



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

Oddelenie geochemie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave

Prírodovedecká fakulta

Katedra geochemie



Slovenská asociácia geochemikov



Slovenská agentúra životného prostredia

GEOCHÉMIA 2023

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

STARÁ LESNÁ

26. 4. - 28. 4. 2023

Editori

E. Jurkovič – J. Kordík – C. Čičáková

Čestné predsedníctvo

Mgr. Michal Maco (SAŽP)
Ing. Peter Církák (MŽP SR)
RNDr. Igor Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ)
prof. RNDr. Peter Fedor, DrSc. (PriF UK)

Recenzenti

prof. RNDr. Edgar Hiller, PhD.
prof. RNDr. Peter Kodéra, PhD.
doc. RNDr. Ján Milička, CSc.
doc. RNDr. Martin Urík, PhD.
doc. RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.
doc. Mgr. Tomáš Lánczos, PhD.
doc. Mgr. Hana Vojtková, Ph.D.
Ing. Hana Horváthová, PhD.
RNDr. Jozef Kordík, PhD.
RNDr. Igor Stríček, PhD.

Odborní garanti

prof. RNDr. Edgar Hiller, PhD. (PriF UK Bratislava)
RNDr. Jozef Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)
doc. RNDr. Martin Urík, PhD. (PriF UK Bratislava)
Ing. Petr Lacina (GEOtest, a. s., Brno)

Organizačný výbor

doc. RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD. (PriF UK)
Ing. arch. Elena Bradiaková (SAŽP)
RNDr. Michal Jankulár, PhD. (ŠGÚDŠ)
Mgr. Veronika Špirová, PhD. (PriF UK)
Mgr. Claudia Čičáková (PriF UK)

Predslov

Vážené kolegyně, vážení kolegovia,

opäť máte možnosť preštudovať zborník príspevkov z tradičnej vedeckej konferencie „GEOCHÉMIA 2023“. V tomto roku 2023 sme pristúpili ku zmene tradičného decembrového termínu a aktuálny 25. ročník konferencie organizujeme v novom termíne. Miestom konania konferencie je tentokrát Kongresové centrum SAV ACADEMIA v Starej Lesnej vo Vysokých Tatrách a aj tento ročník je organizovaný v spolupráci so Slovenskou agentúrou životného prostredia (SAŽP) v rámci *národného projektu 3 Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku*, ktorý umožňuje zvyšovať kvalitu tejto konferencie v jej celkovom formáte.

Konferencia GEOCHÉMIA dlhodobo reprezentuje tradičné fórum, kde sa prezentujú najnovšie poznatky z geochemickej problematiky rôznych vedeckých zameraní, orientovaných na základný výskum a výsledky z aplikovaného výskumu a prieskumu geologického a životného prostredia. Dôležitou súčasťou konferencie sú aj tento rok súkromné spoločnosti, ktoré sa zaoberajú geochemickými a geologickými prácami rôzneho zamerania, a ktoré prezentujú výsledky svojich výskumných aktivít. V zborníku „GEOCHÉMIA 2023“ opäť nájdete aj množstvo ďalších zaujímavých a hodnotných príspevkov z oblasti geochémie, prípadne z ďalších príbuzných vedných odborov. Prierez tém poukazuje na široký záber, význam a perspektívu geochémie ako vedného odboru, ale aj ako odboru s veľkým praktickým využitím.

Konferencia je usporiadaná v rámci činnosti Slovenskej asociácie geochemikov v spolupráci s Oddelením geochémie životného prostredia ŠGÚDŠ v Bratislave, Katedrou geochémie PriF UK v Bratislave a Slovenskou agentúrou životného prostredia. Pozornosť na konferencii bola opätovne venovaná aj mladým vedeckým pracovníkom, celkovo je prihlásených 8 prednášok zaradených do súťaže mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov o najlepšiu prednášku (cena akademika B. Cambela) a 3 postery v súťaži o najlepší poster (cena S. Gazdu). Dúfame, že týmto spôsobom prispejeme k motivácii mladých vedeckých pracovníkov v ich úsilí o zapojenie sa do vedeckej práce v rámci geochémie a príbuzných geovedných a environmentálnych disciplín. Zároveň je konferencia dobrou príležitosťou pre mladých odborníkov, doktorandov a študentov na stretnutie sa s vedeckými pracovníkmi staršej generácie.

Ďakujeme všetkým, ktorí prispeli k vzniku a naplneniu tohto zborníka, ako aj k celkovému zorganizovaniu a priebehu konferencie „GEOCHÉMIA 2023“. Sú to predovšetkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garanti, členovia čestného predsedníctva a organizačného výboru. Dúfame, že ich úsilie nevyjde nazmar a budete po skončení konferencie odchádzať s dobrým pocitom a plný inšpirácie do Vašej ďalšej tvorivej vedeckej práce.

V Bratislave 18. apríla 2023

Lubomír Jurkovič & Jozef Kordík & Claudia Čičáková

Obsah

Koľko diagnóz MKCH je ovplyvnených obsahom Ca a Mg v pitnej vode.....	7
<i>Nina Beňová, Veronika Cvečková, Anna Letkovičová, Stanislav Rapant</i>	
Procesy frakcionácie Sb, As, Pb v autigénnych konkréciách FeOOH	10
<i>Michaela Blažeková, Rastislav Demko</i>	
Publikačná činnosť MŽP SR a SAŽP v oblasti kontaminovaných území v rámci Operačného programu kvalita životného prostredia.....	14
<i>Elena Bradiaková</i>	
Zmena pružnosti ciev v závislosti od obsahu Ca a Mg v pitnej vode	17
<i>Veronika Cvečková, Patrik Čermák, Stela Mrnková, Igor Hajdúk, Stanislav Rapant</i>	
Mobilita a distribúcia fosforu v pôdnych koloidoch s pridaním nanočastíc ZNO	20
<i>Veronika Cyprichová</i>	
Predhorská versus geochemická zonálnosť pôd.....	22
<i>Ján Čurlík, Miroslav Kromka</i>	
Laboratórny výskum prípravy produktov z dolomitovej suroviny vhodných do zmesi pre vsádzku na silikotermickú výrobu kovového horčíka.....	25
<i>Zuzana Danková, Katarína Čechovská, Alexandra Bekényiová, Zuzana Kollová, Erika Fedorová, Pavel Bačo, Jarmila Nováková, Tomáš Zacher, Petra Kalafutová, Valéria Kandriková, Emília Fabinyová, Jaroslav Briančin, Martin Fabián</i>	
Germánium v troskovom odpade z metalurgickej úpravy rúd v Krompachoch	27
<i>Rastislav Demko, Jozef Kordík, Viera Kollárová</i>	
Prepojenie geochemického výskumu sedimentov s hydrochémiou ako komplexný nástroj rekonštrukcie migrácie prvkov v krajine.....	30
<i>Rastislav Demko</i>	
A gold bunch to a gold rush: the environmental footprints (Sudan, a case study)	34
<i>Faisal A. Gread</i>	
Bioprístupnosť arzénu a antimónu v bazídiových hubách rodu masliak (<i>Suillus</i> sp.)	38
<i>Tomáš Faragó, Ivona Kautmanová, Veronika Špirová, Bronislava Lalinská-Voleková, Jana Brčeková, Marek Vaculík, Stanislava Milovská</i>	
Porovnanie sorpcie arzeničnanu na syntetický oxid a oxalát mangánu.....	41
<i>Bence Farkas, Zuzana Farkas, Marek Bujdoš, Martin Urik</i>	
Porovnanie atmosférickej depozície vybraných prvkov z rôznych oblastí.....	43
<i>Jozef Hančulák, Petra Červeňáková, Oľga Šestinová, Lenka Findoráková</i>	
Biodostupnosť potenciálne toxických prvkov v antropogénnej pôde opusteného antimónového ložiska Pezinok	45
<i>Jana Havranová, Pavol Midula, Slavomír Čeňanský, Peter Andráš, Sára Svobodová</i>	
Analýza historickej trosky z Kremnice	48
<i>Slavomír Hredzák, Marek Matik, Lenka Findoráková, Oľga Šestinová, Anton Zubrik, Silvia Dolinská, Ingrid Znamenáčková</i>	
Porovnanie sorpcie Cd, Cu a Zn pomocou sulfidov vytvorených vplyvom baktérií.....	50
<i>Jana Hroncová, Alena Luptáková</i>	
Vývoj znečistenia vybranými látkami v okolí Turbínovej ulice v Bratislave v rokoch 2016-2022.....	52
<i>Michal Jankulár, Jozef Kordík, Igor Stríček, Ivan Györög, Daniel Dénes</i>	

Výsledky podrobného geologického prieskumu pravdepodobnej environmentálnej záťaže v oblasti Gelnice a Jakloviec.....	54
<i>Lubomír Jurkovič, Juraj Macek, Vladimír Malý, Tomáš Faragó, Edgar Hiller, Anton Auxt</i>	
Štatistické zhodnotenie a priestorová distribúcia mineralogických a geochemických dát z polymetalicko-drahotkového ložiska Banská Hodruša.....	57
<i>Peter Koděra, Alexander Kubač, Rastislav Vojtko, Matej Rybárik, Martin Chovan, Jaroslav Lexa, Ján Prcúch</i>	
Kryštalínium Tatier – etalón poznania v Západných Karpatoch	62
<i>Milan Kohút, Marian Janák, Igor Broska</i>	
Živinové složení rybníčních sedimentů	66
<i>Radovan Kopp, Jan Bartoň, Eva Procházková, Marija Radojičić, Edita Studenová</i>	
Sledovanie vplyvu banskej činnosti ako súčasť interného informačného systému ŠGÚDŠ zameraného na monitorovanie environmentálnych záťaží	72
<i>Jozef Kordík, František Bottlik, Ivan Györög, Igor Stríček, Michal Jankulár, Daniel Dénes</i>	
Katsarosit - zinočnatý oxalát v lišajníku <i>Lecidea inops</i> (Wimmelburg, Nemecko).....	74
<i>Viktória Krajanová, Bronislava Lalinská-Voleková</i>	
Fe-oxidujúce baktérie v geochemických procesoch	78
<i>Daniel Kupka, Zuzana Bártošová, Lenka Hagarová</i>	
Distribúcia kontaminantov v jednotlivých zložkách životného prostredia na lokalitách Rákoš, Mlynky a Špania Dolina.....	81
<i>Bronislava Lalinská-Voleková, Jana Brčeková, Tomáš Faragó, Ivona Kautmanová, Katarína Schwartzkopfová, Peter Šottník, Eliška Gbúrová-Štubňová</i>	
Zmeny chemického zloženia vôd podpramenných úsekov krasových prameňov Slovenska a ich vplyv na periphyton	83
<i>Tomáš Lánczos, Pavel Beracko, Igor Kokavec, Alexandra Švídlerová</i>	
Predbežné výsledky komplexného výskumu jaskyne Dezidera Horváta	87
<i>Tomáš Lánczos, Alexander Lačný, Matej Rybárik, Boris Blaškovič</i>	
Atmospheric deposition and trajectories of antimony in Central Europe.....	91
<i>Tomáš Pačes, Michael Krachler, Martin Novák, Markéta Štěpánová, Leona Bohdálková, Eva Přechová</i>	
Informácia o založení asociácie Envisan (Asociácia sanačných spoločností).....	93
<i>Igor Polčan, Jan Hillermann, Pavol Takáč, Peter Sekula, Pavol Tupý</i>	
Mineralógia supergénnych Mn - Fe minerálov v oxidačnej zóne banskoštiavnického rudného ložiska.....	95
<i>Eva Proroková, Stanislav Jeleň, Sergij Kurylo, Stanislava Milovská</i>	
Transport zlatých nanočastíc aplikovaných na listy šošovice sledovaný LA-ICP-MS	98
<i>Martin Šebesta, Shadma Afzal, Michaela Bahelková, Tomáš Vaculovič</i>	
Dôsledky ťažby na environment v oblasti Cu-ložiska Montecatini Val di Cecina (Toskánsko, Taliansko).....	100
<i>Janka Ševčíková, Ján Tomaškin, Peter Andráš, Giuseppe Buccheri, Pavol Midula, Peter Andráš Jr., Matej Šuránek, Nikola Benková, Ingrid Turisová</i>	
Změny v distribuci potenciálně rizikových prvků v kontaminovaných lesních půdách po kalamitní těžbě	102
<i>Václav Tejnecký, Tomáš Davídek, Lenka Pavlů, Ondřej Drábek, Karel Němeček, Petra Vokurková, Luboš Borůvka, Věra Fadrhonsová, Martin Valtera, Radek Novotný</i>	
Príprava bionanočastíc železa v inertnej a aeróbnej atmosfére za účelom odstraňovania PCB	105
<i>Marcela Tlčíková, Hana Horváthová, Jana Gavúrová, Katarína Dercová, Lubomír Jurkovič</i>	

Mineralógia primárnych fáz zo vzoriek pôd, riečnych sedimentov a haldového materiálu vybraných starých banských diel.....	107
<i>Peter Toth, Dušan Kúšik, Peter Šefčík</i>	
Mineralogicko-petrologická charakterizácia bentonitu z ložiska Michal'any-Lastovce a jeho okolia	112
<i>Peter Uhlík, Faisal A. Gread, Adrian Biroň, Michal Majdan, Juraj Šurka, Jana Brčeková, Otilia Lintnerová</i>	
Effect of heterotrophic organisms' interactions with surfaces of ferric oxides and oxohydroxides on bioavailability of hazardous elements	115
<i>Martin Urik, Zuzana Goneková</i>	
Mikroorganizmy jako bioindikátory stavu rekultivace v post-těžebních oblastech	117
<i>Hana Vojtková, Markéta Drešlová, Oto Novák, Veronika Poláková</i>	
Geochemický vývoj důlních vod v biotechnologickém systému čištění důlních vod v Mariánských Radčicích	119
<i>Josef Zeman, Dana Kuchovská, Zdeněk Vilhelm</i>	

KOĽKO DIAGNÓZ MKCH JE OVPLYVNENÝCH OBSAHOM CA A MG V PITNEJ VODE

Nina Beňová, Veronika Cvečková, Anna Letkovičová, Stanislav Rapant

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava,
Katedra geochémie, benova136@uniba.sk

ÚVOD

Vplyv Ca a Mg v pitnej vode na kardiovaskulárne ochorenia (KVO) je známy a popísaný viac ako sedemdesiat rokov (Kobayashi, 1957). Za posledných približne 30 – 40 rokov bol tento vzťah potvrdený vo svete aj na Slovensku nespočetným množstvom autorov (Catling et al., 2005; Jiang et al., 2016; Gianfredi et al., 2017; Rapant et al., 2017). Za posledných 25 – 30 rokov bolo publikovaných viacero článkov popisujúcich vplyv pitnej vody s nízkou tvrdosťou na onkologické ochorenia (Yang et al., 1998, 2000). Existujú tiež štúdie, ktoré popisujú vplyv Ca a Mg v pitnej vode na diabetes mellitus (Joslyn et al., 1990; Yang et al., 1999; Naumann et al., 2017).

Predkladaný príspevok si dáva za cieľ zhodnotiť vplyv obsahu Ca a Mg v pitnej vode na všetky diagnózy zahrnuté v Medzinárodnej klasifikácii chorôb (MKCH).

CHARAKTERISTIKA HODNOTENÝCH OBCÍ

Na hodnotenie bola použitá databáza zdravotných indikátorov (ZI) pre všetky obce Slovenskej republiky (SR), získané v rámci projektu *Environmentálne a zdravotné indikátory Slovenskej republiky* (Rapant et al., 2010). Údaje o zdravotnom stave obyvateľov SR zahŕňajú obdobie 1984 – 2008 (15 ročný priemer). Vytvorili sme dve skupiny obcí, zásobované vodou s rôznou tvrdosťou. Prvá skupina obcí „Mäkká“ voda (MV) zahŕňala 52 676 obyvateľov a druhá skupina obcí „Tvrdá“ voda (TV) zahŕňala 53 118 obyvateľov. Pre porovnanie používame celú SR, z ktorej boli odstránené obce s menej ako 100 obyvateľmi. Celoslovenské priemerné hodnoty predstavujú priemer z 2 762 obcí a teda 5,39 mil. obyvateľov. Údaje obidvoch vyčlenených skupín obcí sú dostupné na internetovej stránke <http://fns.uniba.sk/lifewaterhealth/>. Charakteristika priemerných hodnôt obsahu Ca a Mg je podaná v tab. 1.

METODIKA

V hodnotení zdravotného stavu obyvateľov SR zásobovaných pitnou vodou s rôznou tvrdosťou vychádzame z MKCH

(https://www.nczisk.sk/Documents/aktuality/Medzi_narodna_klasifikacia_chorob_01012023.xls).

Parameter	Normovaná	MV	TV
Ca [mg . l ⁻¹]	> 30	20,7	70,12
Mg [mg . l ⁻¹]	> 10	6,05	26,4
(Ca + Mg) [mmol . l ⁻¹]	1,1 – 5,0	0,77	2,84

Tab. 1 Priemerný obsah Ca, Mg a tvrdosti vody v hodnotených skupinách obcí v porovnaní s hodnotami slovenskej normy pre pitnú vodu.

Poznámka: * odporúčaná hodnota Vyhlášky MZ SR č. 247/2017 Z. z.

MKCH slúži ako štandardný nástroj pre klasické použitie, na porovnanie dát v epidemiológii a na porovnanie rôznych oblastí. Rôzne diagnózy a choroby sú rozdelené do 22 veľkých skupín, z ktorých používame prvých 10. Posledné tri skupiny zahŕňajú problematiku faktorov ovplyvňujúcich zdravotný stav v súvislosti so zdravotníckymi službami a náhodné úmrtia (napr. dopravné nehody). Nakoniec udávame ešte tzv. strednú dĺžku života a očakávané roky života pri narodení (DOZ), ktorá prezieravo odráža vplyv všetkých diagnóz a ochorení. V MKCH je evidovaných 2 037 diagnóz a viac ako 10 000 dielčích diagnóz. V práci sa zameriavame na hodnotenie počtu úmrtí podľa jednotlivých diagnóz v obidvoch vyčlenených skupinách obcí MV a TV a porovnáваме ich s celoslovenskou priemernou hodnotou. Údaje o úmrtnosti sú vyjadrené formou relatívnej úmrtnosti na jednotlivé diagnózy (počet úmrtí na 100 000 obyvateľov).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Porovnanie počtu úmrtí a relatívnej úmrtnosti na hlavné skupiny diagnóz v zmysle MKCH je uvedená v tabuľke 2. Z tabuľky je zjavné, že z 19 hodnotených diagnóz sú nepriaznivejšie údaje o úmrtnosti v 15 diagnózach. V prípade diagnózy VII. (choroby oka) a diagnózy VIII. (choroby ucha) nebolo zaznamenané ani jedno úmrtie v obidvoch skupinách obcí. Len v prípade diagnózy XVI. (perinatálne obdobie) je zaznamenaná mierne vyššia úmrtnosť v skupine obcí MV ako v skupine obcí TV. Dosiahnuté výsledky sú v súlade so svetovými poznatkami v prípade onkologických ochorení, ochorení obehovej sústavy a endokrinných ochorení

(diabetes mellitus). U všetkých ostatných ochorení nie sú vo svetovej literatúre údaje obdobného charakteru.

Prekvapujúce sú najmä zistené údaje o infekčných chorobách, chorobách tráviacej a dýchacej sústavy. Vysvetľujeme si to zatiaľ tak, že najmä Mg je dôležitý pre imunitný systém.

Detailizácia všetkých diagnóz bude náplňou diplomovej práce Bc. Niny Beňovej.

Samozrejme najväčšie rozdiely v počte úmrtí pozorujeme v prípade obehovej sústavy. Skupina obcí MV 6 564 úmrtí a skupina obcí TV 3 235 úmrtí.

Kap.	Kód diagnózy	Názov	SR		Tvrdá voda		Mäkká voda		Podiel úmrtnosti		
			N	RÚ	N	RÚ	N	RÚ	1	2	3
I.	A00-B99	Infekčné a parazitové choroby	3217	0,30	24	0,26	46	0,62	2,41	2,04	0,85
II.	C00-C97	Zhubné nádory	172995	214,05	1223	157,49	2241	278,59	1,77	1,30	0,74
II.	D10-D48	Nezhubné nádory	1221	1,51	9	1,16	11	1,37	1,18	0,91	0,77
III.	D50-D90	Choroby krvi a krvotvorných orgánov a niektoré poruchy s účasťou imunitných mechanizmov	860	1,06	7	0,90	11	1,37	1,10	4,50	0,94
IV.	E00-E90	Endokrinné, nutričné a metabolické choroby	11478	14,20	89	11,46	150	18,65	2,97	1,99	3,59
V.	F00-F99	Duševné poruchy a poruchy správania	220	0,27	0	0,00	1	0,12	0,00	0,46	0,00
VI.	G00-G99	Choroby nervovej sústavy	7678	9,50	27	3,48	111	13,80	3,97	1,45	0,37
VII.	H00-H59	Choroby oka a očných adnexov	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
VIII.	H60-H95	Choroby ucha a hlávového výbežku	14	0,02	0	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
IX.	I00-I99	Choroby obehovej sústavy	429239	531,11	3253	418,91	6564	816,08	1,95	1,54	0,79
X.	J00-J99	Choroby dýchacej sústavy	46435	57,46	302	38,89	750	93,25	2,40	1,62	0,68
XI.	K00-K93	Choroby tráviacej sústavy	38994	48,25	229	29,49	573	71,24	2,42	1,48	0,61
XII.	L00-L99	Choroby kože a podkožného tkaniva	46	0,06	2	0,26	0	0,00	0,00	0,00	4,53
XIII.	M00-M99	Choroby svalovej a kostrovej sústavy a spojivového tkaniva	682	0,84	7	0,90	8	0,99	1,10	1,18	1,07
XIV.	N00-N99	Choroby močovo-pohlavnej sústavy	10874	13,45	64	8,24	138	17,16	2,08	1,28	0,61
XV.	O00-O99	Gravidita, pôrod a šestonedelie	50	0,06	0	0,00	2	0,25	0,00	4,02	0,00
XVI.	P00-P96	Určité choroby vzniknuté v perinatálnom období	3205	3,97	25	3,22	22	2,74	0,85	0,69	0,81
XVII.	Q00-Q99	Vrodené chyby, deformity a chromozómové anomálie	2543	3,15	14	1,80	33	4,10	2,28	1,30	0,57
XVIII.	R00-R99	Subjektívne a objektívne príznaky, abnormálne klinické a laboratórne nálezy, nezatriedené inde	7045	8,72	50	6,44	61	7,58	1,18	0,87	0,74
XIX.	S00-T98	Poranenia, otravy a niektoré iné následky vonkajších príčin	48500	60,01	330	42,50	693	86,16	2,03	1,44	0,71
	DOZ	Stredná dĺžka života	-	72,65	-	74,58	-	70,00			

Tab. 2 Porovnanie počtu úmrtí a relatívnej úmrtnosti na hlavné skupiny diagnóz v zmysle MKCH.
Poznámka: N – počet úmrtí, RÚ – relatívna úmrtnosť, 1 – mäkká voda/tvrdá voda, 2 – mäkká voda/Slovenská republika, 3 – tvrdá voda/Slovenská republika

Jedná sa najmä o ischemické choroby srdca I25 (1 390 – 2 525) a akútny infarkt myokardu I21 (317 – 880). Najväčší rozdiel v relatívnej úmrtnosti (prepočet na 100 000 obyvateľov) boli pozorované v prípade diagnóz I35 (choroby aortálnej chlopne) 20,2 krát vyššia v prípade MV, ďalej diagnózy G80 (detské mozgové ochrnutie) 17 krát vyššia v prípade MV a diagnóza N17 (akútne zlyhanie obličiek) 12,5 krát vyššia v prípade MV v porovnaní s TV.

ZÁVER

Z výsledkov prezentovaných v práci je zrejmé, že obsah Ca a Mg v pitnej vode vplýva na oveľa viac diagnóz ako sú súčasne svetové poznatky. Najmä úmrtnosť na tráviacu a dýchaciu sústavu, nervovú sústavu, močopohlavnú sústavu a infekčné ochorenia nie sú doteraz vo svetovej literatúre hodnotené a spájané s obsahom Ca a Mg

v pitnej vode. Rovnako nie je vo svetovej literatúre s obsahom Ca a Mg spájaná stredná dĺžka života. V ďalšom výskume sa zameriame na svetový rešerš a nájdenie mechanizmov pre vysvetlenie týchto rozdielov.



Pod'akovanie: Projekt je podporovaný z finančného nástroja LIFE a príspevkom MŽP SR (LIFE 17 ENV/SK/000036).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Catling, L., Abubakar, I., Lake, I., Swift, L., Hunter, P.R., 2005: Review of evidence for of relationship between incidence cardiovascular disease and water hardness. Norwich, Norfolk, Univ. of East Anglia and Drinking Water Inspectorate, NR47TJ. 1-142.
- Cvečková, V. a Rapant, S., 2022: Zlepšenie zdravotného stavu obyvateľov Slovenskej republiky prostredníctvom rekarbonizácie pitných vôd. Monografia, 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského v Bratislave, 1-78, [print] [online].
- DeLoach, S.S. a Townsend, R.R., 2008: Vascular Stiffness: Its Measurements and Significance for Epidemiologic and Outcome Studies, *Clinical Journal of the American Society of Nephrology*, 3: 184-192.
- Gianfredi, V., Bragazzi, N.L., Nucci, D., Villarini, M., Moretti, M., 2017: Cardiovascular diseases and hard drinking waters: implications from a systematic review with meta-analysis of case-control studies. *Journal of Water and Health*, 15, 1, 31-40.
- Jiang, L., He, P., Chen, J., Liu, Y., Liu, D., Qin, G. et al., 2016: Magnesium levels in drinking water and coronary heart disease mortality risk: A meta-analysis. *Nutrients*, 8, 1, 5.
- Joslyn, S., Lynch, C., Wallace, R., Olson, D., Van Hoesen, C., 1990: Relationship between diabetes mellitus mortality rates and drinking water magnesium levels in Iowa. *Magnesium and Trace Elements*, 9(2), 94-100
- Medzinárodná klasifikácia chorôb – MKCH 10 revízia: <https://www.nczisk.sk/>.
- Naumann, J., Biehler, D., Luťy, T., Sadaghiani, C. 2017: Prevention and therapy of type 2 diabetes- what is the potential of daily water intake and its mineral nutrients? *Nutrients*, 9(8), 914..
- Rapant, S., Letkovičová, M., Cvečková, V., Fajčíková, K., Galbavý, J., Letkovič, M., 2010: Environmentálne a zdravotné indikátory Slovenskej republiky. ŠGÚĎ Bratislava, 1-279.
- 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.
- Yang, C.Y., Cheng, M.F., Tsai, S.S., Hsieh, Y.L., 1998: Calcium, magnesium, and nitrate in drinking water and gastric cancer mortality. *Japanese Journal of Cancer Research*, 89, 124-130.
- Yang, C.Y., Chiu, H.F., Cheng, M.F., Tsai, S.S., Hung, C.F., Tseng, Y.T., 1999: Mg in drinking water and the risk of death from diabetes mellitus. *Magnesium Research*, 12, 131-137.
- Yang, C.Y., Chiu, H.F., Cheng, B.H., Hsu, T.Y., Cheng, M.F., Wu, T.N., 2000: Calcium and magnesium in drinking water and risk of death from breast cancer. *Journal of Toxicology & Environmental Health Part A: Current Issues*, 60(4), 231-241.
- Vyhláška MZ SR č. 247/2017 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. <http://www.zakonypreludi.sk/zz/2017-247> (v znení č. 97/2018 Z. z.).

PROCESY FRAKCIONÁCIE SB, AS, PB V AUTIGÉNNYCH KONKRÉCIÁCH FeOOH

Michaela Blažeková, Rastislav Demko

*Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 3962/1, 817 04 Bratislava
michaela.blazekova@geology.sk*

ÚVOD

FeOOH zlúčeniny sú v prírode častou skupinou minerálov. Sú produktom buď jednoduchšej precipitácie železa z roztoku bohatého na Fe alebo inkongruentného rozpúšťania minerálov obsahujúcich Fe pri reakciách typu voda – hornina, prípadne komplikovanejších procesoch zložených zo série precipitačno-rozpúšťacích udalostí. Zlúčeniny FeOOH sa vyskytujú ako jednoduché povlaky, impregnácie, konkrécie alebo samostatné idiomorfné kryštály. Vhodné fyzikálne podmienky a geochemická podobnosť Fe s inými kationmi umožňuje vstup Pb, Cu, Zn, Ag, As, Sb, Ni, Co do štruktúry FeOOH, čím sa stávajú záznamom fyzikálno-chemických procesov prebiehajúcich počas ich genézy (Cornell et al., 2003; Jurkovič et al., 2019; Taylor et al., 2011).

Cieľom práce je rekonštrukcia genetických procesov na základe analyzovaných prvkov Sb, As, Pb, Zn, Cu v prírodných autigénnych zlúčeninách FeOOH.

METODIKA

FeOOH konkrécie sú prítomné vo vzorkách pôd odobraných pri haldách z rôznych hĺbok. Vzorky boli analyzované pomocou dvoch metodík – celohorninovej chemickej analýzy a elektrónového mikroanalýzátora.

Celohorninová chemická analýza bola vykonaná v laboratóriách GAL na Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Spišskej Novej Vsi pomocou röntgenfluorescenčného spektrometra (XRF). Analyzované boli prvky S, Cl, V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, Hg a TOC (celkový uhlík).

Chemické zloženie pôd bolo následne analyzované pomocou EPMA - elektrónového mikroanalýzátora CAMECA SX100 na Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave. Vzorky pôd boli najprv zbavené vody vysušením na vzduchu, následne impregnované živicom a narezané na tenké platničky, ktoré boli pripravené do formy lešteného výbrusu. Výbrusy boli naparené tenkou vrstvou uhlíka. Pri WDS analýze bol použitý merací prúd 20 nA, urýchľovacie napätie 15 kV a priemer elektrónového lúča

5-10 μm . Analyzované boli nasledovné oxidy: SO_3 , As_2O_5 , P_2O_5 , Al_2O_3 , Sb_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , MnO , FeO , CoO , NiO , CuO , ZnO , PbO , SnO , CdO , K_2O .

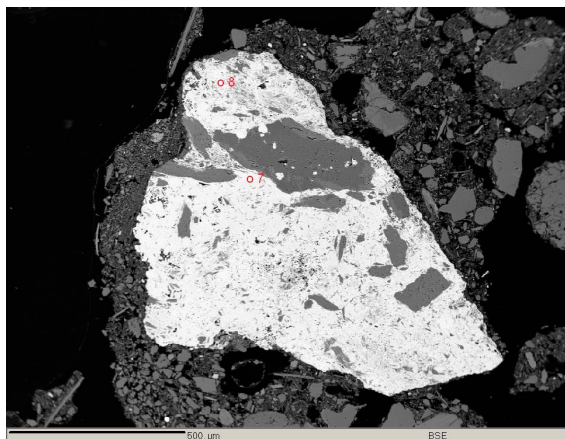
VÝSLEDKY A DISKUSIA

FeOOH zlúčeniny boli analyzované z lokality Jasenie – Lomnistá dolina – Kremnička, ktorá je skúmaná v rámci projektu Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 2. časť kvôli rozsiahlym haldám po ťažbe v minulosti. Na skúmanom území sú známe viaceré výskyty Sb-mineralizácie, ktoré sa nachádzajú v kryštalíniku. Ako nerudný minerál bol pomocou EPMA identifikovaný kremeň, muskovit, biotit, plagioklas, draselný živec, CaMgFe karbonát, akcesorický apatit, zirkón, rutil, xenotím, monazit. Z rudných minerálov bol identifikovaný antimonit vo forme masívnych agregátov alebo ihličkovitých kryštálov, ktorý je hlavným rudným minerálom. Druhý najčastejší výskyt má pyrit s roztrúsenými idiomorfnými zrnami. Arzenopyrit vytvára roztrúsené zrná v kremeň, berthierit prerastá s antimonitom a jamesonit sa najčastejšie vyskytuje na kontakte s antimonitom, alebo vytvára samostatné malé alotriomorfné zrná. V oblasti boli skúmané rôzne objekty, ako pôvodné štôlne Gregor, Jozef, Dolná a Horná Anton štôlna, haldy v ich okolí, príľahlé toky/potoky, pramene a pôdy.

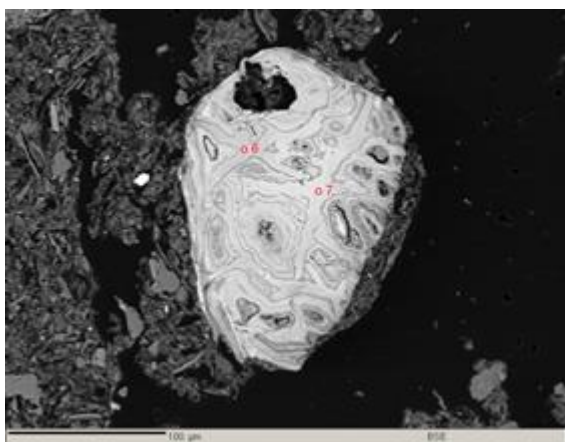
Vzorky pôd tvorí lesná kambizem s humusovým horizontom (0–10 cm) a kambickým Bv-horizontom, odobraná z troch miest na lokalite (Dr. Šefčík). Na celohorninovú chemickú analýzu boli vybrané dve vzorky – PS409-2 a PS409-4. Výsledky ukázali, že obsah As (199 a 209 mg/kg) a Sb (359 a 496 mg/kg) vysoko prekročil IT (intervenčné kritériá) stanovené v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015-7 (pre As – 70 a pre Sb – 40).

Z pôdných vzoriek boli ďalej pomocou EPMA analyzované tri vzorky: PS409-1, PS409-2 a PS409-4. Pôdne vzorky boli tvorené zmesou pôdy, organického materiálu a klastrov minerálov rôznej veľkosti. Počas skúmania výbrusov boli nájdené viaceré miesta s nátekovými a cementačnými zónami, ktoré boli identifikované ako FeOOH s variabilným zložením. FeOOH sa

vyskytujú najmä vo forme cementovaného sedimentu alebo konkrécie so zložitou koncentrickou stavbou (obr. 1, 2), v menšej miere vytvárajú lemy okolo minerálov, alebo roztrúsené tenké žilky. Veľkosť jednotlivých zŕn sa pohybuje od 100 do 1000 μm a sú obklopené pôdnou matrix alebo klastami minerálov ako kremeň a muskovit.



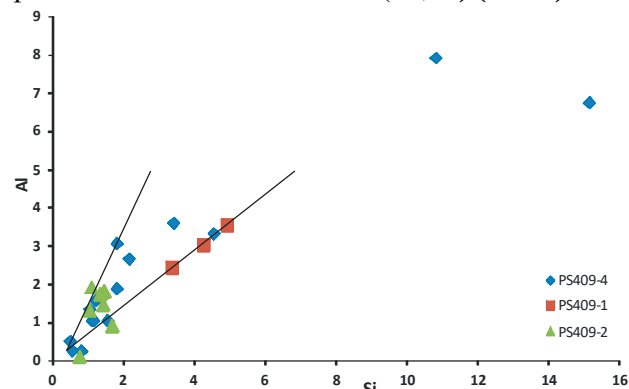
Obr. 1 Detail EPMA analyzovaného úlomku resedimentovaného sedimentu s intergranulárnym matrix cementovaným zlúčeninami FeOOH . Prítomnosť resedimentovaného detritu vo vzorkovaných pôdach ukazuje na vplyv zdedeného geochemického záznamu starších procesov do nového systému aktuálne vznikajúcej pôdy. Pôdna vzorka je z objektu PS409-4. Okolité minerály sú kremeň a muskovit.



Obr. 2 Detail autigénnej konkrécie FeOOH so zložitou koncentricky stratifikovanou stavbou. Konkrécia FeOOH je umiestnená v pôdnom matrix, okolo sú ílové minerály, kremeň, muskovit a biele malé zrno naľavo je baryt. Pôdna vzorka je z objektu PS409-2.

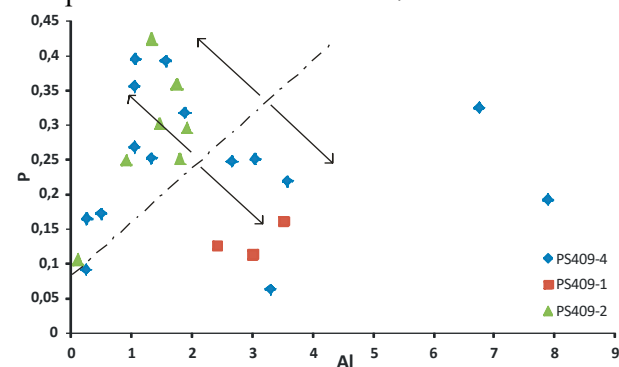
FeOOH konkrécie môžeme rozdeliť na dve skupiny: 1. cementovaný sediment a 2. autigénne konkrécie. Priemerný obsah Fe v prvej skupine (počet analýz 15) je $48,1 \pm 9,7$ hm.% a v druhej skupine (počet analýz 10) $49,5 \pm 3,0$ hm.%. V týchto fázach je zvýšený obsah Si a Al, ktoré museli byť pri precipitácii FeOOH voľne prítomné. Pre existenciu voľnej formy iónu sa však vyžadujú veľmi kyslé podmienky, ktoré boli dosiahnuté

pravdepodobne vďaka zvetrávacím reakciám pri dekompozícii primárnych sulfidov. Prvá skupina má vyššie obsahy Si ($3,1 \pm 4,2$ hm.%) a Al ($2,4 \pm 2,2$ hm.%) ako druhá skupina (Si – $2,1 \pm 1,4$ hm.%, Al – $2,2 \pm 1,0$ hm.%). Zrná, ktoré majú vyšší obsah Al značia kyslejšie pH podmienky, pričom nízky obsah Al značí pohyb Fe, keďže Al sa nedostal do aktívnej fázy. Silné chemické podmienky aktivizujú Al a aj Si, čo sa odrazilo v ich pozitívnom korelačnom trende (+0,91) (obr. 3).



Obr. 3 Pozitívne korelačné trendy Si-Al identifikované v EMPA analýzach fázy FeOOH .

Zaujímavým prvkom nachádzajúcim sa v FeOOH konkréciách je fosfor. Jeho priemerný obsah v oboch skupinách je $0,25 \pm 0,11$ hm.%. Fosfor na svoju precipitáciu potrebuje taktiež buď veľmi kyslé prostredie alebo pochádza z DNA organických fáz. Na základe uvedených výsledkov, aktivita Al nebola spojená s P, v systéme bol voľný a teda pochádzal z iného, organického zdroja. Na obr. 4 vidíme, že v tomto prípade pomer Al-P vytvára symetrické rozdvojenie okolo pôvodného trendu, kde ochudobnenie o P je naopak kompenzované obohatením o Al.

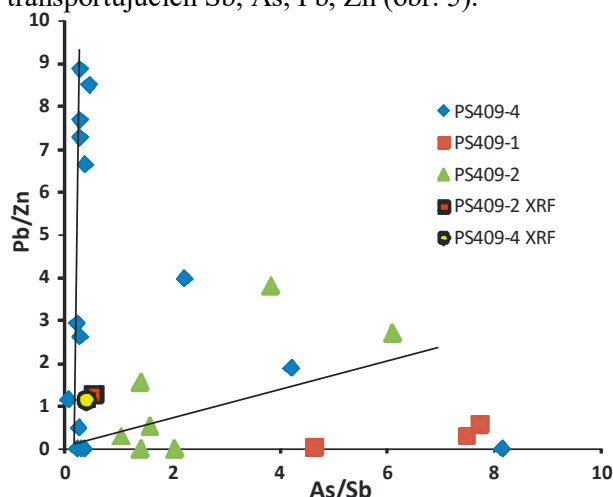


Obr. 4 Distribúcia Al a P v EMPA analyzovaných fázach FeOOH vykazuje symetrické rozdvojenie okolo pôvodného trendu identifikovaného ako štruktúra zrkadlenia, resp. priemer medzi Al bohatou a P bohatou skupinou. Špecifická topológia vývoja Al-P naznačuje sekundárnu redistribúciu pôvodne lineárneho vzťahu Al-P pravdepodobne ako dôsledok diagenetickej rekryštalizácie primárne amorfného FeOOH .

Tieto dve skupiny sa líšia najmä v obsahu stopových prvkov. V FeOOH v prvej skupine je prítomný vyšší obsah Sb ($1,77 \pm 2,0$ hm.%, najvyšší obsah 7,7 hm.%), As ($0,7 \pm 0,6$ hm.%), Pb ($0,16 \pm 0,12$ hm.%) a nižší obsah Zn ($0,04 \pm 0,04$ hm.%) a Cu ($0,02 \pm 0,03$ hm.%). Pozitívny korelačný trend má Sb-As (0,68) aj As-Pb (0,58).

Okrem FeOOH fáz boli analyzované aj organické zvyšky a pôdna matrix. Analýza rastlín nepreukázala zvýšené obsahy toxických prvkov. Analýza matrix (humusovej pôdnej zložky) ukázala nízky obsah Sb (do 0,22 hm.%), P (do 0,44 hm.%), S (do 0,63 hm.%) a stopové množstvá Zn (do 0,10 hm.%), Pb (do 0,04 hm.%) a Cr (do 0,04 hm.%).

Pomer As/Sb v porovnaní s pomerom Pb/Zn z EPMA analýz ukázal vytvorenie troch skupín podľa jednotlivých vzoriek, ktoré sa môžu čiastočne prekrývať. Pomery obsahov As, Sb, Pb a Zn z celohorninovej chemickej analýzy sa premietli k analýzám autigénnych FeOOH, čo značí hlavný proces kontrolujúci zloženie sedimentu – infiltrácia povrchových vôd transportujúcich Sb, As, Pb, Zn (obr. 5).



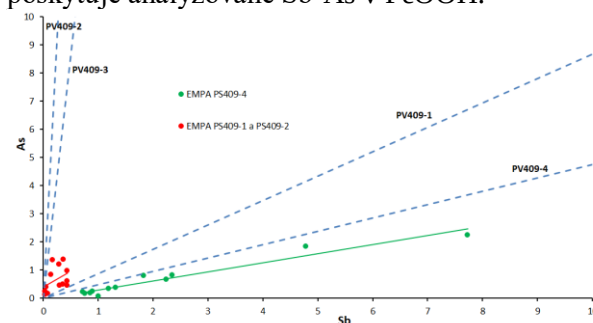
Obr. 5 As/Sb a Pb/Zn EPMA analyzovaných fáz FeOOH voči celohorninovým analýzám pôdneho sedimentu. Prekrytie As/Sb a Pb/Zn chemických analýz sedimentov a trendu určeného EMPA analýzami autigénneho FeOOH identifikuje hlavný proces kontrolujúci zloženie sedimentu, ktorým je infiltrácia povrchových vôd transportujúcich Pb, Zn, Sb, As.

Ak zameníme v pomere Pb/Zn – Zn za Cu môžeme zistiť, že Cu bolo čiastočne zo systému odplavené, keďže nebolo preukázané EPMA analýzou na rozdiel od celohorninovej chemickej analýzy, kde bolo zachytené. Zn a Cu majú v týchto prostrediach vysokú mobilitu a Zn sa pravdepodobne fixoval na FeOOH konkrécie.

Vzťahy Sb/As-P a Sb/As-Al v FeOOH ukázali taktiež dve skupiny, ktoré sme opísali vyššie. Napriek identifikovanej diagenetickej rekrystalizácii kontrolujúcej vnútornú frakcionáciu

Al-P sú vzťahy medzi Sb/As-Al a Sb/As-P stabilné, čo umožňuje predpokladať primárne zachovanú hodnotu Sb/As použiteľnú pre rekonštrukciu primárnych genetických interpretácií.

Z obsahu As a Sb z analýz povrchových vôd bol zostavený modelový trend vody, v ktorom boli takisto oddelené dve skupiny (obr. 6). Sb-As trendy vody majú rovnaký kvalitatívny záznam ako poskytuje analyzované Sb-As v FeOOH.



Obr. 6 pozitívna korelácia medzi Sb a As v autigénnych fázach FeOOH identifikuje dve samostatné skupiny, ktoré kopírujú hydrogeochemické Sb/As analyzovaných povrchových vôd oblasti zo štyroch objektov (PV409-1, PV409-2, PV409-3, PV409-4, modré čiarkované). Usporiadanie a ich vzťah k časovo stabilnému hydrochemickému Sb/As ukazuje, že kvalitatívne sa hydrochemický Sb/As prekopíroval neporušene do autigénneho FeOOH.

Hydrogeochemické výsledky porovnané s mikrochemickým štúdiom ukázali, že analýzy FeOOH sa premietli k línii PV409-4 a medzi línii PV409-1 a PV409-3. Z týchto výsledkov môžeme odvodiť, že z Fe-bohatých vôd z blízkosti rudných fáz (PV409-4) vznikali primárne amorfné fázy - konkrécie, ktoré koprecipitáciou absorbovali Sb a As (zelené body na obr. 6). Následne vznikla železitá cementačná zóna – gossan a došlo k diagenéze za vzniku FeOOH (červené body na obr. 6). Túto teóriu podporuje aj pomer S-Sb, kde na začiatku bola aktivita S vysoká, keďže išlo o kyselinu sírovú pochádzajúcu z rúd a neskôr bol systém prepláchnutý meteorickou vodou, kedy sa S oddelila od Sb. Stopové prvky ako Pb, Zn, Cu sú v analýzach vôd pod detekčným limitom, teda v konkréciách nemôžu pochádzať z okolitých vodných roztokov, ale pravdepodobne z rozplavených rudných fáz.

ZÁVER

Systematickým sledovaním frakcionácie Sb/As v povrchových vodách a ich porovnaním so záznamom Sb/As v analyzovaných fázach FeOOH dochádzame k záverom, že identifikované skupiny Sb/As sú zdedené a prekopírované z pôvodných vôd transportujúcich Sb a As.

Rozdielne pomery Sb/As FeOOH fáz spočívajú v heterogenite zdrojových hypergénnych roztokov. V prípade vysokého Sb/As je roztok priamo zo zvetrávanej rudy, zatiaľ čo v prípade FeOOH s nízkym pomerom Sb/As sa jedná o zmiešané homogenizované vody otekajúce z oblasti.

Identifikované skupiny FeOOH korešpondujú s petrogeneticky rôznymi formami FeOOH, konkrétne erózne dezintegrovaným gossanom a FeOOH cementačného horizontu infiltračnej zóny povrchovej vody.

Vysoká podobnosť chemického zloženia sedimentov a EMPA analyzovaných resedimentovaných fáz FeOOH ukazuje, že hlavným faktorom kontroly chemického zloženia sedimentov je kontaminácia resedimentovaným materiálom.

Pod'akovanie: Výskum bol podporený projektom Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 2. časť. Projekt je financovaný EÚ z operačného programu Kvalita životného prostredia.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cornell, R.M. & Schwertmann, U., 2003:** *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim. <http://dx.doi.org/10.1002/3527602097>
- Jurkovič L., Majzlan J., Hiller E., Klimko T., Volekova-Lalinská B., Méres Š., Göttlicher J., Steininger R. 2019:** Natural attenuation of antimony and arsenic in soils at the abandoned Sb-deposit Poproc, Slovakia. *Environmental Earth Sciences*, Vol. 78, 24.
- Taylor, K. & Konhauser, K., 2011:** Iron in Earth Surface Systems: A Major Player in Chemical and Biological Processes. *Elements*. 7. 83-88. [10.2113/gselements.7.2.83](https://doi.org/10.2113/gselements.7.2.83).

PUBLIKAČNÁ ČINNOSŤ MŽP SR A SAŽP V OBLASTI KONTAMINOVANÝCH ÚZEMÍ V RÁMCI OPERAČNÉHO PROGRAMU KVALITA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

Elena Bradiaková

*Slovenská agentúra životného prostredia, odbor environmentálnych služieb,
Tajovského 28, 975 90 Banská Bystrica, elena.bradiakova@sazp.sk*

Publikačná činnosť Slovenskej agentúry životného prostredia (SAŽP) venovaná problematike environmentálnych záťaží (EZ) či kontaminovaných území v Slovenskej republike (SR) v rámci programového obdobia 2014 – 2020 prebieha po celý čas v úzkej spolupráci s Ministerstvom životného prostredia SR (MŽP SR), a to predovšetkým v úzkej súčinnosti so sekciou geológie a prírodných zdrojov. V rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia (OP KŽP) predstavujú práve publikácie výrazný príspevok v oblasti zlepšovania osvedčenia a informovanosti širokej aj odbornej verejnosti o problematike EZ.

Zlepšovanie prístupu verejnosti k informáciám v oblasti EZ v súvislosti s rozvojom informačnej spoločnosti, podpora integrácie verejnosti, predovšetkým miestnych komunít, do riešenia problematiky EZ a podpora výchovno-vzdelávacej platformy pre verejnosť patria takisto k prioritám strategického dokumentu SR v oblasti EZ – Štátneho programu sanácie environmentálnych záťaží na roky 2022 – 2027 (ŠPS EZ 2022 – 2027) s výhladom do roku 2029.

V rámci projektu spolufinancovaného prostredníctvom OP KŽP a implementovaného SAŽP pod názvom *Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku* (skrátene *INFOAKTIVITY*) boli v priebehu rokov 2017 až 2022 vydané rôzne typy informačných publikácií, ktoré môžeme rozdeliť do nasledovných skupín:

1. Zborníky konferencií

V tejto skupine ide predovšetkým o zborníky konferencie Contaminated Sites, resp. Znečistené územia určené prevažne širšej odbornej verejnosti. Časť z nich bola vydaná aj tlačou (v r. 2018, 2019, 2022), zborníky v r. 2017 a 2020 vyšli len elektronicky a boli, rovnako ako ostatné, vystavené na stránkach konferencie. Zborník záverečnej konferencie projektu, ktorá sa má konať v septembri r. 2023, sa pripravuje takisto ako elektronický.

Zborníky jednotlivých ročníkov sú dostupné na webovej stránke konferencie

<https://contaminated-sites.sazp.sk/>

V rámci projektu *INFOAKTIVITY* boli zastrešené aj tri ročníky konferencie GEOCHÉMIA. Zborníky boli vydané ako súčasť konferencie v r. 2021, 2022 a pripravuje sa aj jeho vydanie aj v apríli 2023 v rámci aktuálneho ročníka konferencie.

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/5-3-5-konferencia-geochemia-2021-5634.html>

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/5-3-5-konferencia-geochemia-2022.html>

2. Informačné letáky

o EZ sú určené prevažne širokej (laickej) verejnosti. V skratke a zrozumiteľnou formou informujú o základných skutočnostiach v oblasti manažmentu EZ na Slovensku. Prvé tri z celkovo plánovaných štyroch v rámci projektu sme už vytlačili, ostatný je pripravený na tlač. Dajú sa nájsť aj na webovej stránke projektu:

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/5-3-7-letak-prospekt-manazment-ez-na-slovensku.html>

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/5-3-7-letak-prospekt-manazment-ez-na-slovensku-5636.html>

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/5-3-7-letak-projekty-v-oblasti-environmentalnych-zatazi-podporene-v-ramci-op-kzp.html>

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/5-3-7-letak-statny-program-sanacie-environmentalnych-zatazi-2022-2027.html>

3. Publikácie ilustrujúce pokrok v manažmente EZ na Slovensku, resp. best practice.

V tejto oblasti boli vydané zatiaľ štyri, jedna z toho bola vytlačená. Dve ďalšie knihy, z ktorých jedna

má byť vydaná aj tlačou v r. 2023, sa aktuálne pripravujú.

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/5-3-6-environmentalne-zataze-na-slovensku-progres-v-rieseni-environmentalnych-zatazi-1.html>

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/5-3-6-environmentalne-zataze-na-slovensku-progres-v-rieseni-environmentalnych-zatazi-2.html>

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/5-3-6-environmentalne-zataze-na-slovensku-progres-v-rieseni-environmentalnych-zatazi-3.html>

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/5-3-9-environmentalne-zataze-na-slovensku-priklady-dobrej-praxe-v-ramci-realizovanych-projektov-prieskumov-sanacii-a-monitorovania-environmentalnych-zatazi-1.html>

4. Odborné publikácie

V tejto skupine sme v r. 2021 vydali príručku pod názvom *Metodická príručka geologického prieskumu životného prostredia v znečistenom území* a strategický dokument *Štátny program sanácie environmentálnych záťaží (2022 – 2027)*. Publikácie sa dajú nájsť na adrese

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/5-3-8-metodicka-prirucka-geologickeho-prieskumu-zivotneho-prostredia-v-znečistenom-uzemi-2021.html>

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/5-3-8-neperiodicke-publikacie-o-ez-statny-program-sanacie-environmentalnych-zatazi-2022-2027.html>

Metodická príručka bola aj vytlačená v náklade 500 ks a je o ňu veľký záujem najmä v radoch predstaviteľov odbornej verejnosti a štátnej správy na úseku EZ.

Tlač ŠPS EZ 2022 – 2027 je v čase konania konferencie GEOCHÉMIA 2023 v štádiu finalizácie procesu verejného obstarávania a ostáva určitá nádej, že publikáciu stihneme vytlačiť a distribuovať počas niekoľkých ostatných prezenčných informačných aktivít projektu INFOAKTIVITY, ktoré by sa mali uskutočniť do konca roka 2023 (dva workshopy pre geológov, exkurzia/terénny kurz pre študentov a záverečná konferencia projektu).

5. Publikácie pre deti

V tejto skupine sme vydali tlačou zatiaľ jednu sadu pracovných listov pre žiakov základných škôl, dva plagáty o EZ a jednu maľovanku približujúcu problematiku znečistených území. Dve ďalšie maľovanky – prvú s témou strojov a zariadení používaných pri prieskumných či sanačných prácach a druhú na tému les a EZ – pripravujeme v spolupráci s externými grafickami.

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/5-4-8-publikacia-malovanka.html>

LITERATÚRA

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze>



Obr. 1 Titulné strany vybraných publikácií vydaných v rámci projektu INFOAKTIVITY (2018 – 2023), hlavná aktivita 5 Informačné aktivity v oblasti EZ

ZMENA PRUŽNOSTI CIEV V ZÁVISLOSTI OD OBSAHU CA A MG V PITNEJ VODE

Veronika Cvečková¹, Patrik Čermák¹, Stela Mrnková¹, Igor Hajdúk², Stanislav Rapant¹¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Katedra geochémie, veronika.cveckova@uniba.sk²Inštitút pre pracovnú rehabilitáciu občanov zo zdravotným postihnutím, Mokrohájska 1, Bratislava

ÚVOD

Meranie pružnosti (tuhosti) ciev je dôležitá prediktívna metóda kardiovaskulárnych ochorení (KVO). Pomocou nej sa dokáže zistiť zhoršený stav kardiovaskulárneho systému ľudí v rámci prediktívnej medicíny/diagnostiky (napr. DeLoach a Townsend, 2008). Okrem tradične uznávaných faktorov vzniku KVO ako je najmä stres, genetické predispozície, obezita, fajčenie a nezdravý životný štýl sa pri vzniku KVO výrazne uplatňujú aj environmentálne faktory. Najmä chemické zloženie pitnej vody a v rámci neho obsah Ca a Mg v pitnej vode (napr. Rapant et al., 2017; Rosborg, a Kožíšek, 2020). V predkladanom článku hodnotíme meranie pružnosti ciev obyvateľov v obciach, ktorí sú zásobovaní pitnou vodou s rôznou tvrdosťou. Taktiež hodnotíme zmenu pružnosti ciev u obyvateľov u ktorých došlo k zmene obsahu Ca a Mg v pitnej vode.

CHARAKTERISTIKA HODNOTENÝCH OBCÍ

Meranie pružnosti ciev (MPC) bolo realizovaná v piatich obciach Slovenskej republiky (SR). V prvej fáze bola pružnosť ciev zmeraná 100 obyvateľom zásobovaných „mäkkou“ pitnou vodou a 100 obyvateľom zásobovaných „tvrdou“ pitnou vodou. Obyvateľom, ktorí boli pôvodne zásobovaní „mäkkou“ pitnou vodou bola pružnosť ciev zmeraná ešte tri krát, potom čo sa obsah Ca a Mg v ich pitnej vode zvýšil (Cvečková a Rapant, 2022). Charakteristika obsahu Ca, Mg a tvrdosti vody v skupine obcí obciach s „mäkkou“ a „tvrdou“ pitnou vodou sú podané v tab. 1. Charakteristika zdravotného stavu v uvedených skupinách obcí je podaná v tab. 2.

Ako je zrejmé z tabuľky 1 obsah Ca a Mg v pitnej vode v obciach zásobovaných „mäkkou“ pitnou vodou sú výrazne nižšie (približne 3 x) ako v obciach zásobovaných „tvrdou“ pitnou vodou. Rovnako zdravotný stav obyvateľov, vrátane relatívnej úmrtnosti na KVO je výrazne horší (viac než o 50 %) v obciach, ktoré sú zásobované „mäkkou“ pitnou vodou.

Obec	Ca	Mg	(Ca + Mg)
	[mg.l ⁻¹]		[mmol.l ⁻¹]
„Mäkká“ pitná voda			
Devičie	30	10,2	1,15
Kokava nad Rimavicou	19,10	3,5	0,62
„Tvrdá“ pitná voda			
Trenčianska Turná	62,4	23,7	2,54
Dolné Vestenice	88,10	27,60	3,33
Nenince	82,60	37,50	3,60

Tab. 1 Obsah Ca a Mg a tvrdosti pitnej vody

Obec	N	DOZ ₀₁₅	ReC ₁₅	ReE ₁₅	ReI ₁₅	ReJ ₁₅
„Mäkká“ pitná voda						
Devičie	302	68,43	213,52	0,00	806,64	94,90
Kokava nad Rimavicou	3 000	71,83	254,04	8,61	822,39	58,13
„Tvrdá“ pitná voda						
Dolné Vestenice	2 575	74,63	128,77	7,43	287,26	9,91
Trenčianska Turná	3 133	77,09	214,96	7,50	454,91	32,49
Nenince	1 394	74,33	258,27	9,57	454,37	38,26

Tab. 2 Charakteristika zdravotného stavu hodnotených obcí.

Poznámka: N – počet obyvateľov; DOZ₀₁₅ – roky; ReC₁₅, ReE₁₅, ReI₁₅, ReJ₁₅ – na 100 000 – štandard SR %; DOZ₀₁₅ – očakávané dožítie pri narodení, vypočítané z 15 rokov 1994 – 2008; ReC₁₅ – relatívna úmrtnosť na zhubné nádory (počet úmrtí na 100 000 živých), počítaná z rokov 1994 – 2008; ReE₁₅ – relatívna úmrtnosť na choroby žliaz s vnútorným vylučovaním (počet úmrtí na 100 000 živých), počítaná z rokov 1994 – 2008; ReI₁₅ – relatívna úmrtnosť na choroby obehovej sústavy (počet úmrtí na 100 000 živých), počítaná z rokov 1994 – 2008; ReJ₁₅ – relatívna úmrtnosť na choroby dýchacej sústavy (počet úmrtí na 100 000 živých), počítaná z rokov 1994 – 2008;

METODIKA MERANIA PRUŽNOSTI CIEV

Meranie pružnosti ciev je podobné ako meranie krvného tlaku, len trvá dlhšie, približne 10 minút. Vykonáva sa prístrojom Arteriograph (vyvinutý v Maďarsku, patentovaný vo viac ako 30 krajinách sveta). Arteriograf dokáže jednoducho a bez zdravotného rizika merať také fyziologické parametre charakterizujúce stav tepien, ktoré sú nezávislé od ostatných známych rizikových faktorov (vek, pohlavie, hodnota tlaku krvi, hladina cholesterolu, fajčenie) a ktoré dokážu spoľahlivo zhodnotiť stav srdcovocievneho systému a predpovedať riziko komplikácií u asymptomatických, na prvý pohľad „zdravých“ pacientov. Meraním pružnosti ciev sa zmeria tzv. rýchlosť pulznej vlny (PWVao), ktorá charakterizuje tlakové pomery v aorte a pružnosť hlavných funkcií malých tepien (bližšie pozri Cvečková a Rapant, 2022). Na základe PWVao je

možné odvodiť tzv. arteriálny vek jednotlivca, teda vek jeho ciev. Ten môže byť rovnaký ako skutočný vek ale aj vyšší, t. j. nepriaznivejší stav kardiovaskulárneho systému (KVS) alebo nižší, t. j. priaznivejší stav KVS. Respondenti, ktorí sa zúčastnili na MPC poskytli údaje o životnom štýle (fajčenie, konzumácia alkoholu, BMI index, vek). Respondenti liečení na KVO (krvný tla, a pod.) neboli zaradení do súboru.

I. Etapa Merania pružnosti ciev

Prvá etapa MPC bola realizovaná za účelom zistenia rozdielov v pružnosti ciev obyvateľov zásobovaných pitnou vodou s rôznou tvrdosťou. Prebehla v máji 2021. Výsledky sú podané v tabuľke 3.

Z výsledkov je zrejmý signifikantný rozdiel v pružnosti ciev prejavujúcich sa v rýchlosti pulznej vlny a aj v rozdieli medzi arteriálnym a skutočným vekom. Respondenti zásobovaní „tvrdou“ pitnou vodou majú obidva parametre výrazne priaznivejšie ako respondenti, ktorí sú zásobovaní „mäkkou“ pitnou vodou.

II. – IV. Etapa Merania pružnosti ciev

Tieto tri etapy MPC boli realizované len v obci Devičie a v Obci Kokava nad Rimavicou. V týchto dvoch obciach sa od júla 2021 obohacovala pitná voda o Ca a Mg. Nárast Mg bol o 10 – 14 mg.l⁻¹ a nárast Ca o 8 – 12 mg.l⁻¹. Merania boli realizované približne v šesť mesačných intervaloch po začatí obohacovania pitnej vody o Ca a Mg (II. Etapa – december 2021, III. Etapa – júl 2022, IV. Etapa – december 2022). Z rôznych príčin sme nedokázali zabezpečiť na MPC všetkých respondentov, ktorí sa zúčastnili I. etapy MPC. V II. – IV. Etape MPC sme zmerali aj náhradných respondentov. Preto výsledky podávame v dvoch formách. Výsledky so všetkými meranými respondentmi a výsledky bez náhradných respondentov.

Ako je na prvý pohľad zrejmé z tabuliek 4 – 5, došlo v obidvoch obciach k výraznému zlepšeniu kardiovaskulárneho systému ľudí. Zlepšenie je pozorované aj v prípade rýchlosti pulznej vlny a taktiež v poklese arteriálneho veku ľudí.

Štatistické parametre	„TVRDÁ“ VODA				„MÄKKÁ“ VODA			
	Nenince, Dolné Vestenice, Trenčianska Turná [n = 100] ³				Devičie, Kokava nad Rimavicou [n = 102] ³			
	Aktuálny vek	Arteriálny vek	Rozdiel ¹	PWVao ² [m . s ⁻¹]	Aktuálny vek	Arteriálny vek	Rozdiel	PWVao [m . s ⁻¹]
	[roky]				[roky]			
Priemer	39,77	42	+2,23	7,96	47,40	+63,82	16,49	9,69
Medián	28	41,5	+2	7,8	49	+68	16	9,75
PWVao ⁴ > 10 m s ⁻¹	7				35			

Tab. 3 Štatistické parametre nameraných respondentov v skupine obcí „mäkká“ voda a v skupine obcí „tvrdá“ voda.

Poznámka: ¹ rozdiel sa vypočíta ako arteriálny vek - skutočný vek; kladné hodnoty znamenajú, že arteriálny vek je vyšší ako skutočný vek (t. j. horší stav tepien) a naopak; ² rýchlosť pulznej aortálnej vlny; ³ počet respondentov; ⁴ počet respondentov s patologickým výsledkom

Etapa merania	Termín merania	N ¹	PWVao	Rozdiel ²	N ¹	PWVao	Rozdiel ²
			[m . s ⁻¹]	[roky]		[m . s ⁻¹]	[roky]
		Všetci respondenti			Bez náhradných respondentov		
I.	máj 2021	47	9,88	25,13	47	9,88	25,13
II.	december 2021	47	9,45	20,83	47	9,45	20,83
III.	jún 2022	41	8,69	14,54	38	9,02	14,32
IV.	december 2022	42	8,56	10,40	38	8,51	9,08

Tab. 4 Výsledky merania pružnosti ciev respondentov v obci Devičie.

Poznámka: ¹N- počet respondentov, ²rozdiel – rozdiel arteriálny vek – skutočný vek

Etapa merania	Termín merania	N ¹	PWVao	Rozdiel ²	N ¹	PWVao	Rozdiel ²
			[m . s ⁻¹]	[roky]		[m . s ⁻¹]	[roky]
		Všetci respondenti			Bez náhradných respondentov		
I.	máj 2021	57	9,65	10,46	57	9,65	10,46
II.	december 2021	51	9,54	8,51	44	9,41	6,77
III.	jún 2022	56	9,21	4,87	42	9,18	4,78
IV.	december 2022	74	9,00	3,7	52	8,95	3,25

Tab. 5 Výsledky merania pružnosti ciev respondentov v obci Kokava nad Rimavicou.

Poznámka: ¹N- počet respondentov, ²rozdiel – rozdiel arteriálny vek – skutočný vek

ZÁVER

Na základe dosiahnutých výsledkov sme jednoznačne potvrdili, že obsah Ca a Mg v pitnej vode má signifikantný vplyv na pružnosť ciev, teda na KVS ľudí. Čím je obsah týchto prvkov v pitnej vode vyšší, tým je lepší aj KVS ľudí. V príspevku sme po prvý raz vo svetovej literatúre potvrdili, že pružnosť ciev obyvateľov, ktorí začali konzumovať pitnú vodu obohatenú o Ca a Mg, sa zlepšuje.



Pod'akovanie: Projekt je podporovaný z finančného nástroja LIFE a príspevkom MŽP SR (LIFE 17 ENV/SK/000036).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cvečková, V. a Rapant, S., 2022:** Zlepšenie zdravotného stavu obyvateľov Slovenskej republiky prostredníctvom rekarbonizácie pitných vôd. Monografia, 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského v Bratislave, 1-78, [print] [online].
- DeLoach, S.S. a Townsend, R.R., 2008:** Vascular Stiffness: Its Measurements and Significance for Epidemiologic and Outcome Studies, *Journal of the American Society of Nephrology*, 3: 184-192.
- 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.
- Rosborg, I. a Kožíšek, F. (ed.), 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 (Print) 978-3-030-18034-8 (eBook).

MOBILITA A DISTRIBÚCIA FOSFORU V PÔDNYCH KOLOIDOCH S PRIDANÍM NANOČASTÍC ZNO

Veronika Cyprichová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, cyprichova16@uniba.sk

ÚVOD

Nedostatok zinku a fosforu je častou príčinou nízkeho výťažku poľnohospodárskych plodín (Korkmaz et al., 2021). Zinok prijímajú rastliny ako kation Zn^{2+} a fosfor ako anión ($\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ a HPO_4^{2-}). Voľne kationy zinku a anióny fosforu reagujú spolu a vytvárajú komplexy nerozpustného fosforečnanu zinočnatého, čo spôsobuje zhoršenie biodostupnosti a deficit zinku pre rastliny (Imran et al., 2015).

Keďže je súčasným trendom aplikácia zinku vo forme nanočastíc oxidu zinočnatého (ZnO-NP) (Šebesta et al., 2020), interakcia voľných aniónov s ich povrchom môže ovplyvniť mobilitu fosforu (napr. kompetitívna adsorpcia), je zámerom nášho experimentu objasniť interakcie fosforu a nanočastíc zinku v najreaktívnejšej časti pôdy, ktorou je pôdny koloid (veľkosť častíc <1 000 nm).

METODIKA

V experimente boli použité dva typy pôd S1 a S4 (2 mm frakcia). Pôdy sa líšia charakterom a najmä hodnotou pH (tab. 1).

Pôda	S1	S4
Kataster obce	Stará Turá	Senec
Charakter	les	pole
Horizont	A	A
pH/H ₂ O	4,5	8,0
Hustota [g.mL ⁻¹]	1,82	1,61
TOC [%]	2,83	3,82
HL [%]	0,73	1,12
HK [%]	0,43	0,53

Tab. 1 Vybrané vlastnosti použitých pôd (HL – humínové látky, HK – humínové kyseliny, TOC – celkový organický uhlík)

Z pôdnych vzoriek bola pripravená a odseparovaná suspenzia koloidných častíc s veľkosťou pod 1 000 nm podľa ISO10390 metódy.

Na porovnanie viazania nanočastíc ZnO a interakciu s fosforom v pôdnom koloide sa použili ZnO-NP s priemerom primárnych častíc 40 nm (20% disperzia ZnO-NP v H₂O, 721077, Sigma-Aldrich) s koncentráciou 20 a 200 mg.L⁻¹.

Experimenty boli realizované v troch paralelných experimentoch, v 50 mL centrifugačných skúmavkách, do ktorých sa nadával príslušný objem pôdneho koloidu a suspenzie ZnO-NP. Po 24 hod dobe trepania na 5 otáčkach.min⁻¹ bola z každej skúmavky odoberaná reprezentatívna vzorka (2 mL), ktorá bola rozložená pri vysokej teplote a v prostredí zmesi kyselín (HCl+HNO₃+HF) a bola v nej stanovená koncentrácia P pomocou ICP-MS a Zn pomocou FAAS. Prvá séria vzoriek (1.) reprezentuje koloidnú frakciu s veľkosťou častíc do 1 000 nm. Po odobratí vzoriek (1.) zo zásobného roztoku boli vzorky centrifugované (3500g; 21 min) a po centrifugovaní boli odobrané vzorky (2.), ktoré reprezentujú nanorozmernú frakciu s veľkosťou častíc okolo 100 nm, vztiahnuté na veľkosť pridaných ZnO-NP. Posledná rozpustená frakcia (3.) bola pripravená odobratím 6 mL vzorky (2.) do skúmaviek s ultrafiltrom (3kDA) a centrifugovaním pri 3500g 30min. Frakcia filtrátu reprezentuje úplne rozpustené prvky, ktoré sú vo veľkosti bioprístupnej pre rastliny. Pre každý typ pôdy/pôdny koloid bol realizovaný aj kontrolný experiment bez pridane ZnO-NP v 3 paralelkách.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pridávaním ZnO-NP do pôdneho koloidu, zvyšujeme podiel rozpusteného a tým pre rastliny bioprístupného zinku v pôde bez ohľadu na jej hodnotu pH (tab. 2).

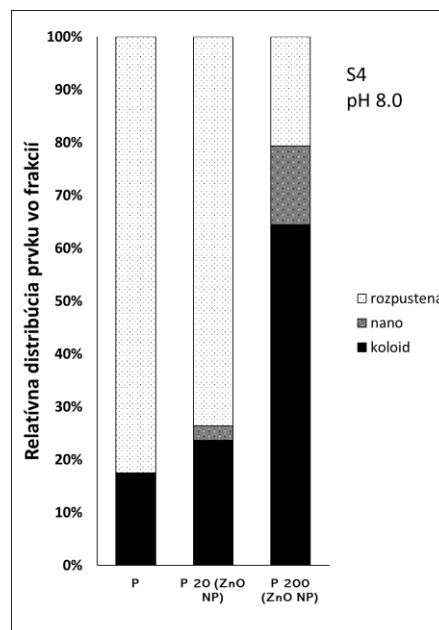
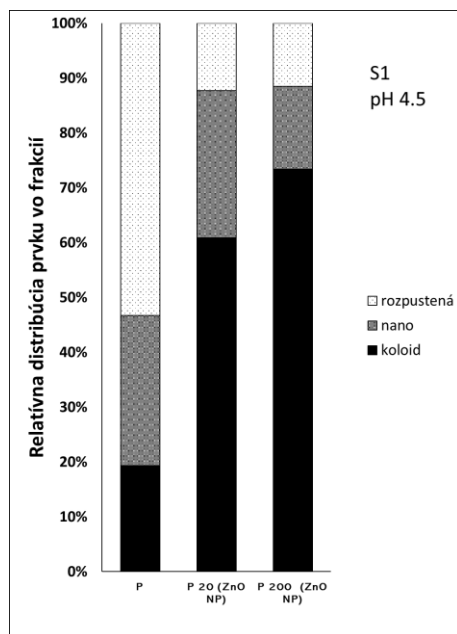
Pôdny koloid		S1	S4
Zn (mmol.L ⁻¹)		0,001	NA
P (mmol.L ⁻¹)		0,029	0,066
ZnO-NP (20 mg.L ⁻¹)	Zn (mmol.L ⁻¹)	0,278	0,094
	P (mmol.L ⁻¹)	0,007	0,062
	Redukcia P	77,0 %	5,5 %
ZnO-NP (200 mg.L ⁻¹)	Zn (mmol.L ⁻¹)	0,344	0,066
	P (mmol.L ⁻¹)	0,007	0,023
	Redukcia P	77,0 %	65,5 %

Tab. 2 Koncentrácia zinku a fosforu v rozpustenej frakcii pôdnom koloide pôdy S1 a S4, bez a s pridaním ZnO-NP s koncentráciou 20 a 200 mg.L⁻¹

V prípade mierne zásaditých pôd je rozpúšťanie ZnO pomalšie a používanie vyššej koncentrácie ZnO-NP ako 20 mg.L⁻¹ nezvyšuje podiel rozpusteného zinku v koloide.

Výsledné bilančné grafy fosforu (obr. 1) pôdy S1 a S4 zobrazujú ich relatívnu distribúciu v jednotlivých veľkostných frakciách koloidu bez

a s pridaním 20 a 200 mg.L⁻¹ ZnO-NP. Výsledok naznačuje, že dochádza jednak k viazaniu rozpusteného fosforu na nanočastice ZnO a potenciálne aj k reakcii voľných fosforečnanových aniónov s kationmi Zn²⁺. Okrem chemického viazania voľného fosforu a zinku, dochádza k sorpcii fosforu na povrch nanočastice.



Obr. 1 Relatívna distribúcia fosforu (P) vo veľkostných frakciách pôdných koloidov S1 a S4, bez a s pridaním 20 a 200 mg.L⁻¹ ZnO – NP. Rozdelenie centrifugáciou na základe veľkosti častíc do frakcií: rozpustená, nano (~100 nm) a koloid (< 1000 nm).

ZÁVER

Okrem použitia vysokej koncentrácie ZnO-NP je významný faktor zmeny koncentrácie rozpusteného fosforu po pridaní ZnO-NP hodnota pH pôdy, čo súvisí s fyzikálnou a chemickou sorpciou fosforu na ZnO-NP. Výsledky experimentov by mali pomôcť objasniť, že pridávanie ZnO-NP a hodnota pH pôdy vplýva na zmenu v rozpustnosti fosforu v pôde a jeho biopristupnosť pre rastliny.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA MŠ SR a SAV č. 1/0175/22 a VEGA 3/2 1/0331/2 a Grantom pre mladých vedeckých pracovníkov UK (UK/122/2023). Na vytvorení uvedeného príspevku sa podieľala aj Slovenská spektroskopická spoločnosť, člen Zväzu slovenských vedeckotechnických spoločností s nasledovným logom:



POUŽITÁ LITERATÚRA

- Imran, M., Rehim, A., Sarwar, N., Hussain, S., 2015: Zinc Bioavailability in Maize Grains in Response of Phosphorous-Zinc Interaction. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. DOI: 10.1002/jpln.201500441
- Korkmaz, K., Akgün, M., Özcan, M., Ozkutlu, F., Kara, Ş., 2021: Interaction effects of phosphorus (P) and zinc (Zn) on dry matter, concentration and uptake of P and Zn in chia. *Journal of Plant Nutrition*, 44, 755-764.
- Šebesta, M., Nemček, L., Urík, M., Kolenčík, M., Bujdoš, M., Vávra, I., Dobročka, E., Matúš, P. 2020: Partitioning and stability of ionic, nano- and micro-sized zinc in natural soil suspensions. *Science of The Total Environment*, 700, 134445.
- Sharifan, H., Moore, J., Ma, X., 2020: Zinc oxide (ZnO) nanoparticles elevated iron and copper contents and mitigated the bioavailability of lead and cadmium in different leafy greens. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 191, 110177.

PREDHORSKÁ VERSUS GEOCHEMICKÁ ZONÁLNOSŤ PÔD

Ján Čurlík¹, Miroslav Kromka²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
Katedra geochemie, curlikj@gmail.com

²Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy, Trenčianska 55, 821 09 Bratislava

ÚVOD

Existencia predhorskej zonálnosti pôd v oblasti Podunajskej nížiny bola v minulosti diskutovaná veľa rokov s protichodnými výsledkami. Bedrna, už v r.1964 zistil, že pôdy na spráši Podunajskej nížiny majú zonálny charakter. Vyčlenil tam *toposekvenciu* pôd, ktorá od najnižších pahorkatinných stupňov zahŕňa: *černozem karbonátový*, *postupne vyššie - černozem modálnu- černozem kambizemnú - černozem hnedozemnú - černozem luvizemnú - hnedozem- hnedozem luvizemnú a na najvyšších pahorkatinných stupňoch luvizem - luvizem pseudoglejovú - pseudoglej- až pseudoglej luvizemný*. Neskôr v tejto súvislosti Bedrna a Mičian (1967) prišli s novým konceptom tzv. *predhorskej (príhorskej) zonálnosti pôd*, podľa ktorého s približovaním k pohoriam rastie humidita klímy spojená s postupne vyšším a vyšším stupňom vylúhovania pôd. Domnievali sa, že klíma je tým hlavným faktorom, ktorý určuje distribúciu zrážok nad priľahlé pahorkatiny a formuje zonálny charakter pôd.

Pojem *toposekvencia* sa v súčasnosti striedavo zamieňa s pôvodným pojmom *katéna* (z *lat. reťaz*), ktorý zaviedol Milne (1936) a rozumie sa pod tým séria odlišných, ale spolu sa vyvíjajúcich pôdných jednotiek na svahu, ktorá odráža zložité vzťahy medzi pôdnymi jednotkami a formami reliéfu resp. *geomorfologickými procesmi*. Mylne týmto termínom vyjadril skutočnosť, že určitej forme svahu odpovedá sekvencia pôdných jednotiek s jednosmernou výmenou látok a energie. Položil tak základ štúdia vzťahov medzi pôdami a formami reliéfu, z čoho sa vyvinula nová interdisciplinárna náuka - *geomorfológia pôd*. Koncept *toposekvencia* (*katéna*) sa aj v súčasnosti často používa a modifikuje (e.g. Urbánek, 2009 ai.). V súčasnosti nesie morfologickú konotáciu, avšak pôdy v *toposekvenciách* (*katénach*) sa líšia nielen morfologicky, ale aj v stupni erózie, v transporte a sedimentácii materiálu, ako aj v stupni vylúhovania, translokácie a ukladania klastogénnych či chemických zložiek pôdy.

Existenciu predhorskej zonálnosti pôd v Podunajskej nížine niektorí autori spochybňovali. (Džatko, 1966; Linkeš, 1976; Hraško & Linkeš, 1988). Nie celkom presvedčivo argumentovali napríklad tým, že na pahorkatinách, ktoré majú celkom iné postavenie voči pohoriam nie sú tendencie zmien humidity so vzdialenosťou od pohoria zreteľné. Namietali tiež, že v zmysle tohto (klimatického) konceptu, by už v zóne černozemi nemali byť prítomné hnedozeme, tak ako je to na Podunajskej nížine. Geochemické štúdium spráši Podunajskej nížiny potvrdilo, existenciu ich zonálnosti (Čurlík, 2007), avšak okrem klimatických faktorov ju výrazne limitujú **geologické** a **geomorfologické** faktory. Určujú smer, intenzitu migrácie prvkov a formovanie krajinných celkov. Hranice klimatických zón a hranice geochemických krajín sa líšia. Preto zonálnosť pôd nemožno chápať ako existenciu samostatných klimatických pasiem, alebo zón.

Predmetom tohto príspevku, ktorý sa zakladá na prehodení našich doterajších poznatkov, je zdôvodniť v *oblasti Podunajskej nížiny* formovanie a existenciu pravej *geochemickej zonálnosti*.

POUŽITÉ METÓDY

Pri tomto štúdiu boli prehodené analýzy vzoriek z viac ako 300 pôdných profilov (A- a C hor.) z pahorkatín Podunajskej nížiny (Trnavská, Nitrianska, Žitavská a Hronská pahorkatina). Boli prehodené chemické analýzy hlavných pohyblivých (Ca, Mg, Na, K) a niektorých stopových prvkov (Fe, Mn, Sr), ktoré sú odrazom prítomnosti karbonátov. Z vyselektovaných údajov pre oblasti pahorkatín Podunajskej nížiny, boli zostrojené príslušné pedogeochemické mapy. Vzorky boli pôvodne odobraté v rámci programu Geochemický atlas SR (Čurlík a Šefčík, 1999) a Máp geofaktorov životného prostredia SR (Čurlík, 2005). Chemické analýzy boli vykonané v Ekologických laboratóriách s.r.o. Spišská Nová Ves metódami atómovej absorpčnej spektrometrie. Analytické postupy boli podrobnejšie popísané v práci Čurlík a Šefčík (1999) a v priebehu ďalších prác sa nemenili. Predmetné štúdium bolo doplnené mikromorfologickými pozorovaniami vybratých

pôdnych vzoriek podľa metódy (Stoops et al., 2009).

DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY-DISKUSIA

Geochemické štúdium spraší Podunajskej nížiny ukázalo, že hĺbka odvápnenia spraší a charakter pôd sa zákonite mení (Čurlík et al., 2011). Na Trnavskej pahorkatine sa obsah karbonátov (Ca, Mg) zvyšuje JV smerom, zhruba paralelne so smerom hlavných tokov. Tým smerom pribúda černozeť karbonátových. Na Nitrianskej pahorkatine, najmä v jej strednej časti pribúdajú obsahy karbonátov JZ smerom k doline Váhu a čiastočne JV do doliny Nitry. Žitavská a Hronská pahorkatina majú ešte zložitejší charakter distribúcie karbonátov; ich pribúdanie sleduje sklon svahov k riečnej sieti. V týchto podmienkach sa vertikálne aj laterálne (sub-horizontálne) transportné toky látok po povrchu a pod povrchom, realizovali v gravitačnom poli (z vyšších, pahorkatinných stupňov do nižších). V dôsledku migrácie prvkov sa niektoré povrchové horizonty pôd ochudobňovali o karbonáty (vylúhovanie), nižšie horizonty naopak obohacovali. Na Nitrianskej pahorkatine, najmä v jej strednej časti, pribúda obsah karbonátov JZ smerom k doline Váhu a čiastočne JV do doliny Nitry. Žitavská a Hronská pahorkatina majú ešte zložitejší charakter distribúcie karbonátov- ich obsah sa zvyšuje v smere sklonu svahov k riečnej sieti. Podobný charakter distribúcie preukazuje Mg a Sr, ktoré sa viažu v karbonátoch. Z toho je zrejme, že koncentrácie Ca, Mg, Sr (prvkov, ktoré sa viažu na karbonáty) sa zvyšujú v nižších hypsometrických úrovniach, ako dôsledok postdepozičného vylúhovania karbonátov a eróznej redistribúcie sprašového materiálu v gravitačnom poli. So zvyšovaním obsahu karbonátov rastie aj ich obsah v sprašiach.

Vytvorila sa tam zonálnosť, ktorá nie je len odrazom klimatických ale aj geochemických faktorov. Svedčí o tom, že v pôdach na sprašiach došlo k *laterálnej diferenciácii látok* ako dôsledok deluviálno-laterálnej migrácie prvkov. Klimatické faktory limitujú priebeh zmien, spojených s vertikálnym ale aj laterálnym vylúhovaním karbonátov, redepozíciou a akumuláciou Ca, Mg, Sr a iných pohyblivých prvkov. Ostatné faktory určujú smer, intenzitu migrácie látok a formovanie krajinných celkov. To sa premieta do vzniku charakteristickej geochemickej katény pôd na spraši (černozeť karbonátová- černozeť typická- černozeť hnedozemná- hnedozem- luvizem), ktorá však môže byť štádiálna.

Hranice klimatických zón a hranice geochemických krajín sa líšia. Geochemickú

zonálnosť nemožno preto chápať ako existenciu samostatných pasiem, alebo zón. V jednej a tej istej klimatickej zóne môžu byť prítomné rôzne typy geochemických krajín. Pereľman už v r.1975 vysvetlil tento nesúlad v *zákone o geochemickej zonálnosti*, v ktorom uviedol, že „*geochemická zonálnosť nespočíva v tom, že plochy zabierajúce určité krajinné celky (prírodné útvary) majú formu pasiem, alebo zón, ale v tom, že krajina (pôda) závisí od klímy*“. Túto zonálnosť sme označili ako *pravú- geochemickú zonálnosť* (Čurlík, 2010; Čurlík & Kromka, 2018). Ukázalo sa, že na rozdiel od Bedrna (2010), geochemická zonálnosť holocénnych pôd na spraši obopína len sériu: *černozeť karbonátová - černozeť modálna- černozeť kambizemná - černozeť hnedozemná- černozeť luvizemná- hnedozem- hnedozem luvizemná. Ostatné pôdy (luvizem, pseudoglej) sú výsledkom vývoja pôd, ktorá začala v pleistocéne*. Zonálne prejavy nie sú teda len dôsledkom súčasnej pedogenézy. Spraše Podunajskej nížiny prekonávali epigenetické (postdepozičné) zmeny spojené s oscilačnými zmenami klímy najmenej už od začiatku pleistocénu. *Koncept predhorskej zonálnosti pôd*, ktorý zakladá vývojový rad pôd na spraši len na klimatickom princípe (*klimofunkcii*) („*vzraste humidity klímy a vylúhovania s približovaním sa k pohoriu*“), tak ako ho prezentovali Bedrna a Mičian (1967) nemá obecnú platnosť.

Načrtnuté predstavy o laterálnej migrácii látok ukazujú, že štúdium zákonitostí laterálneho transportu látok v pôdach, výsledkom čoho je vznik pôdno-geochemických väzieb, si zasluhuje viac pozornosti. Od analýzy vertikálnych väzieb v profiloch pôd je treba prejsť k poznaniu priestorových systémov, ktorých celistvosť a funkčnosť závisí od látkovo-energetických tokov v krajine.

ZÁVERY

Získané výsledky z nášho štúdia poskytujú veľmi cenné informácie o vývoji krajiny počas kvartéru. Pomohli pochopiť laterálnu geochemickú migráciu prvkov v pôdach na regionálnej úrovni, vývoj pôd počas kvartéru a získať predstavu o environmentálnych procesoch, ktoré boli, alebo stále sú aktívne v krajine.

Ukázalo sa, že geochemická zonálnosť holocénnych pôd na spraši obopína len sériu: *černozeť karbonátová - černozeť modálna - černozeť kambizemná - černozeť hnedozemná - černozeť luvizemná - hnedozem - hnedozem luvizemná. Ostatné pôdy (luvizem, pseudoglej) sú výsledkom vývoja pôd v pleistocéne*.

Zonálnosť pôd sa formuje v týchto podmienkach okrem *klimatických geologickými a geomorfologickými* faktormi, ktoré určujú smer a intenzitu migrácie látok a tvorbu krajinných celkov.

Koncept predhorskej zonálnosti pôd, ktorý zakladá toposekvenciu (vývojový rad) pôd na spráši len na klimatickom princípe (*klimofunkcii*)– („*vzraste humidity klímy a vylúhovania s približovaním sa k pohoriu*“), nemá obecnú platnosť.

Predpokladom ďalšieho poznania v tejto oblasti je, aby sme prešli od analýzy vertikálnych väzieb v profiloch pôd, k poznaniu priestorových systémov (krajín), ktorých celistvosť a funkčnosť závisí od látkovo-energetických tokov v krajine.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bedrna, Z., 1964:** *Die vertikale Zonalität der Boden im Hugelland der Donauebene.* Rostlinná výroba, č.5-6
- Bedrna, Z., Mičian, L., 1967:** K voprosu o počvennogeografičeskich zakonomennostijach v Srednej i Jugovostočnoj Jevrope. In: *Počvovedenije, AN SSSR, No. 11, 42-49.* UDK 631.4:551.4.
- Čurlík, J. & Šefčík, P., 1999:** *Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť 5 Pôdy.* VÚPOP Bratislava.
- Čurlík, J., 2007:** *Geochemická zonálnosť spráši v Podunajskej nížine.* In: *Ďurža (Edit.): Geochémia 2007, PRiF UK a ŠGÚDŠ Bratislava.*
- Džatko, M., 1966:** *Contribution to the soil genesis on loess and slope deposits in Western Carpathians.* Scient. Papers. of Soil Sci. Lab. Bratislava, 1966. S. 87-101
- Hraško, J. & Linkeš, V., 1988.** *Geography of the soils in the West Carpathian and Inner-Carpathian lowlands.* Geogr. čas., r. 40, č.1-2, 13-24.
- Linkeš, V., 1976:** *Príspevok k existencii zonálnosti pôd vo vnútrokarpatských nížinách.* Geogr. Čas., roč. 28, č.3, 169-178
- Milne, G., 1936:** *A provisional soil map of East Africa,* Geograf Review, vol. 26, 522-523.
- Perel'man, A.I. Kasimov, N.I., 1999:** *Geochimija landšchafta.* Moskva Vyššaja škola, 1-610.
- Stoops, G., Marcelino, V., Mees, F., 2009:** *Interpretation of micromorphological features of soils and regoliths.* Elsevier, Amsterdam, Boston, 1-720.
- Urbánek, J., 2009:** *Geomorfologická katéna: Časopriestorové štruktúry.* Vydavateľstvo VEDA, 1-196.

LABORATÓRNY VÝSKUM PRÍPRAVY PRODUKTOV Z DOLOMITOVEJ SUROVINY VHODNÝCH DO ZMESI PRE VSÁDZKU NA SILIKOTERMICKÚ VÝROBU KOVOVÉHO HORČÍKA

**Zuzana Danková¹, Katarína Čechovská¹, Alexandra Bekényiová¹, Zuzana Kollová¹,
Erika Fedorová¹, Pavel Bačo¹, Jarmila Nováková², Tomáš Zacher², Petra Kalafutová²,
Valéria Kandríková², Emília Fabinyová², Jaroslav Briančin³, Martin Fabián³**

¹Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Košice, Jesenského 8, 040 01 Košice
zuzana.dankova@geology.sk

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Spišská Nová Ves, Odbor geoanalytických laboratórií,
Markušovská cesta 1, 052 01 Spišská Nová Ves

³Ústav geotechniky, v.v.i., Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, 040 01 Košice

ÚVOD

Horčík (Mg) je ľahký, tvrdý, striebrolesklý kov, druhý najľahší z kovov alkalických zemín, pričom sa v prírode nevyskytuje samostatne vo svojej elementárnej forme. Jeho zastúpenie v zemskej kôre je rozsiahle - je ôsmym najbežnejším prvkom a tretí najrozšírenejší prvok v morskej vode.

Kovový horčík bol zaradený do zoznamu kritických nerastných surovín pre štáty Európskej únie od r. 2010. Veľká expanzia výroby kovového horčíka bola spôsobená novými aplikáciami hlavne v oblasti progresívnych horčíkových zliatin pre automobilový priemysel.

Primárnym zdrojom horčíka sú minerály dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), magnezit (MgCO_3), brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), olivín (Mg_2SiO_4) a serpentínit ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ďalšími zdrojmi tohto prvku sú oceány, morská voda a suchozemské slané jazerá (Mŕtve more, Slané jazero v USA), ktoré obsahujú niektoré soli bohaté na horčík, ako napr. bischofit, karnalit, kainit, kieserit a langbeinit.

Územie Slovenskej republiky disponuje veľkými zásobami zdrojových nerastných surovín pre výrobu kovového Mg. Podľa aktuálnych údajov na Slovensku evidujeme na 23 ložiskách dolomitov spolu 881 582 kt geologických zásob a na 10 ložiskách magnezitov spolu 1 149 270 kt geologických zásob (Šoltés et al., 2021). Potenciál týchto dvoch surovín bol hodnotený z pohľadu prípravy medziproduktov na výrobu kovového horčíka. Podľa vykonaných laboratórno-technologických prác sú dolomity najvýznamnejšou potenciálnou zdrojovou surovinou na výrobu kovového horčíka, jednak z pohľadu evidovaných zásob a prognózných zdrojov a aj s ohľadom na ekonomické (energetické) a hlavne environmentálne aspekty (Bačo et al., 2016).

METODIKA

Pre experimentálne účely sa zvolili ako vstupné suroviny dolomity z lokalít Sedlice (SED-1) a Trebejov (TR-1). Kusové nerozpadavé vzorky dolomitov boli voľne presušené na vzduchu a podrobené prípravným prácam – zdrobňovaniu drvením v troch stupňoch v čeľuťových drvičoch a triedeniu na sítach rôznej okatosti: +8,0; 4,0 - 8,0; 2,0 - 4,0; 1,0 - 2,0; -1,0 mm; pričom všetky vzorky, resp. z nich pripravené zrnitostné frakcie boli ďalej následne homogenizované a kvartované. Z každej pôvodnej vzorky po týchto prácach a zo zrnitostných tried boli pripravené jednotlivé homogénne časti k ďalšiemu laboratórnemu spracovaniu, vrátane ich zrnitostnej charakteristiky. Homogénne časti drviny boli podrobené chemickej silikátovej analýze, rtg. a DTA/TG analýze.

Kvalitatívny mineralogický rozbor vstupných vzoriek bol realizovaný rtg. difrakčnou metódou na prístroji BRUKER D2 Phaser: žiarenie CuK_α , monochromatický Ni filter, urýchľovacie napätie generátora rtg. žiarenia 30 kV, intenzita prúdu 10 mA, oblasť snímaných uhlov 5 – 70° 2theta, krok 0,01°, čas 0,3 sec /krok. Spracovanie a vyhodnotenie rtg. záznamov bolo realizované pomocou softvéru DIFFRAC.EVA V3.1. Measurement, vybaveného databázou PDF-2/2013.

Pre termickú DTA/TG analýzu bol použitý derivatograf NETSCH STA 449 F3 Jupiter (NETSCH Gerätebau GmbH., Selb, Nemecko), vybavený pecou Std SiC a rotačnou pumpou Autovac MF Cs. Merania boli robené za nasledovných podmienok: rozsah ohrevu: 24 – 1000 °C, rýchlosť ohrevu 10 °C·min⁻¹, referenčný materiál: práškové Al_2O_3 , kelímky: keramické Al_2O_3 , atmosféra v peci: N_2 , obeh N_2 : 20 ml·min⁻¹.

Žihacie skúšky jednotlivých frakcií dolomitu sa realizovali v elektrickej laboratórnej peci ELOP-

1200/15 pri teplotách 1000 °C a 1050 °C s dobou výdrže 0,5; 1; 2 a 2,5 hod.

Vstupné vzorky surovín a medziprodukty spracovania boli podrobené chemickej analýze v Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe röntgen difrakčnej analýzy dolomitová vzorka zo Sedlíc (SED-1) obsahovala len minerálnu fázu dolomit, kým vstupná vzorka z Trebejova (TR-1) aj akcesorický podiel kremeňa.

DTA/TG analýza vzorky TR-1 má charakteristický priebeh s dvoma výraznými endotermickými reakciami s píkmi (788 a 865 °C). Celkový hmotnostný úbytok predstavuje 45,85 %, pričom úniku CO₂ z rozkladu MgCO₃ molekúl dolomitu zodpovedá 20,11 % a z rozkladu CaCO₃ tvorí 25,74 % hmotnosti vzorky. Z DTA-TG záznamu vzorky SED-1 možno pozorovať dva výrazné endotermické poklesy (739 a 854 °C), kde uvoľňovaniu CO₂ z MgCO₃ zodpovedá 20,04 % navážky vzorky, uvoľňovaniu CO₂ z CaCO₃ odpovedá hmotnostný úbytok 25,78 %.

Príprava produktu z dolomitovej suroviny do zmesi pre vsádzku na silikotermickú výrobu Mg spočíva v príprave kalcinovaného dolomitu (CaO.MgO) tak, aby molekulárny pomer CaO:MgO bol v rozmedzí 1,1 až 1,5:1, obsah nečistôt spolu s SiO₂ bol pod 2,5 % a obsah CO₂ maximálne 0,3 % (Blahút et al., 1994).

Jednotlivé frakcie po žihacích skúškach boli vyhodnotené z hľadiska straty žiňaním. Po žihacích skúškach bola realizovaná optimalizácia procesu. Zlúčené frakcie oboch vzoriek pod 8,0 mm boli žiňané pri teplote 1050 °C po dobu 2,5 hod. a pri teplote 1100 °C po dobu 1 hod. Produkt po žiňaní a chemickej analýze sa vyhodnotil s ohľadom na požadované podmienky pre kalcinovaný dolomit do vsádzky pre silikotermickú prípravu kovového Mg. Produkty zo vstupných vzoriek SED-1 a TR-1, žiňaných pri oboch vybraných teplotách, spĺňali dve z troch podmienok, a to molekulárny pomer CaO:MgO a obsah nečistôt pod 2,5 %.

Vzorka SED-1 po optimalizovanom žihacom procese vykazovala obsah CO₂ 0,37 % (pre t=1050 °C) a 0,44 % (pre t=1100 °C), vzorka TR-1 obsahy 0,33 % a 0,51 %.

Vzorky po kalcinácii (1050 °C/2,5 hod.) boli opäť podrobené DTA/TG analýze. Na zázname vzorky TR-1 bol pozorovaný malý endotermický pík pri teplote 452 °C (pravdepodobne odpovedajúci brucitu MgOH₂ a výraznejší pri teplote 821 °C, odpovedajúci kalcitu, resp. pri žiňaní vzorky v peci nedošlo k úplnému rozkladu

CaCO₃. Celkový hmotnostný úbytok predstavoval cca 28 %. Celkový hmotnostný úbytok pre vzorku SED-1 predstavoval 30 %.

ZÁVER

Cieľom štúdie bolo prvotné laboratórne technologické spracovanie vybraných domácich zdrojových surovín pre prípravu medziproduktov na výrobu kovového horčíka. Žiňaním dolomitov je možné získať produkty spĺňajúci dve podmienky pre jeho následné použitie do vsádzky v silikotermickom procese, a to molekulárny pomer a obsah nečistôt. V ďalšom kroku úpravy suroviny sa budú testovať a optimalizovať postupy na zníženie obsahu CO₂ v produktoch po žiňaní, ktorý momentálne prekračuje požadovanú hodnotu. Doteraz získané poznatky z technologického spracovania dolomitov umožnia rozvinúť a otestovať metodiky prípravy horčíkových medziproduktov pre poloprevádzkové až prevádzkové podmienky ich prípravy. Uvedený laboratórny technologický výskum je, vzhľadom na súčasnú krízovú situáciu spôsobenú nedostatkom kritických surovín, aktuálny a významný aj z hľadiska využívania kvalitných domácich surovinových zdrojov, čo môže byť zaujímavé a prínosné najmä pre výrobcov pôsobiacich v Slovenskej republike.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-21-0176.

Tento materiál je príspevkom do projektu EuroGeoSurveys HORIZON-CSA Geological Service for Europe.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bačo, P., Tuček, E., Bačová, Z., Čechovská, K., Z. Németh, Z., Košúth, M., Kovaničová, E., Repčiak, M., 2016: Potenciálne zdroje surovín na výrobu kovového horčíka. Záverečná správa geologickej úlohy č. 15 13, Geofond ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-104.
- Blahút, I., Rabatin, E., Tomášek, K., Kocúr, J., 1994: Možnosti výroby kovového horčíka z dolomitov a odpadných magnezitových surovín. Uhlí. Rudy - Geologický průzkum, 6, 2, 207-210.
- Šoltés, S., Kúšik, D., Mižák, J., Kubač, A., 2021: Nerastné suroviny SR 2020, Geofond, ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-143.

GERMÁNIUM V TROSKOVOM ODPADE Z METALURGICKEJ ÚPRAVY RÚD V KROMPACHOCH

Rastislav Demko, Jozef Kordík, Viera Kollárová

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, rastislav.demko@geology.sk

ÚVOD

Na tradične organizovanej konferencii GEOCHÉMIA 2022, ktorá sa uskutočnila v januári 2023 v Piešťanoch bola prezentovaná prednáška kolektívu autorov Ettler V., Mihaljevič M., Strnad L., Kribek B., Hrstka T., Kamona F., Mapani B.: „*Gallium and germanium in metallurgical slags: mineralogy, extraction and potential recovery*“. Prezentácia zameraná na distribúciu a ekonomický obsah prvkov gália a germánia v metalurgických odpadoch niektorých afrických hald po spracovaní polymetalickej rudy priniesla otázku, nakoľko je možné nájsť podobné výskyty ekonomicky lukratívnych prvkov v analogických odpadoch z metalurgickej úpravy rúd na Slovensku.

Vzhľadom na už vzorkovaný materiál metalurgickej trosky z Kovohút Krompachy boli použité a dodatočne analyzované preparáty pre mikrochemické EPM analýzy gália a germánia. Skúmaný materiál bol vybraný pre chemickú podobnosť s metalurgickými troskami afrických hald, ktoré vykazovali kyslý peraluminiový charakter identifikovaný aj u metalurgických skiel okolia Kovohút Krompachy.



Obr. 1 Pohľad na haldu troskového odpadu v okolí priemyselného areálu Kovohút Krompachy.

METODIKA PRÁCE

Metalurgický odpad trosky je haldovaný priamo v priestore priemyselného areálu a jeho tesnom okolí. Prítomnosť trosky bola potvrdená aj vrtnými prácami v podloží priemyselného areálu

(Pospiechová et al., 2015). Haldovaný, alebo voľne vysypaný troskový odpad, je taktiež bežný a voľne dostupný. Vzhľadom na rôzne typy metalurgicky spracovávanej rudy z rôznych lokalít počas dlhej histórie prevádzky Kovohút je obtiažne nájsť univerzálne výsledky obsahu gália a germánia v troskovom odpade ako celku, avšak rešpektovanie zvoleného výberu štúdia prináša prekvapivo jasný obraz k skúmanej problematike.

Osobitne boli analyzované tri skupiny metalurgického odpadu:

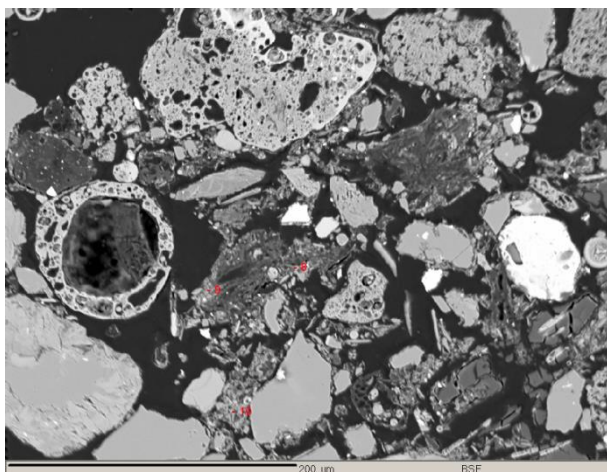
- prvým je detrit metalurgického skla z kontaminovaných sedimentov okolia priemyselného areálu. Typ analyzovaného materiálu je veľmi výhodný, nakoľko každý analyzovaný úlomok (viď obr. 2), predstavuje samostatnú vzorku. Zároveň analyzované objekty voľne prítomné v sedimentoch rešpektujú prirodzene premiešaný homogenizovaný materiál, ktorý umožňuje získať reprezentatívny výsledok pre celú metalurgickú výrobu.

- druhým typom analyzovaných objektov sú intersticiálne štruktúry solidifikovanej trosky (viď obr. 4), haldovanej na samostatných haldách v priestore priemyselného areálu. Intersticiálne štruktúry boli analyzované vzhľadom na potenciálne obohatenie reziduálnej taveniny počas metalurgickej úpravy polymetalických rúd.

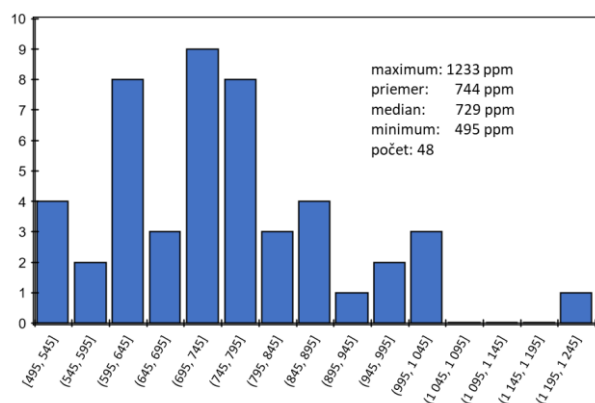
- tretím typom analyzovaného troskového odpadu boli metalurgické trosky obohatené o bárium (viď obr. 6). Ako samostatne analyzovaná skupina v rámci "na bárium obohatených trosiek" boli kryštály celziánu, ktoré, ako ukázali EPM analýzy, sú výrazným koncentrátorom germánia.

VÝSLEDKY

Distribúcia analyzovanej koncentrácie germánia v detrite metalurgického skla, viď BSE snímka (obr.2) a histogram (obr.3) štatisticky spracovaných analýz, je ohraničená intervalom $495 \leq \text{Ge (ppm)} \leq 1233$, kde priemerná koncentrácia 48 samostatných vzoriek zodpovedá hodnote 744 ± 155 ppm.



Obr. 2 BSE snímka sedimentu technozeme s prítomnými poréznymi úlomkami metalurgického skla, ktoré boli systematicky analyzované EMP na koncentrácie gália a germánia.

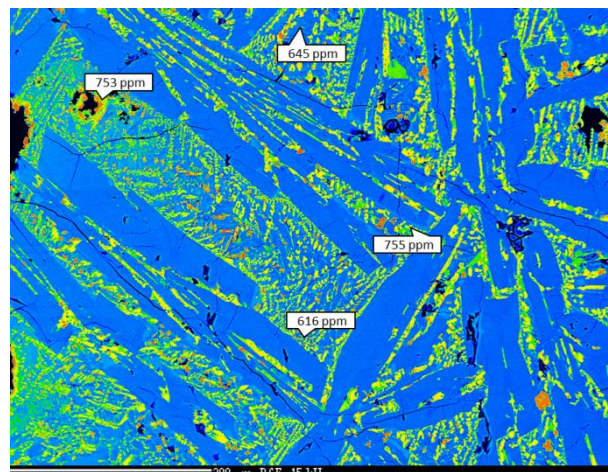


Obr. 3 Histogram štatisticky spracovaných výsledkov EMP analýz germánia v detrite metalurgického skla zo sedimentov technozeme pobrežnej zóny rieky Hornád.

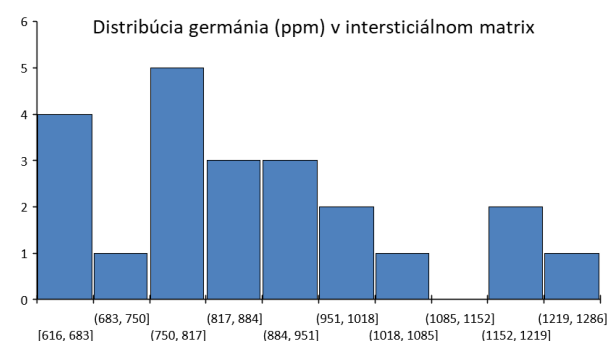
Distribúcia analyzovanej koncentrácie germánia v intersticiálnom mikropoikilitickom matrix (obr. 4) zo 4 vzoriek metalurgickej trosky 18-tich EPM analýz je ohraničená intervalom $616 \leq \text{Ge (ppm)} \leq 1286$, kde priemerná hodnota dosahuje 824 ± 162 ppm (histogram na obr. 5).

Distribúcia analyzovanej koncentrácie germánia samostatnej vzorky metalurgickej trosky s obsahom baritu (obr. 6) sa pohybuje v intervale $578 \leq \text{Ge (ppm)} \leq 1302$, kde priemerná hodnota na základe 20-tich EPM analýz dosahuje 902 ± 177 ppm.

Distribúcia analyzovanej koncentrácie germánia mikrofyzického celziánu je ohraničená intervalom $960 \leq \text{Ge (ppm)} \leq 1426$, pričom priemerná hodnota na základe spracovania 20 analýz samostatných kryštálov činí 1204 ± 141 ppm.



Obr. 4 Digitálne zafarbená BSE snímka metalurgickej trosky s vyznačenými hodnotami EPM analyzovaného germánia v mikropoikilitickom matrix.



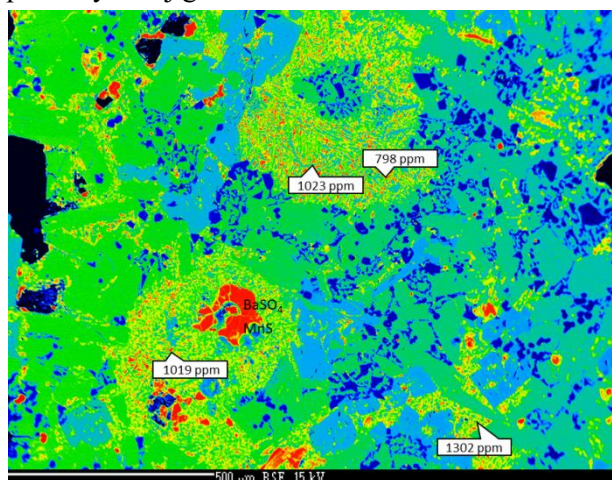
Obr. 5 Histogram štatisticky spracovaných výsledkov EMP analýz intersticiálneho matrixu metalurgických trosiek haldovaných v intraviláne priemyselného komplexu.

DISKUSIA

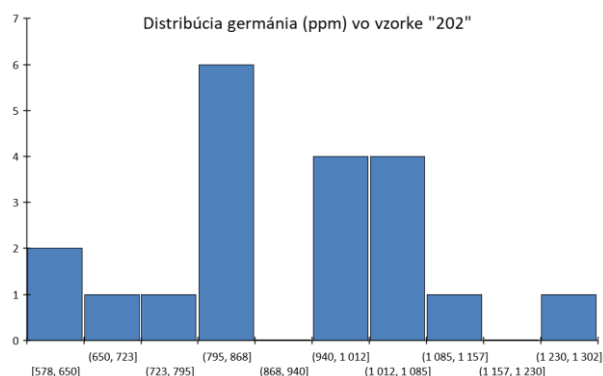
Vzhľadom na osobité vlastnosti a špeciálne využitie v technológii polovodičov, optických vlákien (30%), elektronike (15%), katalýze polymérov (25%), laserovej technike a infračervenej optike systémov nočného videnia (25%), solárnej elektrovoltaike, pozorovať zvýšený dopyt na svetových trhoch. Predpokladá sa nárast dopytu na 300 ton do roku 2030 v porovnaní so súčasne ťaženými zdrojmi poskytujúcimi 100-120 ton ročnej svetovej produkcie (Melcher & Buchholz, 2012). Ceny germánia na svetových trhoch postupne narastajú. Pohybujú sa v intervale 300 – 1500\$, pričom dosahujú maximá do 1800\$. Ceny germánia v USA dosiahli 1300\$ za čistý kov v 2022, ale v 2014 sa dosiahnuté max. pohlo až cez 1900\$ za čisté germánium www.statista.com.

Ako prírodné zdroje germánia sa využívajú najmä Zn- a Cu sulfidy, z ťažených polymetalických rúd, rudy cínu, zlúčeniny FeOOH, a kaustobilolity (uhlie, lignit), kde sa germánium získava ako vedľajší produkt pri extrakcii hlavnej suroviny. Nárast koncentrácie germánia v odpadoch po metalurgickom spracovaní rúd, ako

dôsledok frakčionálneho obohatenia rezídua po extrakcii užitočnej zložky, vedie k upriamaniu pozornosti na metalurgické odpady ako ďalší nie prírodný zdroj germánia.



Obr. 6 Digitálne zafarbená BSE snímka metalurgickej trosky s vyznačenými hodnotami EPM analyzovaného germánia v mikropoikilitickom matrix. Červená farba korešponduje s distribúciou BaSO₄.



Obr. 7 Histogram štatisticky spracovaných výsledkov EMP analýz intersticiálneho matrixu vzorky metalurgickej trosky z haldy okolia priemyselného komplexu.

Výsledky EPMA mikrochemického štúdia troskového odpadu priemyselného areálu Kovohuty Krompachy ukazujú systematické obohatenie haldovaného materiálu o germánium. Analýzy gália boli len zriedkavo pozitívne. Možno konštatovať absenciu gália v skládkovanom odpade. Napriek výskumu len časti typov metalurgickej trosky možno konštatovať významné obohatenie metalurgického odpadu o germánium, ktoré dosahuje ekonomicky veľmi zaujímavé hodnoty. Dôležitosť získaných výsledkov môže podčiarknuť skutočnosť, že pri analýze germánia nebola žiadna EPMA analýza < 500 ppm, pričom vo svete sú ťažené ako ložiská suroviny, ktoré obsahujú napr. 150 ppm Ge!

V súčasnosti je banský priemysel a ťažba polymetalických rúd na Slovensku takmer zastavená, čo vplýva priamo na priemyselné spracovanie rúd. Je veľká škoda, že v dobách

maxima banskej aktivity a spracovania rudy bola celá aktivita zameraná výlučne na extrakciu hlavných ekonomických zložiek. Odpad po spracovaní rudy bol považovaný za ekonomicky nezaujímavý. Časť metalurgického odpadu bola haldovaná, podobne ako študované príklady hald v okolí priemyselného areálu Kovohuty Krompachy, avšak obrovské množstvá boli rozvázané po rozmanitých skládkach alebo používané ako stavebný kameň na cestný posyp. V mene surovínovej sterility troskového odpadu sme sa zbavili obrovských zdrojov, ktoré sú porozvázané prakticky po celom území Slovenska. Súčasné ekonomické a priemyselné potreby zvýraznené technickou špecializáciou nových technológií budú ceny surovín, akým je germánium, tlačiť prirodzene nahor. Môže sa tým otvoriť otázka súčasne skládkovaného metalurgického odpadu ako lukratívnej suroviny. Nemusí sa jednať len o skládkované trosky z areálu závodu v Krompachoch, ale aj množstvá ďalších priemyselných skládok. Podobne predmetom surovínového záujmu nemusí byť nutne len germánium, ale aj ďalšie zriedkavé prvky obohatené v procesoch úpravy primárnej rudy.

Pod'akovanie: Príspevok bol podporený projektom „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska - I. časť“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód projektu: 310011B426) v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia (kód výzvy OPKZP-PO1-SC142-2015-4).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Demko, R., Šefčík, P., 2019: Application of microchemical research in environmental burdens investigation, Slovak Geological Magazine, 19, 55-66.
- Ettler V., Mihaljevič M., Strnad L., Kribek B., Hrstka T., Kamona F., Mapani B., 2022: Gallium and germanium in metallurgical slags: mineralogy, extraction and potential recovery. Journal of Cleaner Production, Vol. 379, Part 1, 134677
- Melcher, F. & Buchholz, P., 2012: Current and future Germanium availability from primary sources, Minor Metals Conference, Cologne, April 24.
- Pospiechová, O., Kozubek, P., Ostrolucký, J., Štyriaková, I., Putiška, R., Mušák, L., 2015: Pravdepodobná environmentálna záťaž SN (004) / Krompachy - Kovohuty (SK/EZ/SN/897), záverečná správa GÚ s AR znečisteného územia, podrobný GP ŽP, 123 s., reg. č. Geofondu 692/2015 (arch. č. 94760).

PREPOJENIE GEOCHEMICKÉHO VÝSKUMU SEDIMENTOV S HYDROCHÉMIOU AKO KOMPLEXNÝ NÁSTROJ REKONŠTRUKCIE MIGRÁCIE PRVKOV V KRAJINE

Rastislav Demko

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, rastislav.demko@geology.sk

ÚVOD

Geochémia krajiny je osobitá nadstavba geochemických štúdií, ktorá sa snaží popísať a riešiť chemické interakcie medzi jednotlivými prvkami krajiny v zreteľ na konkrétne kvantitatívne bilancie a ich dynamický vývoj v priestore a čase. Existuje množstvo samostatných štúdií zameriavajúcich sa na geochémiu atmosféry, geochémiu povrchových a podzemných vôd, geochémiu pôd, riečnych sedimentov, litogeochemiu alebo biogeochemiu. V koncepte riešenia komplexného modelu geochémie skúmanej oblasti dochádza k interpretáciám medzi jednotlivými časťami, ako sú napríklad výsledky medzi litogeochemickým a pedogeochemickým výskumom, ktoré od seba interpretačne priamo závisia. Pri nadstavbe dynamického vývoja v čase je nastolená otázka riešenia migrácie polutantov, ktorých pohyb je pod kontrolou procesov prebiehajúcich simultánne v rôznych prvkoch krajiny prepojených navzájom množstvom väzieb. Prezentovaný príspevok sa zameriava na niektoré možnosti prepojenia riešení výsledkov získaných štúdiou rôznych prvkov krajiny, konkrétne geochemickými interpretáciami riečnych sedimentov a hydrochémiou povrchových vôd, teda médií podieľajúcimi sa priamo na transporte prvkov v krajine.

METODIKA

Súčasná prírodoveda disponuje znalosťami o dielčích fyzikálnych a chemických procesoch prebiehajúcich v krajine. Procesy prebiehajú na úrovni mikrosveta a ich prejavy sa integrujú a určujú správanie makrosústav. Opačne vývoj makrosústavy kontroluje podmienky mikrosveta. Pri riešení komplexných interakcií sa stretávame so základným problémom, ako priamo sledovať procesy súčasne na rôznych úrovniach makrosveta a mikrosveta pomocou výsledkov analýzy rôznych materiálov. Možno ideálnym použitým príkladom sú fyzikálne a chemické interakcie medzi stream sedimentmi a povrchovými vodami, ktoré tieto sedimenty transportujú. Medzi sedimentmi a vodami existuje okrem fyzickej interakcie priama chemická interakcia, pri ktorej sa transportné

médium a transportovaný materiál ovplyvňujú navzájom. Samostatné analýzy riečnych sedimentov a vôd dokážu kvantitatívne charakterizovať konkrétny časový stav, ale interpretácia interakcie je vzhľadom na rozmerový rámec analýzy len silne zjednodušená. Pre komplexné riešenie interpretácie a vytvorenia modelu dynamického vývoja makrozložiek sústavy, používam analýzy objektov v mikrónovej škále, kde sú procesy viditeľné priamo, alebo je ich možné rekonštruovať na základe fázovej a mikrochemickej analýzy. Vzhľadom na uvedený zámer, výsledky geochemických analýz riečnych sedimentov a povrchových vôd, tj. makroprvkov krajiny, interpretujem analýzy v kombinácii s výsledkami mikrochemickej analýzy riečnych sedimentov, teda priamo v priestore a škále interakcie. Chemické analýzy vôd sú realizované klasicky pomocou ICP, pevný materiál sedimentov pomocou XRF a mikrochemická analýza je založená na aplikácii elektrónového mikroanalýzátora.

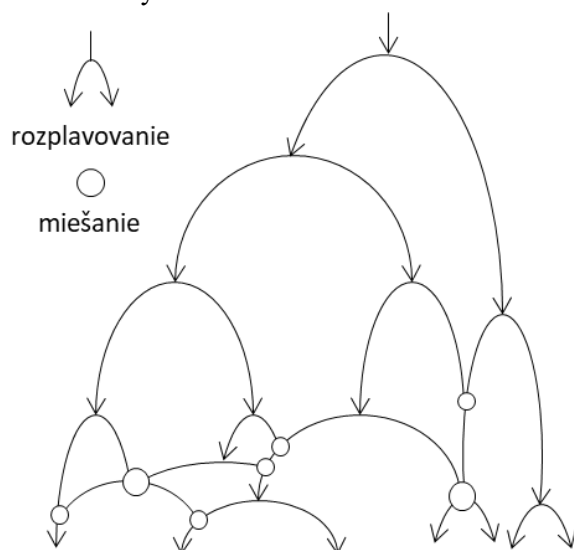
VÝSLEDKY

Prezentované výsledky nie sú riešením orientovaným na interpretácie konkrétnej lokality, alebo problému. Výsledky sú samostatné a orientované na rôzne problémy. Príklady sa snažia poskytnúť inšpiráciu a návrh aplikácií pre komplexné geochemické interpretácie vývoja kontaminácie v okolí starých banských diel a závodov na úpravu rudy.

GEOCHEMICKÝ VÝVOJ RIEČNYCH SEDIMENTOV

Stream sedimenty z povrchových potokov sú základným transportným médium kontrolujúcim pohyb prvkov v krajine. Samotná chemická analýza stream sedimentov opisuje zloženie sedimentu kvantitatívne staticky, bez možnosti riešenia skrytých procesov. Príkladom je rozlíšenie mechanického transportu detritu prebiehajúcim trakciou, saltáciou alebo nesením plavenej suspenzie, od aktívneho transportu polutantov rozpustených v roztoku. Riečne sedimenty sú veľmi dynamické sústavy zložené z pevnej transportovanej fázy a vody, medzi ktorými

existuje neustála interakcia. Chemické zloženie sedimentu je výsledok konkrétnej situácie, ktorá je v procese neustálej zmeny. Vývoj stream sedimentov možno charakterizovať logistickou schémou zachytenou na obr. 1.



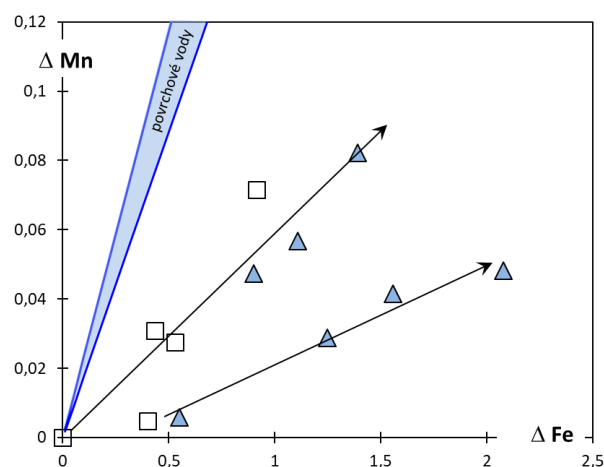
Obr. 1 Logistická schéma prezentujúca algoritmus fyzického vývoja riečnych sedimentov. Transportovaný sediment je účinkom riečného prúdu rozplavovaný na základe morfológie a hustoty preplavovaného detritu. Fyzikálna interakcia spôsobuje frakcionáciu sedimentu a jeho delenie na samostatné časti, ktoré sa prispôbujú energii prúdenia. Udalosti mechanickej frakcionácie sú znázornené vetvením v bodoch bifurkácie, v ktorých zo staršieho sedimentu vznikajú sedimenty s modálne, chemicky a fyzikálne modifikovanými vlastnosťami. Proces nie je jednoetapový, ale prebieha dynamicky v kaskádovej sérii rozplavovania a premiešavania v bodoch spájania rozdelených vetiev. Udalosti rozplavovania a miešania sedimentov sú cyklické.

Fyzikálne komplikovaný proces dynamického vývoja riečnych sedimentov je možné riešiť interpretáciou chemických analýz skupiny sedimentov, ktoré sú odobrané na rôznych miestach toku a existuje medzi nimi fyzická spojitosť. Príkladom je látková bilancia riečnych sedimentov z dolín Zábava a okolia bane Lucia. Interpretácia chemických analýz Si, Ti, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K, P (tj. 10 prvkov "základnej silikátovej analýzy") 11 vzoriek riečnych sedimentov umožňuje riešiť látkové bilancie pomocou sústav rovníc v matici $M(10 \times 10)$. Výsledkom je riešená bilancia:

$$-1.13A + 0.15B - 0.59C + 1.64D - 0.75E - 0.56F - 0.56G + 0.89H + 0.70I + 1.22J = S$$

Rovnica látkovej bilancie znamená, že zloženie vzorky sedimentu S je možné získať miešaním príslušných hmotností sedimentov A, B, C, D, E, F, G, H, I a J. Rovnica opisuje dynamický vývoj zloženia sedimentov v toku rieky, ktoré sú pod vplyvom neustáleho fyzického premiešavania.

Samotný výpočet je pod kontrolou príslušného vstupného objemu dát, ktoré sú určené 10-imi analyzovanými prvkami základnej silikátovej analýzy. Je potrebné podotknúť, že prezentovaný výsledok je matematicky presný, ale nezohľadňuje interakcie medzi transportným médiom (vodou) a samotnými časticami preplavovaného sedimentu. Je známe, že viacero prvkov zo "základnej silikátovej analýzy" sú veľmi dobre rozpustné a aktívne transportované v roztoku, vid' Ca, Mg, Na, ale aj Mn a Fe. Zmienaná konfliktná situácia, môže slúžiť na získanie podrobnejšieho geochemického riešenia, keď zloženie sedimentu je charakterizované na základe Si+Al+Ti+K (redukovaný systém SiAlTiK), teda prvkami s nízkou rozpustnosťou v H_2O . Aproximáciu minimálneho látkového množstva železa (mol ekvivalent) a mangánu voči SiAlTiK (Fe a Mn viazaného na pevné fázy sedimentu, ako sú sľudy, živce, granáty, amfiboly, pyroxény, illit, smektit, rutil, Fe-Ti oxidy), je možné použiť na výpočet voľného hypergénneho obsahu Fe a Mn riečnych sedimentov, konkrétne $\Delta Fe = Fe_T - Fe_{SiAlTiK}$ a $\Delta Mn = Mn_T - Mn_{SiAlTiK}$. Príklad vypočítaného hypergénneho Fe a Mn pre interpretácie interakcií riečného sedimentu a riečnej vody je na obr. 2.

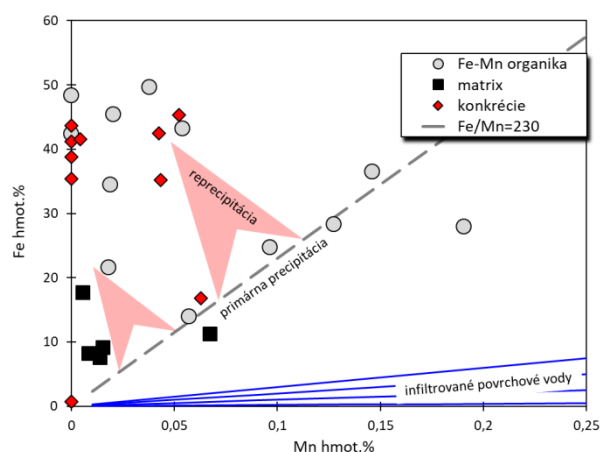


Obr. 2 Vypočítané "voľné" hypergénne železo a mangán v riečnych sedimentoch doliny Zábava (□) a okolia bane Lucia (Δ), v porovnaní so zložením analyzovaných riečnych vôd, identifikujú frakcionáciu Fe-Mn pri interakciách riečnej vody a neseného sedimentu. Vody infiltrujúce riečne sedimenty obohacujú sediment o Fe a Mn pri relatívnom obohatení železa voči mangánu. Rekonštrukcia ukazuje na vyššiu mobilitu Mn voči Fe v riečnom systéme doliny Zábava a okolia bane Lucia.

Prezentovaný príklad riešenia geochemických problémov integrovaním rôznych typov dát rôznych makro sústav (vody, sedimenty) zachytené na obr. 2, je prirodzene možné rozvinúť analýzami objektov na mikrónovej úrovni, teda v rozmere, kde priamo prebieha fyzická a chemická

interakcia medzi vodami a sedimentmi (prvky krajiny).

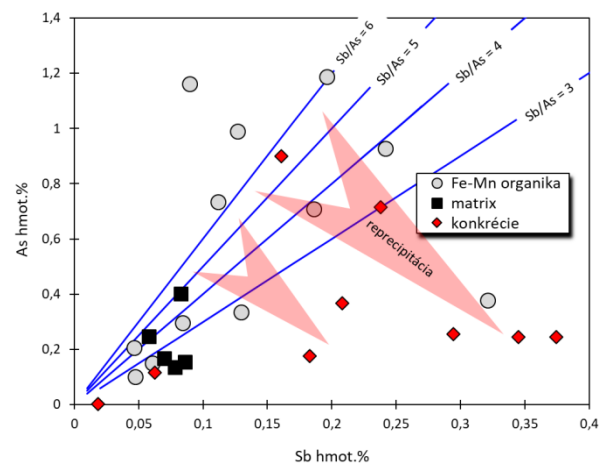
Riešené príklady zachytávajú mikrochemické výsledky získané aplikáciou elektrónového mikroanalyzátoru pre systematickú analýzu organického materiálu, autigénnych fáz FeOOH a matrixu riečného sedimentu z okolia Trojárovej pri Pezinku. Okolie Trojárovej je ovplyvnené zvýšeným obsahom arzenu a antimónu, ako dôsledok ukončenej banskej činnosti a prítomného zrudnenia s Fe-Sb mineralizáciou. Analýza autigénnych FeOOH, MnOOH a "zoxidovaných" tlejúcich rastlinných pletív v sedimentoch vypovedá priamo o aktívne transportovaných polutantoch v systéme a interakciách medzi povrchovou vodou a transportovanou pevnou fázou. Získané výsledky a ich interpretácie je možné následne premietnuť z mikrosveta späť do makroskopicky pozorovanej reality. Integrované výsledky mikrochemického štúdia kombinované s hydrochemickými údajmi riečnej vody (priemer za rok 2022) sú prezentované graficky na obr. 3 a 4.



Obr. 3 Výsledky mikrochemického štúdia oxidovaných rastlinných pletív (organiky), autigénnych fáz FeOOH a matrixu vzorky riečného sedimentu z oblasti Trojárovej pri Pezinku. Integrované údaje povrchových vôd priamo z okolia umiestnenia sedimentu poskytujú údaje $Fe/Mn = 2.5, 8, 18, 20$ až 30 . Mikrochemické analýzy železa a mangánu rastlinných pletív vytvárajú konzistentný trend ($Fe/Mn=230$), ktorý je výrazne diferencovaný od chemického zloženia vôd. Analyzovaný matrix sedimentu a chemické zloženie autigénnych konkrécií FeOOH ukazujú na vnútornú diagenetickú diferenciáciu viazanú na procesy reprecipitácie vo fyzikálne otvorenom systéme sedimentu.

Porovnávaním vývoja chemických údajov získaných z rozmerovo rôzne určených systémov a rôznych analyzovaných objektov v rámci mikrochemického štúdia priamej zóny interakcie, je možné vo vhodne zostavených projekciách

rekonštruovať fyzikálne a chemické procesy určujúce dynamiku vývoja prostredia.



Obr. 4 Výsledky mikrochemickej analýzy arzenu a antimónu vo vzorke riečného sedimentu z oblasti Trojárovej pri Pezinku. Do schémy sú implementované pomery Sb/As chemicky analyzovanej povrchovej vody, ktoré sa pohybujú v intervale 3.5- 5.9 (resp. 4.6 ± 0.9 v priebehu roku 2022). Prírodné prekrytie modelových pomerov Sb/As povrchovej vody a výsledkov mikrochemickej analýzy oxidovaných rastlinných pletív ukazujú na efektívny priebeh absorpcie As a Sb z infiltrovanej vody na aktívny povrch rozkladajúceho sa rastlinného pletiva. Systematická frakcionácia od zloženia vody k zloženiu matrixu a predovšetkým ku konkréciám FeOOH, ukazuje na proces reprecipitácie zlúčenín železa vedúceho k diagenetickému vzniku konkrécií. Procesy diagenézy vedú k nárastu Sb na úkor remobilizácie arzenu.

V oboch prezentovaných príkladoch mikrochemického štúdia diferenciačných procesov prebiehajúcich vo vnútri zavodneného sedimentu je rozpoznateľná interakcia medzi infiltrovanými povrchovými vodami a pevnými fázami sedimentu. Autigénne procesy primárne obohacujú sediment o Fe voči Mn, pričom pokračujúca diagenéza túto frakcionáciu zvyrazňuje v prospech akumulovaného železa. Analyzovaný sediment ako geochemická bariéra je funkčný pri akumulácii železa, ale nie je efektívny pri akumulácii mangánu.

Podobné výsledky je možné získať porovnávaním kvalitatívnych hydrochemických údajov Sb/As a mikrochemicky analyzovaných fáz riečného sedimentu, obrázok č.4. Na rozdiel od systému Fe-Mn (obr.3), ktorý spôsobuje výraznú frakcionáciu Fe-Mn počas primárnej absorpcie a precipitácie FeOOH, je systém As/Sb kvalitatívne prekopyrovaný z infiltrovanej vody priamo na organiku rastlinného pletiva (obr. 4).

Fyzikálne otvorený systém sedimentu umožňuje recykláciu infiltrovanej intersticiálnej vody, ktorá vedie k fluktuáciám Eh, pH a zmenám koncentrácií rozpustených látok. Zmeny podmienok priamo kontrolujú cyklické udalosti

rozpúšťania a precipitácie (tzv. proces Ostwaldovo zrenia). Diagenetický vývoj procesom série reprecipitačných udalostí kontroluje rast konkrécie FeOOH a tým frakcionáciu Sb/As s obohacovaním o antimón na úkor arzenu. V praxi sa identifikovaný proces v prostredí analyzovanej vzorky ukazuje ako aktívny a prejavuje sa zvýšením akumuláčného potenciálu sedimentu pre antimón na úkor arzén. As má tendenciu k remobilizácii.

Prezentované identifikované procesy a správanie sa vybraných prvkov Fe, Mn, As, Sb v mikrosystéme riečneho sedimentu ukazujú limitné procesy, ktoré kontrolujú pohyblivosť prvkov v systéme pevná fáza - sediment - voda. Je prirodzené, že správanie sa polutantov v krajine je odlišné v rôznych systémoch. Rozdielne budú prebiehať procesy v stojatých vodách s nízkou recykláciou infiltrovanej vody v sedimente ako pri aktívne transportovanom sedimente rozplavovanom a premiešavanom v energicky silnom prúde.

Vplyv zloženia transportovaného detritu, pestrosť zloženia litológie podložia, erózný potenciál krajiny, klimatické podmienky, objem produkcie organického materiálu a antropogénny vstup syntetických látok do prostredia, sú principiálnymi faktormi, kontrolujúcimi geochemický vývoj krajiny.

Veľa kontrolujúcich faktorov prináša veľa interpretačných problémov, na ktoré lokálne riešenie (prezentované príklady) nedokáže poskytnúť reálnu odpoveď.

Kombinácie prezentovaných riešení zachytených na prezentovaných príkladoch, interpretovaných na vzorkách systematicky, pokrývajúcich priestor študovanej krajiny, však dokážu vytvoriť potenciál pre reálnu interpretáciu geochemie krajiny.

Podakovanie: Pre interpretácie boli použité chemické analýzy povrchových vôd vzoriek Mgr. Marty Sentpetery (oblasť Trojárovej pri Pezinku) a Ing. Evy Lenhardtovej z oblasti doliny Zábava (Jasov) a okolia bane Lucia (Vyšný Medzev).

Táto práca vznikla vďaka projektu (geologickej úlohy) Operačného programu kvalita životného prostredia „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 2. časť“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód žiadosti: NFP310010AXF2).

A GOLD BUNCH TO A GOLD RUSH: THE ENVIRONMENTAL FOOTPRINTS (SUDAN, A CASE STUDY)

Faisal A. Gread^{1,2}

¹*Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia; faisal.gread@yahoo.com*

²*Al Neelain University, Faculty of Petroleum and Minerals, Khartoum, Sudan*

INTRODUCTION

Sudan is the third largest country in Africa with an area of 1,886,068 km². Approximately three-quarters of the area is composed of the Precambrian basement complex, which consists of metamorphic rocks partially intruded by syn- to post-tectonic intrusions and covered by Phanerozoic sedimentary formations. These outcrops are located in four elevated blocks surrounded by deep depressions filled with Phanerozoic sediments (Abdelsalam et al., 2002; Khalil, 2002).

Although Sudan is considered an agricultural country, the country's differentiated geology hosts a considerable diversity of ore deposits. However, despite the enormous potential, only a small part of it has been adequately explored (Elsamani, 2015).

Sudan has a long history and a significant heritage of mining culture dating back to the third century BC as the ancient Nubian kingdoms (Klemm et al., 2001; Klemm & Klemm, 2012).

Recently, a significant increase in gold production has been observed in Sudan; production increased to 107.3 tonnes in 2017, compared to 6-8 tonnes prior to 2009 (Central Bank of Sudan Reports, 2018, Geos, 2015), with most of this production being extracted through artisanal mining.

Notwithstanding the importance of gold mining to Sudan's national economy, this sector does not appear to be properly managed, with artisanal gold mining taking place in large parts of the country, while administrative authorities often lack the resources to monitor mining activities, in addition to the weak governance system for managing national resources as a whole (Onour, 2018). While artisanal gold mining has obvious benefits, it also poses risks to large mining operations, as well as to miners, surrounding communities, and the environment.

About 5 million people are involved in artisanal mining and other ancillary activities at more than 100 sites across the country (Wadi & Alredaisy, 2015).

The age of the artisanal miners varies between 15 and 50 years. Several senior men and women (> 60 years) were observed mining alluvial gold in shallow pits. It is also observed that about 10% of children (10-13 years) are working in the fields of gold mining activities (Al Medani, 2003).

METHODOLOGY

This is a review article largely based on a review of published literature, previously conducted research as well as the author's personal experience and observations.

ARTISANAL GOLD MINING TECHNIQUES

There are four main techniques used in artisanal mining: searching with metal detectors, using panning dishes, and underground mining through shafts and open pits. This is the most popular mining method, but the most dangerous technique is the recent one where miners tend to use cyanide and thiourea as reagents to recover gold from the tailings after mercury amalgamation. The process of recovery is done by unprofessional people inside the houses, residential areas, and farms near the Nile River. (Fig. 1 and 2).

The miners dig and crush the collected rocks with locally built sledgehammers and grind the collected rocks with mechanical mills. After the initial panning in water to reduce the waste, they add mercury to the remaining rock powder to extract the gold. The mercury is poured onto the concentrate and mixed with bare fingers to make the amalgam. Once fully mixed, the amalgam is squeezed into a rag to remove excess mercury. Then the amalgam is heated over an open flame to vaporize the mercury. Mercury is often used in the extraction of fine gold applications from the panned concentrate. The mercury treatment route for gold smelting is sloppy. The residues are disposed of near the gold panning site or in the pit.

THE IMPACTS OF ARTISANAL GOLD MINING

Artisanal gold mining causes highly dangerous pollution all over the world. The crucial problem is the use of mercury by miners to extract

gold. The estimated amount of escaped mercury from amalgam burning is about 70 kg annually, which is enough to cause serious environmental and health risks (Hussien & Mohamed, 2020).

A recent report conducted by (Salih et al., 2022) to investigate the environmental and health impacts of the phenomenon of spreading mercury-contaminated waste from artisanal gold mining (locally referred to as karta) using cyanide and thiourea as reagents inside the farms and residential areas in Nile State, found that in many villages along the Nile River in Nile State, Sudan, more than 7.000 thiourea-based extraction units and about 450.000 tonnes of mining tailings (with an average Hg content of 4210 ppb) were discovered.

Human health risks from artisanal gold mining are due to the pollution of the lithosphere, atmosphere, biosphere, and hydrosphere, toxic effects from the amalgamation of gold with mercury, and risks from collapse of unsupported, unskilled, and unscientific surface and underground mines.

Surface and groundwater are inexorably contaminated physically, chemically, and organically. Vegetation is being damaged by indiscriminate excavation, affecting wildlife as well. Awareness of the environmental and health hazards associated with the misuse of mercury in gold processing is low and workers in artisanal gold mining are unaware of the consequences of mercury.

Although gold mining by amalgamation is a simple technology, it is potentially very dangerous and pollutes the air, soil, and water resources with mining waste and mercury. The health of miners and others living nearby is affected by inhaling mercury vapor, direct contact with mercury, and the consumption of fish and other foods contaminated with mercury.

Three grammes of mercury are used to extract one gramme of gold. About half of this mercury leaches into the environment in the form of liquid or gas (Al Medani, 2003).

Mercury is a highly volatile element and can easily enter the food chain, causing irreversible damage to organisms and humans. Elemental mercury is considered toxic to several organ systems, including the nervous and dermatologic systems (Fernandes Azevedo et al., 2012).

By heating the gold-mercury mixture without personal protection, miners are directly exposed to mercury vapor, which enters the respiratory system, approximately 80% of it is absorbed through the lungs (WHO, 1976).

Inhaled mercury has adverse effects on the brain, kidneys, and lungs (Pugach & Clarkson, 2009), such as neurotoxicity, immunosuppression, myocardial infarction, autism, and Alzheimer's (Chen et al., 2005; Clarkson et al., 2003).

The effects of mercury may appear for years later, as they depend on the duration and intensity of mining activities. These include brain damage, kidney problems; and dysfunctional neurological development in infants and children (Wilopo et al., 2013).

Functional health problems and various diseases have been reported due to the meagre living and working conditions and poor sanitation in mining areas in Sudan. Miners became more susceptible to water-related, nutritional, and infectious diseases such as respiratory and gastrointestinal diseases. Most of the gold miners complain of various symptoms, such as cough, headache, dizziness, and muscle weakness these health effects may be associated with repeated exposure to mercury (Wadi & Alredaisy, 2015). A similar finding has been previously reported among artisanal miners in Brazil (Castilhos et al., 2015), Iran (Mostafazadeh et al., 2013), Burkina Faso (Tomicic et al., 2011), and Indonesia (Bose-O'Reilly et al., 2010).

Hospitals in the Nile River State in Sudan received 107 cases of undiagnosed fever from mining areas in 2011, in addition to some cases of cancer and respiratory diseases. The diagnosed cancer is believed to be due to exposure to mercury and cyanide in the mines (Wadi & Alredaisy, 2015).

Mercury concentration in the blood is one of the biomarkers of mercury exposure. Even at very low exposures, mercury can permanently damage the human central nervous system (Tayrab et al., 2016). Significant increases in mercury levels in the serum of Sudanese gold miners ($24.9 \pm 32.24 \mu\text{g/L}$) and $23.6 \pm 30.5 (\mu\text{g/L})$ in different areas have been reported, besides the high Hg concentration in the miners' hair samples ($2.99 \pm 1.7 \mu\text{g/g}$ - Hg/hair) (Mohamed et al., 2015; Tayrab et al., 2016). In some mining areas, mercury concentrations of 2785 ppb were found in urine, indicating high toxicity. In addition, numerous neurological symptoms associated with neurotoxicity have been observed (Eltaib et al., 2019).

EFFECTS ON THE WATER, AIR, AND SOIL QUALITY

Artisanal mining activities have many negative impacts on water quality and water resources. Due to the vast areas disturbed by

mining activities and the large amount of soil materials exposed in the fields, erosion, and waste to surface waters are a major problem in mines, as most mining areas in Sudan are located in or near natural drainage systems.

Dry mills are considered the main source of transport of particulate matter and airborne emissions into water resources. They are known to increase TDS and change pH depending on the type of soluble minerals. The particles, which are small enough to be inhaled, have the potential to cause serious health problems (Geos, 2015).

Mining activities carried out in mining sites significantly affect the soil quality in these areas. Causes can include erosion of the soil and an increase in desertification in the mining sites. The tailings contain residues of toxic substances such as mercury, lead, cadmium, chromium, nickel, and cyanide residues, which have serious effects on the chemical properties of the soil and thus significantly affect human habitat and wildlife, and the fine materials found in the excavation of waste rock cause significant sedimentation of surface waters and drainage systems.

Soils contaminated by leaking minerals and residues from mines can pose a direct contact risk if not used properly. High Hg concentrations have been found in soil near the Nile River (2.62 mg.kg⁻¹ soil), which is more than 20 times the mean value of Hg concentrations in soils around the world (0.09 mg.kg⁻¹ soil) (Mushtaha et al., 2018). Moreover, a higher Hg concentration in soil (19.696 mg/kg-1 soil) was recorded in another area, with a very high contamination factor CF > 6 (Ali et al., 2020).

EFFECTS ON CULTURAL HERITAGE

Africa is a continent rich in cultural heritage with 129 UNESCO -world heritage sites. Culture is the basis of social identity and development, and cultural heritage is what each generation inherits and lives through. It is a crucial component of the cultural identity of communities, groups, and individuals and social cohesion. Many sites in Sudan have been designated as World Heritage Sites, such as Suakin (1994), Kerma (1994), Old Dongola (1994), Dinder National Park (2004), and Wadi Howar National Park (2004) (UNESCO, 2018).

According to the recent World Wilderness Congress 2013, mining now threatens a quarter of the world's heritage sites on the African continent. Artisanal gold miners and small to large mining companies have failed to understand local legal frameworks, which can include traditional laws, regional and national heritage laws, and

international regulations. In Sudan, miners illegally search for gold with metal detectors at unsafe historical sites such as pyramids and ancient tombs. This leads to damage or destruction of cultural heritage.

Acknowledgements: This work was supported in part by project APVV-20-0175. The author would like to thank Dr. Salih Ali Salih, Al Neelain University, for the fruitful discussion and help with images and literature, and Prof. Badr el-Din Khalil for his continuous mightily efforts to reveal and reduce the impacts of the AGM in our country during the last decade.

REFERENCES

- Abdelsalam, M.G., Liégeois, J.-P., Stern, R.J., 2002:** The saharan metacraton. *Journal of African Earth Sciences*, 34(3–4), 119-136.
- Al Medani, K.A., 2003:** Socio-economic sample study of the Ingessana Hills artisanal gold mining community, Blue Nile State, Sudan. *Global Mercury Project*. Vienna: United Nations Industrial Development Organization (UNIDO).
- Ali, G.N., Kafi, S.T., Hago, A., Naji, A.T., 2020:** Mercury Pollution from Small-Gold Mining in the Waste of Al Salam Gold Mine, Northern Sudan. *Albaydha University Journal*, 2(2), 32-39.
- Bose-O'Reilly, S., Drasch, G., Beinhoff, C., Rodrigues-Filho, S., Roider, G., Lettmeier, B., Maydl, A., Maydl, S., Siebert, U., 2010:** Health assessment of artisanal gold miners in Indonesia. *Science of the Total Environment*, 408(4), 713-725.
- Castilhos, Z., Rodrigues-Filho, S., Cesar, R., Rodrigues, A.P., Villas-Bôas, R., de Jesus, I., Lima, M., Faial, K., Miranda, A., Brabo, E., 2015:** Human exposure and risk assessment associated with mercury contamination in artisanal gold mining areas in the Brazilian Amazon. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 11255-11264.
- Chen, C., Qu, L., Li, B., Xing, L., Jia, G., Wang, T., Gao, Y., Zhang, P., Li, M., Chen, W., 2005:** Increased oxidative DNA damage, as assessed by urinary 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine concentrations, and serum redox status in persons exposed to mercury. *Clinical Chemistry*, 51(4), 759-767.
- Clarkson, T.W., Magos, L., Myers, G.J., 2003:** The toxicology of mercury—current exposures and clinical manifestations. *New England Journal of Medicine*, 349(18), 1731-1737.
- Elsamani, Y., 2015:** Minerals potential and resources in Sudan. 17th Africa OILGASMINE, Khartoum, 1.
- Eltaib, L., Ali, S.E.T.E., Rikabi, H., 2019:** The exposure and toxic effects of mercury in gold mining activities. *Asian Journal of Health Sciences*, 5(1), 6.

- Fernandes Azevedo, B., Barros Furieri, L., Peçanha, F.M., Wiggers, G.A., Frizera Vassallo, P., Ronacher Simões, M., Fiorim, J., Rossi de Batista, P., Fioresi, M., Rossoni, L., 2012:** Toxic effects of mercury on the cardiovascular and central nervous systems. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, Vol. 2012. Article ID 949048.
- Geos, G.S.I.C.L., 2015:** Impact of Traditional Mining of Gold on The Social and Economic Life In Sudan and The Environment. A Pilot Study on Role of Mining Sector to Economic Diversification, Final Report to Ministry of Finance and National Economy - Sudan. 10-50.
- Hussien, H.H. & Mohamed, E.E., 2020:** Impacts of artisanal gold mining in River Nile State, Sudan. *International Journal of ADVANCED AND APPLIED SCIENCES*, 7(9), 8-14.
- Khalil, B. D. (2002).** The experiment of upgrading of Faculty of Science and Technology Al Neelain University; a workshop on scientific research and development of technology in the Arab world. Paper presented at the Arab foundation of science and technology.
- Klemm, D., Klemm, R., Murr, A., 2001:** Gold of the Pharaohs–6000 years of gold mining in Egypt and Nubia. *Journal of African Earth Sciences*, 33(3-4), 643-659.
- Klemm, R. & Klemm, D., 2012:** Gold and gold mining in ancient Egypt and Nubia: Geoarchaeology of the ancient gold mining sites in the Egyptian and Sudanese eastern deserts. *Springer Science & Business Media*. 1-20.
- Mohamed, A.A., Koveke, E.P., Ohira, S.-I., Toda, K. 2015:** Mercury Pollution from Artisanal Gold Mining Activities in Sudan. *Basha Research Centre*, 62–64.
- Mostafazadeh, B., Kiani, A., Mohamadi, E., Shaki, F., Shirazi, F.H., 2013:** Mercury exposure of gold mining workers in the northwest of Iran. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 26(6), 1267-1271.
- Mushtaha, A.L.İ., Elhagwa, A., Elfaki, J., 2018:** An investigation of mercury distribution in the soils around gold mining area at Dar-Mali locality, river Nile State, Sudan. *Eurasian Journal of Soil Science*, 7(4), 365-372.
- Onour, I., 2018:** The Cost of Mismanagement of Gold Production in Sudan. Available at SSRN 3101670.
- Pugach, S. & Clarkson, T., 2009:** Prenatal mercury exposure and postnatal outcome: clinical case report and analysis. *Clinical Toxicology*, 47(4), 366-370.
- Salih, A.S., Abdelgadir, A., Abdelbagi, A.O., Ali, M.A., Hamdy, O., Namarig, Y.A., Nahla, A.H., 2022:** Mercury pollution in agriculture and residential areas in River Nile State.
- Tayrab, E., Manahil, A.E., Mohammed, E.E., Ahmed, Y., Ali, K., 2016:** Human mercury exposure associated with artisanal gold miners in Sudan. *Int J Earth Environ Sci*, 1(118), 2.
- Tomicic, C., Vernez, D., Belem, T., Berode, M., 2011:** Human mercury exposure associated with small-scale gold mining in Burkina Faso. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 84, 539–546.
- UNESCO (2018).** *UNESCO World Heritage Sites*. <https://whc.unesco.org/en/statesparties/sd>.
- Wadi, E.I. & Alredaisy, S.M.A.H., 2015:** Socioeconomic and environmental implications of traditional gold mining in Sudan: The case of Barber Locality, River Nile State. *American Based Research Journal*, 4(7).
- WHO, 1976:** Environmental health criteria. 1. Mercury. *Environmental Health Criteria*. 1. Mercury.
- Wilopo, W., Resili, R., Putra, D.P.E., 2013:** Effect of traditional gold mining on surface water quality in Murung Raya District, Central Kalimantan Province. *Journal of Degraded and Mining Lands Management*, 1(1), 33-36.



Figure 1 Artisanal Gold Mining Process.



Figure 2 Mining tailings and thiourea-based extraction unites inside the farms alongside the Nile River.

BIOPRÍSTUPNOSŤ ARZÉNU A ANTIMÓNU V BAZÍDIOVÝCH HUBÁCH RODU MASLIAK (SUILLUS SP.)

Tomáš Faragó¹, Ivona Kautmanová², Veronika Špirová¹, Bronislava Lalinská-Voleková², Jana Brčeková³, Marek Vaculík⁴, Stanislava Milovská⁵

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
tomas.farago@uniba.sk; veronika.spirova@uniba.sk

²SNM-Prírodovedné múzeum, Vajanského nábrežie 2, 810 06 Bratislava, Slovenská republika, e-mail:
ivona.kautmanova@snm.sk; bronislava.volekova@snm.sk

³Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie,
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, jana.brcekova@uniba.sk

⁴Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyziológie rastlín, Ilkovičova 6, 842 15
Bratislava, marek.vaculik@uniba.sk

⁵Ústav vied o Zemi SAV, v.v.i., Geologický odbor, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, milovska@savbb.sk

ÚVOD

Napriek početným prácam o akumulácii potenciálne toxických prvkov (PTP) v makroskopických hubách (*makromycéty*), len niekoľko autorov venuje pozornosť bazídiovým hubám, ktoré sú konzumované človekom, napr. Borovička et al. (2006), Braeuer et al. (2019).

V celej Európe sa huby zbierajú na konzumáciu, ako zdroj stráviteľných bielkovín, aminokyselín (napr. leucín, lyzín, metionín, tryptofán), sacharidov, vláknin (hlavne vo forme chitínu), vitamínov (B1, B2, B12, C, D, niacín, kyselina listová), fenolov, organických kyselín, sterolov, alkaloidov a terpenoidov (Kumar et al., 2022). Okrem iného, makromycéty sú známymi akumulátormi mnohých toxických prvkov, ako je arzén a antimón. Vzhľadom na vysokú toxicitu týchto prvkov a schopnosť húb akumulovať ich vo svojich plodniciach je táto téma predmetom mnohých výskumných štúdií, ktoré zhrnul Kalač (2010) a Falandysz & Rizal (2016).

Plodnice rodu *Suillus* sp. sú na Slovensku veľmi obľúbené, lebo sú chutné a ľahko identifikovateľné.

Cieľom štúdie bolo určiť koncentrácie As a Sb v bazídiových hubách rodu *Suillus* sp. zozbieraných z lokality Dúbrava, ktorá je zasiahnutá ťažbou antimónu. V rámci statických (nádobkových) experimentov pomocou extrakčných činidiel (deionizovaná voda a roztok NH_4NO_3) sa študovala miera bioprístupnosti sledovaných prvkov v pôdach. Ďalším cieľom bolo zistiť distribúciu študovaných prvkov v jednotlivých častiach plodníc rodu *Suillus* sp. (pokožka, klobúk, hymenofor, hlúbik) pomocou mikro-XRF spektrometrie.

METODIKA

Vzorky húb a pevných substrátov pod hubami určené pre náš experiment boli odobraté na odkaliskách Dúbravy (3, 9, 10, 11, 12). Plodnice boli očistené od zvyškov substrátu, nakrájané na tenké plátky a vysušené pri laboratórnej teplote. Suché vzorky boli rozdrvené na prášok. Pôdne vzorky pod hubami boli odoberané z hĺbky do 10 cm, aby sa odoberala pevná vzorka spolu s *mycéliom*, a tiež boli vysušené pri laboratórnej teplote a následne boli homogenizované a presitované. Chemická analýza vzoriek sa vykonala v akreditovaných laboratóriách Bureau Veritas Commodities Canada Ltd. s použitím ICP-MS. Merania obsahov chemických prvkov v získaných výluhoch prebiehali v laboratóriu Slovenského národného múzea-Prírodovedného múzea v Bratislave metódou XRF spektrometrie. Distribúcia sledovaných prvkov v jednotlivých častiach masliakov bola vykonaná pomocou mikro-XRF spektrometrie (prístroj M4 TORNADO-Bruker) na Ústave vied o Zemi Slovenskej akadémii vied v Banskej Bystrici. Biokoncentračný faktor (BCF) bol vypočítaný na zistenie hyperakumulácie PTP hubami. Hodnota vyššia ako 1 znamená výraznú akumuláciu PTP v hubách.

$$BCF = \frac{\text{koncentrácia prvku v tkanive húb}}{\text{koncentrácia prvku v pevnej vzorke}}$$

VÝSLEDKY

Všetky odobraté pevné vzorky (3, 9, 10, 11, 12) majú kyslú pôdnu reakciu ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \sim 4,49 - 5,56$, $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} \sim 3,865 - 4,815$). Z výsledkov celkových koncentrácií potenciálne toxických stopových prvkov nameraných v pevných substrátoch, môžeme jednoznačne konštatovať kontamináciu pôdy hlavne Sb, a tiež zvýšené

koncentrácie Asv záujmovej oblasti, v priestore odkalísk (tab. 1).

Koncentrácie PTP boli v plodniciach masliakov variabilné (tab. 1). Najvyšší obsah antimónu bol zistený v jedlom masliaku smrekovcovom (*Suillus grevillei*) (363,33 mg.kg⁻¹). Všetky vzorky rodu *Suillus* (*S. grevillei*, *S. luteus*, *S. granulatus*) z rôznych odberných miest obsahovali vysoké koncentrácie antimónu. Obsahy arzenu v hubách neboli výrazné. Bioakumulácia Sb bola potvrdená v troch vzorkách rodu *Suillus* (BCF ~ 1,54, 1,9 a 3,97). Pomocou mikro-XRF spektrometrie sa podarilo potvrdiť akumuláciu vybraných prvkov v hymenofore (rúrkach) masliakov, čo potvrdili výsledky práce Braeuer et al. (2019), ktorí tiež opísali vysokú akumuláciu As v rúrkach *Cyanoboletus pulverulentus* (hrib modrejúci). Približne 80 % celkového As sa akumulovalo v hymenofore a rádovo nižšie obsahy pozorovali v dužine klobúka. Na základe získaných výsledkov, môžeme predpokladať teóriu akumulácie PTP v časti, kde končia všetky hýfy húb.

Vo všeobecnosti sa dá konštatovať, že vylúhované koncentrácie sledovaných prvkov (okrem Ca), bez ohľadu na použité extrakčné činidlo, boli v porovnaní s ich celkovými obsahmi nízke, čo bolo štatisticky potvrdené Kruskal-Wallisovým testom ($p < 0,0001$) a následne Dunnovým post-hoc testom ($p < 0,05$ a nižšie, v závislosti od sledovaného prvku). Najnižšie detegované koncentrácie vo výluhoch v porovnaní s celkovými obsahmi boli pozorované pri As, Fe a Ba. Obsah As, Fe a Ba vo vodných výluhoch a výluhoch NH₄NO₃ sa štatisticky významne nelíšil ($p > 0,05$), čo poukazuje na podobnú účinnosť

obidvoch extrakčných činidiel na vylúhovateľnosť As, Fe a Ba a naviazanie týchto prvkov na stabilnejšie frakcie pôdy. Výrazne účinnejší efekt roztoku NH₄NO₃ v porovnaní s vodou bol pozorovaný v prípade Ca, Mn a Zn. Vápnik, Mn a Zn sú tak ľahšie mobilizovateľné a biodostupnejšie v porovnaní s As, Fe a Ba. Pri porovnaní celkových obsahov prvkov (As, Sb, Ni a Pb) v pôdných vzorkách a vzorkách masliakov bola pozorovaná výrazne vyššia koncentrácia v masliakoch ako celkové obsahy v pôdach a to aj v prípade ich veľmi nízkej vylúhovateľnosti z pôd.

ZÁVER

Na základe našich výsledkov môžeme považovať lokalitu Dúbrava, hlavne v priestoroch odkalísk za nevhodné miesto pre zber húb rodu masliak, pretože môžu predstavovať riziko intoxikácie. Agentúra pre ochranu životného prostredia USA (U.S. EPA, 1991) stanovila orálnu referenčnú dávku pre antimón 0,4 µg.kg⁻¹ telesnej hmotnosti/deň (cca. 0,168 mg antimónu za týždeň pre osobu s telesnou hmotnosťou 60 kg) a pri arzène cca. 0,126–3,36 mg arzenu za týždeň pre osobu s telesnou hmotnosťou 60 kg. Avšak je potrebné ďalšie skúmanie chemickej formy antimónu prítomného v hubách a ich schopnosti biometylácie Sb. Na základe získaných výluhov môžeme zvolené extrakčné činidlá považovať za nevhodné a v budúcnosti je potrebné skúsiť organické kyseliny, ktoré sú prirodzene produkované hubami. Podľa výsledkov mikro-XRF spektrometrie bola potvrdená akumulácia sledovaných prvkov v hymenofore masliakov, avšak ďalej by bolo vhodné venovať sa aj analýzam spór, ktoré v tejto štúdii ešte neboli preskúmané.

Pôda/ masliak	pH/ H ₂ O	pH/ CaCl ₂	EC/ H ₂ O	EC/ CaCl ₂	Cu	Pb	As	Sb	Fe
					mg.kg ⁻¹				hm. %
3	5,56±0,001	4,815±0,015	59±1	2315±5	17,2	19,1	54	60,2	1,83
<i>Suillus granulatus</i>					13,45	0,14	1,3	31,6	0,005
9	4,835±0,035	4,07±0,001	65±1	2275±5	7,3	16	20	105,5	1,45
<i>Suillus luteus</i>					13,36	0,21	1,7	204,8	0,004
10	5,23±0,02	4,66±0,02	54±2	2290±1	7,7	28,7	26	131,2	1,52
<i>Suillus grevillei</i>					23,42	0,17	2,6	202,1	0,011
11	4,49±0,02	3,865±0,005	55±2	2230±1	14,1	173	443	518,4	2,23
<i>Suillus luteus</i>					9,48	1,52	2,4	182,1	0,007
12	5,1±0,01	4,36±0,03	70±1	2230±10	8,6	32,6	29	91,6	2,09
<i>Suillus grevillei</i>					34,89	0,35	6	363,3	0,010

Tab. 1 Základné fyzikálno-chemické vlastnosti a koncentrácie sledovaných prvkov pevných vzoriek a masliakov

Pod'akovanie: Práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja v rámci projektu APVV-21-0212.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Borovička, J., Řanda, Z., Jelinek, E., 2006:** Antimony content of macrofungi from clean and polluted areas. *Chemosphere* 64, 1837-1844
- Braeuer, S., Goessler, W., Kameník, J., Konvalinková, T., Žigová, A., Borovička, J., 2019:** Arsenic hyperaccumulation and speciation in the edible ink stain bolete (*Cyanoboletus pulverulentus*). *Food Chemistry*, 242, 225-231
- Falandysz, J., Rizal, L.M., 2016:** Arsenic and its compounds in mushrooms: A review. *J Environmental Science and Health, Part C*, 34(4), 217-232
- Kalač, P., 2010:** Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: A review for the period 2000–2009. *Food Chemistry* 122(1), 2-15
- Kumar, P., Kumar, V., Eid, E.M., Al-Huqail, A.A., Adelodun, B., Fayssal, S.A., Goala, M., Kumar-Arya, A., Bachheti, A., Andabaka, Ž., 2022:** Spatial Assessment of Potentially Toxic Elements (PTE) Concentration in *Agaricus bisporus* Mushroom Collected from Local Vegetable Markets of Uttarakhand State, India. *Journal of Fungi*, 8, 452
- U.S. EPA., 1991:** Antimony. Integrated risk information system (IRIS). Environmental criteria and assessment office, Office of health and environmental assessment, Cincinnati, OH.

POROVNANIE SORPCIE ARZENIČNANU NA SYNTETICKÝ OXID A OXALÁT MANGÁNU

Bence Farkas¹, Zuzana Farkas², Marek Bujdoš¹, Martin Urík¹¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, bence.farkas@uniba.sk²Slovenská akadémia vied, Ústav molekulárnej biológie, v. v. i., Dúbravská cesta 21, 845 51 Bratislava

ÚVOD

Oxidy mangánu sú významnou súčasťou prírodných geochemických bariér. Vďaka svojim adsorpčným a redoxným vlastnostiam sa vyznačujú schopnosťou imobilizovať resp. mobilizovať rôzne anióny a kationy potenciálne toxických prvkov (Tebo et al., 2004; Hiller et al., 2011).

Význačným predstaviteľom je aj arzén, ktorý patrí medzi jeden z najvýznamnejších kontaminantov nachádzajúci sa v prírode. Jeho mobilita a špeciácia je ovplyvnená prítomnými fázami oxidmi mangánu (Suda a Makino, 2016; Jurkovič et al., 2019).

Avšak stabilné fázy oxidov mangánu môžu podliehať vďaka vplyvu prítomných mikroorganizmov biodeteriorácii a týmto spôsobom sa destabilizované fázy rozpúšťajú a transformujú na sekundárne fázy, resp. vznikajú zmesné fázy (Gadd et al., 2014). Vo všeobecnosti, takto vzniknuté biosyntetizované minerálne fázy môžu mať potenciálne rozdielnu adsorpčnú afinitu aj voči nami zvoleným arzénom (Duborská et al., 2020). Príkladom sekundárnej biotransformovanej fázy je aj oxalát mangánu, ktorý je výsledkom metabolickej aktivity pôdných mikroskopických húb (napr. *Aspergillus niger*) a interakcie s oxidmi mangánu (Gadd a Sayer, 2000; Farkas et al., 2020).

Cieľom našich experimentov bolo kvantifikovať a porovnať mieru, ako aj afinitu sorpcie arzeničnanu na syntetický oxid a oxalát mangánu.

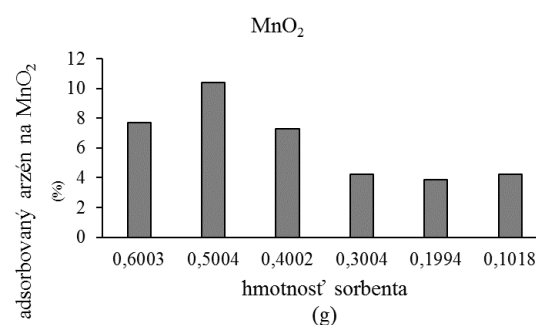
METODIKA

Oxalát mangánu, využívaný pri sorpčných experimentoch, sme nasyntetizovali prostredníctvom rozpúšťania chemikálie ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a NaOH ; Sigma-Aldrich – nastavenie pH roztoku) a následným zohrievaním so spätným chladením až k vzniku precipitátu – oxalátu mangánu – MnC_2O_4 . Oxid mangánu – MnO_2 (Sigma-Aldrich) bol používaný ako druhý substrát pri sorpčných experimentoch pre viazanie oxoaniónu arzeničnanu ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich). Vybrané fázy mangánu sme použili v rôznych hmotnostiach

(0,1 - 0,6 g) na sorpciu arzenu v koncentrácii $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Po 20 h dynamickom sorpčnom experimente sme suspenzie filtrovali ($0,1 \mu\text{m}$ a $0,45 \mu\text{m}$) a vo filtráte sme stanovili koncentrácie celkového arzenu a mangánu metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS; Perkin-Elmer, model 1100), resp. hmotnostným spektrometrom s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS; Perkin-Elmer, model ELAN 6000) (Farkašová et al., 1999).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

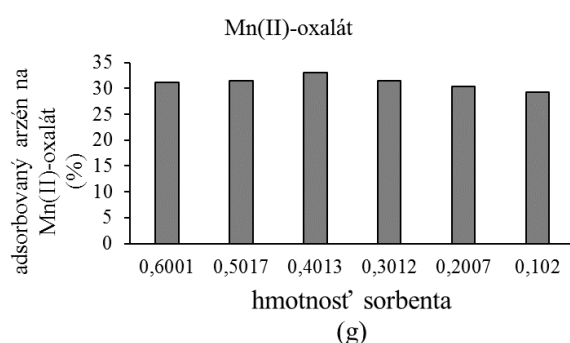
Na základe spektroskopickkej analýzy sa vyhodnotili výsledky sorpčného experimentu. Pri MnO_2 mobilizovaný arzén z roztoku (obr. 1) sa pohyboval na úrovni 10 % pri hmotnosti sorbentu 0,5 g. Ostatné systémy poukazovali na nižšiu mieru sorpcie arzenu. S nárastom hmotnosti tuhého substrátu sme očakávali aj nárast miery sorpcie, avšak naše výsledky nepreukázali taký trend. Znížená miera sorpcie pri systéme s pridaným MnO_2 v hmotnosti 0,6 g (v porovnaní so systémom 0,5 g) môže pochádzať z rôznych fyzikálno-chemických procesov prebiehajúcich v sorpčných systémoch, ako napr. absencia požadovaných elektrolytov, agregácia častíc MnO_2 , rozpúšťanie tuhej fázy a readsorpcia Mn(II) iónov. Respektíve, prípadnými oxidačno-redukčnými procesmi cez transformáciu špecie sorbátu As(V) na As(III) , ktorý môže mať rozdielnu sorpčnú afinitu k MnO_2 .



Obr. 1 Adsorbované množstvo arzenu prostredníctvom fázy MnO_2 pri rôznych hmotnostiach sorbentu

Pri druhom sorpčnom systéme (obr. 2) sme pozorovali zvýšenú mieru sorpcie oxoaniónov

arzénu v porovnaní s MnO_2 . Sledovala sa konzistentná imobilizácia arzénu, kde hmotnosť pridaného MnC_2O_4 nemal štatisticky významný vplyv na mieru sorpcie. V tomto prípade sme podobne očakávali pozitívny vplyv so zvýšením hmotnosti pridaného adsorbentu na mieru sorpcie arzénu, keďže sme pri náraste množstva predpokladali aj nárast aktívnych sorpčných pozícií, ako aj zvýšenú povrchovú plochu. Pravdepodobne aj v týchto adsorpčných systémoch prebiehali už vyššie spomenuté procesy, ktoré sme pri našom predbežnom experimente nesledovali, resp. nekvantifikovali.



Obr. 2 Adsorbované množstvo arzénu prostredníctvom syntetizovanej fázy MnC_2O_4 pri rôznych hmotnostiach sorbentu

V experimentálnych systémoch sme sledovali vyššiu mieru rozpúšťania MnC_2O_4 , a uvoľňovanie iónov Mn(II) , v porovnaní s MnO_2 . Rozpustené ióny Mn(II) sa v každom sorpčnom systéme s pridaným MnC_2O_4 pohybovali na rovnakej úrovni. Rozpúšťaním sorbentu sa mobilizujú aj anióny oxalátu, ktoré môžu významne konkurovať o potenciálne sorpčné pozície s oxoaniónmi arzénu.

ZÁVER

Pri navrhovaní experimentu sme vychádzali z výsledkov našich predchádzajúcich pokusov, v ktorých sa prostredníctvom mikrobiálnej aktivity rôzne fázy oxidov mangánu čiastočne transformovali na biosyntetizovaný MnC_2O_4 , kde zmesné fázy významne lepšie viazali mobilné oxoanióny arzénu.

Naše predbežné výsledky potvrdili zvýšenú mieru sorpcie oxoaniónu arzénu adsorbentom MnC_2O_4 v porovnaní s fázou MnO_2 v separátnych sorpčných systémoch.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied na základe grantu VEGA č.1/0175/22. Na vytvorení uvedeného príspevku sa podieľala aj Slovenská spektroskopická spoločnosť, člen Zväzu slovenských vedeckotechnických spoločností s nasledovným logom:



POUŽITÁ LITERATÚRA

- Duborská, E., Szabó, K., Bujdoš, M., Vojtková, H., Littera, P., Dobročka, E., Kim, H., Urik, M., 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.
- Farkas, B., Kolenčík, M., Hain, M., Dobročka, E., Kratošová, G., Bujdoš, M., Feng, H., Deng, Y., Yu, Q., Illa, R., 2020: *Aspergillus niger* Decreases Bioavailability of Arsenic(V) via Biotransformation of Manganese Oxide into Biogenic Oxalate Minerals. *Journal of Fungi*, 6, 270.
- Farkašová, I., Závadská, M., Žemberyová, M., 1999: Determination and speciation of antimony in environmental samples by AAS techniques. *Chemické Listy*, 93, 177-180.
- Gadd, G.M., Bahri-Esfahani, J., Li, Q., Rhee, Y.J., Wei, Z., Fomina, M., Liang, X., 2014: Oxalate production by fungi: significance in geomycology, biodeterioration and bioremediation. *Fungal Biology Reviews*, 28, 36-55.
- Gadd, G.M., Sayer, J.A., 2000: Influence of fungi on the environmental mobility of metals and metalloids. *Environmental Microbe-Metal Interactions*, 237-256.
- Hiller, E., Čerňanský, S., Tatarková, V., 2011: Sorpcia prie-myselých organických látok v pôdach a sedimentoch. UK Bratislava.
- Jurkovič, E., Majzlan, J., Hiller, E., Klimko, T., Voleková-Lalinská, B., Méres, Š., Göttlicher, J., Steininger, R., 2019: Natural attenuation of antimony and arsenic in soils at the abandoned Sb-deposit Poproč, Slovakia. *Environmental Earth Sciences*, 78, 672.
- 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., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., Webb, S.M., 2004: Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 32, 287-328.

POROVNANIE ATMOSFÉRICKEJ DEPOZÍCIE VYBRANÝCH PRVKOV Z RÔZNYCH OBLASTÍ

Jozef Hančulák, Petra Červeňáková, Oľga Šestinová, Lenka Findoráková

Ústav geotechniky SAV, v.v.i., Watsonova 45, 040 01 Košice, hanculak@saske.sk

ÚVOD

Pri hodnotení kvality ovzdušia a environmentálnej záťaže prostredia sú kovy a stopové prvky často študované ako samotné polutanty aj ako markery špecifických antropogénnych a prírodných zdrojov ich emisií (Azimi et al., 2005; Bisquert et al., 2017; Hančulák et al., 2021; Kara et al., 2014; Mijić et al., 2011; Wong et al., 2008). Štúdium atmosférickej depozície (AD) kovov a stopových prvkov a ich vzájomné vzťahy môže byť aj vhodným nástrojom na identifikáciu zdrojov a pôvodu tuhých častíc, ktoré sa v súčasnosti z hľadiska zdravotného a environmentálneho rizika považujú za hlavný problém kvality ovzdušia. Cieľom príspevku je porovnanie relatívnej miery environmentálnej záťaže oblasti Košíc s blízkym hutníckym priemyslom s inými regiónmi na základe porovnania hmotnostných tokov AD vybraných kovov a stopových prvkov (Fe, Al, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Cd, As).

METODIKA

Princíp použitej modifikovanej „bulk“ metodiky spočíva v záchyte mokrej a suchej zložky AD do otvorených PET nádob, fixovaných po štyroch na stojanoch s mesačnými odbermi. Chemické analýzy boli spracované osobitne pre tuhú a vodorozpustnú zložku AD po oddelení vzoriek podtlakovou filtráciou. Chemické analýzy boli prevedené metódami AAS a ICP-MS. Metodika odberov, spracovania, prípravy a analýza vzoriek a použitá technika bola podrobne popísaná (Hančulák et al., 2021).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tab. 1 sú spracované priemerné ročné toky sledovaných prvkov ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$) zo šiestich odberných miest v mestskom a priemyselnom prostredí v oblasti Košíc a jedného kontrolného miesta (Krompachy) od roku 2009, resp. 2011, do roku 2022. V ďalšej časti tabuľky sú uvedené hodnoty získané z literatúry z rôznych slovenských a zahraničných oblastí. V rámci Slovenska bola spracovaná oblasť Nižnej Slanej zaťažená spracovaním sideritových rúd počas (2005 - 2009)

a po ukončení činnosti závodu v roku 2009 (Hančulák et al., 2011). Oblasť magnezitového priemyslu Jelšavy, čistá oblasť Slovenského raja (Hančulák et al., 2005) a najviac zaťažených priemyselných oblastí pred rokom 1989 (Ursiniová et al., 1992). Zo zahraničia boli spracované údaje z lokalít mestského a prímestského typu zo Srbska, Francúzska a Číny (Mijić et al., 2011; Azimi et al., 2005; Wong et al., 2008), vidieckeho typu v Česku (Prášková et al., 2006), Anglicku a Walese (Nicholson et al., 2003). Z priemyselných a zmiešaných oblastí sú v tab. 1 uvedené hodnoty z Turecka (Kara et al., 2014), Argentíny (Bermudez et al., 2012) a bývalej banskej oblasti zo Španielska (Bisquert et al., 2017). Z porovnania hmotnostných tokov vyplýva, že miera imisnej záťaže v oblasti Košíc je nadpriemerná na stanovištiach lokalizovaných v tesnej blízkosti komplexu železiarní (č.9,10), ale je porovnateľná s hodnotami z priemyselných oblastí. V prípade mestských stanovišť (č.1,2,7) sú pozorované nadpriemerné hodnoty len v prípade depozície železa

ZÁVER

Výrazný pokles emisií tuhých znečisťujúcich látok v posledných desaťročiach sa prejavuje aj v úrovni AD kovov a stopových prvkov. Hodnoty predstavujúce vyššie environmentálne riziko sú obmedzené na relatívne blízke okolie veľkých priemyselných zdrojov emisií.

Pod'akovanie: Práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR (VEGA) pri riešení projektu č. 2/0136/23.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Azimi, I.S., Rocher, V., Garnaud, S., Varrul, T.G., Thevenot, D.R., 2005: Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France), *Chemosphere*, 6, 645-651.
- Bermudez, G.M.A., Jasan, R., Plá, R., Pignata, M.L., 2012: Heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: their relationship with topsoil and wheat element composition. *J. Hazard. Mater.*, 213–214, 447-456.

- Bisquert, D.S., Castejón, J.M.P., Fernández, G.G., 2017:** The impact of atmospheric dust deposition and trace elements levels on the villages surrounding the former mining areas in a semi-arid environment (SE Spain), *Atmospheric Environment*, 152, 256-269.
- Hančuľák, J., Bobro M., Brehuv J., Slančo P. 2005:** Deposition of heavy metals from dust fallout in selected areas of Eastern Slovakia: *Acta Montanistica Slovaca* 10, 246-253.
- Hančuľák J., Fedorová E., Šestinová O. et al., 2011:** Influence of iron ore works in Nižná Slaná on the atmospheric deposition of heavy metals, *Acta Montanistica Slovaca*, 16, 3, 220-228.
- Hančuľák, J., Šestinová, O., Findoráková, L. 2021:** Characteristics and Seasonal Variations of Atmospheric Deposition of Selected Elements in the Urban and Industrial Environment of Košice (Slovakia). *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 906, 012100, 10pp.
- Kara, M., Dumanoglu, Y. Altiook, H. et al., 2014:** Seasonal and spatial variations of atmospheric trace elemental deposition in the Aliaga industrial region, Turkey, *Atmos. Res.*, 149, 204-216.
- Mijić, Z., Stojić, A., Perisić, M. et al. 2010:** Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment*, 44, 3, 3630-3637.
- Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, C., Chambers, B.J., 2003:** An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The science of the Total Environment*, 311, 205-219.
- Prášková, L., Kubík, L., Malý, S., 2006:** Kontrola a monitoring cizorodých látok v zemiedelské pôde a vstupech do pôdy. *Zpráva za rok 2005, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v Brně*, 1-13.
- Ursiniová, M., Vaňová, R., Paľušová, O., 1992:** Sledovanie prášneho spad u jeho zložiek vo vonkajšom prostredí na Slovensku. *Acta Hygienica et Epidemiologica et Microbiologica*, Praha, 21/2, 1-8.
- Wong, C.S.C., Li, X.D., Zhang, G., Qi., S.H., Peng., X.Z., 2003:** Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, *Atmospheric Environment*, 37, 767-776.

Lokalita	Typ*	Fe	Al	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As
Košice 1 (2009 -2022)	U	1020	469	22	27	7,3	3,9	1,8	0,42	0,10
Košice 2 (2009 -2022)	U	1039	491	21	23	7,8	3,4	1,9	0,43	0,08
Košice 7 (2009 -2022)	SU	1791	523	32	34	12,3	3,9	2,1	0,51	0,10
Košice 9 (2011 -2022)	I/R	8646	1579	338	67	30,3	12	10,5	1,26	0,22
Košice 10 (2011 -2022)	I/R	6649	1288	200	65	29,4	6,2	6	1,12	0,20
Košice 11 (2011 -2022)	R	1355	541	25	29	8,2	4,2	1,6	0,50	0,07
Krompachy (2009 -2022)	I/R	290	350	8	75	17,3	31,9	1,3	0,45	0,73
Nižná Slaná (2005-2008)	I/R	4741		280	23	1,1	3,41	2,6	0,05	11,7
Nižná Slaná (2009)	R	779		19	43	0,9	2,79	1,3	0,03	1,03
Jelšava (1996-2003)	I/R	5326	1685	227	62	8,3	17,4	10,5	0,68	4,7
Slovensko (1986-1989)	I			668	1880	380	304	108	6,70	35
Slovenský Raj (1990-1997)	R			4	7	1,6	1,7	0,6	0,09	0,08
Aliaga, Turecko (2009-2010)	I/U	6020	1173	255	881	189	44,8	23	2	0,13
Belehrad, Srbsko (2002-2006)	U	594		26	41	21,7	34,5	1,6		0,22
Cartagena, Španielsko, (2011-2013)	I/R			7	221	4,6			0,3	0,01
Cordoba, Argentína (2005-2007)	I/U/R	4161		51	108	6,5	10,9	8,1	1,61	0,13
Delta P. R., Čína, (2001-2002)	U/SU	555		9	104	12,7	18,6	6,4		0,07
Paríž, Francúzsko, (1994 -2002)	U/SU				16	2,2	3,9			0,05
Česká Republika, (2004-2005)	R	291	178	14	54	8,8	2,9	0,7	0,47	0,15
Anglicko a Wales (1995-1998)	R				22	5,4	5,7	0,8	0,31	0,19

Tab. 1 Porovnanie priemerných ročných tokov celkovej atmosférickej depozície vybraných prvkov z rôznych oblastí [mg.m⁻².rok⁻¹] (* -Typ, resp. charakter oblastí: I – priemyselná, U, SU – mestská, prímestská, R – vidiecky)

BIODOSTUPNOSŤ POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV V ANTROPOGÉNNEJ PÔDE OPUSTENÉHO ANTIMÓNOVÉHO LOŽISKA PEZINOK

Jana Havranová¹, Pavol Midula², Slavomír Čeňanský¹, Peter András³, Sára Svobodová²

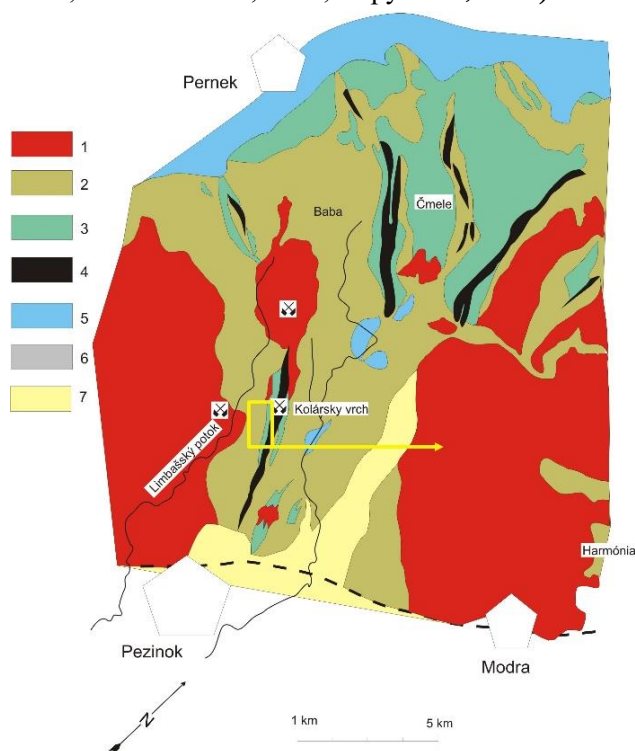
¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra environmentálnej ekológie a manažmentu krajiny, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, havranova25@uniba.sk, slavomir.cernansky@uniba.sk,

²Univerzita Jana Evangelistu Purkyně, Centrum pokročilých separačných technik, Fakulta životního prostředí, Pasteurova 1, 400 01 Ústí nad Labem, ČR, pavol.midula@ujep.cz

³Univerzita Mateja Bela, Fakulta prírodných vied, Katedra životného prostredia, Tajovského 40, Banská Bystrica, peter.andras@umb.sk

ÚVOD

Opustené Sb-ložisko Pezinok je situované na východných svahoch Malých Karpát, SZ od mesta Pezinok (obr. 1). Prvé záznamy o banskej činnosti v tejto lokalite siahajú do 14. storočia a viažu sa na ťažbu zlata ryžovaním (v oblasti Limbachu; András et al., 1990). Neskôr sa zlato ťažilo z primárnych a kremenných žíl a na prelome 18. a 19. storočia sa začalo s dobývaním antimónových rúd a pyritu (Chovan et al., 1992). Ťažba spôsobila zmeny v reliéfe krajiny a mala aj negatívne dopady na environment (Chovan et al., 2006, Majzlan et al., 2007, Rusková et al., 2010, Tupý et al., 2015).



Obr. 1: Študovaná lokalita v blízkosti pezinského rudného poľa. 1 – granitoidné horniny (granodiorit), 2 – bridličnaté súvrstvie (fylity, svory a ruly), 3 – amfibolit, 4 – čierne bridlice so zrudnením (tzv. produktívne zóny), 5 – karbonáty, 6 – aktinolitické bridlice s polohami čiernych bridlíc, 7 – kvartérne sedimenty, RFP – referenčná plocha

Keďže pôda nie je izolovaným prírodným útvarom, látky v nej sa pohybujú, premieňajú, sú absorbované a translokované rastlinami, taktiež prechádzajú do povrchových a podzemných vôd, stávajú sa súčasťou prirodzených kolobehov látok a vstupujú do dynamickej rovnováhy medzi zložkami životného prostredia. Preto potenciálne toxické prvky môžu pri prekročení tolerovateľných limitov predstavovať riziko pre zdravie človeka alebo nepriaznivo ovplyvniť biotu (Čurlík, 2011). Príspevok je zameraný na identifikáciu potenciálne biodostupných foriem kobaltu, niklu, medi a arzenu vo vrchných vrstvách pôdy.

METODIKA

Odber pôdnych vzoriek sa uskutočnil v júni 2022 z vrchného pôdneho horizontu (10 cm), odobraných bolo 20 vzoriek. Nasledovalo sušenie pri laboratórnej teplote, mechanické odstránenie skeletu a organických zvyškov, homogenizácia premiešavaním a preosievaním cez 2 mm sito. Takto pripravená jemnozemia bola použitá na laboratórne analýzy uskutočnené v Centre pokročilých separačných technik, Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem.

Hodnoty pôdnej reakcie boli stanovené potenciometricky (sklenenou elektródou) vo vodnej suspenzii pričom bolo použitých 10 g pôdy a 100 ml destilovanej vody (Sobek et al., 1978).

Na určenie totálnych koncentrácií bol 1 g každej vzorky upravený pomocou mikrovlnnej digestie. K rozkladu boli použité kyselina dusičná a kyselina chlorovodíková. Na identifikáciu potenciálne biodostupných foriem bol použitý postup podľa Wiche et al. (2017), pričom 1 g každej vzorky bol postupne extrahovaný štyrmi extrakčnými roztokmi v sekvenciách: I. – mobilné/výmenné formy (octan amónny, pH 7, miešanie 24 h); II. – formy rozpustné v kyslom prostredí (octan amónny, pH 5, miešanie 5 h); III. – formy viazané na organickú zložku (H₂O₂, zahrievanie 5 h); IV. – formy viazané na Fe-, Mn- a Al- amorfné oxidy (kyselina askorbová, pH 3,2).

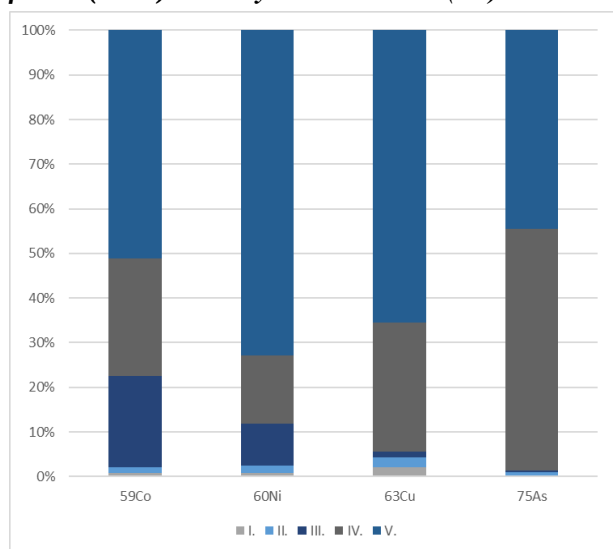
Na analýzy získaných roztokov bola použitá metóda hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS). Hodnoty reziduálnej časti (V.) boli vypočítané rozdielom totálnej koncentrácie (TC) a koncentrácií v jednotlivých formách (I. – IV.).

VÝSLEDKY

V tab. 1 sú uvedené výsledky priemerných hodnôt totálnych koncentrácií a potenciálne biodostupných foriem. Percentuálne ich znázorňuje obr. 2. Ako je zrejmé z tab. 1, v závislosti od nameraných hodnôt totálnych koncentrácií sa vo výrazne najvyššom množstve vyskytuje As, nasleduje Ni, Cu a Co, pričom numerický podiel koncentrácií skúmaných prvkov v potenciálne biodostupných formách (I.-IV.) klesá v pomere As>Cu>Ni>Co. Pôdna reakcia (H₂O) skúmaných pôd sa pohybuje v rozmedzí hodnôt pH 3,7 – 7,7.

Forma	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶³ Cu	⁷⁵ As
	mg.kg ⁻¹			
I.	0,20	0,73	2,24	8,88
II.	0,36	1,89	2,16	23,49
III.	5,51	9,95	1,44	13,27
IV.	7,09	15,95	29,95	1795
TC	26,91	105,41	103,96	3322

Tab. 1 Priemerné hodnoty potenciálne biodostupných foriem (I.-IV.) a totálnych koncentrácií (TC).



Obr. 2 Percentuálne zastúpenie jednotlivých analyzovaných foriem skúmaných prvkov.

Získané výsledky poukazujú na relatívne vysoké koncentrácie potenciálne biodostupných foriem skúmaných prvkov. Arzén je v odobraných vzorkách pôdy v najväčšom zastúpení (54,04 %) v IV. frakcii viazanej na Fe-, Mn- a Al- amorfné oxidy. Na porovnanie v ďalších biodostupných formách sú jeho percentuálne hodnoty v rozmedzí 0,27-0,71 %. Ostatné skúmané prvky sa nachádzajú

v najväčšom zastúpení vo zvyškovej/reziduálnej časti.

Z biodostupných foriem sa najvyššie koncentrácie všetkých skúmaných látok nachádzajú vo frakcii viazanej na Fe-, Mn- a Al- amorfné oxidy. Relatívne vysoké koncentrácie Co sú pozorované aj vo forme viazanej na organickú zložku a s minimálnym podielom v I. a II. forme. Najmenšie zastúpenie je zaznamenané v mobilnej / výmennej forme, s výnimkou Cu, ktorej najnižšie hodnoty boli namerané pre formy viazané na organickú zložku.

ZÁVER

Na základe výsledkov chemických analýz sa potvrdilo, že jedným z dôsledkov baníckej činnosti pri Pezinku sú zvýšené koncentrácie niektorých potenciálne toxických prvkov v pôdach. V prípade As je kontaminácia spomedzi štyroch skúmaných prvkov najvýraznejšia. Prezentované výsledky poukazujú na potrebu sledovania obsahov týchto látok, predovšetkým z dôvodu ich vysokých koncentrácií v biodostupných formách a taktiež poukazujú na dôležitosť rekultivačných opatrení navrhovaných v danej oblasti (napr. v štúdiu Tupý et al., 2015 alebo realizačnom projekte sanácie znečisteného územia Urban et al., 2020).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andráš, P., Jeleň, S., Caňo, F., 1990: Paragenetické vzťahy zlato-kremenného zrudnenia s antimónovými rudami ložiska Pezinok. *Mineralia Slovaca* 22, 7, 429-435.
- Čurlík, J., 2011: Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. Bratislava, Suma print, 1-462.
- Chovan, M., Rojkovič, I., Andráš, P., Hanas, P., 1992: Ore mineralization of the Malé Karpaty Mts. *Geologica Carpathica*, 43, 5, 275-286.
- Chovan, M. et al., 2006: Stanovenie rizika kontaminácie okolia Sb, Au, S ložiska Pezinok a návrh na remediáciu: toxicita As a Sb, acidifikácia. Záverečná správa. Úloha aplikovaného výskumu MŠ SR AV/901/2002 (VTP-25), 1-225.
- Majzlan J., Lalinská B., Chovan M., Jurkovič L., Milovská S., Gottlicher J., 2007: The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 71, 17, 4206-4220.
- Rusková, J., Matúšková, L., Rusko, M., Andráš, P., 2010: Ťažké kovy v zóne zvetrávania na ložisku Pezinok. *Průmyslová Ekologie*, 24. - 26. marec 2010, Jehla, Zďár nad Sázavou, Chrudim: Vodní zdroje, 162-171.
- Sobek, A.A., Schuller, A.W., Freeman, R.J., Smith, M.R., 1978: *Field and laboratory methods*

applicable to overburdens and minesoils. Environmental protection technology series, 1-204.

Tupý, P., Schwarz, J., Hovorič, R., Lichý, A. et al., 2015: Prieskum environmentálnej záťaže Pezinok – oblasť rudných baní a starých banských diel, vrátane odkalísk (SK/EZ/PK/653, SK/EZ/PK/654, SK/EZ/PK/656). Záverečná správa s analýzou rizika znečisteného územia. ENVIGEO, a.s., Banská Bystrica.

Urban, O., Jurkovič, E., Šottník, P. et al., 2020: Sanácia lokalít PK (017) / Pezinok - Rudné bane - odkaliská, (SK/EZ/PK/656), záverečná správa s aktualizovanou analýzou rizika znečisteného územia, sanácia environmentálnej záťaže. Archív ŠGÚDŠ Bratislava, 1-95.

Wiche, O., Zertani, V., Hentschel, W., Achtziger, R., Midula, P., 2017: Germanium and rare earth elements in topsoil and soil-grown plants on different land use types in the mining area of Freiberg (Germany). Journal of Geochemical Exploration, 175, 120-129.

ANALÝZA HISTORICKEJ TROSKY Z KREMNICKE

Slavomír Hredzák, Marek Matik, Lenka Findoráková, Oľga Šestinová, Anton Zubrik,
Silvia Dolinská, Ingrid Znamenáčková

Ústav geotechniky SAV, v.v.i., Watsonova 45, 04001 Košice, hredzak@saske.sk

ÚVOD

Je všeobecne známym faktom, že na Slovensku boli v minulosti intenzívne banské a nadväzujúce hutnícke aktivity a ich následkom, či stopou sú haldy a odkaliská. Preto občas aj pri výkopových prácach možno naraziť na materiál, ktorý už na pohľad nie je prírodného pôvodu. Takto pri výstavbe v Kremnici bol odkrytý materiál so všetkými známkami trosky.

METODIKA

Dodaná vzorka kusov trosky cca 50 kg bola podrobená zdobňovaniu v troch stupňoch, z toho dva stupne drvenia a jeden stupeň mletia, na ktoré boli použité tieto zariadenia: i) čelustový drvič PS D-160 (Pohronské strojárne, a.s. Hliník nad Hronom), vstup max. 80 mm, výstup 10–20 mm, ii) vibračný čelustový mlynček VČM-3 (VÚGI Brno), (drvič napriek názvu), vstup max. 15 mm, výstup 0,2–3 mm, iii) vibračný mlyn VM-1 (KSMH Hranice), výstup 20–150 mikrónov. Takto, zdobňovaním, kvartovaním a triedením na sitách sa pripravila analytická vzorka pre rozbor.

Prvková analýza bola vykonaná metódou XRF na stolnom spektrometri SPECTRO XEPOS model XEPO3 (Spectro Analytical Instruments, GmbH, Nemecko) s rozsahom prvkov: ^{11}Na – ^{92}U .

Fázová analýza sa realizovala pomocou difraktometra D8 Advance, Bruker AXS (Nemecko). Difraktogram bol spracovaný pomocou programov Diffracplus Basic a Excel. Pri identifikácii fáz sa využili aj databázy: webmineral, handbook-of-mineralogy a knižnica Arizona.

Dokumentácia vzoriek bola vykonaná mobilom XPERIA a monokulárnym mikroskopom LEVENHUK (zväčšenie max. cca 30x)

VÝSLEDKY A DISKUSIA

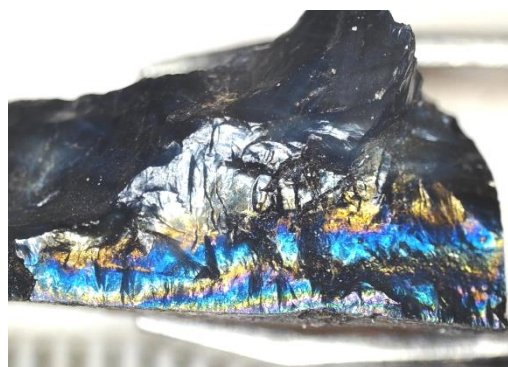
Vstupná vzorka materiálu je dokumentovaná na obr. 1-3. Výsledky chemických rozborov sú uvedené v tab. 1 až 3. Difraktogram je zobrazený na obr. 4.



Obr. 1 Pôvodné kusy trosky



Obr. 2 Kúsok trosky po primárnom drvení (Levenhuk)



Obr. 3 Kúsok trosky po primárnom drvení (Levenhuk)

Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MnO
37,74	29,61	8,12	2,90	1,26
MgO	TiO_2	P_2O_5	K_2O	Na_2O
0,74	0,32	0,19	1,23	1,29

Tab. 1 Chemické zloženie trosky - základné analyty [%]

POROVNANIE SORPCIE KADMIA, MEDI A ZINKU POMOCOU SULFIDOV VYTVORENÝCH VPLYVOM BAKTÉRIÍ

Jana Hroncová, Alena Luptáková

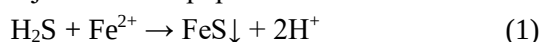
Ústav geotechniky SAV, v.v.i., Watsonova 45, 040 01 Košice, jencarova@saske.sk

ÚVOD

Medzi veľmi zaujímavé technológie čistenia vôd v súčasnosti patria biotechnológie, využívajúce rôzne mikroorganizmy alebo produkty ich metabolizmu. Aplikácia síran-redukujúcich baktérií (SRB) spočíva vo využití ich základných metabolických aktivít, t.j. procesov súvisiacich s anaeróbnou respiráciou alebo anaeróbnou redukciou síranov, majúcich za následok tvorbu málo rozpustných biogénnych sulfidov, ktoré sa vyznačujú dobrými sorpčnými vlastnosťami a sú vhodné ako sorbenty iných kovov z roztokov (Watson et al., 2000).

METODIKA

Kultivácia baktérií prebiehala pri teplote 30 °C, v anaeróbných podmienkach, s použitím selektívnej živnej pôdy DSM-63 (Postgate, 1984). Zmesná kultúra SRB bola získaná obohatením z prameňa Gajdovka (Košice). Zmeny v živnom médiu potvrdzujúce ich rast a aktivitu boli sledované počas 2 týždňov a stanovené pomocou iónového chromatografu DIONEX ICS-5000. Reakciou produktu metabolizmu SRB - sulfánu s iónmi železa prítomnými v živnom médiu dochádza k tvorbe sulfidov železa, ktorých vznik je možné zjednodušene popísať rovnicou:

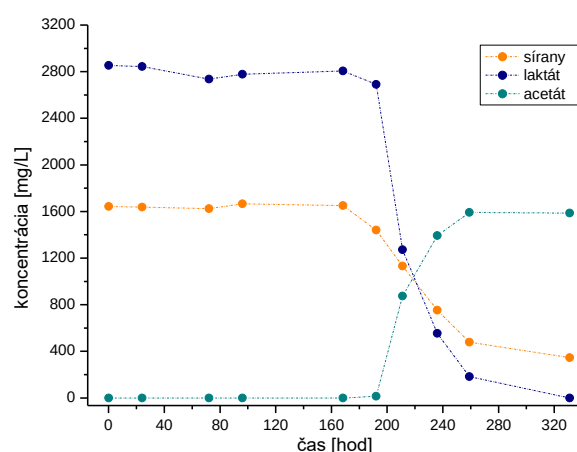
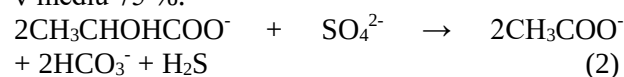


Ich zloženie variuje podľa podmienok a typu procesu, s rozličným zastúpením mackinawitu a greigitu, čo potvrdili aj EDX a RTG analýzy predošlých štúdií (Jenčárová et al., 2014, 2018). V tejto práci boli realizované 2 spôsoby prípravy sulfidov pomocou SRB v trvaní 21 dní. Statická tvorba precipitátov bola sledovaná bez pridania čerstvého živného média do kultivačných nádob počas celých 3 týždňov. Pri semikontinuálnom procese prípravy bol režim nasledovný: 4 dni statická kultivácia a ďalšie 3 dni kontinuálny režim (t.j. prísun čerstvého média a živín pre intenzívnejší rast SRB a produkciu sulfidov). Týmto spôsobom boli realizované 3 po sebe nasledujúce 7-dňové cykly. Precipitáty vytvorené oboma spôsobmi boli od kvapalnej fázy oddelené filtráciou cez membránové filtre typu Pragopor s veľkosťou pórov 0,85 µm, podrobené analýzam a neskôr

použité pri sorpčných experimentoch s využitím modelových roztokov s obsahom kovových iónov (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) 100 mg/l. Odbery vzoriek kvapalnej fázy pre sledovanie kinetiky sorpcie boli realizované v priebehu 4 hodín. Objem roztoku bol 100 ml, dávka sorbentu 1 g/l. Koncentrácie kovov boli stanovené použitím atómového absorpčného spektrometra VARIAN AA240FS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

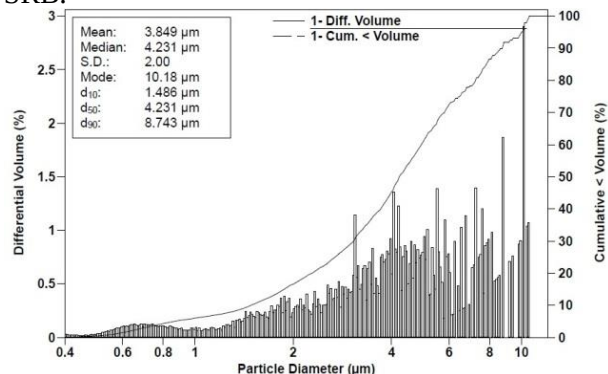
Priebeh procesu anaeróbnej respirácie SRB (rovnica 2) na základe úbytku koncentrácie síranov (SO_4^{2-}) a laktátu sodného ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3$), ktorý baktérie využívajú ako zdroj energie znázorňuje obr. 1. Koncentrácia vznikajúceho acetátu zodpovedá množstvu redukovaných síranov. Platí, že pomocou *D. desulfuricans* sa 1 mól síranov redukuje 2 mólmi laktátu (Liamleam, Annachhatre, 2007). Baktérie boli najaktívnejšie medzi šiestym a dvanástym dňom kultivácie, k následnému spomaleniu, resp. zastaveniu dochádza v dôsledku nedostatku živín. Pri oxidácii celkového množstva organického substrátu bola spotreba síranov v médiu 75 %.



Obr. 1 Zmeny v živnom médiu počas kultivácie SRB

Obr. 2 zobrazuje distribúciu veľkosti častíc v živnom roztoku, analyzovanú využitím Beckman Coulter Multisizer™ 4, ktorá potvrdzuje prítomnosť baktérií (oblasť 0,5-1,5µm) a zhlukov

predpokladaných sulfidov vytváraných vplyvom SRB.



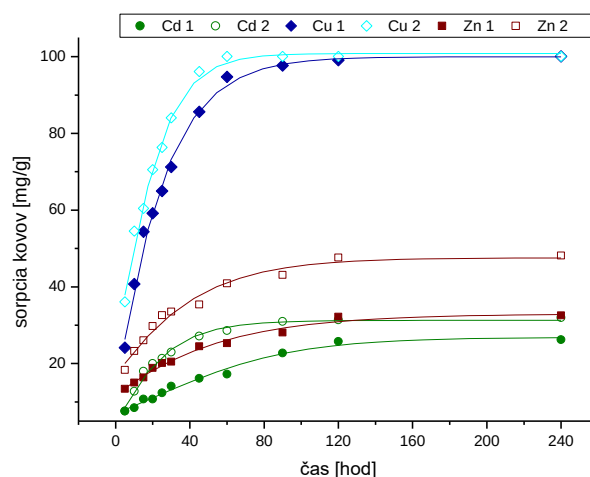
Obr. 2 Distribúcia častíc v médiu po 14 dňoch

Výsledky v tab. 1 dokumentujú, že kultiváciou SRB s výmenou živného média (vzorka 2) bola dosiahnutá takmer 3,5-násobne vyššia priemerná hmotnosť (v prepočte na 1 liter živnej pôdy) v porovnaní so vsádzkovou kultiváciou bez výmeny živného média (vzorka 1). Tab. 1 zahŕňa i kvantitatívnu analýzu vzoriek z hľadiska obsahu síry a železa v pripravených vzorkách. Zvyšok hmoty tvoria bakteriálne bunky, ktorých hlavnou zložkou sú C, O a N, ako aj stopové množstvá niektorých prvkov zo živnej pôdy (ako Ca, Na, Mg, K).

Vzorka	1	2
Hmotnosť [g]	0,37	1,28
Fe [hm.%]	37,8	40,7
S [hm.%]	25,7	33,9

Tab. 1 Zastúpenie Fe a S vo vytvorených precipitátoch

Po elementárnom rozboře bola študovaná mineralógia vzoriek, RTG analýza (Bruker D8 Advance) preukázala prítomnosť greigitu v malom zastúpení a významný podiel amorfnej zložky. Najviac pravdepodobným vysvetlením je to, že došlo k vytvoreniu zmesi nestechiometrických sulfidov železa. Obr. 3 ukazuje výsledky sorpcie Cu^{2+} , Zn^{2+} a Cd^{2+} dvoma typmi pripravených vzoriek. Je viditeľné, že po 240 minútach boli odstránené všetky ióny medi v oboch prípadoch. Eliminácia kadmia a zinku bola pozvoľnejšia. Hodnota sorpcie zinku po 240 minútach použitím vzorky 1 dosiahla 32,5 mg/g a použitím vzorky 2 bola na úrovni 48,1 mg/g. Najnižšie hodnoty sorpcie boli namerané pre kadmium: vzorka 1 - 26,3 mg/g a vzorka 2 - 31,9 mg/g. Z hľadiska spôsobu prípravy sa dá konštatovať, že vo všetkých troch prípadoch dosahovali vzorky, ktoré vznikli v tzv. semikontinuálnom režime vyššie hodnoty odstraňovania kovov z roztokov v porovnaní s tými, ktoré boli vytvorené iba statickou kultiváciou SRB.



Obr. 3 Sorpcia kovov z roztokov biogénnymi sulfidmi

ZÁVER

Výsledky našich experimentov preukázali maximálnu efektivitu eliminácie medi z roztokov. Najnižšiu selektivitu preukázali vytvorené vzorky voči kadmium. Dodatočný prísun živín v podobe semikontinuálnej kultivácie baktérií mal pozitívny vplyv na dosiahnutie vyššej sorpčnej kapacity pre všetky študované kovy.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla za podpory grantovej agentúry VEGA v rámci riešenia projektov č. 2/0108/23 a č. 1/0213/22 a Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-20-0140.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Jenčárová, J., Luptáková, A., Jandačka, P., Matýsek, D., 2014: The examination of biogenic and non-biogenic iron precipitates created by hydrogen sulphide. *Inžynieria Mineralna - Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, 15, 281-286.
- Jenčárová, J., Luptáková, A., Vítkovská, N., Matýsek, D., Jandačka, P., 2018: Magnetic sorbents biomineralization on the basis of iron sulphides. *Environmental Technology*, 39, 2916-2925.
- Liamleam, W., Annachhatre, A.P., 2007: Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology Advances*, 25, 452-463.
- Postgate, J.R., 1984: *The sulphate-reducing bacteria*. Cambridge, Cambridge University Press, 208 p., ISBN 521257913.
- Watson, J.H.P., Cressey, B.A., Roberts, A.P., Ellwood, D.C., Charnock, J.M., Soper, A.K., 2000: Structural and magnetic studies on heavy-metal-adsorbing iron sulphide nanoparticles produced by sulphate-reducing bacteria. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 214, 13-30.

VÝVOJ ZNEČISTENIA VYBRANÝMI LÁTKAMI V OKOLÍ TURBÍNOVEJ ULICE V BRATISLAVE V ROKOCH 2016-2022

Michal Jankulár, Jozef Kordík, Igor Stríček, Ivan Györög, Daniel Dénes

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Oddelenie geochemie životného prostredia, Mlynská dolina 1,
817 04 Bratislava, michal.jankular@geology.sk, jozef.kordik@geology.sk

ÚVOD

V rokoch 2016 až 2022 prebiehal v rámci úlohy Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra s názvom „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – I. časť“ monitoring potvrdenej environmentálnej záťaže (kategória B Registra IS EZ) Tepláreň II (identifikačný kód SK/EZ/B3/140) medzi Turbínovou a Magnetovou ulicou, v priemyselnej časti Nového Mesta v Bratislave. Monitorovanie nadväzuje na geologický prieskum s analýzou rizika a so štúdiou uskutočniteľnosti s názvom „Prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťaže B3 (004) / Bratislava – Nové Mesto – Tepláreň II – Turbínová Magnetová ul. – SK/EZ/B3/140“ (Urban et al., 2015), ktorý nadväzuje na staršie prieskumy skúmanej lokality (najmä Polák, 1992; Žitňan a Šujan, 2003 a ďalšie).

Cieľom príspevku je stručné zhodnotenie vývoja znečistenia podzemných vôd celkovým obsahom uhlíka (TOC), arzénom, chlórbenzénom a dichlórbenzénmi v rokoch 2016-2022, ktorých zistené obsahy boli niekoľkonásobne vyššie ako legislatívny limit (>ID a >IT kritériá v zmysle smernice MŽP SR 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia).

METODIKA PRÁC

Koncepcia monitorovania podzemných vôd bola založená na monitorovacej sieti vrtov vytvorenej počas geologického prieskumu Urbana et al. (2015) v okolí skúmanej lokality. Navrhnutou koncepciou sa predpokladalo zachytenie potenciálnej kontaminácie podzemných vôd v prípade, že by sa šírilo zo zdroja znečistenia do okolitého horninového prostredia.

Počas monitorovacích prác, v zmysle vypracovaného geologického projektu úlohy (Slaninka et al., 2016), boli s frekvenciou 2 krát ročne (jar a jeseň) *in situ* merané hladiny a fyzikálno-chemické ukazovatele podzemných vôd, ktoré boli následne vzorkované dynamickým začerpaním z vodného stĺpca vrtu, v závislosti od jeho technického vystrojenia a od geochemických vlastností chemických ukazovateľov. Monitorované chemické ukazovatele

v podzemných vodách skúmanej lokality (KNK_{4,5}, ZNK_{8,3}, HCO₃⁻, CO₃²⁻, OH⁻, NH₄⁺, TOC, As, Sb, Cd, Pb, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, V, Zn, P_{celk}, NEL-GC, 1,2-dichlórbenzén, 1,3-dichlórbenzén, 1,4-dichlórbenzén, chlórbenzén; do roku 2017: NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe, Mn, Ba, Sr, B, Al) boli analyzované v Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky analýz podzemných vôd z geologických prieskumov pred rokom 2016 (Polák, 1992; Žitňan a Šujan, 2003; Urban et al., 2015) poukázali na znečistenie zdrojovej oblasti vysokými obsahmi nepolárnych extrahovateľných látok NEL-GC (zistená bola aj voľná fáza ropných látok), chlórovaných uhl'ovodíkov, stopových prvkov (As, Cr, Ni, Cd), celkového organického uhlíka TOC, amónnych iónov, síranov a chloridov v zeminách, v pôdnom vzduchu a v podzemnej vode. Pravdepodobnou príčinou znečistenia na skúmanej lokalite boli zrejme úniky znečisťujúcich látok do zemin pri údržbe jednotlivých technologických zariadení prevádzky v areáli Tepláreň II. Podľa prieskumu Urbana et al. (2015) však pôvod znečistenia v podzemných vodách nie je jednoznačný, keďže znečistenie bolo zistené aj nad skúmanou lokalitou v zmysle smeru prúdenia podzemných vôd.

Monitorovacie práce ŠGÚDŠ v období 2016–2022 potvrdili znečistenie podzemných vôd chlórovanými uhl'ovodíkmi (najmä chlórbenzénom a dichlórbenzénmi), arzénom, celkovým organickým uhlíkom, amónnymi iónmi a chloridmi (>IT kritériá v zmysle smernice MŽP SR 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia). Opakovane boli *in situ* namerané aj zvýšené hodnoty pH a mernej elektrolytickej vodivosti v podzemných vodách skúmaného územia (tab. 1).

Zvýšené hodnoty pH a EC a zvýšené obsahy chlórovaných uhl'ovodíkov, arzénu, celkového organického uhlíka, amónnych iónov a chloridov v podzemnej vode skúmaného územia boli pozorované severne a severozápadne od zdroja

Ukazovateľ	ID	IT	Priemer	Medián	Min	Max	Počet meraní
úroveň HPV (m n.m.)			130,3	129,8	128,9	132,5	81
teplota vody [°C]			14,36	14,3	8,6	21,1	81
pH	6-6,5 a 8,5-9	<6 a >9	7,53	7,18	6,02	10,8	73
Eh (mV)			184,2	264	-203,4	424,4	55
EC 25 °C (mS.m ⁻¹)	200	300	151,6	123	70	306	81
O ₂ (mg.l ⁻¹)			0,72	0,1	0,01	7,9	73
HCO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)			384,6	404	0	503	81
SO ₄ ²⁻ (mg.l ⁻¹)			88,73	86,69	10,7	181	14
Cl ⁻ (mg.l ⁻¹)	150	250	144,43	138,5	1,97	279	14
NH ₄ ⁺ (mg.l ⁻¹)	1,2	2,4	0,51	0,14	0,04	4,04	81
NO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)			8,49	7,16	0,71	25,86	14
TOC (mg.l ⁻¹)	2	5	8,76	2,7	0,8	115,6	81
As (µg.l ⁻¹)	50	100	39,21	4,1	1	395	81
NEL-GC (mg.l ⁻¹)	0,25	0,5	0,02	0,01	0,01	0,15	81
chlórbenzén (µg.l ⁻¹)	15	30	610,46	0,14	0,14	7310	81
dichlórbenzény (SUMA 1,2-, 1,3-, 1,4-dichlórbenzén) (µg.l ⁻¹)	1,5	3	2,09	0,42	0,42	17,9	81

Tab. 1 Prehľad obsahov vybraných chemických ukazovateľov v podzemných vodách v rokoch 2016-2022 na lokalite Bratislava – Nové Mesto – Tepláreň II – Turbínová Magnetová ul. (SK/EZ/B3/140) a porovnanie s limitnými kritériami (ID a IT) v zmysle smernice MŽP SR 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia

znečistenia, čo súhlasí s výsledkami Urbana et al. (2015). Vzhľadom na polohu skúmanej lokality v zóne mesta s intenzívnym priemyselným zaťažením prostredia (najmä bývalý závod Istrochem, resp. CHZJD, n.p. a bývalý podnik Závod Mieru) a relatívne dobrú priepustnosť štrkopiesčitého horninového prostredia kvartérnych sedimentov (koeficient prietoknosti $T = 1.10^{-3}$ až $1.10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), nie je jednoznačne možné určiť pôvod znečistenia podzemných vôd skúmanej EZ (Polák, 1992).

Ropné látky v podzemnej vode neboli počas monitorovacích prác pri in situ meraniach pozorované, avšak určité nízke obsahy NEL-GC (<ID v zmysle smernice MŽP SR 1/2015-7) boli analyticky zistené (tab. 1).

ZÁVER

V priebehu monitorovania v okolí skúmanej lokality na Turbínovej ulici v rokoch 2016-2022 bolo opakovane overené znečistenie podzemných vôd chlórovanými uhlíkovodíkmi (najmä chlórbenzénom a dichlórbenzénmi), arzénom, celkovým organickým uhlíkom (TOC), amónnymi iónmi a chloridmi, najmä severne a severozápadne od zdroja znečistenia, proti generálnemu smeru prúdenia podzemnej vody od EZ. Možno skonštatovať, že znečistenie skúmanej lokality a jej širšieho okolia (najmä prevádzky bývalého závodu CHZJD) pretrváva a je ovplyvňované režimom podzemných vôd.

Pod'akovanie: Príspevok bol podporený projektom „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť“, ktorý je spolufinancovaný EÚ / Kohéznym fondom (kód projektu 310011B426) v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia (kód výzvy OPKZP-PO1-SC142-2015- 4).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Polák, R., 1992:** Bratislava - ZEZ - Tepláreň II. - prieskum obsahu chlórovaných uhlíkovodíkov v zeminách a podzemných vodách. Bratislava: Hydropol - Rudolf Polák, s.r.o.. Arch. číslo Geofondu: 77933.
- Slaninka, I., Kordík J., Gumáňová J., Jankulár M., Jelínek R., Mikušová J., 2016:** Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť. Projekt geologickej úlohy. Bratislava: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra.
- Urban, O., Chovanec J., Keklák V., Bednárik M., Gregor T., Kolářová J., Tumová H., Jurkovič E., Polák M., Veleba P., Dosoudil P., Škarvan A., Binčík T., Štefánek J., Igondová S., Soboňová S., Machlica A., Seres Z., 2015:** Závěrečná správa s analýzou rizika znečisteného územia pravdepodobnej environmentálnej záťaže. B3 (004)/Bratislava – Nové mesto – Tepláreň II – Turbínová Magnetová ul. – SK/EZ/B3/140. Bratislava: Dekonta Slovensko, spol. s r.o.
- Žitňan, M. a Šujan M., 2003:** Hydrogeologický prieskum v areáli Teplárne II. - DZV Bratislava. Bratislava: EQUIS spol. s r.o.

VÝSLEDKY PODROBNÉHO GEOLOGICKÉHO PRIESKUMU PRAVDEPODOBNEJ ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE V OBLASTI GELNICE A JAKLOVIEC

Ľubomír Jurkovič¹, Juraj Macek², Vladimír Malý², Tomáš Faragó¹,
Edgar Hiller¹, Anton Auxt³

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava,

²Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíkova 17, 852 50, Bratislava

³HES-COMGEO, a.s. Medený Hámor 25, 974 01 Banská Bystrica

Lokalita „GL (001) / Gelnica - Jaklovce“ bola zaevidovaná ako pravdepodobná environmentálna záťaž (PEZ) v ISEZ na základe výsledkov hodnotenie chemického zloženia riečnych sedimentov (Pramuka et al., 1999) v zmysle výsledkov štúdie Bodiš a Rapant, eds. (1999) - Geochemický atlas SR (riečne sedimenty).

Na lokalite sa v rokoch 2019-2022 realizoval komplex geologických prác (Auxt et al., 2022), ktorý potvrdil prítomnosť znečisťujúcich látok v zeminách a riečnych sedimentoch. PEZ „GL (001) / Gelnica - Jaklovce“. Výsledky geologického prieskumu sú v principiálnej zhode s realizovanými prácami v danej oblasti v minulosti (Antal et al., 1998, Hudáček et al., 2000, Rapant et al., 2003 ai.).

Na lokalite PEZ Gelnica – Jaklovce možno pozorovať znečistenie z viacerých zdrojov, pričom zdroje znečistenia geologického prostredia predstavujú antropogénne aktivity viazané na ťažbu Cu-rúd v oblasti Turzova (deponované banské haldy a výtoky zo štôlní), ťažbu a spracovanie rúd zo širokého okolia v Žakarovciach (pochované metalurgické odpady v priestoroch bývalých prevádzok a pozdĺž toku Žakarovského potoka). Plošné znečistenie v ústí Perlovej doliny má zdroj pravdepodobne v oblasti banského poľa Zenderling, kde sa ťažili Hg rudy. Významný zdroj znečisťujúcich látok v oblasti PEZ Gelnica – Jaklovce je mimo predmetnú lokalitu, rizikové kontaminanty sú prinášané povrchovými vodami Hnilca z oblasti Smolníka (Lintnerová et al., 2008) a v minulosti sa na rozsiahlej kontaminácii BKZ (vrchný horizont pôdneho profilu) podieľal prahný spád z oblasti metalurgického komplexu v Krompachoch a Štefánskej Huty (spracovanie Hg rúd) (Antal et al., 1998). Významný podiel na znečistení v oblasti PEZ Gelnica – Jaklovce má prirodzené zvetrávanie materských hornín so zvýšeným obsahom spomínaných prvkov.

Podrobný geologický prieskum zložiek životného prostredia identifikoval prítomnosť znečisťujúcich látok vo viacerých vzorkách zemín v koncentráciách prevyšujúcich IT kritérium

smernice MŽP SR č. 1/2015-7. V zeminách biologickej kontaktnej zóny a pásma prevzdušnenia to boli stopové prvky As, Sb, Cu, Pb, Hg, Zn, v zeminách pásma nasýtenia boli zaznamenané prekročenia IT kritéria pre Ni a Cr v oblasti Jakloviec (v alúviu toku Hnilca v predpolí VD Ružín) a bodové prekročenia kritérií pre As, Sb a Hg. Najvyššiu mieru znečistenia vykazujú vzorky zemín v pôdnom profile v obci Žakarovce (pochovaná banská halda/metalurgický odpad pri štôlni Vilhem II) a pevné substráty z banských hald v doline Turzov (Cu_{max} 6869 mg.kg⁻¹) a na lokalite Slovenské Cechy. Prekvapujúce znečistenie bolo zaznamenané v substráte urbánnej pôdy odobranej v centre mesta Gelnica (Hg_{max} 28,99 mg.kg⁻¹).

Pri riečnych sedimentoch sa najvyššie koncentrácie všetkých kontaminantov nachádzajú vo vzorke sedimentu pri vyústení Žakarovského potoka do Hnilca pod bývalým ťažobno-úpravárenským komplexom na spracovanie ťažených sideritovo-sulfidických rúd (Mária Huta). Tu bolo identifikované prekročenie IT kritérií s maximálnymi hodnotami pre Sb 193 mg.kg⁻¹, Cu 1287 mg.kg⁻¹, Pb 1342 mg.kg⁻¹.

Ako jediná znečisťujúca látka v podzemných vodách vo viacerých objektoch bol identifikovaný potenciálne toxický stopový prvok kadmium, ktorý sa vyskytoval vo viacerých objektoch v hodnotách presahujúcich ID kritérium (0,005 mg.l⁻¹), ale hodnota IT kritéria (0,02 mg.l⁻¹) bola prekročená len 1x s maximálnym obsahom Cd = 0,075 mg.l⁻¹.

V prípade identifikácie plošného a priestorového rozsahu znečistenie boli identifikované oddelené plochy kontaminovaných zemín s výskytom znečisťujúcich látok anorganického povahy presahujúcich ID resp. IT kritéria smernice MŽP SR č. 1/2015-7. Relevantné znečistenie podzemných vôd nebolo zaznamenané.

Záver analyzy rizika a záverečnej správy preukázali, že znečistenie na lokalite predstavuje aktuálne environmentálne riziko, ale nebolo potvrdené riziko šírenia sa znečistenia a tiež neboli identifikované environmentálne riziká pre podzemné vody. Problematika kontaminácie

lokality PEZ Gelnica – Jaklovce je komplikovaná najmä vzhľadom na plošný rozsah skúmaného územia (cca 13 km²), kde nebolo možné detailne vymapovať všetky oblasti s identifikovaným znečistením geologického prostredia. Aktuálne získané výsledky možno porovnávať s geologickými úlohami realizovanými v minulosti (napr. Bodiš a Rapant eds. (1999), Antal et al. (1998), Matiová et al. (2015), ktoré v rôznej miere realizovali v predmetnej oblasti geologické práce.

Plochy znečistenia zemín v pásme prevzdušnenia a biologickej kontaktnej zóny sú priestorovo lokalizované na predpokladané zdroje znečistenia (oblasť ťažobnej a úpravárenskej činnosti) a na alúvium toku Hnilec. Jedná sa ústie Turzovskej doliny v Gelnici a Žakarovskej doliny v časti Mária Huta do alúvia toku Hnilec a priestor sedimentácie transportovaného znečistenia v oblasti vtoku Hnilca do VD Ružín v Jaklovciach. Plošné znečistenie bolo zaznamenané aj v ústí Perlovej doliny do alúvia Hnilca, čo poukazuje na znečistenie zemín ako dôsledok vyplavovania stopových prvkov z oblasti banského poľa Zenderling, kde sa ťažili Hg rudy (Zenderlingský žilník). Plošný a kvantitatívny rozsah znečistenia zemín je dokumentovaný v distribučných mapách jednotlivých kontaminantov, ktoré tvoria súčasť príloh záverečnej správy Auxt et al. (2022).

Na základe výsledkov realizovaného geologického prieskumu možno potvrdiť viaceré zdroje znečistenia, ktorých výsledkom je kontaminácia zložiek životného prostredia v predmetnej lokalite PEZ Gelnica – Jaklovce. V prípade lokalít EZ vzniknutých v dôsledku bývalej banskej a úpravárenskej činnosti nie je možné lokalizovať zdroje znečistenia, ktoré majú často difúzny charakter a sú reprezentované početnými banskými dielami ako sú haldy, voľne deponované haldy s ťažobnými odpadmi a odpadmi po úprave ťažených nerastných surovín.

Pre lokálne zdroje znečistenia vo vrchných vrstvách geologického prostredia (BKS a pásmo prevzdušnenia) platí, že na mnohých miestach v regióne boli redeponované rôzne kontaminované materiály (najmä banské haldy) a vyskytujú sa na neidentifikovaných miestach v obytnej zóne mesta Gelnica. Typickým príkladom je kontaminovaná pôda (substrát BKZ) v centre Gelnice (Banické námestie), kde je pôdny substrát zjavne výsledkom miešania pôd s haldovými materiálmi, ktoré boli následne využité pri zarovnávaní terénnych nerovností a pri úpravách okolia komunikácií.

Vývoj znečistenia predmetnej oblasti PEZ Gelnica - Jaklovce je daný historickým vývojom priemyselných aktivít na lokalite, ktoré zahŕňali niekoľko storočnú banskú činnosť s jej

intenzifikáciou na začiatku 20. storočia (v trvaní cca 70 rokov) a cca 100 ročnú intenzívnu úpravárenskú činnosť. Tieto činnosti spolu s následným útlmom aktivít podniku Rudné bane š.p. určili charakter a rozsah znečistenia v oblasti Gelnice. Významným spôsobom sa na vývoji znečistenia v lokalite podieľa nakladanie s ťažobnými odpadmi, ktoré sú deponované často v lesnom poraste a v alúviu Turzovského potoka a oblasti Slovenské Cechy a metalurgickými odpadmi, ktoré sa vyskytujú v oblasti Žakarovskej a Perlovej doliny.

Dôležitým faktorom pre celkové hodnotenie šírenia znečistenia je potreba hodnotenia mobility kontaminantov v suspenzii (Fe-okre, hydroxyoxidy Fe) v aktuálnych legislatívnych predpisoch. Z mnohých štúdií (napr. Lintnerová et al., 2008, Tóth et al. 2020) vyplýva, že tento spôsob šírenia predstavuje kvantitatívne významný spôsob prenosu znečistenia povrchovými vodami, čo v predmetnej oblasti predstavuje dominantný spôsob prínosu znečisťujúcich látok povrchovými vodami toku Hnilec zo vzdialenej EZ Smolník. Týmto spôsobom dochádza ku kontaminácii fluvialných sedimentov, najmä v oblasti Jakloviec. Uvedený spôsob šírenia znečistenia v danej oblasti bude detailne študovaný v aktuálnom projekte APVV (zodpovedný riešiteľ prof. E. Hiller, PhD.)

Problémom šírenia znečistenia v oblasti je tiež povaha znečisťujúcich látok, ktoré nepodliehajú degradácii a môžu byť v rozpustnej forme transportované povrchovou vodou na veľké vzdialenosti. Znečisťujúce látky (As, Sb, Zn, Pb, Hg, Cu) majú tendenciu sa vo vhodných geochemických podmienkach viazať na pevné substráty riečnych a dnových sedimentov. Uvedenú skutočnosť podporujú aj chemické analýzy riečnych sedimentov toku Hnilec, ktoré majú vysoké obsahy As a Sb (Hg, Cu) v profile toku Hnilec v smere toku až ku VD Ružín (Bobro et al., 2000, Matiová et al., 2015 ai.).

Hoci banská a úpravárenská činnosť, ktorá vyprodukovala ťažobné odpady ako zdroje znečistenia, už nie je aktívna cca 50 rokov, všetky zdroje a ohniská znečistenia považujeme za stále aktívne zdroje kontaminácie životného prostredia lokality PEZ Gelnica - Jaklovce.

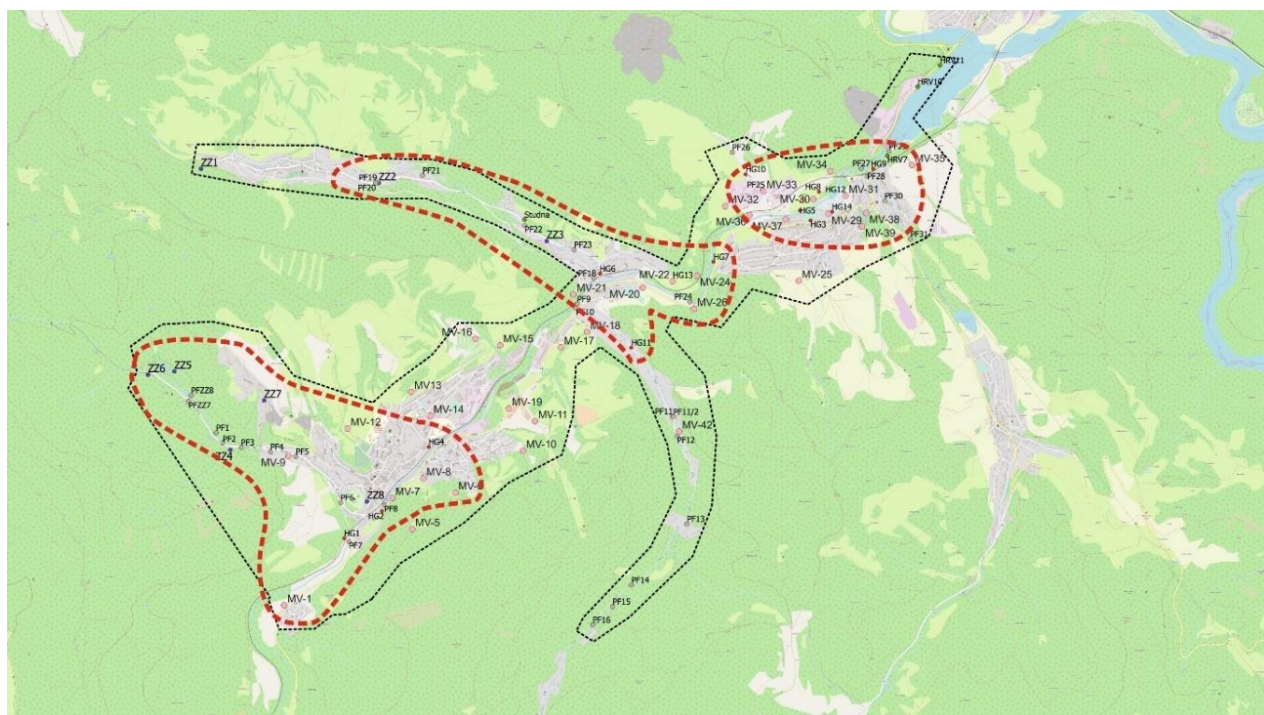
Nakoľko sa jedná o mimoriadne plošne rozsiahlu lokalitu, ktorá je sústredená do oblasti okresného sídla Gelnica a priľahlých obcí Žakarovce a Jaklovce (cca 8 tis. obyvateľov), jedným z výsledkov GP je odporúčanie danú lokalitu v rámci ISEZ rozdeliť na 3 PEZ (obr. 1), kde by bolo vhodné realizovať doplnkový geologický prieskum, na základe ktorého by sa dali

vyhodnotiť reprezentatívne zdravotné riziká pre populáciu.

Pod'akovanie: Príspevok bol podporený projektom „Geologický prieskum vybraných pravdepodobných environmentálnych záťaží (2), časť 4 (kód ITMS: 310011Q489) v rámci geologickej úlohy Geologický prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťaže GL (001) / Gelnica – Jaklovce (SK/EZ/GL/232)“ v rámci OP Kvalita životného prostredia. Štúdiá vznikla aj s finančnou podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja v rámci riešenia projektu APVV-21-0212.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Auxt A., Pospiechová, O., Vaník, J., Pospiech, J., Šuchová, M., Ingár, K., Oroszlány, J., Jenčko, P., Macek, J., Malý, V., Jurkovič, E., Faragó, T., Brutenič, M., 2022: Geologický prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťaže GL (001) / Gelnica – Jaklovce (SK/EZ/GL/232). ZS s analýzou rizika znečisteného územia, manuscript, MŽP SR., 1-101.
- Antal, B. et al., 1998: Hodnotenie vplyvu banskej činnosti na životné prostredie v regióne Stredný Spiš. Manuskript, archív ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Bobro, M., Brehuv, J., Hančulák, J., 2000: Hodnotenie nánosov v nádrži vodného diela Ružín I podľa kritérií pre životné prostredie. Acta Montanistica Slovaca, ročník 5, 3, 332-335.
- Bodiš, D. & Rapant, S. (eds.), 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky časť VI. – Riečne sedimenty. MŽP SR Bratislava, 145 s.
- Hudáček, M., Antal, B., Zlocha, M., 2000: Vplyv banskej činnosti na vybrané zložky životného prostredia v oblasti stredného Spiša. Podzemná voda, VI, 2/2000, 198-209.
- Lintnerová, O., Šottník, P., Šoltés, S., 2008: Abandoned Smolník mine (Slovakia) - A catchment area affected by mining activities. Estonian Journal of Earth Sciences this link is disabled, 2008, 57(2), 104-110.
- Matiová, Z., Leššo, J., Kotuč, J., Bačík, M., Sekula, P., Komoň, J., Ostrolucký, J., Mida, P., 2015: Záverečná správa s analýzou rizika prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťaže (KS (1998) / Malá Lodina – VD RUŽÍN), Environcentrum s.r.o., Košice.
- Pramuka, S., Bodiš, D., Cicmanová, S., Gluch, G., Khun, M., Klukanová, A., Lexa, J., Mackových, D., Marsina, K., Olekšák, S., Rapant, S., Vozár, J., Záhorová, E., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť 1: Riečne sedimenty, ZS, manuskript, ŠGÚDŠ (Geofond), 42 str.
- Smernica MŽP SR č. 1/2015-7 z 28.januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. MŽP SR, Bratislava, 1-96
- Rapant, S. et al., 2003: Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko-gemerského rudohoria. Manuskript, ŠGÚDŠ, Bratislava
- Tóth, R., Macek, J., Lánčzos, T., 2020: Geochémia znečistených vôd rôznej genézy. Vysokoškolská učebnica, Univerzita Komenského v Bratislave, 1-204.



Obr. 1 Vyčlenenie plošných oblastí znečistených zemín s vyznačením nových oblastí PEZ (červená čiarkovaná čiara) odporúčaných pre doplnkový geologický prieskum životného prostredia

ŠTATISTICKÉ ZHODNOTENIE A PRIESTOROVÁ DISTRIBÚCIA MINERALOGICKÝCH A GEOCHEMICKÝCH DÁT Z POLYMETALICKO-DRAHOKOVÉHO LOŽISKA BANSKÁ HODRUŠA

Peter Koděra¹, Alexander Kubač², Rastislav Vojtko³, Matej Rybárik¹, Martin Chovan¹,
Jaroslav Lexa⁴, Ján Prcúch⁵

^{1,3}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

¹Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, kodera1@uniba.sk, ³Katedra geológie a paleontológie

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava

⁴Ústav vied o Zemi SAV, v. v. i., Geologický odbor, Dúbravská cesta 9, Bratislava

⁵Slovenská banská, spol. s r.o., Hodruša-Hámre

ÚVOD

Drahokovovo-polymetalická mineralizácia na bani Rozália je v súčasnosti jediným ťaženým rudným ložiskom na Slovensku. V posledných rokoch bolo ložisko intenzívne skúmané v rámci riešenia projektu APVV-15-0083 „Komplexný model polymetalicko-drahokovovej mineralizácie na Rozália bani v Hodruši-Hámroch“. V rámci tohto projektu bola vytvorená komplexná štruktúrovaná priestorová databáza zo všetkých dostupných údajov o ťaženom ložisku, vrátane výskumných údajov získaných počas riešenia projektu, ako aj údajov poskytnutých ťažiarom ložiska (Slovenská banská, spol. s r.o.). Údaje boli vizualizované v programe QGIS a následne využité pri komplexnej interpretácii geologických, mineralogických, analytických a genetických údajov a pri prognóznom hodnotení ložiska. V tomto príspevku predstavíme výsledky súvisiace s distribúciou žíl, zlata, striebra a vybraných ďalších prvkov, ako aj mineralogických údajov.

LOŽISKO BANSKÁ HODRUŠA

Epitermálne strednesulfidačné Au-Ag-Pb-Zn-Cu ložisko Banská Hodruša na bani Rozália je lokalizované v centrálnej zóne miocénneho Štiavnického stratovulkánu v stredoslovenských neovulkanitoch (Koděra et al., 2005). Mineralizácia je tu vyvinutá v podobe žíl a kremenného žilníka, lokalizovaného v plytko sklonenej strižnej zóne v prostredí predkalderového andezitu, do ktorej následne prenikol rozsiahly komplex sillov kremenno-dioritových porfýrov (KDP). Mineralizácia vznikala počas niekoľkých štádií (Kubač et al., 2018). Najstaršie štádium, reprezentované rozsiahlymi polohami bezrudných silicítov v andezitoch na báze ložiska, sklonenými 20–30° na JV, súvisí s počiatkom subsidencie centrálneho bloku do magmatickej komory a prienikom flúid medzi andezit a granodioritový

plutón. Ďalšie dve štádiá súvisia s exhumáciou granodioritovej intrúzie, sektorovým kolapsom vulkánu a vznikom strižnej zóny na jeho báze. Iniciálny vývoj strižnej zóny korešponduje s hlavným žilným systémom Svetozár-Karolína ZSZ-VJV smeru, so sklonom 40–60° na J. Neskorší vývoj strižnej zóny zahŕňa strmé (~45°) tenzné žily typu Krištof v jej vnútri a plocho sklonené (~30°) žily typu Agnesa v strope ložiska, pričom oba typy žíl sú SSV-JJZ smeru, so sklonom na JV. Žilnú výplň reprezentuje najmä staršia nerudná kremenno-rodonitová asociácia s Mn-karbonátmi a chloritom a mladšia sulfidicko-zlatá asociácia so sfaleritom, galenitom, chalkopyritom, pyritom, zriedkavými Te-minerálmi a rôznymi nerudnými minerálmi. Hlavné žily sú sprevádzané premenami, obsahujúcimi najmä adular, kremeň a illit. V strope strižnej zóny sa vyskytuje silná argilizácia (illit, kremeň, pyrit). V priestore ložiska sú prítomné aj mladšie strmé (50–70°) polymetalické žily tzv. štiavnického typu, súvisiace s výzdvihom resurgentnej hráste v záverečnom štádiu vývoja štiavnického stratovulkánu. Hrubý pomínalizačný sill KDP rozdeľuje ložisko na dve časti, západnú a východnú, ktorá je v súčasnosti predmetom ťažby.

METODIKA

Údaje dostupné do roku 2021 boli v programe QGIS vizualizované pomocou GIS vrstiev, ktoré boli zaradené do hierarchicky usporiadaných skupín zobrazených pre jednotlivé obzory bane, vrátane údajov z bezprostredného nadložía a podložía obzorov. Skupina GIS vrstiev *výskumných bodov* umožňuje vizualizáciu mineralogických, petrografických, alteračných a genetických údajov z 1170 výskumných bodov. Skupina GIS vrstiev *geochemických analytických údajov* umožňuje vizualizáciu analytických údajov z 3300 vzoriek z banských diel. Ďalšia skupina grafických GIS vrstiev zobrazuje *štruktúrne geologické mapy a priebehy žíl* vo forme GIS

vrstiev polygónov a diskontinuit najmä na 4 základných obzoroch bane (XIII, XIV, XV, XVII). Skupina grafických GIS vrstiev *banských diel* zobrazuje priebeh banských chodieb, vrátane litologických hraníc, zlomov a dobývok. Skupina GIS vrstiev *vrto* zobrazuje priebeh cca 1900 vrto, ich litológiu a analytické údaje zo 6300 vzoriek z nich odobratých. Skupina grafických GIS vrstiev *rezov* umožňuje zobrazenie schematických geologických rezov a ich priebeh na jednotlivých obzoroch. Skupina grafických GIS vrstiev s názvom *zóny ložiska* zobrazuje mapy rekonštrukcie strižnej zóny pred rozblokovaním silmi KDP a hrástovými žilami v tých častiach ložiska, kde existujú štruktúrne mapy. Jednotlivé oblasti (zóny) reprezentujú zrekonštruovanú relatívnu pozíciu daného miesta (žily) voči argilizovanému stropu ložiska, voči silicitom na báze ložiska, ako aj vzhľadom na celkové vertikálne rozpätie strižnej zóny. Priebeh oblastí (zón) strižnej zóny bol na východnom ložisku vykreslený v 4 geologických rezoch a na 4 obzorových štruktúrnych mapách a na západnom ložisku v 20 rezoch a 8 mapách (Šály et al., 2003)

DISTRIBÚCIA ŽÍL V STRIŽNEJ ZÓNE

Vizualizácie distribúcie žíl do ich pôvodnej pozície ako sa vyskytovali v strižnej zóne pred ich rozblokovaním umožňujú pochopiť, aká bola pôvodná geometria strižnej zóny, aké boli možné dôvody otvárania jednotlivých typov žíl a príčiny ich súčasnej pozície v rámci ložiska.

Žilný systém Karolína spolu s centrálnym žilníkom a s charakteristickou prítomnosťou Mn-mineralizácie je na ložisku dominantným žilným typom. Vo *východnej časti ložiska* je vyvinutý takmer výlučne na severnom okraji ložiska v blízkom nadloží silicítov typu Svetozár, čo je priestor, kde sa silicity nachádzajú blízko stropu ložiska v dôsledku zatvárania sa strižnej zóny v smere na sever. Vznik južne sklonených, relatívne strmých štruktúr, na ktorom sa tu nachádza žilný systém Karolína, preto mohol súvisieť najmä s "drhnutím" zosúvajúceho sa nadložného bloku o odolné rigidné silicity pri jeho pohybe smerom na juh. Iniciálny juhovergentný pohyb pravdepodobne umožnila prítomnosť šobovskej hraste, nachádzajúcej sa severne od ložiska, a prítomnosť argilitov v nadloží staršej polymetalickej impregnačno-žilníkovej mineralizácie, ktoré sú prítomné južne od ložiska. Významnú úlohu pri iniciácii pohybu mohla zohrať aj argilizácia v nadloží silicítov typu Svetozár a prítomnosť natlakovaných fluíd v tomto priestore. Zriedkavo tento typ žíl sa nachádza aj južnejšie, vyššie v nadloží silicítov (žila Gregor), ktoré však

už napriek prítomnosti Mn-mineralizácie majú sklon aj na JV a teda ich vznik bol ovplyvnený/umožnený už reorientovaným pohybom nadložného bloku strižnej zóny smerom na JV. Z vizualizácií na jednotlivých obzoroch vyplýva tiež zaujímavé zistenie, že tam, kde na východnom okraji ložiska končí výraznejší vývoj žilného systému Karolína, začína byť strop ložiska nejasný, bez výraznejšej argilizácie a s pozvoľným prechodom do nadložného andezitu. To naznačuje, že oba fenomény sú geneticky previazané, teda že za vznik argilizovaného stropu ložiska je zodpovedný najmä var fluíd v žilnom systéme Karolína, nie var na iných typoch žíl, ktorých rozsah a/alebo sklon na vytvorenie argilizovaného stropu nestačil.

V *západnej časti ložiska* majú žily s prítomnosťou Mn-mineralizácie variabilné sklony (10–60°) aj smery sklonu na J aj JV, dokonca u žíl s plytkým sklonom aj na JZ. Všetky žily sú tu v plytkej úrovni blízko stropu ložiska a zároveň blízko podložných silicítov, pričom šírka strižnej zóny len zriedkavo prevyšuje 30 m. Variabilita orientácie mineralizovaných štruktúr je pravdepodobne spôsobená blízkosťou silicítov a ich pôvodnou nepravidelnou morfológiou, najskôr kopírujúcou zvlnený povrch intrúzie granodioritu.

Prevažne strmé extenzné **žily typu Krištof** sú vo *východnej časti ložiska* pomerne hojné, dominantne sklonené na JV, a vyskytujú sa najmä v oblasti 30–60 m pod stropom strižnej zóny v nadloží žilného systému Karolína (podtyp Ján), ale zriedkavejšie aj v jeho podloží (podtyp Viktória). Vznik žíl je viazaný na druhú fázu vzniku strižnej zóny – na extenziu, ktorá súvisí s reorientovaným pohybom nadložného bloku už smerom na JV, pričom tento pohyb bol podstatne významnejší ako v prvej fáze vzniku strižnej zóny. Vznik extenzných štruktúr pri pohybe nadložného bloku smerom na JV mohla pozitívne ovplyvniť prítomnosť staršieho žilného systému Karolína v nadloží silicítov (žilník tvoril prekážku pri pohybe). Na V okraji ložiska je výskyt tohto typu žíl už zriedkavý, čo môže súvisieť s absenciou žilného systému Karolína, ale aj zväčšujúcou sa hrúbkou strižnej zóny, keďže vo veľmi široko roztvorenej strižnej zóne bol pohyb kompenzovaný na viacerých paralelných subhorizontálnych štruktúrach a preto extenzné štruktúry sa otvárali už ťažšie. Rozčlenenie pohybu do viacerých plytkých štruktúr tu pravdepodobne súvisí aj s prítomnosťou okrajovej časti sektorového kolapsu vulkánu na báze so strižnou zónou.

V *západnej časti ložiska* sú žily typu Krištof zriedkavejšie a nachádzajú sa obvykle v úrovni do 30 m pod stropom ložiska, čo súvisí s malou

hrúbkou strižnej zóny. Pozoruhodná je vysoká hustota žíl typu Krištof na JZ okraji východného ložiska, čo pravdepodobne súvisí s blízkosťou západného ložiska a približujúcimi sa podložnými siliciti a granodioritovým plutónom v podloží strižnej zóny. To pri JV pohybe nadložného bloku mohlo spôsobovať hojný vznik extenzných žíl v ešte relatívne širokej strižnej zóne. Táto zmena v podloží ložiska mohla byť zároveň aj dôvodom, prečo sa hrubý sill KDP, ktorý oddeľuje obe časti ložiska, umiestnil práve do tohto priestoru (prechádza z podložia do nadložia strižnej zóny).

Ploché žily typu Agnesa majú v oboch častiach ložiska rovnakú pozíciu v strope strižnej zóny, kde vznikali dominantne až v druhej fáze jej vzniku po reorientácii pohybu nadložného bloku z J na JV. Vo východnej časti ložiska sú tieto žily relatívne zriedkavé (v porovnaní s inými typmi žíl), sklonené na JV, a lokalizované v silne argilizovanej hlavnej ploche pohybu nadložného bloku. Nachádzajú sa najmä v severnej časti ložiska, kde hrúbka strižnej zóny je malá (do 60 m), ale zriedkavejšie sa vyskytujú tieto žily aj v pozícii nad hrubšou strižnou zónou. Zaujímavý je fakt, že žily typu Agnesa sa vyskytujú aj na východnom okraji ložiska, kde strop ložiska je nejasný, bez výraznejšej argilizácie. To podporuje interpretáciu, že argility v strope ložiska vznikali najmä počas varu fluíd na mohutnom žilnom systéme Karolína, pričom fluidá na relatívnej tenkých žilách typu Agnesa už výraznejšiu argilizáciu spôsobiť nedokázali.

V západnej časti ložiska za žily typu Agnesa možno považovať všetky ploché žily (sklon < 40°), o ktorých nie je známe, že by obsahovali Mn-mineralizáciu. Časť z nich má sklon na JV, ale hojne sú prítomné aj iné azimuty sklonu (J, SZ, JZ, Z). Najčastejšie sa tieto žily vyskytujú v najtenších častiach strižnej zóny (hrúbky do 30 m).

DISTRIBÚCIA ZLATA A STRIEBRA

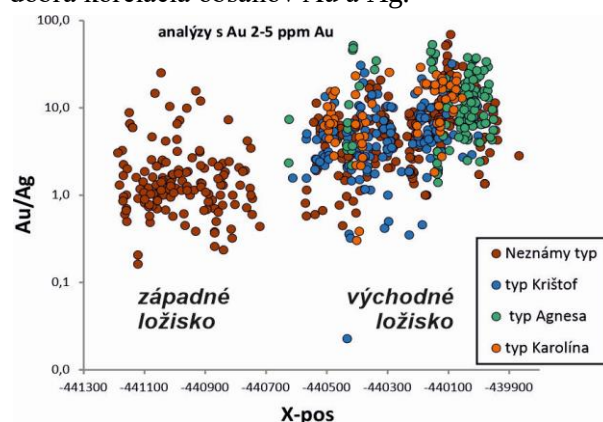
Centrálny žilný systém Karolína má typicky stabilne vysoké obsahy Au a Ag najmä vo vrchných častiach strižnej zóny. V jej hlbších častiach si vysokú kovnosť systém zachováva len na západnom okraji východného ložiska, ale na jeho východnom okraji je už v tejto úrovni kovnosť slabá (na XV. a XVII. obzore). Tieto rozdiely môžu súvisieť s rozdielnym priebehom Karolíny, keďže na západnom okraji je tu Karolína „ľahnutá“ na silicity typu Svetozár, zatiaľ čo na východnom okraji má aj v hlbšej úrovni strmší priebeh (nie je subparalelná so siliciti) a postupne smerom na východ vyklíňuje.

Žily typu Krištof vykazujú na ložisku variabilnú kovnosť. Pomerne stabilne vysoké

obsahy Au a Ag majú žily tohto typu najmä na najspodnejších obzorech východnej časti ložiska a to aj pri väčšej hrúbke strižnej zóny. Vo východnej polovici východného ložiska sú stabilne vyššie kovnatosti na žilách v podloží žilného systému Karolína blízko stropu strižnej zóny, avšak na najvýchodnejšom okraji najmä smerom do hlbších častí strižnej zóny sa ich priemerná kovnosť už rýchlo znižuje.

Žily typu Agnesa majú na východnom ložisku pomerne stabilne vysoké obsahy Au aj Ag, ale takmer všetky dostupné analýzy pochádzajú len z jeho východného okraja.

Celkové obsahy zlata sú v rámci celého ložiska veľmi variabilné a nie je možné pozorovať systematickú zmenu v smere západ – východ, teda v hlavnom smere strižnej zóny. Naproti tomu priemerné obsahy Ag v tomto smere systematicky narastajú a teda súčasne sa tu zvyšuje aj pomer Ag/Au, čo sa prejavuje najmä na východnom ložisku. Trend je nezávislý od typu žíl. Rozdiel v pomere Ag/Au medzi západným a východným ložiskom sa najviac prejavuje v nízkoobsahových rudách (2–5 ppm Au, Au/Ag = 1–30; Obr. 1), ale postupne so zvyšovaním obsahu Ag sa rozdiel medzi oboma časťami ložiska znižuje, ale je stále pozorovateľný aj pri najkvalitnejších rudách (> 100 ppm Au, Au/Ag = 0,2–1). Toto súvisí so zvyšovaním pomeru Ag/Au v rudách s ich znižujúcim sa obsahom Au, ktoré je tiež nezávislé od typu žíl. Príčinou je to, že v rudách s Au nad ~ 100 ppm, je hlavným nositeľom Ag elektrum, zatiaľ čo pri rudách s nižším obsahom Au (< 10 ppm) hlavným nositeľom Ag sú Ag-Te minerály a sulfidy. V elektrum na ložisku prevláda Au nad Ag (má v priemere 20 hm. % Ag), preto so zvyšovaním obsahu Au v rude sa v nej znižuje aj pomer Ag/Au a v bohatých rudách je potom aj dobrá korelácia obsahov Au a Ag.



Obr. 1 Variabilita pomeru Au/Ag v žilách v Z–V smere v analýzach žiloviny s obsahom Au od 2 do 5 ppm. Údaje sú kategorizované podľa typu žíl.

DISTRIBÚCIA ĎALŠÍCH PRVKOV

Distribúcia niektorých ďalších prvkov bola vizualizovaná a interpretovaná s využitím korelačných diagramov a pozíciou v mapách jednotlivých obzorov bane. V korelačných diagramoch koncentrácie jednotlivých prvkov boli porovnávané najmä s koncentraciami Au, Ag a Pb+Zn+Cu. Koncentrácie všetkých prvkov boli vynášané aj voči X-ovej súradnici, čím sa umožnilo sledovanie zmien v smere západ → východ.

Sledované prvky možno schematicky zaradiť do dvoch skupín: 1. prvky, ktoré sa vyskytujú najmä v žilnej mineralizácii a teda zmeny ich koncentrácie súvisia najmä so zastúpením jednotlivých rudných minerálov v žilách; 2. prvky, ktoré sa vyskytujú najmä v hostiteľských horninách ako súčasť horninotvorných a alteračných minerálov a teda zmeny ich koncentrácie súvisia najmä od podielu hostiteľskej horniny v analyzovaných vzorkách (najmä rôzne alterovaný andezit). Do prvej skupiny prvkov viazaných najmä na žily patria: Au, Ag, Pb, Zn, Cu, S, Te, Se, Cd, Sb, Bi, In. Zараďujeme sem aj prvky, ktoré sa hojne vyskytujú v žilách ale aj hostiteľských horninách: Fe, Mn, Ca, Mg.

Obsahy Pb, Zn a Cu vykazujú mierny nárast v smere od západu na východ vo všetkých typoch rúd s obsahom nad 2 ppm Au. Všetky tieto kovy majú veľmi dobrú pozitívnu koreláciu so striebrom, a to najmä s olovom. Slabšie korelujú aj so zlatom, ale len v rudách s vyšším obsahom Au (> 10 ppm). Mimoriadne kvalitné rudy (> 100 ppm Au) majú vždy zvýšené obsahy polymetalov.

Aj obsahy Te, na rozdiel od Se, vykazujú nárast v smere od Z na V vo všetkých typoch rúd s > 2 ppm Au. Oba prvky spolu dobre korelujú a pozitívne korelujú s obsahmi Ag, Au a Pb+Zn+Cu, pričom Te obvykle lepšie koreluje ako Se. Veľmi dobrá je najmä korelácia Te a Ag, čo je odrazom relatívne bežného výskytu Ag-Te minerálov hessitu a petzitu v rudách (Kubač et al., 2018).

Hrást'ové žily v porovnaní so žilami strižnej zóny majú nižší obsah Au, Ag, Te a Se, a relatívne vyšší obsah Bi, In, Cd a Sb, ako aj vyššie pomery Ag/Au (28–6100) a Se/Te. Ich zvýšený obsah Fe, As a Co súvisí s vyšším obsahom pyritu. Mierne vyšší obsah Ga, Ta, U, Th, Nb, La, Ce a Sn indikuje súvis s vyvinutejšou magmou ryolitového zloženia, na ktorú sú hrást'ové žily viazané (Rottier et al., 2020).

MINERALÓGIA ŽÍL

Štatisticky je najhojnejším textúrnym typom páskovaná žilovina a to vo všetkých typoch rudných žíl so zlatom. Druhý najhojnejší typ textúry je v žilách typu Karolína brekciovitá

textúra, v type Krištof žilník a v type Agnesa masívna žilovina. V kontraste s tým majú hrást'ové žily najčastejšie masívny typ textúry. Kremeň je hlavným nerudným minerálom vo všetkých typoch žíl. Obsah ďalších nerudných minerálov je už špecifický pre každý typ žíl. Žily typu Karolína majú relatívne vysoký podiel Mn-minerálov, žily typu Agnesa majú relatívne vysoký podiel ílových minerálov a v hrást'ových žilách prakticky chýba chlorit. Relatívne zastúpenie rudných minerálov je na všetkých typoch drahokovových žíl takmer identické a klesá v poradí sfalerit → galenit → pyrit → chalkopyrit. Teluridy sú tu zastúpené v rovnakom podiele, ale v hrást'ových žilách sa vyskytujú len zriedkavo. Naopak, hematit sa vyskytuje bežne na hrást'ových žilách, ale je zriedkavý na žilách strižnej zóny.

Zlato, ktoré je viditeľné len mikroskopicky prevláda v žilách typu Karolína aj Agnesa, zatiaľ čo makroskopicky viditeľné zlato je podstatne zastúpené len v žilách typu Krištof. Drúzové zlato prevláda na žilách typu Krištof, hrubozrnné na žilách typu Agnesa a jemnozrnné zlato je najhojnejšie zastúpené na žilách typu Karolína, aj keď aj tu mierne prevláda hrubozrnné zlato. Na žilách typu Krištof a Agnesa je pritom jemnozrnné zlato zastúpené len veľmi málo (do 8 %, resp. 6 %). V žilách typu Krištof sa zlato vyskytuje najmä v kremeň a menej v sulfidoch, v žilách typu Agnesa najmä v sulfidoch a menej v kremeň a v žilách typu Karolína sa nachádza zlato v podobných podieloch v kremeň, sulfidoch aj karbonátoch.

ZÁVER

Vizualizácie distribúcie žíl v rekonštruovanej strižnej zóne umožnili lepšie pochopiť zákonitosti ich distribúcie v jednotlivých častiach ložiska. Vyhodnotenie geochemických údajov zo žíl na ložisku zistilo nárast pomeru Ag/Au a obsahov Ag, Pb, Zn, Cu a Te od Z na V, teda zhruba v hlavnom smere priebehu strižnej zóny a v smere pravdepodobného prívodu fluíd. Štatistické vyhodnotenie mineralógie žíl je v dobrom súlade s mineralogickými údajmi Kubača et al. (2018).

Pod'akovanie: Výskum bol podporený grantami APVV-15-0083 a VEGA 1/0313/20 a firmou Slovenská banská, spol. s.r.o.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Koděra, P., Lexa, J., Rankin, A.H., Fallick, A.E., 2005: Epithermal gold veins in a caldera setting: Banská Hodruša, Slovakia. *Miner Deposita*, 39, 921-943.

- Kubač, A., Chovan, M., Koděra, P., Kyle, J.R., Žitňan, P., Lexa, J., Vojtko, R., 2018:** Mineralogy of the epithermal precious and base metal deposit Banská Hodruša at the Rozália mine (Slovakia). *Mineralogy and Petrology*, 112, 705-731.
- Rottier, B., Audélat, A., Koděra, P., Lexa, J., 2019:** Magmatic evolution of the mineralized Štiavnica volcano (Central Slovakia): Evidence from thermobarometry, melt inclusions, and sulfide inclusions *J Volcan Geoth Res*, 401, 106967.
- Šály J., Biroň, A., Hók, J., Lepeň, I., Kámen, M., Průch, J., Reck, V., 2003:** Komplexné zhodnotenie zatvoreného ložiska Au-Ag - Hodruša. Závěrečná správa, archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 95 s.

KRYŠTALINIKUM TATIER – ETALÓN POZNANIA V ZÁPADNÝCH KARPATOCH

Milan Kohút, Marian Janák, Igor Broska

Ústav vied o Zemi SAV, v.v.i., Geologický odbor, Dúbravská cesta 9, Bratislava, milan.kohut@savba.sk

ÚVOD

Tatry sú najvyššie pohorie v Karpatoch a zároveň sú najmenšími veľhorami na svete. Pre svoju mohutnosť, neprístupnosť a majestátny vysokohorský reliéf lákajú dobrodruhov a hľadačov kovov (prospektorov) od nepamäti. Geologický výskum tu začal už na začiatku 19. storočia – prvé mapy a geologické profile prezentoval Staszic (1815), neskôr Beudant (1822) a Zejszner (1844). So zriadením Ríšskeho geologického ústavu vo Viedni sa aj v Tatrách začalo mapovanie, ktoré vyústilo v prehľadnej geologickej mape Rakúsko-uhorskej monarchie pod editorstvom riaditeľa ústavu (von Hauer, 1869). Detailný mapový výskum Tatier je spojený až s menom Viktora Uhliga (1897, 1903). Neskôr Uhlig (1907) pod vplyvom Lugeona (1902) prezentoval v Tatrách príkrovovú stavbu. Zložitú tektonickú stavbu v Západných Tatrách študoval aj Andrusov (1938, 1949). Po druhej svetovej vojne začal aj systematický výskum kryštalinika pod vedením Augustína Goreka (1954, 1958). Kryštalinikum Tatier sa skladá z pred-mezozoických metamorfovaných hornín a granitoidov. Metamorfované horniny sú hojné v západnej časti (Západné Tatry - ZT), kým vo východnej časti (Vysoké Tatry - VT) tvoria iba xenolity v granitoidoch, ktoré dominujú vo VT.

PROGRES V POZNANÍ KRYŠTALINIKA

Granitoidy

Bol to Viktor Uhlig (1897, 1900), kto prvý empiricky stanovil karbónsky vek nielen granitov Tatier, ale aj ostatných granitov tatrika Západných Karpát (ZK), keď uviedol, že tieto žuly sú mladšie ako devónske vulkano-sedimentárne sekvencie, ktoré granity miestami prerážajú, ako aj kontaktne metamorfujú a zároveň tatranské žuly sú staršie ako permské terigénne formácie, v ktorých sa lokálne nachádzajú ich klasty. Jeho mapa z toho obdobia mala len jednu farbu pre granity, avšak litologický a tektonický obraz bol na vrchole doby a prispel tiež k preukázaniu príkrovovej tektoniky v ZK. Ďalším priekopníkom v poznaní tatranských granitov bol Jozef Morozewicz (1909, 1914), ktorý začal rozlišovať tmavú - bázickejšiu varietu granitov, nazvanú podľa výskytu z oblasti Goryczkovej, od základného tatranského granitu.

V období zostavovania Generálnej geologickej mapy ČSSR sa granitmi Tatier zaoberal Augustín Gorek (1954), ktorý rozlišoval: **1)** „normálnu žulu“ analóg d'umbierskeho granitoidu z Nízkych Tatier; **2)** „autometamorfovanú žulu“ (pojem zaviedol A. Michalik, 1951), ktorú prirovnal k prašivskému granitu; **3)** „žuly pegmatitovo-aplitické“ severného okraja masívu. Granitoidné teleso paralelizoval k „jazykovej intrúzii“. Čo je zaujímavé, takýto mapový obraz prežil až do mapy Nemčok et al. (1993, 1994). Progres nastal až využitím petrograficko-geochemického štúdia Kohút & Janák (1994). Autori vyčlenili: **a)** diority; **b)** vysokotatranské tonality až granodiority; **c)** základné tatranské granodiority až granity; **d)** ružové porfyrické granity typu Goryczkowa. Kohút et al. (2009) navrhli vrátiť pôvodný význam typu Goryczkowa s.s. v zmysle Morozewicz (1909) a granity s ružovým K-živcom označovať ako Goryczkowa okrajová varieta. Ostatnou úpravou mapového obrazu granitoidov Tatier bol návrh Kohút (2009) s vyčlenením roháčskeho typu – dvojsľudných granitov až granodioritov, ako aj priradením porfyrických granitoidov z oblasti Magury do suity granitov s ružovým K-živcom tzv. okrajovej variety Goryczkovej.

Prvý pokus izotopicky stanoviť vek granitoidov Tatier realizoval Kantor (1959) K–Ar metódou na biotite, získal však alpínsky vek vychladnutia z dôvodu premeny biotitu. Neskôr Burchart (1968) Rb–Sr izochrónnou metódou preukázal ich vek na 318–309 Ma. Gaweda (1995) obdobnou metódou stanovila vek pegmatitov Západných Tatier na 345 Ma. Maluski et al. (1993) prezentovali Ar–Ar metódou na muskovite a biotite vychladnutie masívu pred 330–324 Ma. Podobný vek vychladnutia granitového masívu VT determinovali na biotitoch laserovým mikro-analyzátorom Kohút & Sherlock (2003), ako aj zo ZT (Kohút, 2009) konvenčnou metódou postupného zahrievania. Prvé moderné CLC datovanie granitoidného magmatizmu Tatier na zirkónoch U–Th–Pb s využitím TIMS-u (Poller et al., 2000) preukázalo vek 360–355 Ma pre Západné Tatry, resp. 344–315 Ma pre Vysoké Tatry (Poller & Todt, 2000). V práci Poller et al. (2001a) bolo prvý krát prezentované datovanie zirkónov na SHRIMP-e s vekom 350 Ma. Burda & Gaweda (2009) dokumentovali vek parciálneho tavenia pred

365–360 Ma (LA ICP MS) v Západných Tatrách. Dvojetapový vek granitoidov Tatier na zirkónoch a monazitoch s využitím SHRIMP-u a CHIME 360–350 Ma, resp. 338–333 Ma prezentovali Kohút (2009), Kohút et al., (2010) a Kohút & Larionov, (2021). Podobne duálny vek magmatizmu Vysokých Tatier s cca. 350 Ma resp. 337 Ma diskutovali Burda et al. (2013). Najnovšie Broska et al. (2022) preukázali vek dioritických hornín z Velickej doliny na 359 Ma a vek okolitých vysokotatranských granodioritov až tonalitov na 350 Ma. Podobne aj Catlos et al. (2022) stanovili hlavný vek umiestňovania granitov Tatier na cca. 350 Ma.

Genéza granitoidov Tatier s využitím izotopických charakteristík Sr, Nd, Pb a Hf bola prezentovaná v prácach Kohút et al. (1999), Poller et al. (1999, 2001b), Kohút a Nabelek (2008) a Kohút (2009). Sr izotopické zloženie dioritov ($I_{Sr} = 0,704–0,705$) a ostatných granitoidov ($I_{Sr} = 0,705–0,710$) spolu s hodnotami $eNd_{(350)} = 0,5–1,8$ respektívne $eNd_{(350)} = -3,5–1,3$ indikujú zdroj tatranských granitoidov v spodnej kôre s príspevom z litosferického plášťa (SCLM). Podobne aj $^{206}Pb/^{204}Pb$ pomery varujú od 18,35 do 19,08; $^{207}Pb/^{204}Pb = 15,66–15,74$ a $^{208}Pb/^{204}Pb = 37,4–39,24$ sú výrazne vyššie ako hodnoty bazaltov stredo-oceánskych chrbtov (MORB) a indikujú skôr zdroj v spodnej kôre s príspevom SCLM. Čiastočne zvýšené $^{206}Pb/^{204}Pb$ pomery nad 18,88, ktoré sú typické pre kôrové produkty kolíznych orogénov Himalájskeho typu, korešpondujú s vyššími $^{207}Pb/^{204}Pb$ pomermi nad 15,80; čo môže poukazovať na príspevok tavenia zo sedimentárneho materiálu. Obdobne Hf izotopické charakteristiky zo zirkónov ($eHf_{(350)} = -3,6 \sim +3,4$) indikujú komplexný spodnokôrový zdroj s príspevom SCLM.

Metamorfity

Prvú detailnú litologickú štúdiu kryštalických bridlic zo Západných Tatier realizoval Kahan (1967). Odlišnosti v litologickom zázname neskôr tektonicky interpretoval v sérii profilov Kahan (1969). Kahanove pozorovania získali plný význam až detailnou metamorfnou petrologiou a interpretáciou inverznej metamorfnej zonality (Janák et al., 1988, 1996, 1999, 2022; Janák, 1994). Z týchto prác je zrejmé, že metamorfný sokel kryštalinika ZT tvoria dve odlišné jednotky (spodná a vrchná), líšiac sa litológiou a stupňom metamorfózy. Tieto celky sú od seba oddelené násunovou poruchou, tektonickou diskontinuitou v kryštaliniku Tatier. Spodná jednotka (LU) je v Západných Tatrách odkrytá ako tektonické okno s hrúbkou až 1000 m. Metapelitické horniny (svory s granátom,

kyanitom, staurolitom a fibrolitickým sillimanitom) sa striedajú s metapsammitmi bohatými na kremeň, pripomínajúcimi flyšové sedimenty (Kahan, 1969). Metamorfné P – T podmienky dosahovali 5–6 kbar / 550–620 °C v staurolit-kyanitovej zóne a 6–8 kbar / 620–660 °C v kyanit-sillimanitovej (fibrolitovej) zóne (Janák, 1994). Vrchnú jednotku (UU) tvoria para- a ortoruly, amfibolity, migmatity, vápenato-silikátové horniny a granitoidy. Pararuly obsahujú kyanit (kyanitová zóna) a ortoruly sú väčšinou očkaté s porfyrroklastami K-živca. Relikty eklogitov (Janák et al., 1996) sa vyskytujú v amfibolitoch na báze vrchnej jednotky (oblasť Baranec). Amfibolity sú často páskované s felzickými polohami tonalitickej až trondhjemitickej kompozície. Vo vyšších úrovniach vrchnej jednotky sa vyskytujú pararuly s prizmatickým sillimanitom (sillimanitová zóna) a zriedkavo kordieritom. Pararuly sú často migmatizované a celkovo UU je preniknutá tabuľovitým granitoidným plutónom (Gorek, 1959). Metamorfóza vo vrchnej jednotke dosiahla eklogitovú fáciu (M1) pri $P > 15$ kbar / 700 °C s následnou (M2) retrogresiou v amfibolitovej až granulitovej fáci pri cca. 6–10 kbar / 750–800 °C. Migmatizácia v pararulách sa udiala v dôsledku dehydratačného tavenia biotitu (Janák et al., 1999). Metamorfná zonácia v Západných Tatrách vykazuje inverznú metamorfnú sekvenciu Himalájskeho typu s vyššie metamorfovanými horninami na vrchu (hanging wall) a menej metamorfovanými horninami na spodku (foot wall), ktorá súvisí s variským nasunutím UU k J až JV v duktilných podmienkach.

Datovanie metamorfných udalostí v poly-metamorfnom kryštaliniku je dodnes problémom. Cambel et al. (1977) datovali zirkóny pararuly zo ZT konvenčnou (viac-zrnnou) U–Th–Pb metódou na TIMS, pričom dosiahli diskordantné výsledky s vekom zirkónov medzi 700–500 Ma. Neskôr Kohút et al. (2008) preukázali, že sa jedná o detritálne zirkóny majúce vek od 2030–500 Ma. Najmladšie veky (cca. 500 Ma – vrchné kambrium) predstavujú záznam poslednej magmatickej aktivity „preplavený“ v podobe detritálnych zirkónov do zdrojových hornín a tým definujú maximálny vek pre sedimentáciu študovaných metasedimentov Západných Tatier (Kohút et al., 2008). Dostupné Ar/Ar veky chladnutia biotitu (cca. 320–300 Ma) odrážajú finálnu exhumáciu kryštalinika Tatier v dôsledku extenzie a exhumácie kryštalického sokla v závere variskej orogenézy (Janák, 1994). V súčasnosti Janák et al. (2022) realizovali termodynamické modelovanie metasedimentov spolu s Th–U–Pb datovaním monazitu zo širšej oblasti Gerlachu. Výsledky termodynamického modelovania a údaje o veku

monazitu z vyššie metamorfovaných metapelitov VT indikujú metamorfózu a parciálne tavenie v spodnom karbone pred cca. 350–345 Ma, v dôsledku kontinentálnej kolízie a zhrubnutia kôry v priebehu variskej orogenézy. Burda et al. (2021) sa pokúsili datovať vysokotlakú metamorfózu eklogitov s pomocou datovania zirkónov na SHRIMP-e. Autori získané veky interpretovali nasledovne: metamorfný rast zirkónu v podmienkach eklogitovej fácie pri cca. 367 Ma (vrchný devón) a metamorfóza amfibolitovej fácie pri cca. 349 Ma (spodný karbón). Súčasné údaje (Janák et al., v príprave) s využitím Lu–Hf a Sm–Nd datovania granátov z eklogitov ZT a granátických pararúl VT poukazujú na vysokotlakový metamorfizmus (eklogity) pred cca. 354 Ma, kým granátické ruly boli metamorfované pred cca. 346 Ma.

DISKUSIA A ZÁVER

Celkove dnes charakterizujeme granitoidný masív Tatier ako kompozitný s náznakom normálnej zonálnosti vo Vysokých Tatrách. Na zložení sa podieľajú viaceré typy granitoidov od dioritov po dvojsľudné granity. Prvé nezrelé granitoidy (diatexity) a diority sa tavili zo zmesného spodnokôrového materiálu (staré metabazity, metagranity a metasedimenty) pri kolíznom zhrubnutí kôry pred 365–359 Ma. Hlavná masa tatranských granitoidov sa tavela a následne umiestňoval do vyšších partii kôry pred cca. 352–348 Ma. K lokálnym prejavom parciálnej anatexie metasedimentov, ale aj už sformovaných pred-Viseanských granitoidov došlo pri rapidnom výzdvihu celého plutónu pred cca. 338–333 Ma, po čom nasledovala finálna solidifikácia pred cca. 330–320 Ma.

Komplex metamorfitov v Západných Tatrách tvorí typickú inverzne metamorfne zonálnu štruktúru Himalájskeho typu s vyššie metamorfovanou sekvenciou na vrchu (UU) a nižšie metamorfovanou sekvenciou (LU) na spodku. Tektonickému zblíženiu a nakopeniu týchto dvoch jednotiek došlo v rámci synkolíznych procesov počas variského orogénu. Metamorfóza eklogitov (M1) s maximom P – T ($P > 15$ kbar a $T = 700^\circ\text{C}$) sa najpravdepodobnejšie udiala pred cca. 355 Ma, kým k metamorfóze metapelitov (M2) s maximom P – T podmienok ($P = 5$ – 8 kbar a $T = 550$ – 700°C) lokálne spojenej s migmatizáciou došlo pravdepodobne pred cca. 346 Ma.

Kryštalínium Tatier patrí dnes k najlepšie preskúmaným územiám kryštalinického sokla ZT na Slovensku a vyššie prezentované dáta

predstavujú etalón v poznaní v rámci celých Západných Karpát.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektmi: APVV-0549-07, APVV-18-0107, VEGA 2/0056/20, VEGA 2/0075/20.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Staršie literárne údaje s pred 1993 roka možno nájsť v práci Nemčok et al. (1993). Pozri:
- Nemčok, J., Bezák, V., Janák, M., Kahan, Š., Ryka, W., Kohút, M., Lehotský, I., Wiecezorek, J., Zelman, J., Mello, J., Halouzka, R., Raczkowski, W., Reichwalder, P., 1993. Vysvetlivky ku geologickej mape Tatier 1:50 000. Geologický ústav Dionýza Štúra, 1-135.
- Broska, I., Janák, M., Svojtka, M., Yi, K., Konečný, P., Kubiš, M., Kurylo, S., Hrdlička, M., Maraszewska, M., 2022. Variscan granitic magmatism in the Western Carpathians with linkage to slab break-off. *Lithos*, 412-413.
- Burda, J., Gawęda, A., 2009. Shear-influenced partial melting in the Western Tatra metamorphic complex: geochemistry and geochronology. *Lithos*, 110(1-4), 373-385.
- Burda, J., Gawęda, A., Klötzli, U., 2013. U-Pb zircon age of the youngest magmatic activity in the High Tatra granites (Central Western Carpathians). *Geochronometria*, 40, 134-144.
- 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.
- Catlos, E.J., Broska, I., Kohút, M., Etzel, T.M., Kyle, J.R., Stockli, D.F., Miggins, D.P., Campos, D., 2022. Geochronology, geochemistry, and geodynamic evolution of Tatric granites from crystallization to exhumation (Tatra Mountains, Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 73(6), 517-544.
- Gawęda, A., 2008. Apatite-rich enclave in the High Tatra granite, Western Carpathians: petrological and geochronological study. *Geologica Carpathica*, 59(4), 295-306.
- Janák, M., 1994. Variscan uplift of the crystalline basement, Tatra Mts., Central Western Carpathians: evidence from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laser probe dating of biotite and P – T paths. *Geologica Carpathica*, 45(5), 293-300.
- Janák, M., Kahan, Š., Jančula, D., 1988. Metamorphism of pelitic rocks and metamorphic zones in SW part of Western Tatra Mts. crystalline complexes. *Geologica Carpathica*, 39(4), 455-488.

- Janák, M., O'Brien, P.J., Hurai, V., Reutel, C., 1996. Metamorphic evolution and fluid composition of garnet-clinopyroxene amphibolites from the Tatra Mountains, Western Carpathians. *Lithos*, 39, 57-79.
- Janák, M., Hurai, V., Ludhová, L., O'Brien, P.J., Horn, E.E., 1999. Dehydration melting and devolatilization of high-grade metapelites: the Tatra Mountains, Western Carpathians. *Journal of Metamorphic Geology*, 17, 379-396.
- Janák, M., Petrik, I., Konečný, P., Kurylo, S., Kohút, M., Madarás, J., 2022. Variscan metamorphism and partial melting of sillimanite-bearing metapelites in the High Tatra Mts. constrained by Th-U-Pb dating of monazite. *Geologica Carpathica*, 73(2), 97-122.
- Kohút, M., 2009. Kryštalínium Západných Tatier - nové poznatky. Čiastková správa k záverečnej správe geologickej úlohy: Aktualizácia geologickej stavby problémových území Slovenska v mierke 1:50 000. Manuskript archív Geofondu, ŠGÚDŠ Bratislava, AP-91733-6, 1-58.
- Kohút, M., Janák, M., 1994. Granitoids of the Tatra Mts., Western Carpathians: field relations and petrogenetic implications. *Geologica Carpathica*, 45(5), 301-311.
- Kohút, M., Larionov, A.N., 2021. From subduction to collision: Genesis of the Variscan granitic rocks from the Tatric Superunit (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica*, 72(2), 96-113.
- Kohút, M., Nabelek, P.I., 2008. Geochemical and isotopic (Sr, Nd and O) constraints on sources for Variscan granites in the Western Carpathians - implications for crustal structure and tectonics. *Journal of Geosciences*, 53(3-4), 307-322.
- Kohút, M., Sherlock, S.C., 2003. Laser microprobe ^{40}Ar - ^{39}Ar analysis of pseudotachylyte and host-rocks from the Tatra Mountains, Slovakia: evidence for late Palaeogene seismic/tectonic activity. *Terra Nova*, 15(6), 417-424.
- Kohút, M., Kovach, V.P., Kotov, A.B., Salnikova, E.B., Savatenkov, V.M., 1999. Sr and Nd isotope geochemistry of Hercynian granitic rocks from the Western Carpathians - implications for granite genesis and crustal evolution. *Geologica Carpathica*, 50(6), 477-487.
- Kohút, M., Madarás, J., Siman, P., 2009. 100 rokov granitu typu Goryczkowa v Tatrách – mýtus a realita. *Mineralia Slovaca - Geovestník*, 41/4, 550-551.
- Kohút, M., Poller, U., Gurk, C., Todt, W., 2008. Geochemistry and U-Pb detrital zircon ages of metasedimentary rocks of the Lower Unit, Western Tatra Mountains (Slovakia). *Acta Geologica Polonica*, 58(4), 371-384.
- Kohút, M., Uher, P., Putiš, M., Broska, I., Siman, P., Rodionov, N., Sergeev, S., 2010. Are there any differences in age of the two principal Hercynian (I- & S-) granite types from the Western Carpathians? – A SHRIMP approach. In: Kohút M. (Ed.): *Dating of Minerals and Rocks, Metamorphic, Magmatic and Metallogenetic Processes, as well as Tectonic Events. Conferences, Symposia & Seminars*, ŠGÚDŠ Bratislava, 17-18.
- Maluski, H., Rajlich, P., Matte, P., 1993. ^{40}Ar - ^{39}Ar dating of the Inner Carpathians Variscan basement and Alpine mylonitic overprinting. *Tectonophysics*, 223(3-4), 313-337.
- Poller, U., Todt, W., 2000. U-Pb single zircon data of granitoids from the High Tatra Mountains (Slovakia): implications for the geodynamic evolution. *Transac. Roy. Soc. of Edinburgh Earth Sciences* 91, 235-243.
- Poller, U., Todt, W., Janák, M., & Kohút, M., 1999. The relationships between the Variscides and the Western Carpathian basement: New Sr, Nd and Pb-Pb isotope data from the Tatra Mountains. *Geologica Carpathica*, 50, Spec. Issue, 131-133.
- Poller, U., Janák, M., Kohút, M., Todt, W., 2000. Early Variscan magmatism in the Western Carpathians: U-Pb zircon data from granitoids and orthogneisses of the Tatra Mountains (Slovakia). *International Journal of Earth Sciences*, 89(2), 336-349.
- Poller, U., Huth, J., Hoppe, P., Williams, I.S., 2001a. REE, U, Th, and Hf distribution in zircon from Western Carpathian Variscan granitoids: a combined cathodoluminescence and ion microprobe study. *American Journal of Science*, 301, 858-867.
- Poller, U., Todt, W., Kohút, M., Janák, M., 2001b. Nd, Sr, Pb isotope study of the Western Carpathians: implications for Palaeozoic evolution. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 81(2), 159-174.

ŽIVINOVÉ SLOŽENÍ RYBNÍČNÍCH SEDIMENTŮ

Radovan Kopp², Jan Bartoň¹, Eva Procházková¹, Marija Radojičić², Edita Studenovská³

¹GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, Česká republika; barton@geotest.cz, prochazkova@geotest.cz

²Mendelova univerzita v Brně, Ústav zoologie, rybářství, hydrobiologie a včelařství, Zemědělská 1/665, 613 00 Brno, Česká republika; radovan.kopp@mendelu.cz,

³Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav geologických věd, Žerotínovo nám. 617/9, 601 77 Brno, Česká republika; edit.studenovska@gmail.com

ÚVOD

Rybníky jsou nejběžnějším typem stojatých vod v ČR sloužící k chovu ryb. V posledních letech nabývají na významu další funkce rybníků (vodohospodářská, rekreační, ekologická aj.), což vede ke zvýšení požadavků společnosti na kvalitu rybníčních vod a tím často k omezení produkce ryb. Jednou z příčin zhoršující se kvality vody v rybnících je i zvyšující se eroze půdy spojená se zanášením rybníků a zvyšováním vrstev sedimentů. Tyto sedimenty jsou převážně tvořeny nejcennějšími díly svrchních vrstev půdy, která je „nenahraditelná“ a tvoří se tisíce let. Logicky přemýšlející člověk by očekával výraznou snahu zemědělců, potažmo státní správy, o návrat spláchnuté ornice zpět na v poslední době stále více degradovanou zemědělskou půdu. Bohužel realita je taková, že více než 80 % zemědělské půdy leží v pronájmech u velkopodnikatelů, vlastnický vztah k půdě tak prakticky zanikl a většina zemědělců nejeví o rybníční sediment žádný zájem. Navíc legislativa klasifikuje sediment jako odpad a řeší se spíše jeho likvidace namísto opětovné aplikace na zemědělskou půdu.

Nutriční parametry sedimentů z 50 rybníků (420 vzorků) v České republice byly analyzovány v průběhu let 2016–2022. Byla stanovena sušina, podíl organických látek a obsah uhličitánů. V různých typech výluhů byly stanoveny základní živiny. Získané hodnoty byly porovnány s obsahem živin v zemědělských půdách v České republice a posouzeny z hlediska možností pro zlepšení kvality půdy.

Součástí úkolu byla bilanční studie a analýzy sedimentů pro Národní přírodní rezervaci (NPR) Lednické rybníky (obr. 1), přičemž hlavním cílem byl návrh opatření ke zlepšení stavu NPR Lednické rybníky. Tyto informace budou následně využity pro plán péče a pro podmínky hospodaření na sledovaných rybnících v pachtovních smlouvách (Bartoň et al., 2020).

MATERIÁL A METODIKA

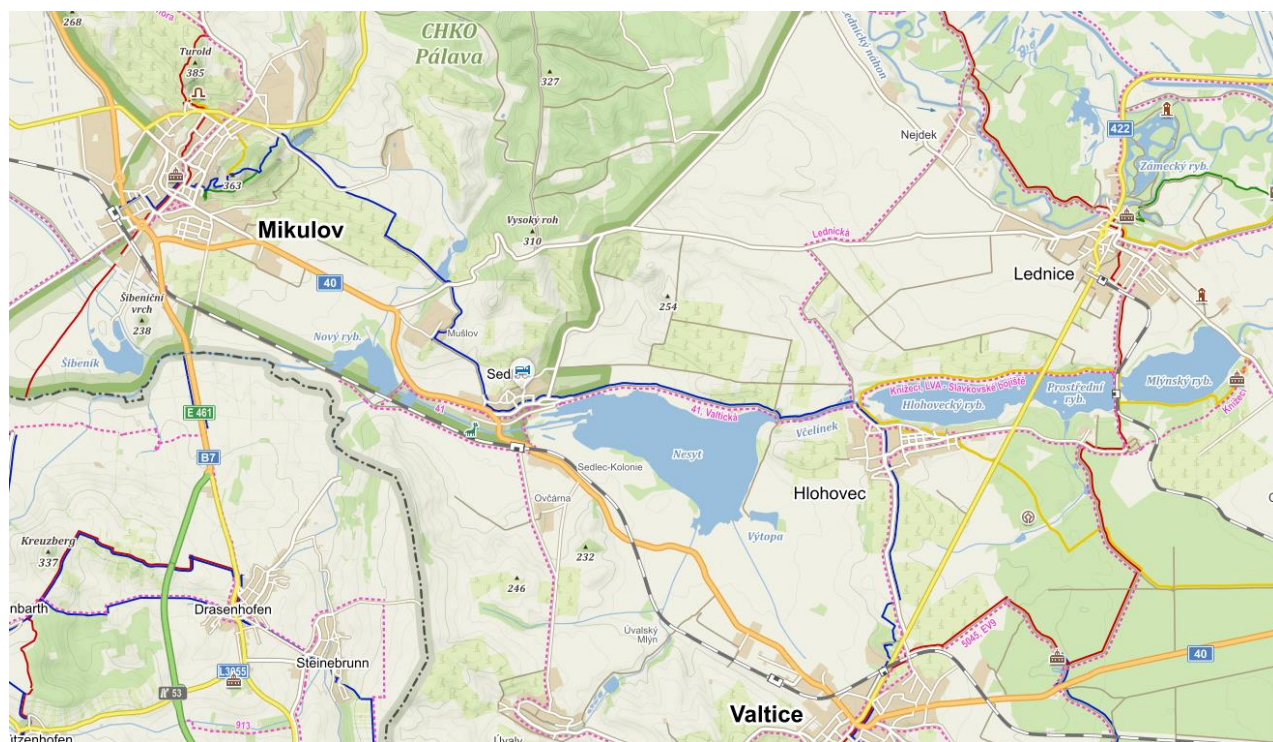
Všechny sledované rybníky patří k typickým mělkým nádržím s bahnitým výjimečně částečně písčitém sedimentem, trofický stupeň od mezotrofie až po hypertrofii (obr. 2).

Sedimenty rybníků byly odebírány na plné vodě z lodi pomocí Ekmanova drápáku (0–15 cm) a rovněž při výlovu rybníků za využití kovové lžíce (0–15 cm). Každý vzorek byl tvořen ze směsi minimálně tří dílčích vzorků sedimentu a ihned na lokalitě byly odděleny větší částice protlačením vzorku přes kovové síto o průměru ok 2 mm. Takto upravený vzorek byl důkladným promícháním v nádobě homogenizován a uložen do plastových vzorkovnic pro následné analýzy.

Ve vzorku sedimentu byla stanovena sušina vysušením části vzorku při 105 °C do konstantní hmotnosti. Na základě sušiny vzorku byl proveden vodný výluh dle ČSN EN 12457–4. Pro následné oddělení kapalně a tuhé fáze byly použity membránové filtry s velikostí pórů 0,45 µm. Ve výluhu byly stanoveny vybrané parametry (P, N) standardně dle postupů pro analýzy vod (Horáková, 2007).

Další část vzorku byla upravena lyofilizací, ve vzorcích byl stanoven obsah uhličitánů, obsah tzv. využitelných/přístupných živin (P, Mg, Ca, K), stanovených ve výluhu (Mehlich III), obsah organických látek spálením vzorku při 550 °C a obsah fosforu ve výluhu lučavkou královskou. Analýzy byly prováděny dle jednotných pracovních postupů (Zbírál et al. 2011, 2016).

K výpočtu odhadu kubatury byl využit software Atlas DMT 5 kdy byl pro rybník Nesyt vygenerován trojúhelníkový 3D model povrchu sedimentu a dna sedimentu. Byl vypočten rozdílový model, který sloužil ke grafickému znázornění mocnosti sedimentu pomocí barevné hypsometrie (viz obr. 4 na příkladu rybníku Nesyt).



Obr. 1 Situace zájmového území – zleva rybník Šibeník, Nový rybník, Nesyt, Hlohovecký rybník, Prostřední rybník a Mlýnský rybník

VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledky dlouhodobého monitoringu fosforu a vápníku v sedimentech rybníků jsou uvedeny v grafech na obr. 2 a 3. Byly zaznamenány výrazné rozdíly sledovaných parametrů nejen mezi jednotlivými rybníky, ale i v různých částech rybníka. K celkovému obrazu o obsahu živin v sedimentech je tak nutno odebrat více vzorků z různých částí rybníka. Nejvyšší koncentrace živin jsou ve většině případů soustředěny v oblasti loviště rybníka.

Sušina sedimentu se u většiny rybníků pohybovala v rozmezí 25 až 45 % (průměrná hodnota sušiny všech sledovaných rybníků byla 37,2 %). Nejvyšší hodnoty sušiny byly zaznamenány u rybníků s vysokým podílem písčitého substrátu (max. 74,6 %), nejnižší u rybníků s vyšším podílem organické hmoty (min. 12,6 %). Lednické rybníky se v hodnotě sušiny nijak výrazně neodlišovaly od průměru (38,9%).

Stěžejním sledovaným prvkem z hlediska živinového složení a vlivu na eutrofizaci je **fosfor** (obr. 2). Koncentrace fosforu ve vodním výluhu sedimentů kolísají v širokém rozmezí s průměrnou hodnotou $6,09 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Lednické rybníky $10,54 \text{ mg.kg}^{-1}$). Pro tento typ výluhu není v dostupné literatuře srovnání. Jde o lehce uvolnitelný fosfor ze sedimentu např. větrem nebo potravní aktivitou ryb. Obsah fosforu stanovený ve výluhu dle Mehlicha III, tedy stanovení běžně využívané k vyhodnocení živinového složení půd, se v sušině

sedimentu rybníků pohyboval v rozmezí od 1,7 do $225,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ s průměrnou hodnotou $31,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Lednické rybníky $29,53 \text{ mg.kg}^{-1}$). Koncentrace fosforu v sedimentech rybníků dle Mehlich III se různí, což jen dokládá velké rozdíly v živinovém složení sedimentů. Udávaná průměrná koncentrace fosforu v sedimentech z let 2011–2017 byla $7,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Baxa et al., 2019). monitoring rybníčních sedimentů z let 1995–2010 udává průměrné koncentrace přístupného fosforu od 30,9 do $46,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ v závislosti na typu rybníka (Kubík, 2011). Nejvyšší koncentrace 300 mg.kg^{-1} přístupného fosforu je udávána z rybníka Posměch (Potužák a Duras, 2015).

Koncentrace dostupného fosforu v orných půdách jsou ve srovnání s hodnotami ze sedimentů rybníků vyšší. Průměrný obsah přístupného fosforu v orné půdě ČR je cca 90 mg.kg^{-1} (Klement et al., 2012; Prášková a Němec, 2016; Smatanová a Sušil, 2015). Výrazně vyšší koncentrace fosforu lze ale nalézt např. na chmelnicích, kde dosahují v průměru 282 mg.kg^{-1} (Klement et al., 2012). Dle vyhlášky MZe (č. 275/1998 Sb.) je u orných půd za dobrý stav považován obsah dostupného fosforu v rozmezí od 81 do 115 mg.kg^{-1} .

Stanovení celkového obsahu fosforu ve výluhu lučavkou královskou ukázalo velké rozdíly mezi jednotlivými rybníky. Průměrná koncentrace fosforu ze sledovaného souboru rybníků byla $921,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Lednické rybníky $1\,071,6 \text{ mg.kg}^{-1}$). Vyšší koncentrace fosforu $1\,113,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ ze souboru 28 lokalit udávají Baxa et al. (2019) a ze souboru 8

rybníků 2 087,5 mg.kg⁻¹ Potužák a Duras (2015). Průměrný celkový obsah fosforu v roce 2013 byl v orných půdách ČR 726 mg.kg⁻¹. Ve srovnání s lety předešlými došlo od roku 1995 k poklesu obsahu fosforu v půdách o cca 100 mg.kg⁻¹ (Prášková a Němec, 2016).

Zcela jiná je situace s obsahem **vápníku** při srovnání rybníčních sedimentů a zemědělských půd. Obsah vápníku v různých typech výluhu je zobrazen v obr. 3. Naměřené průměrné koncentrace vápníku byly ve výluhu dle Mehlich III 18,2 g.kg⁻¹ (Lednické rybníky 41,2 g.kg⁻¹) a ve výluhu lučavkou královskou 46,6 g.kg⁻¹ (Lednické rybníky 105,3 g.kg⁻¹). Kubík (2011) udává obsah dostupného vápníku v různých typech rybníků v rozsahu 2,2 až 4,8 g.kg⁻¹, Baxa et al. (2019) udává celkový průměrný obsah vápníku v sedimentech rybníků 11,8 g.kg⁻¹. Velké rozdíly v koncentracích vápníku v sedimentech rybníků jsou mimo podloží, typické pro Lednickou soustavu ležící na vápencích, dány hlavně vlivem rybářského hospodaření a realizaci vápnění rybníků.

Obsahy vápníku v zemědělských půdách jsou nižší a rovněž velmi variabilní. Průměrný obsah přístupného vápníku v zemědělské půdě ČR činí podle výsledků z let 2005–2014 2,8 g.kg⁻¹, v orných půdách 3,0 g.kg⁻¹ (Klement et al., 2012; Smatanová a Sušil, 2015). Celkový obsah vápníku v orných půdách činí 4,6 g.kg⁻¹. Od roku 1995 obsah přístupného i celkového vápníku v zemědělských půdách vykazuje setrvalý pokles (Prášková a Němec, 2016).

V rybníčních sedimentech je i vysoký podíl CaCO₃, námi naměřená průměrná hodnota byla 10,6 %. Lednické rybníky mají ale mnohem vyšší průměrnou hodnotu uhličitanu vápenatého, konkrétně 21,1 %. Dle kritérií pro hodnocení obsahu uhličitánů v půdách je obsah CaCO₃ nad 5 % považován za velmi vysoký (Smatanová a Sušil, 2015; vyhláška č. 275/1998 Sb.).

Další ze sledovaných živin je **hořčík**, jehož obsah v rybníčních sedimentech je především v dostupné formě vysoký. Námi naměřená průměrná koncentrace dostupného hořčíku byla 892 mg.kg⁻¹ (Lednické rybníky 2 392 mg.kg⁻¹). Průměrné obsahy dostupného hořčíku v polních, návesních a lesních rybnících se pohybují v rozmezí 257 až 343 mg.kg⁻¹ (Kubík, 2011). Průměrný obsah přístupného hořčíku na zemědělské půdě je 189 mg.kg⁻¹ a na orné půdě 187 mg.kg⁻¹ (Klement et al., 2012; Smatanová a Sušil, 2015).

Poslední z běžně sledovaných prvků ve výluhu dle Mehlich III je **draslík**. Jeho koncentrace

v sedimentech rybníku jsou srovnatelné s obsahem v zemědělských půdách. Námi naměřená průměrná hodnota dostupného draslíku byla 272 mg.kg⁻¹ (Lednické rybníky 454 mg.kg⁻¹). Průměrné hodnoty dostupného draslíku v různých typech rybníků se pohybují v rozmezí 173 až 265 mg.kg⁻¹ (Kubík, 2011). Průměrný obsah přístupného draslíku na zemědělské půdě (2009–2014) je 247 mg.kg⁻¹ a na orné půdě 250 mg.kg⁻¹. V roce 2013 byl na orné půdě průměrný obsah dostupného draslíku 199 mg.kg⁻¹. Obsah dostupného draslíku ve všech typech zemědělských půd vykazuje setrvalý pokles (Klement et al., 2012; Prášková a Němec, 2016; Smatanová a Sušil, 2015).

Jedním z nejdůležitějších ukazatelů vypovídajících o kvalitě zemědělských půd je **obsah organické hmoty**. Podíl organické hmoty v půdách se nejčastěji vyjadřuje v % organického uhlíku. Dlouhodobé sledování ukazuje široké rozpětí obsahu organického uhlíku zemědělských půd od 0,6 do 3,2 % (Kubík et al., 2008). K orientačnímu zjištění obsahu organické hmoty se dá využít i stanovení spalitelného podílu (550 °C) ze sušiny sedimentu. Ke srovnání hodnot pak lze obsah organického uhlíku vynásobit koeficientem 1,72.

Množství organické hmoty (vyjádřené jako spalitelný podíl) je v sedimentech rybníků vysoké. e sledovaných rybnících byl průměrný obsah organických látek 10,96 % (Lednické rybníky 11,98 %). Průměrnou hodnotu 15,6 % především z jihočeských rybníků udává Baxa et al. (2019) a z různých typů rybníků (polní 8,43 %, návesní 9,52 %, lesní 10,43 %) Kubík (2011). Přes značné rozdíly mezi jednotlivými rybníky je zřejmé vysoký podíl organické hmoty ve srovnání se zemědělskou půdou, kde se obsah organické hmoty stále snižuje.

Pro představu o množství sedimentů v rybnících uvádíme data naměřená na rybníce Nesyt. V rybníku byly nevyšší mocnosti sedimentu zaměřeny v centrální části (až 1,2 m) a v oblasti loviště u hráze až 1,5 m (obr. 4). Od okrajů do středu jsou sedimenty soustředěny vlivem vlnění a gravitace do oblasti loviště, jakožto nejhlubší části rybníka, tyto jsou pak přemísťovány vlivem proudění vody při výlovech a gravitací.

Vypočtený objem sedimentu činil 1 077 000 m³, který celkově obsahuje 8,18 tun fosforu stanoveného ve vodném výluhu, 20,59 tun fosforu stanoveného ve výluhu dle Mehlich III a 657,3 tun fosforu stanoveného ve výluhu lučavkou královskou. Celkové množství zásoby fosforu v rybníce Nesyt je tak velmi vysoké.

ZÁVĚRY

K celkovému zhodnocení kvality sedimentů rybníků je potřeba další důkladné vzorkování a sledování co největšího počtu rybníků. Přes výrazné rozdíly ve složení živin sedimentů, jak v jednotlivých částech rybníka, tak mezi nimi, je živinové složení velmi vhodné k aplikaci na zemědělské půdy.

Sedimenty rybníků mají ve srovnání se zemědělskou půdou vysoký podíl organické hmoty, uhličitanu a vápníku. Rovněž obsah dostupného hořčíku a celkového fosforu je vyšší. Srovnatelný je obsah draslíku a celkového hořčíku. Naopak podíl dostupného fosforu dosahuje ve srovnání s půdou nižších hodnot.

Přes pozitivní složení živin brání většímu využití sedimentů rybníků k aplikaci na zemědělské půdy především platná legislativa a minimální podpora státní správy. Přestože se v případě rybníčních sedimentů jedná o erozně spláchnutý nejceňnější díl svrchních vrstev půdy, která je „nenahraditelná“ a tvoří se tisíce let, klasifikujeme sediment jako odpad a řešíme jeho likvidaci místo opětovné aplikace na zemědělské půdy. Navíc nákladné odtěžení sedimentů a jejich navrácení na zemědělskou půdu leží na majitelích a nájemcích rybníků, a ne na majitelích a nájemcích zemědělských pozemků, z kterých se sediment do rybníků dostal.

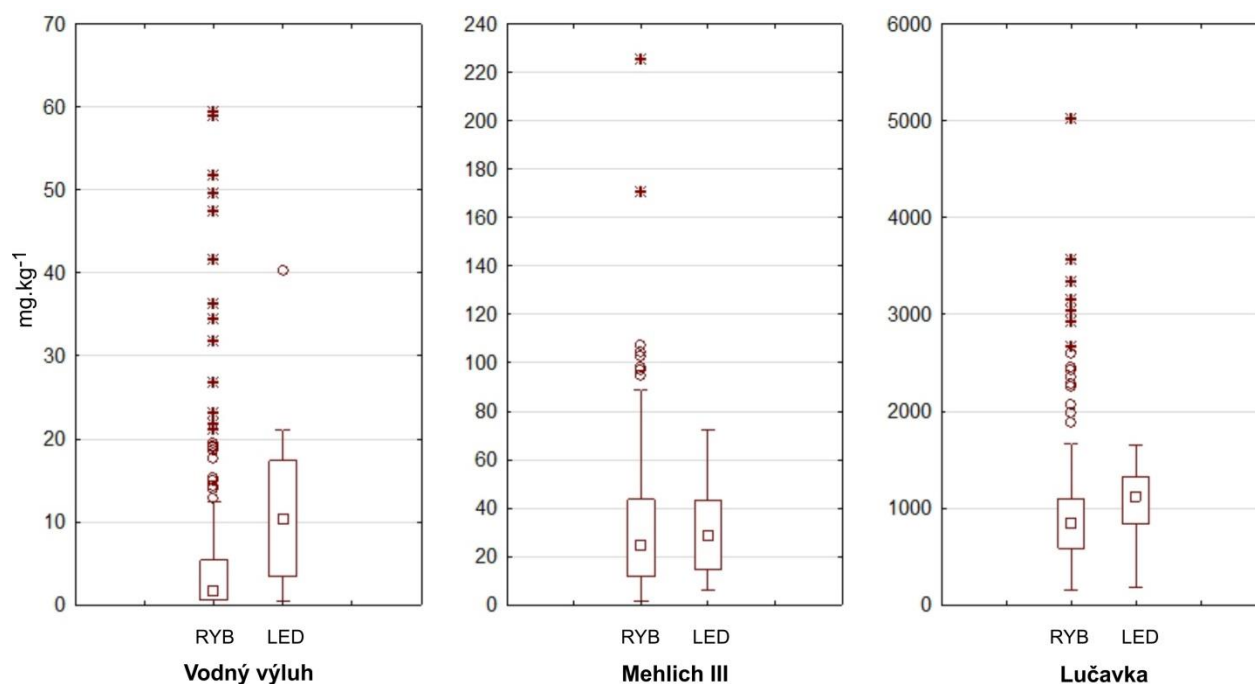
V podmínkách klimatické změny při současných stále se prohlubujících problémech hospodaření s vodou, je opětovná aplikace rybníčních sedimentů na zemědělskou půdu jednou z cest, jak zlepšit živinové složení půd i zadržení vody v krajině.

Výsledky byly získány v rámci projektu „Studie NPR Lednické rybníky,“ zadavatelem Agentura ochrany přírody a krajiny ČR, projekt byl financován z Evropského fondu pro regionální rozvoj – Operačního programu Životního prostředí 2014–2020 (Registrační číslo projektu EIS: CZ. CZ.05.4.27/0.0/0.0/17_078/0009146).

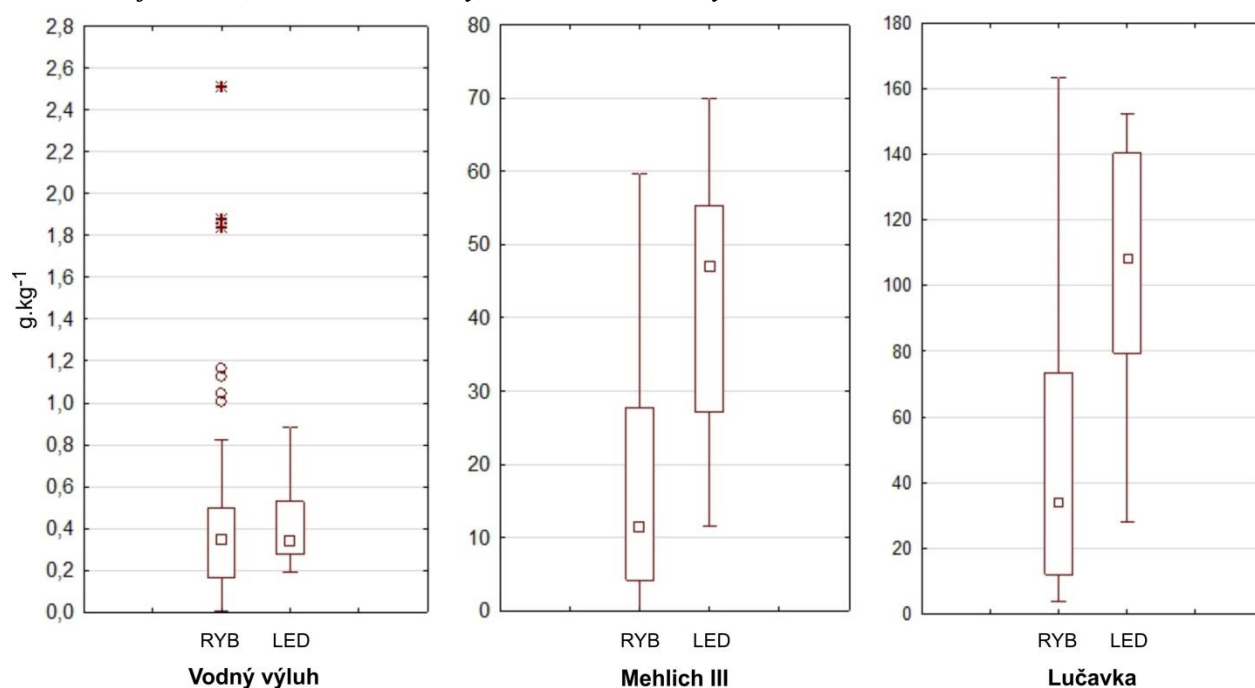
POUŽITÁ LITERATURA

- Bartoň, J., Havlík, T., Kopp, R. 2020:** Studie NPR Lednické rybníky, Bilanční studie a analýza sedimentů, Plán rozsahu terénních prací, GEOTest, a.s.
- Bartoň, J., Kopp, R., Procházková, E., Studenovská, E. 2023:** Studie NPR Lednické rybníky – Bilanční studie a analýza sedimentů. Závěrečná zpráva, GEOTest, a.s., Brno. 80 s.

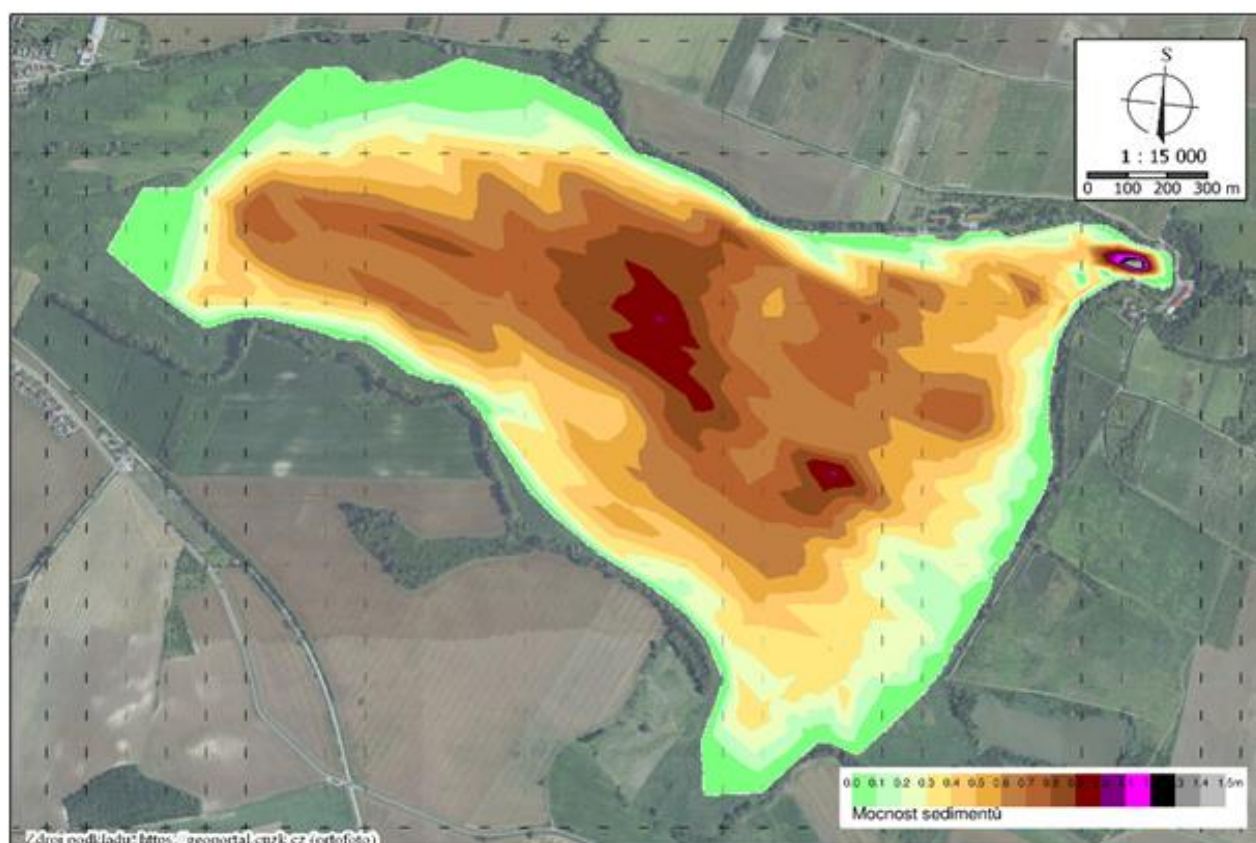
- Baxa, M., Šulcová, J., Kröpfelová, L., Pokorný, J., Potužák, J. 2019:** The quality of sediment in shallow water bodies – Long-term screening of sediment in Czech Republic. A new perspective of nutrients and organic matter recycling in agricultural landscapes. *Ecological Engineering*, 127: 151-159.
- ČSN EN 12457-4 2003:** Charakterizace odpadů – Vyluhování – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů – Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním). 24 s.
- Horáková, M. (ed.) 2007:** Analytika vody. Praha, VŠCHT, 335 s. ISBN 978-80-7080-520-6.
- Klement, V., Smatanová, M., Trávník, K. 2012:** Padesát let agrochemického zkoušení zemědělských půd v České republice. ÚKZÚZ Brno, 96 s. ISBN 978-80-7401-062-0
- Kubát, J., Cerhanová, D., Mikanová, O., Šimon T. 2008:** Metodika hodnocení množství a kvality půdní organické hmoty v orných půdách. Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i., Praha, 34 s. ISBN 978-80-87011-65-2
- Kubík, L. 2011:** Monitoring rybníčních a říčních sedimentů, Průběžná zpráva 1995–2010. Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v Brně, Brno, 24 s.
- Potužák, J., Duras, J. 2015:** Retence živin v rybnících – význam, hodnocení a možnosti jejího využití. *Vodní hospodářství*, 7: 7-15.
- Prášková, L., Němec, P. 2016:** Bazální monitoring zemědělských půd půdní reakce a obsah živin 1995–2013. ÚKZÚZ Brno, 66 s.
- Smatanová, M., Sušil, A. 2015:** Výsledky agrochemického zkoušení zemědělských půd za období 2009–2014. ÚKZÚZ Brno. 106 s. ISBN 978-80-7401-114-6
- Vyhláška č. 275/1998 Sb.** Vyhláška Ministerstva zemědělství o agrochemickém zkoušení zemědělských půd a zjišťování půdních vlastností lesních pozemků.
- Zbíral, J., Čížmárová, E., Obdržálková, E., Rychlý, M., Vilamová, V., Srnková, J., Žalmanová, A. 2016:** Jednotné pracovní postupy – Analýzy půd I., ÚKZÚZ Brno, 350 s. ISBN 978-80-7401-123-8
- Zbíral, J., a kol. 2011:** Jednotné pracovní postupy – Analýzy půd II., ÚKZÚZ Brno, 230 s. ISBN 978-80-7401-040-8



Obr. 2 Graf rozsahu průměrných hodnot celkového fosforu (mg.kg^{-1}) sedimentu rybníků (RYB) a Lednických rybníků (LED) v různých typech výluhu. Obdélník zobrazuje rozsah hodnot 25–75 %, □ – zobrazuje medián, ○ – odlehlé hodnoty, * – extrémní hodnoty



Obr. 3 Graf rozsahu průměrných hodnot vápníku (g.kg^{-1}) sedimentu rybníků (RYB) a Lednických rybníků (LED) v různých typech výluhu. Obdélník zobrazuje rozsah hodnot 25–75 %, □ – zobrazuje medián, ○ – odlehlé hodnoty, * – extrémní hodnoty



Obr. 4 Mocnost sedimentů rybníka Nesyt

SLEDOVANIE VPLYVU BANSKEJ ČINNOSTI AKO SÚČASŤ INTERNÉHO INFORMAČNÉHO SYSTÉMU ŠGÚDŠ ZAMERANÉHO NA MONITOROVANIE ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ

Jozef Kordík, František Bottlik, Ivan Györög, Igor Stríček, Michal Jankulár, Daniel Dénes

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, jozef.kordik@geology.sk

ÚVOD

Interný informačný systém monitorovania environmentálnych záťaží (IS MEZ) vytvorený a rozvíjaný v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra, predstavuje základný nástroj na plánovanie, uchovávanie a prezentáciu výsledkov monitorovania EZ na území Slovenskej republiky. Aktuálne sú v ňom zahrnuté údaje o monitorovaní viac ako 60 banských lokalít. IS MEZ je rozdelený na: 1) všeobecnú dátovú a textovú časť a 2) štruktúrovanú databázu a GIS aplikácie.

Informácie ukladané do všeobecnej dátovej a textovej časti sú delené do systému adresárov podľa druhu údajov. Štruktúrovaná databáza monitorovania EZ je budovaná centrálnou, technickou platformou databázy je objektovo-relačný databázový systém PostgreSQL / PostGIS. Prístup do databázy je možný z rôznych užívateľských rozhraní, čo umožňuje veľkú flexibilitu vo využívaní dát. Toto je veľmi dôležité z dôvodu veľkej rôznorodosti nárokov užívateľov, pričom technické zručnosti, podmienky využívania a nároky užívateľov sú často výrazne rozdielne.

Prístup do IS MEZ je možný v podmienkach intranetu, ako aj internetu (vrátane vzdialeného prístupu pomocou VPN – virtuálnej privátnej siete) a cez online webové aplikácie.

IS MEZ predstavuje významnú pomoc pri zabezpečení fungovania monitorovania EZ, pričom vzhľadom na využitie nákladovo nenáročných „open-source“ kódov je aj vysoko ekonomicky efektívny. Zároveň je veľmi flexibilný a umožňuje rôznorodý prístup k uchovávaným dátam, s možnosťou aplikácie rozdielných úrovni užívania, ako aj zabezpečenie údajov.

V príspevku je bližšia pozornosť venovaná internetovému rozhraniu a prístupu do databázovej časti informačného systému (uvedených je niekoľko príkladov práce v tomto rozhraní). Na prístup k špecifickým dátovým oblastiam informačného systému, ktoré nie sú dostupné prostredníctvom webovej aplikácie, je možné použiť iné užívateľské rozhrania, napríklad programy MS Access alebo pgAdmin.

INTERNETOVÉ ROZHRAŇIE A PRÍSTUP DO DATABÁZOVEJ ČASTI IS MEZ

Webová aplikácia bola vytvorená v open-source skriptovacom jazyku PHP v kombinácii s jazykom HTML, JavaScript a CSS. Aplikácia beží na webovom serveri Apache (Linux) a je prístupná online na internetovej adrese <https://dionysos.geology.sk/mez/main.php>.

Internetová komunikácia medzi prehliadačom a serverom je šifrovaná pomocou protokolu HTTPS, ktorý umožňuje bezpečnú komunikáciu medzi klientom a webovým serverom. Na vstupnej stránke (obr. 1) si je potrebné si zvoliť oblasť dát, s ktorými chce užívateľ pracovať. Prístup do aplikácie je chránený bezpečnostnými prvkami. Z dôvodu bezpečnosti je rôzna aj úroveň prístupu užívateľov k informáciám v závislosti na užívateľských právach. Databázový systém je pri webovom rozhraní rozdelený podľa druhu údajov na **všeobecné informácie** (napr. zoznam monitorovaných lokalít a objektov, informácie o vrtoch, informačné zdroje), **terénne charakteristiky** monitorovaných médií (vody, sedimenty, zeminy, horniny, pôdy), **výsledky** monitorovania, najmä analytické (inžinierskogeologické a laboratórne skúšky zemín, chemické analýzy vôd a pevných vzoriek, izotopové analýzy, výsledky čerpacích a stúpacích skúšok, výsledky údajov z dataloggerov), **monitorovanie** (plánovanie, riadenie a archiváciu programu monitorovania) a **administratívne rozhranie** (v súčasnosti slúži na kontrolu súladu plánu monitorovania s analytickými výsledkami, súladu plánu monitorovania s reálnymi odbermi vzoriek atď.).

Po prihlásení sa do webovej aplikácie a zvolení príslušnej dátovej oblasti sa objaví požadovaný formulár, spolu s ovládacími prvkami pre vkladanie, editáciu, zobrazenie, zmazanie, vyhľadávanie a export záznamov. Okrem toho je možné selektovať jednotlivé záznamy podľa požiadaviek užívateľa. Webové rozhrania pre jednotlivé dátové oblasti disponujú s rôznymi funkcionalitami, ktoré napomáhajú pri práci s dátami.

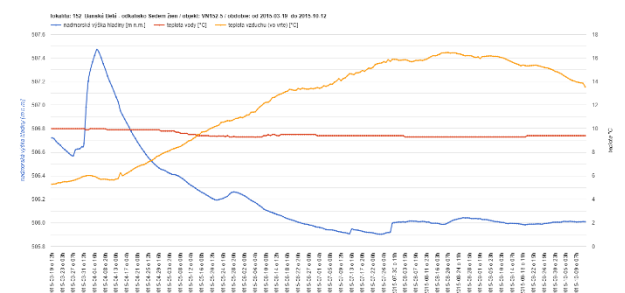
Jednou z najčastejšie využívaných dátových oblastí sú **výsledky chemických a izotopových analýz vôd**. Vo webovom rozhraní tejto dátovej oblasti sa dajú využiť špeciálne vytvorené funkcie, napr. funkcia umožňujúca automatické zhodnotenie analyzovaných výsledkov chemického zloženia vody k zvoleným limitným hodnotám (napr. v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia), kde sú výsledky zvýraznené farebne (čierna, zelená, oranžová, červená) na odlíšenie prekročenia indikačných a intervenčných kritérií v zmysle uvedenej smernice (obr. 2).

objekt	dátum odberu	T vody ter. [°C]	Ek pri 20 °C ter. [merna el. vodivost] [mS/cm]	pH lab. [reakcia vody] [pH]	Ek pri 25 °C lab. [merna el. vodivost] [mS/cm]	Al (hlinik) [mg/l]	As (arzen) [µg/l]	Sb [antimon] [µg/l]	Ni (nikel) [µg/l]	Zn (zink) [µg/l]
ID - indikačná I - intervencia			6 - 6,8 a 8 - 9 - < 6 a 9		200,00	0,25	50,00	25,00	100,00	1500,00
					300,00	0,40	100,00	50,00	200,00	5000,00
PD420-15	2021-11-22	6,10	7,83	23,30	0,01	-0,50	-0,50	-2,00	-2,00	-2,00
PD420-15	2021-08-02	16,40	23,70	7,94	26,20	0,08	0,60	-0,50	-2,00	2,00
PD420-15	2021-11-03	9,40	23,00	7,82	24,50	0,07	0,40	-0,50	-2,00	-2,00
PD420-16	2021-11-22	6,10	37,50	7,82	40,60	0,01	-0,50	-0,50	-2,00	-2,00
PD420-16	2021-08-02	16,40	37,50	7,34	40,60	0,02	0,80	43,19	24,00	24,00
PD420-16	2021-11-03	8,70	40,30	7,34	40,60	0,03	9,20	40,30	21,00	17,00
PD420-17	2021-11-03	8,70	41,20	8,11	42,50	0,02	44,70	40,30	5,00	-2,00
PD420-17	2021-08-02	9,00	36,70	8,08	40,60	0,03	40,70	229,00	6,00	-2,00
PD420-17	2021-11-03	8,70	41,20	8,08	44,90	0,02	38,20	227,00	6,00	-2,00
PD420-18	2021-11-03	7,50		8,11	39,20	0,01	44,40	44,40	9,00	6,00
PD420-18	2021-08-02	7,70	38,40	8,23	42,30	0,04	42,30	40,30	4,00	-2,00
PD420-19	2021-11-22	7,40		8,18	43,10	0,02	51,80	264,00	4,00	-2,00
PD420-19	2021-08-02	9,00	40,50	8,23	44,40	0,07	68,40	225,00	6,00	2,00
PD420-19	2021-11-03	8,60	47,30	8,13	51,30	0,02	41,30	207,00	5,00	2,00
PD420-20	2021-11-22	8,00		8,03	44,40	0,03	1,50	1,50	12,00	12,00
PD420-20	2021-08-02	9,30	41,50	6,92	44,80	0,09	3,30	15,10	148,00	295,00
PD420-21	2021-11-03	9,30	40,90	7,15	43,90	0,25	3,90	15,40	122,00	229,00
PD420-22	2021-08-02	11,40	50,00	7,42	50,00	0,11	1,60	5,30	77,00	70,00
PD420-22	2021-11-03	10,00	51,70	7,08	55,60	0,21	2,10	5,50	70,00	87,00

Z pohľadu **plánovania terénnych meraní a odberov vzoriek vôd** je dôležitá dátová oblasť „plánovanie monitorovania na objektoch“, v ktorej príslušný koordinátor lokality plánuje termín realizácie terénnych meraní a odberov vzoriek. Z dôvodu plánovania a realizácie takého rozsiahleho programu monitorovania, akým je monitorovanie EZ realizované ŠGÚDŠ, bolo potrebné vytvoriť aj kontrolný a upozorňujúci systém. Princípom je vytvorenie funkcií, ktoré upozorňujú na termíny splnenia úloh, kontrolujú kompletnosť informácií, príp. realizáciu plánovaných úloh. Na blížiac sa termíny (najmä terénnych prác), resp.

	SGÚDS Geoanalytická laboratória Spiská Nová Ves	PROTOKOL O ODBERE VZORKY VODY	č. dokumentu: 320.25.7.4 dátum vydania: 09.2005 dátum revízie: 10.2022								
Plán odberu objednávateľ: SGÚDS Bratislava názov úlohy: Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záležití Slovenska - 2. časť (ZMEZ2) súčasť lokality: Rákos - kúpeľ a halda ☐ koordinátor lokality Ľubomír Štálik požadovaný druh rozboru: 1-pH; 3-Cl; 8-S; 9-Ca; 13-Hg požadovaný dátum odberu: [rrrr-mm-dd]: 2023-04-04 postup odberu: IP 18.4 Other vód		číslo úlohy: 05 19 <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; border-bottom: 1px solid black;"> zdroj: PV423.1 </td> <td style="width: 10%; border-bottom: 1px solid black; text-align: center;"> č. lokality: 423 </td> <td style="width: 40%; border-bottom: 1px solid black;"> označenie vzorky: </td> <td style="width: 10%; border-bottom: 1px solid black;"> por. číslo: </td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="border-bottom: 1px solid black;"> ☐ vorka zlievaná v lokalite </td> <td colspan="2" style="border-bottom: 1px solid black;"> prvého označenie zdroja: Rákos </td> </tr> </table>		zdroj: PV423.1	č. lokality: 423	označenie vzorky:	por. číslo:	☐ vorka zlievaná v lokalite		prvého označenie zdroja: Rákos	
zdroj: PV423.1	č. lokality: 423	označenie vzorky:	por. číslo:								
☐ vorka zlievaná v lokalite		prvého označenie zdroja: Rákos									
Other vzorky <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black;"> dátum odberu: hodina: </td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black;"> dátum dodania do laboratória: hodina: </td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;"> vzorka odbera: </td> <td style="border-bottom: 1px solid black;"> podpis: prevzatý: </td> </tr> </table>		dátum odberu: hodina:	dátum dodania do laboratória: hodina:	vzorka odbera:	podpis: prevzatý:	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black;"> podpis: </td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black;"> podpis: </td> </tr> </table>		podpis:	podpis:		
dátum odberu: hodina:	dátum dodania do laboratória: hodina:										
vzorka odbera:	podpis: prevzatý:										
podpis:	podpis:										
Údaje získané pri odbere <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black;"> teplota vody (°C): </td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black;"> teplota vzduchu (°C): </td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;"> pH: </td> <td style="border-bottom: 1px solid black;"> kombinácia [mS/cm]: </td> </tr> </table> získané vzorky: 0-1 liter, 1 vzorky, 2-5 litrov, 3-5 litrov, 4- výnimy 5-10 litrov, 15-20 litrov, 20-30 litrov, 40-50 litrov, 50-60 litrov, 60-70 litrov, 70-80 litrov, 80-90 litrov, 90-100 litrov, 100-110 litrov, 110-120 litrov, 120-130 litrov, 130-140 litrov, 140-150 litrov, 150-160 litrov, 160-170 litrov, 170-180 litrov, 180-190 litrov, 190-200 litrov, 200-210 litrov, 210-220 litrov, 220-230 litrov, 230-240 litrov, 240-250 litrov, 250-260 litrov, 260-270 litrov, 270-280 litrov, 280-290 litrov, 290-300 litrov, 300-310 litrov, 310-320 litrov, 320-330 litrov, 330-340 litrov, 340-350 litrov, 350-360 litrov, 360-370 litrov, 370-380 litrov, 380-390 litrov, 390-400 litrov, 400-410 litrov, 410-420 litrov, 420-430 litrov, 430-440 litrov, 440-450 litrov, 450-460 litrov, 460-470 litrov, 470-480 litrov, 480-490 litrov, 490-500 litrov, 500-510 litrov, 510-520 litrov, 520-530 litrov, 530-540 litrov, 540-550 litrov, 550-560 litrov, 560-570 litrov, 570-580 litrov, 580-590 litrov, 590-600 litrov, 600-610 litrov, 610-620 litrov, 620-630 litrov, 630-640 litrov, 640-650 litrov, 650-660 litrov, 660-670 litrov, 670-680 litrov, 680-690 litrov, 690-700 litrov, 700-710 litrov, 710-720 litrov, 720-730 litrov, 730-740 litrov, 740-750 litrov, 750-760 litrov, 760-770 litrov, 770-780 litrov, 780-790 litrov, 790-800 litrov, 800-810 litrov, 810-820 litrov, 820-830 litrov, 830-840 litrov, 840-850 litrov, 850-860 litrov, 860-870 litrov, 870-880 litrov, 880-890 litrov, 890-900 litrov, 900-910 litrov, 910-920 litrov, 920-930 litrov, 930-940 litrov, 940-950 litrov, 950-960 litrov, 960-970 litrov, 970-980 litrov, 980-990 litrov, 990-1000 litrov, 1000-1010 litrov, 1010-1020 litrov, 1020-1030 litrov, 1030-1040 litrov, 1040-1050 litrov, 1050-1060 litrov, 1060-1070 litrov, 1070-1080 litrov, 1080-1090 litrov, 1090-1100 litrov, 1100-1110 litrov, 1110-1120 litrov, 1120-1130 litrov, 1130-1140 litrov, 1140-1150 litrov, 1150-1160 litrov, 1160-1170 litrov, 1170-1180 litrov, 1180-1190 litrov, 1190-1200 litrov, 1200-1210 litrov, 1210-1220 litrov, 1220-1230 litrov, 1230-1240 litrov, 1240-1250 litrov, 1250-1260 litrov, 1260-1270 litrov, 1270-1280 litrov, 1280-1290 litrov, 1290-1300 litrov, 1300-1310 litrov, 1310-1320 litrov, 1320-1330 litrov, 1330-1340 litrov, 1340-1350 litrov, 1350-1360 litrov, 1360-1370 litrov, 1370-1380 litrov, 1380-1390 litrov, 1390-1400 litrov, 1400-1410 litrov, 1410-1420 litrov, 1420-1430 litrov, 1430-1440 litrov, 1440-1450 litrov, 1450-1460 litrov, 1460-1470 litrov, 1470-1480 litrov, 1480-1490 litrov, 1490-1500 litrov, 1500-1510 litrov, 1510-1520 litrov, 1520-1530 litrov, 1530-1540 litrov, 1540-1550 litrov, 1550-1560 litrov, 1560-1570 litrov, 1570-1580 litrov, 1580-1590 litrov, 1590-1600 litrov, 1600-1610 litrov, 1610-1620 litrov, 1620-1630 litrov, 1630-1640 litrov, 1640-1650 litrov, 1650-1660 litrov, 1660-1670 litrov, 1670-1680 litrov, 1680-1690 litrov, 1690-1700 litrov, 1700-1710 litrov, 1710-1720 litrov, 1720-1730 litrov, 1730-1740 litrov, 1740-1750 litrov, 1750-1760 litrov, 1760-1770 litrov, 1770-1780 litrov, 1780-1790 litrov, 1790-1800 litrov, 1800-1810 litrov, 1810-1820 litrov, 1820-1830 litrov, 1830-1840 litrov, 1840-1850 litrov, 1850-1860 litrov, 1860-1870 litrov, 1870-1880 litrov, 1880-1890 litrov, 1890-1900 litrov, 1900-1910 litrov, 1910-1920 litrov, 1920-1930 litrov, 1930-1940 litrov, 1940-1950 litrov, 1950-1960 litrov, 1960-1970 litrov, 1970-1980 litrov, 1980-1990 litrov, 1990-2000 litrov, 2000-2010 litrov, 2010-2020 litrov, 2020-2030 litrov, 2030-2040 litrov, 2040-2050 litrov, 2050-2060 litrov, 2060-2070 litrov, 2070-2080 litrov, 2080-2090 litrov, 2090-2100 litrov, 2100-2110 litrov, 2110-2120 litrov, 2120-2130 litrov, 2130-2140 litrov, 2140-2150 litrov, 2150-2160 litrov, 2160-2170 litrov, 2170-2180 litrov, 2180-2190 litrov, 2190-2200 litrov, 2200-2210 litrov, 2210-2220 litrov, 2220-2230 litrov,				teplota vody (°C):	teplota vzduchu (°C):	pH:	kombinácia [mS/cm]:				
teplota vody (°C):	teplota vzduchu (°C):										
pH:	kombinácia [mS/cm]:										

Ďalšie konkrétne výsledky sú uchovávané napríklad v dátovej oblasti **kontinuálnych meraní hladiny podzemnej vody** vo vybraných objektoch. Vo webovej aplikácii existuje funkcia, ktorá umožňuje rýchlu grafickú vizualizáciu výsledkov (obr. 4).



Pod'akovanie: Príspevok bol podporený projektom „Zabezpečenie monitorovaní environmentálnych záťaží Slovenska – II. časť“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód projektu: NFP310010AXF2) v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia (kód výzvy OPKZP-PO1-SC142-2015- 4).

KATSAROSIT - ZINOČNATÝ OXALÁT V LIŠAJNÍKU *LECIDEA INOPS* (WIMMELBURG, NEMECKO)

Viktória Krajanová¹, Bronislava Lalinská-Voleková²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, viktoria.krajanova@uniba.sk

²SNM-Prírodovedné múzeum, Vajanského nábr. 2, 810 06, Bratislava

ÚVOD

Katsarosit [$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] je novoopísaný organický minerál zo skupiny humboldtínu [$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (Rieck et al., 2020). Opísaný bol v Grécku z bane Esperanza pri meste Lavrion, kde dochádza k mineralizácii zvetrávaním Pb-Zn rúd (galenit [PbS], sfalerit [ZnS]). Genéza tohto minerálu ale nebola zatiaľ objasnená. Katsarosit je po alterite [$\text{Zn}_2\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$] už druhým oxalátovým minerálom obsahujúcim zinok.

Lišajníky sú symbiotické organizmy známe svojou schopnosťou tvoriť oxaláty rôznych kovov (Krajanová, 2023). Zinočnatý oxalát, biominerál katsarosit, bol doposiaľ opísaný z lišajníka iba raz. V tomto prípade vykryštalizoval zinočnatý oxalát v súvislosti s biomineralizačnou aktivitou terrikolného lišajníka *Diploschistes muscorum* (Scop.) R.Sant. Tento lišajník rástol na znečistenej pôde v blízkosti (Zn, Pb)S huty v Auby, vo Francúzsku (Sarret et al., 1998). Identifikáciu oxalátu vtedy vykonali prostredníctvom práškovej difrakcie (PXRD) rozomletej a napeletovanej stielky celého lišajníka.

Cieľom tohto výskumu potvrdiť prítomnosť oxalátu zinku v lišajníku *L. inops* Ramanovou mikrospektroskopiou.

METODIKA

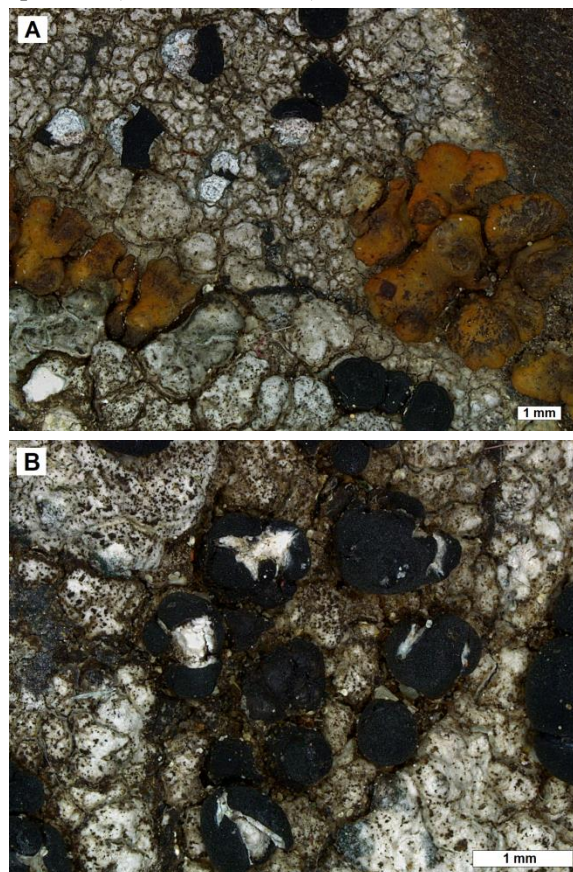
Lokalita

Na základe informácií uvedených v publikácii od Hunecka (2006) bola preskúmaná halda Haldenlandschaft Otto-Schächte (51.515612, 11.514969).

Halda Haldenlandschaft Otto-Schächte je veľká halda (18 ha) v extraviláne obce Wimmelburg (Nemecko). Väčšinovým materiálom sú bridlicovité rudy po ťažbe meďi, ktorá pretrvávala od roku 1865 až do 1911. Od roku 1994 je táto halda pod osobitnou pamiatkovou ochranou.

Materiál

Na halde Haldenlandschaft Otto-Schächte boli odobraté vzorky lišajníkov *Lecidea inops* Th. Fr. a *Polysporinopsis rugulosa* (Körb.) Vězda (obr. 1A). Vzorky lišajníka *L. inops* obsahovali voľným okom pozorovateľné biele kryštalické depozície (obr. 1B, 1C, 1D).

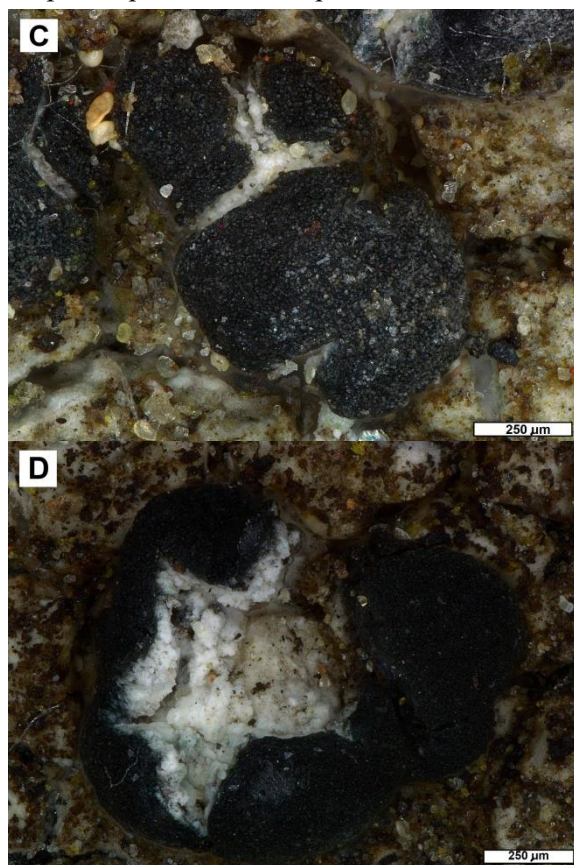


Obr. 1 – A – spoločenstvo lišajníkov *L. inops* (čiernobiele) a *P. rugulosa* (oranžovohnedé), B – biele kryštalíky v plodničkách lišajníka *L. inops* (Wimmelburg, Nemecko).

Analytická metóda

Vhodnou metódou na identifikáciu kovových oxalátov je Ramanova mikrospektroskopia. Tá bola vykonaná prostredníctvom Ramanovho mikrospektroskopu DXR3xi Raman Imaging Microscope (NICOLET) v laboratóriách Slovenského Národného múzea – Prírodovedného múzea v Bratislave. Použitý bol laser s vlnovou

dĺžkou 785 nm. Získané spektrá boli následne vyhodnocované v programe SpectraGryph. Pre vytvorenie referenčného spektra bol nasýtený roztok kyseliny šťavelovej bol nasýpaný dusičnan zinočnatý, výsledkom čoho bol precipitát v podobe bieleho prášku.

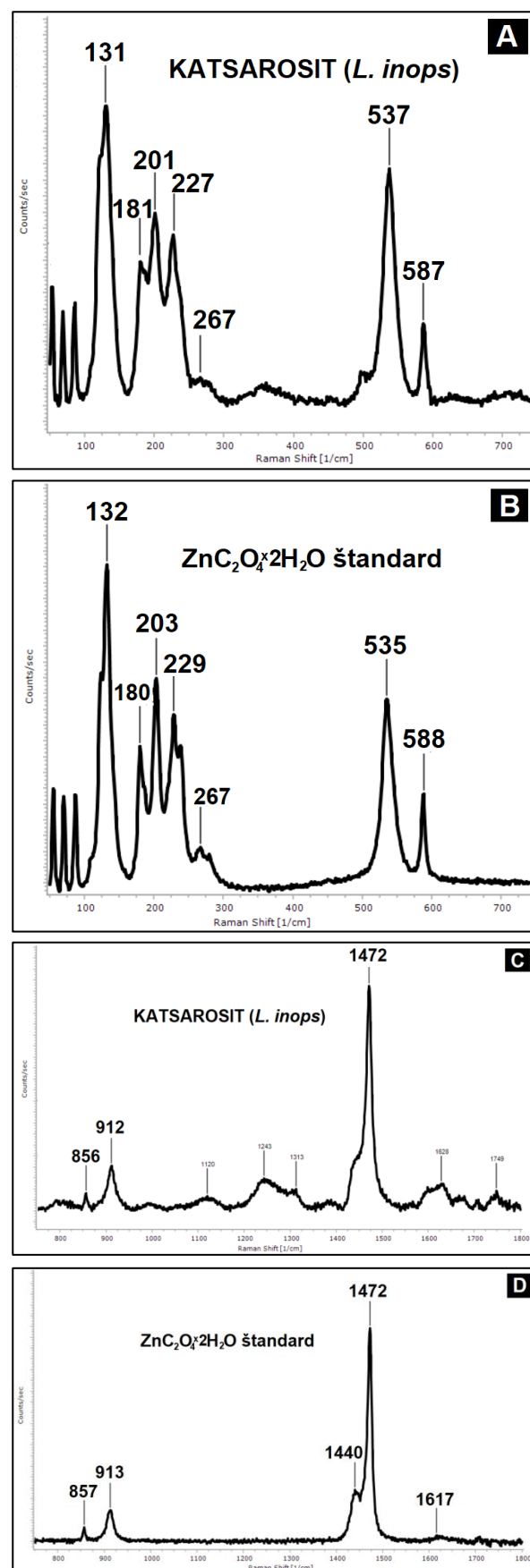


Obr. 1 – C, D – biely katsarosit v plodničkách lišajníka *L. inops* (Wimmelburg, Nemecko).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Týmto príspevkom sme rozšírili poznanie o distribúcii druhu *L. inops* a *P. rugulosa*, nakoľko v rámci práce Hunecka (2006) neboli tieto dva druhy lišajníkov z haldy Haldenlandschaft Otto-Schächte opísané.

Ramanove spektrum bielych kryštálikov v plodničke lišajníka *L. inops* (obr. 2A, 2C) obsahuje pásy 131, 181, 201, 227, 267, 537, 587, 856, 912 a 1472 cm^{-1} . Ramanove spektrum referenčného materiálu dihydrátu oxalátu zinočnatého (obr. 2B, 2D) obsahuje pásy 131, 180, 203, 229, 267, 535, 588, 857, 913, 1440, 1472 a 1617 cm^{-1} . Zhoda spektier získaných z bielych kryštálikov v lišajníku *L. inops* a štandardného materiálu oxalátu zinočnatého potvrdzuje prítomnosť prírodného oxalátu zinku, katsarositu, v lišajníku *L. inops* z haldy Haldenlandschaft Otto-Schächte (Wimmelburg, Nemecko).



Obr. 2 – Ramanovo spektrum – A – katsarositu v lišajníku *L. inops* (0-750nm), B – dihydrátu oxalátu zinočnatého (0-750nm), C – katsarositu v lišajníku *L. inops* (750-1800nm), D – dihydrátu oxalátu zinočnatého (750-1800nm).

Ide tak o nález nového minerálu (minerál katsarosit $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4) \times 2\text{H}_2\text{O}]$), pre Nemecko, a o druhý nález katsarositu pre svet.

Priradenie väzieb k pásom oxalátu zinočnatého je uvedené v tab. 1.

(táto práca)	Zwiener et al. 2018	
katsarosit (<i>L. inops</i>)	synt. $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(priradenie väzieb k pásom)
1472	1473	$\nu(\text{C-O})$
-	1442	$\nu(\text{C-O})$
912	918	$\nu(\text{C-C})$
856	855	$\delta(\text{OCO})$
585	545	$\nu(\text{Zn-O})$
537	537	$\nu(\text{Zn-O})$

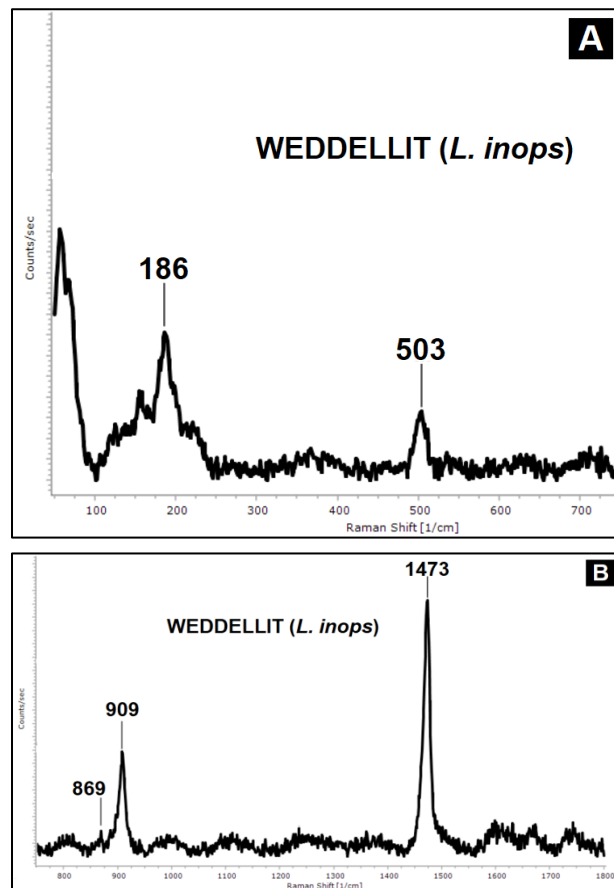
Tab. 1 – Priradenie väzieb k Ramanovým pásom oxalátu zinočnatého

V Ramanovom spektre katsarositu z lišajníka možno pozorovať aj niekoľko ďalších menej výrazných pásov patriacich inej organickej zlúčenine (obr. 2C).

Ramanovou mikrospektroskopiou lišajníka *L. inops* bola identifikovaná aj prítomnosť ďalšieho oxalátu, a to dihydrátu oxalátu vápennatého (obr. 3A, 3B), weddellitu $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \times 2\text{H}_2\text{O}]$, na základe diagnostických pásov 186, 503, 869, 909 a 1473 cm^{-1} . Oxaláty vápnika sú v lišajníkoch veľmi bežné (Wadsten a Moberg, 1985).

Z lišajníka *L. inops* bol dosiaľ historicky opísaný len oxalát medi, moolooit $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \times 0,4\text{H}_2\text{O}]$, práve v asociácii s weddellitom (Purvis, 1984).

Katsarosit, ktorý bol opísaný v roku 2020 v Grécku (Rieck et al.), bol nájdený obklopený goslaritom $[\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$, sfaleritom, a hydrozinkitom $[\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6]$, a aj železnatým oxalátom – humboldtinom. Katsarosit identifikovaný v lišajníku *D. muscorum* bol nájdený v asociácii s oxalátom olova $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)]$, s whewellitom $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \times 1\text{H}_2\text{O}]$ a weddellitom (Sarret et al., 1998).



Obr. 3 – Ramanovo spektrum – A – weddellitu v lišajníku *L. inops* (0-750nm), B – weddellitu v lišajníku *L. inops* (750-1800nm).

V rámci nášho výskumu bol Ramanovou mikrospektroskopiou následne preskúmaný aj lišajník *P. rugulosa*, ktorý bol tiež zozbieraný na halde Haldenlandschaft Otto-Schächte. Napriek tomu, že v minulosti bol v tomto lišajníku identifikovaný moolooit, whewellit, aj weddellit (Purvis, 1984), nám sa toto pozorovanie nepodarilo zreprodukovat'.

ZÁVER

Opísali sme výskyty lišajníkov *Lecidea inops* a *Polysporinopsis rugulosa* na halde Haldenlandschaft Otto-Schächte (Wimmelburg, Nemecko). Ramanovou mikrospektroskopiou sme potvrdili prítomnosť oxalátu zinku (katsarosit) a oxalátu vápnika (weddellit) v *L. inops* lišajníku.

Pod'akovanie: Pod'akovanie patrí Dr. Andreasovi Kamradtovi z Katedry ložiskovej geológie a petrológie z Univerzity Martina Luthera (Halle-Wittenberg, Nemecko) za odvoz a spoločnosť pri prieskume hald. Práca bola podporená z grantu APVV-17-0317 a APVV-21-0212.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Huneck, S., 2006:** Die Flechten der Kupferschieferhalden um Eisleben, Mansfeld und Sangerhausen. Mitteilungen zur floristischen Kartierung Sachsen-Anhalt, Sonderheft 4. ISBN 3-932795-26-1.
- Krajanová, V., 2023:** Discoveries and identification methods of metal oxalates in lichen. and their mineral associations: A review of past studies and analytical options for lichenologists. Fungal Biology Reviews, 43, 100287.
- Purvis, O.W., 1984:** The occurrence of copper oxalate in lichens growing on copper sulphide-bearing rocks in Scandinavia. Lichenologist 16(2):197-204.
- Rieck, B., Giester, G., Lengauer, C., Nasdala, L., 2020:** Katsarosite, IMA 2020-014, in: CNMNC Newsletter 57, Eur. J. Mineral., 32.
- Sarret, G., Manceau, A., Cuny, D., Van Haluwyn, C., Déruelle, S., Hazemann, J., Soldo, Y., Eybert-Bérard, L., Menthonnex, J., 1998:** Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution. Environmental Science & Technology, 32, 3325-3330.
- Wadsten, T., Moberg, R., 1985:** Calcium oxalate hydrates on the surface of lichens. Lichenologist 17 (3), 239-245.
- Zwiener, L., Girgsdies, F., Schlögl, R., Frei, E., 2018:** Investigations of Cu/Zn Oxalates from Aqueous Solution: Single Phase Precursors and Beyond. Chemistry - A European Journal, 24, 56, 15080-15088.

FE-OXIDUJÚCE BAKTÉRIE V GEOCHEMICKÝCH PROCESOCH

Daniel Kupka, Zuzana Bártová, Lenka Hagarová

Ústav geotechniky SAV, v.v.i, Watsonova 45, 04001 Košice, dankup@saske.sk

ÚVOD

Chemolitotrofné baktérie oxidujúce železo a síru hrajú zásadnú úlohu v geochemických procesoch zvetrávania sulfidov, keďže významne urýchľujú oxidáciu redukovaných foriem Fe a S. To následne vedie k rozpúšťaniu minerálov, vylúhovaniu kovov a tvorbe kyseliny sírovej (Singer & Stumm, 1970, Nordstrom, 2011). Vo väčšine publikovaných prác autori podporujú teóriu tzv. nepriameho mechanizmu biolúhovania, ktorý je zhodný s chemickou oxidáciou sulfidov železitým iónom,



pričom regenerácia Fe^{3+} je urýchlená pôsobením Fe-oxidujúcich baktérií.

V extrémne kyslom prostredí ($\text{pH} < 3$) je rýchlosť chemickej oxidácie Fe^{2+} veľmi pomalá a biologická oxidácia sprostredkovaná mikroorganizmami ju môže prevýšiť až milión krát.

Fe-oxidujúce baktérie sú vo veľkom rozsahu využívané v biohydrometalurgii pri extrakcii kovov zo sulfidických minerálov. Najväčší progres v biohydrometalurgii za posledné roky sa udial jednoznačne v oblasti mikrobiológie. Pokroky metagenomiky a proteomiky, ktoré využívajú dnes už obrovský počítačový výkon a rýchlosť, umožnili opísať nielen to, ktoré mikroorganizmy sú prítomné v biolúhovacích systémoch, ale aj to, aké fyziologické procesy v nich prebiehajú. Súbor poznatkov získaných pomocou metód molekulárnej biológie sa bude stále viac využívať na monitorovanie mikrobiálnych spoločenstiev, optimalizáciu podmienok pre vyššiu mikrobiologickú aktivitu a/alebo na udržiavanie optimálnych procesných parametrov pre dané mikroorganizmy v biolúhovacích procesoch v bioreaktoroch, na haldách resp. v odkaliskách (Watling, 2016).

Sekvenovanie novej generácie (NGS) je silný nástroj, ktorý možno využiť na profilovanie a porovnávanie mikrobiálnej populácie. Molekulárne metódy založené na izolácii mikrobiálnej DNA z prírodných vzoriek umožňujú vizualizáciu komplexných mikrobiálnych spoločenstiev bez potreby prechádzajúcej kultivácie a izolácie

baktérií a ďalších vedomostí o ich zložitosti a rôznorodosti.

Kategórie extrémnych acidofilov v sebe zahrňujú skupiny α -, β -, γ -proteobaktérií a tiež sedem v súčasnosti známych druhov rodu *Acidithiobacillus* (A.) v triede *Acidithiobacillia* (A. *thiooxidans*, A. *ferrooxidans*, A. *albertensis*, A. *calvus*, A. *ferrivorans*, A. *ferridurans*, a A. *ferriphilus*). Tu patrí aj najviac študovaný druh *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Nuñez, Moya-Beltrán et al., 2017, Quatrini & Johnson, 2018), ktorý bol donedávna radený v skupine β/γ -proteobaktérií (Johnson, 1998).

V tejto práci sme sa venovali štúdiu rastovej kinetiky troch Fe-oxidujúcich bakteriálnych druhov: A. *ferrooxidans*, A. *ferrivorans* a *Leptospirillum ferriphilum*. V porovnaní s rodom, *Acidithiobacillus*, *Leptospirilli* tolerujú vyšší oxidačno-redukčný potenciál, nižšie hodnoty pH prostredia a vyššie okolité teploty (Rawlings et al. 1999). V súčasnosti je rod *Leptospirillum* jeden z najdôležitejších železo oxidujúcich organizmov v biolúhovacích procesoch v prostredí s nízkymi hodnotami pH < 1 a vysokými koncentraciami kovov pri prevádzkových teplotách $> 40^\circ\text{C}$ (Christel et al., 2018).

Pri procesoch biolúhovania a biotŕažby v podmienkach nízkych okolitých teplôt (boreálne, arktické lokality) je zložitá a často energeticky náročná vytvoriť optimálne podmienky pre priebeh geochemických procesov vedúcich k maximálnym výťažkom. Teplota môže v určitých častiach systému (haldy) klesať k 10 až 5°C , pričom môže dochádzať aj k zamŕzaniu (Dopson, Halinen et al. 2007). A. *ferrivorans* SS3 je prvý izolovaný a charakterizovaný psychrotolerantný acidofilný druh oxidujúci železo a redukované sírne zlúčeniny (Kupka, Rzhapishvskaya et al., 2007). Komplexný prehľad niekoľkých kinetických štúdií železo oxidujúcich acidofilných baktérií ukazuje, ako je rast baktérií a rýchlosť oxidácie ovplyvnená hodnotami pH, teplotou a koncentráciou železa v rastovom médiu (Penev & Karamanev, 2010).

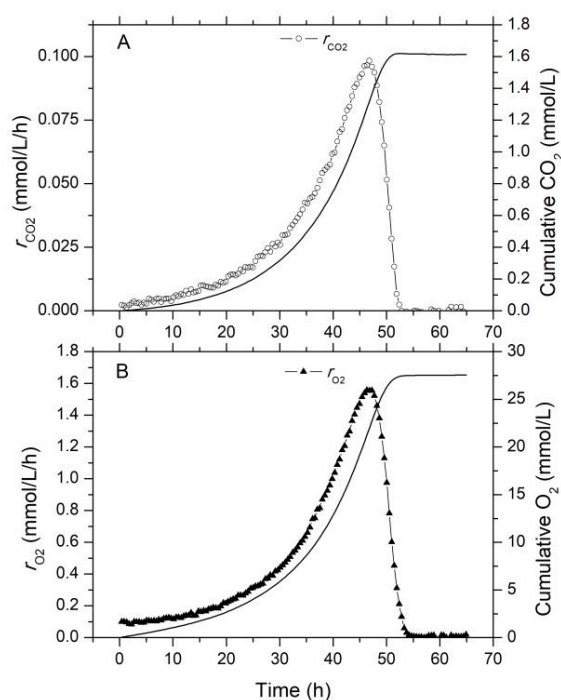
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Bakteriálne kultúry boli inkubované v minerálnom médiu s nasledujúcim zložením: $1,6\text{ mM MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $6,1\text{ mM NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,

0,23 mM K_2HPO_4 a 120 mM $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ v 4 mM H_2SO_4 .

Kultúry rástli v magneticky miešaných prevzdušňovaných bioreaktoroch s pracovným objemom 1l. Hodnoty objemového koeficientu prestupu O_2 a CO_2 do média musia byť dostatočne vysoké aby nedochádzalo k limitácii rastu plyným substrátom.

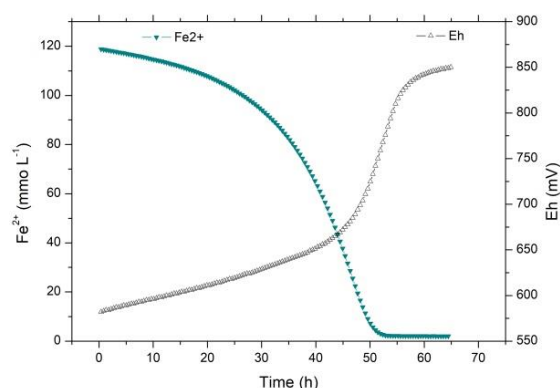
Autotrofné baktérie využívajú oxid uhličitý ako jediný zdroj uhlíka na produkciu organickej hmoty. Kontinuálne analýzy O_2 a CO_2 v plynnej fáze poskytujú možnosť merania aktuálnych rýchlostí spotreby týchto substrátov v rastúcej kultúre (obr. 1).



Obr. 1 Rýchlosť spotreby CO_2 a O_2 a kumulatívne množstvo spotrebovaného CO_2 a O_2 v priebehu rastu bakteriálnej kultúry *A. ferrivorans* v médiu s Fe^{2+}

Rast bakteriálnych kultúr bol študovaný v širokom rozmedzí inkubačných teplôt (5–45 °C). Experimenty prebiehali v paralelných kultiváciách a vykazovali dobrú reprodukovateľnosť. Obr. 2 ukazuje pokles koncentrácie substrátu (Fe^{2+}) a zmenu oxidačno-redukčného potenciálu (ORP) roztoku počas vsádzkovej kultivácie *Fe*-oxidujúcich baktérií. Pomocou lineárnej regresie koncentrácie Fe^{3+}/Fe^{2+} a príslušných hodnôt ORP boli vypočítané parametre Nernstovej rovnice RT/zF (smernica priamky) a hodnota štandardného potenciálu páru Fe^{3+}/Fe^{2+} pre každú kultivačnú teplotu. Zo záznamu ORP bol vypočítaný pomer Fe^{3+}/Fe^{2+} v priebehu rastu kultúr pre následný výpočet závislosti špecifickej rastovej rýchlosti na

zmene koncentrácie substrátu Fe^{2+} a produktu Fe^{3+} . Na vyhodnocovanie kinetických parametrov bola použitá nelineárna regresia Monodovho modelu pre kompetitívnu inhibíciu produktom.



Obr. 2 Koncentrácia Fe^{2+} a zmena ORP roztoku počas oxidácie Fe^{2+} na Fe^{3+} bakteriálnou kultúrou *A. ferrivorans* v priebehu vsádzkovej kultivácie

ZÁVER

Všetky tri študované bakteriálne druhy oxidovali Fe^{2+} na Fe^{3+} v celom sledovanom intervale teplôt (5–45 °C). Napriek fylogenetickej rozdielnosti, jednotlivé bakteriálne druhy vykazovali vysokú mieru podobnosti rýchlosti rastu a oxidácie Fe^{2+} v teplotnom okne od 10 °C do 30 °C. Významné rozdiely boli pozorované v extrémnych podmienkach teploty ($t < 10$ °C, $t > 30$ °C) a pH.

A. ferrivorans, ako jediný zo sledovaných druhov vykazoval exponenciálny rast pri teplote 5 °C, čo potvrdzuje jeho psychrotoleranciu. Zároveň bol najviac citlivý voči nízkym hodnotám pH a rast bol pozorovaný pri pH > 1,9. *L. ferriphilum* má teplotné optimum medzi 40–45 °C a toleroval nízke hodnoty pH ~ 1. *A. ferrooxidans* má teplotné optimum v intervale 30–35 °C a rast začína pri pH > 1,3.

Pod'akovanie: Tento výskum prebieha s podporou Slovenskej grantovej agentúry (VEGA), grant č. 2/0108/23 a Slovenskej agentúry pre výskum a vývoj na základe zmluvy č. APVV-20-0140.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Christel, S., Herold, M., Bellenberg, S., El Hajjani, M., Buetti-Dinh, A., Pivkin, I.V., Sand, W., Wilmes, P., Poetsch, A., Dopson, M. 2018: Multi-omics Reveals the Lifestyle of the Acidophilic, Mineral-Oxidizing Model Species *Leptospirillum ferriphilum*(T). *Appl Environ Microbiol* 84(3).

- Kupka, D., Rzhapishevska, O.I., Dopson, M., Lindström, E.B., Karnachuk, O.V., Tuovinen, O.H., 2007:** Bacterial oxidation of ferrous iron at low temperatures. *Biotechnol Bioeng* 97(6): 1470-1478.
- Nordstrom, D.K., 2011:** Mine Waters: Acidic to Circumneutral. *Elements* 7(6): 393-398.
- Penev, K., Karamanev, D., 2010:** Batch kinetics of ferrous iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* at moderate to high total iron concentration. *Biochemical Engineering Journal* 50(1): 54-62.
- Rawlings, D., Tributsch, H., Hansford, G., 1999:** Reasons why 'Leptospirillum'-like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. *Microbiology (Reading, England)* 145 (Pt 1): 5-13.
- Singer, P.C., Stumm, W., 1970:** Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step. *Science* 167(3921): 1121-1123.
- Watling, H., 2016:** "Microbiological Advances in Biohydrometallurgy." *Minerals* 6: 49.

DISTRIBÚCIA KONTAMINANTOV V JEDNOTLIVÝCH ZLOŽKÁCH ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA NA LOKALITÁCH RÁKOŠ, MLYNKY A ŠPANIA DOLINA

Bronislava Lalinská-Voleková¹, Jana Brčeková², Tomáš Faragó³, Ivona Kautmanová¹, Katarína Schwartzkopfová¹, Peter Šottník⁴, Eliška Gbúrová-Štubňová¹

¹Slovenské národné múzeum – Prírodovedné múzeum, Vajanského nábrežie. 2, P.O. Box 13, 81006, Bratislava

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

³Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava

⁴Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

ÚVOD

Podrobný prieskum environmentálnych záťaží rôznej genézy a hodnotenie mobility rizikových kontaminantov v životnom prostredí viazanom na identifikované EZ v kombinácii s detailným poznaním druhovej diverzity v takto antropogénne podmienenom prostredí je kľúčovou databázou údajov pre modelovanie scenárov potenciálnych rizík pre exponované skupiny obyvateľstva. Súčasne sú takéto údaje nevyhnutné pre exaktné návrhy remediačných opatrení zameraných na elimináciu prítomných rizík vyplývajúcich z povahy rizikových kontaminantov daných lokalít.

Zájumové územie nachádzajúce sa v obci Mlynky (okres Spišská Nová Ves) bolo historicky známe ťažbou a spracovaním Cu a Fe rúd. V prevádzke tu bola úpravňa medených rúd s magnetickou separáciou a flotáciou. V rámci plánu likvidácie závodu boli banské diela zabezpečené a významnejšie haldy rekultivované.

Druhá študovaná lokalita sa nachádza v obci Rákoš, ortuťové ložisko Rákoš - Hg je najvýznamnejším prejavom ortuťovej mineralizácie v juhozápadnej časti Spišsko-gemerského Rudohoria. Severnejšie až severozápadne od neho vystupujú paleozoické útvary gemerika s významnými ložiskami Fe rúd (Rákošská Baňa, Železník) a ďalšími menšími žilami (žila Karolína, žilník Peterlín, žila Ľudovít) a ďalšími indíciami Fe-Cu zrudnenia (Grecula et al., 1995).

METODIKA PRÁCE

Vzorkovanie na predmetných lokalitách prebehlo v 4 kolách odberov v priebehu roku 2022, ktoré boli realizované v spoločnej koordinácii ŠGÚDŠ, PriF UK, SNM a spoločností EL spol. s r.o., Geotest a.s. – organizačná zložka. Odoberané boli reprezentatívne vzorky povrchových vôd, okrových precipitátov, riečnych sedimentov, pôd, rastlín a húb. Pri všetkých odberoch vôd boli realizované priamo v teréne merania základných F-

CH parametrov - pH, EC, Eh, T, rozp. O₂. Zároveň boli pri odberoch merané prietoky výtokov zo štôlní a prietoky vodných tokov, z ktorých boli vzorky odoberané. Vzorky vôd boli na stanovenie filtrované na filtri 0,45 µm a stabilizované HNO₃. Vybrané vzorky boli najskôr stabilizované HNO₃ a až následne filtrované za účelom stanovenia koncentrácie sledovaných prvkov s suspenziou. Vzorky pôd a riečnych sedimentov boli sušené pri teplote 40°C, sitované na frakciu pod 1 mm a následne pulverizované.

Pevné i kvapalné vzorky boli po úprave analyzované na prístroji ARL QUANT'X EDXRF v laboratóriu SNM Bratislava.

Vzorky rastlín a húb boli vysušené, pulverizované a následne analyzované v laboratóriách Bureau Veritas Commodities Canada Ltd, (ICP-MS). Okrové precipitáty boli tiež analyzované metódou IR a Ramanovej spektroskopie.

VÝSLEDKY

Na základe realizovaných meraní základných F-CH parametrov banských a povrchových vôd a ich následných chemických analýz môžeme konštatovať, že opustené banské diela po ťažbe Fe a Cu rúd na lokalite Rákoš nepredstavujú v súčasnosti výrazný zdroj znečistenia. Hodnoty pH vo vodách z tohto typu ložísk, ležiacich prevažne severnej a severozápadnej časti oblasti Rákoš – Rákoš - baňa) sa pohybovali od 6,2 do 7,9, vodivosti od 64 do 1850 µS/cm. Väčšina banských diel bola v sledovanom období suchá a koncentrácie potenciálne toxických prvkov v existujúcich výtokoch z banských diel nepresahovali ID limity pre podzemné vody. Odlišné charakteristiky vykazovali vzorky vôd viazané na Hg ložisko Rákoš. Hodnoty pH sa vo vodách v týchto drenážach pohybovali od 1,91 po 2,54 a hodnoty konduktivity sa pohybovali na úrovni 7000 – 8500 µS/cm. Rovnaké hodnoty vykazovali aj vody odobrané z občasných mlák nachádzajúcich sa pod druhou haldou pri štôlni

Petrĺina. Vody tvoriace výluh z oboch hĺd majú výrazne zvýšené koncentrácie As, Co, Ni, Cu prekračujúce IT kritéria a zvýšené obsahy Cd, Zn a Cr prekračujúce ID kritéria pre podzemné vody. Dôvodom vzniku silne acidifikovaných vôd v telesách oboch hĺd je prítomnosť pyritovej (ako ja ďalšej sulfidickej) mineralizácie viazanej na horninové prostredie bez prítomnosti karbonátov.

Hodnoty merania pH odobratých vzoriek vody z lokality Mlynky sa pohybovali v rozsahu od 6,1 po 8,48. Celkovo môžeme zhodnotiť, že na študovanej lokalite neboli zaznamenané prejavy acidifikácie spôsobené prítomnosťou kyslých bankských vôd. Rovnako namerané hodnoty pre obsahy sledovaných potenciálne toxických prvkov (As, Sb, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, Cd, Hg) neprekračovali stanovené limity pre podzemné a povrchové vody, ani v prípade vôd vytekajúcich zo štôlní.

Chemické zloženie okrových precipitátov priamo odráža chemizmus bankských vôd. Vo vzorkách z lokalít Rákoš a Mlynky je pozorovateľná zvýšená koncentrácia Al, Mn, Mg, Ca a Cu. Prevažná väčšina študovaných vzoriek prislúcha minerálu ferrihydrit, často v zmesi s goethitom. V prípade vzoriek s nízkou hodnotou pH (RAO4, RAO5) bol predbežne identifikovaný minerál schwertmannit. Vo všetkých spektrách okrových precipitátov sa prejavila prítomnosť $(\text{SO}_4)^{2-}$ skupiny, ktorej zodpovedajú absorpcie v oblastiach vlnovej dĺžky 1015, 1000, 979 cm^{-1} . Prítomnosť organických zlúčenín je odzrkadlená prítomnosťou adsorpčných pásov v oblasti okolo 1400 cm^{-1} , ktoré môžu patriť COO^- väzbe. Maximum okolo 860 cm^{-1} pripisujeme väzbe CO_3^{2-} . Maximum okolo 3400 cm^{-1} súvisí s prítomnosťou OH skupiny.

Pôdne vzorky sú charakteristické vysokou koncentráciou Fe v rozpätí od 24704 mg.kg^{-1} do 93799 mg.kg^{-1} (Rákoš); 32917 – 40973 mg.kg^{-1} (Mlynky). Koncentrácia Cu (do 4109 mg.kg^{-1}) a Zn (do 523 mg.kg^{-1}) je zvýšená len v prípade vzoriek z lokality Rákoš. Taktiež sme pozorovali mierne zvýšenú koncentráciu Co (516 – 1570 mg.kg^{-1}).

Na lokalitách bolo v roku 2022 odobratých celkovo 85 druhov makromycétov, z toho v 18 druhoch húb bola stanovená koncentrácia PTP. Sú to: *Armillaria sp.*, *Paxillus sp.*, *Amanita muscaria*, *Lactarius deliciosus*, *Lactarius deliciosus*, *Clitocybe nebularis*, *Imleria badia*, *Tricholoma portentosum*, *Porphyrellus pseudoscaber*, *Imleria badia*, *Clitocybe nebularis*, *Suillus cavipes*, *Lepiota echinocephala*, *Lepista marmorata*, *Clitocybe nebularis*, *Pluteus cervinus*, *Auricularia auricula-judae*.

Z vyšších rastlín bolo odobratých 12 vzoriek z tých druhov, ktoré sú konzumované buď priamo

alebo ako súčasť liečivých prípravkov. Sú to žihľava dvojdomá (*Urtica dioica*), kostihoj lekárske (*Symphytum officinale*), skorocel veľký (*Plantago major*), ostružina černicová (*Rubus sp.*), praslička močiarna (*Equisetum palustre*), mäta sivá (*Mentha longifolia*) a jahoda (*Fragaria sp.*). Z týchto rastlín boli odobraté vzorky na analýzu potenciálne toxických prvkov (PTP) a boli z nich zhotovené herbárové položky, ktoré sú uložené v botanickom herbári SNM-PM.

Vysoká koncentrácia ortuti bola zistená v jedlej strnulke inoväťovej (*Clitocybe nebularis*) z lokality Mlynky (13 586 $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Z rastlín bola najvyššia koncentrácia ortuti zistená v listoch jahody (*Fragaria sp.*) zo Španej doliny (1 164 $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Táto položka mala aj najvyššiu koncentráciu antimónu 18,66 mg.kg^{-1} a arzenu 5,3 mg.kg^{-1} a vysokú koncentráciu Cr 2,1 mg.kg^{-1} . Najviac chrómu obsahovala jedlá čirovka sivá (*Tricholoma portentosum*) 4,3 mg.kg^{-1} a z rastlín iná položka jahody zo Španej doliny 2,9 mg.kg^{-1} . Táto položka mala aj najvyššiu koncentráciu olova 8,93 mg.kg^{-1} .

ZÁVER

Na lokalite Mlynky predstavuje potenciálne environmentálne riziko tvorba okrových precipitátov pri štôlni Alexander a kontinuálna dotácia rieky Hnilec bankskými vodami zo štôlne Filip. Na lokalite Rákoš predstavuje potenciálne environmentálne riziko tvorba kyslých bankských vôd priamo v telese hĺd po ťažbe Hg rúd. Tieto silne kyslé vody rozkladajú aj okolité horniny nachádzajúce sa na halde, ktoré sú zdrojom ďalších potenciálne toxických prvkov. Prvotný skríning predmetných EZ poukázal na problematické oblasti, ktoré vyžadujú detailnejšie štúdium.

Pod'akovanie: Práca bola realizovaná z finančných prostriedkov projektov: Operačný program Kvalita životného prostredia ITMS: 310011AXF2: Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – časť 2; APVV-21-0212 Vybrané environmentálne záťaž ako stresový faktor ovplyvňujúci biodiverzitu a zdravotné riziká pre exponované skupiny obyvateľstva.

LITERATÚRA

Grecula, P. et al., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zväzok 1. Geokomplex Bratislava. ISBN 80-967018-2-7

ZMENY CHEMICKÉHO ZLOŽENIA VÔD PODPRAMENNÝCH ÚSEKOV KRASOVÝCH PRAMEŇOV SLOVENSKA A ICH VPLYV NA PERIPHYTON

Tomáš Lánczos¹, Pavel Beracko², Igor Kokavec³, Alexandra Šviderová¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, tomas.lanczos@uniba.sk,

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ekológie, beracko@uniba.sk,

³Ústav zoológie SAV, v.v.i., Dúbravská cesta 9, 845 06 Bratislava, igor.kokavec@savba.sk

ÚVOD

Krasové vyvieračky predstavujú špecifický typ prameňov. Na rozdiel od iných typov prameňov ako sú napr. suťové pramene sa vyznačujú identifikovateľným sústredeným výverom. Ich hydrologický a teplotný režim, ako aj chemické zloženie vôd je závislý od hydraulických pomerov krasovo-puklinového protredia, ale aj pôdneho pokryvu a klimatických pomerov.

V dôsledku stability environmentálnych parametrov krasové vyvieračky vytvárajú špecifické prostredie pre vodné organizmy. Vďaka ekotonickému spojeniu medzi akvatickým, terestrickým a horninovým prostredím krasové vyvieračky predstavujú druhovo bohaté a zároveň málo preskúmané ekosystémy.

Periphyton je spoločenstvo autotrófnych a heterotrófnych organizmov tvoriace nárusty na pevných povrchoch (Peters & Lodge, 2009). Periphyton tvoria riasy, sinice, rozsievky a baktérie a sú súčasťou potravného reťazca pre mnohé bentické bezstavovce.

V príspevku sú uvedené čiastkové výsledky komplexného výskumu geochémie vôd a spoločenstiev bentických organizmov v krasových prameňoch Slovenska v porovnaní s ich podpramennými úsekmi.

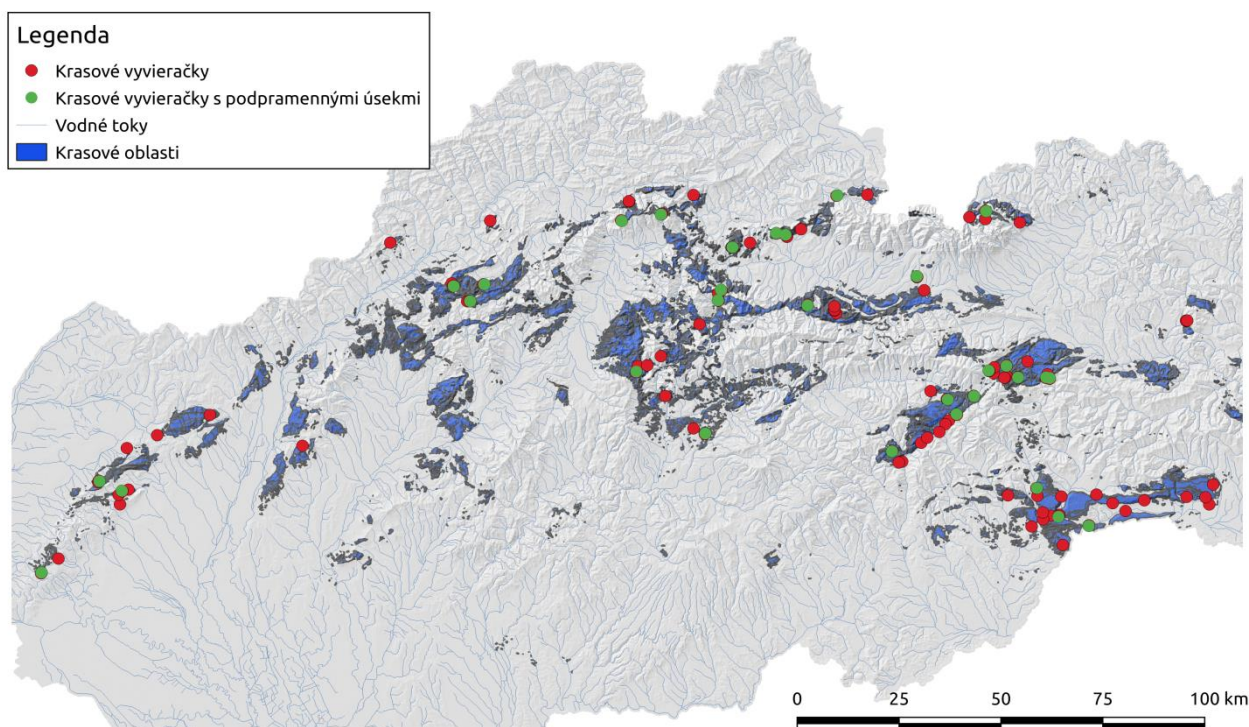
METODIKA

V rámci výskumných aktivít bolo pre účely odberov vzoriek vybratých 106 krasových vyvieračiek na celom území Slovenska. Z tohto súboru bolo vybratých ďalších 31 vyvieračiek, kde boli odoberané vzorky aj v podpramenných úsekoch (obr. 1).

Na každej lokalite bolo stanovených 30 environmentálnych parametrov. Na 31 vybratých lokalitách boli definované a zamerané odberné miesta v podpramenných úsekoch, 50 m a 200 m pod prameňom po prúde toku. In situ parametre vzoriek vôd (teplota, oxidačno-redukčný potenciál, merná elektrolytická vodivosť, koncentrácia rozpusteného

kyslíka) boli stanovené prístrojom Aquameter GPS s elektródovou jednotkou Aquaread AP-700. Koncentrácie HCO_3^- a rozpusteného CO_2 boli stanovené in-situ acido-bázickou titráciou. Spektrofotometrické stanovenia Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} a SiO_2 boli vykonané v laboratóriu Katedry geochémie prístrojom Merck Spectroquant® Pharo 300 UV/VIS. Chemické parametre boli použité na výpočet indexov nasýtenia voči kalcitu (Si_{cc}) a dolomitu (Si_{dol}) v prostredí USGS PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013). Ako ukazovatele trofických zdrojov sme použili množstvá periphytonu, TOM (transportovaná organická hmota - transported organic matter), CPOM (hrubozrnná organická hmota – coarse particulate organic matter), a F+UFPOM (jemno- a ultrajemnozrnná organická hmota). Vzorky na TOM boli odoberané do 1,5 l plastických fliaš z vodného stĺpca. Vzorky na POM boli odoberané pomocou plastovej rúry o priemere 15,5 cm z dnových sedimentov do 100 ml plastových vzorkovníc. Periphyton bol zoškrabaný z 5-7 kameňov pomocou tvrdej kefy a spláchnutý do misky. Následne boli z misky odstránené živočíchy a materiál bol presunutý do plastovej vzorkovnice. Z každého kameňa bola plocha oškrabaného povrchu odmeraná priložením hliníkovej fólie vystrihnutej do požadovaného tvaru (Punčochář, 1986). POM bola separovaná sitovaním do hrubo/jemnozrnej (CPOM > 0.001 mm) a ultrajemnej (UFPOM < 0.001 mm) frakcie. Vzorky na stanovenie TOM a periphytonu boli prefiltrované skleneným filtrom Whatman GF/C. Následne boli filtrované vzorky na stanovenie POM, TOM a periphytonu vysušené pri teplote 105°C po dobu 3,5 h a žíhané pri 550°C v muflovej peci po dobu 3,5 h. Prefiltrovaný materiál bol zvážený po sušení aj po žíhaní a rozdiel bol prepočítaný na plochu 1 m² podľa hmotnosti vysušenej hliníkovej fólie pri 1m². Kvantita POM bola vyjadrená ako suchá hmota v g.m⁻², kvantita TOM bola vyjadrená v mg.l⁻¹, množstvo periphytonu bola štandardizovaná na 1 m² plochy kameňov.

Na štatistické spracovanie výsledkov sme použili skriptovací jazyk R (R Core Team, 2021).



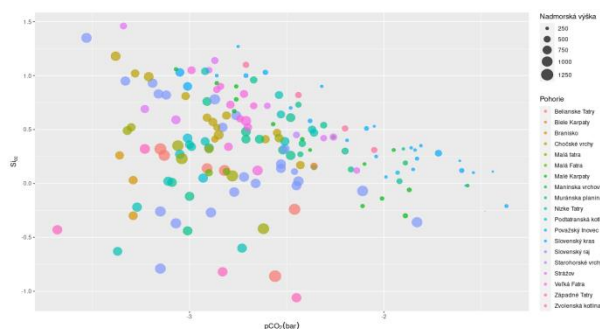
Obr. 1 Lokalizácia sledovaných krasových vyvieraciek.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hydrogeochemia vyvieraciek Západných Karpát

Vody analyzovaných vzoriek môžeme označiť za karbonátogénne vody, napriek tomu však koncentrácie stanovených zložiek a fyzikálnochemických parametrov sa pohybujú v pomerne širokom diapazóne. Napr. rozsah hodnôt pH je 6,6 až 8,78 (priemerná hodnota 7,8, mediánová 7,83), celkovej mineralizácie 114,5 až 711,1 mg.l⁻¹ (priemer 382,1, medián 381,5) mg.l⁻¹, a SO₄²⁻ 2,1 až 323 (priemer 24,28 a medián 15,6) mg.l⁻¹, parciálny tlak CO₂ 10^{-3,68} až 10^{-3,5} (priemer 10^{-2,54} a medián 10^{-2,57}) bar.

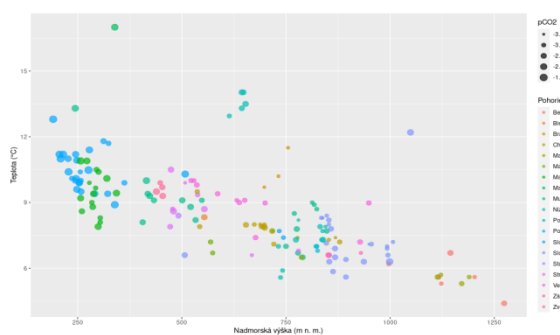
Relatívne veľké rozdiely v sledovaných hydrogeochemických charakteristikách vyplývajú z výrazných geomorfologických, štruktúrno-geologických, a pedologických pomerov, ako aj rastlinného pokryvu a vyvinutosti krasu. Ako to vyplýva z grafov závislostí indexov nasýtenia voči parciálneho tlaku CO₂ na obr. 2 a teploty a nadmorskej výšky na obr. 3 (kvôli stručnosti a prehľadnosti uvádzame iba výsledky jarného odberu), medzi týmito charakteristikami je nepriama závislosť. V súbore všetkých vzoriek je väčšina vzoriek presýtená voči kalcitu (čo znamená precipitáciu kalcitu) a nepriama závislosť vyplýva z vyššej rozpustnosti kalcitu za podmienok vyššieho tlaku CO₂.



Obr. 2 Vzťah medzi indexom nasýtenia voči kalcitu a parciálnym tlakom CO₂ v prameňoch, jarný odber.

Vzorky vôd vyvieraciek Slovenského krasu sú typické najvyššími hodnotami parciálne tlaku CO₂ (viď obr. 2 a 3), zároveň ide o najnižšie položené pramene v celom súbore vzoriek. V týchto vzorkách boli zároveň stanovené najvyššie hodnoty celkovej mineralizácie a najnižšie hodnoty pH (do 6,87). Tieto hodnoty naznačujú proces rozpúšťania karbonátov v otvorenom systéme voči CO₂, čo v tomto prípade najpravdepodobnejšie znamená sýtenie vôd CO₂ najmä hlbinného pôvodu.

Opačný extrém predstavujú vysoko položené pramene Belianskych Tatier, vykazujúce výraznejšie presýtenie voči kalcitu a hodnôt parciálneho tlaku CO₂ blízkych hodnotám v atmosfére, čo je prejavom infiltrácie cez slabo vyvinutý až žiadny pôdny pokryv. Nízke hodnoty celkovej mineralizácie (cca. 150 až 260 mg.l⁻¹) a vysoké hodnoty pH nad 8 sú znakmi rozpúšťania v systéme prevažne uzavretom voči CO₂, bez jeho dotácie počas rozpúšťania vápenca.



Obr. 3 Vzťah medzi teplotou a nadmorskou výškou v prameňoch, jarný odber.

Výrazné presýtenie voči kalcitu vykazujú vody Revúckeho travertínového krasu vo Veľkej Fatre. Tieto vyvieracky sa vyznačujú tvorbou travertínov na mieste ich výveru spôsobený náhlým únikom CO₂ počas vyvierania. Vysoké hodnoty celkovej mineralizácie (nad 600 mg.l⁻¹) a koncentrácií SO₄²⁻ (103 až 145 mg.l⁻¹) vyvieráčiek Bukovinka I, II a III Revúckeho travertínového krasu naznačujú vody hlbokého obehu, pravdepodobne až na bázu spodného triasu.

Podpramenné úseky a periphyton

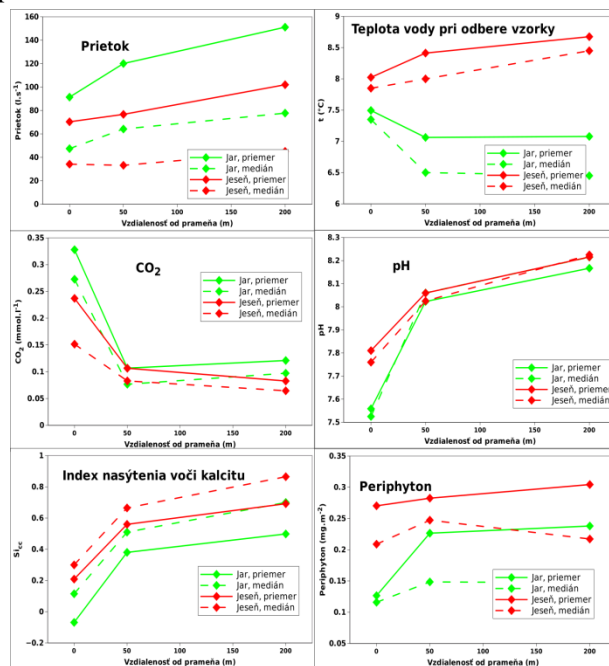
Vo vodnom prostredí podpramenných úsekov dochádza k významným zmenám fyzikálnych faktorov vplývajúcich na chemické zloženie vody ako aj na štruktúru biotopu.

Na obr. 4 uvádzame porovnanie zmien vybraných sledovaných faktorov, resp. ich priemerných a mediánových hodnôt vo vzorkách z jarneho a jesenného odberu. Medzi jarným a jesenným prietokom (v prameňoch ich výdatnosťou) je významný rozdiel čo je prejavom jarného topenia snehov a spôsobený jarným topením snehov a suchým záverom leta (obr. 1). Významnejší nárast jarných prietokov je spôsobený drenážou vody z okolia toku a to zjavne najmä povrchového a aj podzemného toku, v jesennom období je tento nárast v dôsledku sucha nevýrazný, niektoré vyvieračky boli na jeseň vyschnuté (napr. prameň Teplica na Muránskej planine).

Priemerná teplota vody vyvieraciek je blízka priemernej teplote vzduchu v klimatických podmienok Slovenska (obr. 4), nárast teploty v jesennom a pokles v jarnom období súvisí s teplotnými pomermi danými ročným obdobím. Významný pokles teploty vo vzdialenosti 50 m pod prameňom zjavne súvisí s významnejšou dotáciou vody povrchovým ronom.

Rýchly pokles koncentrácií CO_2 vo vzdialenosti 50 m od prameňa spôsobený odplynením vody pri kontakte s atmosférou a zmiešaním s vodou drénovanou z povrchu pôdy spôsobuje podobne rýchly nárast hodnôt pH. Nižšie hodnoty pH a koncentrácií CO_2 vo vyvieračiek sú prejavom

väčšieho objemu vody reagujúcej s horninovým prostredím.

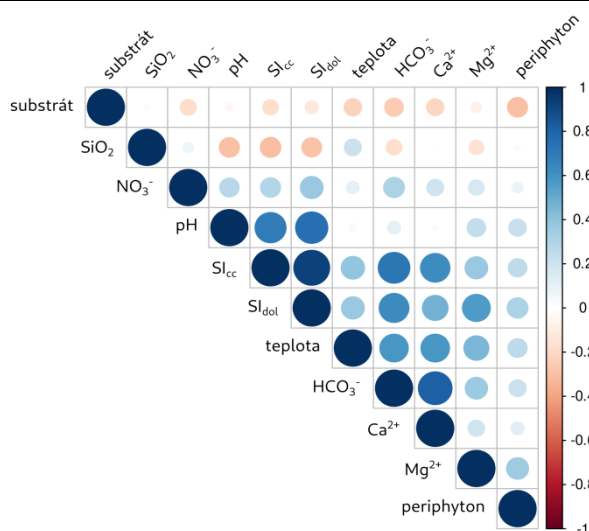


Obr. 4 Porovnanie zmien charakteristík vodného prostredia v prameňoch a v podpramenných úsekoch vo vzorkách z jarného a jesenného odberu.

S procesmi odplynienia vody a zmenami teploty vody súvisia aj zmeny indexu nasýtenia vody voči kalcitu. Nízke hodnoty pH a pomerne vysoké koncentrácie CO₂ v prameňoch v jarom období priemernú nedosýtenosť a v jesennom miernu presýtenosť, v podpramenných úsekoch sa voda stáva výraznejšia presýtená voči kalcitu čo spôsobuje jeho precipitáciu, ako aj precipitáciu ďalších karbonátov.

Podobne ako je to v prípade vyššie uvedených hodnotených parametrov, priemerné hodnoty ich množstva vo forme nárastov narastajú so vzdialenosťou od prameňov. Najväčšie rozdiely množstva periphytonu medzi jarným a letným obdobím sú priamo v pramennom prostredí.

Ktoré skúmané faktory priamo vplyvajú na rozvoj periphytonu sme sa pokúsili určiť na základe korelačnej analýzy. Relatívne významnejšie pozitívne korelácie s množstvom periphytonu vykazujú koncentrácie Mg^{2+} a HCO_3^- , hodnoty indexu nasýtenia voči dolomitu (SI_{do}) a kalcitu (SI_{cc}), teplota a pH. Menej významné sú koncentrácie Ca^{2+} a NO_3^- , negatívnu koreláciu vykazuje ukazovateľ hrubosti substrátu. Na základe tohto môžeme konštatovať, že vo vývoji periphytonu hrajú procesy precipitácie karbonátov dôležitú úlohu. Jedným z vysvetlení tohto javu môže byť že tvorbou karbonátových precipitátov vo forme pramenných penovcov a travertínov sa vytvára prostredie s veľkým merným povrchom čo napomáha rozvoju periphytonu (Gulin et al., 2021).



Obr. 5 Korelogram vybraných parametrov. Koncentrácie iónov vo vstupných údajov sú v mekv.l⁻¹ a SiO₂ v mmol.l⁻¹.

ZÁVER

Kľúčovým faktorom vývoja chemického zloženia krasových vôd je hlavne režim tvorby a spotreby CO₂ v karbonátovom systéme. Vyššie parciálne tlaky CO₂ pravdepodobne hlbinného pôvodu vo vzorkách vôd z vyvieraciek Slovenského krasu a ich rozpúšťanie v podmienkach otvoreného systému voči CO₂ je príčinou vyšších hodnôt celkovej mineralizácie a nižších hodnôt pH, s nižšou hodnotou indexu nasýtenia voči kalcitu. Naproti tomu rozpúšťanie karbonátov v horninovom prostredí vápencových Belianskych Tatier, kde je voda iba veľmi málo sytená oxidom uhličitým v slabo vyvinutom, prípadne chýbajúcom pôdnom pokryve sa prejavuje vyššími hodnotami pH a zároveň vyššími hodnotami indexu nasýtenia.

Zmeny v chemickom zložení vôd v podpramenných úsekoch skúmaných prameňov sú taktiež ovplyvnené zmenami režimu CO₂ v závislosti od sezónnych zmien teploty a prietoku.

Indexy nasýtenia voči kalcitu a dolomitu odzrkadľujúce procesy zrážania karbonátov evidentne pozitívne ovplyvňujú rozvoj periphytonu. Keďže periphyton vytvára rôznorodé spoločenstvo zložené z rias, siníc, rozsievok a baktérií a jeho zloženie sa mení od lokality k lokalite, treba uvažovať o viacerých faktoroch ktoré ovplyvňujú ich rozvoj, ako napríklad prístup slnečného svetla, splachy z poľnohospodárskej pôdy, a pod.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 1/0127/20 *Bentický život v krasových prameňoch: Ekologická izolovanosť pramenného habitatu, funkčné zloženie a fylogenetická diverzita bentických organizmov*

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Gulin, V., Matoničkin Kepčija, R., Sertić Perić, M., Felja, I., Fajković, H., Križnjak, K., 2021: Environmental and periphyton response to stream revitalization – A pilot study from a tufa barrier. *Water Resources*, 6, 1259-1274. *Ecological Indicators*, 126, 107629
- Parkhurst, D., Appelo, C., 2013: Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, USGS
- Peters, J.A., Lodge, D.M., 2009: Littoral zone. In: Likens, G.E. (ed.): *Encyclopedia of Inland Water*, Academic Press, 79-87.
- Punčochář, P., 1986: Hodnocení povrchu dna a jeho poměru k objemu vody v korytech toku. In: *Sborník ref., Říční dno, jeho funkce, oživení a ochrana se zvláštním zřetelom na podpovrchovou část dna*, Československá limnologická společnost, Olomouc, p. 48
- R Core Team, 2021: R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

PREDBEŽNÉ VÝSLEDKY KOMPLEXNÉHO VÝSKUMU JASKYNE DEZIDERA HORVÁTA

Tomáš Lánczos¹, Alexander Lačný^{2,3}, Matej Rybárik⁴, Boris Blaškovič⁵

^{1,3,4}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
tomas.lanczos@uniba.sk

¹Katedra geochémie, ³Katedra geológie a paleontológie, ⁴Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie

²Štátna ochrana prírody SR, Chránená krajinná oblasť Malé Karpaty, Štúrova 115, 900 01, Modra,

⁵Jaskyniarska skupina Strážovské vrchy, Stred 66/61, 017 01, Považská Bystrica, felidae@felidae.sk

ÚVOD

Jaskyňa Dezidera Horváta sa nachádza pod kopcom Kalvária (227,3 m n. m.) v intraviláne mesta Nitra. Jaskyňu na území bývalého kameňolomu objavil pracovník kameňolomu Dezider Horvát r. 1946 a bola známa pod menom Zvislá. V priebehu prevádzky kameňolomu bol jej vchod zasypán suťou. V roku 2018 bola vchod jaskyne znovuobjavený, odvtedy pokračuje jej prieskum. Do dnešného je jej zdokumentovaná dĺžka 610 m a hĺbka 45 m, teda je najdlhšia známa jaskyňa pohoria Tribeč.

Morfológia vnútorných priestorov, ktorá naznačuje prvky hypogénnej speleogenézy, na pomery Západných Karpát nezvyčajne typovo pestrá jaskynná výzdoba a pomerne vysoká a stabilná teplota jaskynnej atmosféry (12, 5 °C) sú hlavnými dôvodmi, prečo sme sa zamerali na podrobný výskum tejto jaskyne.

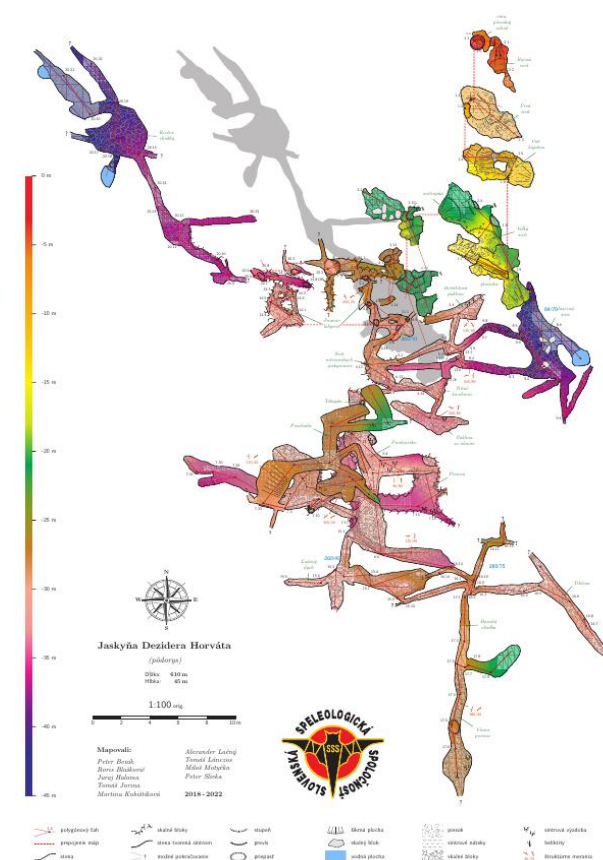
Geologické pomery

V opustenom kameňolome pod kopcom Kalvária, kde sa nachádza Jaskyňa Dezidera Horváta, sa nachádzajú pestré krinoidové piesčité vápence (Hierlatzská formácia), ktoré prechádzajú do svetlosivých vápencov so svetlými rohovcami (Lúčivníanska formácia) a spodnokriedových svetlých slienitých vápencov (Ivanička et al., 1998). Všetky vyššie spomenuté litostratigrafické jednotky sú súčasťou sedimentárneho obalu kryštalínika Tatrika. Jaskyňa Dezidera Horváta bola vytvorená vo vápencoch Hierlatzkej formácie. Litologicky je zložená z krinoidových a piesčitých vápencov obsahujúcich červené, fialové, žltosivé a svetlosivé vápence s kremennými vrstvičkami (s mocnosťou do 2 cm) v spodnej časti jednotky. Vápence disponujú s výraznou vrstevnatosťou s mocnosťou vrstiev 10 – 30 cm. Vo vzdialenosti niekoľkých metrov sa nachádza litologická hranica medzi Hierlatzkou a Lúčivníanskou formáciou.

METODIKA

Na povrchu v okolí jaskyne, ako aj v samotnej jaskyni, bolo odobratých viacero

horninových vzoriek. (Pieskovisko, Faunov labyrint a Trhlina, obr. 1.) za účelom vyhotovenia výbrusov. Horninové vzorky boli podrobené mikrofáciálnej analýze.



Obr. 1 Mapa jaskyne Dezidera Horváta

Vzorky speletotém boli analyzované Ramanovou spektroskopiou. Pre tento účel bol použitý Ramanov mikroskop DXR so spektroskopickým softwarom OMNIC.

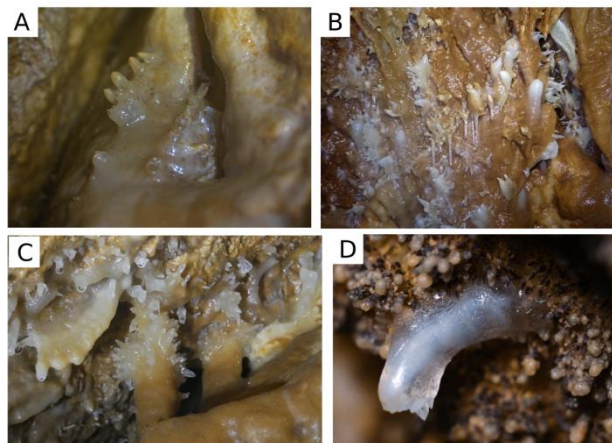
Z malých jazierok v Jazernej sieni a v Riečnych chodbách boli odobraté dve vzorky vody. In situ parametre vzoriek vôd boli merané Aquameter GPS vybaveným elektródovou jednotkou Aquaread AP-700. Spektrofotometrické analýzy vôd boli vykonané prístrojom Merck Spectroquant© Pharo 300 UV/VIS.

V jaskyni prebiehalo mapovanie priestorov a popis morfológických tvarov, ktoré majú speleogenetický význam.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Typy speleotém

Jaskyňa Dezidera Horváta je pomerne chudobná na výskyt speleotém, zároveň je však zastúpenie speleotém druhovo mimoriadne pestré.

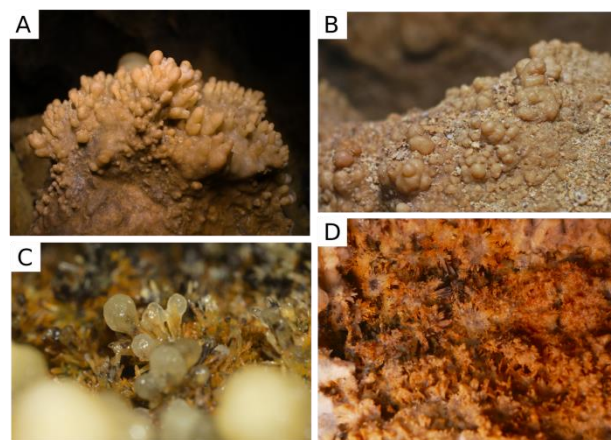


Obr. 2 Speleotémy typu heliktítov: (A) Zúbkovité heliktity (do 1 cm) vo Veľkej sieni, 20-25 m pod povrchom. (B) Heliktity v tvare zubov, rohov, parohov alebo vejárov (do 3 cm) s menšími priehľadnými brčkami v hornej časti Heliktitového komína, 20-25 m pod povrchom. (C) Kužeľovité priehľadné heliktity (do 1 cm) narastajúce na existujúcich stalagnátoch v horizontálnych puklinách v sieni Pivnica, (D) Drobný zakrivený heliktít (4-5 mm) v Jazernej sieni (45 m pod povrchom) - (Foto: T. Lánczos).

V podmienkach Západných Karpát sú pomerne vzácnym druhom speleotém heliktity, predstavujúci excentrický druh speleotém. Ich výskyt začína v hĺbke 20-25 m (Veľká sieň, Heliktitový komín), v sieňach Pieskovisko a Pivnica (30-38 m pod povrchom), kým v najhlbšom mieste v Jazernej sieni je ich výskyt ojedinelý. Ich morfológia je pestrá, smerom do hĺbky premenlivá (obr. 2). V otázke ich genézy panuje veľká neistota, najčastejšie sa ich vznik vysvetľuje pôsobením kapilárnych síl v kombinácii s prúdením vzduchu a vyparovaním (napr. Fairchild & Baker, 2012). Podľa Tisato et al. (2015) je ich vznik spojený s bakteriálnou mediáciou.

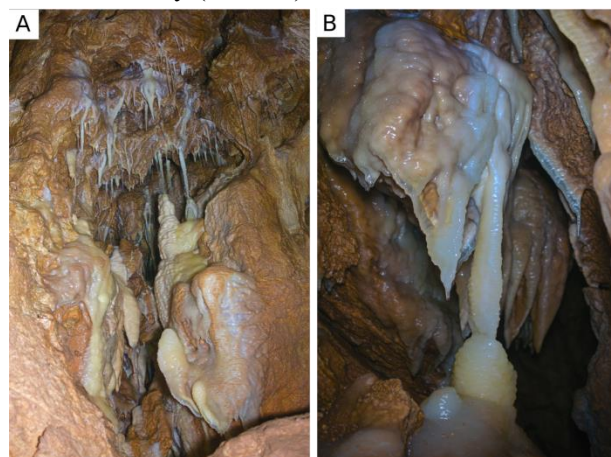
Ďalším, častejšie sa vyskytujúcim druhom speleotém sú korality – drobné speleotémy zaobleného tvaru o veľkosti 2-5 mm (obr. 3 A, B, C). Hojne sa vyskytujú v Jazernej sieni v hĺbke do 45 m, najvyššie položeným miestom ich výskytu je sieň Poschodie (cca. 30 m pod povrchom). Podľa všeobecne prijímanej hypotézy vznikajú v zóne rozstreku vody padajúcej z výšky (Fairchild &

Baker, 2012), avšak tomu odporuje ich častý výskyt v malých dutinách a užších puklinách. Podľa Banks et al. (2010) je ich vznik spojený s baktériami vypudzujúcich z buniek Ca^{2+} , ktorý reaguje s CO_2 tvoriac kalcit.



Obr. 3. Speleotémy koralitového typu (Foto: T. Lánczos): (A) Korality v Jazernej sieni tvoriace husté trsy drobných (2-3 mm) zaoblených foriem, niekedy so stonkou na báze. (B) Vyššie položené korality (v sieni Poschodie, 28-32 m pod povrchom) tvoria zhľuky zaoblených tvarov priamo na podklade. (C) Korality hruškovitého tvaru (4-5 mm) v Jazernej sieni. (D) Kalcitové kryštály (4-5 mm) s povlakom oxidov železa a mangánu.

Časť podlahy a stien (do výšky 1-1,5 m) Jazernej siene sú husto pokryté drobnými ihličkovitými kryštálmi o dĺžke do 5 mm (obr. 3C, D), ktoré boli podľa Ramanovej spektrometrie boli identifikované ako kalcit. Kryštály kalcitu sú väčšinou pokryté povlakom oxidov železa a mangánu, na ich špičkách sa často vyskytujú drobné korality (obr. 3C).



Obr. 4 (A) Akumulácia stalagmitov, stalaktitov, stalagnátov, brčiek, sintrových nátekov a draperií v Jazernej sieni, výška akumulácie cca. 3 m. (B) Výrazné vrúbkovanie na speleotémach v sieni Pieskovisko. Výška stalagnátu cca. 70 cm (Foto: T. Lánczos).

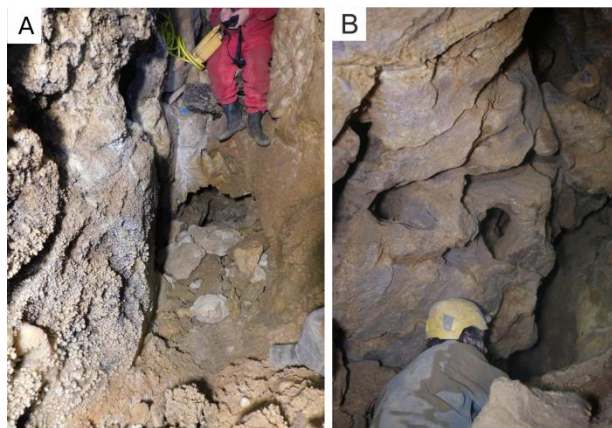
V jaskyni sa tiež vyskytujú aj „konvenčné“ tvary speleotém, ako sú stalagmity, stalaktity, stalagnáty, brčká, drapérie a sintrové povlaky na stenách. Často sa vyskytujúce vrúbkovanie na týchto speleotémach je spôsobené zmenami v infiltrácii zrážkových vôd.

Tvary jaskynných priestorov

V kompaktných stenách a stropoch jaskyne sa často vyskytujú rôzne korózne tvary, ako sú stropné kupoly, stropné kapsy, polsférické vyhlbeniny často decimetrových rozmerov (obr. 5). Častými tvarmi sú rozširujúce sa freatické pukliny a strmé komíny. V Jazernej sieni je možné pozorovať štruktúru podobnú feedru (prírodný kanál hlbínnej vody), v blízkosti bohatého výskytu vyššie spomenutých kryštálov kalcitu a koralitov (obr. 5A).

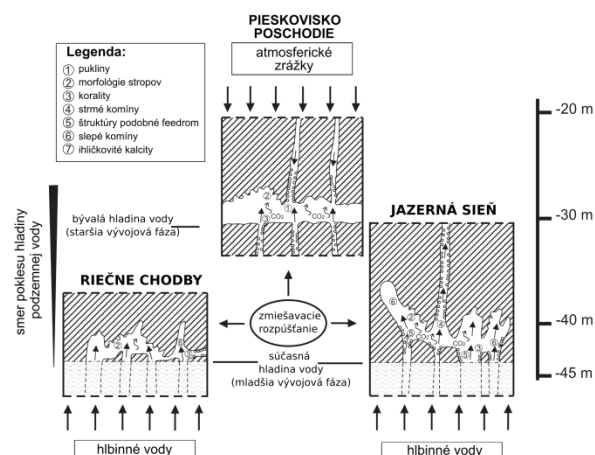
Možná speleogenéza jaskyne

Na vzniku jaskyne majú pravdepodobne hlavný podiel vystupujúce hlbinné vody a vody meteorických zrážok infiltrujúcich z povrchu po puklinových systémoch. Miešaním týchto vôd, ktorých chemické zloženie sa vyvíjalo rozpúšťaním karbonátov za rôznych podmienok, vzniká voda nedosýtená voči kalcitu, ktorá má výrazné korozívne účinky. Pôsobením takýchto zmiešaných vôd vzniká tzv. zmiešavacie rozpúšťanie/korózia (Ford & Williams, 1989).



Obr. 5 Jaskynná morfológia: (A) Širšia štruktúra podobná feedru. (B) Korózne tvary vznikajúce zmiešavacím rozpúšťaním (Foto: A. Lačný).

Hlbinné vody pôvodne pravdepodobne prenikali do známych jaskynných priestorov prostredníctvom feedra v Jazernej sieni (obr. 5A), v blízkosti ktorého sa vyzrážaním vytvoril hustý koberec drobných kryštálov kalcitu (obr. 3C, D). Pôvodná hladina podzemnej vody sa nachádzala oveľa vyššie, čomu nasvedčujú prejavy zmiešavacej korózie pomerne vysoko v sieni Poschodie, v hĺbke 28-32 m pod povrchom (obr. 5B, obr. 6).



Obr. 6 Návrh speleogenetického modelu Jaskyne Dezidera Horváta

Zóna zmiešavacej korózie s hladinou podzemnej vody časom poklesávala stále nižšie, súčasná hladina podzemnej vody sa nachádza na dne Jazernej sieni a Riečnych chodieb, pozorovateľná ako tri jazierka v nadmorskej výške približne zodpovedajúcej rieke Nitre. Trasu výstupu prúdu hlbinných vôd môžeme sledovať podľa výskytu koralitových speleotém (obr. 6), ktoré vznikali za podmienok vyššieho tlaku CO_2 . Korality môžeme pozorovať v priestore nad Jazernou sieňou, v pásme širokom cca. 10 m. V Riečnych chodbách, ktorá sú v rovnakej hĺbke sa už korality a ani žiadne iné speleotémy nenachádzajú, iba znaky silného turbulentného prúdenia vody pod tlakom, ako sú polvyhlbeniny, kupoly a pod.

V súčasnosti sa na tvorbe jaskyne podieľajú najmä zrážkové vody infiltrujúce z povrchu cez puklinové systémy. Podľa chemického zloženia vôd v jazierkach a ich indexu nasýtenia voči kalcitu ($\text{Si}_{\text{cc}} \approx 0.6$) ide o pôvodne zrážkové vody, ktorých zloženie sa vyvíjalo interakciou s horninovým prostredím. Prítomnosť „bežných“ speleotém a vrúbkovaniu na nich indikujúce sezónne zmeny v intenzite zrážok sú ďalším znakom pôsobenia atmosferických zrážok. Popritom však nepredpokladáme intenzívnu komunikáciu s prostredím na povrchu, keďže v jaskyni absentujú pobytové znaky živočíchov ktoré bežne migrujú z a do jaskynného prostredia (napr. netopiere a hlodavce).

ZÁVER

Na základe horeuvedených morfológických znakov a špecifickej krasovej výzdoby jaskyne môžeme jaskyňu v zmysle Bellu (2016) klasifikovať ako hypogénno-hybridnú. Hlavnými

faktormi v jej tvorbe boli pôsobenie hlbinných vôd obohatených CO₂ a ich miešanie s infiltrujúcimi zrážkovými vodami z povrchu. Bez ďalších dôkazov založených na mineralogických analýzach a analýzach stabilných izotopov sa však musíme vyvarovať kategorických záverov (Bella & Bosák, 2012). Ďalšie evidentne stále prebiehajúce speleogenetické procesy sú - pôsobenie infiltrujúcimi zrážkovými vodami, zmiešavacie rozpúšťanie v blízkosti hladiny jazierok v najspodnejšej časti jaskyne miešaním nasýtenej vody v jazierkach a zrážkových vôd prenikajúcich puklinami a koróziou vodou precipitovanou zo vzdušnej vlhkosti v jaskynných priestoroch.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom APVV-21-281 a VEGA 1/0115/18.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bella, P., Bosák, P., 2012:** Speleogenesis along deep regional faults by ascending waters: case studies from Slovakia and Czech Republic. *Acta Carsologica*, 41, 2-3, 169-192.
- Banks, E.D., Taylor, N.M., Gulley, J., Lubbers, B.R., Giarrizzo, G.J., Bullen, H.A., Hoehler, T.M., Barton, H.A., 2010:** Bacterial Calcium Carbonate Precipitation in Cave Environments: A Function of Calcium Homeostasis, *Geomicrobiology Journal*, 27, 5, 444 -454.
- Fairchild, I.J., Baker, A., 2012:** Speleotheme Science, From Process to Past Environments, Wiley & Sons, Chichester, 1-432.
- Ford, D.C., Williams, P. W., 1989:** Karst Hydrogeology and Geomorphology. Unwin. Hyman, London–Boston–Sydney–Wellington, 1-601.
- Ivanička, J., Hók, J., Polák, M., Határ, J., Vozár, J., Nagy, A., Fordinál, K., Pristaš, J., Konečný, V., Šimon, L., Kováčik, M., Vozárová, A., Fejdiová, O., Marcin, D., Liščák, P., Macko, A., Lanc, J., Šantavý, J., Szalaiová, V., 1998:** Vysvetlivky ku geologickej mape Tribeča 1 : 50 000 [Explanations to the geological map of the Tribeč Mts. 1:50 000]. Geologická služba Slovenskej republiky, Vydavateľstvo Dionýza Štúra, Bratislava, 7–237.
- Tisato, N., Torriani, S.F., Monteux, S., Sauro, F., De Waele, J., Tavagna, M.L., D'Angeli, I.M., Chailloux, D., Renda, M., Eglinton, T.I., Bontognali, T.R., 2015:** Microbial mediation of complex subterranean mineral structures. *Scientific reports*, 5, 15525.

ATMOSPHERIC DEPOSITION AND TRAJECTORIES OF ANTIMONY IN CENTRAL EUROPE

Tomáš Pačes¹, Michael Krachler², Martin Novák¹, Markéta Štěpánová¹,
Leona Bohdálková^{1,3}, Eva Přechová¹

¹Czech Geological Survey, Geologická 6, 152 00 Prague 5, Czech Republic, tomas.paces@geology.cz

²European Commission, Joint Research Centre, Karlsruhe, Germany

³Global Change Research Institute of the Czech Academy of Sciences, Belidla 986/4a, 603 00 Brno, Czech Republic

Antimony (Sb) concentrations were measured in wet atmospheric deposition at 10 high-elevation sites in the Czech Republic (Central Europe) during three winter seasons 2009-2011.

The results of the measurements were published by Pačes et al. (2023). Soluble and insoluble Sb forms were quantified in snow (vertical deposition) and rime (horizontal deposition) on mountain summits located equidistantly near the Czech borders with Austria, Germany and Poland. The highest Sb concentrations were found in the soluble form in rime ($0.47 \mu\text{g L}^{-1}$), while the lowest Sb concentrations were those in the insoluble form in

snow ($0.017 \mu\text{g L}^{-1}$). The estimated average Sb deposition rate in Central Europe amounted to $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. Most Sb was deposited in the soluble form in snow ($7.9 \cdot 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), followed by the soluble form in rime ($3.5 \cdot 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). The corresponding insoluble fraction contained less Sb, namely $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in snow and $2.3 \cdot 10^{-6} \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in rime. The average Sb deposition in Central Europe, measured at an altitude of 1000 m a.s.l., was by six orders of magnitude higher compared to Sb deposition in the Arctic ($7 \cdot 10^{-10} \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), and by four orders of magnitude lower compared to Sb deposition in a Sb-Hg mining district in China ($7 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$).

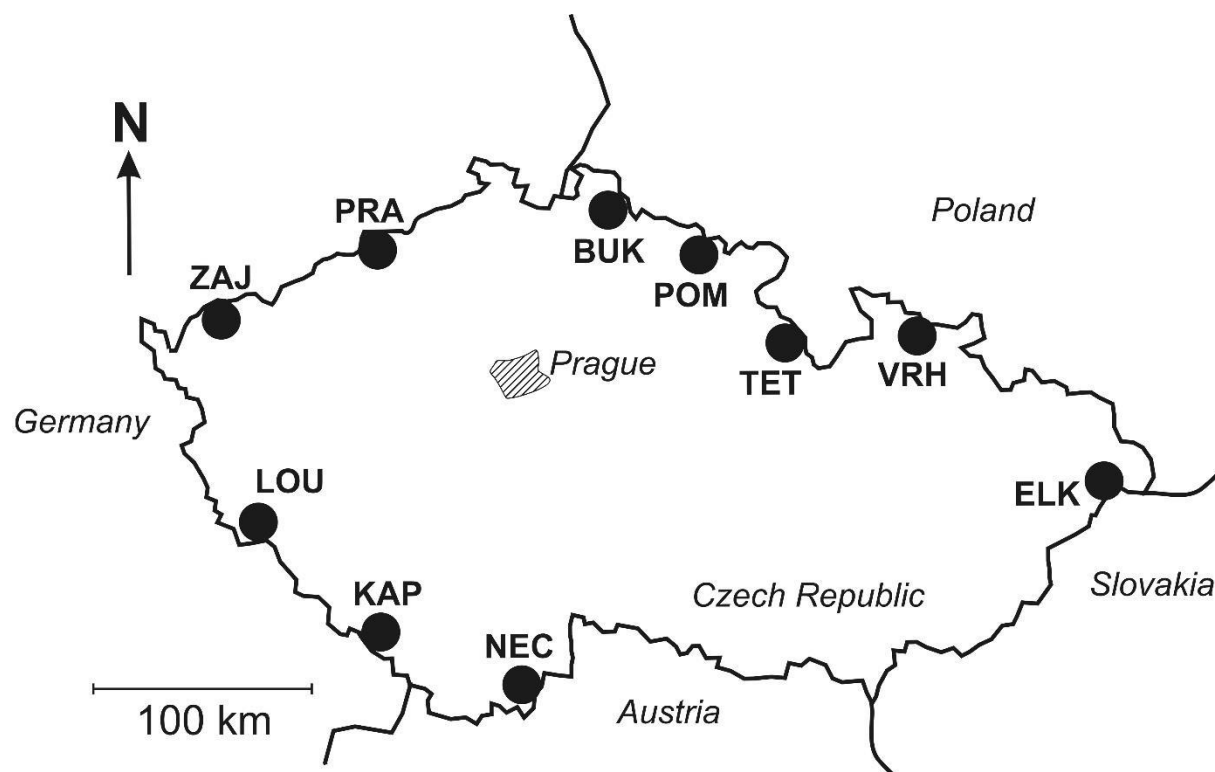


Fig. 1. Distribution of sampling locations

Pollution sources of Sb were identified using HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Intergrated Trajectory, Draxler and Rolph, 2012, Stein et al., 2015). The model outputs were back trajectories of air masses which transported Sb to

our study sites where fresh snow was collected within 48 hours of snowfall. The HYSPLIT model indicates that the Sb sources were predominantly situated in Upper and Lower Silesia (Fig. 2).

Backward trajectories for vertical wet soluble Sb deposition

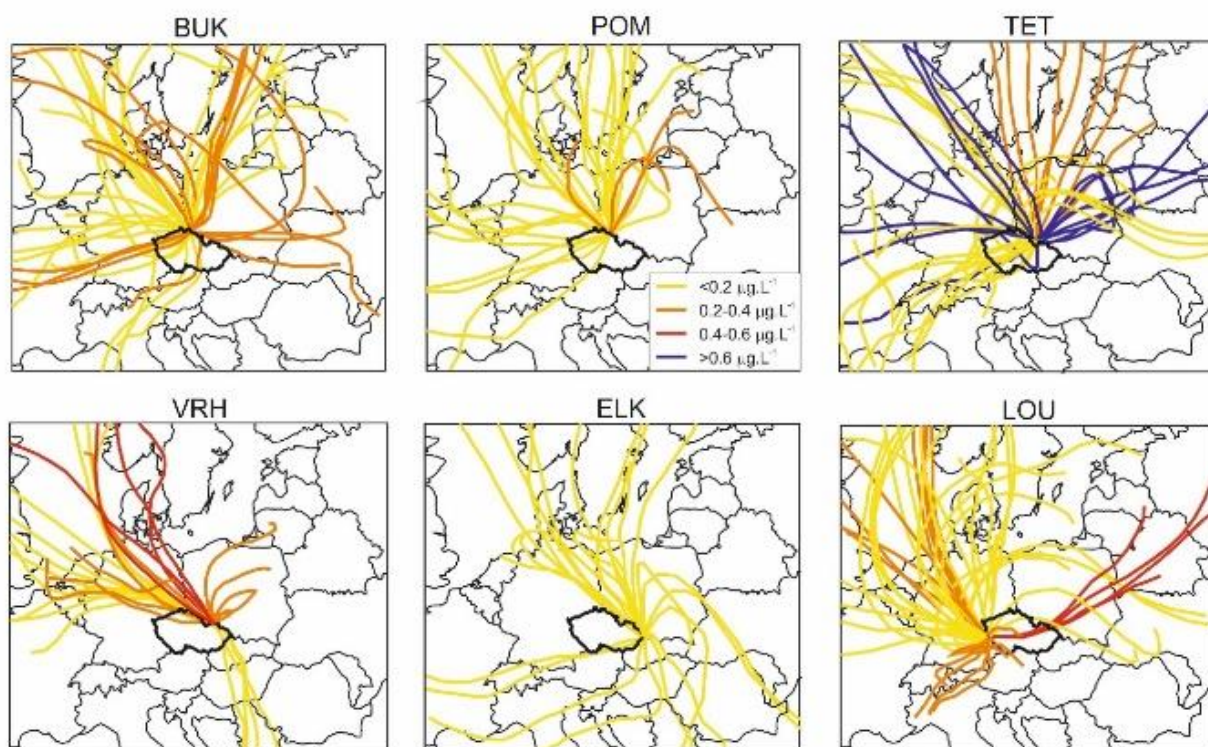


Fig. 2. Backward trajectories of Sb-carrying air masses to mountains in the Czech Republic calculated using HYSPLIT model.

REFERENCE

- Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2012:** HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory; Silver Spring.
- Pačes, T., Krachler M., Novák, M., Štěpánová, M., Bohdálková, L., Přechová E., 2023:** Atmospheric deposition and trajectories of antimony in Central Europe. *Environmental Pollution*, v. 316, Part 1, 120518

Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G. D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., 2015: NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96, 2059-2077.

INFORMÁCIA O ZALOŽENÍ ASOCIÁCIE ENVISAN (ASOCIÁCIA SANAČNÝCH SPOLOČNOSTÍ)

Igor Polčan¹, Jan Hillermann¹, Pavol Takáč¹, Peter Sekula¹, Pavol Tupý¹

Asociácia ENVISAN, Šustekova 10, 851 04 Bratislava, envisan@envisan.sk

V našom príspevku by sme chceli predstaviť novovzniknutú asociáciu, jej ciele, poslanie, zameranie a vedenie združenia.

PREČO SME VZNIKLI A KTO SME ?

Asociácia ENVISAN vznikla na základe niekoľkoročnej silnejšej potreby zriadenia stavovskej inštitúcie pre úzko špecializovaný profesijný odbor problematiky environmentálnych záťaží. Vznikom asociácie bola vytvorená odborná platforma, ktorá bude napomáhať v odstraňovaní bariér pri riešení problematiky environmentálnych záťaží a aktívne komunikovať s kompetentnými orgánmi. Združuje spoločnosti s dlhoročnou praxou a odbornými skúsenosťami v oblasti prieskumu a odstraňovania environmentálnych záťaží rôzneho rozsahu a charakteru. Členmi asociácie je v súčasnosti 16 spoločností, ktoré sa profesijne venujú problematike environmentálnych záťaží od prieskumných až po vlastnú realizáciu sanačných prác. Z hľadiska svojho zamerania zastupujú členovia asociácie predovšetkým geologický, ale aj analytický, technologický, prípadne odpadársky segment, čo predstavuje zhruba 3/4 podielu sanačných prác na slovenskom trhu.

ČO NÁS SPÁJA ?

Bohaté skúsenosti, detailné poznanie problematiky a predovšetkým stovky preskúmaných a sanovaných lokalít sú zárukou poskytovania čo najefektívnejších riešení. Máme ambíciu stať sa v oblasti sanácií environmentálnych záťaží partnerom štátnych orgánov. Sme pripravení delegovať zo svojich radov odborníkov na posudzovanie významných odborných, legislatívnych a technických dokumentov prejednávanych štátnymi orgánmi a orgánmi samosprávy. Chceme aktívne spolupracovať pri riešení mimoriadnych udalostí, ekologických havárií prípadne pri prírodných katastrofách.

VEDENIE ASOCIÁCIE A ZAKLADAJÚCI ČLENOVIA

Asociácia ENVISAN je záujmovým združením právnických osôb založeným na základe zakladateľskej zmluvy z augusta 2022. Štatutárnym orgánom asociácie je predseda združenia. Výkonným orgánom združenia je Správna rada v zložení RNDr. Pavol Tupý, Mgr. Pavol Takáč, Ing. Peter Sekula, Ing. Jan Hillermann, PhD. a RNDr. Igor Polčan.

Kontrolným orgánom združenia je Dozorná rada v zložení Ing. Jozef Čopan, PhD., Ing. Jiří Unčovský a Ing. Monika Fickuliaková.

Zakladajúci členovia združenia sú ALS Slovakia, s.r.o., AVE CZ Odpadové hospodárství s.r.o., Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., DEKONTA Slovensko, spol. s r.o., EBA, s.r.o., ENVIGEO, a.s., ENVIRONCENTRUM, s.r.o., EPS Slovensko, s.r.o., GEOTest, a.s., HES – COMGEO, a.s., HGM-Žilina, s.r.o., MM REVITAL a.s. a Vodní zdroje Ekomonitor, spol. s r.o..

NAŠE CIELE

- prispievať k zlepšeniu životného prostredia okolo nás sústredením našich aktivít na zabezpečenie ochrany všetkých zložiek životného prostredia,
- napomáhať k vytváraniu korektných vzťahov medzi subjektmi pôsobiacimi v oblasti sanácií environmentálnych záťaží, ako aj k transparentnému podnikateľskému prostrediu v tejto oblasti v súlade s európskymi štandardmi kvality,
- spolupráca s orgánmi štátnej správy, samosprávy, odbornej a laickej verejnosti, ako aj partnerskými združeniami v Slovenskej republike a v zahraničí pri riešení tejto problematiky,
- vyvíjanie aktivít smerujúcich k vytváraniu vhodných legislatívnych podmienok v oblasti sanácií pri rešpektovaní ochrany životného prostredia a udržateľného rozvoja spoločnosti tak, aby boli kompatibilné s právnou úpravou a koncepčnými dokumentmi platnými v Európskej únii,

- prehodnotenie doterajších legislatívnych a strategických dokumentov v oblasti sanácií environmentálnych záťaží,
- predkladanie návrhov na zmenu odborných a technických dokumentov a právnych predpisov súvisiacich s problematikou sanácií environmentálnych záťaží.
- sme pripravení Vám poskytnúť odborné poradenstvo a konzultácie k riešeniu Vašich problémov v oblasti sanácií environmentálnych záťaží,
- pomôžeme Vám zabezpečiť efektívnu legislatívnu podporu, ktorá môže účinne ovplyvniť spoločné riešenia danej problematiky,
- podporu vzdelávania formou odborných seminárov, školení a konferencií,
- odbornú publikačnú činnosť, konzultačné a poradenské služby,
- zlepšovanie informovanosti a environmentálneho povedomia verejnosti.

POSLANIE

- uplatňovanie oprávnených spoločných záujmov svojich členov v oblasti sanácií environmentálnych záťaží, ako aj podpora a ochrana činnosti svojich členov na Slovensku a v zahraničí,
- podpora rozvoja technológií v oblasti sanácií tak, aby sa skvalitňovala činnosť sanačných geológov a realizačných spoločností,
- podpora výskumu v oblasti sanácií environmentálnych záťaží so zameraním na minimalizáciu negatívnych vplyvov sanačných technológií na životné prostredie.

ČO PONÚKAME ?

- partnerstvo a spoluprácu s možnosťou aktívne sa zapojiť do spoločných aktivít,

KONTAKT

Asociácia ENVISAN
Šustekova 10
851 04 Bratislava
email: envisan@envisan.sk
Tel.: +421 918 555 040
[www. envisan.sk](http://www.envisan.sk)
IČO : 549 71 837

MINERALÓGIA SUPERGÉNNYCH Mn - Fe MINERÁLOV V OXIDAČNEJ ZÓNE BANSKOŠTIAVNICKÉHO RUDNÉHO LOŽISKA

Eva Proroková¹, Stanislav Jeleň^{1,2}, Sergij Kurylo¹, Stanislava Milovská¹

¹Ústav vied o Zemi SAV, v.v.i., Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica, prorokova@savbb.sk

²Univerzita Matej Bela, Prírodovedecká fakulta, Katedra geografie, geológie a krajínnej ekológie,
Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica

Úvod

Mangán sa v prírode vyskytuje v troch rôznych mocenstvách Mn^{2+} , Mn^{3+} a Mn^{4+} . Sekundárne minerály mangánu sa okrem pyroluzitu vyskytujú vo forme mikrokryštalických minerálov s tunelovou štruktúrou a typickým sfarbením (sivá, tmavohnedá až čierna). Chemickým zložením tvoria pomerne rozmanité oxidy, ktoré nie je možné vizuálne rozlíšiť (Biagiony et al., 2013, Post et al., 2020). Vzhľadom na mikrokryštalickú formu a častú tvorbu dendritov a špongiovitých agregátov, je kvantitatívna chemická identifikácia pomocou elektrónovej mikrosondy nedostatočná, a je potrebné použitie ďalšie analytickej metódy (RTG difrakčná analýza, Ramanova spektroskopia) (Jirásek et al., 2017). V predošlých prácach (Háber et al., 2003, Milovská et al., 2014) boli spomínané výskyty sekundárnych oxidov mangánu coronaditu, cryptomelánu, woodruffitu a todorokitu na ložisku Banská Štiavnica. Táto práca je zameraná na detailnejší mineralogický opis Mn a Fe oxidov a oxihydroxidov študovanej oblasti.

Reprezentatívne vzorky boli odobraté z troch miest bohatých na výskyt Mn mineralizácie. Vzorky s označením TOD1, TOD2, TOD3 sme odobrali zo žilnej výplne prieskumnej štôlne Terézia. Vzorka GA pochádza zo žiloviny odobratej zo starých hálď oproti skanzenu Slovenského banského múzea. Vzorka Sp-O-2 bola odobratá z kremennej žiloviny s tenkými čiernymi povlakmi Mn a Fe oxidov a oxihydroxidov pri východe žily Špitaler z lokality Staré mesto (Glanzenberg).

Mangán sa v prírode môže vyskytovať ako významný biogénny prvok. Prítomnosť Fe-Mn oxihydroxidov, výskyt supergénného todorokitu a prítomnosť zvyškov mikroorganizmov pozorovaných SEM vo vzorkách TOD1-3 vedie k predpokladu, že na tvorbe povlakov oxidu mangánu v oxidačnej zóne rudného ložiska Banská Štiavnica sa podieľajú mikroorganizmy (Tebo et al., 2005).

METODIKA

Vzorky boli pripravené vo forme leštených nábrusov, pričom porézne vzorky boli nasýtené živicom pod vákuom.

Morfologické štúdium SEM bolo vykonané mikroskopom CAM SCAN 4 (Institute of Ore Deposits Geology, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Moskva).

Chemické zloženie bolo kvantitatívne stanované metódou elektrónovej mikroanalýzy WDS EMPA: Minerálne fázy vo vzorkách Sp-O-2, Sas2, TOD1-3 boli identifikované pomocou prístroja Cameca SX-100 (Štátny geologický ústav Bionýza Štúra, Bratislava) a vo vzorke GA pomocou prístroja JEOL JXA 8530F (Ústav vied o Zemi, SAV, Banská Bystrica). Následne boli minerálne fázy analyzované Ramanovou spektroskopiou pomocou prístroja LabRAM-HR 800 Horiba Jobin-Yvon (Ústav vied o Zemi, SAV, Banská Bystrica). Na excitáciu bol použitý laser s vlnovou dĺžkou 633 nm. Ramanove spektrá boli porovnané so známymi minerálmi pomocou databázy Ruff (Lafuente et al., 2015). Výpočty empirických vzorcov boli v prípade oxidov mangánu prepočítané na 16 O (koronadit, kryptomelán) a 12 O (todorokit). Obsahy MnO_2 a Mn_2O_3 boli rozpočítané z nábojovej bilancie.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Primárnym zdrojom mangánu na skúmaných ložiskách sú rodonit, rodochrozit, Mn-kalcit a Mn-siderit. Sekundárne minerály mangánu tvoria 1-2 mm hrubé a tmavohnedé až čierne povlaky na povrchu kremeňa. Mikrokryštalické formy mangánových a železitých oxidov a oxihydroxidov vyplňajú dutiny a pukliny medzi kryštálmi kremeňa. Asociácia mangánových a železitých oxidov a oxihydroxidov predstavujú geneticky najmladšie minerálne zložky žilných výplní.

SEM mikroskopická analýza preukázala stromatolitické narastanie vrstvičiek minerálov, ako aj vláknité štruktúry todorokitu. Medzi vrstvami Mn-Fe minerálov boli pozorované stopy po

mikroorganizmoch sféroidných, kokovitých tvarov a bazídií.

Kvantitatívne a kvalitatívne analýzy potvrdili výskyt niekoľkých druhov mangánových oxidov s tunelovou štruktúrou. V skúmaných vzorkách boli zastúpené minerály hollanditovej superskupiny – koronadit a kryptomelán. Ich štruktúra je tvorená reťazcami Mn-O oktaédrov 2x2. Reťazce sú spojené vrcholmi oktaédrov a vytvárajú štruktúru tunelov so štvorcovým priemerom. Vo vzorkách odobratých v prieskumnej štôlni Terézia sa potvrdil nález todorokitu.

Koronadit vyjadruje všeobecný vzorec $A^{2+}(Mn^{4+}_6Mn^{3+}_2)O_{16}$. Vzhľadom na vzácny výskyt koncových členov hollanditovej superskupiny, môžeme potvrdiť, že sledované minerály sa nachádzali v zmesi viacerých typov. Kationová pozícia A^{2+} je substituovaná prvkami Pb^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} a Sr^{2+} . Z toho kvantitatívne najvýznamnejšie zastúpený prvok je Ba^{2+} 4,0 – 5,4 hm %, pričom minerálne fázy prechádzajú od koronaditového koncového člena smerom k hollanditovému koncovému členu. Dominantný tunelový kation v pozícii A^{2+} , v prípade koronaditu je zastúpený primárne Pb^{2+} a tvorí 3,42 – 27,94 hm. % zloženia minerálu. Mangán viazaný v oxidoch s tunelovou štruktúrou obsadzuje dve pozície M^{4+} a M^{3+} . Obsah Mn^{4+} v koronadite sa pohyboval v rozmedzí 53,10 - 87,77 hm. %. Mn^{3+} je zastúpený v rozsahu od 4,67 hm. % do 22,00 hm %. Všetky vzorky koronaditu vykazovali podobný obsah mangánu. Líšili sa však saturáciou na pozícii dominantného tunelového kationu A^{2+} . Minerálne fázy koronaditu Sp-O-2 vykazovali najmenší obsah Pb^{2+} a mali výrazne vyšší obsah Zn^{2+} . TOD1 najnižší obsah Pb^{2+} a vo vzorke GA bola táto pozícia obsadzovaná aj stopovým množstvom uránu, v priemere 0,2 hm %. Chemické zloženie koronaditu z oxidačnej zóny ložiska Banská Štiavnica môžeme kryštalochemickým vzorcom vyjadriť ako $(Pb_{0,55}Ba_{0,04}Zn_{0,08}Ca_{0,06}K_{0,12}Na_{0,02})_{0,87}(Mn^{4+}_{5,66}Si_{0,04}Mn^{3+}_{1,93}Fe^{3+}_{0,16})_{7,79}O_{16}$.

Kryptomelán s chemickým zložením $(K_{0,56}Pb_{0,30}Zn_{0,05}Ca_{0,01}Sr_{0,01})_{0,93}(Mn^{4+}_{6,37}Si_{0,04}Mn^{3+}_{1,2}Fe^{3+}_{0,13}Al_{0,07})_{7,83}O_{16}$ sa vyskytuje vo vzorkách TOD1 a GA. Koreluje s ideálnym chemickým vzorcom $A^{2+}(Mn^{4+}_7Mn^{3+}_2)O_{16}$, ktorý zodpovedá oxidom mangánu s tunelovou štruktúrou a s jednomocným dominantným tunelovým kationom. Obsah K^{+} sa vo vzorkách pohyboval od 0,51 do 5,03 hm. %. V kryptomeláne bol najnižší obsah draslíka zaznamenaný vo vzorke TOD1 0,51-0,58 hm. %, kde bol substituovaný Zn^{2+} s obsahom 1,82 - 5,96 hm% a Sr^{2+} s obsahom 0,86 – 1,19 hm %. Kryptomelán vo vzorke GA obsahuje výraznejší obsah Pb^{2+} od 2,75 - 8,832 hm %.

V tomto prípade sa jednalo o zonálnu minerálnu fázu prechádzajúcu od kryptomelánu ku koronaditu. Obsah Mn^{4+} bol 64,95 hm% a Mn^{3+} 6,56 – 14,00 hm %.

WDS analýzy preukázali minerál todorokit vo vzorkách TOD1, TOD2 a TOD3. Štruktúra todorokitu je tvorená reťazcami Mn-O oktaédrov 3x3, ktoré formujú dlhé tunely so štvorcovým priemerom. Priemerný kryštalochemický vzorec todorokitu môžeme uviesť ako $(Na_{0,03}Ca_{0,10}K_{0,10}Ba_{0,06}Zn_{0,30}Sr_{0,15})_{0,74}(Mn^{4+}_{4,18}Mn^{3+}_{1,52}Mg_{0,02}Al_{0,02}Fe_{0,21})_{5,95}O_{12} \cdot 7H_2O$. Todorokit pochádzajúci zo štôlni Terézia je chudobnejší na Na^{+} 0,08-0,32 hm. %, ale s vyšším obsahom Zn^{2+} 1,82- 4,23 hm. %, Ba^{2+} 1,64 – 3,42 hm. % a K^{+} 0,75 – 1,10 hm %. Obsah Mn^{4+} bol 50,06 – 59,95 hm % a Mn^{3+} 17,57 – 22,23 hm %.

Goethit s priemerným kryštalochemickým vzorcom $(Fe_{0,79}Pb_{0,02}Al_{0,01}Si_{0,09}Zn_{0,01}Sr_{0,01}Mn_{0,06})_{0,99}O(OH) \cdot 10H_2O$ bol prítomný vo vzorkách TOD1 a GA. Vo vzorkách TOD1, TOD2 a TOD3 boli zaznamenané nerozlíšiteľné minerálne fázy s obsahom FeO: MnO₂ približne 1:1. Všetky minerály boli pre ich zložitú štruktúru a chemizmus potvrdené Ramanovou spektroskopiou, pričom získané spektrá identifikovaných minerálov boli v dobrej zhode s minerálmi, ktoré sú uvedené v databáze Ruff. Získané spektrá taktiež dobre korelujú s referenčnými spektrami podľa Post et al. (2020).

ZÁVER

V oxidačnej zóne Banskoštiavnického rudného ložiska boli identifikované supergénne oxidy mangánu s tunelovou štruktúrou: koronadit, kryptomelán a todorokit. Spolu s goethitom tvoria typicky tmavohnedé až čierne povlaky a mikrokryštalické agregáty, ktoré vyplňajú medzery v kryštáloch kremeňa. Chemické a textúrne pozorovania uvedené v tejto práci slúžia ako počiatočný výskum Mn a Fe oxidov/oxihydroxidov v epitermálnom prostredí s cieľom potvrdiť alebo vylúčiť ich biotickú genézu.

Pod'akovanie: Práca bola podporená vedeckou grantovou agentúrou MŠVVAŠ SR, grantom VEGA 1/0563/22.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Biagiony, C., Capablo, C., Pasero, M., 2013:** Nomenclature tunings in the hollandite supergroup. *European Journal of Mineralogy*, 25, 85-90.
- Háber, M., Jeleň, S., Shkolnik, E.L., Gorshkov, A.A., Zhegallo, E.A., 2003:** The participation of micro-organisms in the formation of todorokite from oxidation zone (Terézia vein, Banská Štiavnica deposit, Slovak Republic). *Acta Miner-Petrogr, Abstract Series* 1:41.
- Jirásek, J., Matýsek, D., Minaříková, A., 2017:** Oxide manganese minerals: definition, crystal structures, identification, and occurrence in the territory of the Czech Republic. *Bulletin Mineralogie Petrologie*, 1, 55-68.
- Lafuente, B., Downs, R.T., Yang, H., Stone, N., 2015:** The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, 1-30.
- Milovská, S., Luptáková, J., Jeleň, S., Biroň, A., Lazor, P., Polák, E., 2014:** Manganese oxides and oxyhydroxides from Banská Štiavnica, Lúbieťová and Selce (Central Slovakia). *CEMC 2014, Book of Abstracts, Skalský dvůr*, 94-95.
- Post, J.E., McKeown, D.A., Heaney, P.J. 2020:** Raman spectroscopy study of manganese oxides: Tunnel structures, *American Mineralogist*, 105, 1175-1190.
- Tebo, B.M., Johnson, H.A., McCarthy, J.K., Templeton, A.S., 2005:** Geomicrobiology of manganese(II) Oxidation. *TRENDS in Microbiology*, 13, 421-428.

TRANSPORT ZLATÝCH NANOČASTÍC APLIKOVANÝCH NA LISTY ŠOŠOVICE SLEDOVANÝ LA-ICP-MS

Martin Šebesta¹, Shadma Afzal², Michaela Bahelková³, Tomáš Vaculovič^{1,3}

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav Laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, martin.sebesta@uniba.sk

²Department of Biotechnology, Motilal Nehru National Institute of Technology Allahabad, Prayagraj - 211004, Uttar Pradesh, India

³Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav chemie, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno, ČR

ÚVOD

Nanočastice Au (Au NP) sú nerozpustnými nanočasticami, ktoré sa experimentálne používajú pre štúdium správania sa nanočastíc v pôde a v rastlinách, kvôli ich jednoduchej detekcii a kvantifikácii. Tiež sú aplikované pre ich potenciál transportovať molekuly do jednotlivých tkanív rastlín a majú aj vplyv na morfológiu chloroplastov a na fotosyntézu a pod. (Zhang et al., 2022).

Aplikácia Au NP sprejom na listy rastlín vplýva na ich fyziológiu (Arora et al., 2012) a môže potenciálne zmeniť aj distribúciu prvkov - živín, ktoré potrebujú rastliny pre správnu funkciu listov (Feichtmeier et al., 2015). Preto boli Au NP aplikované v nízkych koncentráciách v laboratórnych podmienkach na listy šošovice (*Lens culinaris*, var. Beluga). Pozorovala sa distribúcia rôznych prvkov, na ktoré môžu mať Au NP vplyv, a Au samotného na povrchu listov pomocou laserovej ablácie napojenej na hmotnostnú spektrometriu s indukčne viazanou plazmou (LA-ICP-MS).

METODIKA

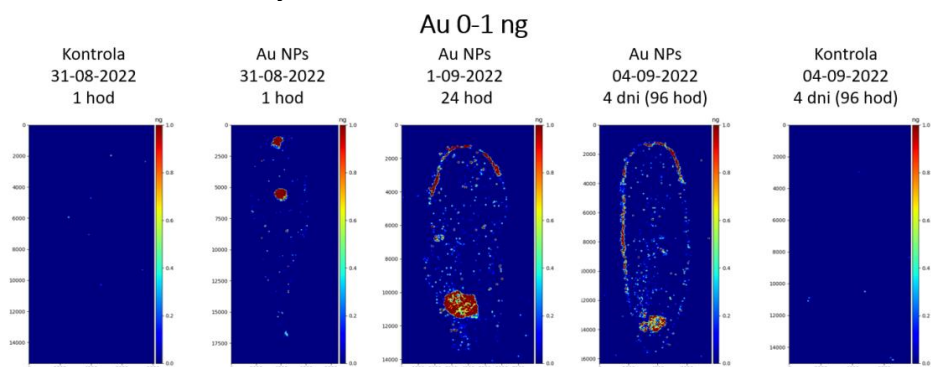
Šošovica jedlá (*Lens culinaris*, var. Beluga) sa pestovala v kultivačnom boxe v črepníkoch s pôdou. Kultivačný box mal osvetlenie so širokým spektrom imitujúcim slnečné žiarenie a so zvýšenou intenzitou vo vlnových dĺžkach

potrebných pre fotosyntézu. Použité črepníky sa naplnili 2 kg pôdy černoze karbonátovej z intravilánu mesta Senec. Charakteristika pôdy bola spravená v predchádzajúcom výskume (Šebesta et al., 2020). Semená šošovice sa zasadili priamo do črepníka v počte 9 ks. Klíčenie rastlín trvalo 5 dní a po 2 týždňoch sa počet mladých rastlín zredukoval na 3. Tri týždne od nasadenia sa na listy rastlín aplikovali Au NP ponorom listov do ich suspenzie na 2 rastliny. Ponechala sa 1 rastlina bez aplikácie NP ako kontrola. V experimentoch so šošovicou bola použitá koncentrácia $0.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Au NP.

Odobralo sa 5 listov z rastlín šošovice, 2 z kontrolných rastlín bez aplikácie Au NP a to 1 hodinu po aplikácii na listy a 4 dni po aplikácii na listy. Tri listy sa odobrali z rastlín, na ktoré boli aplikované Au NP. Tieto listy sa odobrali 1 hodinu po aplikácii, 24 hodín po aplikácii a 4 dni po aplikácii. Tieto listy boli podrobené LA-ICP-MS a boli v nich merané obsahy Au, Ca, Cu, Fe, K, Mg, P a Zn. Vytvorili sa 2D mapy distribúcie koncentrácie prvkov na adaxiálnych častiach listov pomocou LA-ICP-MS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

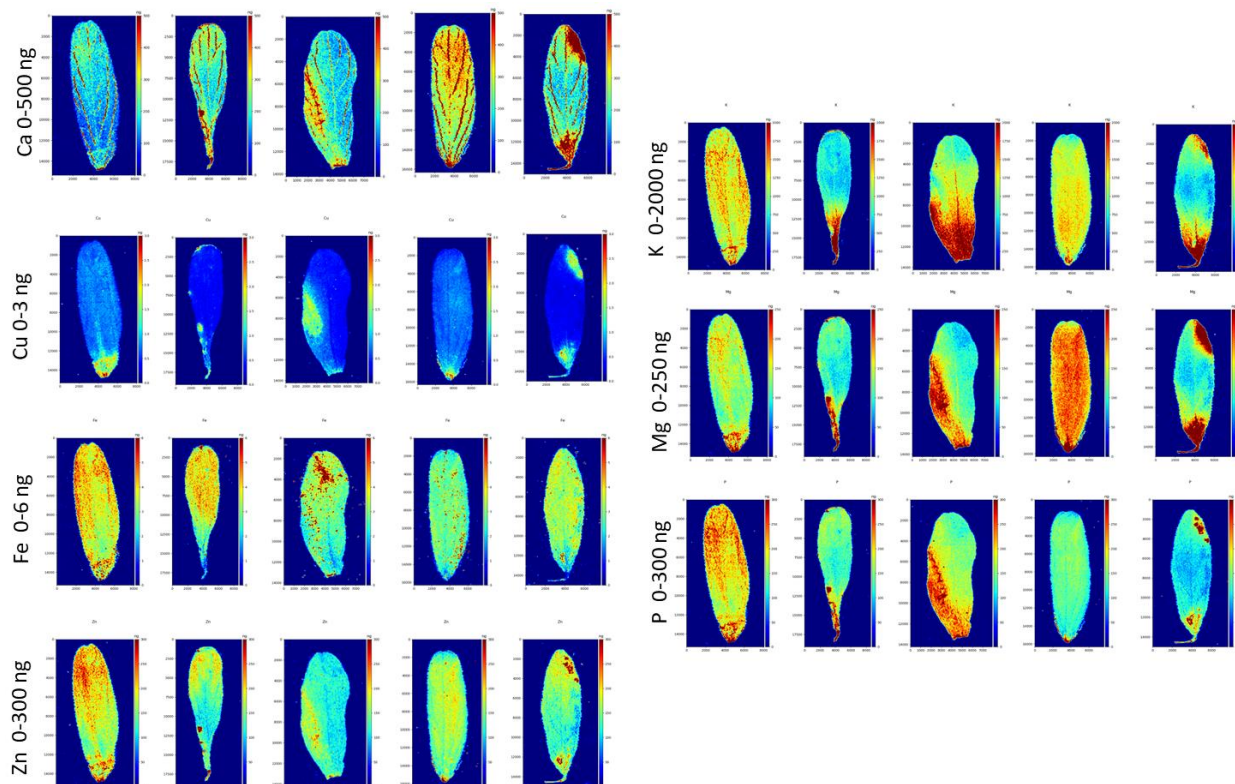
Distribúcia Au NP listoch po 1 hodine, 24 hodinách a 4 dňoch je zobrazená na obr. 1. Po 1 a 4 dňoch aplikácie sa Au NP vyskytovali na okraji čepele listov a bližšie ku stopke listu.



Obr. 1 2D mapy rozloženia koncentrácií Au aplikovaných ako Au nanočastice na listy šošovice a kontroly bez Au

Nanočastice Au nemali pri aplikácii nízkej koncentrácie $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ významný vplyv na zmenu distribúcie esenciálnych prvkov Ca, Cu, Fe, K, Mg, P a Zn v listoch šošovice ako je zobrazené na 2D mapách koncentračnej distribúcie prvkov vytvorenej pomocou LA-ICP-MS (obr. 2). Pri

zobrazení distribúcie Ca, Cu, K, Mg, P a čiastočne Zn je vidieť, kde boli listy šošovice držané pinzetou. V budúcnosti bude lepšie použiť plastovú pinzetu a lepšie uchopenie listov, pre porovnateľnejšie zobrazenie distribúcií.



Obr. 2 2D mapy rozloženia koncentrácií Ca, Cu, Fe, Zn, K, Mg, a P na povrchu listov s aplikáciou Au nanočastíc na listy šošovice a kontrolných listov bez Au aplikácie

ZÁVER

Použitie Au NP ako experimentálne ľahko pozorovateľných NP pre ich transport v častiach listov a rastlín môže pomôcť zistiť ich prestup do vnútornej pletiv listov, čím môžeme štatisticky potvrdiť ich výskyt v okolí chloroplastov a iných dôležitých štruktúr pre fotosyntézu rastlín. To je dôležité pre zistenie, akým spôsobom môžu vplývať NP na rastliny a či ich vplyv ako nanočastíc môže mať špecifické účinky na zvyšovanie fotosyntézy, tak ako sa uvádza a bolo potvrdené v mnohých laboratórnych a aj poľných experimentoch.

Podakovanie: Práca bola podporená projektom VEGA MŠ SR a SAV č. 1/0175/22 a VEGA 3/2 1/0331/2. Na vytvorení uvedeného príspevku sa podieľala aj Slovenská spektroskopická spoločnosť, člen Zväzu slovenských vedeckotechnických spoločností s nasledovným logom:



POUŽITÁ LITERATÚRA

- Arora, S., Sharma, P., Kumar, S., Nayan, R., Khanna, P.K., Zaidi, M.G.H., 2012: Gold-nanoparticle induced enhancement in growth and seed yield of *Brassica juncea*. *Plant Growth Regulation*, 66, 303-310.
- Feichtmeier, N.S., Walther, P., Leopold, K., 2015: Uptake, effects, and regeneration of barley plants exposed to gold nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 8549-8558.
- Šebesta, M., Nemček, L., Urík, M., Kolenčík, M., Bujdoš, M., Vávra, I., Dobročka, E., Matúš, P., 2020: Partitioning and stability of ionic, nano- and micro-sized zinc in natural soil suspensions. *Science of the Total Environment*, 700, 134445.
- Zhang, H., Goh, N.S., Wang, J.W., Pinals, R.L., González-Grandío, E., Deminer, G.S., Butrus, S., Fakra, S.C., Flores, A.D.R., Zhai, R., Zhao, B., Park, S.-J., Landry, M.P., 2022: Nanoparticle cellular internalization is not required for RNA delivery to mature plant leaves. *Nature Nanotechnology*, 17, 197-205.

DÔSLEDKY ŤAŽBY NA ENVIRONMENT V OBLASTI CU-LOŽISKA MONTECATINI VAL DI CECINA (TOSKÁNSKO, TALIAŇSKO)

Janka Ševčíková¹, Ján Tomaškin¹, Peter András¹, Giuseppe Buccheri², Pavol Midula¹,
Peter András Jr.³, Matej Šuránek¹, Nikola Benková¹, Ingrid Turisová¹

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

janka.sevcikova@umb.sk; jan.tomaskin@umb.sk; peter.andras@umb.sk; pavol.midula@umb.sk
matej.suraneck@umb.sk; nikola.benkova@umb.sk; ingrid.turiso@umb.sk

²INAIL – Italian Workers Compensation Authority, UOT Napoli, Via Nuova Poggioreale, Neapol, Taliansko

³Štátna ochrana prírody Slovenskej republiky, Tajovského 28B, 974 01, Banská Bystrica

ÚVOD

Ložisko Montecatini val di Cecina je baňa, ktorú ťažili už Etruskovia v 10. stor. pr. Kr. V 19. storočí patrila medzi najvýznamnejšie Cu-ložiská Európy (Riparbelli, 1980). Hydrotermálne remobilizované zrudnenie vystupuje v ofiolitickej formácii, tvorenej bazaltoidnými horninami a gabrom v nadloží so sedimentárnymi formáciami (De Michele & Ostroman, 1987). Spomedzi rudných polí Querazzo a Caporciano je druhé menované tým dôležitejším a preto sa náš výskum sústreďuje na túto lokalitu. Je tvorená hlavne bornitom, chalkopyritom a chalkocitom. Na ložisku bol opísaný aj kaporcianit – červenastý laumontit ($\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (De Michele & Ostroman, 1987). V oblasti rudného poľa boli dve bane: veľká povrchová dobývka a podzemná ťažba štôľňami, ktorých celková dĺžka bola 30 km (Klemm & Wagner, 1982). Teleso hladového poľa je tvorené sivým piesčitým materiálom a vzhľadom na strmý sklon jeho reliéfu a obmedzený rastlinný pokryv je silne ovplyvnené eróziou. V roku 1963 bola baňa zatvorená.

VÝSLEDKY

Haldové pole sa vyznačuje vysokými obsahmi Cu, ako aj Mn a Cd, ktoré podstatne prevyšujú ich obsahy na referenčných plochách (tab. 1).

Obsahy Cu a Zn v depóniu výrazne prevyšujú EU normy pre pôdu (Council directive). Haldový materiál vykazuje podmienky blízke neutrálnym hodnotám (priemerné $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} = 6,56$; $\text{pH}_{(\text{KCl})} = 5,99$). Nie je dostatočne prevzdušnený a rozsah hodnôt $\text{Eh}_{(\text{H}_2\text{O})}$ (-12 až 42) je typický pre anoxické pôdy (Alloway, 1992). Rovnaké závery

potvrdzujú aj hodnoty faktora $\text{rH}_2 < 20$ (sensu Richter & Hlúšek, 2003). Podľa McNeilla (1992) kladné hodnoty DpH (0,01 – 1,19) indikujú prítomnosť pôdných koloidov so záporným nábojom, takže majú vhodnú sorpčnú schopnosť pre katióny kovov.

GIS vizualizácie distribúcia RP v materiáli haldového telesa ukazujú, že RP sa koncentrujú hlavne v erózných žľaboch (obr. 1, 3), kam migrujú v dôsledku lúhovania materiálu depónia vadóznu vodou. Názorne to zobrazuje distribúcia Cu (obr. 3). Niekoľko málo pionierskych druhov rastlín nie je schopných stabilizovať skládkový materiál.

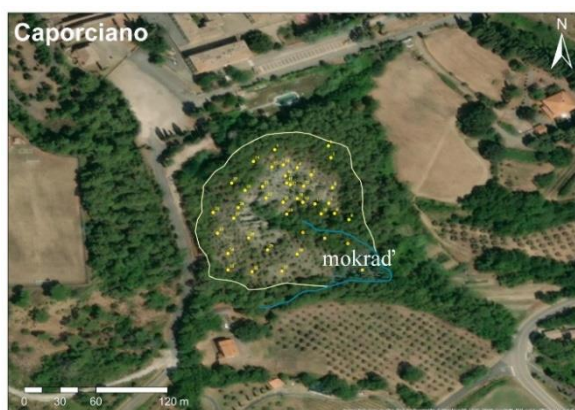
Testovalo sa aj využitie prírodných sorbentov: bentonitu, vápenca, organozeolitu, kuracieho hnoja a dreveného uhlia. Najbiodostupnejšími RP sú Co, Mn a Cd. Najúčinnnejšie imobilizujú RP sorbenty organozeolit a o niečo menšiu mieru imobilizácie predstavuje aj drevené uhlie.



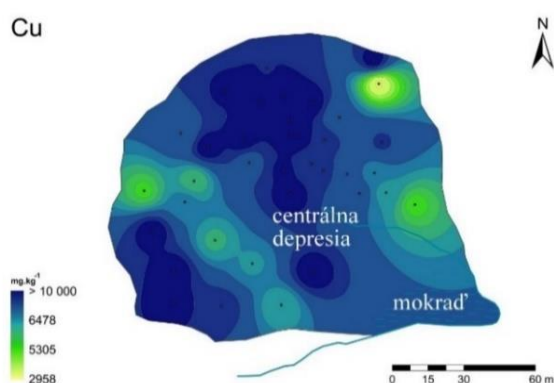
Obr. 1 Montecatini Val di Cecina, halda Caporciano

Ložisko	Fe	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Pb
	%	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$									
haldové pole	2,71	136	831	33	113	7 295	765	2	3,4	<3,0	20
referenčná plocha	0,30	6	99	18	42	522	176	1,2	2,8	<3	11

Tab. 1 Priemerné obsahy potenciálne toxických prvkov na haldovom poli Caporciano a na referenčnej ploche



Obr. 2 Ochraničenie haldy s vyznačenými odberovými



Obr. 3 Distribúcia Cu na haldovom poli (najvyššie
obsahy Cu sú uprostred v žľaboch vytvorených
extrémnou eróziou)

ZÁVERY

Vysoké obsahy RP v materiáli odvalov sa preukázali hlavne u Cu, Mn a Cd. Prevládajú v ňom anoxické podmienky. Pôdne koloidy majú záporný náboj a teda disponujú vhodnou sorpčnou schopnosťou pre sorpciu kationov RP. Časť RP prekračuje limity stanovené smernicou EU (Council directive 86/78/EEC) pre pôdu.

Halda je lokalizovaná pomerne ďaleko od obývaných oblastí (asi 2 km). Najdôležitejšie je zastaviť eróziu haldy prekrytím skládky vegetačným krytom. Kontamináciu svahu pod depóniou RP limituje systém prírodných mokradí v depresii pod skládkou. Najbiodostupnejšími rizikovými prvkami na ložisku sa ukázali Co, Mn a Cd. Najvhodnejšími aditívami spôsobujúcimi imobilizáciu študovaných RP sú organozeolit a o čosi menej aj drevné uhlie.

Pod'akovanie: Práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/0220/23 a grantu KEGA 029UMB-4/2021

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Alloway, B.J., 1992:** *Heavy Metals in Soils. Environmental Pollution*, Blackie Academic & Professional, ISBN 978-94-007-4469-1, 1-368.
- Council directive of 12 June 1986** on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture (86/278 /EEC)
- De Michele, V. & Ostroman, A., 1987:** *Mineral processing at Montecatini deposit from 1888 to 1938*. Milano. Museo Civico Storia Naturale, 1-38.
- Klemm, D.D. & Wagner, J., 1982:** *Copper deposit in ophiolites of southern Tuscany*. *Ofioliti*, 7, ISSN 0391-2612, 331-336.
- McNeill, J.D., 1992:** *Rapid. accuratemapping of soilsalinity by electromagneticeground-conductivity meters*. In: Topp, G. C. et al. (eds): *Advances in measurement of soil-physical properties: Bringing theory into practice*. SSSA Spec. Publ. 30. SSSA. Madison WI, 209-229.
- Richter, R. & Hlúšek, J., 2003:** *Soil floor. Ústav zemědělských a potravinářských informací, Ministerstvo zemědělství, Praha*, 1-36. (in Czech)
- Riparbelli, A., 1980:** *Storia di Montecatini Val di Cecina e delle sue miniere*. Firenze: Tipografia Giuntina, 1-187, 31 tab., OCLC 11563375.

ZMĚNY V DISTRIBUCI POTENCIÁLNĚ RIZIKOVÝCH PRVKŮ V KONTAMINOVANÝCH LESNÍCH PŮDÁCH PO KALAMITNÍ TĚŽBĚ

Václav Tejnecký¹, Tomáš Davídek¹, Lenka Pavlů¹, Ondřej Drábek¹, Karel Němeček¹, Petra Vokurková¹, Luboš Borůvka¹, Věra Fadrhonsová², Martin Valtera³, Radek Novotný²

¹Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravin a přírodních zdrojů, Katedra pedologie a ochrany půd, Kamýcká 129, 160 00 Praha Suchbát, ČR, tejnecky@af.czu.cz

²Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, v. v. i., Strnady 136, 252 02 Jíloviště, ČR

³Mendelova univerzita v Brně, Lesnická a dřevařská fakulta, Ústav lesnické botaniky, dendrologie a geobiocenologie, Zemědělská 1665/1, 613 00 Brno, ČR

ÚVOD

Současné lesní – smrkové porosty v České republice jsou pod výrazným tlakem prostředí, který vede prostřednictvím sucha a „křovce“ k jejich odumírání. Tyto porosty jsou kalamitně těženy a vznikají rozsáhlé plochy bez stromového porostu (MZE, 2022). Z důvodu odlesnění dochází ke změně klimatických podmínek a zvýšení mineralizace půdní organické hmoty (SOM), poklesu sorpční kapacity půdy (Clarke et al., 2021; Mäkipää et al., 2023), což může mít za následek zvýšení a mimo jiné i mobilizaci potenciálně rizikových prvků (PTE), které byly poměrně stabilně navázány na půdní organickou hmotu (Schroth et al., 2008).

Půdy v oblasti Příbrami (Středočeský kraj, ČR) byly dlouhodobě sledovány kvůli zatížení depozicí rizikových prvků z primární a sekundární metalurgie, a to zejména Pb (Rieuwerts et al., 1999; Suchara & Sucharová, 2004). V průběhu 60. až 70. let 20. stol. byla zjištěna maximální depozice Pb (Mihaljevič et al., 2006). Rizikové prvky, jako např. Pb, Sb a As jsou v lesních půdách Příbramska dominantně vázány na půdní organickou hmotu, a to zejména v organických horizontech (Ettler et al., 2010; Ettler et al., 2005).

Cílem příspěvku je představit výsledky vlivu kalamitní těžby na distribuci rizikových prvků v lesních půdách v oblasti Příbramska (ČR).

METODIKA

Vybrána byla kalamitní holina o velikosti cca 1,5 ha v nadmořské výšce 500 m n. m. a přilehlý hospodářský les ve vzdálenosti cca 700 m od kovohuti ve Lhotě u Příbramě v ČR (Kovohutě Příbram nástupnická, a.s.). Na základě předchozích studií, např. Ettler et al. (2005, 2010) zde byly očekávány zvýšené obsahy PTE.

Vzorkovány byly dvě plochy na kalamitní holině po těžbě smrku a dvě v lesním porostu tvořeném převážně smrkem. Na každé ploše byly

odebrány dva směsné vzorky z pěti míst na ploše 400 m². Vzorkovány byly vrstvy odpovídající organickým horizontům FH a dále minerální vrstvy 0-10, 10-20 a 20-30 cm. Půdní vzorky byly rovněž odebrány z půdní sondy v hloubkách po 10 cm. Půda byla klasifikována jako ranker kambický se sledem půdních horizontů L (1 cm), F (3), H (1), Ah (5), Bv (20), B/C (17) a Cr (42+).

Půdní analýzy

Odebrané půdní vzorky byly usušeny a přesáty přes síto s velikostí ok 2 mm. Stanoveno bylo aktivní pH (pH_{H2O}) potenciometricky a celkové množství uhlíku elementární analýzou (C_{tot}). Sledovány byly různé frakce potenciálně rizikových prvků (As, Cd, Cu, Pb, Sb a Zn) a to celkové obsahy pomocí rentgenové fluorescenční analýzy (XRF, Delta Premium XPD 6000, OLYMPUS INNOV-X, USA), pseudototální (extrakce lučavkou královskou) a výměnné formy (extrakce 1 M NH₄NO₃). Prvky v extraktech byly stanoveny pomocí ICP-OES (iCAP 7000, Thermo Scientific, USA).

VÝSLEDKY A DISKUZE

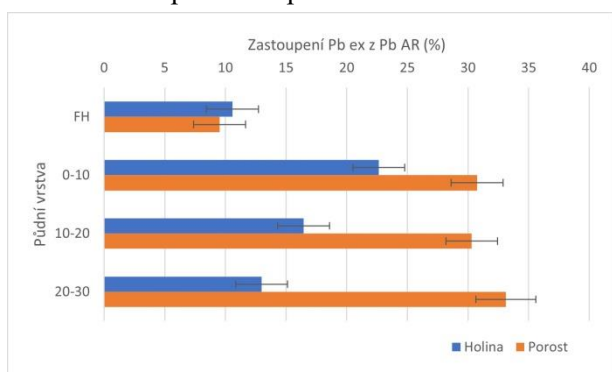
Sledované půdy na lokalitě jsou silně kyselé (aktivní pH od 3,97 do 4,69) a pH narůstá s hloubkou půdního profilu. Nejvyšší koncentrace C_{tot} (35,6 %) bylo stanoveno v organických FH horizontech a klesá s hloubkou půdního profilu (tab. 1).

Nejvyšší množství PTE i jejich výměnné frakce bylo stanoveno v FH horizontech, obsah PTE klesá s hloubkou půdního profilu (obr. 1). Např. v případě Pb bylo stanoveno maximální množství pseudototálního 27 g Pb kg⁻¹ a výměnného 3 g Pb kg⁻¹. Množství rizikových prvků překračují legislativní hodnoty (Anonym, 2016), které však jsou pro zemědělské půdy, a rovněž běžné pozadíové hodnoty pro lesní půdy (Borůvka et al., 2015), nebo obvyklé hodnoty zjištěné v rámci probíhajícího monitoringu lesních půd (průměrné hodnoty pseudototálního obsahu prvků

As 1,68 - 7,67 mg kg⁻¹, Cd 0,31 - 2,44 mg kg⁻¹, Cu 3,73 - 27,1 mg kg⁻¹, Pb 2,29 - 59,4 mg kg⁻¹, Sb 2,05 - 4,77 mg kg⁻¹ a Zn od 20,7 - 123 mg kg⁻¹).

Vliv těžby dřeva na množství Ctot nebyl prokázán, i když je patrný klesající trend v FH horizontech holiny oproti stojícímu porostu (30,4 % holina a 32,5 % porost), rozdíl v pH hodnotách byl stanoven pro níže uložené vrstvy půdy s vyššími hodnotami pro holinu, pro horizonty FH vliv těžby prokázán nebyl. Zde se může projevoval rychlejší mineralizace půdní organické hmoty a s ní spojené vyplavení bazických kationtů do níže uložených půdních vrstev (statisticky významné hodnoty byly zjištěny pro výměnný Mg) (Clarke et al., 2021).

Na sledované lokalitě se As ukázal jako nemobilní (cca 1 % z pseudototálního obsahu), oproti tomu Cd a Pb jako extrémně mobilní (až 40 % z pseudototálního obsahu). Vliv těžby na množství PTE však nebyl plně potvrzen. Rozdíly se projeví v případě podílu mobilní frakce Pb v nižších vrstvách půdy, kdy významně vyšší hodnoty byly stanoveny pro vrstvy pod lesním porostem (obr. 2). Zde bude zajímavé sledovat kvalitu SOM, jako je množství nízkomolekulárních organických kyselin a struktura SOM pomocí infračervené spektroskopie.



Obr. 2 Zastoupení výměnného Pb (Pb ex) z pseudototálního obsahu Pb (Pb AR) v % (průměrné hodnoty a standardní chyba).

Dynamika rozkladu půdní organické hmoty a uvolňování PTE bude sledována v průběhu rozkladového experimentu, kdy bylo 250 g FH horizontů umístěno do opadového sáčku („litter bag experiment“; obr. 3) a budou sledovány obsahy PTE a dalších charakteristik v průběhu tříletého monitoringu lokality.



Obr. 3 Sáček se směsí horizontů FH o velikosti 25x25 cm založeného rozkladového („litter bag“) experimentu.

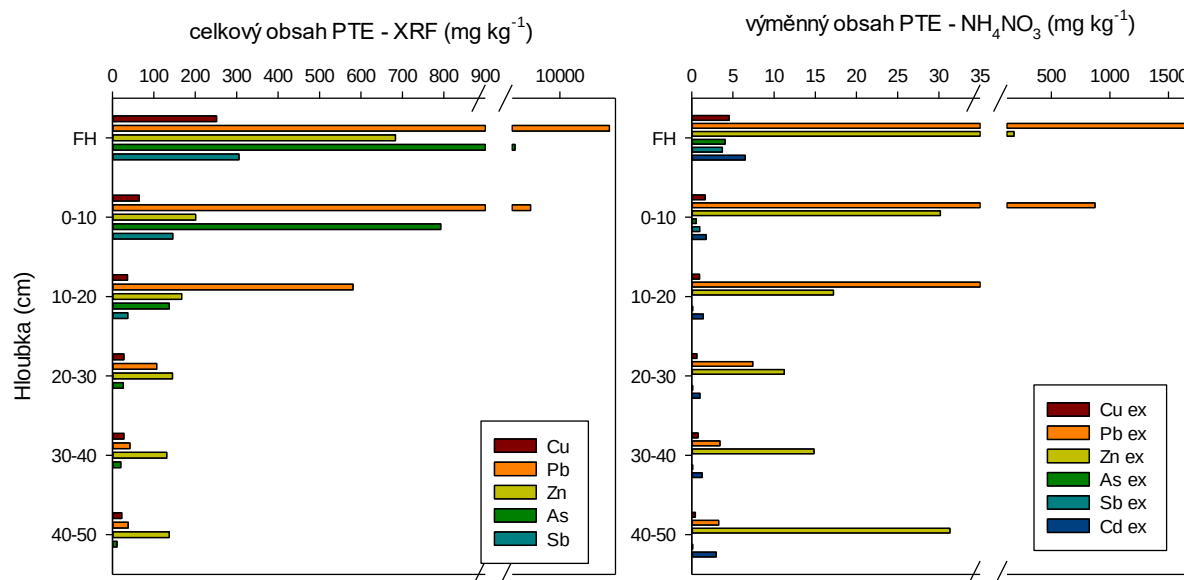
ZÁVĚR

Sledovaná lokalita je extrémně kontaminovaná PTE a většina sledovaných prvků je zastoupena poměrně výrazně ve výměnné frakci. Existuje riziko, že při pokračujícím rozkladu půdní organické hmoty na holině se budou PTE dostávat do dalších složek životního prostředí. Toto bude sledováno v rámci dekompozičního pokusu.

Poděkování: Příspěvek byl podpořen projektem NAZV QK22020217 „Změny v lesních půdách po kalamitní těžbě - vliv odlesnění na sekvestraci uhlíku, bilanci živin a mobilitu rizikových prvků“.

	pH (H ₂ O)	C tot	As AR	As ex	Cd AR	Cd ex	Cu AR	Cu ex	Pb AR	Pb ex	Sb AR	Sb ex	Zn AR	Zn ex
		%	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
průměr	4,25	9,77	256	1,34	6,47	2,01	66,3	2,69	6759	869	239	1,17	229	53,3
SD	0,18	12,9	166	1,82	5,38	2,07	71,8	1,97	9153	877	247	1,22	202	62,8
min	3,97	0,79	44,2	0,08	2,17	0,12	17,4	1,06	415	35,7	25,3	0,10	72,3	6,18
max	4,69	35,6	611	6,90	21,1	8,54	261	9,73	27244	2960	755	3,73	823	251

Tab. 1 Aktivní pH (pH (H₂O)), celkový obsah uhlíku (Ctot), pseudototální (AR) a výměnný (ex) obsah potenciálně rizikových prvků sledovaných půd (n = 32, SD - směrodatná odchylka).



Obr. 1 Celkové (vlevo) a výměnné (vpravo) obsahy potenciálně rizikových prvků (PTE) v půdním profilu na holině.

POUŽITÁ LITERATURA

- Anonym, 2016:** Vyhláška č. 153/2016 Sb. Ministerstva životního prostředí České republiky ze dne 9. května 2016 o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.
- Borůvka, L., Šrámek, V., Čechmánková, J., Sáníka, M., Čupr, P., Drábek, O., Fadrhonská, V., Hofman, J., Horváthová, V., Houška, J., Penížek, V., Rotter, P., Sáníka, M., Skála, J., Slavíková, Amemori, A., Novotný, R., Šindelářová, L., Šudoma, M., Tejnecký, V., Vácha, R., Jurkovská, L., 2015:** Mapy odhadu obsahu potenciálně rizikových prvků v lesních půdách České republiky.
- Clarke, N., Kiær, L.P., Janne Kjønaas, O., Bárcena, T.G., Vesterdal, L., Stupak, I., Finér, L., Jacobson, S., Armolaitis, K., Lazdina, D., Stefánsdóttir, H.M., Sigurdsson, B.D., 2021:** Effects of intensive biomass harvesting on forest soils in the Nordic countries and the UK: A meta-analysis. *Forest Ecology and Management* 482, 118877.
- Ettler, V., Tejnecký, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Zuna, M., Vaněk, A., 2010.** Antimony mobility in lead smelter-polluted soils. *Geoderma* 155(3-4), 409-418.
- Ettler, V., Vaněk, A., Mihaljevič, M., Bezdička, P., 2005:** Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere* 58(10), 1449-1459.
- Mäkipää, R., Abramoff, R., Adamczyk, B., Baldy, V., Biryol, C., Bosela, M., Casals, P., Curiel Yuste, J., Dondini, M., Filipek, S., Garcia-Pausas, J., Gros, R., Gömöryová, E., Hashimoto, S., Hassegawa, M., Immonen, P., Laiho, R., Li, H., Li, Q., Luyssaert, S., Menival, C., Mori, T., Naudts, K., Santonja, M., Smolander, A., Toriyama, J., Tupek, B., Ubada, X., Johannes Verkerk, P., Lehtonen, A., 2023:** How does management affect soil C sequestration and greenhouse gas fluxes in boreal and temperate forests? – A review. *Forest Ecology and Management* 529, 120637.
- Mihaljevič, M., Zuna, M., Ettler, V., Šebek, O., Strnad, L., Goliáš, V., 2006:** Lead fluxes, isotopic and concentration profiles in a peat deposit near a lead smelter (Příbram, Czech Republic). *Science of The Total Environment* 372(1), 334-344.
- MZe, 2022:** Zpráva o stavu lesa a lesního hospodářství 2021. Ministerstvo zemědělství ČR, Praha.
- Rieuwerts, J.S., Farago, M., Cikrt, M., Bencko, V., 1999:** Heavy Metal Concentrations in and Around Households Near a Secondary Lead Smelter. *Environmental Monitoring and Assessment* 58(3), 317-335.
- Schroth, A.W., Bostick, B.C., Kaste, J.M., Friedland, A.J., 2008:** Lead sequestration and species redistribution during soil organic matter decomposition. *Environmental Science & Technology* 42(10), 3627-3633.
- Suchara, I., Sucharová, J., 2004:** Distribution of 36 Element Deposition Rates in a Historic Mining and Smelting Area as Determined Through Fine-Scale Biomonitoring Techniques Part II: Relative Long-Term Accumulated Atmospheric Deposition Levels. *Water, Air, and Soil Pollution* 153(1), 229-252.

PRÍPRAVA BIONANOČASTÍČ ŽELEZA V INERTNEJ A AERÓBNEJ ATMOSFÉRE ZA ÚČELOM ODSTRAŇOVANIA PCB

Marcela Tlčíková¹, Hana Horváthová^{1,2}, Jana Gavúrová³,
Katarína Dercová³, Ľubomír Jurkovič¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
Katedra geochémie, tlcikova2@uniba.sk

²Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kuttikova 17, 852 50, Bratislava, horvathova@cenvi.sk

³Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Katedra biotechnológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, katarina.dercova@stuba.sk

ÚVOD

Bionanočastice (BNČ) železa pripravené zelenou syntézou z odpadového potravinárskeho materiálu sa javia byť potenciálne perspektívne na degradáciu ťažko odstrániteľných kontaminantov. Zelená syntéza predstavuje alternatívnu metódu prípravy BNČ z fytochemikálií v interakcii so soľami kovu. BNČ železa pripravené z kávy a kávovej usadeniny umožňujú atraktívny spôsob využitia potravinárskeho odpadu. Na rozdiel od vzdušnej atmosféry, prípravou BNČ v inertnej atmosfére sa dokáže znížiť ich okamžitá oxidácia a pasivácia, až po dobu ich aplikácie. Polychlórované bifenyly (PCB) predstavujú toxický, ťažko degradovateľný, volatilný a perzistentný polutant, ktorý bol pôvodne na Slovensku vyrábaný v závode Chemko Strážske ako prímies do oleja a transformátorov alebo chladiacich zmesí. Komerčná zmes kongenéro PCB Delor 103 bola primárnym produktom výroby v závode Chemko Strážske. Dodnes je lokalita (najmä riečny sediment) rozsiahlo kontaminovaná pozostatkami z výroby.

METODIKA

Zelená syntéza bionanočastíc železa

Na syntézu BNČ sa použila káva a kávová usadenina, ako potravinársky odpad (Bellarom – Brazil 100 % Arabica). Extrakcia sekundárnych metabolitov z vybraných materiálov prebehla konvenčnou extrakčnou metódou v systéme kvapalina-kvapalina, pričom musela prebiehať v tmavom prostredí (fotooxidácia polyfenolov), za stáleho miešania, pri 80 °C. K precipitácii BNČ železa došlo po pridaní železnatého prekursora do vodného ochladeného extraktu, pričom sa ihneď pozorovala farebná zmena. Polovica extraktov so železnatou soľou sa prebublávala argónom pre vytvorenie anaeróbneho prostredia. Syntéza prebiehala 48 hodín, na trepačke pri 20 °C. BNČ sa scentrifugovali a použili na degradačné experimenty.

Degradačné experimenty

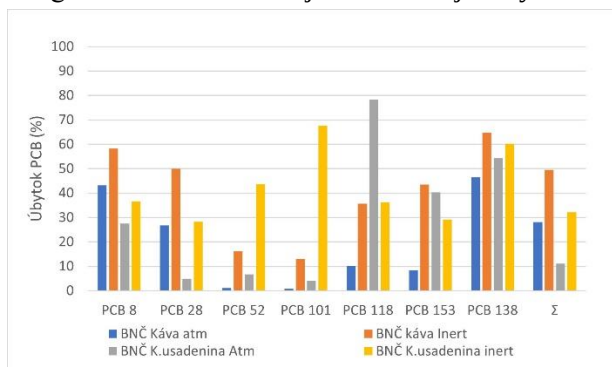
BNČ železa z kávy a kávovej usadeniny syntetizované v inertnej a vzdušnej atmosfére sa použili v experimente na elimináciu PCB (zmes Delor 103) v umelo kontaminovanom vodnom systéme po dobu 7 a 14 dní. Sledoval sa úbytok jednotlivých kongenéro PCB: PCB 8 (2,4'-CB), PCB 28 (2,4,4'-CB), PCB 52 (2,2',5,5'-CB), PCB 101 (2,2',4,5,5'-CB), PCB 118 (2,3',4,4', 5-CB), PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-CB) a PCB 138 (2,2',3,4,4',5-CB). Zostatok nedegradovaných PCB sa extrahoval do n-hexánu a stanovil na GC s ECD.

VÝSLEDKY

Namletá káva obsahuje vysoký obsah fenolických zložiek s hydroxylovými skupinami, ktoré by mali predstavovať primárny spôsob reakcie so železnatými soľami za vzniku sieťových štruktúr, čo je princípom zelenej syntézy BNČ. Kávová usadenina, ako odpadový produkt, obsahuje množstvo nevytluhovaných a znovuvyužitelných organických látok, čo predstavuje potenciálny návrh na odpadovú cirkuláciu ako sekundárny benefit experimentu. Syntetizované BNČ železa v argónovom prostredí a vzdušnej atmosfére sa aplikovali na degradáciu zmesi Delor 103 po dobu 7 dní (obr. 1) a 14 dní (obr. 2).

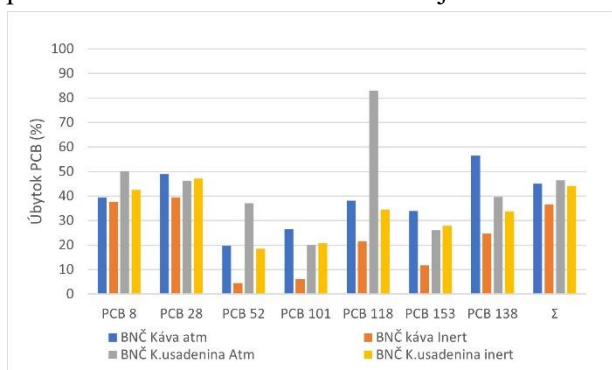
Úbytok sumy 7 kongenéro PCB počas 7 dní pri aplikácii BNČ železa v inertnej atmosfére dosiahol 50 % (káva) a 32 % (kávová usadenina), pričom pri vzdušnej atmosfére sa úbytok sledoval maximálne 28 % (káva) a 11 % (usadenina). Výsledky úbytku jednotlivých kongenéro PCB naznačujú oveľa vyšší percentuálny úbytok PCB pri BNČ železa v inertnej atmosfére. Inertná atmosféra teda zabezpečila konzervovanie BNČ železa, pričom sa začali pasivovať až pri kontakte so vzduchom – teda pri degradačných experimentoch. BNČ železa pripravené na vzduchu

vykazovali nižšiu aktivitu degradácie jednotlivých kongenénov PCB a teda aj ich celkovej sumy PCB.



Obr. 1 7-dňová degradácia PCB bionanočasticami železa.

Pri degradácii PCB po 14 dňoch sa sledoval opačný trend. V tomto prípade sa BNČ železa v inertnej atmosfére ukazujú byť podobne, priam až menej efektívne na zníženie PCB ako BNČ železa vo vzdušnej atmosfére. Pravdepodobne mohlo ísť o rýchlejšie pasivovanie a tým aj inaktiváciu BNČ v inertnej atmosfére, nakoľko dlhodobšie vystavenie sa vzduchu na ne mohlo pôsobiť negatívnejšie ako na BNČ pripravené na vzduchu. Najvyšší dosiahnutý percentuálny úbytok sumy kongenénov PCB sa sledoval v prípade BNČ železa z kávovej usadeniny pripravenej vo vzdušnej atmosfére (46 %). Celkové sumy kongenénov PCB jednotlivých BNČ železa pripravené v inertnej a vzdušnej atmosfére nevykazujú štatisticky významné rozdiely. Z tohto hľadiska môžeme považovať dlhodobšie pôsobenie BNČ železa ako efektívnejšiu metódu.



Obr. 2 14-dňová degradácia PCB bionanočasticami železa.

Získané výsledky naznačujú, že pri 7-dňovej degradácii PCB sa javia účinnejšie BNČ železa z kávy v inertnej atmosfére, zatiaľ čo pri 14-dňovej degradácii PCB mierne prevládajú BNČ železa z kávovej usadeniny vo vzdušnej atmosfére.

ZÁVER

Zelená syntéza BNČ železa z kávy (slúžila ako kontrola) a kávovej usadeniny bola úspešná, čím sa potvrdila možnosť opätovného využitia potravinárskeho odpadu. Predbežné experimenty naznačujú, že syntéza BNČ v inertnej atmosfére dosiahla najvyššiu efektivitu pri 7-dňovej (krátkodobej a rýchlej) aplikácii BNČ železa na degradáciu PCB. Na 14-dňovú (dlhodobejšiu) inkubáciu sa preukázali efektívnejšie BNČ železa pripravené za aeróbných podmienok.

Pod'akovanie: Práca bola podporená Grantom pre mladých vedeckých pracovníkov Univerzity Komenského v Bratislave č. UK/168/2023.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Markova, Z., Novak, P., Kaslik, J., Plachtova, P., Brazdova, M., Jancula, D., Siskova, K.M., Machala, L., Marsalek, B., Zboril, R., Varma, R., 2014: Iron(II,III)- Polyphenol Complex Nanoparticles Derived from Green Tea with Remarkable Ecotoxicological Impact, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(7):1674-1680
- Horváthová, H., Dercová, K., Tlčíková, M., Hurbanová, M., 2022: Biologická syntéza nanočastíc: raslitnné bionanočastice na báze železa pre remediáciu kontaminovaného životného prostredia, *Chemické listy* 116:405-415.
- Dikshit, P.K., Kumar, J., Das, A.K., Sadhu, S., Sharma, S., Singh, S., Gupta, P.K., Kim, B.S., 2021: Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: Applications and Limitations. *Catalysts*, 11(8), 902.

MINERALÓGIA PRIMÁRNYCH FÁZ ZO VZORIEK PÔD, RIEČNYCH SEDIMENTOV A HALDOVÉHO MATERIÁLU VYBRANÝCH STARÝCH BANSKÝCH DIEL

Peter Toth^{1,2}, Dušan Kúšik², Peter Šefčík²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, peter.toth152@gmail.com

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11

ÚVOD

Starých banských diel je na území Slovenskej republiky veľmi veľa. Podľa údajov z registra SBD ŠGÚDŠ viac ako 18 000, pričom banské odpady vo forme hald a spracovateľských hút (trosky) ostali v blízkosti aglomerácií a čiastočky hald v rôznej forme prenikajú do okolitých pôd ako aj riečnych sedimentov, z ktorých sa následne môžu uvoľňovať potenciálne toxické prvky pre organizmy. Hlavným cieľom tejto práce bolo určiť, čo po chemickej stránke tieto čiastočky tvoria a určiť ich potenciál rozpadu a zloženie prvkov, ktoré by mohli uvoľňovať.

ŠTUDOVANÉ LOKALITY

V rámci projektu „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska - 2.časť“ (ZMEZ2) je monitorovaných celkovo 40 lokalít zameraných na odpady po banskej činnosti. V rámci tejto práce bolo vybraných 8 lokalít zobrazených v tab. 1, na ktorých sme sa venovali predovšetkým štúdiu pevných materiálov. Toto štúdium bolo zamerané na sledovanie primárnych fáz a následne sme sa venovali štúdiu zvetrávacích procesov, ktoré v tejto práci už nie sú zahrnuté.

METODIKA

Počas terénnych prác bolo odobratých 25 vzoriek označených PS, SD a S z 8 lokalít (tab. 1). Z toho bolo študovaných 6 nábrusov (429-3, 430 2S, 402-1B, C, D a 425-5) a 19 výbrusov. Kvantitatívne chemické analýzy (EDS, WDS) minerálov boli realizované na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX100 na ŠGÚDŠ v Bratislave. Vzorky boli merané meracím napätím 15 a 25 kV s veľkosťou lúča 5 – 10 µm. Oxidy, karbonáty boli merané najmä pod meracím napätím 15 kV, avšak miestami sa nechali analyzovať aj za prítomnosti sulfidov ako aj sulfosolí pod napätím 25 kV. Jednotlivé prvky boli upravené vzhľadom na detekčné limity. Samotné minerály boli porovnávané s oficiálnymi databázami IMA, Mineralogy database, Ruff, Athena ako aj Mindat.org.

VÝSLEDKY

Vo vzorkách sa podarilo identifikovať pestrú škálu rudných ako aj nerudných fáz zastúpených sulfidmi, sulfosolami, zliatinami, horninotvornými a žilnými minerálmi ako aj silikátovou taveninou. Stručne budú vypísané len tie najpodstatnejšie, ktoré vplývajú značne na sekundárne procesy (zdroj prvkov), ako aj silikáty tavenín a hlavné prvky z ktorých sú zložené. Horninotvorné ako aj žilné nerudné minerály budú stručne charakterizované spolu.

Názov lokality	Vzorka
Čučma (bývalý banský závod)	SD 402-1
	SD 402-2
	PS 402-3
	PS 402-1A
	PS 402-1B
	PS 402-1C
	PS 402-1D
Dolná Lehota (lom, štôlne a haldy)	PS 402-2G
	SD 404-2
Jasenie - Soviansko (halda)	PS 404-2
	PS 410-2
	PS 410-5
Pukanec (štôlne a haldy)	PS 410-6
	SD 422-2-1
Rákoš (štôlne a haldy)	PS 423-1
	PS 423-2
	PS 423-3
	PS 423-4
	PS 423-4A
	PS 423-5
	PS 423-6
	PS 423-10
	PS 425-5
Rožňava - Ďurov Laz (štôlne a haldy)	PS 425-5
Špania Dolina (odkalisko 1)	PS 429-3
Špania Dolina (odkalisko 2)	PS 430-2S

Tab. 1 Zoznam študovaných lokalít.

Horninotvorné minerály

Sú zastúpené karbonátmi hypidiomorfných až idiomorfných klencovitých tvarov do niekoľko mm. Zistili sa siderity, rodochrozity (Čučma a Rákoš) ako aj Fe dolomity (Jasenie). Z ostatných nerudných fáz je dominantný kremeň (aj v taveninách), muskovit, barit menej prítomný je biotit, chlorit, živce, turmalín a akcesoricky je

zastúpený pyroxén, amfibol, apatit, monazit, xenotím, zirkón, rutíl, ilmenit, scheelit a magnetit.

Rudné fázy prítomné v žilovine

Minerály tetraedritovej skupiny ($\text{Cu}_{10}(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Hg})_2(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$) sa našli na lokalitách Čučma, Rákoš a Jasenie. Sú reprezentované hypidiomorfnými zrnami tetraedritu do 300 μm a tennantitu do 50 μm . Na lokalite Čučma sa našli oba hore uvedené členy a obsahujú 37,0 – 40,7 hmot. % Cu, 13,5 – 28,8 hmot. % Sb, 24,9 – 25,2 hmot. % S, 0,0 – 10,6 hmot. % As, 5,3 – 7,0 hmot. % Fe, 1,0 – 2,9 hmot. % Hg, 0,6 – 1,6 hmot. % Zn ako aj Ag, Pb, Bi do 1,0 hmot. %. Vidieť tu peknú zonálnosť medzi tetraedritom a tennantitom. Z lokality Rákoš bol identifikovaný tetraedrit. Obsahuje 37,0 – 38,5 hmot. % Cu, 28,8 – 29,1 hmot. % Sb, do 25,0 hmot. % S, 5,3 – 5,8 hmot. % Fe, 1,2 – 1,9 hmot. % Hg, 1,3 – 1,5 hmot. %. V Jasení bol orientačne určený Ag tetraedrit zmeraný EDS na kontakte s galenitom, kremeňom ako aj ceruzitom.

Pyrit/Arzenopyrit bol identifikovaný na lokalitách Čučma, Dolná Lehota, Jasenie a Rákoš. Je alotriomorfných až hypidiomorfných tvarov do 500 μm buď v kremeň-muskovitovej hmote (Dolná Lehota, Čučma), kremeň-karbonátovej žilovine (Rákoš) alebo galenitom uzavretý v kmeni a Fe-dolomite (Jasenie) ako aj s inými akcesorickými horninotvornými fázami. V rámci trosiek tvorí dendritické agregáty do 300 μm prípadne 20 μm veľké útvary v asociácii s ostatnými rudnými fázami (Čučma). **Pyrit** (FeS_2) má okolo 53,0 hmot. % Fe, 48,0 hmot. % S s prímiesou Ni do 2 hmot. % (Rákoš). Samotný **arzenopyrit** (FeAsS) sa našiel len na lokalite Čučma a je idiomorfných tvarov do 100 μm v asociácii s tetraedritom pričom obsahuje od 43,0 – 48,0 hmot. % As, 36,5 hmot. % S – 38,5. % Fe, od 17,6 – 21,2 hmot. % S a Ni do 2,6 hmot. %.

Sfalerit (ZnS) sa našiel na lokalite Čučma, Špania Dolina 2 a Jasení pričom tvorí alotriomorfné až miestami idiomorfné tvary do 150 μm . V kmeni sa nachádza na lokalite Čučma kde obsahuje do 6,6 hmot. % Fe a v Jasení je spolu s galenitom v kmeni. Identifikovaný bol aj v taveninách trosiek v Čučme vo forme úzkeho pásika do 50 μm v spoločnej asociácii s troilitom, galenitom a cervantitom do 32,0 hmot. % Zn, 31,0 hmot. % Fe a 32,1 hmot. % S s prímiesami Cu do 4,5 hmot. % a Sb 1,4 hmot. %. V Španej Doline 2 tvorí do 100 μm veľké guľovité agregáty spolu s owensitom, fayalitom a gahnitom ako aj s galenitom a FeZnTiAl oxidom. Obsahuje do 47,3 hmot. % Zn, 31,0 hmot. % S a 20,7 hmot. % Fe.

Galenit (PbS) na lokalite Jasenie tvorí alotriomorfné až hypidiomorfné zrná do 500 μm s charakteristickou trojuholníkovou štiepatelnosťou

a zároveň zvetráva na ceruzit a *anglesit*. Nachádza sa v kremeň-dolomitovej žilovine v asociácii s pyritom ako aj v čistej kremennej žilovine s tetraedritom, pyritom a sfaleritom. Obsahuje do 88,75 hmot. % Pb, 14,1 hmot. % S a 1,4 hmot. % Fe. V taveninách sa vyskytuje na Čučme kde je alotriomorfný do 100 μm s kuprostibitom, chalkopyritom, seinäjokitom, kubanitom, FeS_2 , SbPb a SbFe zliatinou a je aj na kontakte s troilitom a cervantitom v blízkosti so sfaleritom. Zároveň v Španej Doline 2 je v asociácii sfaleritu, fayalitu a bližšie neurčeného FeZnTiAl oxidu.

Chalkopyrit tvorí alotriomorfné až hypidiomorfné zrná do 800 μm . Našiel sa na lokalite Čučma, Rákoš a Špania Dolina 2. V taveninových troskách sa vyskytuje samostatne na lokalite Špania Dolina 2 a v Čučme asociuje s westervelditom a seinäjokitom prípadne s kubanitom, kuprostibitom, galenitom, FeS_2 a SbPb a SbFe zliatinami (**Obr. 1**). V Rákoši je na kontakte kremeňa. Obsahuje do 35,3 hmot. % S, 35,0 hmot. % Cu, 31,0 hmot. % Fe bez výrazne iných prímiesí.

Antimonit (Sb_2S_3) sa našiel na troch lokalitách reprezentovaných Čučmou, Dolnou Lehotou a Rožňavou. Na všetkých lokalitách asociuje s kremeňom. Na lokalite Čučma je antimonit vo forme alotriomorfných klastov do 700 μm a pretína ho žilka zinkenitu. Obsahuje do 72,0 hmot. % Sb a 30 hmot. % S.

Zinkenit ($\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$) sa našiel v Čučme kde tvorí 500 μm dlhú žilku pretínajúcu antimonit ako aj vo forme drobných inklúzií do 30 μm v antimonite pričom je alotriomorfných až hypidiomorfných tvarov. Jeho zloženie je okolo 46,0 hmot. % Sb, 32,0 hmot. % Pb a 24,4 hmot. % S.

Ullmannit (NiSbS) sa našiel len na lokalite Rákoš kde tvorí hypidiomorfné až idiomorfné kryštály do 100 μm v asociácii s pyritom a chalkopyritom v kremeň-karbonátovej mase. Obsahuje do 53,3 hmot. % Sb, 27,5 hmot. % Ni, 15,6 hmot. % S, 3,8 hmot. % As.

Cinabarit (HgS) je na lokalite Rákoš vo forme oválnych tvarov do 50 μm uzavretý v pyrite prípadne asociuje s baritom, karbonátom, muskovitom a kremeňom. V Španej doline 2 tvorí alotriomorfné až hypidiomorfné zrná do 200 μm kde obsahuje do 89,2 hmot. % Hg, 14,7 hmot. % S.

Hematit (Fe_2O_3) je na lokalite Rákoš kde tvorí ihlicovité agregáty do 500 μm pretaté sideritom v asociácii pyritu, muskovitu, kremeňa a apatitu. Je čistý a obsahuje do 70,0 hmot. % Fe.

Magmatické fázy trosiek

Silikátové taveniny boli v rámci trosiek nájdené na lokalite Čučma, Špania Dolina (1, 2) a dominantne reprezentujú dve odlišné fázy ihlicovitých tvarov miestami do 50 μm (Čučma) medzi **Ca živcom (anortit)** a **pyroxénom (augit)** zo zmesným zložením padajúcim do poľa spinelu a v menšej miere sú tvorené inými silikátmi. Generálne sú teda bohaté na **SiFeAlCa** s obsahom do 33,0 hmot. % Si, 24,0 hmot. % Fe, 10,0 hmot. % Al, 7,5 hmot. % Ca, 3 hmot. % K, 2,3 hmot. % Mg, Sb a Zn. Uzatvárajú guľovité zrná rudných fáz. V rámci týchto útvarov bol na lokalite Čučma identifikovaný **FeSi oxid** hypidiomorfných až idiomorfných pyramidálnych tvarov do veľkosti 30 μm v asociácii s troilitom, bornitom a PbFeSbS fázou. Obsahuje do 64,3 hmot. % Fe a 4,7 hmot. % Si. V rámci lokality Špania Dolina 2 sa našiel bližšie neurčený **FeZnTiAl oxid. Fayalit** tvorí alotriomorfné zrná do 100 μm v spoločnej asociácii s gahnitom, sfaleritom a owensitom. Obsahuje 45,2 hmot. % Fe, 14,1 hmot. % Si, 6,3 hmot. % Zn a 2,2 hmot. % Mg. **Gahnit** vytvára alotriomorfné zrná do 80 μm v spoločnej asociácii s fayalitom, sfaleritom a owensitom s obsahom 28,8 hmot. % Al, 21,6 hmot. % Zn a 13,9 hmot. % Fe.

Bornit až anomálny bornit (Cu_5FeS_4) sa našiel na lokalite Čučma vo forme 100 μm veľkých nepravidelných útvarov v asociácii s troilitom, PbSbFeS a FeSi oxidom ako aj 30 μm veľkých guľovitých hypidiomorfných tvarov spolu so seinäjokitom. Obsahuje 53,5 – 61,6 hmot. % Cu, 25,6 – 28,9 hmot. % S, 11,7 – 21,3 hmot. % Fe a 3,4 hmot. % Zn. Druhý jeho výskyt je v troskách na lokalite Špania Dolina 1, 2 pričom tvorí zrná do 2 mm v asociácii s troilitom a obsahuje okolo 58,0 hmot. % Cu, 28,4 hmot. % S a 14,5 – 19,0 hmot. % Fe.

Kubanit (CuFe_2S_3) tvorí na lokalite Čučma alotriomorfné zrná do 500 μm . Asociuje s chalkopyritom, seinäjokitom, galenitom, kuprostibitom a inými bližšie neurčenými FeCuS fázami a SbFe zliatinami. Obsahuje 42,0 – 49,6 hmot. % Fe, 32,6 – 34,3 hmot. % S, 20,65 – 23,4 hmot. % Cu, Zn 3,0 hmot. % a Mn 1,2 hmot. %. Zo Španej Doliny 2 je guľovitého tvaru veľkosti do 50 μm a asociuje s SbFeCu zliatinou. Obsahuje do 42,5 hmot. % Fe, 32,8 hmot. % S a 26,2 hmot. % Cu.

Putoranit ($\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,2}\text{S}_2$) sa našiel len na lokalite Čučma vo forme agregátov do 100 μm na okraji značne oxidovaný. Asociuje so zlatogoritom. Chemicky je tvorený 39,5 hmot. % Cu, 30,2 hmot. % Fe a 30,0 hmot. % S.

Troilit (FeS) je alotriomorfný do 200 μm a na lokalite Čučma asociuje s bornitom,

sfaleritom, galenitom a cervantitom ako aj PbSbFeS fázou a FeSi oxidom. Obsahuje 63,4 hmot. % Fe, 37,0 hmot. % S a 1,1 hmot. % Cu. V Španej Doline 1 tvorí zrnité agregáty do 100 μm v bornite a guľovité agregáty do 50 μm s CuSb fázou. Obsahuje do 62,1 hmot. % Fe, 36,1 hmot. % S a 2,1 hmot. % Cu.

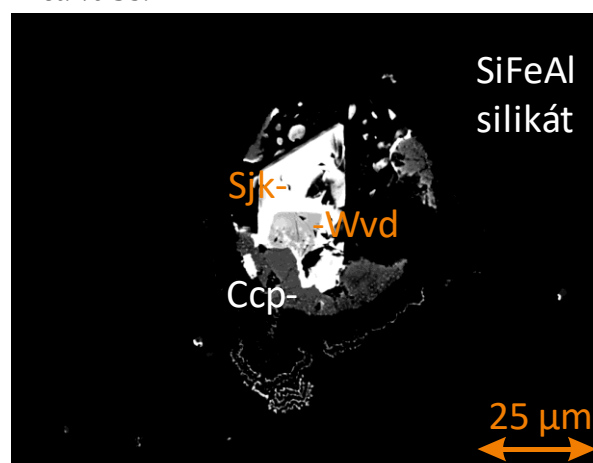
Mooihoekit ($\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$) sa našiel len v Španej doline 2. Vystupuje vo forme alotriomorfných zrn do 300 μm a obsahuje do 36,2 hmot. % Cu, 32,7 hmot. % S a 32,2 hmot. % Fe.

Haycockit ($\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$) sa našiel len v Čučme kde tvorí 25 μm veľké zrnité agregáty spolu so zlatogoritom. Obsahuje do 36,9 hmot. % Fe, 31,7 hmot. % Cu, 30,1 hmot. % S a 1,5 hmot. % Zn.

Owensit bez bária? ($(\text{Pb})_6(\text{Cu}, \text{Fe})_{25}\text{S}_{27}$) sa našiel v Španej Doline 2, pričom tvorí oválne alotriomorfné zrn do 50 μm v asociácii so sfaleritom, fayalitom a gahnitom. Obsahuje do 43,6 hmot. % Pb, 28,5 hmot. % Cu, 20,5 hmot. % S, 10,3 hmot. % Fe a 1,4 hmot. % Sn.

Fe-zlatogorit (CuFeSb_2) bol identifikovaný len na lokalite Čučma pričom tvorí hypidiomorfné zrná do 50 μm veľké v spoločnej asociácii s putoranitom a haycockitom. Obsahuje 51,6 – 68,3 hmot. % Sb, 13,8 hmot. % Fe, 13,7 – 18,2 hmot. % Cu, 3,0 – 4,8 hmot. % S, 0,3 – 4,7 hmot. % Ni, 0,3 – 3,3 hmot. % As a 2,6 hmot. % Pb.

Kuprostibit (Cu_2Sb) sa našiel len na lokalite Čučma kde tvorí 100 μm veľké alotriomorfné zrná spolu s SbPb, SbFe zliatinami, galenitom, seinäjokitom, kubanitom, FeS_2 a chalkopyritom. Chemicky je tvorený do 55,7 hmot. % Cu a 50,0 hmot. % Sb.



Obr. 1 (BSE) Asociácia seinäjokitu (Sjk) s westervelditom (Wvd) a chalkopyritom (Ccp) z Čučmy (PS 402-1A).

Seinäjokit (FeSb_2) je prítomný na lokalite Čučma pričom tvorí alotriomorfné až idiomorfné tvary do 100 μm a asociuje s bornitom, chalkopyritom, westervelditom ako aj kubanitom,

galenitom, kuprostibitom, FeS_2 a SbCuFePb zliatinami (obr. 1). Chemicky je tvorený 70,17 – 81,5 hmot. % Sb, 13, – 19,4 hmot. % Fe, 0,8 – 8,3 hmot. % Ni, 0,9 hm. – 10,2 hmot. % As, 2,0 hmot. % Cu a 1,3 hmot. % Co. Zo Španej Doliny 2 vytvára alotriomorfne zrná do 80 μm . Obsahuje do 78,6 hmot. % Sb, 13,4 hmot. % Fe, 4,8 hmot. % Ni, 3,7 hmot. % As a 2,6 hmot. % Co.

Westerveldit (FeAs) sa našiel na lokalite Čučma kde tvorí hypidiomorfne zrná do 25 μm v asociácii s chalkopyritom a seinäjokitom (obr. 1). Obsahuje do 51,9 hmot. % As, 43,0 hmot. % Fe, 3,4 hmot. % Sb, 2,8 hmot. % Ni a 1,6 hmot. % Co.

Z oblasti Španej Doliny 2 je zaujímavosťou nález alotriomorfnych zŕn **rýdzeho zlata** a pravdepodobne **akantitu** (AgS_2). Ďalej je prítomná **BiSb** zonálna fáza s obsahom Bi do 91,1 hmot. % a Sb do 33,0 hmot. % ako aj iné **CuSbFe** zliatiny. Z Čučmy sa našli aj rôzne iné **PbSbFe** bližšie neurčené sulfidy ako aj **SbFeCuPb** zliatiny v asociácii s vyššie uvedenými sulfidmi a ich fázami.

DISKUSIA A ZÁVER

Študované lokality obsahujú materiál, ktorý je veľmi pestrý od rúd po nerudy, ale aj taveniny. Sb mineralizácie sú na Slovensku, tým aký mal antimón význam v našich podmienkach, relatívne dobre spracované a porovnávané v rôznych prácach. Konkrétne z Čučmy tvorí antimonit samostatné žilky a zinkenit sa vyskytuje v rámci kremenných žíl v asociácii s inými sulfosolami (Klimko et al., 2009) prípadne ako inklúzia vo sfalerite (Beňka a Caňo, 1992). Zaujímavé na študovanej vzorke je pretínanie antimonitu zinkenitom. Na lokalite Rákoš uvádza (Miškovič, 1990) z karbonátových konkrécií ullmannit v asociácii s pyritom, chalkopyritom, tetraedritom a inými. Samotný cinabarit v asociácii s pyritom ako aj inými fázami zaraďuje k ortuťovej mineralizácii. Ložisko Jasenie - Soviansko je známe ťažbou olovených rúd, pričom rudná mineralizácia zahŕňa galenit, sfalerit, tetraedrit, freibergit, Pb – Sb sulfosoli, zlato, chalkopyrit a markazit (Luptáková a Pršek, 2004; Luptáková 2007). Nami zistený Ag tetraedrit v asociácii s galenitom je v dobrej zhode s týmito prácami. Z Dolnej Lehoty patria antimonit a pyrit k častým minerálom pričom vystupujú väčšinou vo forme hniezd, žiliek a ihličkovitých kryštálov (Lalinská et al., 2004). V okolí Ďurovho Lazu je viacero banských diel s antimonitovou mineralizáciou s výskytom zinkenitu (Števko, 2022; Ozdín, 2009), čo sa zhoduje s našimi údajmi. Špania Dolina je historická lokalita ťažby Cu rúd najmä chalkopyritu a tetraedritu, pričom nami študovaný

chalkopyrit pravdepodobne patrí k žilovine ale nie je vylúčený ani jeho metalurgický pôvod.

Zaujímavé je najmä samotné fázové štúdium trosiek, ktoré doteraz nebolo na území Slovenska výraznejšie spracované a preto by sa tejto oblasti mohla v budúcnosti venovať zvýšená pozornosť. Práca (Demko et al., 2015) riešila mineralógiu týchto vzoriek pričom identifikovala fayalit, pyrotit, galenit a Fe sfalerit z lokality Lintich ďalej spinely, FeCr , CrSi , AlMgCr zliatiny, MgO , brucit karbonáty z Istebného a ZnPbAsS sulfid z Dubnice nad Váhom.

Niektoré z týchto fáz boli zistené aj v tejto práci avšak iné neboli doteraz známe. Namerané členy poukazujú na pestrú paletu fáz závislú od pôvodných minerálov dodaných do peci a do budúcnosti pre ich lepšie poznanie je potrebná ich RTG štruktúrna analýza. Čo sa týka porovnania tavenín a rudných fáz zo zahraničnými prácami tak Zn-Fe S predstavuje tuhý roztok ktorý môže mať až do 40 hmot. % Fe (Nesse, 2013), na základe ktorého sme ho priradili ku Fe sfaleritu. Samotné Cu-Fe-S fázy boli okrem mineralogických databáz porovnané s prácou (Cabri, 1973). Nami určené fáza padajúca do poľa Pb owensitu bez Ba je porovnateľná s prácou (Szymański, 1995). Silikátové textúry v týchto taveninách sa dajú porovnať s prácou (Boujibar et al., 2014).

Pod'akovanie: Táto práca vznikla vďaka projektu (geologickej úlohy) Operačného programu kvalita životného prostredia „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 2. časť“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód žiadosti: NFP310010AXF2).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Beňka, J., Caňo, F., 1992:** Mineralógia, paragenéza a geochémia antimonitových žíl v oblasti Betliar-Čučma-Volovec. Západné Karpaty, sér. Mineralógia, petrografia, geochémia, metalogenéza 15, 61-91.
- Boujibar, A., Andrault, D., Bouhifd, A. M., Bolfan-Casanova, N., Devidal J., Trcera, N., 2014:** Metal-silicate partitioning of sulphur, new experimental and thermodynamic constraints on planetary accretion. Earth and Planetary Sciences Letters, 391, 42-54.
- Cabri, J.L., 1973:** New data on Phase Relations in the Cu-Fe-S System. Economic Geology 68, 4, 443-454.
- Demko, R., Šefčík, P., Luptáková, J., 2015:** Mineralogický, chemický a štruktúrny výskum odpadového troskového materiálu na vybraných lokalitách Slovenska. Zborník konferencie Geochémia 2015, ŠGÚDŠ a SAGCH, 24-27.

- Klimko, T., Chovan, M., Huraiová, M., 2009:** Hydrotermálna mineralizácia na antimonitových žilách Spišsko-gemerského rudohoria. *Mineralia Slovaca*, 41, 2 11-132.
- Lalinská, B., Kyselica, M., Chovan, M., 2004:** Hydrotermálna mineralizácia ložiska Lom, Nízke Tatry. *Mineralia Slovaca*, 36, 3-4, 265-272.
- Luptáková, J., 2007:** Hydrotermálna Pb-Zn mineralizácia v Tatrickej tektonickej jednotke Západných Karpát. Manuscript, dizertačná práca, Univerzita Komenského v Bratislave, 1-201.
- Luptáková, J., Pršek, J., 2004:** Sulfosoli z Pb-Zn mineralizácie na ložisku Jasenie-Soviansko (Nízke Tatry). *Mineralia Slovaca*, 36, 3-4, 286-290.
- Miškovič, J., 1990:** Mineralogicko-paragenetické pomery na ortuťovom ložisku Rákoš. *Mineralia Slovaca*, 22, 1, 68.
- Nesse, D.W., 2013:** Introduction to optical mineralogy. (4th ed.). New York: Oxford University Press. 1-121.
- Ozdín, D., 2009:** Antimonitové ložisko Čučma. *Minerál*, 17, 5, 420-423.
- Ozdín, D., 2012:** Primárna mineralizácia špaňodolinského rudného poľa. *Minerál*, 20, 4, 359-372.
- Szymański, T.J., 1995:** The crystal structure of owensite, $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{25}\text{S}_{27}$, a new member of the djerfisherite group. *The Canadian Mineralogist*, 33, 671-677.
- Števkó, M., 2022:** Prehľad nových nálezov z vybraných lokalít v Spišsko-gemerskom rudohorí. *Minerál*, 30, 5, 387-413.

MINERALOGICKO-PETROLOGICKÁ CHARAKTERIZÁCIA BENTONITU Z LOŽISKA MICHAĽANY-LASTOVCE A JEHO OKOLIA

Peter Uhlík¹, Faisal A. Gread¹, Adrian Biroň², Michal Majdan³, Juraj Šurka²,
Jana Brčeková¹, Oľília Lintnerová¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, peter.uhlik@uniba.sk

²Ústav vied o Zemi SAV, v.v.i., Geologický odbor, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, biron@savbb.sk

³REGOS, s.r.o. Dúbravská cesta 2, 841 04 Bratislava, majdan@regos.sk

ÚVOD

Bentonit je ílová nerudná surovina, ktorá vzniká predovšetkým premenou vulkanického skla. Kvalita bentonitu v procese jeho vzniku je ovplyvňovaná množstvom vulkanického skla, chemizmom pôvodnej vulkanickej horniny, prítomnosťou fluíd a ich chemizmom a cirkuláciou.

Bentonity majú výbornú sorpčnú schopnosť, schopnosť zväčšovať objem pri styku s vodou (napúchavosť), plasticitu, väznosť, vysoký merný povrch a vysokú kapacitu vymeniteľných kationov. Tieto vlastnosti umožňujú ich široké využitie (pozri napr. Carrado a Komadel, 2009; Eisenhour a Reisch, 2006; Eisenhour a Brown, 2009; Christidis a Huff, 2009). Hlavnou zložkou bentonitu je ílový minerál zo skupiny smektitov, najčastejšie montmorillonit. Bentonit ho obsahuje aspoň 50 %, čím viac tým lepšie.

SR s ročnou produkciou bentonitu okolo 250 kt a celkovými zásobami viac ako 56 000 kt patrí k významným svetovým ťažiarom bentonitu (Šoltés et al., 2021). Najväčšia ťažba i kvalita bentonitov je situovaná v jastrabskej formácii, predovšetkým Kremnických vrchoch (Uhlík et al., 2012, 2021; Górnjak et al., 2016; Osacký et al., 2019). Najstaršie objavené a ťažené bentonitové ložiská na území SR sa nachádzajú na východnom Slovensku, ich výskum začal už v 50.-60. rokoch 20. storočia (Gregor a Čičel, 1969). Ložisko Michalany-Lastovce je najväčším z nich a tvoria ho sarmatské vulkano-sedimentárne horniny s mocnosťou do 30 m. Horninovú výplň sopečno-sedimentárnych súvrství predstavujú rôzne intenzívne argilitizované ryolitové tufy a tufity, tufitické íly a bentonity, ako aj rozptýlený limnosilicit a diatomit. V podloží ložiska sa vyskytujú subhorizontálne uložené vrchnobádenské až spodnosarmatské slienité vápnité íly. Bentonit tvorí jemnozrnnú, bielu, svetlosivú až zelenošedú plastickú horninu. (Harcek, 1963; Horský, 1994; Slávik et al., 1971). Ložisko Michalany-Lastovce je ťažené spoločnosťou LB MINERALS a táto

ťažba predstavovala v roku 2019 7 % podiel celoslovenskej produkcie (Šoltés et al., 2021).

Predkladaná práca má za cieľ prezentovať aktuálnu základnú charakteristiku piatich povrchových vzoriek z ložiska Michalany-Lastovce a ich porovnanie so vzorkami z aktuálnych prieskumných vrtov z okolia bentonitového ložiska. Prieskum realizovala spoločnosť REGOS, s.r.o. v roku 2022.

MATERIÁL A METODIKA

Tri vzorky pochádzajú priamo z ťažobnej jamy, 20-25 m hĺbokej, ložiska Michalany-Lastovce: LA1 – sivý jemnozrnný bentonit (spodná etáž); LA2 – intenzívne limonitizovaná poloha (spodná etáž); LA3 – tmavohnedá poloha nad bentonitom. Dve vzorky pochádzajú z dočasnej skládky čiastočne homogenizovaného bentonitu, pripraveného na predaj, spoločnosti LB MINERALS neďaleko ložiska: LA4 – sivý jemnozrnný bentonit, LA5 – sivý jemnozrnný bentonit s limonitizovanými úlomkami. Na štúdium bolo vybraných tiež 11 vzoriek z vrtov spoločnosti REGOS, s.r.o. Spracovanie a základná charakteristika sú uvedené v Uhlík et al. (2021).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zrnitostné zloženie

V študovaných vzorkách dominuje frakcia pod 63 µm (58-94 hm. %). Väčšina analyzovaných vzoriek má pomer ílovitej a prachovitej frakcie blízky 1:1. Na základe zvýšeného obsahu montmorillonitu v prachovitej frakcie (2-63 µm) bentonitov z jastrabskej formácie, predpokladáme aj tu prítomnosť agregátov, ktoré obsahujú montmorillonit. Zvýšený obsah prachovitej frakcie bol stanovený vo vzorkách, ktoré predstavovali okolité klastické sedimenty. Jemná štrkovitá frakcia nad 2 mm nepresiahla 4,4 hm.% v sledovaných vzorkách.

V piesčitých frakciách dominovali úlomky hornín, kremeň a sľudy. V dvoch vzorkách z vrtu

VLa-1 (24,5-25 a 26-27) boli identifikované aj reliktu framboidálneho pyritu. Potvrdené aj rtg. difrakčnou analýzou.

Rtg. mikrotomografia potvrdila pyroklastický pôvodný materiál, zväčša nehomogénny z rôznymi fragmentami hornín a minerálov. Prevládajú zrná pod 0,5 mm, ktoré sú uložené v jemnozrnnnej matrix, výnimočne je však možné nájsť aj zrná litoklastov cez 1 cm.

pH bentonitov

Hodnota pH bentonitizovaných tufov bola meraná vo vodnej suspenzii a v roztoku s KCl. Hodnoty Ph sa pohybovali od 6,02 až po 7,88 pri meraní vo vode a od 5,32 po 7,57 pri meraní v KCl. Klastické sedimenty boli zásaditejšie okolo 8,5. Súvisí to pravdepodobne s prítomnosťou kalcitu a dolomitu. Rtg. prášková difrakcia identifikovala v týchto vzorkách takmer po 10 hm.% kalcitu a dolomitu.

Mineralógia bentonitizovaných tufov

Hlavnými fázami v študovaných vzorkách sú montmorillonit a opál-C a/alebo opál-CT (opál-C/CT). V štyroch povrchových analyzovaných bentonitizovaných tufov je ich pomer približne 1:1. Obsah montmorillonitu sa v nich pohybuje od 38 do 45 hm.% a opálu-C/CT od 33 do 44 hm. % (tab. 1). Skenovací elektrónový mikroskop (SEM) preukázal podobnú veľkostnú škálu montmorillonitu aj opálu-C/CT okolo 1 mikrometra. V rámci štúdia pomocou SEM je možné nájsť oblasti s dominanciou montmorillonitu, dominanciou opálu-C/CT, ale aj oblasti s viac-menej zhodnou distribúciou oboch fáz.

Rozdielny pomer montmorillonitu a opálu-C/CT je vo vrchnejších polohách. Vzorka LA3 a VLa-2 (3-4 m) majú obsah montmorillonitu 42 resp. 45 hm.%, ale významne nižší obsah opálu-C/CT 2 resp. 6 hm.%. Najhlbšie študovaná vzorka VLa-1 (26-27 m) obsahuje 50 hm.% opálu-C/CT a len 27 hm.% montmorillonitu. Doteraz získané výsledky poukazujú na zmenu obsahu opálu-C/CT v závislosti na hĺbke, z hĺbkou rastie jeho obsah. Toto je však nutné, ešte overiť.

Vzorka LA3, tmavohnedá ílovitá hlina, popri nízkom obsahu opálu-C/CT obsahuje okolo 11 hm. % amorfnej fázy, čo môže byť organická hmota. V limonitizovanej vzorke LA2 bol identifikovaný zvýšený obsah goethitu okolo 10 hm. % v ostatných vzorkách bol obsah goethitu do 1 hm. %. Vzorka klastických jemnozrnných sedimentov, ktorá sa aj makroskopicky odlišovala od bentonitizovaných tufov sa od nich líšila aj zložením. Neobsahovala montmorillonit, len stopy

zmiešanovrstevnatého illit-smektitu, hlavnými fázami bol kremeň a muskovit s illitom.

ZÁVER

Doterajšie aktuálne výsledky povrchových vzoriek z ložiska Michal'any-Lastovce a okolitých vrtoz potvrdzujú predošlé výsledky o relatívne nižšom obsahu montmorillonitu (40-45 hm. %) bentonitov z Kremnických vrchov. A zvýšenom obsahu opálu-C/CT (30-50 hm. %), ojedinele, iba vo vrchných častiach ložiska bol obsah pod 6 hm. %. Rtg. mikrotomografia potvrdila pyroklastický charakter pôvodného materiálu. Okolité jemnozrnné klastické sedimenty (íly až piesky) neobsahujú montmorillonit, ich hlavným ílovým minerálom je illit.

Pod'akovanie: Ďakujeme spoločnostiam REGOS, s.r.o. a LB MINERALS SK, s.r.o. za možnosť odobratia vzoriek. Práca bola podporená projektom APVV-20-0175.

POUŽITÁ LITERATURA

- Carrado, K.A., Komadel, P., 2009:** Acid activation of Bentonites and polymer-clay nanocomposites. *Elements*, 5, 2, 111-116.
- Eisenhour, D.D., Brown, R.B., 2009:** Bentonite and its impact on modern life. *Elements*, 5, 2, 83-87.
- Eisenhour, D., Reisch, F., 2006:** Bentonite. In: Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M. & Krukowski S.T. (Eds.): *Industrial Minerals and Rocks*. 7th Ed. Colorado: SME Inc., 357-368
- Christidis, G.E., Huff, W.D. 2009:** Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements* 5, 2, 93-98.
- Górníak, K., Szydlak, T., Gawel, A., Klimek, A., Tomczyk, A., Sulikowski, B., Olejniczak, Z., Motyka, J., Serwicka, E.M., Bahranowski, K. 2016:** Commercial bentonite from the Kopernica deposit (Tertiary, Slovakia): a petrographic and mineralogical approach. *Clay Miner.* 51, 97-122.
- Gregor, M., Čícel, B., 1969:** Bentonit a jeho využitie. SAV, Bratislava, 1-401.
- Harcek, J., 1963:** Závěrečná správa a výpočet zásob z ložiska Lastovce — bentonit. *Archív. Geologický prieskum, n.p. Žilina, závod Spišská Nová Ves*, 1-110.
- Horský, S., 1994:** Výpočet zásob Bentonitu na výhradnom ložisku Michal'any -Lastovce, *Geologický prieskum, SNV, Košice, Slovakia*, 1-17.
- Osacký, M., Binčík, T., Paľo, T., Uhlík, P., Madejová, J., Czimerová, A., 2019:** Mineralogical and physico-chemical properties of bentonites from the Jastrabá Formation (Kremnické vrchy Mts., Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 70, 5, 433-445.

- Slávik, J., Hruskovič, S., Ocenáš, D., Zuberec, J., 1971:** Ložiská Bentonitov na Slovensku. Mineralia Slovaca Roc. III., 12-13, 561-573.
- Šoltés, S. Kúšik, D., Mižák, J., Kubač, A., 2021:** Slovak minerals yearbook 2020. State Geological Institute of D. Štúr, Bratislava, 1-143.
- Šucha, V., Adamcová, R., Bujdák, J., Haasová, Z., Honty, M., Komadel, P., Kufčáková, J., Madejová, J., Rajec, P., Stríček, I., Uhlík, P., Valúchová, J., 2005:** Fyzikálne a mechanické vlastnosti tesniacich materiálov pre úložisko RAO. ZS Štátneho programu výskumu a vývoja: Výskum vlastností a využitia vybranej skupiny nerastných surovín, Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava, 1-281.
- Uhlík, P., Jánošík, M., Kraus, I., Pentrák, M., Čaplovičová, M., 2012:** Characterisation of bentonite from Hliník nad Hronom deposit (Jastrabá Formation of the Štiavnica stratovolcano, Western Carpathians). Acta Geologica Slovaca 4, 125-137 (in Slovak with English summary).
- Uhlík, P., Bai, Y., Lintnerová, O., Osacký, M., Majdan, M., Madejová, J., Rybárik, M., 2021:** Základná charakteristika bentonitu z vybraných ložísk v Kremnických vrchoch. Zborník z konferencie - Geochémia 2021, 126-128.

	LA1	LA2	LA3	LA4	LA5	VLa-1 (26-27)	VLa-2 (3-4)	VLa-3 (9-10)	La45*
Opal-C/CT	41.3	32.7	2	39.8	43.9	49.5	6	1.5	27
Montmorillonit	38.6	37.7	42.2	44.9	40.4	27.1	45.1		40.5
Muskovit (illit)	1.3	2.3	11	4.4	0.5	2	2	28.5	
Amorfná f.			12						

Tab. 1 Porovnanie obsahu dvoch hlavných fáz, monmorillonitu a opálu-C/CT, vo vybraných vzorkách aj s obsahom illitu a amorfnej fázy. Údaje sú z kvantitatívnej rtg. difrakčnej analýzy, v hm. %. *-údaje zo správy Šucha et al., 2005, o pomletej vzorke z ložiska Michal'any-Lastovce pod 45 µm.

EFFECT OF HETEROTROPHIC ORGANISMS' INTERACTIONS WITH SURFACES OF FERRIC OXIDES AND OXOHYDROXIDES ON BIOAVAILABILITY OF HAZARDOUS ELEMENTS

Martin Urík, Zuzana Goneková

Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia, martin.urik@uniba.sk

INTRODUCTION

Ferrous ions in acid mine drainage outflow from the abandoned mines readily oxidize and precipitate in the streambeds into a complex poorly-ordered iron-rich material (Valente et al., 2011). It serves as the natural scavenger of various migrating elements in mine water discharging from abandoned mines (Hiller et al., 2012; Jurkovič et al., 2019; Jurkovič et al., 2010; Klimko et al., 2014). There are severe concerns that the hazardous elements associated with ochres may be remobilized into aquatic environments due to changes of their structural stability. This is especially true in the presence of microorganisms which can extract and remobilize the environmental hazardous metals and metalloids due to their ability to dissolve and deteriorate the solid substrates by production of acidic, redox active and chelating metabolites (Hlodák et al., 2015).

MATERIALS AND METHODS

Series of 50 mL culture Czapek-Dox Broth media (HiMedia) in 150 mL Erlenmeyer flasks autoclaved at 121°C for 15 min were supplemented with 0.25 g of ochres that were collected at adit buducnost (Pezinok, Slovakia). The suspensions were inoculated with fungal spores followed by static 15-day incubation at 25°C in the dark. Control experiments were carried out without fungus following the same protocol.

To evaluate the kinetics of antimony and iron extraction during cultivation, the culture media of each treatment were collected on the 5th, 10th and 15th cultivation day and filtered through filter membrane with 0.45 µm pore size. The spent culture media were analyzed for total antimony, and iron using flame atomic absorption spectrometry (AAS Perkin Elmer 1100, USA) with deuterium background correction (Farkašová et al., 1999; Hagarová, 2007; Hagarová and Kubová, 2008; Hagarová and Žemberyová, 2004, 2005).

RESULTS

As the natural scavengers of various metals and metalloids, the natural ochres contain significant amounts antimony, which co-precipitated with iron from highly contaminated adit outflow (Brachtýr et al., 2019). The iron is gradually mobilized due to fungal presence that initiated structural changes in ochric material, as shown in Fig. 1; and it has been described elsewhere (Miglierini et al., 2021; Urík et al., 2021).

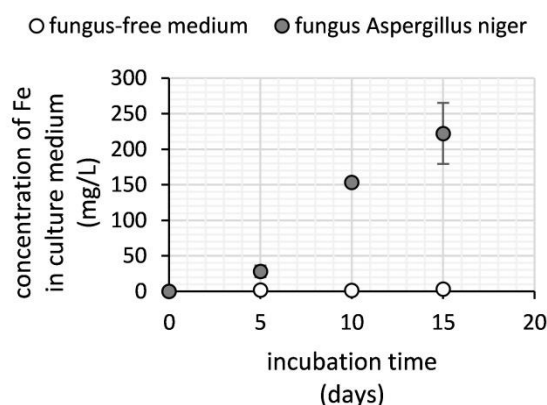


Fig. 1 Kinetics of iron extraction from ochric material

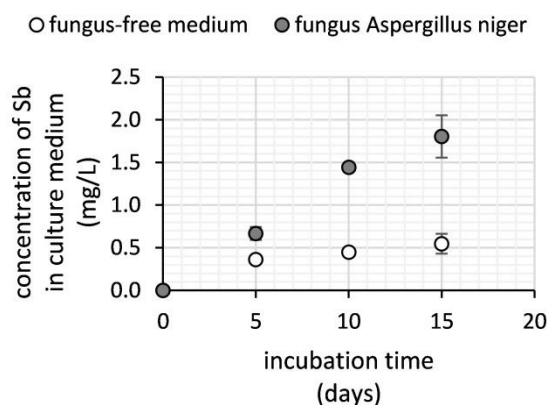


Fig. 2 Kinetics of antimony extraction from ochric material

Since antimony is intimately associated with ferric iron in ochric sediments (Čerňanský et al., 2014), its extraction (Fig. 2) by fungi correlates

well with the microbially accelerated release of iron. Still, the fungus-free medium could extract relatively high amounts of antimony from ochres, suggesting the weak bounding of Sb to ferric ochres.

CONCLUSIONS

Our results highlighted that due to extensive leaching of iron from ferric ochres, filamentous fungi are capable to bioextract antimony from the naturally occurring precipitates collected from acid mine drainage. This highlights the relevance of monitoring of microbial activity *in situ* on the contaminated sites, where the contaminants are expected to be immobilized in natural geochemical barriers, including precipitated ferric ochres.

Acknowledgement: This research was funded by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of Slovak Republic and the Slovak Academy of Sciences under contract VEGA No. 1/0175/22. This contribution was prepared also by Slovak Spectroscopic Society, member of the Association of Slovak Scientific and Technological Societies with following logo



REFERENCES

- Brachtýr, O., Šottník, P., Jurkovič, E., Faragó, T., 2019:** Fe oxyhydroxides as a remediation agent for contaminated mine waters, *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*, pp. 381-386.
- Čerňanský, S., Falťan, V., Koli, M., Sámelová, A., Rusnák, M., Hamada, R., Záhumenský, V., 2014:** Occurrence of arsenic and antimony in water, soil and vegetation near tailing impoundments in Pezinok, Slovakia. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae*, 22, 17-25.
- Farkašová, I., Zavadská, M., Žemberyová, M., 1999:** Determination and speciation of antimony in environmental samples by AAS techniques. *Chemicke Listy*, 93, 177-180.
- Hagarová, I., 2007:** Speciation of arsenic in waters by AAS techniques. *Chemicke Listy*, 101, 768-775.
- Hagarová, I., Kubová, J., 2008:** Speciation of antimony in waters using separation coupled with atomic spectrometry. *Chemicke Listy*, 102, 782-790.
- Hagarová, I., Žemberyová, M., 2004:** Determination of antimony in soil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Chemicke Listy*, 98, 926-929.
- Hagarová, I., Žemberyová, M., 2005:** Determination of arsenic in biological and environmental samples by AAS techniques. *Chemicke Listy*, 99, 578-584.
- Hiller, E., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, E., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Šottník, P., Fláková, R., Ženišová, Z., Ondřejková, I., 2012:** Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry*, 27, 598-614.
- Hlodák, M., Matúš, P., Urík, M., Kořenková, L., Mikušová, P., Senila, M., Diviš, P., 2015:** Evaluation of various inorganic and biological extraction techniques suitability for soil mercury phytoavailable fraction assessment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 226.
- Jurkovič, E., Majzlan, J., Hiller, E., Klimko, T., Voleková-Lalinská, B., Méres, Š., Göttlicher, J., Steininger, R., 2019:** Natural attenuation of antimony and arsenic in soils at the abandoned Sb-deposit Poproč, Slovakia. *Environmental Earth Sciences*, 78.
- Jurkovič, E., Šottník, P., Fláková, R., Jankulár, M., Ženišová, Z., Vaculík, M., 2010:** Abandoned Sb-deposit Poproč: Source of contamination of natural constituents in Olšava river catchment. *Mineralia Slovaca*, 42, 109-120.
- Klimko, T., Heviánková, S., Šottník, P., Jurkovič, E., Lacková, E., Vozár, J., 2014:** Experimental removal of antimony from mine waters (abandoned Sb deposit Poproč, eastern Slovakia). *Acta Geologica Slovaca*, 6, 203-213.
- Miglierini, M. B., Dekan, J., Urík, M., Cesnek, M., Kmječ, T., Matúš, P., 2021:** Fungal-induced modification of spontaneously precipitated ochreous sediments from drainage of abandoned antimony mine. *Chemosphere*, 269.
- Urík, M., Farkas, B., Miglierini, M. B., Bujdoš, M., Mitróová, Z., Kim, H., Matúš, P., 2021:** Mobilisation of hazardous elements from arsenic-rich mine drainage ochres by three *Aspergillus* species. *Journal of Hazardous Materials*, 409.
- Valente, T.M., Antunes, M.D., Braga, M.A.S., Pamplona, J.M., 2011:** Geochemistry and mineralogy of ochre-precipitates formed as waste products of passive mine water treatment. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11, 103-106.

MIKROORGANISMY JAKO BIOINDIKÁTORY STAVU REKULTIVACE V POST-TĚŽEBNÍCH OBLASTECH

Hana Vojtková, Markéta Drešlová, Oto Novák, Veronika Poláková

VŠB – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava,
hana.vojtkova@vsb.cz

ÚVOD

Posuzování úspěšnosti regenerace půdy na území po těžební a průmyslové činnosti je poměrně náročné, protože vývoj půdy je složitý proces, který je výsledkem spolupůsobení geochemických, fyzikálních i biologických procesů propojující abiotické a biotické podmínky (Uberman & Ostręga, 2005). Bylo prokázáno, že významným faktorem pro vývoj půdy je především doba rekultivace na daném území (Walker & Del Moral, 2003). Bylo zjištěno, že různě staré rekultivační oblasti vykazují různá stadia ekologické sukcese, které ovlivňují především faktory biologické. Všechny skupiny organismů vzájemně interagují na biogeochemické změny v prostředí, a tím výrazně podporují ekologickou sukcesi v rekultivovaných oblastech (Stevens & Walker, 1970).

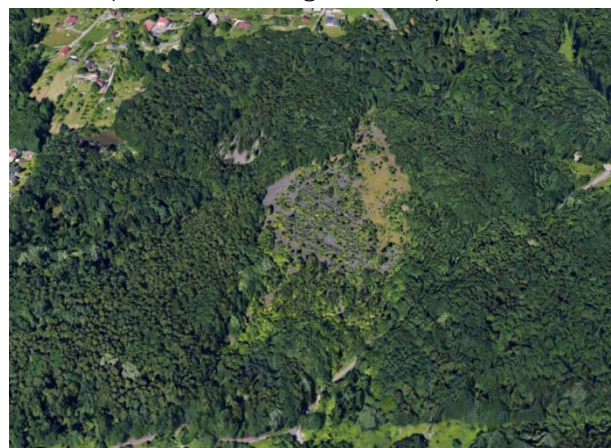
V průběhu obnovy půd na rekultivovaných plochách jsou to právě změny v druhových společenstvech mikroorganismů, které provázejí změny ve složení rostlin a živočichů. Všechny tyto skupiny jsou však ve velmi úzké interakci – změny v jedné skupině organismů vyvolávají změny v ostatních skupinách (Wiegand & Felinks, 2001). Při studiích těchto vztahů bývají mikroorganismy posuzovány často pouze v přímém vztahu k vývoji rostlin, avšak průběh rostlinné sukcese je vždy úzce spjat také s aktivitou živočichů, kteří například opylují rostliny, roznášejí semena, živí se rostlinami, stejně jako redistribuují živiny a zlepšují půdní strukturu. Půdní mikroorganismy jsou tedy klíčovými skupinami a jsou významnými bioindikátory vegetačního krytu i struktury a složení rostlinných druhů, což ovlivňuje ve výsledku také rozvoj živočišných společenstev na daném území (Gallé, 1991).

ZÁJMOVÉ ÚZEMÍ

Odval Hedvika je hlušinový odval bývalého Dolu J. Fučík, Ostrava, Česká republika (obr. 1). Odval je dnes rekultivovanou, částečně biologicky stabilizovanou formací s progresivní náletovou vegetací, tvořenou také vysázenými rekultivačními dřevinami. Část odvalu při severních okrajích tvoří poměrně čerstvé násypy hlušiny a v okolí odvalu je převážně les. Vlastní odval je rozsáhlé území, které

zabírá plochu cca 32 ha, s celkovým objemem hlušiny cca 4,2 mil. m³. Na severovýchodě je odval ohraničen silnicí Michálkovice – Petřvald, na jihozápadě sousedí s areálem důlní lokality Dolu Odra (obr. 1).

Přesné datum založení odvalu Hedvika není známo, ale předpokládá se, že zde byla postupně navážena odvalová hornina původem z hloubení a otvirkových děl již od roku 1903 a se vzrůstajícím objemem těžby se odval rozšiřoval severozápadním směrem k územní části Ostrava – Michálkovice. Transport hlušiny na odval byl prováděn důlními vozíky. Odval stále vykazuje mírnou termickou aktivitu (www.monitoring-hald.com).



Obr. 1 Termicky aktivní odval Hedvika

METODIKA

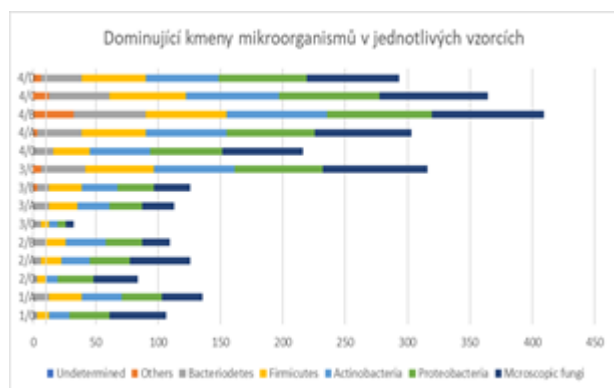
Vzorky půdních substrátů byly odebrány na několika místech odvalu a byly analyzovány na obsah funkční mikrobioty, hodnotu pH, obsah organického C a N. Funkční mikrobiota byla hodnocena s využitím fyziologického profilování na úrovni komunity pomocí testovacího systému Biolog (Biolog Inc., USA) a výsledky byly porovnávány s výskytem rostlin (stromy, keře, byliny) in situ s ohledem na jejich stáří i možnou dobu rekultivačních zásahů.

Získaná data byla analyzována s využitím multikriteriální analýzy (tzv. analýzy hlavních komponent – PCA) v programu Canoco 5 (Braak & Smilauer, 2012).

Na základě PCA bylo zkoumáno, zda faktory prostředí, tj. rozmanitost, stáří vegetace a půdní chemismus (pH), ovlivňují rozmanitost mikrobioty v rekultivační oblasti odvalu Hedvika (obr. 3).

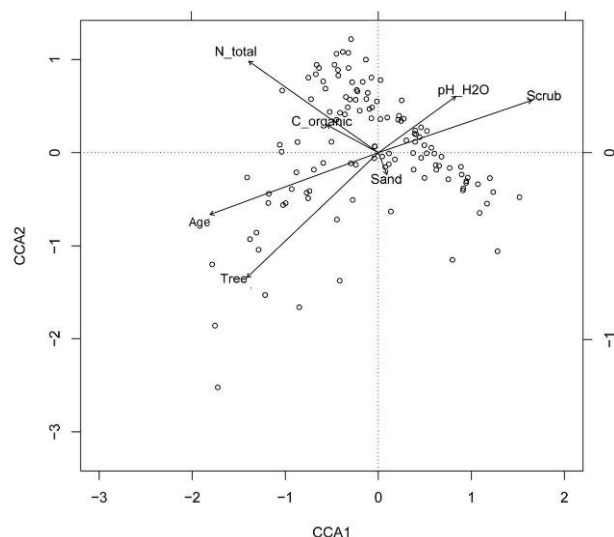
VÝSLEDKY A DISKUSE

Pomocí metody fenotypového profilování byla pro každý vzorek sumarizována druhová diverzita a abundance v rámci měřené taxonomické úrovně. Výsledky analýzy uvádí obr. 2.



Obr. 2 Výsledky analýzy půdních vzorků na funkční mikrobiotu.

Stav rekultivace v posuzovaných oblastech se porovnával v závislosti na podmínkách prostředí a předpokládalo se, že se odebrané vzorky půdních substrátů budou lišit především v mikrobiální diverzitě, chemismu půdy (pH, organický C a celkový N) ve vztahu ke složení půdy (obr. 3).



Obr. 3 Výsledky multikriteriální analýzy vlivu environmentálních proměnných na složení mikrobioty v rekultivované oblasti odvalu Hedvika

Výsledky PCA analýzy funkční mikrobioty naznačují, že využití mikroorganismů jako bioindikátorů vyžaduje výběr určitých taxonů. K uvedeným výsledkům se váže také zjištění, že

změny v diverzitě a složení mikroorganismů na odvalech se mohou lišit od změn zjištěných v jiných typech antropogenně-kontaminovaných území (Šimonovičová et al., 2021).

ZÁVĚR

Výsledky uvedených analýz neodhalily žádný významný vztah mezi dobou rekultivace, charakteristikami půdního chemismu a složením půdy. Nicméně, bylo zjištěno, že mikrobiální diverzita koreluje se změnami poměru obsahů C/N ve vzorcích půd ($r = 0,512$, $P = 0,089$). Výskyt charakteristických skupin mikroorganismů lze tedy považovat za bioindikátory pro průběh obnovy půd v dané oblasti.

Poděkování: Tato studie byla zpracována s podporou Studentského grantového projektu (SGS) č. 2023/4 z Hornicko-geologické fakulty VŠB – Technické univerzity Ostrava & MŠMT ČR.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Braak, C.J.F., Smilauer, P., 2012. CANOCO 5. Reference Manual and User's Guide to Canoco for Windows: Software for Ordination. Ithaca, NY: Microcomputer Power, 496.
- Gallé, L., 1991: Structure and succession of ant assemblages in a North European sand dune Area. *Holarctic Ecology*, 14(1), 31-37.
- Monitoring hald, 2015: Ostrava: VŠB – TU Ostrava, <http://www.monitoring-hald.com/>
- Stevens, R., Walker, T.W., 1970: The chronosequence concept and soil formation. *The Quarterly Review of Biology*, 45(4), 333-350.
- Šimonovičová, A., Vojtková, H., Nosalj, S., Piecková, E., Švehláková, H., Kraková, L., Drahovská, H., Stalmachová, B., Kučová, K., Pangallo, D., 2021: *Aspergillus niger* environmental isolates and their specific diversity through metabolite profiling. *Frontiers in Microbiology*, 12, 658010.
- Uberman, R., Ostręga, A., 2005: Applying the analytic hierarchy process in the revitalisation of post-mining areas field. *The International Symposium on the Analytic Hierarchy Process (ISAHP) 2005: 8-10.7.2005, Honolulu, Hawaii*
- Walker, L.R., Del Moral, R., 2010: Primary succession and ecosystem rehabilitation. Cambridge University Press, 2010
- Wiegand, G., Felinks, B., 2001: Predictability of early stages of primary succession in post-mining landscapes of Lower Lusatia, Germany. *Applied Vegetation Science*, 4(1), 5-18.

GEOCHEMICKÝ VÝVOJ DŮLNÍCH VOD V BIOTECHNOLOGICKÉM SYSTÉMU ČIŠTĚNÍ DŮLNÍCH VOD V MARIÁNSKÝCH RADČICÍCH

Josef Zeman¹, Dana Kuchovská², Zdeněk Vilhelm²

¹Masarykova univerzita, PŘF, Ústav geologických věd, Kotlářská 2, 611 37 Brno, jzeman@sci.muni.cz

²EPS biotechnology, s.r.o., V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice

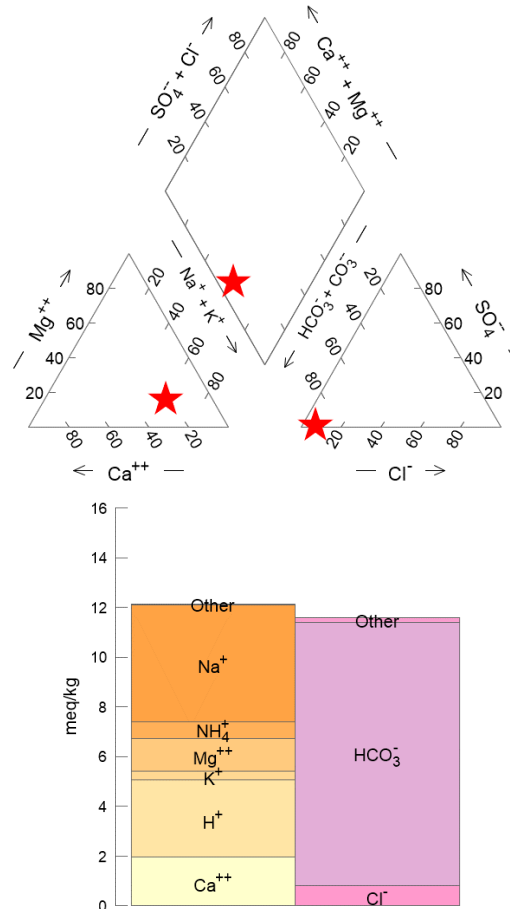
ÚVOD

Podkrušnohorská pánevní oblast severozápadu Čech je místem výskytu vydatných hnědouhelných ložisek, jejichž dobývání nenávratně změnilo zdejší krajinu. Po ukončení těžby uhlí jsou ve zbytkových jamách ve velké míře aplikovány hydrikové rekultivace. Konkrétním příkladem je dokončení vodního díla „Jezero Most“, které vzniklo v rámci zahlazování následků hornické činnosti na lokalitě bývalého lomu Ležáky-Most zatopením zbytkové jámy. Nicméně je třeba kvůli plánovaným postupům povrchového hnědouhelného lomu Bílina a případnému budoucímu rozvoji těžebních lokalit v mosteckém regionu zajistit i v budoucnosti čerpání důlních vod. Prostor bývalého dolu Kohinoor byl z hydrogeologického hlediska zvolen jako nejvhodnější místo pro udržování hladiny důlních vod na zvolené úrovni. Čerpání důlních vod na dole Kohinoor Palivový kombinát Ústí, státní podnik, zajišťoval čerpání a čištění důlních vod na lokalitě bývalého hnědouhelného dolu Kohinoor od roku 2004, kdy se stal právním nástupcem akciové společnosti Důl Kohinoor. V r. 2010 zahájil čerpání důlních vod na dole Kohinoor nově vybudovanou technologií ponornými čerpadly umístěnými v jámě MR1. Hladina důlních vod je v jámě MR1 udržována na kótě –20 m n. m. (dno lomu Bílina se nachází v úrovni 20 m n. m. a počítá se s jeho prohloubením až na úroveň hladiny moře). Čištění důlních vod pomocí čističek důlních vod či sedimentačních nádrží je finančně a materiálně velice náročné, zvláště u důlních vod s relativně nízkými koncentracemi znečišťujících látek.

CHARAKTERISTIKA DŮLNÍCH VOD

Důlní vody (DV) čerpané v centrální části mostecké pánve mají charakter neutrálních středně mineralizovaných vod Na-HCO₃ typu (obr. 1) s mírně zvýšenými koncentracemi železa, manganu a amonných iontů (tab. 1). Navíc je patrné, že se koncentrace znečišťujících složek s postupem času snižují. Při nutnosti čerpání kolem 80 l/s (tj. cca 2,5 mil m³/rok) a relativně nízkých koncentracích znečišťujících látek se jako nejvhodnější jevílo

vybudování mokřadního systému, který bude napodobovat funkci přírodních mokřadních systémů s využitím jejich samočisticí schopnosti.



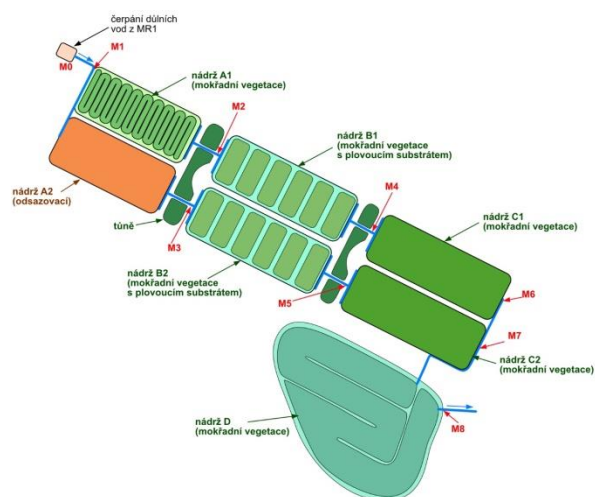
Obr. 1 Piperův a sloupkový diagram pro složení důlních vod čerpaných do biotechnologického systému.

rok	pH	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	RL ₅₅₀	Fe	Mn
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
2011	6,8	8,5	130	553	13,9	0,49
2012	7,0	8,5	77	480	7,8	0,35
2015	6,8	8,6	17	422	5,8	0,30
2016	7,1	8,5	13	388	4,4	0,25
2020	7,6	12	5,3	523	3,1	0,22
2021	6,3	11	<5	493	4,1	0,21
2022	6,4	12	5,4	594	3,4	0,20
2023	6,7	12	<5	480	4,4	0,23

Tab. 1 Hodnota pH a koncentrace vybraných složek důlních vod čerpaných na jámě MR1.

BIOTECHNOLOGICKÝ SYSTÉM

Jedná se o unikátní technologickou, téměř bezobslužnou stavbu, zajišťující stabilní nízkonákladový způsob čištění důlních vod a umožňuje jejich následné využití. Rozsahem se jedná o mimořádnou stavbu i v rámci celé Evropy. Stavba byla zahájena v roce 2018 po pětileté přípravě a do zkušebního provozu byla uvedena v červnu 2020 s celkovými finančními náklady 80 mil. Kč. Jedná se o třístupňový proces, kde je využito spádu terénu, voda proudí gravitačně ve čtyřech výškových úrovních. Celkem bylo vybudováno sedm nádrží (obr. 2) na ploše 2,5 ha.



Obr. 2 Konfigurace nádrží biotechnologického systému čištění důlních vod.

Nádrže A1 a A2 navazují na aerační kaskádu přítoku a jsou řešeny jako zemní, těsněné hydroizolační fólií. Nádrž A1 je osazena rostlinami, nádrž A2 je sedimentační. Jejich hlavním účelem je snížit obsah železa o více než 60 % a umožnit jeho usazení v nerozpustných formách. Nádrže B1 a B2 navazují na nádrže A1 a A2 a mají dále snížit koncentraci železa pod stanovené limity a redukovat koncentrace sledovaných složek (amoniakální dusík, mangan, sírany). Nádrže B1 a B2 jsou řešeny jako zemní nádrže s hloubkou cca 2 metry přerušované přetékanými zemními hrázemi pro vytvoření několika hlubokých bazénů a několika mělkých mokřadů ve střídání s provzdušňováním a s plovoucími mokřadními ostrovy v hlubokých bazénech. Účelem podpory je střídání aerobních a anaerobních bakteriálních procesů. Nádrže C1 a C2 navazují na nádrže B1 a B2. U těchto nádrží je vytvořena mělká (litorální) zóna v šířce min. 1 m s částečnou výplní kačírku, s možností růstu mokřadní vegetace. Jsou v nich umístěny aktivní provzdušňovací elementy v jednotlivých liniích napříč filtračním polem. Účelem nádrží C je zejména snížit koncentraci amoniakálního dusíku pod 1 mg/l a dosáhnout tak v podstatě kompletní

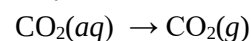
nitrifikace. Z tohoto důvodu jsou filtrační pole těchto nádrží aktivně provzdušňována. Sedmá nádrž D je koncipována jako stabilizační a dočišťovací, ze které jsou následně důlní vody vypouštěny odtokovým potrubím do Radčického potoka nebo případně po dokončení zkušebního provozu do jezera Most.



Obr. 3 Vzhled nádrží A1 a B1 v červnu 2020 při spuštění zkušebního provozu

VÝVOJ PARAMETRŮ DŮLNÍ VODY

Jako příklad typického vývoje důlních vod při průchodu nádržemi jsou uvedeny výsledky ze vzorkování v lednu 2022. Při vstupu v bodě M0 dochází ke kontaktu DV s atmosférou, který se projeví okamžitým nárůstem hodnoty pH v bodě M1. Růst pH dále roste až k výstupu z nádrží B (body M4 a M5), dále pak dochází k mírnému snížení pH. Hodnoty pH v obou větvích systému z hodnot kolem 6,4 na 7,7 jako důsledek „odplynění“ důlních vod (obr. 4). Voda je natlakovaná rozpuštěným oxidem uhličitým, její přesycení vůči koncentraci CO₂ v atmosféře se pohybuje kolem pětisetnásobku. Díky úniku rozpuštěného CO₂(aq) z vody do atmosféry



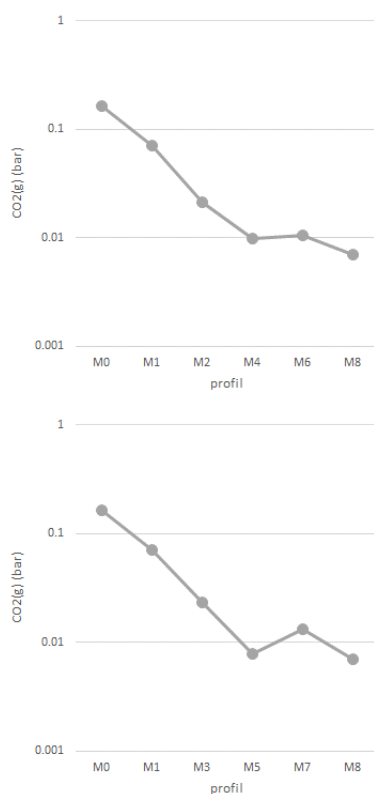
dochází k přeměně části hydrogenuhličitanových iontů na rozpuštěný oxid uhličitý za produkce



Obr. 4 Vývoj hodnot pH v levé (nahore, A1 s biotou) a pravé (dole, A2 odsazovací) větvi biotechnologického systému.



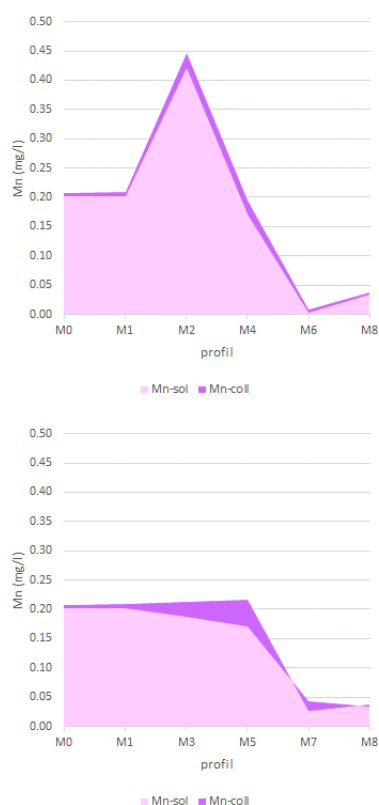
Obr. 6 Vývoj hodnot redox potenciálu v levé (nahore, A1 s biotou) a pravé (dole, A2 odsazovací) větvi biotechnologického systému.



Obr. 5 Vývoj parciálních tlaků CO₂ v levé (nahore, A1 s biotou) a pravé (dole, A2 odsazovací) větvi biotechnologického systému.



Obr. 7 Vývoj koncentrací železa v levé (A1 s biotou) a pravé (A2 odsazovací) větvi biotechnologického systému s vyznačením rozpuštěné a koloidní frakce.



Obr. 8 Vývoj koncentrací manganu v levé (nahore, A1 s biotou) a pravé (dole, A2 odsazovací) větvi biotechnologického systému s vyznačením rozpuštěné a koloidní frakce.

hydroxylových iontů a k posunu pH do alkaličtější oblasti



i po průchodu systémem zůstává zhruba dvacetinásobně přesycena vůči atmosférickému CO_2 (obr. 5), což je pro systémy s tlejícím organickým detritem (vody, mokřady, půdy) normální hodnota.

Redox potenciál (Eh) od kontaktu DV s atmosférou celkově vykazuje růstový trend, rozdíl je ve vývoji Eh v jednotlivých větvích. Ve větvi s nádrží A1 s vegetačním pokryvem zůstává Eh srovnatelné s Eh vstupní vody a teprve průchodem dalšími nádržemi ve větvi roste. U větve s odsazovací nádrží A2 po průchodu nádrží A2 prudce stoupne a v dalších nádržích se drží na srovnatelné finální úrovni (obr. 6).

VÝVOJ KONCENTRACÍ

Celková koncentrace železa v DV čerpané z jámy MR1 se pohybuje kolem 4 mg/l a železo je ve vodě pouze ze 6 % vázáno na koloidní částice. Průchodem DV nádržemi jeho koncentrace klesá (obr. 7), je však významný rozdíl mezi větví s nádrží A1 s vegetačním pokryvem a větví s odsazovací nádrží A2. Ve větvi s nádrží A1 s vegetačním pokryvem průchodem nádržemi koncentrace celkového železa klesá významně



Obr. 9 Přeměna amonných iontů na dusičnany při průchodu v levé (nahore, A1 s biotou) a pravé (dole, A2 odsazovací) větvi biotechnologického systému.

rychleji a v bodě M6 (výstup z nádrže C1) dosahuje celková koncentrace železa 0,6 mg/l, u větve s odsazovací nádrží A2 zůstává významně vyšší na hodnotě 1,2 mg/l. Zároveň je patrné, že v první větvi rychle klesá podíl železa v koloidním stavu (pod 1 mg/l), u větve s odsazovací nádrží A2 je ve vodě obsažené železo převážně v koloidní formě (kolem 90 %) s nižší tendencí se usadit a vysrážet.

Celkové koncentrace manganu na vstupu lehce překračují koncentraci 0,2 mg/l. Převážná část manganu je v důlní vodě přítomna v podobě volných iontů Mn^{2+} (obr. 8). Koloidně vázaný podíl manganu se většinou pohybuje kolem 5 hm. %). Koncentrace manganu významně poklesnou až ve třetí dvojici nádrží. Od počátku zkušebního provozu dochází v nádrži A1 s vegetačním pokryvem ke zvýšení koncentrace manganu až na dvojnásobek původní hodnoty, příčinou je pravděpodobně vyluhování manganu z rostlinného substrátu.

Prakticky jedinou dusíkatou látkou, která je obsažena v DV, jsou amonné ionty NH_4^+ , jejichž koncentrace se pohybuje kolem 12. Koncentrace dusitanů a dusičnanů je pod mezí stanovitelnosti (0,005 a 2,0 mg/l). Po průchodu prvními nádržemi A1 a A2 zůstává koncentrace NH_4^+ stejná. Ve větvi s nádrží A1 s vegetačním pokryvem pak téměř lineárně klesá až pod mez stanovitelnosti (0,05

mg/l). Ve větvi s odsazovací nádrží došlo v nádrži B2 ke zvýšení koncentrace NH_4^+ o 4 mg/l, následně pak v nádrži C2 poklesne na 0,6 mg/l. Průchodem DV nádržemi se celková koncentrace dusíkatých téměř nemění, dochází však ke konverzi až 98 % amonných iontů na dusičnany (obr. 9).

ZÁVĚR

Důlní vody čerpané z jámy MR1 mají v posledních čtyřech letech stabilní fyzikálně-chemické parametry a chemické složení. Jedná se o téměř neutrální důlní vody Na-HCO_3 charakteru s velmi nízkou koncentrací chloridů a síranů, koncentracemi NH_4^+ iontů kolem 12 mg/l, železa

kolem 4 mg/l a manganu kolem 0,2 mg/l. Biotechnologický systém čištění důlních vod je schopen zajistit úplnou konverzi amonných iontů na dusičnany, snížit koncentraci železa na desetiny až setiny mg/l a koncentraci manganu na setiny až tisícin mg/l.

Poděkování: *Práce byly podpořeny Evropskou unií v rámci Evropského fondu pro regionální rozvoj OP Podnikání a inovace pro konkurenceschopnost financováním projektu Simulační komplex čištění vod pokročilými biotechnologickými procesy (CZ.01.1.02/0.0/0.0/20_321/0024382).*

GEOCHÉMIA 2023
Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2023

Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský

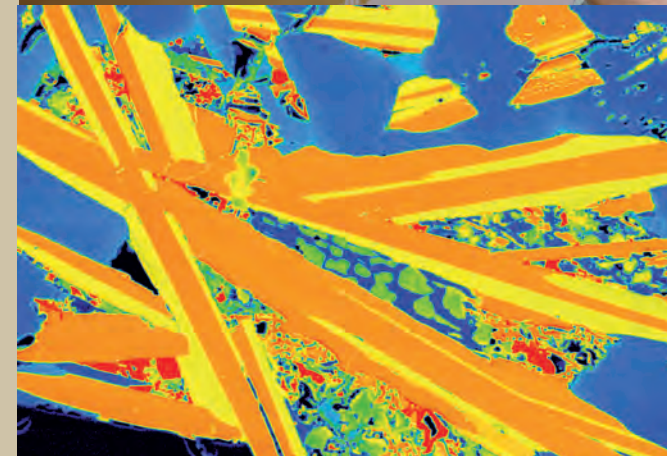
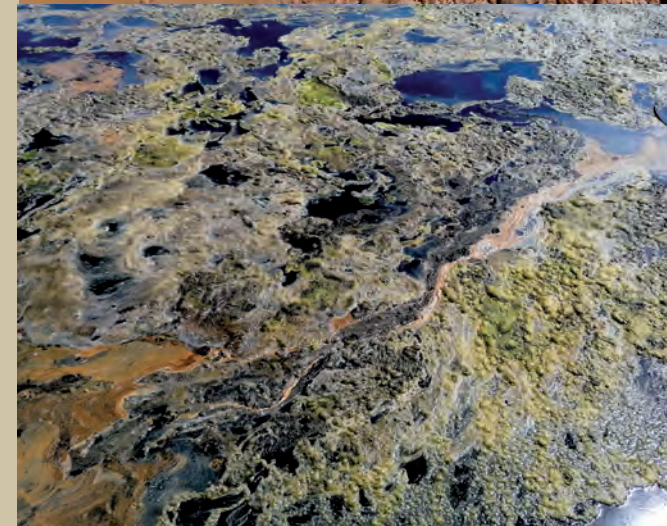
Technické spracovanie: doc. RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD., RNDr. Jozef Kordík, PhD.,
Mgr. Claudia Čičáková

Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský

Rukopis neprešiel jazykovou úpravou

Tlač a knižárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra

ISBN 978-80-8174-071-8



KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE



Slovenská agentúra životného prostredia



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Oddelenie geochemie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochemie



Slovenská asociácia geochemikov

GEOCHÉMIA 2023

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Stará Lesná
26. 4. – 28. 4. 2023

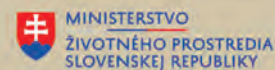
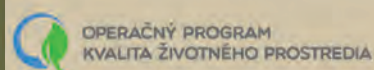
Editori:
Ľubomír Jurkovič, Jozef Kordík a Claudia Čičáková

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2023

Aktivita je realizovaná v rámci národného projektu

Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku.

Projekt je spolufinancovaný z Kohézneho fondu v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia.



ISBN 978-80-8174-071-8

GEOCHÉMIA 2023 – Zborník vedeckých príspevkov z konferencie



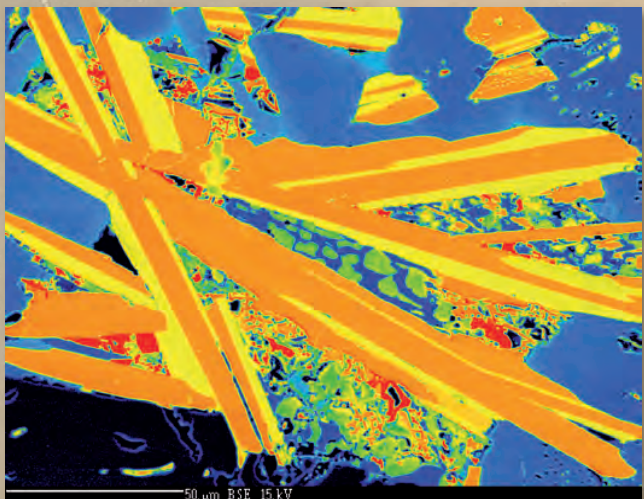
Meranie fyzikálno-chemických parametrov sedimentu v rieke Slaná (foto: I. Györög)



Voda kontaminovaná ropnými látkami v procese in situ bioremediácie (foto: H. Horváthová)



Meranie hrúbky okrového sedimentu rieky Slaná na lokalite Nižná Slaná (foto: I. Stríček)



Mikrofyrické kryštály báriového živca (celziánu) s vysokým obsahom germánia (1340 ppm). Metalurgická troska z Kovohuty Krompachy. Digitálne zafarbená BSE snímka. (foto: R. Demko)



Aplikácia biocharu v pôdach kontaminovaných Pb a Zn na lokalite Příbram (foto: L. Trakal)



Vzorkovanie banských vôd – štôľňa Vilhem II. Žakarovce (geologický prieskum PEZ Gelnica-Jaklovce) (foto: L. Jurkovič)



Odber pôdnej pórovej vody v brownfielde (foto: M. Vítková)



Výtok banskej vody do rieky Slaná (foto: Z. Bártová)



Terénne vzorkovanie zemín pri sanácii skládky v Zlatých Klasoch rámci OGD (foto: M. Jankulár)