

Magnetická susceptibilita a kontaminácia pôd potenciálne toxickými prvkami v okolí Zemianskych Kostolian (Slovensko)

ONDREJ ĎURŽA, VERONIKA VESELSKÁ a KATARÍNA PETKOVÁ

Katedra geochemie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
durza@fns.uniba.sk

Magnetic susceptibility and soil contamination by potential toxic elements in the Zemianske Kostolany area (Slovakia)

The soil survey combined with magnetometry in the environmentally endangered area along the Nitra river from the village Zemianske Kostolany towards the town Partizánske offered valuable information about contamination of agricultural soils. As significant arsenic contamination was detected in alluvial soil of the Nitra river (extreme As values downwards the old coal-ash pond were up to $939 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). The arsenic content gradually decreased downstream up to $46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in relation to distance from the old coal-ash pond. The content of Fe decreased similarly (from 4.39 to 1.87 %).

The same trend was observed in the magnetic susceptibility values. The highest values of magnetic susceptibility were found in alluvial soil of the Nitra river ($8.53 \cdot 10^{-3} \text{ SI u.}$) below the old coal-ash pond. The lowest ones, but still over the background limit (0.40 to $0.65 \cdot 10^{-3} \text{ SI u.}$) were found in alluvial soil of the Nitra river up the Partizánske town ($0.93 \cdot 10^{-3} \text{ SI u.}$).

Increased values of magnetic susceptibility, exceeding the background and the content of studied elements, showed that alluvial soils of the Nitra river are contaminated by potential toxic elements (especially As) from the old coal-ash pond along the whole studied profile between localities Zemianske Kostolany – Partizánske.

Key words: soil magnetic susceptibility, soil contamination, potential toxic elements (As, Fe), Zemianske Kostolany, Slovakia

Úvod

Kontaminácii životného prostredia sa v posledných rokoch venuje veľká pozornosť. Medzi hlavné anorganické komponenty, ktoré negatívne pôsobia na ľudský organizmus, patria potenciálne toxické prvky.

Aktuálnosť problematiky potenciálne toxických prvkov je i v tom, že pre ne v princípe neexistujú mechanizmy samočistenia – ony sa len premiestňujú z jedného prírodného rezervoára do druhého, pri vzájomnom pôsobení s rôznymi kategóriami rozličných živých organizmov, pričom všade zostávajú zreteľné neželateľné dôsledky tohto vzájomného pôsobenia.

K ich štúdiu prispel vývoj analytickej techniky, ktorý umožnil merať ich koncentrácie presnejšie a aj v stopových množstvách.

Potenciálne toxické prvky sú dôležité z niekoľkých dôvodov:

- niektoré sú fyziologicky dôležité pre rastliny a zvieratá, a tak majú priamu súvislosť s ľudským zdravím a poľnohospodárskou produkciou,
- mnohé sú známe polutanty v ekosystémoch po celom svete,
- často sa používajú priemyselne, najmä v technologickej výrobe.

Najčastejšie používanou metodikou ich štúdia je plošné litogeochemické mapovanie, ktoré si vyžaduje odber vzoriek z istých pôdnych horizontov, nevyhnutnú mechanickú a chemickú úpravu a pomerne komplikovanú chemickú analýzu. Dosiahnuté výsledky sú veľmi presné, správne a poskytujú celkový obraz obsahu jednotlivých prvkov. Na získanie takýchto spoľahlivých podkladov je nevyhnutná ekonomicky náročná prístrojová technika a kvalifikovaný obslužný personál.

Potreba rýchlych a lacných metód odhaľujúcich znečistenie na povrchu pôd atmosférickým spadom spôsobila, že vedci rôznych oblastí používajú a potvrdzujú rôzne netradičné (alebo nechemické) techniky. Spomedzi nich je pôdna magnetometria vhodným prostriedkom prinajmenšom v niektorých prípadoch. Metóda je založená na účinku zvýšenia magnetickej susceptibility v najvrchnejších vrstvách pôdy na plochách so zvýšenou imisiou priemyselného prachu a polietavých popolov zo spaľovania fosílnych palív. Okrem procesu spaľovania magnetické častice môžu pochádzať z automobilovej dopravy, alebo môžu byť obsiahnuté v rôznych odpadoch.

Merania magnetickej susceptibility povrchových horizontov pôdy boli úspešne aplikované na mapovanie stupňa antropogénneho znečistenia pri tepelných elektrárnach, cementárskom a metalurgickom priemysle

(napr. Ďurža, 1999a; Petrovský et al., 2000; Veneva et al., 2004; Chianese et al., 2006; Duan et al., 2010). Magnetické mapovanie bolo urobené v širokej škále pre viaceré regióny v mnohých krajinách, napr. v Anglicku (Blundell et al., 2009), v Nemecku (Spiteri et al., 2005) a v Argentíne (Chaparro et al., 2008). Pôdnu magnetometriu možno využiť i pri štúdiu pokryvných sedimentov (Brandau a Urbat, 2000; Milička et al., 2002) či v pedologickom výskume paleopôd a spraší (Retallack et al., 2003; Ďurža et al., 2004; Liu et al., 2004).

Miklajev a Kudrjavcev (1982) odporúčajú pôdnu magnetometriu použiť ako orientačnú metódu, ktorá umožňuje ohraničiť zóny „zvýšenej geochemickej aktivity“, značne znížiť objem prác a pružne meniť metodiku mapovania. Všetky tieto štúdie demonštrovali zvýšené hodnoty magnetickej susceptibility vrchnej vrstvy pôdy v znečistených oblastiach v porovnaní s neznečistenými pôdami.

Mapovanie pôd pomocou magnetickej susceptibility ukázalo (Morton-Bermea et al., 2009; Canbay, 2010; D'Emilio et al., 2010), že zvýšené hodnoty magnetickej susceptibility (κ) pôdných vzoriek oproti fónu môžu signalizovať vyššiu koncentráciu potenciálne toxických prvkov v pôde. Táto metóda je rýchla, lacná a umožňuje nazhromaždiť veľké množstvo dát nutných pre štatistickú a grafickú interpretáciu priestorovej distribúcie magnetickej parametrov týkajúcich sa antropogénneho znečistenia pôd potenciálne toxickými prvkami.

Magnetická susceptibilita pôd

Najvyššia magnetická susceptibilita bola zistená v drobných frakciách pôdy – íl, prach. Opakom sú kremenné piesky a vápencové horniny, kde je magnetická susceptibilita nízka. Takým spôsobom kvalitatívny a kvantitatívny obsah minerálov Fe a humusu, ich spoločná transformácia počas vzniku pôd viedla k vzniku určitých vlastností pôdy. Aktívny rozklad organických látok v redukčnom prostredí spôsobuje vznik minerálov železa. Pritom organické látky slúžia ako katalyzátory a sú zdrojom energie biochemických (oxidačných a redukčných) reakcií, ktoré prebiehajú v minerálnej časti pôdy.

Najmagnetickejším horizontom v pôdnom profile je humusový horizont, v ktorom sa vyskytuje železo, ale aj iné prechodné prvky vo feromagnetickom stave (Miklajev a Žogolev, 1990). Takmer všetky pôdy obsahujú dva silne magnetické minerály: magnetit (vrátane oxidovaných titanomagnetitov) a maghemit (vrátane titanomagnetitov).

Ferimagnetické častice oxidov železa (najmä magnetit a maghemit) z popolčeka, vznikajúce počas vysokoteplotného spaľovania fosílnych palív, sú možným najvýznamnejším zdrojom antropogénnych feromagnetitov nájdených v povrchovom pôdnom horizonte (Flanders, 1994). Okrem malého množstva magnetitu v uhlí, hlavným zdrojom ferimagnetitov je pyrit, koncentrácia ktorého dosahuje až 15 % anorganickej frakcie v čiernom uhlí (Kuhl, 1961, in Magiera a Strzyszc, 2000). Pyrit a iné sulfidy železa sú oxidované počas procesu spaľovania uhlia. Súra je uvoľňovaná ako plyn, zatiaľ čo železo je prevedené

do ferimagnetických minerálov, ktoré sú emitované do atmosféry spolu s iným prachom. Antropogénne ferimagnetiká sú prenášané ako prach a aerosoly na rôzne vzdialenosti, kde sa usádzajú na povrchu pôd. Na rozdiel od pedogénneho pôvodu častíc antropogénne sú charakterizované špecifickou morfológiou (gulôčky s relatívne širokým zrnitostným spektrom, meniace sa od niekoľkých po sto mikrometrov). Ich koncentrácia v popolčekoch je relatívne vysoká (cca 10 %) a magnetické merania ukazujú vysoké hodnoty susceptibility.

Spad atmosférických častíc je jedným z najdôležitejších „prispievateľov“ k environmentálnemu stresu. Okrem plynnej fázy sú potenciálne toxické prvky adsorbované na častočkách prachu (zmes pôdných častíc a popola). Podľa Godbeera a Swaina (1955, in Petrovský et al., 2000) prachové častice sú obvyčajne väčšie ako 5 μm , ale ílové častice bývajú submikroskopické. Priemerná veľkosť atmosférických častíc sa pohybuje od 0,01 po 20 μm . Veľkosť častíc popola závisí od zariadení, ktoré sa používajú na ich zachytávanie zo zdrojov.

Pretože magnetické oxidy železa sú jednou zo zložiek polietavých popolov, magnetické metódy môžu ukázať obraz zdrojov znečistenia a ich priestorovú distribúciu. Minerálne fázy pevných odpadov, vrátane popola, z tepelných elektrární spaľujúcich uhlie opísal napr. Vassilev (1992). Anorganická zložka študovaného odpadového materiálu sa skladala z amorfných sklenených gulôčok, ako aj z kryštálov minerálov. Tieto pevné častice sa nachádzajú v rôznych sférických formách a menia sa od 1 do 30 μm . Ferimagnetické kovové aerosoly pochádzajúce zo spracovávania rôznych kovov študoval Kalliomäki et al. (1982, in Petrovský et al., 2000), ktorí poukazujú na to, že Fe vo forme magnetitu je peletizované (granulované) pomocou jemného koksu a vápenca. Počas spekania pri ~1 000 °C sú silikáty čiastočne tavené a magnetit je oxidovaný na hematit. Priamou reakciou hematitu a koksu vo vysokej peci vzniká kovové železo redukciou hematitu. V tomto prípade je vzdušný prach pôvodom z ocele a čiastočne z trosky. Koncentrácie Fe v prachu a dyme pochádzajúcich z produkcie ocele sa pohybuje na hraniciach desiatok váhových percent.

Uhlie ako fosílné palivo je nemagnetické. Pyrit prítomný v uhlí pri teplote 1 000 °C (a vyššej) za neprístupnosti vzduchu disociuje za vzniku pyrotínu a plynnej síry (Flanders, 1994). Pri ešte vyšších teplotách sa pyrotín rozkladá na železo a síru. Železo sa oxiduje na magnetit, ktorý tvorí gulôčkovité častice.

Priemyselný popol je bohatý na magnetit – od submikrónových častíc až po častice s veľkosťou niekoľko desiatok mikrónov. Podľa granulometrickej analýzy (Strzyszc et al., 1996) väčšina magnetickej frakcie popola zo spaľovania uhlia je prítomná v zrnitostnej frakcii od 2 do 50 μm .

Popoly z uhlia, okrem silikátov, obsahujú i alumosilikáty železa, oxidy železa a v zrnách kremeňa sa často vyskytuje magnetit. Teda všetky častice popola sa správajú ako minerálne látky paramagnetické až feromagnetické, t. j. látky s určitou magnetickej susceptibilitou (Michalíková, 1999).

Metodika merania magnetickej susceptibility pôd

Po oboznámení sa so študovaným územím sme vytvorili sieť profilov, na ktorých bola meraná magnetická susceptibilita a z ktorých boli odobraté vzorky na chemickú analýzu. Miesta odberu vzoriek (1 x 1 m) boli očistené od rastlinného pokryvu a upravené tak, aby medzi prístrojom a pôdou nebol voľný vzduchový priestor, ktorý by skreslil namerané hodnoty. Vzorky boli odoberané a magnetická susceptibilita bola meraná aj vo vertikálnom profile, a to v hĺbkach 5, 20 resp. 40 cm.

Magnetická susceptibilita sa merala kappametrom (KT-5). Základnou časťou prístroja je 10 kHz oscilátor indukčne spojený s plochou meracou cievkou v meracej časti prístroja. Frekvencia oscilátora bola meraná cievkou umiestnenou v rovnakej vzdialenosti od pôdy (meranie „voľného priestoru“) a cievkou priloženou k povrchu pôdy. Z rozdielu frekvencií sa pomocou mikroprocesora určuje susceptibilita a číselne sa zobrazuje na displeji. Na namerané hodnoty vplývajú objekty do vzdialenosti 30 cm. Meranie s presnosťou $\pm 10\%$.

Záujmové územie

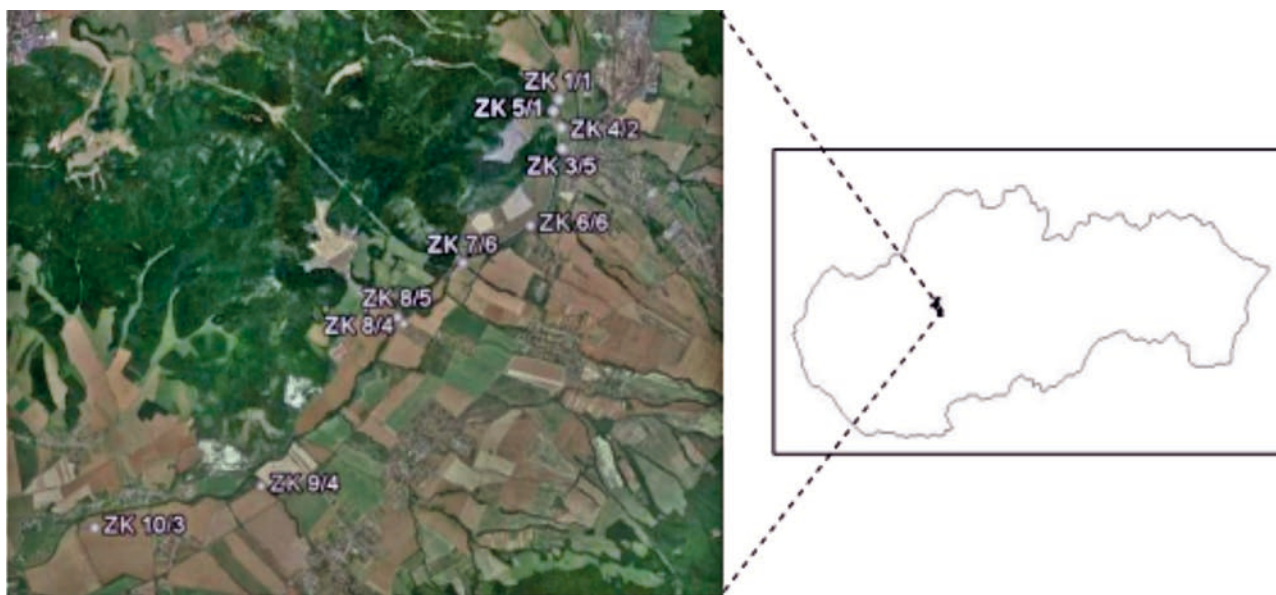
Merania magnetickej susceptibility pôd boli využité pri štúdiu ťažkých kovov v pôde v okolí Zemianskych Kostolian.

Lokalita Zemianske Kostolany patrí z hľadiska znečistenia prostredia k jednej z najviac kontaminovaných oblastí na Slovensku. Zdrojom kontaminácie je aj odkaliskový materiál pochádzajúci zo spaľovania nekvalitného hnedého uhlia s vysokým obsahom arzénu v tepelnej Elektrárni Nováky. Po pretrhnutí hrádze na pôvodnom odkalisku (r. 1965), za ktorou sa popol naplavoval, bolo

týmto materiálom znečistené rozsiahle územie. Na základe chemických analýz výluhov z popolových a pôdnych vzoriek sa potvrdilo (Peťková a Veselská, 2010; Jurkovič et al., 2011), že najvýznamnejším kontaminantom je arzén, pri ktorom bolo zistené prekročenie limitných hodnôt podľa Zákona č. 220/2004 Z. z. pre poľnohospodársku pôdu vo všetkých odberových miestach.

Študovaná oblasť Zemianske Kostolany sa nachádza v povodí rieky Nitry, kde je situovaný závod Elektrárne Nováky (ENO). Z geologického hľadiska je oblasť tvorená kvartérnymi holocénnymi fluvialnými sedimentmi rieky Nitry charakteru piesčitých až štrkovitých hĺn. V inundačnom území rieky Nitry sa nachádzajú rôzne subtypy fluvizemí (Čurlík a Šefčík, 1999), ktoré však boli po pretrhnutí hrádze odkaliska prekryté rozplaveným popolom. Popol ako priepustný materiál predstavuje riziko z hľadiska mobilizácie potenciálne toxických prvkov (PTP) vďaka infiltrácii zrážok do pôd a podzemných vôd (MŽP SR, 2008). Elektrárenské popoly majú charakter antropogénnych sedimentov a ich správanie je iné ako správanie prirodzené sedimentovaných zemín. V rámci sanačných prác sa na kontaminovanom území popol lokálne prekryval nehomogénnou antropozemou z rôznych zdrojov. V dôsledku orby dochádzalo k následnému premiešaniu navezenej zeminy s popolom.

Za účelom sledovania uvoľňovania PTP z antropogénnych sedimentov bolo vybrané územie v alúviu rieky Nitry s dĺžkou približne 10 km pod odkaliskom (obr. 1). Časť tohto územia – územie pozdĺž nivnej terasy, približne 500 m pod odkaliskom – študovali Jurkovič et al. (2008, 2011). V kontaminovaných vzorkách zistili vysoké obsahy As v dvoch sledovaných hĺbkových úrovniach (0 – 30 cm, 30 až 60 cm), ktoré prekračujú limitné hodnoty pre As v pôdach, legislatívne stanovené v SR (MP SR 531/1994–540; Zákon č. 220/2004 Z. z.).



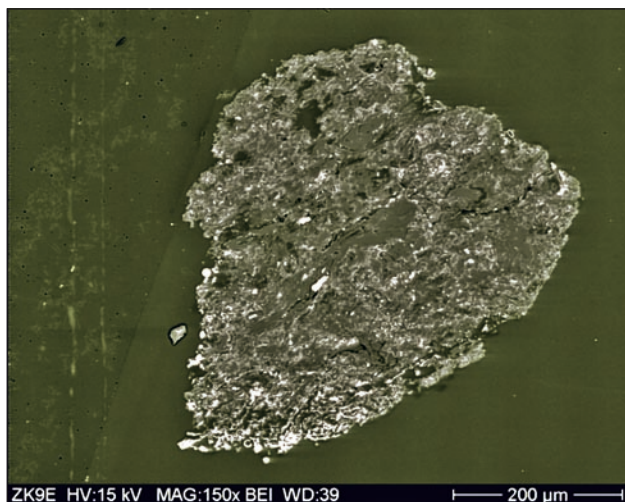
Obr. 1. Schematická mapa študovaného územia a lokalizácie vzoriek.

Fig. 1. Schematic map of the study area and sampling sites.

Výsledky a interpretácia

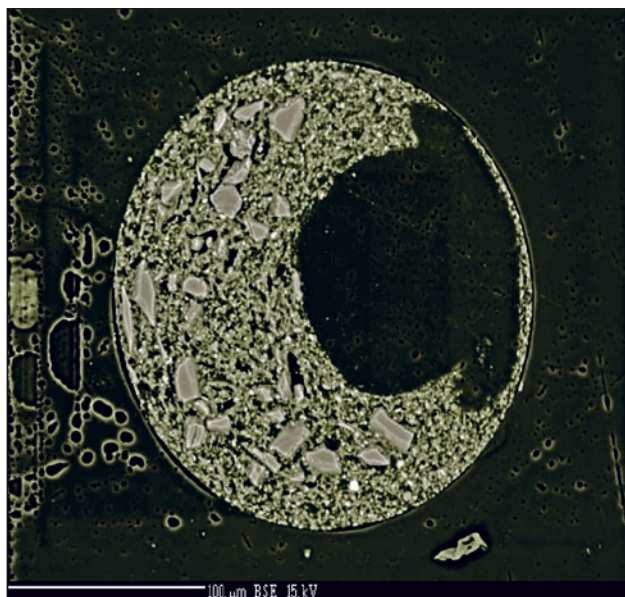
Minerálne zloženie popola z odkaliska

Minerálne zloženie separovaných farebných frakcií vzorky ZK9 z odkaliska študovali Peťková a Veselská (2010). Stanovilo sa pomocou WDS (vlnovo disperzný spektrometer) analýzy a RTG práškovej difrakčnej analýzy, ktoré potvrdili rozdiely v chemickom a minerálnom zložení študovaných frakcií. Minerálne fázy sú tvorené hlavne O, Si, Al a Fe. Prítomné sú aj Ca, Mg, K a Na. Arzén vystupuje v týchto fázach v nízkych koncentráciách, do 0,13 hm. %, pričom obsah As nad detekčným limitom je viazaný hlavne na fázy sivej farby (obr. 2). V stopových množstvách



Obr. 2. Zrno sivej frakcie (WDS).

Fig. 2. The aggregate of grey fraction (WDS).



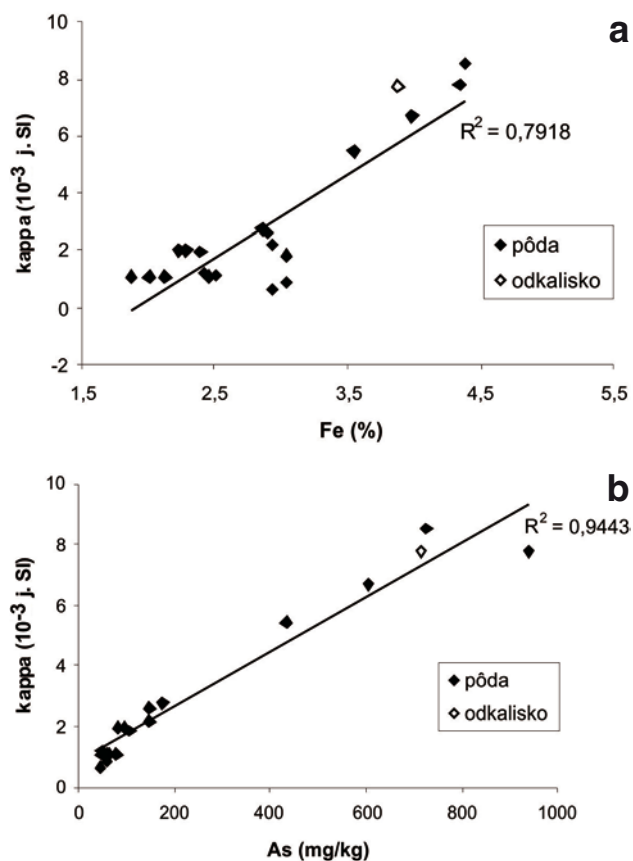
Obr. 3. Zrno bielej frakcie s kryštálmi čistého Si (WDS).

Fig. 3. The aggregate of white fraction with pure Si crystals.

sú prítomné Co, Ni, Zn, Cr a Ba. V zrnách bielej frakcie sa v rámci agregátov tvorených silikátovými minerálmi identifikovali idiomorfne ohraničené kryštály čistého Si (obr. 3).

Silikáty, ktoré tvoria hlavne primárne a sekundárne minerály, boli v skúmaných popolových vzorkách zastúpené kremeňom, cristobalitom, mullitom, anortitom. Oxidy a hydroxidy tvoria predovšetkým sekundárne minerály a vo vzorkách sa najviac vyskytuje magnetit, maghemit, hematit, illmenit, rutil a perovskit. Zo sulfidov bol zistený pyrotit. K prítomným fázam s vysokým obsahom patrili aj grafit. Anorganickú časť tvoria hlavne amorfné sklá z aluminosilikátov.

Popol v kontaminovaných pôdach predmetnej lokality tvoria identické fázy ako elektrárenský popol deponovaný na odkalisku. Bolanz et al. (2009, 2011) identifikovali v čistom popole z odkaliska metódou EMPA (elektrónová mikroanalýza) prítomnosť 5 fáz: kremeň, plagioklas (As nie je viazaný na tieto fázy), karbonátové čiastočky (50 – 400 μm) s obsahom As 0 – 0,02 %, pórovitý kalcit (po 200 μm) s vyššími obsahmi As (0 – 2,94 %) a pórovité sklovité častice rôznej veľkosti (obsahujú najvyššie množstvá As 12,66 %).



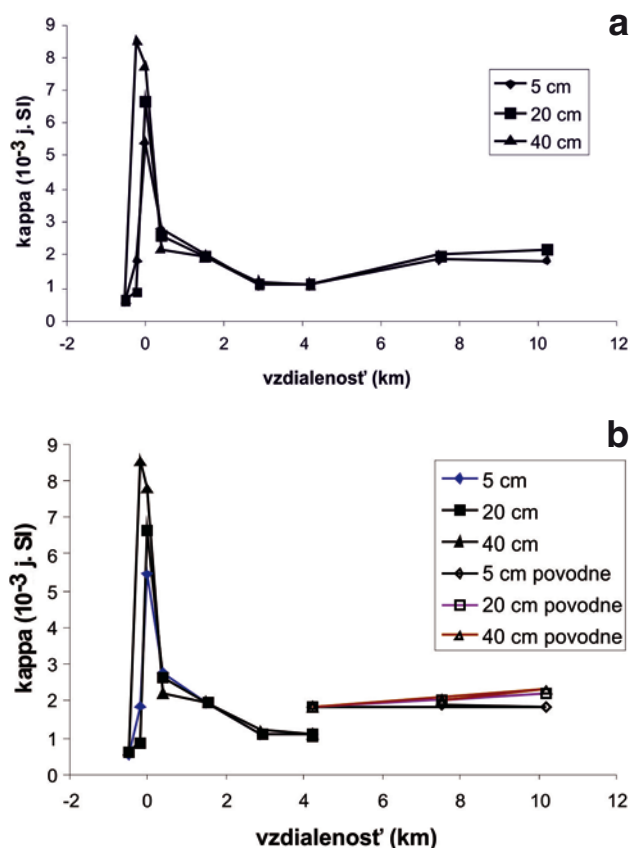
Obr. 4. Závislosť hodnôt magnetickej susceptibilita a koncentrácie Fe (a) a As (b) v pôdach.

Fig. 4. Plot of magnetic susceptibility values and Fe content (a) and As content (b) in soil.

Tab. 1

Priemerné hodnoty magnetickej susceptibility pôd v sledovanom profile Zemianske Kostolany – Partizánske
Mean values of soil magnetic susceptibility along the studied profile between localities Zemianske Kostolany – Partizánske

Lokalita	Č. vz.	Súradnice	Vzdialenosť (km)	Magnetická susceptibilita (10^{-3} j. SI)		
				5 cm	20 cm	40 cm
Nad odkaliskom	ZK 1/1	N 48° 41.532' E 18° 31.017'	–0,5	0,55 (0,47 – 0,74)	0,64 (0,58 – 0,70)	0,63 (0,55 – 0,65)
Nad odkaliskom	ZK 5/1	N 48° 41.437' E 18° 30.942'	–0,2	1,84 (1,19 – 2,60)	0,88 (0,75 – 1,13)	8,53 (5,92 – 10,3)
Odkalisko	ZK 4/2	N 48° 41.304' E 18° 31.046'	0	5,44 (4,58 – 6,40)	6,67 (5,74 – 7,40)	7,79 (4,83 – 10,0)
Dolné Lelovce	ZK 3/5	N 48° 41.132' E 18° 31.057'	0,4	2,76 (2,52 – 3,13)	2,63 (2,21 – 3,17)	2,18 (1,72 – 2,86)
Vieska	ZK 6/6	N 48° 40.506' E 18° 30.647'	1,5	1,98 (1,78 – 2,29)	1,95 (1,64 – 2,22)	1,97 (1,59 – 2,28)
Chalmová kúpele	ZK 7/6	N 48° 40.200' E 18° 29.782'	2,9	1,11 (1,02 – 1,21)	1,10 (1,01 – 1,25)	1,19 (1,04 – 1,29)
Chalmová	ZK 8/5	N 48° 39.764' E 18° 28.940'	4,2	1,10 (0,99 – 1,24)	1,09 (0,93 – 1,24)	1,09 (0,97 – 1,18)
Chalmová	ZK 8/4	N 48° 39.711' E 18° 29.019'	4,2	1,85 (1,72 – 1,98)	1,82 (1,67 – 1,96)	1,80 (1,70 – 1,94)
Oslany	ZK 9/4	N 48° 38.387' E 18° 27.195'	7,5	1,88 (1,74 – 2,14)	1,99 (1,78 – 2,28)	2,01 (1,81 – 2,24)
Malé Kršteňany	ZK 10/3	N 48° 38.045' E 18° 25.058'	10,2	1,83 (1,73 – 1,99)	2,17 (1,74 – 2,43)	2,28 (1,88 – 2,56)



Obr. 5. Zmeny hodnôt magnetickej susceptibility so vzdialenosťou od odkaliska (a – pred povodňou, b – po povodni).

Fig. 5. Variations of magnetic susceptibility values with the distance from old coal-ash pond (a – before flood, b – after flood).

a

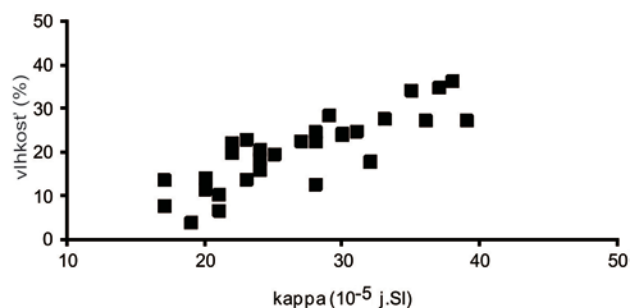
Magnetická susceptibilita pôd

Namerané hodnoty magnetickej susceptibility (κ) v študovanom profile sa pohybovali v širokom intervale hodnôt $0,47 \cdot 10^{-3}$ – $10,30 \cdot 10^{-3}$ j. SI (tab. 1), pretože sme merali kontaminovanú aj nekontaminovanú pôdu. Fónové hodnoty magnetickej susceptibility sledovaných pôd sú $0,40$ až $0,65 \cdot 10^{-3}$ j. SI. Z tabuľky vidieť, že na všetkých meraných bodoch, až na ZK 1/1 ($0,5$ km nad vyústením odkaliska), boli namerané vyššie hodnoty magnetickej susceptibility, t. j. mali by byť kontaminované popolom z odkaliska, čo potvrdzuje aj obrázok 4, z ktorého vyplýva priama úmernosť medzi hodnotami magnetickej susceptibility a koncentráciou Fe, resp. As.

b

Zmeny nameraných hodnôt magnetickej susceptibility pozdĺž profilu vidieť na obrázku 5. Zvýšené hodnoty magnetickej susceptibility oproti fónu, ako aj koncentrácie sledovaných prvkov jednoznačne ukazujú na to, že pôda pozdĺž rieky Nitry je kontaminovaná potenciálne toxickými stopovými prvkami (najmä arzénom) z odkaliska pozdĺž celého sledovaného profilu, ale najmä v prvých dvoch kilometroch. Potom kontaminácia postupne klesá. Zaujímavé je opätovné zvýšenie hodnôt magnetickej susceptibility pod Chalmovou. Bolo to v dôsledku toho, že po Chalmovej sme merali pred povodňou v roku 2010 (obr. 5a) a od Chalmovej po povodni, t. j. pôda bola vlhkejšia (obr. 5b).

Toto vysvetlenie je v súlade so závermi práce Ďuržu (1999b). Za účelom zistenia vplyvu pôdnej vlhkosti na hodnoty magnetickej susceptibility pôdnych vzoriek sa zmeralo tridsať vzoriek z troch lokalít v závislosti od počasia tak, aby mali rôznu vlhkosť (obr. 6). Hodnoty



Obr. 6. Závislosť hodnôt magnetickej susceptibilitý pôdy od pôdnej vlhkosti.

Fig. 6. Plot of soil magnetic susceptibility vs. soil moisture.

magnetickej susceptibilitý pôdy ukázali silnú koreláciu s pôdnou vlhkosťou ($r = +0,72$).

Naše zistenia sa zhodujú aj so závermi Singera a Fineho (1989), ktorí sledovali vplyv vlhkosti na hodnoty magnetickej susceptibilitý pôdných vzoriek. Aj Vadjunina a Babanin (1972) konštatovali, že magnetická susceptibilita spôsobená prítomnosťou feromagnetických látok je tesne spätá s podmienkami vzniku pôd, vrátane oxidačno-redukčných. Krátkosť redukčných a dĺžka oxidačných podmienok spôsobujú premenu slabomagnetických zlúčenín na silnomagnetické. Tie isté podmienky spôsobujú nazhromaždenie humínových kyselín v zložení humusu. Humínové kyseliny pôsobia ako katalyzátor feromagnetizácie slabomagnetických železitých zlúčenín. Pri fulvátovom zložení humusu je magnetická susceptibilita v humusovom horizonte nižšia ako pri humátovom.

Záver

V dôsledku prítomnosti pochovaných antropogénnych sedimentov (elektrárenský popol) patrí lokalita Zemianske Kostolany k jednej z najviac kontaminovaných oblastí na Slovensku. Pri hodnotení znečistenia poľnohospodárskej pôdy pozdĺž rieky Nitry od Zemianskych Kostolian až po Partizánske bola použitá metóda merania magnetickej susceptibilitý. Zvýšené hodnoty magnetickej susceptibilitý oproti fónu, ako aj koncentrácie sledovaných prvkov jednoznačne ukazujú na to, že pôdy pozdĺž rieky Nitry sú kontaminované potenciálne toxickými prvkami (najmä arzénom) z odkaliska pozdĺž celého sledovaného profilu (až po Partizánske).

Rovnaký trend zmien hodnôt magnetickej susceptibilitý a obsahov potenciálne toxických prvkov v sledovaných pôdach naznačuje, že meranie magnetickej susceptibilitý pôd je veľmi perspektívnou doplnkovou metódou na účely lacnej identifikácie a mapovania pôd výrazne kontaminovaných potenciálne toxickými prvkami a môže indikovať lokálne variácie v podmienkach pôdotvorného procesu.

Podakovanie. Príspevok vznikol vďaka podpore projektu VEGA 1/0312/08.

References

- BLUNDELL, A., HANNAM, J. A., DEARING, J. A. & BOYLE, J. F., 2009: Detecting atmospheric pollution in surface soils using magnetic measurements: A reappraisal using an England and Wales database. *Environmental Pollution*, 157, 10, 2 878 – 2 890.
- BOLANZ, R., MAJZLAN, J. & JURKOVIČ, L., 2009: Geohazards associated with brown coal mining in central Slovakia. *Mitt. Österr. mineral. Gesell.*, 155, 33.
- BOLANZ, R., MAJZLAN, J., JURKOVIČ, L. & GÖTTLICHER, J., 2011: Mineralogy, geochemistry, and arsenic speciation in coal combustion waste from Nováky, Slovakia. *Fuel* (2011), doi:10.1016/j.fuel.2011.10.067
- BRANDAU, A. & URBAT, M., 2000: Rock magnetic signature of sediment near the active Dead Dog Mound, Juan De Fuca Ridge. XXV EGS General Assembly, *Geophysical Research Abstracts*, vol. 2, CD Rom.
- CANBAY, M., 2010: Investigation of the relation between heavy metal contamination of soil and its magnetic susceptibility. *Int. J. Phys. Sci.*, 5, 5, 393 – 400.
- ČURLÍK, J. & ŠEFCÍK, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. Bratislava, MŽP SR, 99 s.
- D'EMILIO, M., CAGGIANO, R., COPPOLA, R., MACCHIATO, M. & RAGOSTA, M., 2010: Magnetic susceptibility measurements as proxy method to monitor soil pollution: the case study of S. Nicola di Melfi. *Environmental Monitoring and Assessment*, 169, 1 – 4, 619 – 630.
- DUAN, X. M., HU, S. Y., YAN, H. T., BLAHA, U., ROESLER, W., APPEL, E. & SUN, W. H., 2010: Relationship between magnetic parameters and heavy element contents of arable soil around a steel company, Nanjing. *Sci. China-Earth Sci.*, 53, 3, 411 – 418.
- ĐURŽA, O., 1999a: Heavy metals contamination and magnetic susceptibility in soils around metallurgical plant. *Physics and Chemistry of the Earth (A)*, 24, 6, 541 – 543.
- ĐURŽA, O., 1999b: Some interpretation problems of soil kappametry. *Geophysical Institute Slovak Academy of Sciences Bratislava, Contr. Geophys. Geodesy*, 29, 2, 108 – 109.
- ĐURŽA, O., DLAPA, P., KLÁTIKOVÁ, K. & MILIČKA, J., 2004: Interpretation of the magnetic susceptibility record of Senec brickyard loess/paleosol sequence. *Geophysical Institute, Slovak Academy of Sciences Bratislava, Contr. Geophys. Geodesy*, 34, 381 – 386.
- FLANDERS, P. J., 1994: Collection, measurements and analysis of airborne magnetic particulars from pollution in the environment. *J. appl. Physics.*, 75, 5 931 – 5 936.
- JURKOVIČ, L., VESELSKÁ, V., GUČKOVÁ, V. & FRANKOVSKÁ, J., 2008: Geochemické zhodnotenie kontaminácie pôd arzénom v oblasti Zemianskych Kostolian. *Acta environ. Univ. Comen.*, 16, 1, 47 – 55.
- JURKOVIČ, L., HILLER, E., VESELSKÁ, V. & PEŤKOVÁ, K., 2011: Arsenic concentrations in soils impacted by dam failure of coal-ash pond in Zemianske Kostolany, Slovakia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 86, 4, 433 – 437.
- LIU, Q., BANERJEE, S. K., JACKSON, M. J., CHEN, F., PAN, Y. & ZHU, R., 2004: Determining the climatic boundary between the Chinese loess and paleosol: Evidence from Ealian coarse-grained magnetite. *Geophys. J. International*, 156, 267 – 274.
- CHAPARRO, MAE, CHAPARRO, MAE, MARINELLI, C. & SINIATO, A. M., 2008: Multivariate techniques as alternative statistical tools applied to magnetic proxies for pollution: A case study from Argentina and Antarctica. *Environmental Geol.*, 54, 2, 365 – 371.
- CHIANESE, D., D'EMILIO, M., BAVUSI, M., LAPENNA, V. & MACCHIATO, M., 2006: Magnetic and ground probing radar measurements for soil pollution mapping in the industrial area of Val Basento (Basilicata Region, Southern Italy): A case study. *Environmental Geol.*, 49, 3, 389 – 404.
- MAGIERA, T. & STRZYSZCZ, Z., 2000: Ferrimagnetic minerals of anthropogenic origin in soils of Polish national parks. *Water Air and Soil Pollution*, 124, 1 – 2, 37 – 48.

- MICHALÍKOVÁ, F., 1999: Energetické odpady – zdroj surovín. *Acta Montan. Slov.*, 4, 4, 281 – 288.
- MIKLAJEV, J. V. & KUDRJAVCEV, Ju. I., 1982: Izučenie magnitnoj vospriimčivosti počv primenitelno k zadačam geologičeskogo kartirovanija. *Vest. Leningr. Univ., Ser. Geol. Geogr.*, 18, 79 – 84.
- MIKLAJEV, J. V. & ŽOGOLEV, S. L., 1990: O prostranstvennoj svjazi anomalij magnitnoj vospriimčivosti počv s litogeochemičeskimi oreolami rudnych elementov. *Vest. Leningr. Univ., Ser. Geol. Geogr.*, 7, 14, 26 – 33.
- MILIČKA, J., VASS, D. & PERESZLÉNYI, M., 2002: Organická hmota v neskoromiocénnych sedimentoch Lučeneckej kotliny, južné Slovensko. *Bratislava, Miner. Slov.*, 34, 93 – 98.
- MORTON-BERMEA, O., HERNANDEZ, E., MARTINEZ-PICHARDO, E., SOLER-ARECHALDE, A. M., SANTA-CRUZ, R. L., GONZALEZ-HERNANDEZ, G., BERAMENDI-OROSCO, L. & URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., 2009: Mexico City topsoils: Heavy metals vs. magnetic susceptibility. *Geoderma*, 151, 3 – 4, 121 – 125.
- MŽP SR 2008: Čiastkový monitorovací systém – Geologické faktory. Informácia o stave monitorovania geologických faktorov životného prostredia s poukázaním na hroziace havárie a možnosti predchádzania týmto haváriám. *Bratislava, ŠGÚDŠ*, 16 s.
- PETROVSKÝ, E., KAPIČKA, A., JORDANOVA, N., KNAB, M. & HOFFMANN, V., 2000: Low-field magnetic susceptibility: A proxy method of estimating increased pollution of different environmental systems. *Environmental Geol., Springer Verlag*, 39, 3 – 4, 312 – 318.
- PEŤKOVÁ, K. & VESELSKÁ, V., 2010: Zemianske Kostolany – geochemické štúdium a minerálne zloženie elektrárenských popolov z odkaliska. In: *Jurkovič, Ľ. (ed.): Cambelove dni 2010. Geochemické interpretácie aktuálnych geologických a environmentálnych problémov*. 24. – 26. 9. 2010 Magurka. *Bratislava, ŠGÚDŠ*, 28 – 31.
- RETALLACK, G. J., SHELDON, N. D., COGOINI, R. & ELMORE, R. D., 2003: Magnetic Susceptibility of Early Paleozoic and Precambrian paleosols. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 198, 373 – 380.
- Rozhodnutie MP SR č. 531/1994-540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok. *Vestník MP SR, XXVI*, 1, 3 – 10.
- SINGER, M. J. & FINE, P., 1989: Pedogenic factors affecting magnetic susceptibility of Northern California soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 53, 1 119 – 1 127.
- SPIETERI, C., KALINSKI, V., ROSLER, W., HOFFMANN, V. & APPEL, E., 2005: Magnetic screening of a pollution hotspot in the Lausitz area, Eastern Germany: Correlation analysis between magnetic proxies and heavy metal contamination in soils. *Environmental Geol.*, 49, 1, 1 – 9.
- STRZYSCZCZ, Z., MAGIERA, T. & HELLER, F., 1996: The influence of industrial immisions on the magnetic susceptibility of soils in upper Silesia. *Stud. geoph. et geod.*, 40, 276 – 286.
- VADJUNINA, A. F. & BABANIN, V. F., 1972: Magnitnaja vospriimčivosť počv Sovetskovo Sojuza. *Počvovedenije*, 10, 55 – 66.
- VASSILEV, S. V., 1992: Phase mineralogy studies of solid waste products from coal burning at some Bulgarian thermoelectric power plants. *Fuel*, 71, 625 – 633.
- VEŇEVA, L., HOFFMANN, V., JORDANOVA, D., JORDANOVA, N. & FEHR, T., 2004: Rock magnetic, mineralogical and microstructural characterization of fly ashes from Bulgarian power plants and the nearby anthropogenic soils. *Physics and Chemistry of the Earth*, 29, 13 – 14, 1 011 – 1 023.
- Zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení zákonov. 15 s.

Rukopis doručený 5. 9. 2011

Revidovaná verzia doručená 14. 12. 2011

Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

Magnetic susceptibility and soil contamination by potential toxic elements in the Zemianske Kostolany area (Slovakia)

The soil survey combined with magnetometry measurements in the environmentally stressed area along the Nitra river from Zemianske Kostolany towards the town Partizánske offered valuable information about contamination of agricultural soils.

The area of the village Zemianske Kostolany is one of the most contaminated regions in Slovakia. The sources of contamination are represented by the hydraulically dumped ashes (fly ash, bottom ash, boiler slag), produced by the incineration of the low-quality brown coal with the high As content in the power plant Nováky.

Peťková and Veselská (2010) found that arsenic is the most dangerous contaminant and its concentration in soil is highly exceeding the limit values of the corresponding law for agricultural soils in all studied points (Law 220/2004 Coll.).

Significant arsenic contamination was detected in soils of alluvial plain of the Nitra river close to the broken

dump. The highest values reached up to 939 mg · kg⁻¹ As. The arsenic content gradually decreased to the value 46 mg · kg⁻¹ in relation to the distance from the old coal-ash pond. The Fe content decreased similarly (from 4.39 to 1.87 %).

The same trend was observed for changes in magnetic susceptibility. The highest values of magnetic susceptibility were detected in soils of alluvial plain of the Nitra river (8.53 · 10⁻³ SI u.) below the old coal-ash pond and the lowest ones, but still over the background limit (0.40 – 0.65 · 10⁻³ SI u.), were measured in soils of alluvial plain of the Nitra river at the Partizánske town (0.93 · 10⁻³ SI u.).

The values of magnetic susceptibility and the content of studied elements indicate the contamination of alluvial soils of the Nitra river by potentially toxic elements (especially As) from the old coal-ash pond along whole studied profile Zemianske Kostolany – Partizánske.

Changes of the dry and wet climate conditions gave cause for the rise of strong magnetic compounds. The result is the influence of the soil moisture on the values of soil magnetic susceptibility, manifesting the strong relation with the soil moisture ($r = +0.72$).

The obtained results indicate that the magnetic susceptibility survey in the alluvium of the Nitra river

represents a very useful method for soil assessment regarding the identification and mapping of soils highly contaminated by potential toxic elements. This method can be utilized as a preliminary quick and inexpensive method for the detection of the higher values of heavy metal contents in soils which greatly reduced the scale of subsequent geochemical sampling and analyses.