
- KOTLYAR, L.S., SPARKS B.D., WOODS J., CAPES C.E., SCHUTTE R. (1995): Bitwetted ultrafine solids and structure formation in oil sands fine tailings. Fuel, 74, 1146–1149.
- KOTLYAR, L.S., DESLANDES, Y., SPARKS, B.D., KODAMA H., SCHUTTE, R. (1993): Characterization of colloidal solids from athabasca fine tails. Clays Clay Miner. 41, 341–345.
- KOTLYAR, L.S., SPARKS, B.D., WOODS, J.R., RIPMEESTER, J.A. (1990): Supercritical Fluid Extraction of Bitumen Free Solids

Separated from Athabasca Oil Sand Feed and Hot Water Process Tailings Pond Sludge. *Fuel Science and Technology International* 8 (8): 871 – 879.

KOTLYAR, L.S., KODAMA, H., SPARKS, B.D., GRATTAN-BELLEW, P.E. (1987): Non-crystalline inorganic matter-humic complexes in Athabasca oil sand and their relationship to bitumen recovery. *Appl. Clay Sci.* 2, 253-271.

KOTLYAR, L.S., SPARKS, B.D., KODAMA, H. (1984): Some chemical and mineralogical properties of fine solids derived from oil sands. *AOSTRA J. Res.* 1, 99-106.

MAJID, A., ARGUE, S., BOYKO, V., PLEIZIER, G., TUNNEY, J., LANG, S. (2003): Characterization of sol gel-derived nanoparticles separated from oil sands fine tailings. *Colloid Surf.* 224, 33-44.

MIKULA, R. (2013): Trading Water for Oil: Tailings Management and Water Use in Surface mined Oil Sands. *Am. Assoc. Pet. Geol.* 64, 689-700.

OIL SANDS DISCOVERY CENTRE (2009): Facts about Alberta's oil sands and its industry.

OMOTOSO, O. & MIKULA, R.J. (2004): High surface areas caused by smectitic interstratification of kaolinite and illite in Athabasca oil sands. *Appl. Clay Sci.* 25, 37-47.

OMOTOSO, O., MIKULA, R.J., STEPHENS, P.W. (2002): Surface Area of Interstratified Phyllosilicates in Athabasca Oil Sands From Synchrotron XRD. *Adv. X-ray Anal.* 45, 391-396.

OSACKY, M., GERAMIAN, M., IVEY, D.G., LIU, Q., ETSSELL, T.H. (2013): Mineralogical and chemical composition of petrologic end members of Alberta oil sands. *Fuel* 113, 148-157.

POWTER, C.B., BIGGAR, K.W., SILVA, M.J., MCKENNA, G.T., SCORDO, E.B. (2011): Review of oil sands tailings technology options. *Tailings Mine Waste'10 - Proc. 14th Int. Conf. Tailings Mine Waste*, 381-391.

RUSSELL, J.D. & FRASER, A.R. (1994): Infrared methods. *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods.*, Chapman & Hall, London.

SCOTT, J.D., DUSSEAU, M.B., CARRIER, III W.D. (1985): Behaviour of the clay/bitumen/water sludge system from oil sands extraction plants. *Appl. Clay Sci.* 1, 207-218.

SEGALEN, P. (1968): Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxides tropicaux, Cah., Orstom Sér. Pedol, 6, 105-126.

SPARKS, B.D., KOLLYAR, L.S., MAJID, A. (1991): A study of factors affecting the stability of tailings sludge produced by the hot water bitumen extraction process. *Annu. Tech. Meet.* 1991 1171-11712.

WALLACE, D., TIPMAN, R., KOMISHKE, B., WALLWORK, V., PERKINS E. (2004): Fines / Water Interactions and Consequences of the Presence of Degraded Illite on Oil Sands Extractability. *Can. J. Chem. Eng.* 82 (4), 667-677.

YONG, R.N. & SETHI, A.J. (1978): Mineral Particle Interaction Control of Tar Sand Sludge Stability. *J. Can. Pet. Technol.* 17, 76-83.

CHARAKTERISTIKA METÁNU AKO SKLENÍKOVÉHO PLYNU

Ján MILIČKA

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra geochemie

ÚVOD

V súčasnosti sú pojmy skleníkový efekt, globálne otepľovanie, resp. klimatické zmeny veľmi dobre známe už nie len odbornej, ale aj laickej verejnosti.

Priemerná teplota povrchu Zeme je výsledkom rovnováhy medzi energiou prijatou zo slnečného žiarenia a energie spätne vyžiarenej do vesmíru. Principiálne existuje aj príspevok tepla z vnútra Zeme, avšak z hľadiska efektu otepľovania zemského povrchu sa jeho množstvo odhaduje približne na len 0,02 % príspevku slnečného žiarenia (Killops a Killops 2005).

Pri porušení rovnováhy medzi energiou prijatou a spätne vyžiarenou dochádza postupne k ustáleniu novej, v súčasnosti vyššej teploty povrchu Zeme. Zjednodušene možno povedať, že príčinou tohto stavu je zvyšujúca sa koncentrácia skleníkových plynov v atmosfére, ktoré, každý na základe svojich fyzikálno-chemických vlastností a kvantít a rôznorodosti zdrojov bráni vo veľkej miere spätnému vyžiareniu tepelnej energie do vesmíru.

Medzi tieto plyny patria predovšetkým oxid uhličitý (CO_2), metán (CH_4), oxid dusný (N_2O), ozón (O_3), plyny obsahujúce fluór (F-gases), ale tiež napr. vodná para, oxid uhoľný (CO), dimetylsulfid ($\text{CH}_3)_2\text{S}$. Za najúčinnější skleníkový plyn, údajne až takmer 24000 krát oproti CO_2 je považovaný fluorid sírový SF_6 (EPA 2019). Nadmerné emisie týchto plynov z akýchkoľvek dôvodov/zdrojov vedú ku globálnym zmenám klímy.

Cieľom tohto príspevku je poukázať na niektoré špecifiká **metánu** ako skleníkového plynu, najmä z hľadiska variability jeho zdrojov, „efektivity“ príspevku k otepleniu povrchu Zeme ako aj rôznorodých prognóz jeho vstupu do atmosféry a účinkov v budúcnosti.

CHARACTERISTICS OF METHANE AS A GREENHOUSE GAS

Abstract: Methane (CH_4) is one of the three main greenhouse gases, together with carbon dioxide (CO_2) and nitrous oxide (N_2O). Methane is a powerful greenhouse gas and is ca 25 times more effective at trapping heat in the atmosphere than is carbon. During the last 200 years is its concentration in the atmosphere more than doubled in consequence of human activities. Main sources of methane released currently to the atmosphere are fossil fuels, wetlands, agriculture and waste, swamps, fermentation processes, domestic and wild livestock, rice production, termites, fresh and saline water and geological sources.

Another large potential source of old carbon with potential to emit large quantities of methane is permafrost and methane hydrates. These reservoirs are climate sensitive, as the Earth continues to warm. Large amounts of methane are trapped in gas hydrate in seabed sediments in the Arctic ocean, and bottom-water. Warming may induce the release of methane from the seafloor. Because methane is a powerful greenhouse gas and at the same time is short-lived compared to carbon dioxide, significant reductions could have rapid and significant effect on atmospheric warming potential.

Key words: methane, fossil and current most important sources, perspectives

ZÁKLADNÉ CHARAKTERISTIKY METÁNU

Metán (CH_4) predstavuje najjednoduchší stabilný uhľovodík v prírode a je bežnou súčasťou prírodného plynu, resp. dominantnou súčasťou ropných a plynových ložísk. Prirodzene sa vyskytuje pod zemským povrchom a podoceánskym dnom a vzniká ako geologicko-geochemickými, tak aj mikrobiálnymi procesmi. Zrejme najväčšie množstvá metánu sú viazané pod morským dnom vo forme hydrátov metánu a v permafroste v arktických oblastiach. Metán je po oxide uhličitom najhojnejším skleníkovým plynom v atmosfére, za ktorým nasleduje oxid dusný. V extraterestrickom merítku bola prítomnosť metánu zaznamenaná na viacerých planétach slnečnej sústavy.

METÁN AKO SKLENÍKOVÝ PLYN

Pokiaľ sa metán viazaný v zemskej kôre, na zemskom povrchu, resp. pod oceánskym dnom akýmkoľvek spôsobom uvoľní, stáva sa súčasťou zemskej atmosféry. Neovplyvnená atmosféra ho obsahuje asi 0.000187 obj. %. Približne od začiatku priemyselnej revolúcie (1760) vzrástla koncentrácia metánu asi 150 krát a jeho zosilnenie skleníkového efektu sa odhaduje na 20 %.

Dopad jednotlivých skleníkových plynov na zmenu klímy možno posudzovať na základe dvoch kľúčových charakteristík. Je to schopnosť zotrvania daného plynu v atmosfére (rezidenčný čas) a schopnosť absorbovať energiu. Z tohto hľadiska je doba zotrvania metánu v atmosfére podstatne nižšia (ca. 12 rokov), ako v prípade oxidu uhličitého

(rádovo stáročia). Napriek tomu je podstatne účinnejším skleníkovým plynom ako CO_2 nakoľko je schopný absorbovať oveľa viac energie vyžarovanej zo zemského povrchu.

Jedným z faktorov umožňujúcich porovnanie efektu účinku skleníkových plynov je potenciál globálneho oteplenia (GWP), ktorý vyjadruje množstvo tepla ktoré by bolo absorbované daným plynom v porovnaní s tým istým množstvom oxidu uhličitého, ktorého hodnota GWP sa rovná konvenčne 1. GWP metánu s výhľadom na 100 rokov je uvádzané z rozpätí 21 až 28 (ICCP, 2013). Podľa rôznych zdrojov (e.g. EPA 2019) sa metánu pričíta zhruba 20% celkových emisií a ako skleníkový plyn zotrúvajúci v atmosfére je potenciálne až 25 krát účinnejší ako CO_2 .

ZDROJE METÁNU NA ZEMI

Z hľadiska pôvodu metánu, podobne ako v niektorých prípadoch zdrojov oxidu uhličitého, je z pohľadu súčasnej úrovne ľudských aktivít často problematické striktné rozlíšiť, či sa jedná o zdroj výsostne prírodný, v princípe prírodný ale antropogénne značne zosilnený, alebo dominantne antropogénny.

„Autentické“ prírodné zdroje metánu

Za takéto zdroje metánu možno považovať predovšetkým: mokrade a rašeliniská, degradácia/fermentácia odumretej vegetácie v relatívne anoxických podmienkach, degazácia litosféry (hydrotermálne a vulkanické emisie), spontánne výrony prírodného plynu plytko uložených akumulácií a tiež metán uhoľných slojov (CBM - coal beds methane), lokálne výskyty väčších kolónií termitov a metabolizmus prežúvavcov. Ďalším zdrojom metánu sú prírodné vody. Napríklad povrchová voda oceánov môže byť presýtená metánom v dôsledku bakteriálnej aktivity v lokálnych anaeróbných prostrediach. Voda hlbokých častí oceánov obsahuje menšie množstvo metánu. Metán je podobným mechanizmom tiež produkovaný v sladkovodnom prostredí.

Pôvodne prírodné, ale antropogénne výrazne ovplyvnené zdroje metánu

Takýmito zdrojmi sú predovšetkým akumulácie uhľovodíkov, ktoré pokiaľ neboli objavené a následne exploatované prispievali k emisiám do atmosféry len minimálne.

V prvopočiatkoch ťažby ropy (2. polovica 19. st. a v mnohých krajinách až 1. pol. 20. st.) metán ešte nebol známy ako cenná energetická surovina a v rámci ťažby ropy väčšinou unikol do atmosféry (v podstate ako škodlivina), naviac, jeho nahromadenie mohlo spôsobiť explózie. Neskôr, po docenení jeho energetickej hodnoty boli jeho úniky pri „klasickej“ ťažbe uhľovodíkov z tohto dôvodu cielene minimalizované. Ďalšie úniky v súvislosti s ťažbou metánu výlučne antropogénneho pôvodu sú potom spojené s jeho prepravou a prevádzkovaním ako paliva (napr. havárie plynovodných potrubí a pod).

V súčasnosti dochádza k významnejším únikom metánu (a treba podotknúť, že aj mnohých ďalších, väčšinou tekutých škodlivých látok) pri ťažbe tzv. netradičných uhľovodíkových zdrojov, najmä bridlicového plynu (shale gas). Využíva sa pri tom proces naštípenia horniny pod vysokým tlakom (frakovanie) za prítomnosti najmä vody, ale aj ďalších fluid obsahujúcich látky často jedovaté pre hydrosféru, pedosféru a teda aj biosféru.

Ďalším aspektom je cieľená intenzívna ťažba uhlia, ktorá je často spojená s väčšinou nekontrolovateľným nahromadením značného množstva metánu, ktorý okrem škôd spôsobených explóziami sa tiež uvoľňuje do atmosféry. Napriek tomu, že najmä v Európskych krajinách je ťažba uhlia už dlhšie väčšinou výrazne utlmovaná, v iných oblastiach planéty je, a zrejme ešte aj nejaký čas bude intenzívne pokračovať (napr. Ázia, Austrália).

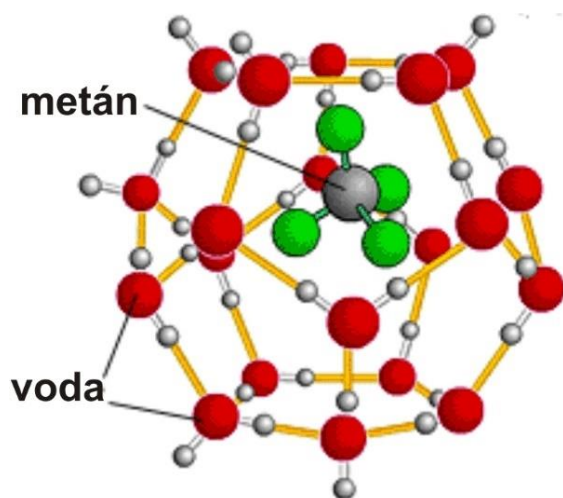
Pomerne veľmi premenlivým príspevkom metánu do atmosféry v čase aj priestore je intenzita pestovania ryže.

Snáď typickým antropogénnym zdrojom je proces cielenej fermentácie organickej hmoty za účelom získania bioenergie, dá sa však predpokladať, že v tomto prípade je snahou zachytiť vytvorený metán pre energetické účely.

„Fosílny metán“ uvoľňovaný v dôsledku už existujúcej klimatickej zmeny

Ako už bolo spomenuté, dvoma najväčšími rezervoármi metánu sú hydráty metánu viazané v hlbokoceánskych sedimentoch a v permafroste polárnych oblastí. Jeho hlavným zdrojom je bakteriálna metanogenéza, o čom svedčí dominantné zastúpenie metánu (99%) s ľahkým izotopickým zložením ($\delta^{13}\text{C} < -60\text{‰}$).

Hydráty metánu, známe tiež ako hydráty plynu, alebo klatráty (Kvenvolden 1988), sú tvorené ľadom, ktorý v medzivrstevnom priestore kryštálovej mriežky uzatvára molekulu metánu (obr. 1).

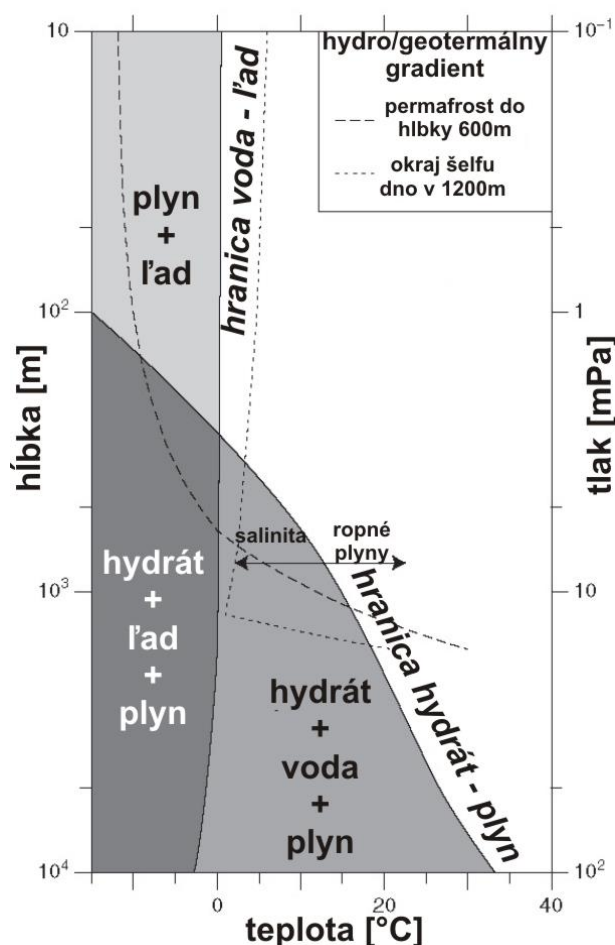


hydrát metánu

“horiaci ľad”

Obr. 1 Štruktúra molekuly metánu uzavretá v kryštalickom ľade, po jeho natavení je metán schopný horieť.

Pokiaľ sú medzivrstevné priestory ľadu plne nasýtené, tak bežná kryštalická štruktúra ľadu zadrži jednu molekulu metánu na každých 5,75 molekúl vody, teda 1 m³ hydrátu obsahuje 164 m³ metánu pri štandardných pt podmienkach (Sloan, 1989).



Hydráty metánu sa nachádzajú prevažne v arktickom permafroste na kontinente, v šelfových sedimentoch a v hlbokoceánskych podmienkach, a sú stabilné pri určitom tlakovo-teplotnom režime v závislosti od hĺbky (obr. 2).

Hydráty metánu sa vyskytujú napr. na polárnych šelfoch pri podmienkach povrchovej teploty vody málo pod 0 °C, v hĺbkach asi 150 m a viac, v iných oblastiach, pri podmienkach teploty vody v blízkosti dna okolo 4 °C, v hĺbkach viac ako 300 m. To znamená, že rozsiahle plochy dna svetového oceánu sú pokryté niekoľko decimetrovou vrstvou hlbokomorského bahna obsahujúceho kryštály metánových hydrátov. Ak 1 m³ hydrátu metánu je schopný uvoľniť až 160 m³ plynného metánu, tak pri náraste teploty na morskom dne o 1 °C môže byť z 1 km² uvoľnených až 3 miliardy m³ metánu (Henriet a Mienert, 1998). Možno predpokladať, že značné množstvo metánu je zachytené podobným spôsobom v tzv. permafroste (trvale zamrznuté oblasti) v tundre. Hoci tieto hydráty metánu ešte pred niekoľkými desaťročiami nepredstavovali významný príspevok k celkovému obsahu CH₄ v atmosfére, v súčasnosti v dôsledku globálneho otepľovania Zeme a s tým súvisiaceho topenia ľadovcov už do atmosféry uvoľňujú značné množstvá s tendenciou zvyšovania sa uvoľneného metánu v budúcnosti v závislosti od rýchlosti otepľovania.

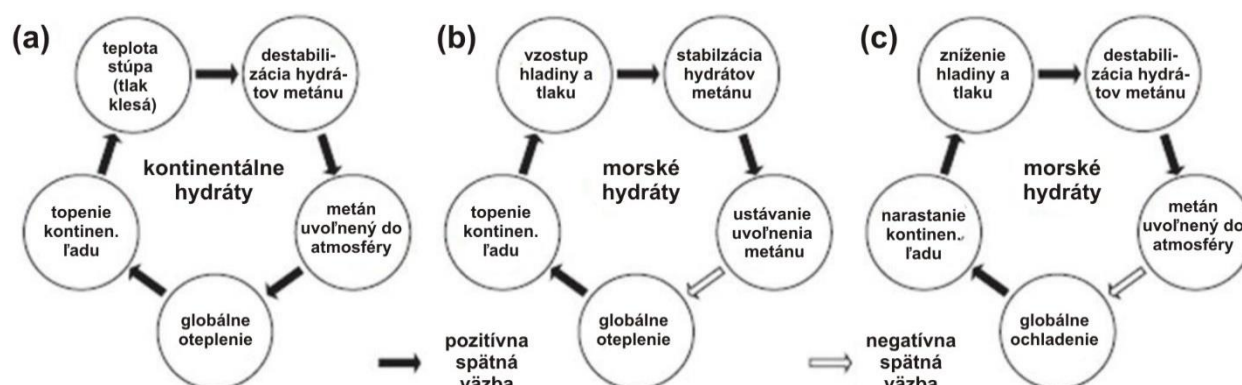
Obr. 2 Fázový diagram stability hydrátu metánu a voľného plynu spolu s asociovanými fázami vody. Na hĺbkovej škále je znázornený gradient hydrostatického tlaku 10 MPa.km⁻¹. Nárast salinity posúva hranicu hydrát - plyn k nižším teplotám, zvýšenie obsahu CO₂, H₂S, C₂H₆ alebo C₃H₈ naopak k vyšším teplotám. Podľa Killops a Killops, 2005.

PROGNÓZY A MOŽNÉ SCÉNARE UVOĽŇOVANIA METÁNU Z HYDRÁTOV

Aj keď podľa viacerých autorov (e.g. Dyonisius et al., 2020, Dean, 2020, Saunio et al., 2020) sa nezdá, že hydráty významne prispievajú k prírastku atmosférickému metánu, významný je ich potenciál rýchleho uvoľnenia veľkého množstva metánu v budúcnosti. Je však ťažké začleniť vývoj emisií metánu do klimatických modelov, nakoľko permafrost a oceánske hydráty nemusia nevyhnutne reagovať rovnakým spôsobom na globálne otepľovanie z hľadiska ich odlišnému teplotnému a tlakovému režimu.

Zmeny tlaku sú v prípade kontinentálnych hydrátov malé, takže najväčší vplyv na stabilitu majú teplotné výkyvy. Hydráty na kontinentálnych šelfoch sú citlivé predovšetkým na transgresiu relatívne otepľujúceho sa polárneho oceánu.

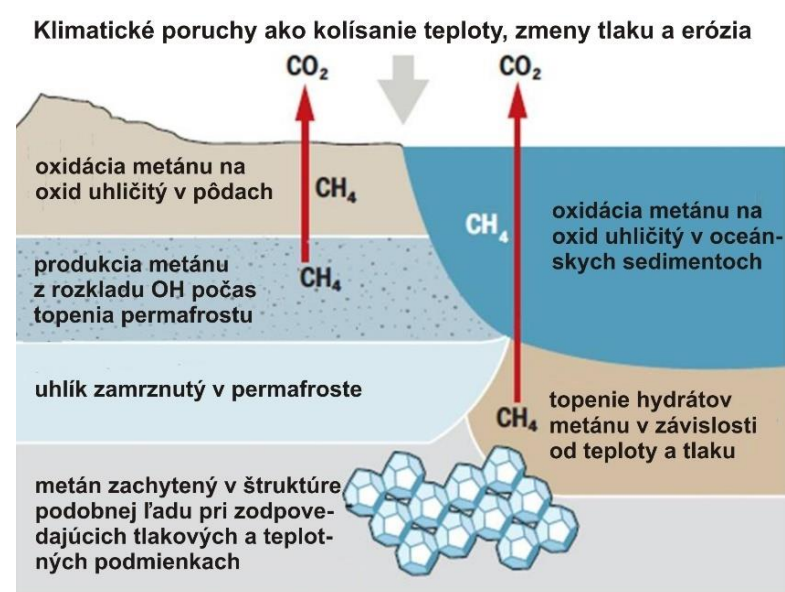
Naproti tomu variácie teploty v hĺbke oceánov sú relatívne obmedzené, takže stabilitu morských hydrátov riadia skôr zmeny tlaku. Pozitívna spätná väzba môže byť postulovaná pre kontinentálne hydráty metánu, keď sa zvyšuje teplota a tlak sa mierne znižuje následkom topenia (obr. 3).



Obr. 3 Vzťahy medzi klimatickou zmenou a stabilitou hydrátov metánu. (a) otepľenie kontinentálnych hydrátov, (b) a (c) negatívna spätná väzba pre morské hydráty. Podľa Kvennolden (1998) in Killips a Killips (2005).

Hydráty metánu aj permafrost predstavujú rezervoáry uhlíka citlivé na otepľovanie klímy, nakoľko schopnosť metánu viazať sa v nich je kontrolovaná teplotou. Morské hydráty sú citlivé aj na zmeny tlaku v dôsledku kolísania morskej hladiny ako aj miznutím permafrostu a kontinentálneho ľadu. Napriek tomu sa zdá únik metánu značne pomalší, ako je tempo súčasnej zmeny klímy (Dean, 2020) a to zrejme aj preto, že metán predstavuje v ekosystéme zdroj energie, hlavne pre mikroorganizmy (obr. 4). Fosilný metán je takto pomerne rýchlo skonzumovaný mikroorganizmami žijúcimi v sedimentoch, pôdach a vodách, ktoré ho premenia na oxid uhličitý skôr ako unikne do atmosféry (Dean, 2020; Pohlmann et al., 2017; Cooper et al., 2017). Časť metánu tomuto procesu unikne a spolu s CO_2 produkovanom mikroorganizmami má potenciál ovplyvniť globálnu klímu (Ferré et al., 2020).

Ďalšie významné zníženie atmosférického metánu spôsobuje oxidácia vysokoaktívnymi hydroxylovými radikálmi, ktoré vznikajú fotodisociáciou molekúl vody v atmosfére (e.g. Eisele et al., 1997). Väčšie množstvá metánu v atmosfére



ovplyvňujú chemické správanie atmosféry dvojakým spôsobom: zvýšením obsahu jeho oxidačných produktov (CO_2 , CO , H_2O) a rýchlym odštiepením hydroxylových radikálov, čo je obzvlášť dôležité pri mnohých oxidačných procesoch a v chémii ozónu.

Obr. 4 Kým sa „starý“ metán z hydrátov alebo topiaceho sa permafrostu uvoľní do atmosféry, je väčšinou oxidovaný mikroorganizmami na oxid uhličitý. Podľa Dean (2020).

ZÁVER

Metán je po oxide uhličitom druhým najhojnejším antropogénnym skleníkovým plynom zodpovedným približne za 20 % emisií. Z hľadiska pohltienia tepla je metán v atmosfére až 25 násobne účinnejší ako CO₂. V priebehu posledných asi 200 rokov sa jeho koncentrácia v atmosfére viac ako zdvojnásobila najmä vplyvom ľudskej činnosti zo zdrojov uvedených vyššie.

Podľa doterajších zistení je však ďaleko najväčším rezervoárom metán viazaný v permafroste, polárnych šelfoch a hydrátoch na dne morí. Tento metán je relatívne pevne viazaný v štruktúre ľadu. Tieto rezervoáre sú však citlivé na globálne zmeny teploty a pri zvýšení teploty môžu potenciálne uvoľniť obrovské množstvá metánu do atmosféry, čo by samozrejme zvýšilo globálne oteplenie, čo by ďalej zintenzívnilo topenie permafrostu atď.

Napriek rôznym názorom vedcov na základe štúdií permafrostu aj hydrátov metánu a analógiám z geologickej minulosti sa väčšina názorov zhodne v tom, že predvídať proces ďalšieho vývoja uvoľňovania takto viazaného metánu je mimoriadne problematický a zatiaľ často krát viac špekulatívny ako vedecky podložený. Podobne je dosiaľ značne problematické dôveryhodne kvantifikovať potenciálne viazané zásoby metánu. Zrejme preto existujú pomerne rôznorodé scenáre vývoja s výhľadmi do r. 2050 (e.g. Sauniois, 2020), z ktorých niektoré počítajú dokonca s výrazným znížením emisií antropogénneho metánu oproti r. 2000. Zrejme najväčším zdrojom obáv skupiny vedcov je možný katastrofický scenár metánovej bomby „Arctic Methane Time Bomb“, čo predstavuje katastrofický scenár takého vzrastu teploty, ktorý by viedol k vážnemu poškodeniu biosféry a zániku civilizácie.

LITERATÚRA

- COOPER, M.D.A., ARAGONÉS, C.E., FISHER, J.P., THIERRY, A., GARNETT, M.H., CHARMAN, D.J., MURTON, J.B., PHOENIX, G.K., TREHARNE, R., KOKELJ, S.V., WOLFE, S.A., LEWKOWICZ, A.G., WILLIAMS, M., HARTLEY, I.P. (2017): Limited contribution of permafrost carbon to methane release from thawing peatlands. *Nature Climate Change*, 7, 507.
- DYONISIUS, M.N., PETRENKO, V.V., SMITH, A.M., HUA, Q., YANG, B., SCHMITT, J., BECK, J., SETH, B., BOCK, M., HMIEL, B., VIMONT, I., MENKING, J.A., SHACKLETON, S.A., BAGGENSTOS, D., BAUSKA, T., K., RHODES, R.H., SPERLICH, P., BEAUDETTE, R., HARTH, C., KALK, M., BROOK, E.J., FISCHER, H., SEVERINGHAUS, J.P., WEISS, R.F. (2020): Old carbon reservoirs were not important in the deglacial methane budget. *Science*, 367, 907.
- EISELE, F.L., MOUNT, G.H., TANNER, D., JEFFERSON, A., SHETTER, R., HARDER, J.M., WILLIAMS, E.J. (1997): Understanding the production and interconversion of the hydroxyl radical during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment. *Journal of Geophysical Research*, 102, 6457-6465.
- EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2019): Overview of Greenhouse Gases, Methane.
- FERRÉ, B., JANSSON, P.G., MOSER, M., SEROV, P., PORTNOV, A., GRAVES, C.A., PANIERI, G., GRÜNDGER, F., BERNDT, C., LEHMANN, M.F., NIEMANN, H. (2020): Reduced methane seepage from Arctic sediments during cold bottom-water conditions. *Nature Geoscience*, 13, 144.
- HENRIET, J.P. & MIENERT, J. (1998). Gas hydrates: the Gent debates. Outlook on research horizons and strategies, in: Henriet, J.-P. et al. Gas hydrates: relevance to world margin stability and climate change. Geological Society Special Publication, 137, 1-8.
- IPCC (2013): CLIMATE CHANGE 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- KILLOPS, S. & KILLOPS, V. (2005): Introduction to Organic Geochemistry. Sec. Edit. Blackwell Publishing Ltd., 393.
- KVENVOLDEN, K.A. (1998). A primer on the geological occurrence of gas hydrate, in: Henriet, J. P. et al. Gas hydrates: relevance to world margin stability and climate change. Geological Society Special Publication, 137, London, 9-30.
- POHLMAN, J.W., GREINERT, J., RUPPELA, C., SILYAKOVAC, A., VIELSTÄDT, L., CASSOA, M., MIENERT, J., BÜNZC, S. (2017): Enhanced CO₂ uptake at a shallow Arctic Ocean seep field overwhelms the positive warming potential of emitted methane. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 114, 5355 (2017).
- SAUNIOIS, M. ET AL. (+ 96 AUTOROV) 2020: The Global Methane Budget 2000–2017, *Earth System Science Data*, 12, 1561-1623.
- SLOAN, E.D. (1989): Clathrate Hydrates of Natural Gases. 2nd ed., Revised and Expanded. Chemical Industries Series/73, Marcel Dekker, Inc.: New York. 1998. 754.

GEOCHÉMIA PRÍRODNÝCH VÔD OBLASTI GRAN SABANY, VENEZUELA

Tomáš LÁNCZOS

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra geochemie

ÚVOD

Stolové hory regiónu Gran Sabana v juhovýchodnom cípe Venezuely patria medzi posledné málo preskúmané miesta na Zemi, čo je dané ich neprístupnosťou, mimoriadne členitým a ťažko priechodným povrchom a v poslednom čase aj nepriaznivými spoločensko-politickými podmienkami vo Venezuele.

V predkladanej štúdii uvádzam prehľad a interpretácie výsledkov z publikácií, ako aj výsledkov získaných počas terénnych prác na expedíciách na stolové hory oblasti Gran Sabana v rokoch 2007, 2009 a 2015.

GEOCHEMISTRY OF NATURAL WATERS OF THE GRAND SABANA AREA, VENEZUELA

Abstract: The region of the Gran Sabana located in the South-Eastern part of Venezuela and its table mountains is a remote area with very rare geochemical data. In the paper water geochemistry data are presented gathered during expeditions performed in years 2007, 2009 and 2015 base on water samples taken from pools, springs and rivers on surface and caves in the table mountains as well as in their vicinity. The water chemistry is mostly controlled by kinetically controlled interactions with rock environment represented mostly by Palaeoproterozoic quartzites and doleritic dykes of the Avanavero LIP (Large Igneous Province). As the reactivity of these rocks is rather low, the intensity of the interactions is therefore strongly dependent on climatic and hydrologic conditions. Locally also occurs interactions with lateritic bodies ("barro rojo") and intensive quartz dissolution by condensed vapour on cave walls.

Key words: water geochemistry, silica, Gran Sabana, table mountains, quartzites

METODIKA

Výskumné aktivity v rámci ktorých prebiehal odber vzoriek boli sústredené na tri stolové hory. V rámci masívu Chimantá to boli stolové hory Churí (2007 a 2009) a Akopán (2015), zo skupiny stolových hôr na západnom okraji Gran Sabany (Roraima, Kukenán a Wei Assipú) to bola Roraima (2007, 2009 a 2015). V rámci týchto aktivít bolo odobratých 64 vzoriek vody na chemické analýzy v objeme dvakrát 50 ml. (Aubrecht et al, 2008; 2011; 2012; 2017; 2019).

Popri samotnom odbere vzoriek boli stanovené terénne parametre: pH, merná elektrolytická konduktivita (EC), teplota multiparametrovým prístrojom WTW pH/Cond 340i SET. Chemické analýzy boli vykonávané niekoľko hodín po odbere, ešte v ten istý deň metodikou Merck Spectroquant © fotokolorimetrickým analyzátorom Merck Spectroquant ©Multy (na expedíciách v r. 2007 a 2009) a Merck Spectroquant ©Move (na expedícii v r. 2015). Uvedenou metodikou boli stanovené Fe, Mn, SiO₂, Al³⁺, PO₃⁴⁻, NO₃⁻ a NH₄⁺.

GEOLOGICKÁ STAVBA OBLASTI GRAN SABANA

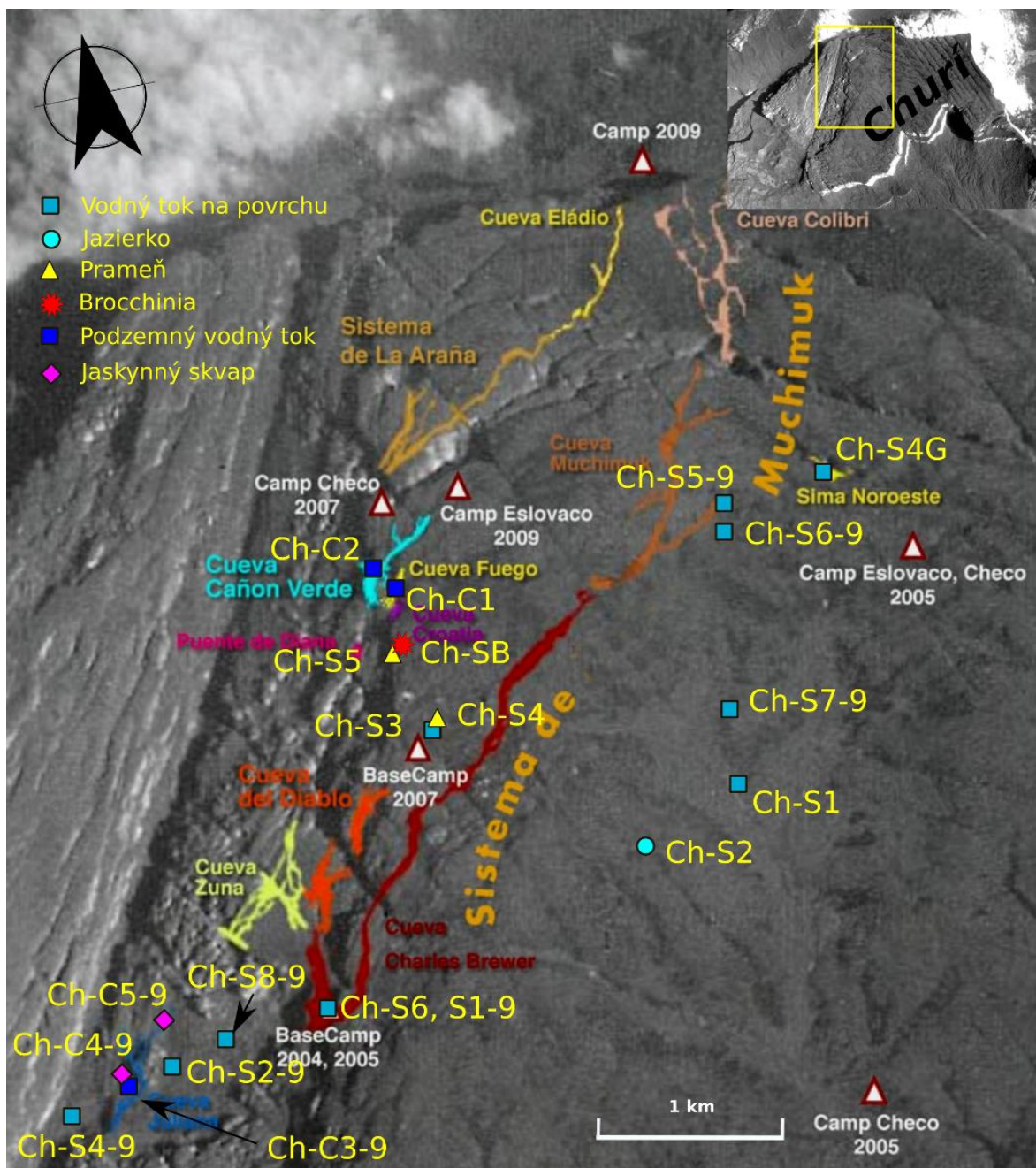
Širšie okolie oblasti Gran Sabana je budované horninami archaického veku Guayanského štítu ktorý predstavuje severný segment Amazónskeho kratónu. Guayanský štít sa rozprestiera na ploche asi 900 000 km² v oblasti medzi riekami Amazonka a Orinoco (Voicu et al, 2001). Severná časť venezuelskej Guayanskej vysočiny je budovaná magmatickými a metamorfnými komplexmi Imataca-Bolívar a Pastora-Esequibo veku 3,5-2,7 mld. rokov (de Juana et al., 1980; Mendoza, 1977). Južná časť – provincia Roraima-Canaima (Mendoza, 1977) má sedimentárny pokryv budovaný sedimentmi skupiny Roraima tvorené klastami transportovanými zo severného Transamazónskeho pohoria tvorenými kremennými arenitmi a konglomerátmi s polohami jaspisu, arkóz, prachovcov, lutitov a intrúziami diabázov (Reid, 1972; Briceño, 1984; Briceño & Schubert, 1992).

Mocnosť sedimentov skupiny Roraima odhaduje Yánez (1994) v rozsahu od 200 do 3000m, Briceño (1984) až na 4000 m. Vek hornín najvrchnejšej časti skupiny Roraima stanovený na základe U-Pb metódy v zirkónoch zelených tufov je 1873 ± 3 Ma (Santos et al., 2003). Skupina Roraima bola v proterozoiku a neskôr aj v mezozoiku penetrovaná intrúziami diabázov s afinitou k toleitom (Briceño & Schubert, 1992). Reis et al (2013) ich identifikovali ako doleritové dajky veľkej magmatickej provincie (LIP Large Igneous Province) Avanavero geochemicky podobné E - ORB bazaltom a subkontinentálnym litosferickým plášťovým bazaltom. Ich vek stanovili U-Th metódou v baddeleyitoch na 1795±2 a 1793±1 MA.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Stolové hory predstavujú komplexné hydrologické a hydrogeologické systémy, avšak vďaka ich nedostupnosti o nich existuje iba veľmi málo údajov, vrátane geochemických. Komplexné vyhodnotenie chémie zrážkových vôd z viacerých meteorologických staníc v regióne publikovali Sanhueza et al. (2005)

Veľmi pravdepodobne úplne prvé vzorky vôd a pôd za účelom geochemického výskumu boli odobraté, analyzované a vyhodnotené v rámci multidisciplinárnej expedície na stolové hory masívu Chimantá (Briceño, 1984; Briceño a Paolini, 1992) v rokoch 1984 až 1986. Ďalší hydrogeologický a geochemický výskum zameraný najmä na geochémiu Si v prírodných vodách bol spojený so speleologickými expedíciami talianskeho klubu La Venta na stolových horách Auyán, Roraima a tiež na horách Akopán a Churí v rámci masívu Chimantá v rokoch 1993, 1996, 2009, 2012 a 2013 (Mecchia a Piccini, 1999; Mecchia et al, 2009; 2014).

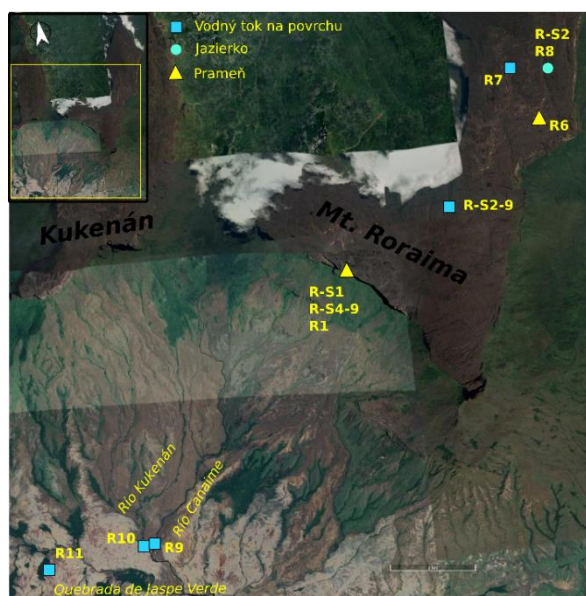


Obr. 1 Miesta odberov vzoriek na stolovej hore Churí v rámci masívu Chimantá.

Geochemický výskum vôd v rézii pracovníkov PriF UK v Bratislave bol taktiež spojený so speleologickým výskumom. V roku 2007 sa uskutočnila prvá speleologicko-geologická expedícia, ktorej sa zúčastnili aj slovenskí vedci s cieľom výskumu pseudokrasových fenoménov na stolových horách Churí Tepui v rámci masívu

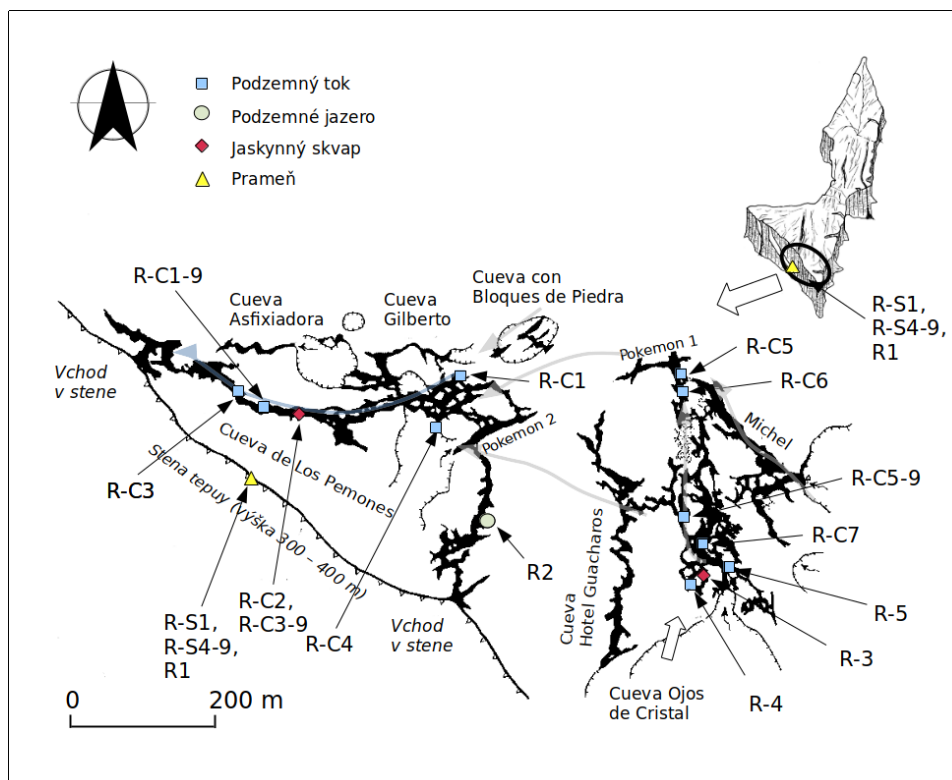


Obr. 2 Miesta odberov vzoriek v jaskyni Cueva Charles Brewer stolovej hore Churí v rámci masívu Chimantá

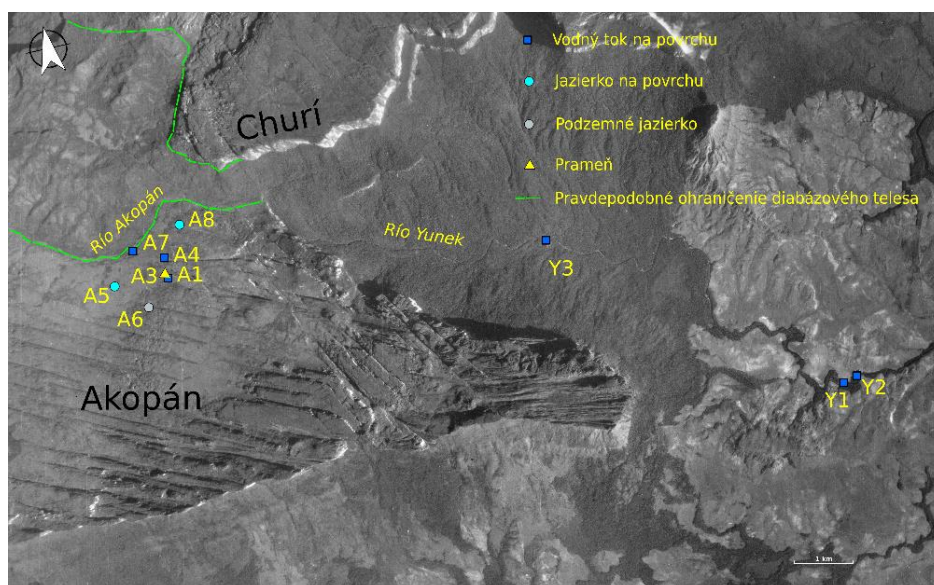


Chimantá a Roraima. Na túto expedíciu nadviazala ďalšia expedícia v r. 2009, na ktorej sa výskum rozšíril aj na biotu. Tretia expedícia sa z dôvodu logistických ťažkostí zamerala na stolové hory Akopán a Roraimu a na ich blízke okolie (Aubrecht et al., 2008; Aubrecht et al., 2011; 2012; 2013; 2017; 2019). Počas týchto expedícií bolo odobratých 64 vzoriek vôd povrchových a podzemných tokov, jazierok a prameňov.

Obr. 3 Miesta odberov vzoriek na stolovej hore Roraima a jej okolí



Obr. 4 Miesta odberov vzoriek v jaskynách Cueva de los Pemones a Cueva Ojos de Cristal na stolovej hore Roraima.



Obr. 5 Miesta odberov vzoriek na stolovej hore Akopán a jej okolí.

Geochémia zrážkových vôd

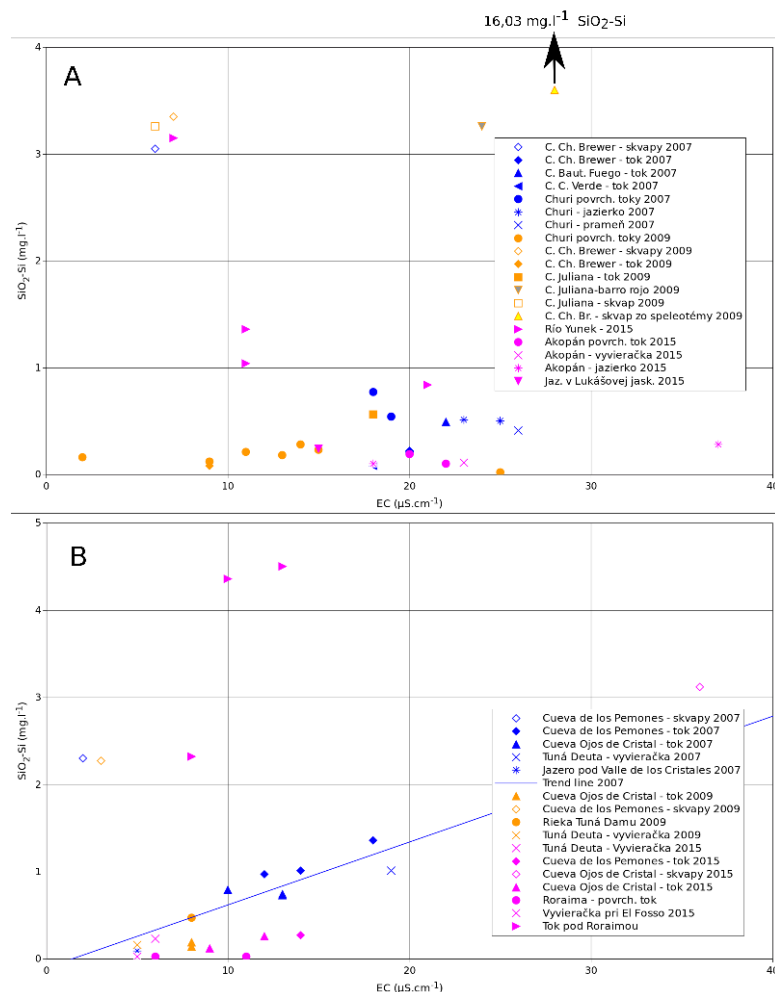
Komplexné vyhodnotenie chemického zloženia zrážok na území regiónu Gran Sabana publikovali Sanhueza et al. (2005), na základe vzoriek zrážok odoberaných na meteorologických staniciach Parupa, Luepa, Yuruaní, Kavanayén a Auyán v rokoch 1999 až 2001. Pre porovnanie s nižšie uvedenými údajmi o chemickom zložení vzoriek prírodných vôd Gran Sabany sú zaujímavé rozsahy priemerných hodnôt pH (5,09 - 5,49) a mernej elektrolytickej konduktivity ($4,17 - 7,49 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Vo vzorkách zrážkových odoberaných v mesiacoch február až marec v rámci multidisciplinárnych vedeckých expedícií v rokoch 1984-1986 na stolových horách masívu Chimantá (Briceño a Paolini, 1992) boli stanovené extrémne priemerné nízke hodnoty pH 4,59) a konduktivit ($7,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Aj keď uvedená priemerná hodnota pH je najvyššia v súbore všetkých vzoriek vôd publikovaných týmito autormi, je aj tak nereálne nízka a teda ju treba brať s rezervou.

Počas expedícií organizovaných talianskym speleologickým klubom La Venta (Mecchia a Piccini, 1999; Mecchia et al., 2009; 2014) bol odobraný pomerne impozantný súbor 161 vzoriek vôd. Hodnoty pH zrážkových vôd v rámci tohto súboru spadajú do intervalu 3,8 až 7,0. Nezvyčajne vysoké hodnoty pH pre zrážkové vody 6,5 a 7,0 boli stanovené vo februári 2009, v zrážkových vodách v dedine Yunek pod horou Akopán. V týchto vzorkách boli tiež stanovené mimoriadne vysoké hodnoty elektrolytickej konduktivity ($23,5$ a $15,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), čo autori zdôvodňujú dlhým obdobím sucha pred odberom vzoriek. V skutočnosti tieto hodnoty pH ako aj EC sú príliš extrémne a to nielen v porovnaní s hodnotami ktoré udávajú Sanhueza et al. (2005); skôr to vyvoláva podozrenie na nedostatky v metodike odberu vzoriek (v publikácii chýba popis spôsobu ich odberu). Extrémne nízke hodnoty pH môžu byť spôsobené prítomnosťou kyslých plynov (CO_2 , SO_2 , N_2O_y) v atmosfére, avšak študovaná oblasť sa nachádza príliš ďaleko ich antropogénnym (priemyselné exhaláty), ako prírodným (emanácie vulkanického pôvodu) zdrojom. Naopak extrémne vysoké hodnoty pH v zrážkových vodách, za také môžeme vyššie spomenuté hodnoty 6,5 až 7 považovať môžu byť dôsledkom prítomnosti karbonátového prachu v atmosfére (napr. v blízkosti vápencových lomov alebo cementární) alebo emanácií NH_4OH z polí po aplikácii prirodzených hnojív. Za daných geologických podmienok a zanedbateľných poľnohospodárskych aktivít môžeme tieto faktory vylúčiť.

Geochémia Si ako indikátor procesov vývoja chemického zloženia prírodných vôd regiónu Gran Sabana

Krasové systémy vo všeobecnosti predstavujú vysokoenergetické dynamické systémy, v ktorých je rozpúšťanie minerálov zvyčajne kontrolované reakčnou kinetikou, aj v prípade pomerne dobre rozpustných minerálov ako je kalcit. Rozpúšťanie kremeňa je pri izbovej teplote extrémne pomalé a je kontrolované deštrukciou kovalentných väzieb a hydratáciou na povrchu minerálu (Dove a Rimstidt, 1994). Vplyv reakčnej kinetiky na koncentrácie Si v povrchových vodách, ako aj vodách jaskynných tokov je zreteľný zo vzťahov koncentrácií Si k EC (obr. 6). Pre tieto vody je typická veľmi nízka koncentrácia kremíka, ktorá málokedy prekročila hodnotu $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Takéto nízke koncentrácie kremíka sa nedajú zdôvodniť malou rozpustnosťou kremeňa, sú evidentne spôsobené krátkou dobou kontaktu s horninovým prostredím a malou rýchlosťou rozpúšťacej reakcie kremeňa.



Obr. 6 Vzťah medzi koncentraciami kremíka a mernej elektrolytickej vodivosti vo vzorkách vôd z masívu Chimantá (A) a hory Roraima (B).

Body reprezentujúce jednotlivé vzorky povrchových a podzemných tokov na grafoch na obr. 6 sa vyčleňujú do troch skupín v závislosti na čase, resp. podľa množstva zrážok v čase pred odberom vzoriek. V období pred expedíciou v roku 2007 bolo suché počasie takmer bez zrážok, čo sa prejavilo celkovo vyššími a zároveň vyrovnanjšími hodnotami koncentrácií Si a EC. Povrchové vody plateau Churí v r. 2007 sa vyznačovali rozsahom koncentrácií Si 0,41 - 0,77 mg.l⁻¹ a hodnôt EC 18 až 26 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (obr. 6A). Všetky povrchové vody z ktorých sme odobrali vzorky, sú dotované z rašelinísk, čo sa prejavilo na pomerne vysokých koncentráciách P-PO₄³⁻ (0,03 - 0,52 mg.l⁻¹). Koncentrácia Si v štyroch vzorkách z toku v jaskyni Cueva Charles Brewer sa pohybovala v rozmedzí 20-22 mg.l⁻¹ a hodnota EC bola 20 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Tieto vyrovnané hodnoty vyplývajú z toho, že podzemný tok v jaskyni nemá žiadne prítoky a tečie viacmenej priamočiaro s menšími zákrutami od galérie Adina až po ústie jaskyne v dĺžke 2 km (obr. 2).

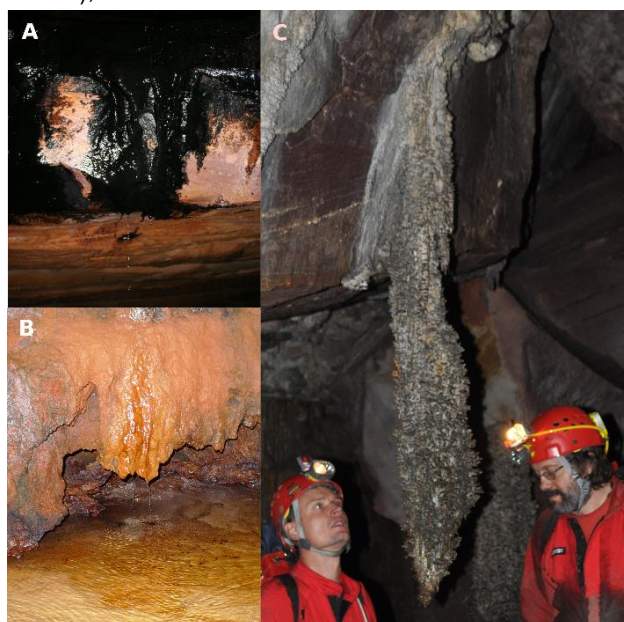
Vzorky z podzemného toku v Cueva Ojos de Cristal na Roraima obsahovali Si v rozsahu koncentrácií 0,73 až 0,79 mg.l⁻¹ a ich EC malo hodnoty v intervale 10-13 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (obr. 6B). Vzorky z jaskyne Cueva de los Pemones obsahovali 0,97-1,36 mg.l⁻¹ Si a mali hodnotu EC v intervale 12-18 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, pričom koncentrácie Si a hodnoty EC prejavujú pomerne výraznú mieru pozitívnej korelácie ($R^2 = 0,76$) aj so vzorkou odobratou z vyvieračky Tuná Deuta (koncentrácia SiO₂-Si 1,01 mg.l⁻¹, EC = 19 $\mu\text{S.cm}^{-1}$). Známa dĺžka jaskyne Cueva Ojos de Cristal je kratšia ako Cueva de los Pemones, v tomto prípade je evidentné postupné narastanie koncentrácií kremičitanového kremíka a mernej elektrolytickej konduktivity pozdĺž podzemného toku, až po vyvieračku Tuná Deutá, ktorá sa nachádza cca. v polovici prístupového chodníka na Roraimu (tzv. La Rampa, obr. 4). Tiež nemôžeme vylúčiť prepojenie týchto dvoch jaskýň, pričom podzemný tok tečie z Cueva Ojos de Cristal do Cueva de los Pemones (obr. 4).

Počasie pred a počas expedície v r. 2009 bolo pomerne bohaté na zrážky, čo sa naopak prejavilo celkovo nižšími koncentraciami SiO₂-Si a hodnotami EC na obidvoch skúmaných stolových horách (obr. 6). Rozsah koncentrácií SiO₂-Si vo vzorkách podzemných a povrchových tokov na Chimante 0,02 - 0,56 mg.l⁻¹ a hodnôt EC 2 - 25 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Vo vzorkách tokov z Roraimy je rozsah koncentrácií SiO₂ - Si 0,14 - 0,47 mg.l⁻¹ a hodnôt EC 3 - 8 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, treba však tiež spomenúť, že kvôli zraneniam viacerých účastníkov expedície bolo vzoriek odobratých menej. Podobná situácia nastala počas expedície v r. 2015, keď pred výstupom na horu Akopán (kvôli objektívnym príčinám sa nepodarilo zabezpečiť dopravu helikoptérou na horu Chimantá) spadlo značné množstvo zrážok, počas pobytu na hore Roraima bolo tiež daždivé počasie. Rozsah koncentrácií SiO₂-Si vo vzorkách podzemných a povrchových tokov území budovaných kvarciti na hore Akopán bolo 0,1 - 0,19 mg.l⁻¹ a hodnôt EC 15 - 22 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Samostatne treba hodnotiť vzorku z rieky Río Akopán s koncentraciou SiO₂-Si 0,84 mg.l⁻¹ ktorá bola odobratá na rozhraní kvarcitov a doleritov (obr. 6 a 9) kde pomerne vysoká koncentrácia kremíka je dôsledkom rozpúšťania alumosilikátov v doleritoch.

Koncentrácie SiO₂-Si vo vzorkách z Roraimy sa pohybovali v rozmedzí < 0,05 až 0,18 mg.l⁻¹ a hodnôt EC 5 až 14 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Vzorky s koncentraciami kremíka pod limitom stanoviteľnosti (vyvieračka medzi Punto Triple - trojhranica medzi Venezuelou, Brazíliou a Guayanou a Valle de los Cristales, ponor El Fosso a tok vo Valle de los Cristales) predstavovali prakticky zrážkové vody s veľmi krátkou dobou kontaktu so zvodneným horninovým prostredím.

V jaskyniach na horách Chimantá a Roraima boli odobrané tri druhy skvapových vôd:

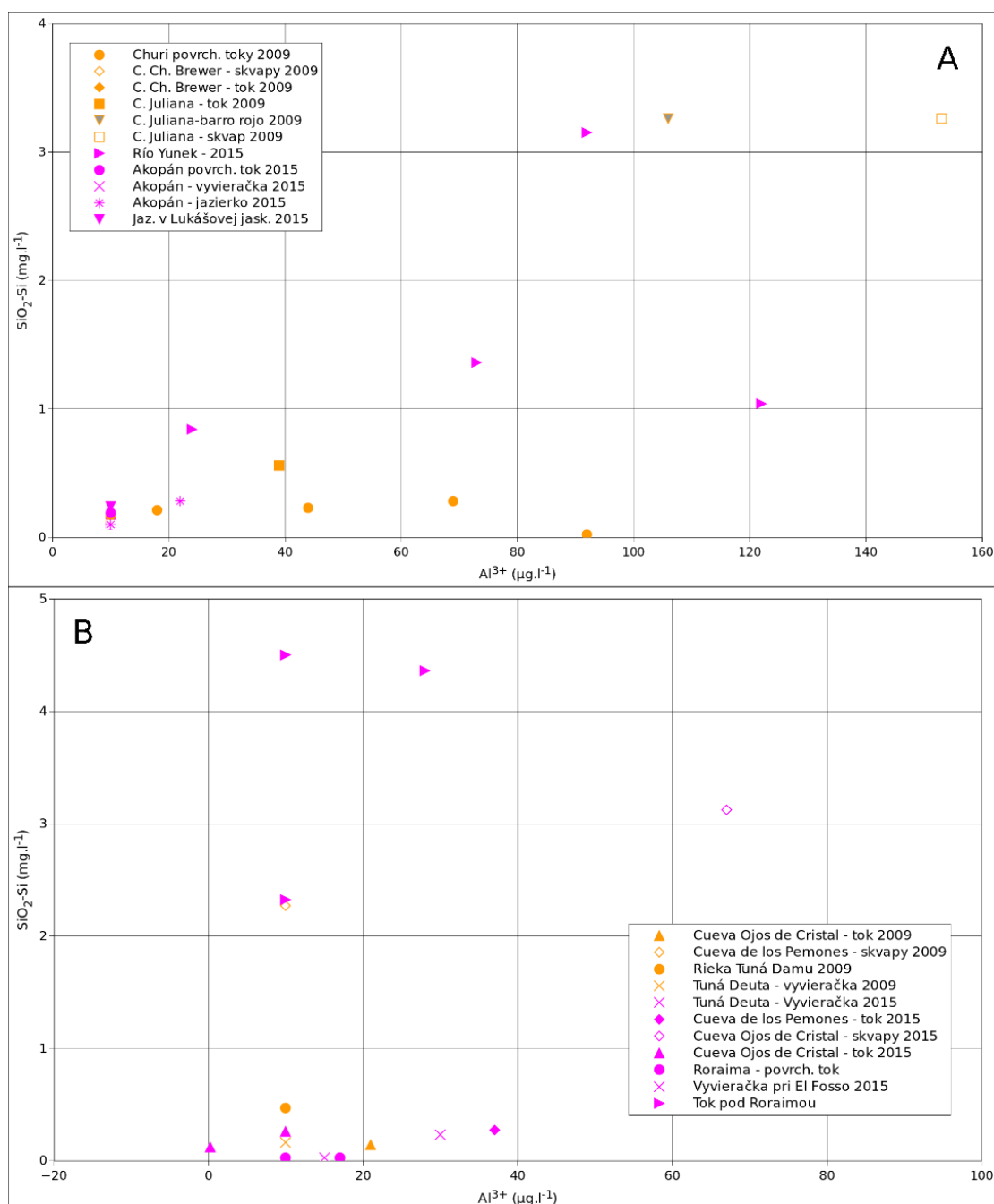
- skvapy zo stien (obr. 7 A),
- skvapy z lateritových akumulácií, tzv. „barros rojos“ (obr. 7 B),
- skvapy z opálových speleotém (obr. 7 C).



Obr. 7 Typy skvapov z ktorých boli odobrané vzorky vody. A - skvapy zo stien jaskyne, čierne povlaky sú typické pre miesta kde sa tvorili skvapy, pravdepodobne ide o chemolitotrófne baktérie (Cueva Charles Brewer, Cascadas de Moravia), B - skvapy z lateritových akumulácií, tzv. „barros rojos“, C - opálová speleotéma so skvapom (Cueva Charles Brewer, Caverna Tamayo).

Tieto tri druhy vôd sa veľmi jasne vyčleňujú v grafe na obr. 6. Prvý typ sa vyznačuje nízkymi a stabilnými hodnotami EC s vyššími koncentráciami $\text{SiO}_2\text{-Si}$, ktoré sú taktiež stabilné. Hodnoty EC stanovené vo vzorkách na hore Chimantá sa pohybovali v rozpätí $6\text{--}7\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $\text{SiO}_2\text{-Si}$ $3,05$ a $3,35\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, hodnoty EC vo vzorkách na Roraime boli 2 a $3\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a koncentrácie $\text{SiO}_2\text{-Si}$ $2,3$ a $2,27\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Neobvykle nízke hodnoty EC a zároveň pomerne vysoké koncentrácie $\text{SiO}_2\text{-Si}$ sú veľmi pravdepodobne spôsobené rozpúšťaním SiO_2 v kvarcitoch horninového prostredia na povrchu stien skondenzovanou vzdušnou vlhkosťou z jaskynnej atmosféry.

Akumulácie „barro rojo“ pozostávajú z goethitu, kaolinitu, illitu, kremeňa a pyrofylitu, čiže sa jedná o skutočné laterity. Zo skvapov z akumulácií „barro rojo“ boli odobrané iba dve vzorky jedna v jaskyni Cueva Juliana na hore Chimantá v r. 2009 a jedna z jaskyne Cueva de los Pemones na Roraime v r. 2015. Obidve obsahovali $\text{SiO}_2\text{-Si}$ o pomerne vysokých koncentráciách $3,26$ a $3,12\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ podobne ako v prípade skvapov zo stien, avšak v tomto prípade boli stanovené podstatne vyššie hodnoty EC - 24 a $35\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Nedosýtený kondenzát zo vzdušnej vlhkosti intenzívne rozpúšťa sekundárne alumosilikáty a oxidy železa. Vďaka čomu vzorky týchto skvapov obsahujú zvýšené koncentrácie Al^{3+} a Fe (obr. 8). Vzorka vody zo skvapu na stene v jaskyni Cueva Juliana je zjavne tiež ovplyvnená prítomnosťou „barro rojo“.

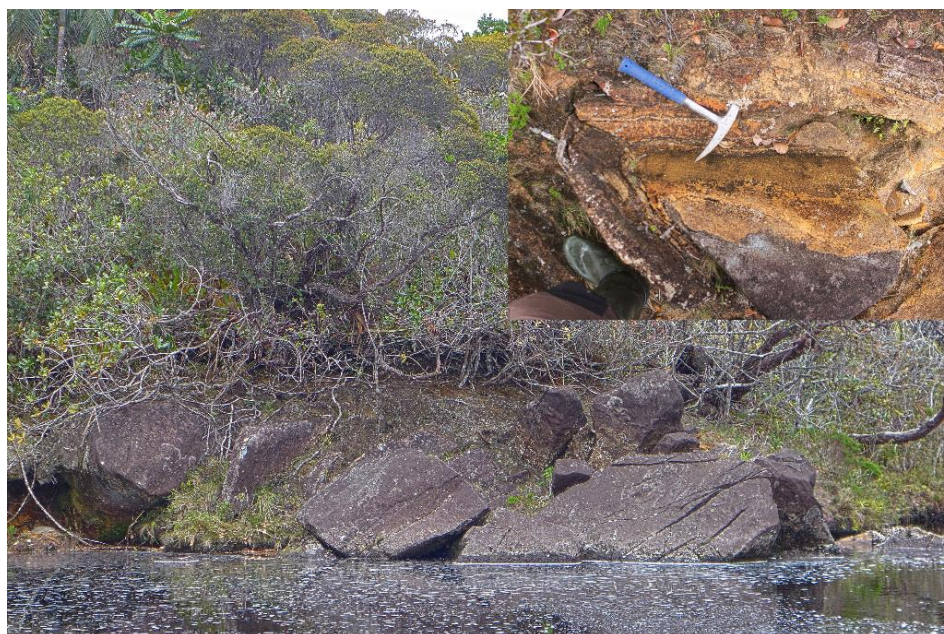


Obr. 8 Vzťah medzi koncentráciami Al a hodnotami mernej elektrolytickej vodivosti vo vzorkách vôd z masívu Chimantá (A) a hory Roraima (B).

Z opálovej speleotémy bola odobraná iba jedna vzorka skvapovej vody. Samotná speleotéma je nezvyčajne veľký opálový stalaktit o dĺžke cca. 120-140 cm a hrúbke 35-40 cm, ktorého povrch je husto posiaty drobnými útvarmi podobným heliktitom (obr. 7C). Hodnota EC tejto vzorky bola $28 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, koncentrácia $\text{SiO}_2\text{-Si}$ bola v porovnaní s ostatnými vzorkami extrémne vysoká - $16,03 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Keďže sa z tejto vzorky podarilo odobrať iba veľmi malé množstvo, ďalšie parametre sme už z nej nestanovili. Každopádne predpokladáme, že sa v tomto prípade jedná o vodu pomaly presakujúcu z povrchu puklinami horninového prostredia, kde postupne rozpúšťaním SiO_2 a ďalších alumosilikátov (živce, fylosilikáty) získava Si o tejto pre toto prostredie nezvyčajne vysokej koncentrácii.

Mecchia et al. (2014) tiež pozorovali podobné rozdiely koncentráciách Si a hodnotách EC v skvapových vodách jaskýň na horách Akopán a Auyán, čo vysvetľujú rozdielnou kinetikou rozpúšťania SiO_2 v horninovom masíve, o kondenzácii vzdušnej vlhkosti neuvažovali.

Počas expedície r. 2015 boli prvýkrát odobrané aj vzorky z tokov predhoria stolových hôr. V okolí masívu Chimantá to boli tri vzorky z rieky Río Yunek (obr. 5) a v okolí hory Roraima to boli rieky Río Kukenán, Río Canaima a Quebrada de Jaspe Verde (obr. 3). Vo vzorkách z rieky Yunek, ktorá bola ovzorkovaná tromi vzorkami a tiež vzorkou z Río Akopán na plateau, ktorá tvorí jej hlavný prítok až po dedinu Yunek v údolí, pozorujeme postupné narastanie koncentrácií $\text{SiO}_2\text{-Si}$ ($0,84$ až $3,15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, obr. 6) a Al^{3+} (24 až $122 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, obr. 8), relatívne vyššie koncentrácie týchto prvkov boli zaznamenané už vo vzorke odobranej na Akopáne. Rieka Yunek drénuje východnú časť hory Akopán, pričom jej hlavný prítok na Akopáne je Río Akopán, ktorej koryto viac-menej kopíruje styk kvarcitov s doleritovým telesom medzi Akopánom a Churí (obr. 5). Toto doleritové teleso je zjavne hlavným zdrojom $\text{SiO}_2\text{-Si}$ a Al^{3+} v rieke Yunek.



Obr.9 Odkryv doleritov na brehu rieky Río Akopán s detailom kontaktu kvarcitov a doleritového telesa.

Vzorky z riek v predhorí Roraimy sa vyznačujú vysokými koncentraciami $\text{SiO}_2\text{-Si}$, pričom koncentrácie Al^{3+} sú pod alebo mierne nad detekčným limitom $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ hodnoty EC sú v rozmedzí od 8 do $13 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (obr. 6 a 8). Vody riek v predhorí Roraimy sú evidentne viac ovplyvnené vulkanosedimentárnymi sekvenciami formácie Uaimapué bohatými na masívne akumulácie červeno alebo zeleno zafarbenými jaspisu (Aubrecht et al., 2012). Riečka Quebrada de Jaspe Verde priamo preteká cez lavice zeleného jaspisu, podľa ktorého bola pomenovaná („potok zeleného jaspisu“). Podobné hodnoty koncentrácií a EC publikovali aj Mecchia et al. (2014) vo vzorkách z riek Kanaupán a Maturu v podhorí Roraimy.

ZÁVER

Stolové hory oblasti Gran Sabana predstavujú z hydrologického hľadiska vysokoenergetické prostredie prakticky takmer so všetkými charakteristikami krasu: ponory, podzemné toky, hlboké údolia, vyvieracky, avšak procesy, ktoré formovali prostredie, sú z väčšej časti odlišné. Chemické zloženie vôd je kontrolované veľmi malou reaktivitou horninového prostredia, čo sa prejavuje mimoriadne nízkymi obsahmi rozpustených látok a nízkym pH spôsobeným minimálnou schopnosťou neutralizácie pH zrážok. Ďalším faktorom je vplyv rašelinísk a mokradí ktoré produkciou CO_2

a humínových látok ďalej znižujú pH. Počas obdobia intenzívnych zrážok sa výraznejšie prejaví malá retenčná schopnosť prostredia, zloženie vody je najviac ovplyvnené samotnými zrážkami, vplyv procesov prebiehajúcich v prostredí sa minimalizuje. V suchých obdobiach je možné naopak pozorovať kineticky kontrolované rozpúšťanie minerálov (kremeňa a alumosilikátov), ktoré sa prejavuje miernym zvyšovaním množstva rozpustených látokv smere prúdenia vôd, pričom sa tiež prejavujú rozdiely v chemickom zložení v závislosti od prítomnosti intruzívnych telies doleritov.

Chemické zloženie vôd je lokálne tiež ovplyvňované prítomnosťou lateritových telies („barro rojo“) a intenzívnym rozpúšťaním kondenzátom zo vzdušnej vlhkosti prebiehajúcim na stenách jaskýň.

PodĎakovanie: Práca bola podporená grantmi VEGA 1/0246/08, APVV 0251-07 a APVV 14-0276.

LITERATÚRA

- AUBRECHT, R., LÁNCZOS, T., ŠMÍDA, B., BREWER-CARIAS, C., MAYORAL, F., SCHLÖGL, J., AUDY, M., VLČEK, L., KOVÁČIK, V., GREGOR, M. (2008): Venezuelan sandstone caves: a new view on their genesis, hydrogeology and speleothems. *Geologia Croatica*, 61, 2-3, 345-362.
- AUBRECHT, R., LÁNCZOS, T., GREGOR, M., ŠMÍDA, B., LIŠČÁK, P., BREWER-CARIAS, C., VLČEK, L. (2011): Sandstone caves on Venezuelan tepuis: return to pseudokarst? *Geomorphology*, 132, 3-4, 351-365.
- AUBRECHT, R., BARRIO-AMOROS, C., BREURE, A., BREWER-CARIAS, C., DERKA, T., FUENTES-RAMOS, O., GREGOR, M., KODADA, J., KOVÁČIK, V., LÁNCZOS, T., LEE, N., LIŠČÁK, P., SCHLÖGL, J., ŠMÍDA, B., VLČEK, L. (2012): Venezuelan tepuis – their caves and biota. *Acta Geologica Slovaca, Monograph*, 1-168.
- AUBRECHT, R., LÁNCZOS, T., SCHLÖGL, J., AUDY, M. (2017): Small-scale modelling of cementation by descending silica-bearing fluids: Explanation of the origin of arenitic caves in South American tepuis. *Geomorphology*, 298, 107-117.
- AUBRECHT, R., LÁNCZOS, T., SCHLÖGL, J., FILIPČÍKOVÁ, P. (2019): Selective weathering of cross-bedded layers forming shelters and small caves on Akopán Tepui (Venezuela): Field, laboratory and experimental evidence about diagenesis and weathering of the Matauí Formation arenites (Roraima Supergroup, Middle Proterozoic). *Geomorphology*, 325, 55-69.
- BRICEÑO, H.O. (1984): Caracteres físico-químicos de agua de lluvia, de río y turberas de tepuy (Resumen) XXXIV Conv. Anual AsoVAC, Cumaná, díel 35, *Acta Científica Venezolana (Supl. 1)*, 78 ss.
- BRICEÑO, H.O., SCHUBERT, C., PAOLINI, J. (1991): Table-mountain geology and surficial geochemistry: Chimanta massif, Venezuelan Guayana Shield. *Journal of South American Earth Sciences*, 3, 179-194.
- BRICEÑO, H.O. & PAOLINI J. (1992): Aspectos geoquímicos del macizo del Chimantá, in: O. Huber (Editor), *Chimantá. Escudo de Guayana, Venezuela. Un Ensayo Ecológico Tepuyano*, Oscar Todtmann Editores, 75-88.
- DE JUANA C., DE AROZENA J., CADILLAT X. (1980): *Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas*, v. 1. Foninves, 407 ss.
- DOVE, P. & RIMSTIDT, J. (1994): Silica-Water Interactions. In: P. Prewitt (Editor), *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America*, díel 29, 259-308.
- MECCHIA, M. & PICCINI, L. (1999): Hydrogeology and SiO₂ Geochemistry of the Aonda Cave System (Auyán-Tepui, Bolívar, Venezuela), *Boletín de la Sociedad Venezolana de Espeleología*, 33, 1-18.
- MECCHIA, M., PICCINI, L., PREZIOSI, E. (2009): Idrogeologia dei sistemi Aonda, Auyántepey Noroeste, Auyántepey Norte 2, *Progressione*, 30, 27-33.
- MECCHIA, M., SAURO, F., PICCINI, L., WAELE, J.D., SANNA, L., TISATO, N., VERGARA, F. (2014): Geochemistry of surface and subsurface waters in quartz-sandstones: significance for the geomorphic evolution of tepui table mountains (Gran Sabana, Venezuela). *Journal of Hydrology*, 511, 117-138.
- MENDOZA, V. (1977): Evolución tectónica del Escudo de Guayna. *Boletín de Geología, Publicación Especial*, 7, 3, 2237-2270.
- REID, A.R. (1972): Stratigraphy of the type area of the Roraima Group, Venezuela. *Boletín de Geología*, 6, 343-353.
- REIS, N., TEIXEIRA, W., HAMILTON, M., BISPO-SANTOS, F., ALMEIDA, M., SOUZA DAGRELLA-FILHO, M. (2013): Avanavero mafic magmatism, a late Paleoproterozoic LIP in the Guiana Shield, Amazonian Craton: U-Pb ID-TIMS baddeleyite, geochemical and paleomagnetic evidence. *Lithos*, 174, 175-195.
- YÁNEZ, G. (1994): Geología y geomorfología del Grupo Roraima en el sureste de Venezuela. In: *En Memorias del VI Congreso Geológico Venezolano, Sociedad Venezolana de Geólogos / Colegio de Ingenieros de Venezuela, Caracas*, 1243-1306.
- SANHUEZA, E., SANTANA, M., DONOSO, L., PACHECO, M. (2005): Química atmosférica en La Gran Sabana III: composición iónica y características ácido-básicas de las lluvias. *Interciencia*, 30, 10, 618-622.
- SANTOS, J.O.S., POTTER, P., REIS, N.J., HARTMANN, L.A., FLETCHER, I.R., McNAUGHTON, N. (2003): Age, source, and regional stratigraphy of the Roraima Supergroup and Roraima-like outliers in northern South America based on U-Pb geochronology. *Geological Society of America Bulletin*, 115, 331-348.

MONITOROVANIE VYBRANÝCH ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ SLOVENSKA – VYBRANÉ VÝSLEDKY ZA OBDOBIE 2016 – 2020

Jozef KORDÍK
Igor SLANINKA
Michal JANKULÁR
Igor STRÍČEK

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Mlynská dolina 1
817 04 Bratislava 11

ÚVOD

Environmentálne záťaž (EZ) predstavujú na Slovensku celospoločenský problém, ktorý je potrebné riešiť. Pod pojmom environmentálna záťaž sa vo všeobecnosti rozumie znečistenie územia spôsobené činnosťou človeka, ktoré predstavuje závažné riziko pre ľudské zdravie alebo horninové prostredie, podzemnú vodu a pôdu s výnimkou environmentálnej škody. Ide o široké spektrum území kontaminovaných priemyselnou, vojenskou, banskou, dopravnou a poľnohospodárskou činnosťou, ale aj nesprávnym nakladaním s odpadom.

Jednou z významných úloh v rámci riešenia problematiky EZ je geologická úloha realizovaná Štátnym geologickým ústavom D. Štúra s názvom „Monitorovanie environmentálnych záťaž na vybraných lokalitách Slovenskej republiky (ďalej MEZ)“. Úloha MEZ bola v rokoch 2012 – 2015 riešená v rámci nenávratného finančného príspevku Operačného programu Životné prostredie. Výsledky úlohy MEZ získané v období rokov 2012 – 2015 sú zhodnotené v záverečnej správe Kordík et al. (2015) a následne boli publikované v rade publikácií, napr. Kordík et al. (2016, 2018a, 2018b), Fričovský et al. (2017), Jantáková et al. (2018). Po ukončení prác v roku 2015 prebiehalo v rokoch 2016 – 2020 obdobie tzv. udržateľnosti projektu hračené z prostriedkov štátneho rozpočtu. Práce boli uskutočňované na 161 lokalitách (mapa vybraných monitorovaných EZ je uvedená na obr. 1). Predkladaná štúdia prezentuje vybrané výsledky monitorovania z obdobia udržateľnosti MEZ, t.j. z obdobia rokov 2016 – 2020.

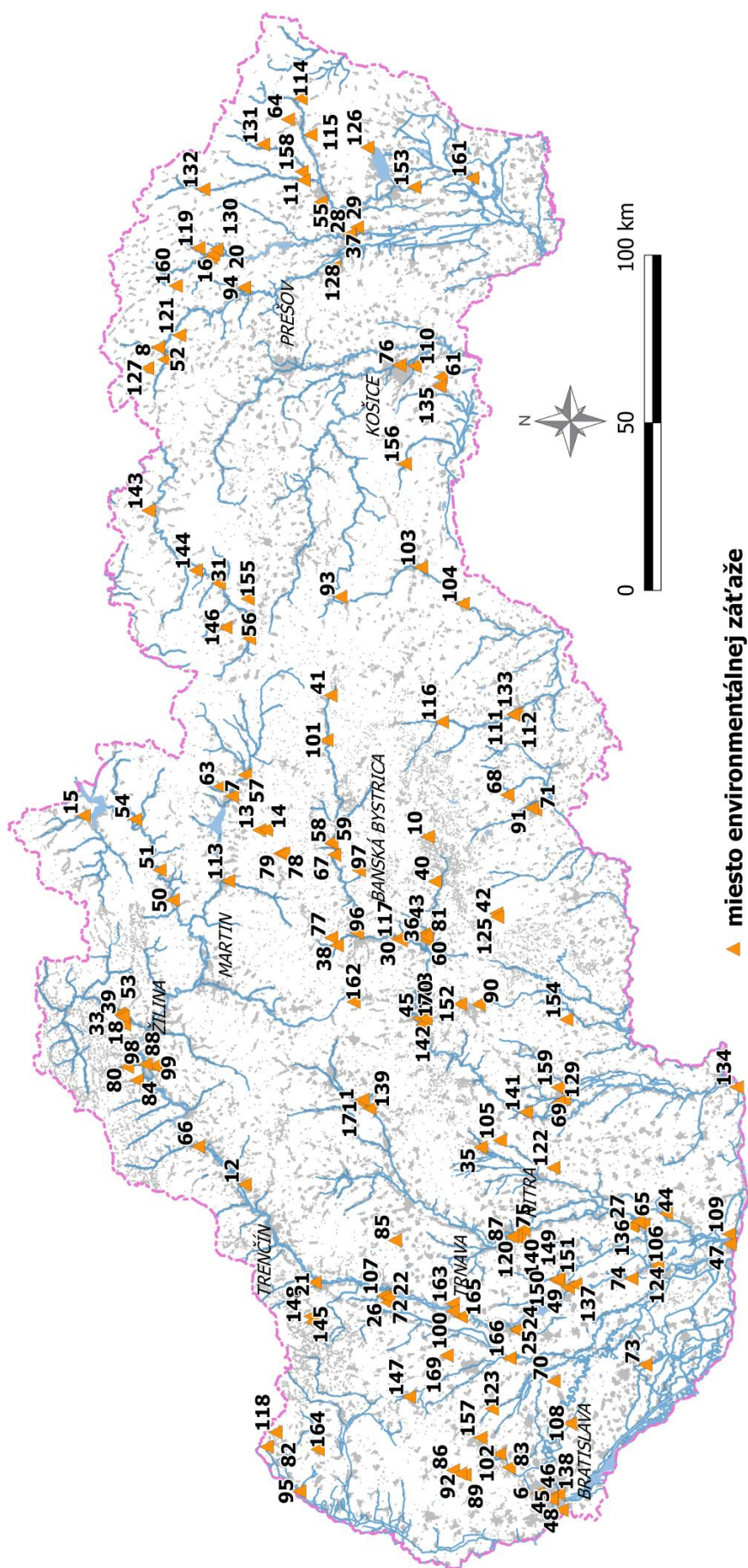
Problematike EZ na našom území ako aj v zahraničí sa v posledných rokoch venuje systematická pozornosť. Ich prieskum, monitoring a sanácia sú jedným z programových cieľov vlády Slovenskej republiky a sú zakotvené v dokumente Štátny program sanácie environmentálnych záťaž na roky 2010 – 2015 a v nadväznom dokumente Štátny program sanácie environmentálnych záťaž na roky 2016 – 2021. Štátny program predstavuje základný strategický dokument na riešenie problematiky EZ.

MONITORING OF SELECTED ENVIRONMENTAL BURDENS IN SLOVAKIA – RESULTS FOR THE PERIOD 2016 – 2020

Abstract: Since 2012, the State Geological Institute of Dionýz Štúr has been carrying out tasks related to the monitoring of 161 contaminated sites, so-called environmental burdens. Presented paper presents selected monitoring results from the period 2016 – 2020. In total, more than 13,500 field measurements were carried out and more than 7,800 water samples were taken to determine various chemical indicators. The chemical composition of water is often changed around environmental burdens and is shifting from standard types, such as Ca-HCO₃ and Ca-Mg-HCO₃, to types with a higher proportion of substances of secondary origin (Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻), which is reflected in the frequent occurrence of anthropogenically modified water types such as Ca-Na-Cl-HCO₃, Ca-Mg-HCO₃-SO₄, etc. Pollution was also often manifested by an increase in the total dissolved solids and high conductivity values. Due to contamination from landfills as well as some other types of contamination, frequent occurrence of increased contents of boron, Cl⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻ and increased conductivity values were observed. Concerning the organic compounds, chlorinated hydrocarbons, especially cis-1,2-dichloroethene, dichloromethane, tetrachloroethene, trichloroethene, chloroethene, appeared to be the most problematic at the sites of concern. Regarding the mining sites monitoring, elevated concentrations of some trace inorganic elements, especially As and Sb were found above the quality criteria.

Key words: monitoring, environmental burdens, chemical composition, water quality, Slovakia

Problematika prieskumu, monitoringu a sanácie EZ je komplexne popísaná v práci Šottník et al. (2015). Jednou z pilotných prác týkajúcich sa monitorovania vplyvu environmentálnych záťaž na životné prostredie, bola úloha „Monitorovanie vplyvu environmentálnych záťaž na geologické činitele životného prostredia vo vybraných regiónoch Západných Karpát“ (Vybíral et al., 2005), ktorej cieľom bolo využitie nových metodík a techník prieskumu a monitorovania, zhodnotenie vplyvov antropogénnych uloženín prostredníctvom rizikovosti uložených odpadov a rizika znečistenia prostredia, stanovenie kvalitatívnych a kvantitatívnych parametrov znečistenia, rozsahu a stupňa znečistenia horninového prostredia a stanovenie trendov šírenia znečistenia v časovom a priestorovom vyjadrení. Z ďalších novších prác týkajúcich sa monitorovania vplyvu EZ, je možné uviesť napr. monitorovanie v areáli Bekaert Hlohovec, a.s. (Pospiechová et al., 2014), sledovanie znečistenia v ENO Nováky (Ingár a Auxt, 2017) a monitorovanie areálu TESLA Stropkov a.s. (Bachňák, 2019). Posadačnemu monitorovaniu sa venovali napr. Auxt et al. (2018) v areáli SLOVNAFT, a.s. – prevádzka Holíč, Gálisová et al. (2013) v ES Krompachy, Jusková et al. (2009) v Haniske, Kandra a Jezný (2016) v AVC a.s. Čadca, Tischler et al. (2010) v Komárne, Tischler et al. (2011) v Bratislave, Šuchová et al. (2014) v ČS SLOVNAFT Kežmarok – Nižná brána.



Obr. 1 Mapa vybraných monitorovaných environmentálnych záťaží

POSTUP MONITOROVACÍCH PRÁČ

Postup riešenia MEZ je v súlade s právnymi predpismi EÚ, predovšetkým so Smernicou 2000/60/ES Európskeho parlamentu a Rady z 28. októbra 2000, ktorou sa stanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia spoločenstva v oblasti vodného hospodárstva, Smernicou 2006/118/ES Európskeho parlamentu a Rady z 12. decembra 2006, o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality a rešpektuje relevantnú národnú legislatívu týkajúcu sa vôd a znečistených území (Zákon NR SR č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení neskorších predpisov, Vyhláška MŽP SR č. 51/2008 Z. z. ktorou sa vykonáva geologický zákon v znení neskorších predpisov, Zákon NR SR č. 364/2004 Z. z. o vodách v znení neskorších predpisov, atď.). V rokoch 2016 – 2020 boli realizované nasledovné práce:

1. Zostavenie plánov monitorovania na jednotlivé roky 2016 – 2020. Vychádzalo sa z predpokladaných miest úniku znečisťujúcich látok do podzemnej, príp. povrchovej vody a zohľadnil sa smer prúdenia podzemnej vody, resp. smer toku povrchovej vody. Minimálne 1 objekt je pre každú lokalitu situovaný s cieľom zistenia pozaďových vlastností prostredia a monitorované ukazovatele sú indikatívne pre daný typ znečistenia.
2. Jednoduché čistenie a údržba monitorovacích objektov. Na každom vrte bolo pravidelne vykonávané vizuálne posúdenie technického stavu nadzemnej časti vrtu, testovanie priechodnosti vrtu, výskyt vodného stĺpca a stav zanesenia vrtu. Bola vykonávaná fotodokumentácia stavu objektu k danému dátumu a spísaný záznam o revízii stavu vrtu. V rámci revízií prác bola uskutočnená aj kontrola a údržba zariadení na kontinuálne meranie hladín podzemnej vody, teploty vody a tlaku vzduchu (Výrobca: Solinst Canada Ltd. – Model: Levellogger Edge 3001, resp. Solinst Canada Ltd. – Model: 3001 Barologger), vrátane stiahnutia nameraných údajov a fotodokumentácie. Automatické hladinomer a automatické zariadenia na meranie atmosférického tlaku pozostávajú z vlastného meracieho zariadenia. Získavané údaje sú zaznamenávané v hodinových intervaloch.
3. Terénne merania a vzorkovacie práce – najmä podzemné a povrchové vody (frekvencia meraní 1 až 2x ročne).
4. Laboratórne práce – chemické analýzy podzemných a povrchových vôd realizované v Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ (GAL), Regionálne centrum Spišská Nová Ves podľa štandardných metodických postupov. V roku 2016 boli analytické práce vykonané v laboratóriách ALS Czech Republic a INGEO-ENVILAB.
5. Priebežné spracovávanie údajov, aktualizácia informačného systému monitorovania environmentálnych záťaží, záverečné spracovanie výsledkov – správa o výsledkoch monitorovania v rokoch 2016 – 2020.

TERÉNNÉ MERANIA A VZORKOVACIE PRÁČE

Priamo v teréne boli stanovované fyzikálno-chemické ukazovatele: pH, Eh, teplota vody, teplota vzduchu, vodivosť pri 25°C, koncentrácia rozpusteného O₂, percentuálne nasýtenie O₂, senzorické vlastnosti vody, hladina podzemnej vody (ak bolo relevantné). Merania fyzikálno-chemických vlastností vôd v teréne boli väčšinou vykonávané prístrojmi WTW Multi 3430 Set F v prietochnej nádobe, ktorá bola medzi jednotlivými odbermi dekontaminovaná a vyčistená. Na presné meranie boli použité aj prístroje WTW Oxi 3315 SET 2 s FDO 925-3 (koncentrácia kyslíka), WTW pH 3310 SET 2X (pH), WTW Cond 3310 SET 1 (merná elektrolytická vodivosť). Pravidelná kalibrácia uvedených terénnych meracích prístrojov bola vykonávaná postupmi uvedenými v príslušných užívateľských manuáloch. Na kalibráciu boli používané štandardné kalibračné roztoky dodávané výrobcom. Merania hladiny podzemnej vody boli vykonávané prevažne prenosným hladinomerom s možnosťou merania vodivosti Solinst – Model: 107 TLC a prenosným hladinomerom G30. Pre meranie rozhraní fázy ľahšej, resp. ťažšej ako voda bol využívaný prenosný terénny prístroj Solinst Canada Ltd. – Model: Interface Meter Model 122 (prostredníctvom infračerveného optického detektora, presnosť merania 1 mm). Prehľad realizovaných terénnych meraní v r. 2016 – 2020 vo vodách je v tab. 1.

Tab. 1 Prehľad realizovaných terénnych meraní v rokoch 2016 – 2020 vo vodách

	Skupina ukazovateľov	Realizovaný počet
1	pH	11831
2	vodivosť pri 25°C	13526
3	teplota vody	13569
4	teplota vzduchu	12975
5	koncentrácia rozpusteného kyslíka	13061
6	nasýtenie vody kyslíka	13027
6	senzorické vlastnosti vody	12488
6	Eh	7672
7	hladina podzemnej vody	10875

Vzorky podzemnej vody z monitorovacích vrtov boli odoberané pomocou čerpadiel. Na vzorkovanie boli použité najmä malé kompaktné odstredivé ponorné vzorkovacie čerpadlá 12V DC (Výrobca: Ekotechnika, s.r.o. – Model Gigant GR 4). Ďalej boli pri odbere vzoriek z vrtov využité ponorné vzorkovacie odstredivé čerpadlo s maximálnou výtláčnou výškou 90 m resp. 40 m (Výrobca: Eijkelkamp Agrisearch Equipment BV Model: Submersible pump MP1) a prenosné peristaltické čerpadlo na vzorkovanie podzemnej vody a pôdneho vzduchu s internou batériou 12V DC a mikroprocesorovou jednotkou (Výrobca: Eijkelkamp Agrisearch Equipment BV Model: Peristaltic pump 12Vdc). Na odbery silne kontaminovaných vôd boli využité aj odberáky podzemnej vody, tzv. bailery (teflónová sondovacia kalovka s priemerom 35 mm od spoločnosti Eijkelkamp).

V hydrogeologických vrtoch bol vykonávaný väčšinou dynamický odber vzoriek podzemnej vody. Vrtý boli začerpávané do ustálenia hodnôt fyzikálno-chemických parametrov (teplota, pH, merná elektrolytická vodivosť, rozpustený kyslík) počas čerpania. Vzorky z hydrogeologických vrtov boli odoberané väčšinou zo stredu vodného stĺpca. V odôvodnených prípadoch boli vzorky odoberané tesne spod hladiny podzemnej vody (napríklad prítomnosť ropných látok), resp. blízko dna vrtu (napríklad prítomnosť chlórovaných uhľovodíkov).

Odber vzoriek povrchovej vody bol vykonávaný odberákom na to určeným s vysúvateľnou teleskopickou tyčou. Vzorkovacie práce boli konzultované s laboratóriom realizujúcim analytické práce, aby nedošlo k nežiaducej zmene pri odbere a transporte vzoriek do laboratória. Vzorky vody boli odoberané do vzorkovník poskytnutých laboratóriom. Vzorky boli doručované do laboratória bezodkladne podľa požiadaviek laboratória, príp. boli stabilizované, aby nenastali nežiaduce zmeny v chemickom zložení.

LABORATÓRNE PRÁCE

Systém zabezpečenia kvality a kontroly kvality je v akreditovaných Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi vypracovaný tak, aby zaručoval, že vykonávané skúšky poskytujú správne výsledky s deklarovanou presnosťou. Tento systém zahŕňa predovšetkým: interné a externé kontrolné analýzy, používanie certifikovaných referenčných materiálov, opakovanie skúšok rozdielnymi analytickými metódami, overovanie operátorov, pravidelná účasť na medzilaboratórnych porovnaniach a programoch skúšok spôsobilosti, testovanie dlhodobej stability meracích systémov. Pre stanovenie jednotlivých ukazovateľov vo vodách boli použité analytické metódy, ktoré sú detailne uvedené v práci Kordík et al. (2020). Počet stanovení jednotlivých skupín ukazovateľov vo vodách v rokoch 2016 – 2020 je zhrnutý v tab. 2.

Tab. 2 Realizované analytické práce v rokoch 2016 – 2020 (podzemné a povrchové vody)

	Skupina ukazovateľov	Počet analýz
1	pH, EK, KNK, ZNK, HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^-	5055 až 5218
2	NH_4^+	6399
3	Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	6249
4	F^-	341
5	CHSK_{Mn}	4819
6	CHSK_{Cr}	197
7	PAL-A (tenzidy)	649
8	As, Sb, Cd, Pb, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, V, Zn, P_{celk}	3822 až 4366
9	Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, B, Ba, Sr	5310 až 5650
10	Cr^{6+}	71
11	NO_2^-	1411
12	TOC	5479
13	Hg	134
14	CN_{celk} , FNI (fenolový index)	704 resp. 733
15	AOX – adsorbovateľné organické halogenidy	138
16	NEL _{ui} , NEL-UV	1676 resp. 38
17	BTEX	748
18	prchavé chlórované aromatické uhľovodíky	795 až 799
19	prchavé chlórované alifatické uhľovodíky	1959 ž 2488
20	OCP – organo chlórované pesticídy	12 až 16
21	PCB – polychlórované bifenyly	195
22	PAU – polyaromatické uhľovodíky	1391 až 1444
23	P – celkový	3681

PRIEBEŽNÉ A ZÁVEREČNÉ SPRACOVANIE ÚDAJOV, AKTUALIZÁCIA INFORMAČNÉHO SYSTÉMU MONITOROVANIA ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ A INTERPRETAČNÉ PRÁCE

Cieľom priebežného spracovania údajov bolo najmä operatívne identifikovanie a vyhodnotenie prípadných náhlych zmien v hodnotách monitorovaných ukazovateľov, príp. vyhodnotenie negatívnych trendov vo vývoji hodnôt monitorovaných ukazovateľov. V rámci priebežného spracovania údajov boli získané výsledky pre podzemné vody hodnotené hlavne v zmysle smernice Ministerstva životného prostredia SR č. 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia, v ktorej sú určené indikačné a intervenčné kritériá znečisťujúcich látok, pričom:

- indikačné kritérium (ID) je hraničná hodnota koncentrácie znečisťujúcej látky stanovenej pre pôdu, horninové prostredie a podzemnú vodu, ktorej prekročenie môže ohroziť ľudské zdravie a životné prostredie, tzn. táto situácia vyžaduje monitorovanie znečisteného územia a
- intervenčné kritérium (IT) je kritická hodnota koncentrácie znečisťujúcej látky stanovenej pre pôdu, horninové prostredie a podzemnú vodu, ktorej prekročenie pri danom spôsobe využitia územia predpokladá vysokú pravdepodobnosť ohrozenia ľudského zdravia a životného prostredia, tzn. je nutné vykonať podrobný geologický prieskum životného prostredia s analýzou rizika znečisteného územia.

Získané výsledky pre povrchové vody boli hodnotené hlavne v zmysle Nariadenia vlády č. 269/2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.

Na trvalé ukladanie výsledkov monitorovania boli využité štandardné databázové prostriedky, ktoré zabezpečujú nielen ukladanie dát, ale aj systematické a flexibilné možnosti ich interpretácie (predovšetkým databázové aplikácie MS ACCESS, PostgreSQL). Všetky údaje (namerané aj interpretované) a podklady, získané pri riešení predmetnej úlohy, sú uložené na dátovom serveri ŠGUDŠ a na optických médiách.

VÝSLEDKY

Pri monitorovaní environmentálnych záťaží má vo väčšine prípadov ako transportné médium najväčší význam podzemná voda, resp. povrchová voda. V rokoch 2016 až 2020 bolo z podzemných vôd na chemickú analýzu odobraných 7862 vzoriek, z toho z vrtov vybudovaných v rokoch 2014 – 2015 celkovo 5076 vzoriek, z vrtov rekonštruovaných v rokoch 2014 – 2015 celkovo 888 vzoriek, z iných starších vrtov 582 vzoriek, resp. iných zdrojov podzemných vôd (studne, pramene, atď.) 265 vzoriek. Z povrchových vôd bolo na chemickú analýzu odobraných 1051 vzoriek. V tab. 3 sú uvedené **základné štatistické parametre** vybraných fyzikálno-chemických ukazovateľov stanovených vo vodách. Na základe stanoveného chemického zloženia sa dá povedať, že vo všeobecnosti v chemickom zložení podzemných vôd prevláda pri kationoch makroprvkov zastúpenie vápnika s priemerným obsahom 123 mg.l⁻¹. Z ďalších kationov nasledujú sodík (priemer 70,3 mg.l⁻¹), horčík a draslík (priemer 36,2 a 16,5 mg.l⁻¹). Pri aniónoch dominujú hydrogénuhličitan (priemer 387 mg.l⁻¹), nasledujú sírany (priemer 119 mg.l⁻¹), chloridy (priemer 113 mg.l⁻¹) a dusičnany (priemer 21,3 mg.l⁻¹). Základné chemické zloženie podzemných vôd je v oblastiach environmentálnych záťaží často zmenené a posúva sa zo štandardných typov (napr. Ca-Mg-HCO₃ typ) k typom s výraznejším zastúpením látok sekundárneho pôvodu (Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻), čo sa prejavuje na častom výskyte antropogénne zmenených typov vôd ako sú napr. Ca-Na-Cl-HCO₃, Ca-Mg-HCO₃-SO₄ typy atď.

Znečistenie sa často prejavuje aj zvýšenými hodnotami **vodivosti**. Priemerná hodnota vodivosti (zo všetkých záznamov) je vypočítaná na úrovni 112 mS.m⁻¹, čo znamená zvýšenú hodnotu v porovnaní s vodami s dominantným primárnym prírodným formovaním sa chemického zloženia. Maximálna hodnota vodivosti v sledovaných vzorkách bola zistená na úrovni až 7270 mS.m⁻¹. Na druhej strane však existujú lokality so špecifickým znečistením, ktoré sa nemusí prejavovať vysokými hodnotami vodivosti (napr. znečistenie stopovými prvkami, organickými látkami).

Počet prekročení IT a ID hodnôt v podzemných vodách podľa Smernice MŽP SR č.1/2015-7 v rokoch 2016 – 2020 pre najčastejšie prekračujúce ukazovatele je uvedený v tab. 4. Až v oblasti 88 EZ (1165 prípadov) boli zistené prekročenia IT kritéria pre **TOC**, čo je ovplyvnené aj nízkou hodnotou tohto kritéria (5 mg.l⁻¹). Znečistenie organickými látkami (ktoré indikuje tento skupinový ukazovateľ) je však na druhej strane pomerne bežné, a to či už pri lokalitách typu komunálnych skládok, ropného znečistenia, prípadne iných zdrojov znečistenia. TOC môže byť zistené vo zvýšených obsahoch aj v antropogénne neovplyvnených podzemných vodách (zvyčajne spôsobené prítomnosťou humínových kyselín a fulvokyselín). V prípade ďalšieho skupinového ukazovateľa organického znečistenia **ChSK_{Mn}** boli zistené prekročenia IT kritéria až na 66 lokalitách (408 prípadov).

So **znečistením zo skládok**, ako aj niektorých iných druhov kontaminácie, súvisí častý výskyt zvýšených obsahov **bóru** (prekročenia IT kritéria boli v rokoch 2016 – 2020 zaznamenané na 9 lokalitách – 31 prípadov), **Cl**

(prekročenia IT kritéria na 44 lokalitách – 467 prípadov), NH_4^+ (prekročenia IT kritéria na 73 lokalitách – 609 prípadov), resp. zvýšených hodnôt **vodivosti** (prekročenia IT kritéria na 39 lokalitách – 296).

Zo **špecifických organických látok** sa na sledovaných lokalitách EZ javia ako najproblematickejšie **chlórované alifatické uhľovodíky** (prekročenia príslušných IT hodnôt boli zaznamenané na 35 lokalitách), najmä cis 1,2-dichlóretén (230 prípadov), tetrachlóretén (264 prípadov), trichlóretén (178 prípadov, chlórétén (125 prípadov).

Látky zo skupiny **PAU** (polycyklické aromatické uhľovodíky) boli nad príslušné IT kritériá sledované na 10 lokalitách. Silné znečistenie zapríčinené ropnými látkami prejavujúce sa vysokými obsahmi uhľovodíkového indexu (NELui) nad IT kritérium bolo zistené na 23 lokalitách (117 prípadov).

V oblasti sledovaných záťaží je pre Slovensko typické aj prekročenie kvalitatívnych kritérií pre niektoré **stopové anorganické prvky**. **Arzén a antimón**, najmä vďaka zaradeniu banských lokalít do monitorovania, prekračujú intervenčné kritériá na 18 (As), resp. 13 lokalitách (Sb) – 105 prípadov (As), resp. 107 prípadov (Sb). Zvýšený obsah arzenu sa spája aj s priemyselnou činnosťou (napr. lokalita 1 Nováky – NCHZ – areál závodu). Na 47 lokalitách (107 prípadov) bolo v podzemných vodách zistené prekročenie IT hodnoty pre **hliník**. Určené IT kritérium pre Al ($0,4 \text{ mg.l}^{-1}$) je pomerne nízke, nakoľko v podmienkach Slovenska je výskyt prirodzených koncentrácií Al do $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ bežný (hliník vo väčšine prípadov v rámci hodnotených EZ pravdepodobne nepredstavuje významnejšie environmentálne alebo zdravotné riziko).

Medzi **menej problematické ukazovatele** v podzemných vodách z pohľadu nami sledovaných lokalít EZ sa javia napríklad vyššie nekomentované stopové prvky, fluoridy, dusitany, kyanidy, fenoly, chlórbenzény, resp. špecifické organické látky skupiny BTEX, PCB a OCP

Prehľad výskytu obsahov znečisťujúcich látok nad IT kritériá podľa smernice MŽP SR č.1/2015-7 v rokoch 2016 až 2020 na jednotlivých monitorovaných lokalitách je uvedený v tab. 5 (zoraďené vzostupne podľa poradového čísla). Z informácií získaných v rámci monitorovania v rokoch 2016 až 2020 vyplýva, že na 55 lokalitách nebolo zistené významné znečistenie podzemných alebo povrchových vôd vplyvom posudzovaných EZ (v niektorých prípadoch bolo zistené zvýšenie obsahov NH_4^+ , TOC, ChSK_{Mn} , hodnôt vodivosti, príp. iných ukazovateľov, tieto však nepredstavovali výraznejšie ohrozenie kvality vôd alebo boli zistené jednorazovo prípadne lokálne na malej ploche). Ide o lokality s poradovým číslom 11, 16, 18, 42, 45, 46, 52, 57, 61, 63, 69, 70, 72, 73, 74, 75, 80, 84, 86, 88, 89, 92, 93, 94, 95, 99, 100, 102, 105, 107, 108, 110, 112, 114, 115, 120, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 133, 141, 145, 148, 152, 154, 158, 159, 162, 164, 166, 169.

Naopak, významné znečistenie podzemných alebo povrchových vôd, prejavujúce sa vysokými obsahmi viacerých znečisťujúcich látok, bolo v rokoch 2016 – 2020 sledované predovšetkým na lokalitách s poradovým číslom 1, 4, 5, 6, 8, 12, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 30, 33, 35, 36, 38, 40, 43, 48, 50, 51, 58, 59, 65, 66, 71, 81, 85, 91, 96, 103, 104, 106, 116, 137, 142, 147, 155, 156, 165, 171.

Tab. 3 Základné štatistické parametre vybraných fyzikálno-chemických ukazovateľov stanovených vo vodách

	jednotka	ID - indikačné	IT - intervenčné	priemer	medián	smerodajná odchýlka	minimum	maximum	počet meraní/analýz
teplota vody	°C			11,6	11,6	2,87	0,1	29,3	7785
pH		6 – 6,5 a 8,5 – 9	< 6 a > 9	7,24	7,15	0,626	1,4	13,03	6998
vodivosť pri 25 °C	mS.m ⁻¹	200	300	112	81,92	177	0,431	7270	7751
tvrdosť vody celk. (Ca + Mg)	mmol.l ⁻¹			4,56	3,68	6,37	0,08	178	5312
O ₂	mg.l ⁻¹			3,57	1,785	4,51	0	96,1	7662
O ₂	% nasýtenia			32,7	16,8	36,6	0	542	7651
Ca ²⁺	mg.l ⁻¹			123	103	209	2,2	6090	5312
Mg ²⁺	mg.l ⁻¹			36,2	24,95	38,57	0,07	635	5312
Na ⁺	mg.l ⁻¹			70,3	21,2	432	1,04	26900	5312
K ⁺	mg.l ⁻¹			16,5	3,1	126	0,18	6770	5312
NH ₄ ⁺	mg.l ⁻¹	1,20	2,40	3,2	0,08	21,7	0,01	852	6399
Fe _{celk}	mg.l ⁻¹			1,83	0,05	15,1	0	525	5638
Mn	mg.l ⁻¹			1,29	0,066	27,8	0,001	1560	5650
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹			119	57	206	0,61	6600	6247
Cl ⁻	mg.l ⁻¹	150	250	113	31,2	511	1	13865	6249
F ⁻	mg.l ⁻¹	2	4	1,15	0,24	2,45	<0,1	15,4	340
NO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹			21,3	4,61	58,9	<0,05	1270	6125
NO ₂ ⁻	mg.l ⁻¹	0,40	0,50	0,109	0,02	0,357	<0,01	4,2	1411
HCO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹			387	359	332	0	10370	5069
CO ₃ ²⁻	mg.l ⁻¹			13,09	0	496	0	34260	5067
OH ⁻	mg.l ⁻¹			1,38	0	23,9	0	826	5055
CO ₂ voľný	mg.l ⁻¹			55,0	34,32	96,4	0,88	3458,4	4820
CN ⁻ (kyanidy celk.)	mg.l ⁻¹	0,25	0,50	0,020	0,005	0,073	<0,002	1,25	704
Al	mg.l ⁻¹	0,25	0,40	0,079	0,025	0,591	<0,005	26,7	5364
B	mg.l ⁻¹	0,50	5	0,304	0,058	1,28	<0,03	68	5643
Ba	mg.l ⁻¹	1	2	0,174	0,077	4,35	<0,005	317	5310
As	µg.l ⁻¹	50	100	27,9	1,4	234	<0,1	6531	4362
Sb	µg.l ⁻¹	25	50	15,69	0,5	245	<0,5	9096	4342
Pb	µg.l ⁻¹	100	200	1,30	0,5	4,90	<0,1	158	4117
Co	µg.l ⁻¹	100	200	3,33	2	18,9	<2	743	3822
Ni	µg.l ⁻¹	100	200	66,6	2	1841	<1	84400	4098
Cd	µg.l ⁻¹	5	20	0,919	0,1	11,9	<0,1	260	3905
Cu	µg.l ⁻¹	1000	2000	45,6	2	290	<1	8700	4122
Zn	µg.l ⁻¹	1500	5000	120	4	1681	<1	40300	4118

	jednotka	ID - indikačné	IT - intervenčné	priemer	medián	smerodajná odchýlka	minimum	maximum	počet meraní/analýz
Mo	µg.l ⁻¹	180	350	11,9	3	56,57	<2	859	3902
V	µg.l ⁻¹	150	300	7,097	2	136	<2	7900	3822
Cr (chróm celk.)	µg.l ⁻¹	150	300	32,7	2	1339	<1	83900	4109
Cr ⁶⁺	µg.l ⁻¹	35	75	0,343	0,01	1,47	<0,003	11,5	71
Hg	µg.l ⁻¹	2	5	1,77	0,1	10,1	<0,1	75	134
P (fosfor celk.)	mg.l ⁻¹			0,197	0,02	4,64	<0,01	259	3681
CHSK _{Mn}	mg.l ⁻¹	5	10	5,70	1,9	25,16	<0,3	1466	4819
CHSK _{Cr}	mg.l ⁻¹			366	27	3288	<6	43680	193
TOC	mg.l ⁻¹	2	5	9,44	2,4	147	<0,1	9800	5478
PAL A (tenzidy aniónaktívne)	mg.l ⁻¹	0,25	0,50	4,15	0,06	86,6	<0,02	2200	647
FNI (fenolový index)	mg.l ⁻¹	0,02	0,06	0,027	0,01	0,100	<0,01	1,38	733
AOX	mg.l ⁻¹			0,142	0,04	0,421	<0,01	4,49	138
uhl'ovod. index C ₁₀ -C ₄₀	mg.l ⁻¹	0,25	0,50	8,86	0,02	202	<0,02	6350	1676
benzén	µg.l ⁻¹	15	30	65,4	0,2	561	<0,1	9648	748
toluén	µg.l ⁻¹	350	700	93,1	0,2	1260	<0,1	22626	745
etylbenzén	µg.l ⁻¹	150	300	47,7	0,2	502	<0,1	9780	747
o-xylén	µg.l ⁻¹	250	500	3,265	0,2	41,9	<0,1	821	679
m-xylén	µg.l ⁻¹	250	500	25,0	0,2	319	<0,2	6020	612
p-xylén	µg.l ⁻¹	250	500	4,775	0,2	57,8	<0,2	1160	613
xylény (o-, m-, p-)	µg.l ⁻¹	250	500	27,8	0,2	364	<0,1	7186	749
m,p-xylén	µg.l ⁻¹			27,0	0	342	<0,2	6536	680
styrén	µg.l ⁻¹	20	50	2,55	0,2	40,3	<0,2	975	682
chlóretén/vinylchlorid	µg.l ⁻¹	5	10	17,99	0,2	297	<0,1	9840	2485
1,1-dichlóretén/DCE	µg.l ⁻¹	10	20	2,599	0,2	42,5	<0,1	1788	2484
cis-1,2-dichlóretén/DCE	µg.l ⁻¹	25	50	147	0,2	2373	<0,1	64911	2484
trans-1,2-dichlóretén/DCE	µg.l ⁻¹	25	50	2,10	0,2	24,7	<0,1	751	2485
1,2-dichlóretén/DCE (cis, trans)	µg.l ⁻¹	25	50	149	0	2388	<0,1	65283	2488
1,1,2-trichlóretén/TCE	µg.l ⁻¹	25	50	269	0,2	3096	<0,1	75636	2476
1,1,2,2-tetrachlóretén/PCE	µg.l ⁻¹	10	20	136	0,2	1548	<0,1	35105	2485
PCE a TCE - suma	µg.l ⁻¹			403	0,6	3669	<0,1	78469	2488
dichlóretán	µg.l ⁻¹	15	30	1,08	0,2	5,84	<0,1	139	1880
trichlóretán/chloroform	µg.l ⁻¹	25	50	1,83	0,2	15,86	<0,1	456	2089
tetrachlóretán	µg.l ⁻¹	5	10	3,648	0,2	60,0	<0,1	1807	2073
1,2-dichlóretán	µg.l ⁻¹	25	50	64,9	0,2	2782	<0,1	123000	1955
1,1,1-trichlóretán	µg.l ⁻¹	50	100	0,279	0,2	2,827	<0,1	132	2335

	jednotka	ID - indikačné	IT - intervenčné	priemer	medián	smerodajná odchýlka	minimum	maximum	počet meraní/analýz
1,1,2-trichlóretán	µg.l ⁻¹	50	100	1,958	0,2	20,65	<0,2	254	151
trihalometány/THMs	µg.l ⁻¹			1,660	0	15,99	<0,1	456	2093
chlórbenzén/MCB	µg.l ⁻¹	15	30	146	0,2	1739	<0,1	28700	798
1,2-dichlórbenzén/DCB	µg.l ⁻¹	1,50	3	9,386	0,2	231	<0,1	6499	795
1,3-dichlórbenzén/DCB	µg.l ⁻¹	1,50	3	0,897	0,2	8,43	<0,1	214	792
1,4-dichlórbenzén/DCB	µg.l ⁻¹	1,50	3	0,738	0,2	4,94	<0,1	104	794
dichlórbenzény/DCB (1,2-, 1,3-, 1,4-)	µg.l ⁻¹	1,50	3	10,4	0	231	<0,1	6509	798
antracén	µg.l ⁻¹	5	10	1,37	0,003	32,1	<0,001	887	1410
benzo(a)antracén	µg.l ⁻¹	0,5	1	6,71	0,003	176	<0,001	5061	1444
fenantrén	µg.l ⁻¹	5	10	11,3	0,019	273	<0,001	7681	1444
fluorantén	µg.l ⁻¹	25	50	7,685	0,003	182	<0,001	5072	1444
benzo(b)fluorantén	µg.l ⁻¹	0,25	0,50	4,16	0,03	114	<0,001	3794	1444
benzo(k)fluorantén	µg.l ⁻¹	0,10	0,20	0,463	0,03	11,3	<0,001	373	1443
naftalén	µg.l ⁻¹	25	50	8,61	0,03	109	<0,001	2665	1469
pyrén	µg.l ⁻¹	25	50	7,545	0,006	186	<0,001	5527	1444
benzo(a)pyrén	µg.l ⁻¹	0,10	0,20	1,276	0,005	33,4	<0,001	1122	1443
indeno(1,2,3-c,d)pyrén	µg.l ⁻¹	0,10	0,20	0,315	0,03	8,135	<0,002	284	1443
chryzén	µg.l ⁻¹	0,10	0,20	1,922	0,003	48,3	<0,001	1326	1444
benzo(g,h,i)perylén	µg.l ⁻¹	0,10	0,20	0,166	0,03	3,859	<0,001	137	1443
dibenzo(a,h)antracén	µg.l ⁻¹			0,031	0,03	0,093	<0,002	3,42	1391
acenaftén	µg.l ⁻¹			10,3	0,03	178	<0,002	5679	1391
acenaftylén	µg.l ⁻¹			0,337	0,03	5,90	<0,002	178	1392
fluorén	µg.l ⁻¹			12,1	0,015	263	<0,002	7000	1392
PAU suma	µg.l ⁻¹	60	120	72,0	0,08	1576	<0,001	44709	1471
PCB 28	µg.l ⁻¹	0,250	1	0,003	0,003	0,000	<0,003	0,003	195
PCB 52	µg.l ⁻¹	0,250	1	0,003	0,003	0,000	<0,003	0,003	195
PCB 101	µg.l ⁻¹	0,250	1	0,003	0,003	0,001	<0,003	0,013	195
PCB 118	µg.l ⁻¹	0,250	1	0,003	0,003	0,002	<0,003	0,023	195
PCB 138	µg.l ⁻¹	0,250	1	0,003	0,003	0,002	<0,003	0,033	195
PCB 153	µg.l ⁻¹	0,250	1	0,003	0,003	0,002	<0,003	0,023	195
PCB 180	µg.l ⁻¹	0,250	1	0,003	0,003	0,003	<0,003	0,043	195
PCB suma	µg.l ⁻¹	0,250	1	0,002	0	0,011	<0,003	0,127	195

Tab. 4 Počet prekročení IT a ID hodnôt v podzemných vodách podľa smernice MŽP SR č.1/2015-7 v rokoch 2016 – 2020 (najčastejšie prekračujúce ukazovatele)

Ukazovateľ	ID kritérium (mg.l ⁻¹)	IT kritérium (mg.l ⁻¹)	počet prekročení ID hodnoty	počet prekročení IT hodnoty
TOC	2	5	1214	1165
NH ₄ ⁺	1,2	2,4	240	609
Cl ⁻	150	250	278	467
ChSK _{Mn}	5	10	501	408
tetrachlóretén	0,01	0,02	71	264
cis 1,2-dichlóretény	0,025	0,05	50	230
trichlóretén	0,025	0,05	59	178
chlóretén	0,005	0,01	50	125
NELui	0,25	0,5	43	117
Al	0,25	0,4	64	107
Sb	0,025	0,05	55	107
As	0,05	0,1	48	105
pH (-)	6,0 – 6,5 a 8,5 – 9,0	menej ako 6,0 a viac ako 9,0	338	101
PAL A (tenzidy)	0,015	0,06	42	70
dichlórbenzény suma	0,0015	0,003	18	49
benzén	0,015	0,03	6	42
NO ₂ ⁻	0,4	0,5	7	34
chryzén	0,0001	0,0002	7	32
B	0,5	5	516	31
1,1-dichlóretén	0,01	0,02	13	31
Mo	0,18	0,35	26	30
	ID kritérium (mS.m ⁻¹)	IT kritérium (mS.m ⁻¹)		
vodivosť	200	300	345	296

Poznámky: ChSK_{Mn} – chemická spotreba kyslíka manganistanom draselným, NELui – uhľovodíkový index (ropné látky)

Tab. 5 Prehľad výskytu obsahov znečisťujúcich látok nad IT kritériá podľa smernice MŽP SR č.1/2015-7 v rokoch 2016 – 2020 na jednotlivých monitorovaných lokalitách

ID	Lokalita EZ	Ukazovatele prekračujúce IT hodnoty
1	Nováky – NCHZ – areál závodu	As, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť, pH, benzén, etylbenzén, dichlórmétán, chloroform, tetrachlórmétán, 1,2-dichlóretén, chlórbenzén, 1,2-dichlórbenzén, 1,3-dichlórbenzén, 1,4-dichlórbenzén, dichlórbenzény – suma, 1,1-dichlóretén, cis 1,2-dichlóretény, tetrachlóretén, trichlóretén, chlóretén (vinylchlorid)
4	Bratislava – Chemika – areál závodu	Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť, NELui, PAL, benzén, styren, benzo(a)antracén, benzo(b)fluorantén, benzo(k)fluorantén, benzo(a)pyrén, indeno(1,2,3-c,d)pyrén, chryzén, benzo(g,h,i)perylén, dichlórmétán, 1,2-dichlórbenzén, 1,3-dichlórbenzén, dichlórbenzény – suma, 1,1-dichlóretén, cis 1,2-dichlóretény, trans 1,2-dichlóretény, tetrachlóretén, trichlóretén, chlóretén (vinylchlorid)
5	Bratislava – Gumon – areál závodu	Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť, NELui, PAL, benzén, chloroform, tetrachlórmétán, 1,3-dichlórbenzén
6	Bratislava – Nové Mesto – Istrochem – širší priestor bývalého závodu	Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , ChSK _{Mn} , TOC, NELui, PAL, benzén, etylbenzén, chloroform, tetrachlórmétán, chlórbenzén, 1,2-dichlórbenzén, 1,3-dichlórbenzén, 1,4-dichlórbenzén, dichlórbenzény – suma, tetrachlóretén, trichlóretén, chlóretén (vinylchlorid)
7	Liptovský Mikuláš – Kožiarske závody	Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , TOC, vodivosť, pH, 1,2-dichlórbenzén, dichlórbenzény – suma
8	Bardejov – areál Bardejovských strojárni (ZTS)	NH ₄ ⁺ , dichlórmétán, cis 1,2-dichlóretény, tetrachlóretén, trichlóretén
10	Hriňová – ZTS Hriňová	Cd, NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, fenolový index
11	Udavské – obalovačka bituménových zmesí	
12	Dubnica nad Váhom – ZTS	Cr _{celk} , NH ₄ ⁺ , tetrachlóretén
13	Lazisko – odkaliská Liptovská Dúbrava	Al, Sb
14	Dúbrava – štôlna a haldy Liptovská Dúbrava	As, Sb

ID	Lokalita EZ	Ukazovatele prekračujúce IT hodnoty
15	Zubrohlava – kalové pole – ZŤS Námestovo	Al, NH ₄ ⁺ , TOC, pH
16	Stropkov – obalovačka	NELui (1x VN16-5)
18	Nesluša – skládka PO a KO I	TOC
20	Stropkov – areál TESLA Stropkov	As, Mo, Sb, NH ₄ ⁺ , cis 1,2-dichlóretény, trichlóretén, vinylchlorid
21	Nové Mesto nad Váhom – skládka KO Mnešice – Tušková	Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , TOC, vodivosť, cis 1,2-dichlóretény, tetrachlóretén, vinylchlorid
22	Piešťany – Chirana	Sb, dichlómetán, chloroform, cis 1,2-dichlóretény, trichlóretén, vinylchlorid
24	Sereď – Niklová huta – skládka lúženca	Cd, Ni, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺
25	Sereď – Niklová huta – areál bývalého podniku	Cd, Co, Ni, Zn, NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , vodivosť
26	Piešťany – bývalá Tesla – kontaminačný mrak pod sídliskom	Cl ⁻ , cis 1,2-dichlóretény, vinylchlorid
27	Nové Zámky – Real H.M. – terminál	Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, NELui, benzén, chlórbenzén
28	Nižný Hrabovec – odkalisko Bukocel	NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn}
29	Poša – odkalisko Chemka Strážske	B, NH ₄ ⁺ , TOC
30	Sliač – Letisko – juh	As, Cl ⁻ , ChSK _{Mn} , TOC, NELui, naftalén, suma PAU, chloroform, tetrachlómetán, chlórbenzén, 1,3-dichlórbenzén, 1,4-dichlórbenzén
31	Kežmarok – OKTAN	NH ₄ ⁺ , TOC, pH, NELui, vinylchlorid
33	Kysucké Nové Mesto – NN Slovakia	Cl ⁻ , ChSK _{Mn} , NELui, vodivosť, benzo(a)pyrén
35	Zlaté Moravce – bývalý areál Calexu	NH ₄ ⁺ , 1,1-dichlóretén, cis 1,2-dichlóretény, tetrachlóretén, trichlóretén, vinylchlorid
36	Zvolen – Bučina – čierna impregnácia	ChSK _{Mn} , TOC, NELui, FNI, antracén, benzo(a)antracén, fenantrén, fluorantén, benzo(b)fluorantén, benzo(k)fluorantén, naftalén, pyrén, benzo(a)pyrén, indeno(1,2,3-c,d)pyrén, chryzén, benzo(g,h,i)perylén, suma PAU
37	Nižný Hrabovec – skládka v areáli firmy Bukocel	Cl ⁻ , NELui
38	Banská Bystrica – Uľanka – areál Chemika a.s.	As, Sb, NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, chloroform, 1,2-dichlóretán, 1,1,2-trichlóretán, 1,1-dichlóretén, cis 1,2-dichlóretény, trans 1,2-dichlóretény, tetrachlóretén, trichlóretén, vinylchlorid
39	Kysucké N. Mesto – Kinex-KLF	1,2-dichlórbenzén, dichlórbenzény – suma, tetrachlóretén
40	Detva – PPS Group	Al, ChSK _{Mn} , TOC, NELui, chryzén, 1,1-dichlóretén, cis 1,2-dichlóretény, trans 1,2-dichlóretény, tetrachlóretén, trichlóretén, vinylchlorid
41	Pohorelá – Strojsmalt Holding	Al, ChSK _{Mn} , tetrachlóretén, trichlóretén, vinylchlorid
42	Lešť (vojenský obvod) – garážové dvory	Al, TOC, dichlómetán
43	Zvolen-Bučina – biela impregácia	Cd, NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, NELui, pH, FNI, fenantrén, suma PAU, dichlórbenzény, vinylchlorid
44	Bajč – skládka TKO	Cl ⁻ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť
45	Žiar nad Hronom – ZSNP - areál skup. spoločností	
46	Bratislava-Ružinov – SPP Votrubova ul.	
47	Komárno – SPP Bratislava	trichlóretén
48	Bratislava-Petržalka – Matador – areál bývalého závodu	Al, Cr _{celk} , NH ₄ ⁺ , TOC, benzén, chlórbenzén, 1,4-dichlórbenzén, dichlórbenzény – suma, cis 1,2-dichlóretény, chlórétén (vinylchlorid)
49	Trnovec nad Váhom – skládka RSTO (Duslo)	Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , TOC, vodivosť
50	Istebné – OFZ – haldy trosky	Al, As, Cr _{celk} , Mo, NH ₄ ⁺ , TOC, vodivosť, pH
51	Medzibrodie nad Oravou – skládka TKO Dolný Kubín – Široká	Al, As, Sb, B, Cl ⁻ , F ⁻ , TOC, vodivosť
52	Bardejov – elektrická stanica (ES)	chloroform
53	Kysucké Nové Mesto – KLF – Energetika	ChSK _{Mn} , 1,3-dichlórbenzén, dichlórbenzény – suma, tetrachlóretén
54	Nížná – OTF – kalové pole Malá Orava	Cd, NH ₄ ⁺ , TOC, vodivosť, pH, dichlórbenzény – suma
55	Myslína – stará skládka TKO	Cl ⁻ , ChSK _{Mn} , pH
56	Svit – skládka Chemosvit	As, NH ₄ ⁺ , TOC
57	Podtureň – skládka Žadovica	NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, pH
58	Predajná – skládka PO Predajná II.	Al, Cd, Sb, Cl ⁻ , TOC, vodivosť, PAL
59	Predajná – skládka PO Predajná I.	Al, Sb, NO ₂ ⁻ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť, PAL

ID	Lokalita EZ	Ukazovatele prekračujúce IT hodnoty
60	Zvolen – Železničné opravovne a strojárne	As, NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC
61	Haniska pri Košiciach – SPP	vodivosť
63	Veterná Poruba – skládka I.	
64	Snina – stará riadená skládka odpadov	B, NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť
65	Nové Zámky – rušňové depo - diagnostické stredisko	vodivosť, cis 1,2-dichlóretény, tetrachlóretén, vinylchlorid
66	Lednické Rovne – skládka Podstránie	Al, As, Ba, Cr _{celk} , Ni, Sb, B, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť, PAL
67	Nemecká – areál Petrochema	Al, ChSK _{Mn} , TOC, PAL
68	Kalinovo – fenolová jama (Žiaromat)	NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, NELui,
69	Levice – obchodné stredisko Benzinolu	
70	Veľké Úľany – obecná skládka KO	NH ₄ ⁺ , TOC (PD70-1, indikačné vrty bez znečistenia)
71	Lučenec – Práčovne a čistiare pri mestskom parku	NH ₄ ⁺ , dichlómetán, 1,1-dichlóretén, cis 1,2-dichlóretény, tetrachlóretén, trichlóretén, vinylchlorid
72	Piešťany – bývalá STS	vinylchlorid (1x VN72-3)
73	Mad – skládka TKO	
74	Neded – areál bývalého PD (QUEEN)	
75	Nitra – nelegálne vypustenie RL pri ČOV (Horné Krškany)	NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , NELui (1x, znečistenie z EZ nezistené)
76	Košice – Juh – stará plynáreň	NH ₄ ⁺ , CN ⁻ , TOC (významnejšie znečistenie nezistené)
77	Špania Dolina – flotačná úpravňa	Al, Sb
78	Partizánska Ľupča – štôľne a haldy Magurka	As, Al, Sb
79	Partizánska Ľupča – odkalisko Magurka	Sb
80	Veľké Rovné – skládka KO I	NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , (1x, podzemné vody nie sú znečistené)
81	Zvolen – Bučina – stará depónia	NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, NELui, antracén, benzo(a)antracén, fenantrén, benzo(b)fluorantén, benzo(k)fluorantén, naftalén, benzo(a)pyrén, chryzén
82	Skalica – areál bývalých ZVL	vodivosť, cis 1,2-dichlóretény, vinylchlorid
83	Svätý Jur – Brestová – skládka s OP	Al, NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC
84	Petrovice – Pšunovice – ihrisko	
85	Bojná – skládka TKO A (stará)	Al, As, Hg, B, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť
86	Pernek – oblasť starých banských diel	Al
87	Nitra – rušňové depo (Cargo)	Cl ⁻ , NELui, tetrachlóretén
88	Hlboké nad Váhom – skládka KO II	
89	Pernek – Dolná Karol štôľňa a halda	Al, Sb (zistené vo výtoky zo štôľne)
90	Banská Štiavnica – odkalisko Lintich	Cd, Zn, ChSK _{Mn}
91	Lučenec – Marián Šustek – M Fruit	Al, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, NELui, cis 1,2-dichlóretény, tetrachlóretén, trichlóretén
92	Pernek – Pavol štôľňa a halda	Al, ChSK _{Mn} (výraznejšie znečistenie vôd nezistené)
93	Dobšiná – skládka odpadov Bingarten	Al
94	Giraltovce – skládka TKO (94)	
95	Unín – zberné naftové stredisko Cunín	ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť (nevýrazný vplyv na kvalitu vôd)
96	Banská Bystrica – bývalá galvanizovňa LOBB	Mo, 1,1-dichlóretén, cis 1,2-dichlóretény, tetrachlóretén, trichlóretén, 1,1,1-trichlóretán
97	Ľubietová – Podlipa (haldy)	Al, Cu, pH
98	Kotešová – skládka PO a KO	Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC
99	Hlboké nad Váhom – skládka KO (pod brezami) V	
100	Hlohovec – Šulekovo – skládky TKO	TOC
101	Polomka – drevokombinát	NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC
102	Pezinok – Tehelná ul. – tok Mahulianka	TOC
103	Rožňava – mrak chlórovaných uhľovodíkov pri kasárňach	Cl ⁻ , ChSK _{Mn} , TOC, NELui, vodivosť, cis 1,2-dichlóretény, tetrachlóretén, trichlóretén, vinylchlorid
104	Plešivec – retenčné nádrže	Al, Co, Ni, V, ChSK _{Mn} , TOC, pH
105	Čierne Kľačany – skládka TKO (pod jabloňovým sadom)	

ID	Lokalita EZ	Ukazovatele prekračujúce IT hodnoty
106	Nové Zámky – bývalé kasárne SA – Novocentrum	cis 1,2-dichlóretény, tetrachlóretén, trichlóretén, vinylchlorid
107	Piešťany – prečerpávací stanica na ropné látky	tetrachlóretén (1x VN107-7)
108	Zlaté Klasy – skládka TKO	
109	Komárno – Madzagoš	As, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť
110	Košice – Juh – VSS Košice	
111	Rimavská Sobota – areál Slovenských cukrovarov	NH ₄ ⁺ , TOC
112	Rimavská Sobota – areál Gemer nákup	Al, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , TOC, tetrachlóretén, trichlóretén
113	Ružomberok – tehelňa	ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť, NELui
114	Stakčín – skládka TKO s OP	Al, NO ₂ ⁻ , ChSK _{Mn} , TOC
115	Belá nad Cirochou – skládka TKO	Al, NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, pH (výraznejší vplyv na kvalitu podzemnej vody nezistený)
116	Hnúšťa – areál bývalých SLZ	Al, As, Cu, NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, pH, FNI, NELui, PAL, tetrachlóretén, trichlóretén
117	Sliach – letisko – produktovod	NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NELui (v posledných rokoch vplyv nezistený)
118	Skalica – skládka Zlatnícka dolina	Al, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť
119	Chotča – skládka TKO Stropkov	NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC
120	Nitra – bývalé sklady PHM na Novozámockej ceste	Cl ⁻ (ropné látky nezistené)
121	Komárov – skládka TKO Lukavica	Al, ChSK _{Mn} , TOC
122	Vráble – skládka KO (časť Židová)	Al, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť
123	Báhoň – staré koryto potoka – skládka	Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , TOC, vodivosť
124	Kolárovo – Pačérok	NH ₄ ⁺ , TOC
125	Lešť (vojenský obvod) – hlavný tábor	Al, ChSK _{Mn} , cis 1,2-dichlóretény
126	Jovsa – skládka komunálneho odpadu	Al, ChSK _{Mn} , TOC (vplyv skládky zistený, ale nie výrazný)
127	Zlaté – skládka TKO	NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC (vplyv skládky zistený, ale nie výrazný)
128	Čaklov – skládka TKO	Al, TOC, pH
129	Levice – Levitex	
130	Stropkov – cintorín jedov Vojtovce	Al, NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC (ovplyvnenie kvality vôd nevýrazné)
131	Papín – skládka NNO	Al, ChSK _{Mn} , TOC, pH (vplyv skládky zistený, ale nie výrazný)
132	Krásny Brod – skládka Monastýr - starý odpad	Al, NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, pH, NELui (vplyv skládky zistený, ale nie výrazný)
133	Rimavská Sobota – areál bývalých ZTS	TOC, trichlóretén
134	Štúrovo – bývalé JCP, sklad asfaltov a olejov s prevádzkami	tetrachlóretén
135	Košice – Šaca – areál U.S. Steel Košice	Al, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , TOC, vodivosť
136	Nové Zámky – mestská skládka TKO	Cl ⁻ , v ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť, pH
137	Trnovec nad Váhom – odkalisko Amerika I (Duslo Šaľa)	B, Cl ⁻ , F ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , TOC, vodivosť
138	Bratislava – Ružinov – Malý Dunaj - vtokový objekt	NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , cis 1,2-dichlóretény
139	Bystričany – ENO – dočasné odkalisko	As, F ⁻ , ChSK _{Mn}
140	Nitra – skládka TKO Katruša	Al, Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ (vplyv skládky zistený, ale nie výrazný)
141	Tlmače – areál SES	
142	Žiar nad Hronom – kalové pole ZSNP	Al, As, Hg, Mo, V, Cl ⁻ , F ⁻ , NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť, pH
143	Stará Ľubovňa – skládka Skalka	Ba, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , TOC
144	Spišská Belá – skládka Za potokom	Al, Cl ⁻ , TOC (vplyv skládky zistený, ale nie výrazný)
145	Stará Turá – areál Chirana	
146	Veľký Slavkov – skládka Pod farmou	ChSK _{Mn} , TOC
147	Smolenice – areál Chemolak	Al, ChSK _{Mn} , TOC, NELui, FNI, benzén, etylbenzén, toluén, xylény, styren, benzo(k)fluorantén, indeno(1,2,3-c,d)pyrén, chryzén
148	Lubina – skládka KO Pačkové	TOC, vodivosť (vplyv skládky zistený, ale nie výrazný)
149	Šaľa – Duslo – výroba kyseliny dusičnej	NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , vodivosť
150	Duslo Šaľa – výroba kyseliny dusičnej	

ID	Lokalita EZ	Ukazovatele prekračujúce IT hodnoty
151	Šafa – Duslo – výroba gumárenských chemikálií	Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , TOC, vodivosť, pH
152	Banská Belá – odkalisko Sedem žien	
153	Lastomír – skládka TKO	Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC
154	Hontianske Tesáre – skládka	Cl ⁻ , ChSK _{Mn} , TOC (vplyv skládky zistený, ale nie výrazný)
155	Žakovce – skládka Úsvit	Al, B, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť
156	Medzev – Strojsmalt	As, NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, NELui, benzo(a)antracén, benzo(b)fluorantén, benzo(k)fluorantén, benzo(a)pyrén, indeno(1,2,3-c,d)pyrén, chryzén, benzo(g,h,i)perylén, suma PAU
157	Modra-Hliny – skládka s OP	Al, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť
158	Udavské – skládka Janov dol	Al
159	Levice – skládka PO Levitex – Nixbrod	NH ₄ ⁺ , TOC (vplyv skládky zistený, ale nie výrazný)
160	Hrabovčák – skládka TKO Technických služieb Svidník	Al, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť
161	Vojany – odkalisko EVO	Mo
162	Kremnické Bane – Ovčín	Al, NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, pH
163	Hlohovec – priemyselný areál (vrátane bývalej Drôtovne)	B, Cl ⁻ , TOC, vodivosť
164	Unín – skládka odpadu	NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ (vplyv skládky zistený, ale nie výrazný)
165	Hlohovec – Šulekovo – Fe-kaly	Al, B, Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , ChSK _{Mn} , TOC, vodivosť
166	Majcichov – skládka TKO	
168	Žiar nad Hronom – stará skládka PO ZSNP	As, Al, TOC
169	Špačince – skládka TKO	NH ₄ ⁺
170	Žiar nad Hronom – skládka TKO Horné Opatovce	F ⁻ , TOC
171	Zemianske Kostofany – areál podniku Xella	cis 1,2-dichlóretény, tetrachlóretén, trichlóretén, vinylchlorid

Účelovo sú na vybraných lokalitách EZ sledované aj povrchové vody. V tab. 6 je uvedený počet prekročení limitných hodnôt najčastejšie prekračujúcich ukazovateľov v povrchových vodách podľa Nariadenia vlády č. 269/2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd (v rokoch 2016 – 2020).

Z pohľadu fyzikálno-chemických ukazovateľov meraných in situ je pomerne častým javom zhoršený kvalitatívny stav povrchových vôd zapríčinený zhoršeným kyslíkovým režimom (36 lokalít – 82 meraní), resp. vysokými hodnotami pH (46 lokalít – 111 meraní).

Podobne ako v podzemných vodách, organické znečistenie na viacerých lokalitách indikujú zvýšené obsahy skupinového ukazovateľa TOC (33 lokalít – 171 meraní). Zo znečistením zo skládok, ako aj niektorých iných druhov kontaminácie, súvisí výskyt zvýšených obsahov Cl⁻ (17 lokalít – 62 meraní), NH₄⁺ (35 lokalít – 100 meraní), NO₃⁻ (27 lokalít – 96 meraní), SO₄²⁻ (20 lokalít – 63 meraní), Na⁺ (24 lokalít – 100 meraní), Ca²⁺ (39 lokalít – 211 meraní), Mn (33 lokalít – 110 meraní), resp. zvýšených hodnôt vodivosti (39 lokalít – 171 meraní).

Špecifické organické látky boli v povrchových vodách zistené na lokalitách Piešťany – Chirana (látky zo skupiny PAU, dichlómetán, cis 1,2-dichlóretén), Kotešová – skládka PO a KO (látky zo skupiny PAU), Lučenec – Práčovne a čistiare pri mestskom parku (tetrachlóretén, trichlóretén, dichlómetán, cis 1,2-dichlóretén), Lešť (vojenský obvod) – garážové dvory (trichlóretén, cis 1,2-dichlóretén), Zvolen – Bučina – čierna impregnácia (látky zo skupiny PAU), Stropkov – areál TESLA Stropkov (cis 1,2-dichlóretén, trichlóretén), Banská Bystrica – Uľanka – areál Chemika a.s. (cis 1,2-dichlóretén, trichlóretén), Detva – PPS Group (cis 1,2-dichlóretén, látky zo skupiny PAU), Bystričany – ENO – dočasné odkalisko (cis 1,2-dichlóretén), Predajná – skládka PO Predajná (dichlóbenzény, látky zo skupiny PAU).

Zo stopových prvkov boli v povrchových vodách sledované predovšetkým nadlimitné obsahy As (12 lokalít – 69 meraní), Al (30 lokalít – 55 meraní), Ni (5 lokalít – 22 meraní) a Cu (7 lokalít – 23 meraní).

Tab. 6 Počet prekročení limitných hodnôt v povrchových vodách podľa Nariadenia vlády č. 269/2010 v rokoch 2016 – 2020 (najčastejšie prekračujúce ukazovatele)

Ukazovateľ	Jednotka	Limit	Počet vzoriek nespĺňajúcich kritérium
Ca ²⁺	mg.l ⁻¹	100	211
Vodivosť	mS.m ⁻¹	110	171
TOC	mg.l ⁻¹	11	129
pH	-	6 – 8,5	111
Mn	mg.l ⁻¹	0,3	110
Na ⁺	mg.l ⁻¹	100	100
N-NH ₄ ⁺	mg.l ⁻¹	1	100
N-NO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	5	96
Rozpustený kyslík	mg.l ⁻¹	viac ako 5	82
As	µg.l ⁻¹	20*	69
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	250	63
Cl ⁻	mg.l ⁻¹	200	62
Al	mg.l ⁻¹	0,2	55
Fosfor celkový	mg.l ⁻¹	0,4	46
N-NO ₂ ⁻	mg.l ⁻¹	0,02	43
Zn	µg.l ⁻¹	100*	30
cis 1,2-dichlóretén	µg.l ⁻¹	0,4	28
Cu	µg.l ⁻¹	20*	23
Ni	µg.l ⁻¹	20*	22

Poznámky: * K hodnotám uvedeným v NV269/2010 je potrebné pripočítať hodnoty požadovaných koncentrácií pre daný vodný útvar povrchových vôd Slovenska uvedené v osobitnom dokumente (Bodiš et al., 2010)

ZÁVER

V priebehu riešenia geologickej úlohy „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“ v rokoch 2012 – 2015 bola vybudovaná monitorovacia sieť pre 161 lokalít a realizovaná prvá etapa monitorovacích prác. V rámci udržateľnosti tejto úlohy monitorovacie práce pokračovali v rokoch 2016 – 2020. V priebehu monitorovania bolo získané veľké množstvo informácií o kontaminácii podzemných a povrchových vôd.

Celkovo bolo v rokoch 2016 až 2020 realizovaných viac ako 13500 terénnych meraní a odobratých viac ako 7800 vzoriek vôd na stanovenie rôznych ukazovateľov.

Na najväčšom počte až 88 lokalít boli zistené prekročenia IT kritéria TOC, čo je ovplyvnené aj nízkou hodnotou tohto kritéria (5 mg.l⁻¹). Znečistenie organickými látkami (ktoré indukuje tento skupinový ukazovateľ) je však na druhej strane pomerne bežné, a to či už pri lokalitách typu komunálnych skládok, ropného znečistenia, prípadne iných zdrojov znečistenia. So znečistením zo skládok, ako aj niektorých iných druhov kontaminácie, súvisí častý výskyt zvýšených obsahov bóru (prekročenia IT kritéria boli v rokoch 2016 – 2020 zaznamenané na 9 lokalitách.), Cl⁻ (prekročenia IT kritéria na 44 lokalitách), NH₄⁺ (prekročenia IT kritéria na 73 lokalitách), resp. zvýšených hodnôt vodivosti (prekročenia IT kritéria na 39 lokalitách). Zo špecifických organických látok sa na sledovaných lokalitách EZ javia ako najproblematickejšie chlórované alifatické uhľovodíky (prekročenia príslušných IT hodnôt boli zaznamenané na 35 lokalitách), najmä cis 1,2-dichlóretén, tetrachlóretén, trichlóretén, chlórétén. Látky zo skupiny PAU (polycyklické aromatické uhľovodíky) boli nad príslušné IT kritériá sledované na 10 lokalitách. Silné znečistenie zapríčinené ropnými látkami prejavujúce sa vysokými obsahmi uhľovodíkového indexu (NELui) nad IT kritérium bolo zistené na 23 lokalitách.

Pre Slovensko je časté aj prekročenie kvalitatívnych kritérií pre niektoré stopové anorganické prvky. Arzén a antimón, najmä vďaka zaradeniu banských lokalít do monitorovania, prekračujú intervenčné kritériá na 18 (As), resp. 13 lokalitách (Sb). Medzi menej problematické ukazovatele v podzemných vodách z pohľadu nami sledovaných lokalít EZ sa javia ostatné sledované stopové prvky, fluoridy, dusitany, kyanidy, fenoly, chlórbenzény, resp. špecifické organické látky skupiny BTEX, PCB a OCP.

Na základe výsledkov monitorovacích prác v rokoch 2016 – 2020 (Kordík et al., 2020) je odporúčané na lokalitách, kde nie je predpoklad kontaminácie prostredia vplyvom predmetnej EZ, nepokračovať v pravidelných monitorovacích prácach. Na väčšine týchto lokalít však bolo navrhnuté zachovanie monitorovacej siete a účelovú realizáciu terénnych meraní (pH, teplota vody, teplota vzduchu, vodivosť, O₂, senzorické vlastnosti vody, hladina podzemnej vody), príp.

odber vzoriek na analytické spracovanie, napr. v prípade podozrenia na kontamináciu podzemných vôd, alebo skríningovo 1 krát za 2 roky.

Pokračovanie v monitorovacích prácach je odporúčané na lokalitách, v ktorých dlhodobo pretrvávajú významné znečistenie zložiek životného prostredia. Realizácia monitorovania bude pozostávať z terénnych meraní, odberov vzoriek a laboratórnych stanovení vybraných ukazovateľov tak, aby bolo na základe ďalších získaných údajov možné sledovať trendy znečistenia indikatívnych látok na jednotlivých lokalitách. Zoznam monitorovacích miest (objektov) odporúčaných k monitorovaniu v ďalšom období, frekvencia monitorovania a navrhovaný rozsah sledovaných ukazovateľov sú uvedené v práci Kordík et al. (2020).

PodĎakovanie: Informácie použité v článku boli získané v rámci projektu Operačného programu životné prostredie „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“, ktorý bol spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (ITMS kód: 24140110231).



LITERATÚRA

AUXT, A., OROSZLÁNY, J., INGÁR, K., ŠUCHOVÁ, M., PODHORSKÁ, M., ČERVEŇAN, M. (2018): Sanácia areálu SLOVNAFT, a.s. - prevádzka Holič, sanácia environmentálnej záťaže, monitorovanie GF ŽP (posanačný monitoring). Banská Bystrica, HES-COMGEO, 1-43.

BACHŇÁK, M. (2019): TESLA Stropkov a.s. - stará environmentálna záťaž, Monitoring za rok 2018, doplnkový GP ŽP. Rožňava, ENVEX - Ing. Marián Bachňák, 1-17.

BODIŠ, D., KORDÍK, J., SLANINKA, I., KUČÁROVÁ, K., VALÚCHOVÁ, M., SHEARMAN, A., PEKÁROVÁ, P. (2010): Pozadová koncentrácia vybraných prvkov v podzemnej a povrchovej vode. Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava, 2010. 1-95.

FRIČOVSKÝ, B., FRIČOVSKÁ, J., FORDINÁL, K., KORDÍK, J., SLANINKA, I. (2017): Conceptual Site Model of the Lubina – Palčokove Landfill Environmental Loading: A Synthesis and Outcomes of a Short-term Seasonal In-situ and Analytical Measurements. Acta Facultatis Ecologiae. Journal of Faculty of Ecology and Environmental Sciences Technical University in Zvolen, Vol. 34, 15-30.

GÁLISOVÁ, M., KORANDA, K., VALENTA, J., VÝTISKOVÁ, D. (2013): Odstránenie environmentálnej záťaže ES 110/22 kV Krompachy, monitorovanie geologických faktorov životného prostredia, posanačný monitoring za rok 2011 – 2012. Praha, A.S.A., spol. s r.o., 1-12.

INGÁR, K. & AUXT, A. (2017): Nováky - sanácia environmentálnej záťaže v závode ENO v lokalite mazutové hospodárstvo ENO B, monitoring GF ŽP. Banská Bystrica, HES-COMGEO, s.r.o., 1-27.

JANTÁKOVÁ, N., ŽENIŠOVÁ, Z., KORDÍK, J., BENKOVÁ, K. (2018): Monitorovanie vplyvu environmentálnych záťaží v oblasti bývalej rafinérie Apollo v Bratislave. Acta Geologica Slovaca, 10(2), 73-87.

JUSKOVÁ, E., TISCHLER, O., LEŠŠO, J., ŠMALEC, P. (2009): Haniska - realizácia sanačných opatrení starých environmentálnych záťaží - posanačný monitoring. Košice, ENVIRONCENTRUM, s.r.o., 1-40.

KANDERA, K. & JEZŇÝ, M. (2016): Čadca - Sanácia environmentálnej záťaže v bývalom areáli AVC a.s. Čadca po sanácii zemín a podzemných vôd, záverečná správa z posanačného monitoringu vôd za obdobie júl 2014 až august 2016. Bratislava, MŽP SR; Žilina, PROGEO, 1-48.

KORDÍK, J., SLANINKA, I., BAČOVÁ, N., BAHNOVÁ, N., BENKOVÁ, K., BOTTLIK, F., DANANAJ, I., DEMKO, R., FAJČÍKOVÁ, K., FRAJKOR, V., FRIČOVSKÝ, B., GLUCH, A., GONDA, S., GUMÁNOVÁ, J., IGLÁROVÁ, L., JANKULÁR, M., JELÍNEK, R., KOVÁČIK, M., KÚŠIK, D., LENHARDTOVÁ, E., LIŠČÁK, P., MARCIN, D., MAŠLÁR, E., MAŠLÁROVÁ, I., MIKUŠOVÁ, J., OLŠAVSKÝ, M., ONDRÁŠIKOVÁ, B., PAŽICKÁ, A., PEŠKOVÁ, I., PETRO, L., PRAMUKA, S., ŠIMEKOVÁ, J., ZLOCHA, M., ZVAROVÁ, I., MIKITA, S., PAUDITŠ, P., FORDINÁL, K., ŠEFČÍK, P., MICHÁLKO, J., BODIŠ, D., REPČIAK, M., GROLMUSOVÁ, Z., KRONOME, B., KOVÁČIK, M., ČERNÁK, R., SISKÁ, M., MACKOVÝCH, D., REPKOVÁ, R., FINDURA, L., VABCOVÁ, J., TUPÝ, P., JASOVSKÁ, A., MIHALKOVIČ, J., JASOVSKÝ, Z., ILKANIČ, A., LUČIVJANSKÝ, L., OLEJNÍK, M., FEKETE, M., JEZŇÝ, M., ČOPAN, J., KEKLÁK, V., SERES, Z., MACHLICA, A., IGONDOVÁ, S., SOBOŇOVÁ, S., BINČÍK, T., URBAN, O., KOLÁŘOVÁ, J., ZAVADIAK, R., BEDNÁRIK, M., POLÁK, M., VELEBA, P., CHOVANEC, J., ŠTEFÁNEK, J., POSPIECHOVÁ, O., POSPIECH, JÁN, POSPIECH, JURAJ, JURKOVIČ, B., KRIVÁČEK, J., MĚRY, V., URBANÍK, J., GREGOR, T., VYBÍRAL, V., JURČÁK, S., ĎUROVIČ, R., FILO, J., GRETSCH, J., HRUBÝ, V., KRAJNÁK, M., ZVERKA, P., KOMOŇ, J., HOJNOŠ, M., DANIEL, S., UJPÁL, Z., KULTAN, V., BAŠISTA, J., VANÍK, J., HODÁL, M., ZVARA, I., PAUK, J., BABIŠ, P., HUDEC, A., CHOVAN, J., IVANIČ, B., KOČICKÝ, D., MARETTA, M., ŠPILÁROVÁ, I., ŠVEC, P., TURAČEK, D., VAZAN, V., ZIGO, T. (2015): Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. Záverečná správa. ŠGUDŠ Bratislava. 1-252.

KORDÍK, J., SLANINKA, I., BAČOVÁ, N., BAHNOVÁ, N., BENKOVÁ, K., BODIŠ, D., BOTTLIK, F., DANANAJ, I., DEMKO, R., DÉNES, D., FORDINÁL, K., FRIČOVSKÁ, J., FRIČOVSKÝ, B., GONDA, S., GREXOVÁ, S., GURINOVA, E., GYÖRÖG, I., HLODÁK, M., HUSÁR, M., IGLÁROVÁ, L., JANKULÁR, M., JELÍNEK, R., KOTUČ, J., KUBALÍKOVÁ, J., KUBAČ, A., KÚŠIK, D., LENHARDTOVÁ, E., MAŠLÁR, E., MAŠLÁROVÁ, I., MIKUŠOVÁ, J., OLŠAVSKÝ, M., ONDRÁŠIKOVÁ, B., VASILENKOVÁ, A., PEŠKOVÁ, I., PETRO, L., PIJAKOVÁ, R., PRAMUKA, S., SISKÁ, M., STAŠIK, L., STRÍČEK, I., MACKOVÝCH, D., REPKOVÁ, R., FINDURA, L., VABCOVÁ, J. (2020): Udržateľnosť projektu „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“, Zhodnotenie

výsledkov monitorovania v rokoch 2016 – 2020. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava. 1-99.

KORDÍK, J., ŠURANOVÁ, A., JANKULÁR, M., KLÁRISOVÁ, K., ŽENIŠOVÁ, Z., JURKOVIČ, L. (2016): Hodnotenie vplyvu environmentálnych záťaží na podzemné vody a sedimenty v oblasti Serede. Podzemná voda, 22, 2, 112-132.

KORDÍK, J., JANKULÁR, M., ZVAROVÁ, I. (2018a): Zhodnotenie vplyvu environmentálnej záťaže Banská Štiavnica – odkalisko Lintich na životné prostredie. Podzemná voda, 24, 1, 31-50.

KORDÍK, J., JANKULÁR, M., ZVAROVÁ, I. (2018b): Zhodnotenie vplyvu environmentálnej záťaže Banská Belá – odkalisko Sedem žien na životné prostredie. Podzemná voda, 24, 2, 132-152.

NARIADENIE VLÁDY SR Č.269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.

POSPIECHOVÁ, O., POSPIECH, JURAJ, POSPIECH, JÁN, AUXT, A., PODHORSKÁ, M., OROSZLÁNY, J., INGÁR, K. A KOVÁCS, T. (2014): Vyhodnotenie stavu environmentálnej záťaže v areáli Bekaert Hlohovec, a.s., monitoring životného prostredia, vyhodnotenie stavu znečistenia na základe výsledkov dlhodobého monitoringu. Bratislava, AQUATEST P&R, 1-38.

SMERNICA 2000/60/ES EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY z 28. októbra 2000, ktorou sa stanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia spoločenstva v oblasti vodného hospodárstva.

SMERNICA 2006/118/ES EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY z 12. decembra 2006, o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality.

SMERNICA MŽP SR č.1/2015-7 z 28. januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. Vestník MŽP SR, časť 1, roč. XXIII.

ŠOTTNÍK, P., JURKOVIČ, L., HILLER, E., KORDÍK, J. A SLANINKA, I. (2015): Environmentálne záťaže. Banská Bystrica, Slovenská agentúra životného prostredia, 1-301.

ŠTÁTNY PROGRAM SANÁCIE ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ (2010 – 2015), Uznesenie vlády Slovenskej republiky č. 153 z 3. marca 2010.

ŠTÁTNY PROGRAM SANÁCIE ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ (2016 – 2021), Uznesenie vlády Slovenskej republiky.

ŠUCHOVÁ, M., AUXT, A., MÁŠA, B. (2014): ČS SLOVNAFT Kežmarok - Nižná brána, sanácia hydrogeologického prostredia, posadačný monitoring, sanácia environmentálnej záťaže. Banská Bystrica, HES-COMGEO, 1-19.

TISCHLER, O., LEŠŠO, J., ŠMALEC, P., JUSKOVÁ, E. (2010): Komárno - realizácia sanačných opatrení starých environmentálnych záťaží - posadačný monitoring. Košice, ENVIRONCENTRUM, s.r.o, 1-36.

TISCHLER, O., LEŠŠO, J., ŠMALEC, P., JUSKOVÁ, E. (2011): Bratislava - realizácia sanačných opatrení starých environmentálnych záťaží - posadačný monitoring. Košice, ENVIRONCENTRUM, s.r.o, 1-51.

VYBÍRAL, V., HRABINOVÁ, J., GAJDOŠ, V., MATYS, M., NÉMETHYOVÁ, M. (2005): Monitorovanie vplyvu environmentálnych záťaží na geologické činitele životného prostredia vo vybraných regiónoch Západných Karpát, záverečná správa úlohy. Ministerstvo životného prostredia SR, Bratislava, SENSOR spol. s r.o., Bratislava. 1-109.

VYHLÁŠKA MŽP SR Č. 51/2008 Z. Z. ktorou sa vykonáva geologický zákon.

ZÁKON NR SR Č. 569/2007 Z. Z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení neskorších predpisov.

ZÁKON NR SR Č. 364/2004 Z. Z. o vodách v znení neskorších predpisov.

AKTUÁLNE TRENDY GEOCHEMICKÉHO ŠTÚDIA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA 2021
VEDECKÝ ZBORNÍK

Editor: Ľubomír Jurkovič, Claudia Čičáková
Vydal: Slovenská asociácia geochemikov
Adresa vydavateľa: Mlynská dolina, Ilkovičova 6, PriF UK - Katedra geochémie, 842 15 Bratislava

BRATISLAVA, 2021

ISBN 978-80-974132-0-0