

KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Oddelenie geochémie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochémie



Slovenská asociácia geochemikov

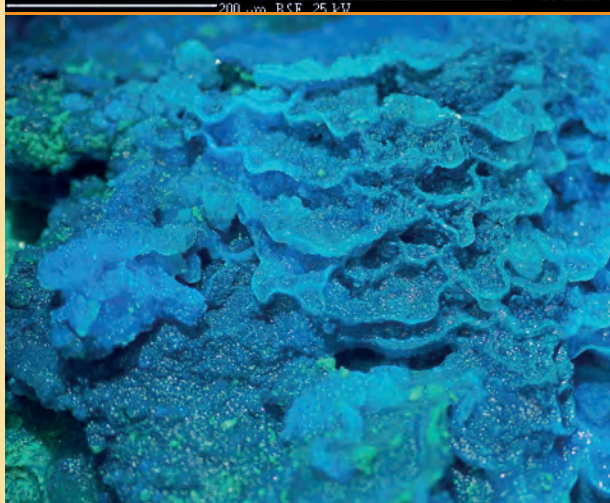
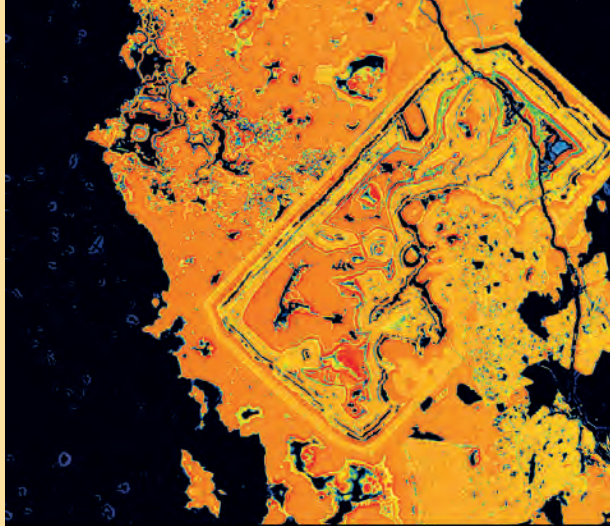
GEOCHÉMIA 2025

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Účelové zariadenie NR SR, Častá-Papiernička
7. 4. – 9. 4. 2025

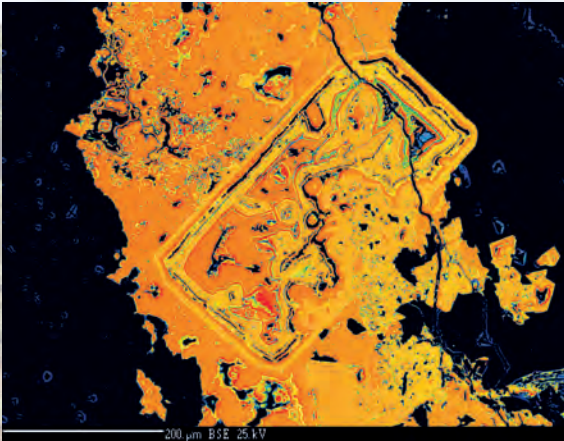
Editori:
Ľubomír Jurkovič, Jozef Kordík a Nina Beňová

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2025





Historické ortuťové bane
La Soterraña v severnom
Španielsku (foto: M. Vítková)



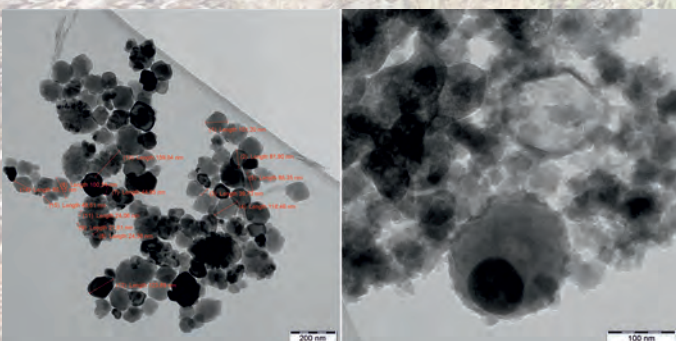
Zvetrávanie pyritu v kremennej žile
(halda pri Helcmanovciach) - zonálna
pseudomorfóza SiFeO po pyrite, digitálne
zafarbená BSE snímka
(foto: R. Demko)



Čistenie skládkovej priesakovej
vody procesom elektrokoagulácie
v laboratórnych podmienkach
(foto: C. Čičáková)



Langitový gel v štólňi St. Jacobi
(Lubietová – Podlipa) (foto: T. Láncoz)



Bionanočastice železa (BNČ-Fe)
z hrozňových výliskov (vľavo:
BNČ-Fe syntetizované s FeSO_4 ,
vpravo: kalcinované BNČ-Fe
syntetizované s FeNO_3 pri pH 10)
(foto: M. Tličíková, V. Víchová)



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

Oddelenie geochémie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave

Prírodovedecká fakulta

Katedra geochémie



Slovenská asociácia geochemikov

GEOCHÉMIA 2025

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Časť - Papiernička

7. 4. - 9. 4. 2025

Editori

Ľ. Jurkovič – J. Kordík – N. Beňová

Čestné predsedníctvo

Ing. Radovan Piško (ŠGÚDŠ)

Mgr. Peter Vojtko, PhD. (MŽP SR)

prof. RNDr. Peter Fedor, DrSc. (PriF UK)

Odborní garanti

prof. Dr. Juraj Majzlan, PhD. (Friedrich Schiller University Jena)

prof. RNDr. Edgar Hiller, PhD. (PriF UK Bratislava)

doc. Mgr. Martina Vítková, Ph.D. (FŽP ČZU Praha)

doc. RNDr. Martin Urík, PhD. (PriF UK Bratislava)

RNDr. Igor Slaninka, PhD. (JAVYS, a.s.)

Mgr. Veronika Špirová, PhD. (PriF UK Bratislava)

Ing. Petr Lacina, Ph.D. (GEOtest, a. s., Brno)

Organizačný výbor

doc. RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD. (PriF UK)

RNDr. Michal Jankulár, PhD. (ŠGÚDŠ)

Mgr. Zuzana Pilková, PhD. (PriF UK)

Mgr. Nina Beňová (PriF UK)

Predslov

Vážené kolegyne, vážení kolegovia,

čas je neuprosný a po opäť máte možnosť preštudovať zborník príspevkov z tradičnej vedeckej konferencie „GEOCHÉMIA 2025“. Aktuálny 28. ročník konferencie sa koná už v novom „tradičnom“ jarnom termíne v priestoroch Účelového zariadenia NR SR v Častej Papierničke. Odborná časť konferencie prebieha v overenom formáte tematických sekcií zameraných na exogénnu a environmentálnu geochémiu a výsledky aplikovanej geochémie v prieskume a sanácii životného prostredia. Samostatná sekcia prednášok a posterov je venovaná biogeochémii a biomineralógii v komplexnom pohľade na tento moderný trend interdisciplinárnych štúdií (pod gesciou prof. Juraja Majzlana z Friedrich Schiller University v Jene). Súčasťou konferencie je workshop k projektu ARAGORN (Horizon Europe - výzva Soil Mission) zameraný na zapojenie zainteresovaných strán (vlastníci pozemkov, samospráva, remedičné spoločnosti, vedecká komunita) do projektu formou diskusie o remediácii pôd (pod gesciou Dr. Veroniky Špirovej a Ing. Hany Horváthovej z PRIF UK v Bratislave).

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 2025“ 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 a Katedrou geochémie PriF UK v Bratislave. Pozornosť na konferencii je venovaná aj mladým vedeckým pracovníkom, celkovo je prihlásených 5 prednášok zaradených do súťaže mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov o najlepšiu prednášku (cena akademika B. Cambela) a 7 posterov 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 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 2025“. Sú to predovšetkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garanti, členovia čestného predsedníctva a organizačného výboru. Dúfame, že po skončení konferencie budete odchádzať s dobrým pocitom a plní inšpirácie do Vašej ďalšej tvorivej vedeckej a odbornej práce.

V Bratislave 25. marca 2025

Lubomír Jurkovič & Jozef Kordík & Nina Beňová

Obsah

Identifikácia znečisťujúcich látok v zdroji znečisťovania - gudrónové jamy Predajná.....	7
<i>Karolína Adzimová, Juraj Kotuč, Slavka Grexová, Lucia Pavlanská, Martin Surový, Ivan Györög</i>	
Banská lokalita Smolník: potenciálne využitie banskej vody pri produkcii minerálnych pigmentov.....	10
<i>Zuzana Bártová</i>	
Technologický výskum dolomitovej suroviny z lokality Detrichová.....	13
<i>Alexandra Bekényiová, Zuzana Danková, Erika Fedorová, Zuzana Kollová, Katarína Čechovská, Pavel Bačo, Jaroslav Briančin</i>	
Vplyv tvrdosti vody v pitných vodách na mortalitu rôznych diagnóz v zmysle Medzinárodnej klasifikácie chorôb.....	15
<i>Nina Beňová, Veronika Cvečková, Stanislav Rapant, Beata Stehlíková</i>	
Analýza zmien distribúcie zinku a medi v pôde po zmene druhu pestovanej plodiny s využitím modifikovanej BCR sekvenčnej extrakcie.....	19
<i>Veronika Cyprichová & Antonio Gelsomino</i>	
Elektrochemická úprava skládkovej priesakovej vody - stará skládka ZSNP pri Žiari nad Hronom.....	22
<i>Claudia Čičáková, Daniel Kupka, Jana Hroncová, Lubomír Jurkovič, Tomáš Faragó, Lenka Hagarová, Viktória Krajanová, Marián Vojs, Slavomír Hredzák, Marek Matik, Roman Tóth</i>	
Štúdium vlastností medziproduktov pripravených kalcináciou dolomitov.....	26
<i>Zuzana Danková, Alexandra Bekényiová, Erika Fedorová, Zuzana Kollová, Katarína Čechovská, Pavel Bačo, Jaroslav Briančin</i>	
Dynamika prúdenia podzemných vôd v aluviálnych náplavoch rieky Kysuca, rekonštrukcia na základe izotopového štúdia.....	29
<i>Rastislav Demko & Marika Mikudíková</i>	
Akumulácia jódu mikroskopickými vláknitými hubami <i>Aspergillus terreus</i> a <i>Aspergillus fischeri</i>.....	33
<i>Eva Duborská, Zeinab Zamani, Marek Bujdoš</i>	
Masliaky (<i>Suillus sp.</i>) z Dúbravy – chutná pochúťka alebo toxická hrozba?.....	35
<i>Tomáš Faragó, Martina Vítková, Václav Tejnecký, Ivona Kautmanová, Stanislava Milovská, Lubomír Jurkovič</i>	
Štúdium sorpčnej afinity mobilného oxalátu a jeho vplyvu na MnO₂.....	37
<i>Bence Farkas</i>	
Technologická úprava kremencov z lokality Krnča.....	39
<i>Erika Fedorová, Zuzana Danková, Alexandra Bekényiová, Zuzana Kollová, Pavel Bačo</i>	
Po stopách kontaminácie v Moravskom krase – prípadová štúdia určenia zdroja znečistenia v krasovom prostredí.....	41
<i>Barbora Daniela Filová & Jan Bartoň</i>	
Modelovanie reliéfu palogénnych sedimentov vo vzťahu k hydrogeochemickým podmienkam ovplyvňujúcim prenos a kumuláciu znečistenia podzemnej vody chlórovanými alifatickými uhl'ovodíkmi.....	45
<i>Peter Greš, Dávid Guman, Lenka Červeňanská, Vladimír Pramuk, Jana Hajduková, Ivana Tóthová, Ján Leško</i>	
Laboratórne testovanie vplyvu PAL na biodegradačnú schopnosť mikroorganizmov.....	48
<i>Peter Greš, Alexander Bugár, Kristián Drahoš, Lubica Durdiaková, Barbora Gavuliaková, Patrik Kuric, Štefan Marenčák, Naďa-Natalija Pankaričan, Tamara Podolinská, Jakub Roštár, Pavol Sucháň, Tomáš Turčina, Boris Bodác, Adam Kováč</i>	

KONFERENCIE • SYMPÓZIA • SEMINÁRE

Monitorovanie vybraných environmentálnych zát'azí po sanácii realizovaný ŠGÚDŠ.....	52
<i>Ivan Györög, Slavka Grexová, Jozef Kordík, Igor Striček</i>	
Mikrobiálne komunity a chemické zloženie drenážnych vôd z bane Mária v Rožňave	54
<i>Lenka Hagarová & Daniel Kupka</i>	
Mineralogické a chemické zloženie saharského prachu vo vzťahu k atmosférickej depozícii v oblasti Košíc	57
<i>Jozef Hančulák, Jaroslav Briančin, Slavomír Hredzák, Marek Matik, Petra Gálová, Eva Mačingová, Olga Šestinová, Lenka Findoráková</i>	
Mineralogie hydrátů št'avelanu vápenatého v rastlinách čeledi <i>Araceae</i>	59
<i>Nicole Horáková & Jan Cempírek</i>	
Analýza ferochrómovej trosky	61
<i>Slavomír Hredzák, Marek Matik, Lenka Findoráková, Olga Šestinová, Anton Zubrik, Silvia Dolinská, Ingrid Znamenáčková, Ján Spišák</i>	
Overenie adsorpčného potenciálu modifikovaných vzoriek sorbentov pre nikel	63
<i>Jana Hroncová, Alena Luptáková, Silvia Dolinská, Jaroslav Briančin</i>	
Meliatikum – nový pohľad na jeho geologickú stavbu a geodynamickú evolúciu na základe litologických a geochemických údajov	65
<i>Peter Ivan</i>	
Monitorovanie ropných látok v rušňovom depe (Cargo) Nitra – SK/EZ/NR/559	69
<i>Michal Jankulár, Ivan Györög, Jozef Kordík, Igor Striček, Ondrej Brachtýr</i>	
Charakteristika mineralizácie a vplyv litológie na distribúciu zrudnenia v plytkých častiach W-Mo porfýrového ložiska Ochtiná-Rochovce.....	71
<i>Peter Koděra, Diego Delgado Yáñez, Jana Brčeková, Rastislav Vojtko, Pavel Uher, Ondrej Nemeč, František Bakos, Juraj Majzlan</i>	
Vie nás ešte niečo prekvapiť pri datovaní devónsko-karbónskych granitoidov Západných Karpát?	75
<i>Milan Kohút & Igor Broska</i>	
Biominerály a sekundárne metabolity lišajníka <i>Protoparmeliopsis cf. garovaglii</i> (Klostermansfeld, Nemecko)	79
<i>Viktória Krajanová & Bronislava Lalinská-Voleková</i>	
Biologická redukcia oxyaniónov dusíka, chlóru a síry vznikajúcich pri úprave vody pokročilými elektrochemickými procesmi	81
<i>Daniel Kupka, Claudia Čičáková, Jana Hroncová, Dávid Jáger, Eva Mačingová, Miroslava Václavíková, Lucia Ivaničová, Peter Sekula</i>	
Chemické a biologické lúhovanie sulfidov	86
<i>Daniel Kupka, Lenka Hagarová, Zuzana Bártová, Slavomír Hredzák</i>	
Výskum mikroplastov v sedimentoch, perifytóne a bentických organizmoch nížinných riek – odber vzoriek a metodika analýzy.....	91
<i>Tomáš Lánczos & Kiara Šimová</i>	
Biologické a geologické faktory pre vznik oxidačnej zóny v Ľubietovej.....	94
<i>Juraj Majzlan, Martin Števko, Martin Chovan, Rastislav Milovský, Stanislava Milovská</i>	
Polárne látky - nežiadúca zložka pri identifikácii ropných látok	96
<i>Juraj Macek</i>	
Geochemická charakteristika ropných priesakov zo starých vrtov naftového prieskumu do vody a pôdy.....	100
<i>Ján Milička, Juraj Macek, Peter Greš</i>	

Špeciácia stopových prvkov pri kryogenéze minerálov v jaskyniach	104
<i>Stanislava Milovská, Péter Németh, Monika Orvošová, Rastislav Milovský, Anna Gíbalová, Sergyi Kurylo, Shahzeb Muhhamed</i>	
Izotopový záznam ekológie stavovcov a ich potravných vzťahov na dinosaurej strednokriedovej lokalite Džarakuduk, Uzbekistan	105
<i>Rastislav Milovský, Juraj Šurka, Mário Olšavský, László Palcsu</i>	
Fázové zmeny v mesačnej brekcii během simulace kosmického počasí pomocí fokusovaného iontového svazku a Ramanovy spektroskopie.....	107
<i>Radek Novotný, Gunther Kletetschka, Filip Košek, Daniela Popelková</i>	
Environmentálna geochémia pôd a zeleniny urbánnych záhrad v Bratislave	109
<i>Zuzana Pilková, Edgar Hiller, Lenka Filová, Martin Mihaljevič</i>	
Technological and mineralogical insights into bronze age Hatvan culture ceramics from Včelince, south-central Slovakia.....	112
<i>Daniel Pinzón, Katarína Šarinová, Peter Uhlík, Dominika Oravkinová</i>	
TEM štúdia nanokryštalických sekundárnych oxidov mangánu z potenciálne biogénnych výskytov	114
<i>Eva Proroková, Kornel Rác, Tomáš Mikuš</i>	
Otázka evaporácie na hranici karpát-báden vo Viedenskej panve	116
<i>Katarína Šarinová, Natália Hudáčková, Michal Jamrich, Rastislav Milovský, Lubomír Sliva, Mária Bielich</i>	
Interakcia nanočastíc oxidu zinočnatého s pôdnymi koloidnými suspenziami štyroch slovenských pôd	120
<i>Martin Šebesta, Veronika Cyprichová, Martin Urik, Sindy Csibriová, Marek Kolenčík, Marek Bujdoš, Peter Matúš</i>	
Imobilizácia arzenu a antimónu v kontaminovaných pôdach: laboratórny vs. terénny experiment.....	122
<i>Veronika Špirová, Tomáš Faragó, Martina Vítková, Szimona Zarzsevszkij, Alica Štefanovičová, Peter Hlaváč, Lubomír Jurkovič</i>	
Výsledky monitoringu vôd na lokalite Rákoš	125
<i>Lubomír Stašík, Lubomír Kyr, Alexander Kubač, Dušan Kúšik</i>	
Odhad dřívějšího využití půdy na základě změn forem fosforu v hlubokých koluvizemních půdách	128
<i>Václav Tejnecký, Natálie Ondrašíková, Lenka Pavlů, Vít Penížek, Ondřej Drábek, Tereza Zádorová</i>	
Vplyv rôznych prekurzorov železa a kalcinácie na syntézu bionanočastíc.....	130
<i>Marcela Tlčíková, Hana Horváthová, Viktorie Víchová, Lubomír Jurkovič</i>	
Hydratácia, dehydratácia a dehydroxylácia bentonitu	134
<i>Peter Uhlík, Boris Guspan, Faisal A. Gread, Helena Pálková, Jana Brčeková, Marek Osacký</i>	
Testing the metal bioextraction for stabilization of mine tailings	137
<i>Martin Urik & Rebeka Kósaová</i>	
What is the role of specific bacterial strains in Sb rich iron oxides precipitation?.....	139
<i>Bronislava Lalinská-Voleková, Hana Majerová, Zuzana Konyariková, Dana Strašíftáková, Christian Pühr, Ivona Kautmanová, Tomáš Faragó, Peter Šottník</i>	
Fosilne lipidy a pakomáre odhaľujú postglaciálne zmeny v Tatrách	141
<i>Lucia Žatková, Martina Jambrovič, Rastislav Milovský, Radovan Kyška-Pipík</i>	

IDENTIFIKÁCIA ZNEČIŠŤUJÚCICH LÁTOK V ZDROJI ZNEČIŠŤOVANIA - GUDRÓNOVÉ JAMY PREDAJNÁ

Karolína Adzimová¹, Juraj Kotuč¹, Slavka Grexová¹, Lucia Pavlanská¹,
Martin Surový¹, Ivan Györög²

¹Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Jesenského 8, 040 01 Košice, karolina.adzimova@geology.sk,

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11

ÚVOD

Vznik skládok, gudrónových jám v katastrálnom území obce Predajná, je spojený s rafinérsko-petrochemickým podnikom Petrochema Dubová, ktorého činnosť začala v roku 1938. Okrem spracovania gbelskej neparafinovej ropy na motorovú naftu sa podnik zaoberal aj výrobou trafo a káblových olejov a to s použitím rafinácie kyselinou sírovou. Po 2 svetovej vojne bola výroba preorientovaná na drahé a jemné špeciality na ropnej báze. Zo začiatku sa vznikajúce odpady - kyselinové smoly (tzv. gudróny) skladovali v areáli podniku, kde sa dodnes nachádzajú dve skládky. Po naplnení kapacít skládok v areáli sa vybuďovala skládka Predajná I, na ktorú sa ukládali odpady od roku 1963 do roku 1976 a neskôr skládka Predajná II, na ktorú boli ukladané odpady od roku 1974 do roku 1982.

Od roku 2016 zabezpečuje Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, v rámci geologickej úlohy „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1 časť“ monitorovanie podzemných a povrchových vôd v okolí skládok. Výsledky monitorovania environmentálnej záťaže v rokoch 2016 – 2021 potvrdili pretrvávajúcu kontamináciu životného prostredia v okolí gudrónových jám (Kordík et al., 2022). V nadväznosti na tieto práce realizoval Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, v období od októbra 2021 do decembra 2023, geologický prieskum životného prostredia na lokalite Predajná.

Cieľom tejto geologickej úlohy bola realizácia podrobného geologického prieskumu týchto environmentálnych záťaží a zhodnotenie z nich vyplývajúcich rizík na ľudské zdravie a životné prostredie v zmysle smernice Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia

METODIKA

Vzorkovacie práce

Pri riešení geologického prieskumu environmentálnych záťaží je jedným z hlavných

cieľov detailné poznanie zdroja znečistenia, resp. zdroja znečisťovania. Pri skládkach Predajná I a Predajná II bolo geologickým prieskumom potvrdené, že skládky predstavujú zdroj znečisťovania, t. j. zdroj, ktorý trvalo uvoľňuje znečistenie do horninového prostredia a podzemnej vody (Adzimová et al., 2023).

S cieľom identifikácie chemického zloženia uložených gudrónov boli na hladine skládok (kvapalnej fáze) realizované technické práce za pomoci plávajúceho pontónu. Odber vzoriek z jednotlivých identifikovaných vrstiev (kvapalná fáza, pastovitý a tuhý gudrón) prebiehal pomocou vzorkovacieho sútyčia a vzorkovacej jadrovky.

Zo skládky Predajná I bolo odobraných 7 vzoriek kvapalnej fázy, 7 vzoriek pastovitých gudrónov a 4 vzorky tuhých gudrónov, spolu 18 vzoriek. Zo skládky Predajná II bolo odobraných 7 vzoriek kvapalnej fázy, 6 vzoriek pastovitých gudrónov a 5 vzoriek tuhých gudrónov, spolu 18 vzoriek. Celkovo bolo odobraných 36 vzoriek uloženého materiálu na skládkach.

Laboratórne práce

Rozsah laboratórných stanovení bol určený s ohľadom k charakteru skládkovaného odpadu, gudróny – kyslé kaly, ktoré obsahujú širokú škálu toxických látok vrátane kyseliny sírovej, organických zlúčením a ťažkých kovov. Odobrané vzorky gudrónov (kvapalnej vrstvy, pastovitej vrstvy a tuhej vrstvy) boli analyzované na stanovenie obsahu anorganických látok (vybraných kovov a polokovov: Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr_{celk.}, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn), organických látok (C₁₀-C₄₀, PAL-A, NEL-UV,PAU, BTEX, CIU, PCB, TOC) ako aj fyzikálno-chemické parametre v kvapalnej vrstve a vo výluhu pastovitých a tuhých gudrónov (pH, EK, KNK, ZNK, HCO₃⁻, CO₃²⁻, F⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, NH₄⁺). Chemická spotreba kyslíka CHSK bola stanovená s oxidačným činidlom dichróman draselný, ktorý sa používa pre znečistené vody. Laboratórne stanovenia odobraných vzoriek gudrónov boli realizované v akreditovanom Geoanalytickom laboratóriu ŠGÚDŠ Spišská Nová Ves.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky laboratórných analýz odobraných vzoriek gudrónov boli porovnané s indikačnými (ID) a intervenčnými (IT) kritériami smernice MŽP SR č. 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. Koncentrácie ukazovateľov stanovené v odobraných vzorkách uloženého materiálu na skládkach (kvapalná, pastovitá a tuhá vrstva), ktoré prekročili ID alebo IT kritéria smernice sú uvedené v Tab. 1. Jedná sa o maximálne stanovené koncentrácie príslušného ukazovateľa počas realizácie prieskumu.

Kvapalná vrstva

V súčasnosti sa na skládke Predajná I ako aj na skládke Predajná II nachádza „vodná“ plocha, ktorej objem narastá vplyvom atmosférických zrážok, natečenia vody z okolitých svahov ako aj vplyvom jarného topenia snehu. Kvapalná vrstva teda predstavuje zmes zrážkových vôd a výluhov z gudrónov a je charakteristická nízkou aciditou s hodnotami pH v rozsahu 0,88 až 1,92 a zvýšenými hodnotami elektrolytickej vodivosti v hodnotách od 3 300 mS.m⁻¹ do 700 mS.m⁻¹.

Tab. 1 Koncentrácie sledovaných ukazovateľov v jednotlivých zložkách životného prostredia prekračujúce kritéria smernice MŽP SR č. 1/2015-7 (>IT, >ID, * bez limitu)

Materiál uložený na skládkach	skládka Predajná I		skládka Predajná II	
	kvapalná vrstva	pH	0,88	pH
EC		3380 mS.m ⁻¹	EC	785 mS.m ⁻¹
C ₁₀ -C ₄₀		11,60 mg.l ⁻¹	C ₁₀ -C ₄₀	0,55 mg.l ⁻¹
TOC		4 210 µg.l ⁻¹	TOC	632 µg.l ⁻¹
PAL-A		1 650 mg.l ⁻¹	PAL-A	160 mg.l ⁻¹
NH ₄ ⁺		3,15 mg.l ⁻¹	benzén	67 µg.l ⁻¹
PAU		189 µg.l ⁻¹	chryzén	0,111 µg.l ⁻¹
Al		29,3 mg.l ⁻¹	Al	26,2 mg.l ⁻¹
Pb		505 µg.l ⁻¹	As	62 µg.l ⁻¹
Sb		66 µg.l ⁻¹	Sb	28 µg.l ⁻¹
Cd		7,4 µg.l ⁻¹	PCB180	0,363 µg.l ⁻¹
Cr _{celk.}		154 µg.l ⁻¹		
Ni	131 µg.l ⁻¹			
pastovitá a tuhá vrstva	C ₁₀ -C ₄₀	130 000 mg.kg ⁻¹ sušiny	C ₁₀ -C ₄₀	300 000 mg.kg ⁻¹ sušiny
	Al _{celk.} *	8 260 mg.kg ⁻¹ sušiny	Al _{celk.} *	32 200 mg.kg ⁻¹ sušiny
			PCB	87,3 mg.kg ⁻¹ sušiny

Hlavné znečisťujúce látky v kvapalnej vrstve oboch skládok predstavujú tenzidy aniónové (PAL-A) a ropné látky stanovené vo forme uhl'ovodíkového indexu C₁₀-C₄₀.

Tenzidy boli stanovené v oboch skládkach v extrémnych koncentráciách, na skládke Predajná I od 963 mg.l⁻¹ až do 1 500 mg.l⁻¹ a na skládke Predajná II v hodnotách 65 mg.l⁻¹ až 160 mg.l⁻¹. Uhl'ovodíkový index bol stanovený vo vyšších koncentráciách na skládke Predajná I (6,14 mg.l⁻¹ až 11,6 mg.l⁻¹) a v rádo vo nižších koncentráciách na skládke Predajná II (0,15 mg.l⁻¹ až 0,55 mg.l⁻¹).

V kvapalnej vrstve oboch skládok boli stanovené koncentrácie celkového hliníka (Al_{celk.}) v desiatkach mg.l⁻¹. V danom acidnom prostredí, s výrazne nízkymi hodnotami pH (0,88 až 1,72), sa hliník môže vyskytovať v trojmocnej forme. V priebehu realizácie prieskumných prác bol laboratóriom stanovený Al_{celk.} a tak pomerné zastúpenie iónovej (toxickej) formy a komplexotvorných (netoxických) zlúčenín nepoznáme.

Z ostatných sledovaných kovov a metaloidov boli v kvapalnej vrstve skládky Predajná I

stanovené koncentrácie Cd, Cr_{celk.} a Ni prekračujúce indikačné kritérium smernice a Pb prekračujúce intervenčné kritérium smernice. Na skládke Predajná II prekračovali indikačné kritérium smernice arzén a antimón.

Na základe výsledkov laboratórných analýz vzoriek kvapalnej vrstvy skládok je možné pozorovať rozdiely v chemickom zložení pri ukazovateli polycyklické aromatické uhl'ovodíky (PAU), ktoré boli vo významnejších koncentráciách (od 0,13 mg.l⁻¹ do 0,16 mg.l⁻¹) identifikované iba na skládke Predajná I. Na skládke Predajná II bola maximálna koncentrácia PAU stanovená v koncentrácií 0,00382 mg.l⁻¹, neprekračujúca ID ani IT kritérium smernice. Rovnako boli na skládke Predajná I identifikované zvýšené koncentrácie amónnych iónov (v rozsahu 0,16 – 3,15 mg.l⁻¹), ktoré sa na skládke Predajná II nachádzajú v zanedbateľnom množstve (< 0,05 mg.l⁻¹ – 0,45 mg.l⁻¹). Koncentrácie monocyklických aromatických uhl'ovodíkov (BTEX) neboli v kvapalnej vrstve skládok overené a väčšina hodnôt neprekračovala medzi stanovenia použitej analytickej metódy. Výnimkou sú dve vzorky

kvapalnej vrstvy, odobraté zo skládky Predajná II, kde koncentrácie benzénu dosahujú hodnoty 42 a 67 $\mu\text{g.l}^{-1}$, t. j. hodnoty prekračujúce IT kritérium smernice MŽP SR č. 1/2015-7. Opačný fenomén je možné sledovať v ukazovateli PCB. Zatiaľ čo kvapalina na skládke Predajná I tieto znečisťujúce látky neobsahuje, v kvapaline na skládke Predajná II dosahuje ΣPCB hodnotu 0,3 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Pastovitá a tuhá vrstva

Výsledky laboratórných analýz odobraných vzoriek pastovitých a tuhých gudrónov poukazujú na extrémne obsahy ropných uhl'ovodíkov $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$. Na skládke Predajná I bola maximálne stanovená koncentrácia 130 000 mg.kg^{-1} sušiny a na skládke Predajná II 300 000 mg.kg^{-1} sušiny. Rovnako boli stanovené zvýšené hodnoty celkového hliníka, pre ktorý však nie sú definované limity v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015-7. Na skládke Predajná II boli identifikované aj nadlimitné koncentrácie polychlórovaných bifenylov (PCB) s maximálne stanovenou hodnotou 87,3 mg.kg^{-1} sušiny.

ZÁVER

Identifikácia znečisťujúcich látok v zdroji znečisťovania, gudrónové jamy – Predajná, bola jedným z hlavných cieľov geologického prieskumu environmentálnej záťaže, pre potreby spresnenia plošného a priestorového rozsahu a miery znečistenia v jednotlivých zložkách životného prostredia.

Laboratórne analýzy odobraných vzoriek kvapalnej vrstvy, ako aj pastovitých a tuhých gudrónov, identifikovali ako prioritné znečisťujúce látky v zdroji znečisťovania tieto ukazovatele: PAL-A, $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$, TOC, PAU, EK, pH, amónne ióny skupinu kovov a metaloidov Al, Sb, Pb, Cd, Cr, Ni pre skládku Predajná I a pre skládku Predajná II okrem uvedených aj benzén, chryzén a ΣPCB .

Rozdiel v koncentráciách identifikovaných znečisťujúcich látok na skládke Predajná I a na skládke Predajná II je pravdepodobne vplyvom čiastočne realizovaných sanačných prác na skládke Predajná II. Zo skládky sa v minulosti gudróny vyvážali do spaľovne priamo v areáli Petrochema Dubová. Výsledky poukázali aj na mierne rozdiely v chemickom zložení skládok gudrónov, pravdepodobne v dôsledku zmeny výrobných procesov podniku v priebehu rokov.

Pod'akovanie: Informácie použité v príspevku boli získané v rámci projektu Operačný program Kvalita životného prostredia „Geologický prieskum vybraných environmentálnych záťaží 4 – ŠGÚDŠ“, ktorý bol financovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód žiadosti: NFP310010BQV6).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Adzimová, K., Kotuč, J., Olšavský, M., Pelech, O., Marcin, D., Malík, P., Kordík, J., Jelínek, R., Šottník, P., Bahnová, N., Jajčíštinová, S., Dugovič, R., Pavlanská, L., Németh, Z., Grexová, S., Siska, M., Pijáková, R., Zeman, I., Surový, M., Vizi, L., Ostrolucký, J. 2023: Geologický prieskum vybraných environmentálnych záťaží 4 – ŠGÚDŠ, Záverečná správa. ŠGÚDŠ Košice, 239 s. Arch.. č.: 103754.**
- Kordík, J., Slaninka, I., Bahnová, N., Benková, K., Bodiš, D., Bottlík, F., Dananaj, I., Demko, R., Dénes, D., Dodoková, Z., Fordinál, K., Fričovská, J., Fričovský, B., Gazdačko, E., Gluch, A., Gonda, S., Gurinová, E., Györög, I., Hlodák, M., Husár, M., Iglárová, L., Jankulár, M., Jelínek, R., Kotuč, J., Kubač, A., Kúšik, D., Lenhardtová, E., Mašlár, E., Mašlarová, I., Mikušová, J., Olšavský, M., Ondrášiková, B., Pijáková, R., Pramuka, S., Siska, M., Stašik, E., Striček, I., Šefčík, P., Ševčíková, P., Mackových, D., Repková, R., Vabcová, J., Kovalčíková, A., Nováková, J., Uhrinová, K., Michalko, J., Nováčková, M., Pešta, I., 2023: Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska - 1. časť, Záverečná správa. ŠGÚDŠ Bratislava, 162 s.**

BANSKÁ LOKALITA SMOLNÍK: POTENCIÁLNE VYUŽITIE BANSKEJ VODY PRI PRODUKCII MINERÁLNYCH PIGMENTOV

Zuzana Bártová

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

ÚVOD

Smolnícke banské vody obsahujú kovy, z ktorých niektoré sú na zozname kritických surovín vydaným Európskou úniou (Európska komisia 2023). Primárne znečisťujúce látky v tejto AMD (Acid Mine Drainage - kyslé banské výtoky) sú železo, sírany, mangán, hliník, meď, zinok a arzén.

Ložisko Smolník je jedným z mála, kde sa banské vody intenzívne využívali na ťažbu medi už od stredoveku. V priaznivých obdobiach bolo možné z banskej vody získať viac kovu ako z rudy (Jaško et al., 1998). Cementačná technológia, ktorá sa na lokalite na získavanie medi využívala, bola v tom čase svetovým unikátom. Podľa historických záznamov bola táto technológia prvýkrát použitá v Číne (1086 n. l.) (Lung, 1986), no prvenstvo v rámci Európy drží práve lokalita Smolník. Najstaršia písomná zmienka o výrobe medi cementáciou v Smolníku je z roku 1346 (Juck, 1984). Tento záznam bol teda druhým na svete, kde sa spomínala prax cementácie medi.

Ťažobná činnosť v Smolníku bola ukončená v roku 1994 a následne bolo teleso bane zaplavené. Samotný banský komplex sa začal správať ako bioreaktor produkujúci veľké množstvo kyslej banskej vody. Geochemické procesy prebiehajúce v tomto ekosystéme sú sprostredkované a urýchľované prítomnosťou autochtónnych mikrobiálnych spoločenstiev, pričom prevládajúcim rodom v rámci mikrobiálneho zloženia na výtoku šachty Pech je rod *Gallionella* (Bártová, 2020).

Koryto priľahlých vodných tokov v regióne Smolník je zreteľne zafarbené prítomnosťou okrových zrazenín typických pre oblasti spojené s bývalou banskou činnosťou. Tento jav je spojený so zvýšenou koncentráciou železa v banskej vode (237 mg/l) a jeho precipitácii pri zmiešavaní s riečnou vodou. Na stenách sedimentačnej nádrže v blízkosti hlavného výtoku z bane sa tvorí sekundárny minerál schwertmannit (obr. 1), pre ktorý sú typické zemité farebné odtiene potenciálne použiteľné na produkciu prírodného minerálneho pigmentu.

Okrové precipitáty železa sa tvoria hlavne na povrchoch, ktoré sú v kontakte s banskou vodou, kde je znížený jej prietok. Dominantným minerálom na výtoku je spomínaný schwertmannit

($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_8-2x(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (obr. 1) (Lintnerová et al., 2009). Spolu s prvkami, ktoré sa nachádzajú v štruktúre precipitátu, ako je železo a síra, sa na povrch minerálu sorbujú tiež metaloidy, ako napríklad As alebo Sb. Po vysušení jeho štruktúra skrehne a dá sa ľahko rozdrviť na jemný prášok. Dá sa ľahko zmiešať so základným médiom, ako je olej, a výsledná farba je intenzívna a sýta. Smolnícke banské vody možno preto považovať za vzácnu surovinu, ktorá vďaka inovatívnemu využívaniu biohydrometalurgických prístupov vykazuje potenciál ako zdroj prírodných pigmentov a kovov.



Obr. 1 Sekundárny minerál schwertmannit, detail s jeho pórovitou štruktúrou

Za bežných podmienok prietok banskej vody dosahuje 10 l/s s priemernou teplotou 14 °C. Dominantnými iónmi v tejto vode sú sírany a dvojmocné železo, ktoré sú produktom lúhovania pyritu (Kupka et al., 2012).

Na výtoku z hlavnej drenážnej šachty Pech je v súčasnosti celková koncentrácia Fe 228,5 mg/l (225 mg/l Fe^{2+} a 3,5 mg/l Fe^{3+}) s klesajúcou tendenciou v priebehu rokov (tab. 1). Banská voda vyteká z podzemia v anoxickej forme a teda prevažná väčšina železa je prítomná vo forme Fe^{2+} , ktorá slúži ako energetický substrát pre mikroorganizmy oxidujúce železo.

Železo je štvrtým najrozšírenejším prvkom v zemskej kôre podľa hmotnostných percent (wt%) (Rösler a Lange, 1972), a je teda bežným kontaminantom v prírodných vodách. V súčasnosti sa čoraz viac kladie dôraz na možnosti jeho odstraňovania z vôd s cieľom chrániť kritickú infraštruktúru (Kaksonen a Janneck, 2024). Obrovské príležitosti spojené s týmto úsilím

spočívajú vo využívaní mikrobiálnych spoločenstiev, prirodzene pôsobiacich v rámci geochemického cyklu železa. Oxidované formy železa, ako je napríklad Schwertmannit, môžu byť následne využité ako pigmenty alebo sorbenty (Reichel et al., 2017) a celkovo zvyšujú hodnotu takéhoto materiálu.

Tab. 1. Zmena zloženia smolníckej banskej vody zo šachty Pech v priebehu rokov (obsahy)

	SO ₄ ²⁻ mg/l	Fe mg/l	Al mg/l	Mn mg/l	Zn mg/l
2011	2082	272	57,9	22,6	8,4
2020	1722	232	40,3	16,5	4,4
2025	1766	229	44,1	17,1	5,4
	Cu μg/l	Li μg/l	Co μg/l	Pb μg/l	As μg/l
2011	1710	312	861	20,8	22
2020	498	253	308	36,4	73
2025	1070	290	410	12,1	28,4

MATERIÁL A METÓDY

Bakteriálne kmene a inkubačné podmienky: V experimentoch boli použité tri kmene chemolitotrofných, acidofilných, železo-oxidujúcich bakteriálnych druhov: *Acidithiobacillus ferrivorans* SS3 (DSM 17398), *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM 14882) a *Leptospirillum feriphilum* (DSM 14647). Podrobný popis ich rastu a kinetiky bakteriálnej oxidácie železa detailne spracoval Kupka et al. (2023). Kultivácia prebiehala v prírodnej banskej vode z výtoku šachty Pech v magneticky miešaných a riadne prevzdušňovaných reakčných nádobách s prepážkami s pracovným objemom 0,5 l pri teplote 25 °C a 240 ot./min.

Parametre banskej vody

Tab. 2. Parametre smolníckej banskej vody (2025)

pH	ORP	Vodivosť	Teplota	Flow rate
	mV	mS	°C	l/s
4,12	289	2,09	12,1	10

Špecializácia železa: Železo sa stanovilo UV-spektrofotometrickou metódou pri 300 nm (Basaran a Tuovinen, 1986). Koncentrácie Fe²⁺ boli stanovené modifikovanou *o-fenantrólinovou* spektrofotometrickou metódou, rezistentnou na interferenciu Fe³⁺ (Herrera et al., 1989).

Monitoring bakteriálnych buniek: Prítomnosť mikrobiálnych buniek bola sledovaná priamo s použitím Neubauerovej počítacej komôrky s hĺbkou 0,01 mm a mikroskopu Leica DM 6000.

Chemické analýzy: Prvková analýza vody bola spracovaná metódou AAS (Varian AA240Z, AA240FS) a ICP-MS 7700 Agilent. Koncentrácia síranov sa analyzovala iónovou chromatografiou Dionex ICS 5000.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hlavným cieľom tejto práce bolo odstrániť rozpustené železo z banskej vody prostredníctvom jeho biooxidácie a tým minimalizovať riziko ďalšieho zrážania železa po zmiešaní banskej a riečnej vody. Aby sa minimalizoval prídavok chemických činidiel, oxidácia železa prebiehala výlučne bakteriálne.

Na oxidáciu Fe²⁺ boli použité 3 kmene chemolitotrofných, acidofilných, železo oxidujúcich baktérií. Ako kontrola v tomto prípade slúžila banská voda bez prídavku vyrastených bakteriálnych kultúr. Táto voda však obsahovala mikrobiálne spoločenstvá, prirodzene sa vyskytujúce v danej matrici. Experiment prebiehal v triplikátoch, pričom do grafov bola vynesená priemerná hodnota (obr. 2).

Prítomnosť mikrobiálnych buniek bola potvrdená použitím Neubauerovej počítacej komory. Vyššie bakteriálne počty čistých kultúr umožnili rýchlejšiu oxidáciu Fe²⁺ a tým aj vyšší oxidačno-redukčný potenciál.

Naočkovanie bakteriálneho konzorciuma zloženého z *A. ferrivorans* SS3, *A. ferrooxidans* a *L. feriphilum* na tretí deň kultivácie urýchlilo úplnú oxidáciu Fe²⁺ v rozpätí 24 hodín, v porovnaní s vodou bez inokulácie, kde aj po 120 hodinách bolo stále prítomných ~76 mg/l Fe²⁺.

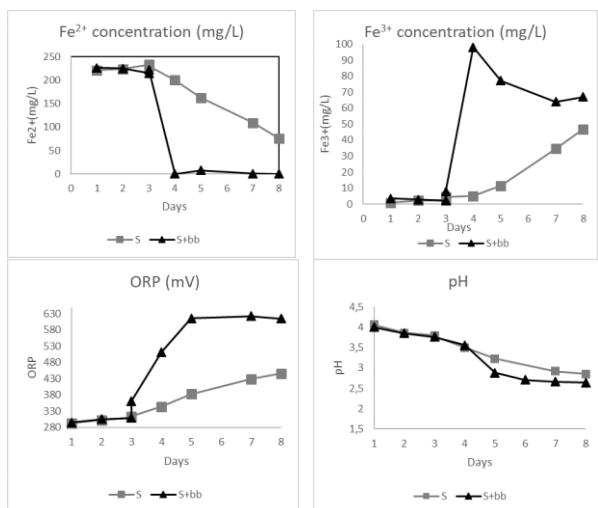
V danom kontexte možno konštatovať, že prídavok železo-oxidujúcich mikroorganizmov v ich exponenciálnej fáze môže nahradiť potenciálne využitie chemických činidiel, ako je napríklad peroxid vodíka.

Po úspešnej oxidácii Fe²⁺ je následne možné pristúpiť k selektívnemu zrážaniu a teda získavaniu kovov s vysokými výťažnosťami procesom optimalizovaného selektívneho sekvenčného zrážania bez potreby použitia peroxidu vodíka (Macingova & Luptakova, 2012).

Keď je všetok Fe²⁺ úspešne zoxidovaný na Fe³⁺, voda sa môže ďalej spracovať v rámci produkcie sekundárnych minerálov.

Pre potreby vyžrážania rozpusteného Fe³⁺ z banskej vody sa pH roztoku v oboch prípadoch (S; S+bb) upravilo pomocou 20 % KOH na 3,7. Úroveň pH smolníckeho AMD zo šachty Pech sa prirodzene pohybuje v intervale od 3,7 do 4,1 (Bálintová et al., 2019). V experimente bola použitá najnižšia hodnota z tohto rozsahu, keďže je už dostatočne vysoká na zrážanie Fe.

Po úprave pH na hodnotu 3,7 klesla koncentrácia Fe³⁺ vo vzorkách na 2,11 mg/l (S+bb) a 1,74 mg/l (S).



Obr. 2 Priebeh kultivácie banskej vody; S- smolnícka banská voda; S + bb – smolnícka banská voda s inokuláciou 3 bakteriálnych kultúr

Koncentrácia Fe^{2+} v „S+bb“ bola pod detekčným limitom už po 24 hodinách od bakteriálnej inokulácie, ale ako už bolo spomenuté, v kultivácii „S“ bolo stále prítomných 76 mg/l ešte aj na 8. deň. Po zvýšení pH a následnej filtrácii precipitátov (vákuová filtrácia cez 0,23 μm membránový filter) bolo vo filtráte stále prítomných 46,75 mg/l Fe^{2+} . Ide o hodnotu presahujúcu normu pre kvalitu povrchovej vody podľa nariadenia vlády SR (NV SR č. 269/2010 Z.z.), ktorá je 2 mg/l. Oxidovaná voda, kde boli použité železo-oxidujúce baktérie, prekročila túto hodnotu len o 0,11 mg/l.

V súčasnosti prebieha v tejto oblasti intenzívny výskum. Predbežné výsledky však už teraz ukazujú veľký potenciál pre perspektívne využitie smolníckych banských vôd.

Pod'akovanie: Projekt je financovaný v rámci EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V04-00697.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bálintová, M., Singovszká, E., Holub, M., Demčák, Š., 2019:** Influence of Acid Mine Drainage on Surface Water Quality. In: Negm AM, Zelenáková M (eds) Water Resources in Slovakia: Part I: Assessment and Development. Springer International Publishing, Cham, 239-258.
- Bártová, Z., 2020:** Identifikácia mikrobiálnych spoločenstiev v environmentálnych maticiach nekultivačnými metódami. Technická Univerzita v Košiciach. 1-104.
- Basaran, A.H. & Tuovinen, O.H., 1986** An ultraviolet spectrophotometric method for the determination of pyrite and ferrous ion oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 24(4):338-341.
- European Commission D-GfIM, Industry, Entrepreneurship and SMEs, 2023:** Proposal for a regulation of the European Parliament and of the Council establishing a framework for ensuring a secure and sustainable supply of critical raw materials and amending Regulations (EU) 168/2013, (EU) 2018/858, 2018/1724 and (EU) 2019/1020, Report No.
- Herrera, L, Ruiz, P, Aguillon, J.C., Fehrmann, A., 1989:** A new spectrophotometric method for the determination of ferrous iron in the presence of ferric iron. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 44(3):171-181.
- Jaško, V., Címanová, S., Gajdoš, V., 1998:** Smolník hydrogeologické a hydrogeochemické problémy územia po likvidácii a zatopení vydobytého ložiska pyritových rúd. *Podzemná voda*, 118-129.
- Juck, L., 1984:** Výsady miest a mestečiek na Slovensku, 1238-1350. Veda, Vydavateľstvo SAV.
- Kaksonen, A.H. & Janneck, E., 2024:** Biological Iron Removal and Recovery from Water and Wastewater. In: Hedrich S, Wiche O (eds) *Biological Metal Recovery from Wastewaters*. Springer Nature Switzerland, Cham, 31-88.
- Kupka, D., Bártová, Z., Hagarová, L., 2023:** Kinetics study comparing bacterial growth and iron oxidation kinetics over a range of temperatures 5–45 °C. *Hydrometallurgy* 222:106181.
- Kupka, D., Páľová, Z., Horňáková, A., Achimovičová, M., Kavečanský, V., 2012:** Effluent water quality and the ochre deposit characteristics of the abandoned Smolník mine, East Slovakia. *Acta Montanistica Slovaca* 17.
- Lintnerová, O., Šoltés, S., Šottník, P., 2009:** Environmentálne riziká tvorby kyslých banských vôd na opustenom ložisku Smolník. Univerzita Komenského v Bratislave. 1- 229.
- Lung, T.N., 1986:** The history of copper cementation on iron - The world's first hydrometallurgical process from medieval China. *Hydrometallurgy* 17(1):113-129.
- Macingova, E. & Luptakova, A., 2012:** Recovery of Metals from Acid Mine Drainage. *Chemical Engineering Transactions* 28:109-114
- Nariadenie vlády SR č. 269/2010 Z. z.,** ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.
- Reichel, S., Janneck, E., Burghardt, D., Peiffer, S., Kießig, G., Koch, T., Arnold, I., Laubrich, J., 2017:** Microbial Production of Schwertmannite: Development from Microbial Fundamentals to Marketable Products. *Solid State Phenomena* 262:568-572.
- Rösler, H.J. & Lange, H., 1972:** *Geochemical Tables*. Amsterdam, London and New York, Elsevier Publ. Co.

TECHNOLOGICKÝ VÝSKUM DOLOMITOVEJ SUROVINY Z LOKALITY DETRICHOVÁ

Alexandra Bekényiová¹, Zuzana Danková¹, Erika Fedorová¹, Zuzana Kollová¹,
Katarína Čechovská¹, Pavel Bačo¹, Jaroslav Briančin²

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

²Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied v.v.i., Watsonova 45, 040 01 Košice

ÚVOD

Kovový horčík je dlhodobo zaradený do zoznamu kritických nerastných surovín pre krajinu EÚ aj na základe skutočnosti, že prírastok spotreby horčíka v štátoch EÚ sa v posledných rokoch i v súčasnosti takmer v plnej miere kryje importom z krajín s vysokým dovozovým rizikom. Horčík je o 40 % ľahší ako hliník a aj z tohto dôvodu sa ukazuje trend zvyšujúcej sa aplikácie jeho zliatin s hliníkom, resp. s inými kovmi využívaných najmä v automobilovom a leteckom priemysle, ako aj v iných špeciálnych priemyselných aplikáciách.

Slovenská republika má na svojom území veľké zásoby vhodných nerastných surovín, ktoré sú nositeľmi horčíkovej zložky, pričom do úvahy ako potenciálne zdroje pripadajú predovšetkým magnezity, dolomity a serpentinity, z ktorých, po ich náležitej úprave a spracovaní, je možné získať kovový horčík.

Najznámejším a najpoužívanejším termickým redukčným procesom je Pidgeonov proces s použitím ferossilícia ako redukčného činidla vo vákuu (Jandová et al., 2018). Podstatou procesu je chemická reakcia medzi kalcinátom (CaO.MgO) a ferossilíciom. Kvalita kalcinátu následne ovplyvňuje redukciu Mg.

Cieľom technologického výskumu bolo overiť vlastnosti dolomitovej suroviny z lokality Detrichová (DE-1) a porovnať jej kvalitu s dolomitom z lokality Trebejov (TR-1). Realizovali sa laboratórne experimentálne skúšky vzorky DE-1 podrobené teplotnej záťaži pre stanovenie straty žiháním a optimálnej teploty a doby kalcinácie pre prípravu kvalitného medziproduktu (kalcinátu) pre následnú výrobu kovového Mg. DTA/TG analýza bola kľúčovou analýzou použitou pri experimentálnych skúškach.

METODIKA

Pre experimentálne účely sa zvolili ako vstupné suroviny dolomity z domácich ložísk; Trebejov (TR-1) a vzorka dolomitu z ložiska Detrichová DE-1 (Košice – Kavečany). Ide o dolomity stredného-vrchného triasu. Litologicky sú to dolomity tmavo- a svetlosivé lavicovité, často

masívne, celistvé, jemnokryštalické až cukrovité, niekedy brekciovité. Experimentálnym skúškam vzorky DE-1 predchádzali prípravné a technické práce spočívajúce v drvení na I., II. a III.° v čelust'ových drvičoch a triedení na požadované zrnitostné triedy. Jednotlivé frakcie vzorky boli ďalej podrobené kalcinácii v elektrickej laboratórnej peci ELOP-1200/15 pri teplotách 1050 °C s dobou výdrže 2 a 2,5 hod. a pri 1200 °C po dobu 0,5; 1 a 2 hod. s cieľom stanovenia straty žiháním. Vplyv teploty na prípravu požadovaných CaO.MgO medziproduktov sa vyhodnotil pomocou DTA/TG analýzy. Kvalitatívny mineralogický rozbor vstupných vzoriek bol realizovaný rtg. difrakčnou metódou na prístroji BRUKER D2 Phaser.

Pre termickú DTA-TG analýzu bol použitý derivatograf NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH Gerätebau GmbH., Selb, Nemecko), vybavený pecou Std SiC a rotačnou pumpou Autovac MF Cs.

Morfológia vzorky dolomitu DE-1 pred a po kalcinácii bola pozorovaná pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu TESCAN MIRA 3 (FE SEM) s detektorom EDX (Oxford Instruments).

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

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vyhodnotenie kalcinačných skúšok dolomitov pomocou DTA-TG analýzy

Cieľom kalcinácie vzorky dolomitu bola príprava kalcinovaného produktu - dolomitického vápna (CaO.MgO) s pokiaľ možno čo najnižšou hodnotou straty žiháním a zároveň medziproduktu vhodného na výrobu kovového horčíka s danými parametrami: obsah CO₂ maximálne 0,3 %, molekulárny pomer CaO:MgO v rozmedzí 1,1 až 1,5:1 a obsah nečistôt (oxidov) spolu s SiO₂ bol pod 2,5 % (Blahút et al., 1994).

Vzorka dolomitu DE-1 bola žihaná pri teplote 1050 °C s výdržou 2 hod. a 2,5 hod. a pri teplote 1200 °C s výdržou 0,5; 1 a 2 hodiny. Pri žihaní na teplote 1050 °C nedošlo ani u jednej z frakcií k úplnému požadovanému termickému rozkladu

vzorky dolomitu nad 98 %. Pri vyššej teplote kalcinácie 1200 °C a výdržii 0,5 hod. došlo k požadovanému termickému rozkladu dolomitu nad 98 % len pri frakcii pod 1 mm. Účinné bolo žihanie pri teplote 1200 °C s výdržou 1 hod. pre frakcie 1,0 – 2,0 mm a frakcie pod 1 mm. Najoptimálnejšie hodnoty straty žiháním sa dosiahli pri teplote 1200 °C s výdržou 2 hod. Najlepšie výsledky v závislosti od zrnitosti triedy sa dosiahli pre frakciu pod 1 mm (99,08 %).

Z rtg. difrakčného záznamu vstupnej vzorky dolomitu DE-1 vyplynula vysoká čistota odoberaného materiálu s monominerálnym zložením, s dominantným podielom karbonátového minerálneho komponentu – dolomitu. Vzorka dolomitu z lokality Trebejov, TR-1, vykazovala i minoritný podiel kremeňa. Rtg. difrakčná analýza kalcinovanej vzorky dolomitu DE-1 pri teplote 1200 °C/2 hod. poukázala na prítomnosť hlavných minerálnych fáz vápna (CaO) a periklasu (MgO), ktoré predstavujú hlavný požadovaný medziprodukt - kalcinovaný dolomit.

DTA/TG záznam vstupnej vzorky dolomitu DE-1 odpovedá typickému priebehu rozkladu dolomitu pri danej teplote s dvoma výraznými endotermickými reakciami s odpovedajúcimi píkami pri teplotách 798 °C a 856 °C (pre vzorku TR-1 boli teplotné píky pri porovnateľných teplotách 788 °C a 865 °C). Celkový hmotnostný úbytok predstavuje 46,2 %, pričom úniku CO₂ z rozkladu MgCO₃ molekúl dolomitu zodpovedá 20,70 % z navážky vzorky a CO₂ pochádzajúce z rozkladu CaCO₃ tvorí 25,50 % hmotnosti vzorky. DTA/TG analýza kalcinovanej vzorky realizovaná ihneď po žihaní pri teplote 1200 °C s výdržou 2 hod. potvrdila požadovaný priebeh kalcinácie s úplným rozkladom dolomitu bez hmotnostného úbytku na TG krivke. Podobné výsledky boli dosiahnuté pre vzorku TR-1.

SEM analýza vzorky dolomitu DE-1 pred a po kalcinácii

Pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie bola študovaná zmena morfológie vzorky DE-1 po teplotnej záťaži v porovnaní so vstupnou vzorkou. Vo vzorke po žihacích testoch realizovaných pri teplote 1200 °C s výdržou 2 hod., ktorá bola podrobená mikroskopickej analýze, bola pozorovaná zmena morfológie, ktorú tvorili výrazne aglomerované častice dolomitického vápna menších rozmerov, čím bol nepriamo potvrdený aj vznik požadovaného medziproduktu (CaO.MgO).

ZÁVER

Cieľom štúdie bolo využiť možnosti DTA/TG analýzy na overenie požadovaného rozkladu CaCO₃ vo vzorkách dolomitov. DTA/TG analýza realizovaná bezprostredne po teplotnej záťaži vzoriek nepreukázala zvýšený obsah CO₂ v produktoch žihania, teda nedochádzalo k spätnej hydratacii až rekryštalizácii vzoriek.

Uvedené výsledky sú v súlade s experimentálnym výskumom pre určenie optimálnych metodických postupov na získanie a prípravu Mg medziproduktov z horčíkových surovín z vytypovaných ložísk.

Pod'akovanie: Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-21-0176 a je príspevkom do projektu EuroGeoSurveys HORIZON-CSA Geological Service for Europe.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Jandová, J., Nguyen H. V., Dvořák, P., 2018 Metody výroby neželezných kovů a zpracování odpadů. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, ISBN 978-80-7592-026-3.*
- Blahút, I., Rabatín, E., Tomášek, K., Kocúr, J., 1994: Možnosti výroby kovového horčíka z dolomitov a odpadných magnezitových surovín. In: Uhlí – Rudy - Geologický průzkum, 6 (1994), roč. 2, 207-210.*

VPLYV TVRDOSTI VODY V PITNÝCH VODÁCH NA MORTALITU RÔZNYCH DIAGNÓZ V ZMYSLE MEDZINÁRODNEJ KLASIFIKÁCIE CHORÔB

Nina Beňová¹, Veronika Cvečková², Stanislav Rapant¹, Beata Stehlíková³

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičová 6, 842 15 Bratislava, benova136@uniba.sk

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11

³Paneurópska vysoká škola, Fakulta ekonómie a podnikania, Ústav ekonomiky, Tomášiková 20, 821 02 Bratislava

ÚVOD

Na negatívne vplyvy pitnej vody s nízkym obsahom vápnika (Ca) a horčíka (Mg) na zdravie, najmä vyššiu mortalitu na kardiovaskulárne ochorenia (CVD), prvýkrát upozornil Kobayashi (1957). Odvtedy bol tento vplyv opísaný v mnohých štúdiách a metaanalýzach po celom svete (Catling et al., 2005; Jiang et al., 2016; Gianfredi et al., 2017; Rozborg & Kožíšek, 2020). Za posledných 30 rokov pribudli aj práce o vplyve Ca a Mg na onkologické ochorenia (Yang et al., 1998-2000; Butler et al., 2010). Vplyv nízkych obsahov Ca a Mg na dýchaciu a tráviacu sústavu bol opísaný len na území SR (Rapant et al., 2017, 2021). Význam Ca a Mg na zdravotný stav človeka potvrdzujú aj štúdie o pitnej vode z desalinizácie morskej vody s veľmi nízkym obsahom týchto prvkov, ktoré preukázali zvýšenú mortalitu na CVD, onkologické ochorenia a diabetes mellitus (Nriagu et al., 2016; Shlezinger et al., 2016, 2018; Albaker et al., 2022). Príspevok sa zaoberá vplyvom pitnej vody s rôznou tvrdosťou na úmrtnosť obyvateľov SR podľa 18 skupinových diagnóz Medzinárodnej klasifikácie chorôb (MKCH), pri ktorých možno predpokladať vplyv Ca a Mg na homeostázu, imunitu a enzymatické procesy. Väčšina autorov prisudzuje väčší význam Mg než Ca (Kousa et al., 2006), avšak v pitných vodách SR sa vyskytujú v pomere približne 2:1, preto ich hodnotíme spoločne. Cieľom je určiť, pri ktorých skupinových diagnózach sa prejavuje rozdielna úmrtnosť v závislosti od tvrdosti vody.

MATERIÁL A METÓDY

Výber obcí

Za účelom sledovania vplyvu Ca a Mg na zdravie sme vytvorili dve skupiny obcí zásobovaných vodou rôznej tvrdosti a obsahu Ca a Mg. Detailná charakteristika obcí, počet obyvateľov a chemické zloženie podzemných vôd využívaných na zásobovanie sú dostupné v diplomovej práci na <https://fns.uniba.sk/lifewaterhealth/> (Beňová, 2024). Prednostne boli vybrané obce s 500 – 5 000 obyvateľmi, ktoré vykazovali najvyrovnannejšie

zdravotné ukazovatele a sú najviac prepojené so životným prostredím (Rapant et al., 2014, Cvečková et al., 2016). Ide prevažne o vidiecke obce s podobnými socio-ekonomickými podmienkami. Obcí s mäkkou vodou bolo viac, keďže silikátové podložie (granitoidy, vulkanity, metamorfity) má nižšie výdatnosti podzemných vôd než karbonatické prostredie s tvrdou vodou.

Zostavenie zdravotných ukazovateľov

Hodnotili sme príčiny úmrtí v dvoch skupinách obcí s rôznou tvrdosťou vody a v celej SR. Analyzovali sme príčiny úmrtí podľa všetkých 2037 diagnóz MKCH-10, na základe údajov Štatistického úradu SR za obdobie 1998-2008 (www.statistics.sk). Všetky údaje predstavujú 15-ročné priemery. Obce s menej ako 100 obyvateľmi boli vylúčené. Slovenský priemer zahŕňa 2762 obcí (5,39 mil. obyvateľov), čo predstavuje 99,87 % populácie SR. V obciach s „mäkkou“ vodou žilo 53 630 obyvateľov, v obciach s „tvrdou“ vodou 51 797, čo je 1,03-násobok počtu obyvateľov v obciach s „mäkkou“ vodou. Úmrtia podľa individuálnych diagnóz sme zoskupili do hlavných skupinových diagnóz podľa MKCH, a to pre obe skupiny obcí aj pre celú SR. Podrobná charakteristika diagnóz je dostupná v diplomovej práci Beňová (2024) na <https://fns.uniba.sk/lifewaterhealth/>. Pre obe skupiny obcí aj celú SR sme vypočítali relatívnu úmrtnosť (RM) na 100 000 obyvateľov a nepriamo vekovo štandardizovanú úmrtnosť (SMR) pre 19 vekových skupín (Beaglehole et al., 1993; Last, 2001). Hodnoty RM a SMR sme následne porovnali medzi skupinami obcí a celou SR

Tab. 1 Základná demograficko-zdravotná charakteristika vyčlenených skupín

Parameter	Mäkká voda	Tvrdá voda	SR
Počet človekorokov	804 450	776 959	80 799 554
Počet úmrtí	5 796	10 740	785 328
Počet predčasných úmrtí	3 167	1 521	225 518
Očakávaná dĺžka života	70	74,58	72,65
Roky strateného života	5 770	2 773,50	3 941

Z tab. 1 je zjavné, že počet úmrtí, počet predčasných úmrtí a roky strateného života sú

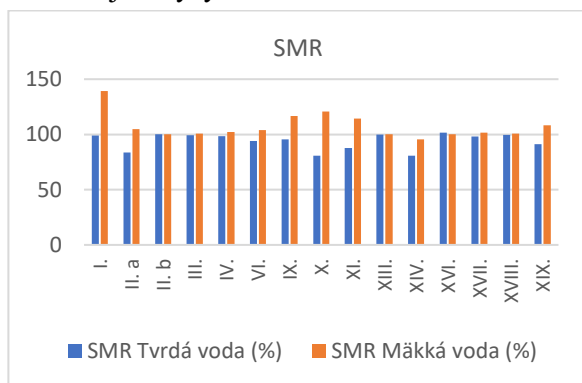
výrazne nepriaznivejšie v skupine obcí mäkká voda a stredná dĺžka života je výrazne vyššia v skupine obcí tvrdá voda.

Štatistická analýza

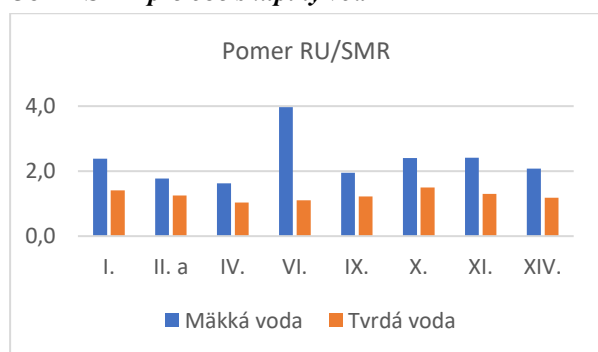
Na zistenie, či existuje štatistická závislosť v počte úmrtí medzi obcami s tvrdou a mäkkou vodou pre jednotlivé skupinové diagnózy, boli použité tri štatistické metódy. Najskôr sme použili chí-kvadrát test s Yatesovou korekciou na konečné súbory. P-hodnota určuje významnosť závislosti (+ slabá závislosť, $p < 0,1$; ++ významná závislosť, $p < 0,05$; +++ vysoká významná závislosť, $p < 0,01$; 0 žiadna závislosť, $p > 0,1$). Ďalej sme aplikovali analýzu pomeru šancí (Odds Ratio – OR), ktorá vyjadruje pomer šancí úmrtí v závislosti od tvrdosti vody s 95 % intervalom spoľahlivosti (CI). Tvrdá voda môže mať ochranný účinok, ak $OR < 1$ a interval spoľahlivosti neobsahuje 1. Ak interval obsahuje 1, ochranný účinok nie je štatisticky významný. Treťou metódou bola Clopper-Pearsonova metóda, ktorou sme vypočítali exaktné 95 % intervaly spoľahlivosti pre podiely úmrtí v obciach s tvrdou a mäkkou vodou pre diagnózy.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Základná charakteristika rozdielneho počtu úmrtí, RU a SMR v oboch skupinách obcí je zrejma z tab. 2. Hodnoty SMR pre vyčlenené skupiny vôd sú graficky znázornené na obr. 1 a pomer RU/SMR pre obe skupiny obcí je zrejmy z obr. 2. Výsledky štatistickej analýzy sú uvedené v tab. 3.



Obr. 1 SMR pre obe skupiny vôd



Obr. 2 Pomer RU/SMR pre vybrané skupiny diagnóz pre obe skupiny vôd

Ako je zrejme z tab. 2, najvýraznejšie rozdiely v počte úmrtí medzi obcami s mäkkou a tvrdou vodou sa prejavili pri najčastejších príčinách úmrtí v Slovenskej republike, a to pri skupinových diagnózach IX., II.a, XI. a X. Zo všetkých hodnotených skupinových diagnóz bol zaznamenaný rôzne výrazný vyšší počet úmrtí v skupine obcí zásobovaných mäkkou vodou. Tento trend je zreteľný aj z grafu 2, kde je pomer relatívnej úmrtnosti (RU) a štandardizovanej úmrtnosti (SMR) vždy výrazne vyšší pre skupinu mäkká voda. Najvyšší pomer RU/SMR bol zaznamenaný v prípade diagnózy VI. Výsledky štatistickej analýzy (tab. 3) potvrdili štatisticky významné rozdiely v počte úmrtí pri nasledovných diagnózach: I., II.a, IV., VI., IX., X., XI., XIV., XVII., XIX. Tieto rozdiely sú viditeľné aj pri jednoduchom porovnaní počtu úmrtí medzi obcami s rôznou tvrdosťou vody. Z doterajších literárnych poznatkov sú známe súvislosti medzi tvrdosťou vody a úmrtnosťou pre diagnózy II.a, IV. a IX., preto sa im ďalej nevenujeme. Zvýšená úmrtnosť pri diagnózach I., VI., X., XI., XIV., XVII. a XIX. v súvislosti s obsahom Ca a Mg v pitnej vode však doteraz v medzinárodnej literatúre popísaná nebola. V prípade diagnóz I., X. a XI. predpokladáme, že jedným z faktorov je nedostatočne vyvinutý imunitný systém spôsobený deficitom Ca a najmä Mg v pitnej vode. Vplyv Mg na funkciu imunitného systému bol potvrdený viacerými autormi (Libako et al., 2015; Lötscher et al., 2022; Ashique et al., 2023). Pri ostatných diagnózach VI., XIV., XVII. a XIX. predpokladáme, že kľúčovú úlohu zohrávajú enzymatické procesy, keďže horčík je esenciálny vnútrobunkový kation, ktorý sa podieľa na viac ako 600 enzymatických procesoch v ľudskom tele (Wiernsperger et al., 2010; Khan et al., 2014; Gröber et al., 2015; Temga et al., 2021). Osobitnú pozornosť si zasluhujú aj tri tzv. „exotické“ diagnózy: G80, Downov syndróm a G40, kde je úmrtnosť v skupine obcí s mäkkou vodou 6- až 18-krát vyššia než v obciach s tvrdou vodou. Zistené výsledky tvoria základ pre ďalší výskum a sú predmetom podrobného rozpracovania v rámci dizertačnej práce.

ZÁVER

Z výsledkov prezentovaných v práci je zrejme, že obsahy Ca a Mg v pitnej vode sú oveľa dôležitejšie pre ľudské zdravie než sú súčasne svetové poznatky. Bolo potvrdené, že vplyv obsahov Ca a Mg nie je významný z hľadiska CVD, OD, diabetes mellitus ale aj pre infekčné ochorenia, ochorenia nervovej, dýchacej, tráviacej, močovo-pohlavnej sústavy. Určite najdôležitejšiu úlohu tu zohráva narušený imunitný systém a taktiež enzymatické procesy vďaka deficitu Mg v pitnej

vody. Cieľom predkladanej práce bolo zistiť, v ktorých všetkých diagnózach pozorujeme zvýšenú mortalitu z deficitných obsahov Ca a Mg v pitnej vode. Odôvodnenie dosiahnutých výsledkov bude náplnou následnej dizertačnej práce.

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

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Albaker, W.I., Al-Hariri, M.T., Al Elq, A.H. & et al. 2022:** Beneficial effects of adding magnesium to desalinated drinking water on metabolic and insulin resistance parameters among patients with type 2 diabetes mellitus: a randomized controlled clinical trial. *npj Clean Water*, 5(63).
- Ashique, S., Kumar, S., Hussain, A., Taghizadeh-Hesary, F. 2023:** A narrative review on the role of magnesium in immune regulation, inflammation, infectious diseases, and cancer. *Journal of Health, Population and Nutrition* Beaglehole, R., Bonita, R., Kjellstrom, T. 1993: *Basic epidemiology*. Geneva: World Health Organization.
- Butler, L.M., Wong, A.S., Koh, W.P., Wang, R., Yuan, J.M., Yu, M.C., 2010:** Calcium intake increases risk of prostate cancer among Singapore Chinese. *Cancer Research*, 70, 4941-4948.
- Beaglehole, R., Bonita, R., Kjellstrom, T. 1993:** *Basic epidemiology*. Geneva: World Health Organization
- Catling, L., Abubakar, I., Lake, I., Swift, L., Hunter, P., 2005:** Review of evidence for of relationship between incidence cardiovascular disease and water hardness. University of East Anglia and Drinking Water Inspectorate, Norwich. Norfolk, NR47TJ. 142. Retrieved November 2, 2019
- Cvečková, V., Fajčíková, K., Rapant, S., 2016:** GEOHEALTH. Bratislava: Monography State Geological Institute of Dionyz Stur, 92 p.
- 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.
- Gröber, U., Schmidt, J., Kisters, K. 2015:** Magnesium in prevention and therapy. *Nutrients*, 7(9), 8199-8226.
- 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.
- Khan, A.R. & Awan, F.R., 2014:** Metals in the pathogenesis of type 2 diabetes. *Journal of Diabetes and Metabolic Disorders*, 13, 16.
- Kobayashi, J., 1957:** On geographical relationship between the chemical nature of river water and death-rate from apoplexy. *Berichte d Ohara Inst f landwirtsch Biologie*, 11, 12-21
- Kousa, A., Havulinna, A., Moltchanova, E., Taskinen, O., Nikkarinen, M., Salomaa, V., Karvonen, M., 2008:** Magnesium in well water and the spatial variation of acute myocardial infarction incidence in rural Finland. *Applied Geochemistry*, 23, 632-640.
- Last, J.M., 2001:** *A Dictionary of Epidemiology*. Oxford University Press.
- Libako, P., Miller, J., Nowacki, W., Mazur, A., 2015:** Extracellular Mg concentration and Ca blockers modulate the initial steps of the response of Th2 lymphocytes in co-culture with macrophages and dendritic cells. *European Cytokine Network*
- Lötscher, J., Martí i Líndez, A.A., Kirchhammer, N., Hess, C. et al., 2022:** Magnesium sensing via LFA-1 regulates CD8+ T cell effector function. *Cell*, 185(4):585-602l
- Nriagu, J., Darroudi, F., Shomar, B., 2016:** Health effects of desalinated water: Role of electrolyte disturbance in cancer development. *Environmental Research*, 150(October), 191-204.
- Prírodovedecká fakulta UK – LifeWaterHealth.** [Citované: 10. marec 2025] <https://fns.uniba.sk/lifewaterhealth/>
- Rapant, S., Cvečková, V., Dietzová, Z., Fajčíková, K., Hiller, E., Finkelman, R. B., Škultétyová, S., 2014:** The potential impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic. *Environmental Geochemistry and Health*, 36: 543-561.
- Rapant, S., Cvečková, V., Fajčíková, K., Sedláková, D., Stehlíková, B., 2017:** Impact of calcium and magnesium in groundwater and drinking water on the health of inhabitants of the Slovak Republic. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14, 278.
- Rapant, S., Letkovičová, A., Jurkovičová, D., Kosmovský, V., Kožíšek, F., Jurkovič, E., 2021:** Differences in health status of Slovak municipalities supplied with drinking water of different hardness values. *Environmental Geochemistry and Health*, 43, 2665-2677
- Rosborg, I. & Kozisek, F. eds. 2020:** *Drinking water minerals and mineral balance. Importance, health significance, safety precautions*. 2nd ed. Springer International Publishing Switzerland, Springer Verlag.
- Shlezinger, M., Amitai, Y., Goldenberg, I., Shechter, M., 2016:** Desalinated seawater supply and all-cause mortality in hospitalized acute myocardial infarction patients from the Acute Coronary Syndrome Israeli Survey 2002–2013. *International Journal of Cardiology*, 220, 544-550.
- Shlezinger, M., Amitai, Y., Akriv, A., Gabay, H., Shechter, M., Leventer-Roberts, M. 2018:** Association between exposure to desalinated sea water and ischemic heart disease, diabetes

mellitus and colorectal cancer: A population-based study in Israel. *Environmental Research*, 167, 497-504

Štatistický úrad Slovenskej republiky. [Citované: 10. marec 2025] <http://www.statistics.sk>

Temga, J., & Tchatchueng, J.-B., 2021: Theoretical study of the complexation of bivalent ions: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{2+} by 4-hydroxy-3-(1-phenylpropyl)-2H-chromen-2-one (HPCO), 4-hydroxy-3-(3-oxo-1-phenylbutyl)-2H-chromen-2-one (HOCO) and 4-hydroxy-6-(1-phenylbutan-2-yl)-3-(1-phenylpropyl)-2H-pyran-2-one (HPPO) in water and in ethanol. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18, 1463-1476.

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, 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.

Wiernsperger, N. & Rapin, J., 2010: Trace elements in glucometabolic disorders: An update. *Diabetology and Metabolic Syndrome*, 2, 70.

Tab. 2 Základná charakteristika zdravotných indikátorov vyčlenených skupín vôd.

Kapitola	Kód diagnózy	Názov	SR			Tvrdá voda			Mäkká voda		
			N	RU	SMR (%)	N	RU	SMR (%)	N	RU	SMR (%)
I.	A00-B99	Infekčné a parazitové choroby	3217	0,3	100	4	0,26	98,99	6	0,62	139,39
II. a	C00-C97 D00-D09	Zhubné nádory	172995	214,05	100	223	157,49	83,53	241	278,59	104,77
II. b	D10-D48	Nezhubné nádory	1221	1,51	100	9	1,16	100,01	11	1,37	100,03
III.	D50-D90	Choroby krvi a krvotvorných org...	860	1,06	100	7	0,9	99,41	11	1,37	100,82
IV.	E00-E90	Endokrinné, nutričné ...	11478	14,2	100	9	11,46	98,52	50	18,65	102,27
V.	F00-F99	Duševné poruchy a poruchy správania	220	0,27	100	0	0		1	0,12	
VI.	G00-G99	Choroby nervovej sústavy	7678	9,5	100	7	3,48	94,1	11	13,8	103,81
IX.	I00-I99	Choroby obehovej sústavy	429239	531,11	100	53	418,91	95,55	564	816,08	116,58
X.	J00-J99	Choroby dýchacej sústavy	46435	57,46	100	302	38,89	80,85	750	93,25	120,75
XI.	K00-K93	Choroby tráviacej sústavy	38994	48,25	100	29	29,49	87,82	73	71,24	114,49
XII.	L00-L99	Choroby kože a podkožného...	46	0,06	100	2	0,26		0	0	
XIII.	M00-M99	Choroby svalovej a kostrovej sústavy...	682	0,84	100	7	0,9	99,98	8	0,99	100,11
XIV.	N00-N99	Choroby močovoohlavnej...	10874	13,45	100	4	8,24	80,78	38	17,16	95,38
XV.	O00-O99	Gravidita, pôrod a šestonedelie	50	0,06	100	0	0		2	0,25	
XVI.	P00-P96	Určité choroby vzniknuté...	3205	3,97	100	5	3,22	101,72	2	2,74	100,21
XVII.	Q00-Q99	Vrodené chyby, deformity ...	2543	3,15	100	14	1,8	98,2	3	4,1	101,73
XVIII.	R00-R99	Subjektívne a objektívne príz...	7045	8,72	100	50	6,44	99,62	1	7,58	100,81
XIX.	S00-T98	Poranenia, otravy a niektoré iné..	48500	60,01	100	30	42,5	91,17	93	86,16	108,34

Pozn. V skupinových diagnózach VII. Choroby oka a VIII. Choroby ucha, nebolo zaznamenané ani jedno úmrtie, preto ich neuvažujeme.

Tab. 3 Výsledky štatistickej analýzy

Kapitola	CHI kvadrát			ODDS Ratio - OR		Clopper-Person
	Hodnota	P	Interpretácia	Odds	Interpretácia	Interpretácia
I.	5.57	0.018	++	0.540745	Yes	No
II. a	263.95	< 2.2e-16	+++	0.564948	Yes	Yes
II. b	0.021	0.88	0	0.848004	No	No
III.	0.39	0.52	0	0.659559	No	No
IV.	12.99	0.0003119	+++	0.614920	Yes	Yes
V.	2.98	1	0	0.000000	No	No
VI.	47.01	7.054e-12	+++	0.252098	Yes	Yes
IX.	1007.30	< 2.2e-16	+++	0.511602	Yes	Yes
X.	174.44	< 2.2e-16	+++	0.417147	Yes	Yes
XI.	134.78	< 2.2e-16	+++	0.414075	Yes	Yes
XII.	0.53	0.4638	0	Inf */	No	No
XIII.	7.87	1	0	0.906906	No	No
XIV.	23.84	1.045e-06	+++	0.480632	Yes	Yes
XV.	0.46	0.4953	0	0.000000	No	No
XVI.	0.17	0.6785	0	1.177788	Yes	No
XVII.	6.26	0.0123	++	0.439724	Yes	No
XVIII.	0.579	0.4468	0	0.849540	No	No

Štatistická závislosť + slabá závislosť, $p < 0,1$; ++ významná závislosť, $p < 0,05$; +++ vysoká významná závislosť, $p < 0,01$; 0 žiadna závislosť, $p > 0,1$

Yes- štatisticky významná závislosť; NO- štatisticky nevýznamná závislosť, */ delenie nulou

ANALÝZA ZMIEN DISTRIBÚCIE ZINKU A MEDI V PÔDE PO ZMENE DRUHU PESTOVANEJ PLODINY S VYUŽITÍM MODIFIKOVANEJ BCR SEKVENČENJ EXTRAKCIE

Veronika Cyprichová^{1,2}, Antonio Gelsomino²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 84215 Bratislava, cyprichova16@uniba.sk

²Dipartimento di Agraria, Università Mediterranea di Reggio Calabria, Feo di Vito 891 22 Reggio Calabria, Italy

ÚVOD

Meď (Cu) a zinok (Zn) sú esenciálne prvky, ktoré sú pri nadbytku v pôde potenciálne toxické. V poľnohospodárskych pôdach sa koncentrácia Cu a Zn pohybuje od 50 do 100 mg.kg⁻¹ (Čurlík, 2011). Sú viazané v rôznych pôdnych zložkách – na oxidy a oxohydroxidy železa (Fe) a mangánu (Mn), organické látky a uhličitany (Kabata-Pendias & Mukherjee, n.d.). Ich biologicky dostupné formy sú prevažne asociované s frakciami rozpustnými vo vode a ión-vymeniteľnými frakciami.

Kým Cu je častejšie viazaná na organickú hmotu, Zn je prevažne asociovaný s redukovateľnou frakciou - oxidmi a oxohydroxidmi Fe a Mn (Steinmetz et al., 2017; Wisawapipat et al., 2017). Preto môže rozpúšťanie oxidov a oxohydroxidov Fe v dôsledku zmien v oxidačných podmienkach pôdy mať za následok uvoľňovanie Zn (Pérez-Esteban et al., 2013), kým vznik nových kryštalických fáz Fe (alebo Mn) v dôsledku redoxných zmien môže vyvolať translokáciu Zn a Cu z iných frakcií na povrchy formujúcich sa minerálov (Indraratne & Kumaragamage, 2017).

V tomto kontexte je v našich experimentoch zaujímavý výber pôdy, na ktorej bola pôvodne pestovaná ryža a v dôsledku cyklického zaplavovania v nej dominovali redukčné podmienky. Táto pôda prešla 5 ročnou rekultiváciou na pestovanie granátových jabĺk. Vzorky pôdy z ryžového poľa (R5) a pôdy, kde sa pestujú granátové jablká (M5) sme na identifikovanie dominantných asociácií Cu a Zn v kontexte zmien redoxných podmienok použili šesťkrokovú modifikovanú BCR sekvenčnú extrakciu (Alan & Kara, 2019). Modifikácia tejto štandardnej metódy spočíva v rozlíšení asociácií s Fe a to na amorfné (slabo kryštalické) alebo kryštalické fázy Fe.

METODIKA

V experimente boli použité dve pôdne vzorky (M5 a R5), odobrané na farme Terzeria (Sibari, Calabria, IT). Vzorky boli vysušené a presitované na veľkosť častíc 2 mm. Z oboch vysušených vzoriek bola pre extrakčné experimenty pripravená

reprezentatívna frakcia s veľkosťou častíc pod 100 μm. Pôda bola definovaná ako mierne alkalická so zložením prach 11,2%, piesok 58,8% a íl 30%. Zmerané boli aj niektoré chemické a fyzikálne vlastnosti vzoriek (tab. 1)

Tab. 1 Vybrané vlastnosti pôdnych vzoriek (EC – vodivosť, TOC – celkový organický uhlík, CEC – kation výmenná kapacita)

vzorka	R5	M5
pestovaná plodina	ryža	granátové jablko
pH _{H₂O}	7,43	7,59
pH _{CaCl₂}	7,27	7,00
EC (μs.cm ⁻¹)	384,3	233,8
CaCO ₃ [%]	5,88	11,68
TOC [%]	1,94	2,24
CEC [mmol.kg ⁻¹]	19,5	21,0
Tot N [mg.g ⁻¹]	1,59	1,65
Tot C [mg.g ⁻¹]	19,4	22,4
C/N	12,2	13,6

Modifikovaná sekvenčná BCR extrakcia sa spravila v troch opakovaníach s použitím 0,5 g vysušenej pôdy. V prvom stupni extrakcie sa pôda miešala s roztokom CaCl₂ (20 ml, 20 mmol.l⁻¹) po dobu 16 hodín, pri izbovej teplote (22 °C) a rýchlosti 30 ot.min⁻¹. Extrakt E1, ktorý reprezentuje vo vode rozpustnú frakciu, sa oddelil od pevnej fázy odstredovaním pri 4000g počas 30 minút. Tuhý zvyšok po extrakcii sa premyl destilovanou vodou, odstredil a použil v ďalšom kroku. Uvedené medzikroky centrifugácie a premytia boli použité pre každý extrakčný krok.

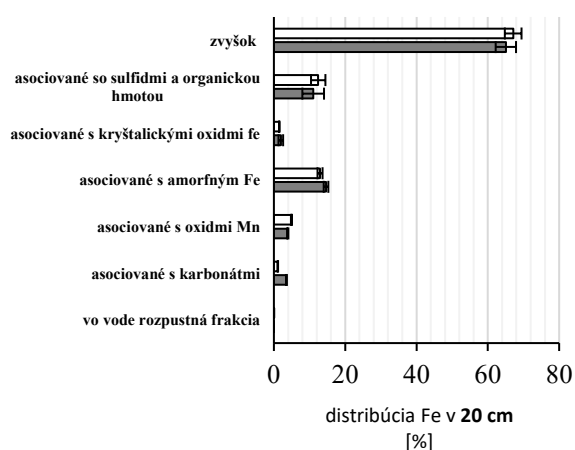
V kyseline rozpustná frakcia viazaná na uhličitany bola uvoľnená do extraktu E2 (extrakcia 20 ml 0,1 mol.l⁻¹ HCl, 16 h extrakčný čas pri 22 °C). V ďalšom extrakčnom kroku bola do extraktu E3 (extrakcia 20 ml 0,1 mol.l⁻¹ NH₂OH-HCl, pH 2, 16 h, 22 °C) uvoľnená frakcia viazaná na oxidy Mn. V nasledujúcom extrakčnom kroku sa do extraktu E4 (20 ml, 0,2 mol.l⁻¹ (NH₄)₂C₂O₄ + 0,2 mol.l⁻¹ H₂C₂O₄, pH 3, 16 h, 22 °C) uvoľnila frakcia prvkov viazaných na amorfné fázy (oxidov) Fe. Ďalej sme extrahovali do extraktu E5 (20 mL, 0,2 mol.l⁻¹ Na-citrát + 0,05 mol.l⁻¹ kyselina citrónová + 0,1 mol.l⁻¹ Na₂S₂O₃, 30 min, 40 °C) prvky viazané na kryštalické fázy (oxidov) železa. V poslednom

kroku bola z premytého tuhého zvyšku získaná extrakciou do E6 frakcia prvkov viazaných na organickú hmotu a sulfidy tzv. oxidovateľná frakcia. K zvyšku pôdy bolo do otvorenej skúmavky po kvapavkách pridané 5 ml 8,8 mol.l⁻¹ H₂O₂ (pH 2-3), ktorý reagoval pri laboratórnej teplote a občasnom pretrepaní 1 h. Následne bola zmes zahriata vo vodnom kúpeli na 85 °C a odparovaná na objem 2-3 ml s občasným premiešaním. Následne bolo pridané 5 ml 8,8 mol.l⁻¹ H₂O₂ a zmes bola zahriata na 85 °C počas 1 h, až kým sa zmes skoro úplne neodparila. Po schladení sa pridal 25 ml 25% HNO₃ a zmes sa extrahovala 16 h, pri 22 °C. Získaný nerozpustený zvyšok po extrakcii bol dvakrát premytý destilovanou vodou a prevedený do roztoku otvoreným rozkladom v zmesi kyselín (HNO₃ a HF).

Koncentrácia Fe, Zn a Cu bola stanovená v získaných extraktoch pomocou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS). Celkový obsah Fe, Zn a Cu bol stanovený po rozklade aj v pôvodných vzorkách a v zvyšku po extrakcii. Špeciácia Fe vo vzorkách bola detegovaná pomocou Mössbauerovej spektroskopie (MS).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

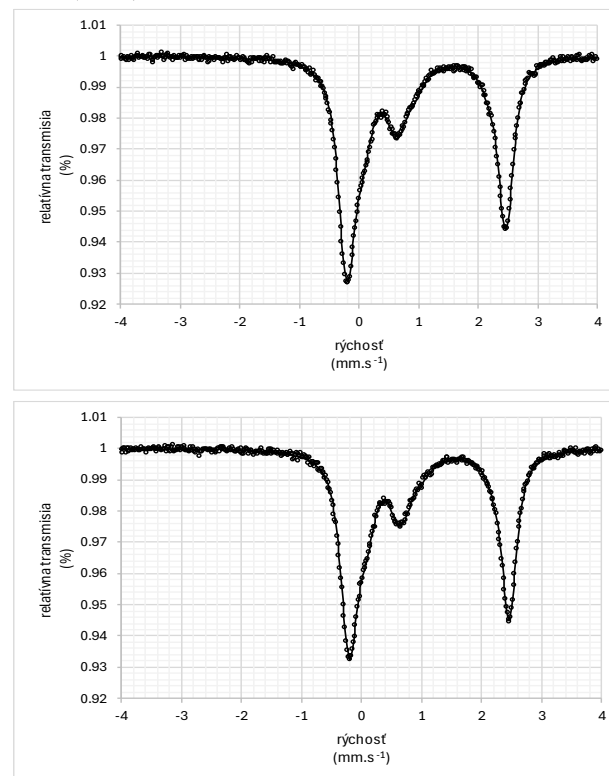
Po zmene kultivácie z ryže na granátové jablká, klesol celkový obsah Fe vo vzorkách o 10 %. Táto zmena sa primárne prejavila v dvoch frakciách (obr. 1). Kým koncentrácia Fe vo frakcii asociovanej s karbonátmi klesla až o 68 %, obsah Fe vo frakcii amorfného železa o 10 %. Zaujímavé je, že po rekultivácii v oxidačných podmienkach sa nezmenil relatívny podiel Fe viazaného v sulfidoch a organickej hmoty (~12 %) ani v rezíduu (~66 %).



Obr. 1 Relatívna distribúcia železa v jednotlivých extrakčných frakciách modifikovanej sekvenčnej BCR extrakcie.

Vo vzorkách neboli detegované ani rozdiely v pomere iónov Fe²⁺/Fe³⁺. Výsledky pre všetky vzorky ilustrujú výskyt asymetrických dubletov

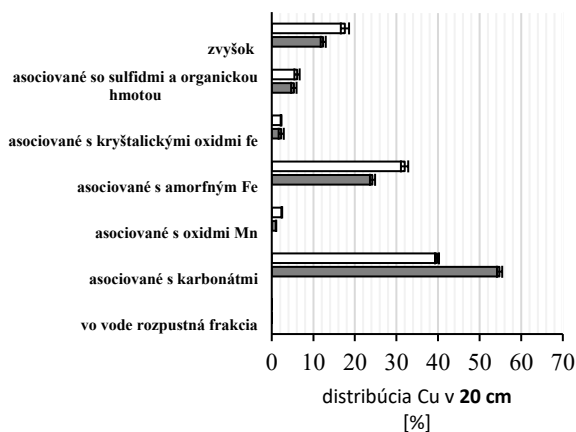
priradených k iónom Fe oktaedrickej a tetraedrickej konfigurácie (obr. 2). Spektrá tejto analýzy v prípade všetkých vzoriek vykazujú podobné parametre a aj totožný pomer v obsahu Fe²⁺ (65%) a Fe³⁺ (35%).



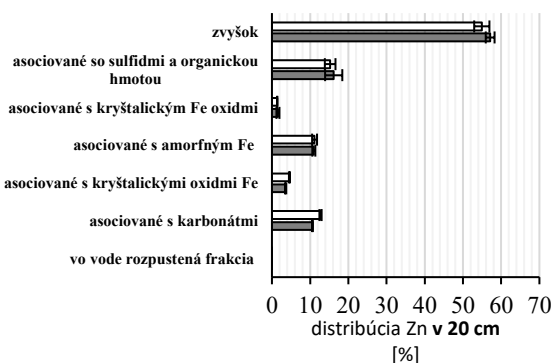
Obr. 2 Spektrá Mössbauerovej spektroskopie zmerané pri izbovej teplote pre vzorky pôd. Vrchná vzorka R5 a spodná M5.

Sekvenčná extrakcia Cu poukázala na to, že po zmene kultivácie došlo v pôde k najvýznamnejšiemu poklesu v koncentrácii Cu vo frakcii asociovanej s karbonátmi (obr. 3). Z tej sa Cu redistribuovala do asociácií s amorfnými oxohydroxidmi a oxidmi Fe a Mn. Zvýšil sa však aj podiel Cu v rezíduu z 12,4 % na 17,6 %.

Distribúcia Zn sa výrazne líši od distribúcie Cu, a to najmä v kontexte jeho obsahu v rezíduu, ktorá predstavovala ~55 %. Navyše tvorí Zn relatívne stabilné asociácie s frakciami obsahujúcich Fe v amorfných a kryštalických fázach, resp. s oxidovateľnou frakciou viazanou na organické látky a v sulfidoch (obr. 4). Relatívny podiel Zn v uvedených frakciách ostal nezmenený a boli v nich detegované len zanedbateľné zmeny jeho relatívneho obsahu po piatich rokoch pestovania granátového jablka. Jedinou frakciou, ktorá bola citlivá na zmeny v hospodárení s pôdou, bola kyslými roztokmi extrahovateľná frakcia Zn. Po zmenách v hospodárení s pôdou sa zvýšila frakcia Zn viazaná na karbonáty v tejto frakcii o 20 %.




Obr. 3 Relatívna distribúcia medi v jednotlivých extrakčných frakciách modifikovanej sekvenčnej BCR extrakcie.



Obr. 4 Relatívna distribúcia zinku v jednotlivých extrakčných frakciách modifikovanej sekvenčnej BCR extrakcie.

ZÁVER

Zmena kultivácie z ryže na kultiváciu granátových jabĺk sa prejavila poklesom koncentrácie Fe v pôde a redistribúciou Cu asociovanú s karbonátmi do menej prístupných frakcií. Väčšina Zn je v pôde viazaná vo zvyšku resp. v menej dostupnej forme. Redistribúcia Cu, Zn a Fe je ovplyvnená spôsobom kultivácie a typom pestovanej plodiny, pričom najvýraznejšie zmeny sa prejavili v prípade prvkov asociovaných s karbonátmi.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantom Univerzity Komenského GUKE č. UK/3070/2024 a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaM SR a SAV na základe zmluvy VEGA č. 1/0331/23. Na vytvorení uvedeného príspevku sa podieľala aj Slovenská spektroskopická spoločnosť, člen Zväzu slovenských vedeckotechnických spoločností s nasledovným logom 

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Alan, M. & Kara, D., 2019: Comparison of a new sequential extraction method and the BCR sequential extraction method for mobility assessment of elements around boron mines in Turkey. *Talanta*, 194, 189-198.
- Čurlík, J., 2011: Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. Monografie Prírodovedecké Fakulty Univerzity Komenského v Bratislave.
- Indraratne, S.P. & Kumaragamage, D., 2017: Flooding-induced mobilization of potentially toxic trace elements from uncontaminated, calcareous agricultural soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 98(1), 103-113
- Kabata-Pendias, A., & Mukherjee, A.B. (n.d.), 2007: Trace elements from soil to human; 2007. Berlin, New York, SpringerVerlag.
- Pérez-Esteban, J., Escolástico, C., Moliner, A. & Masaguer, A., 2013: Chemical speciation and mobilization of copper and zinc in naturally contaminated mine soils with citric and tartaric acids. *Chemosphere*, 90(2), 276-283.
- Steinmetz, Z., Kenngott, K.G.J., Azeroual, M., Schäfer, R.B. & Schaumann, G.E., 2017: Fractionation of copper and uranium in organic and conventional vineyard soils and adjacent stream sediments studied by sequential extraction. *Journal of Soils and Sediments*, 17(4), 1092-1100.
- Wisawapipat, W., Janlaksana, Y. & Christl, I., 2017: Zinc solubility in tropical paddy soils: A multi-chemical extraction technique study. *Geoderma*, 301, 1-10.

ELEKTROCHEMICKÁ ÚPRAVA SKLÁDKOVEJ PRIESAKOVEJ VODY - STARÁ SKLÁDKA ZSNP PRI ŽIARI NAD HRONOM

Claudia Čičáková¹, Daniel Kupka², Jana Hroncová², Lubomír Jurkovič¹,
Tomáš Faragó¹, Lenka Hagarová², Viktória Krajanová³, Marián Vojs⁴,
Slavomír Hredzák², Marek Matik², Roman Tóth¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičová 6, 842 15 Bratislava, cicakova13@uniba.sk

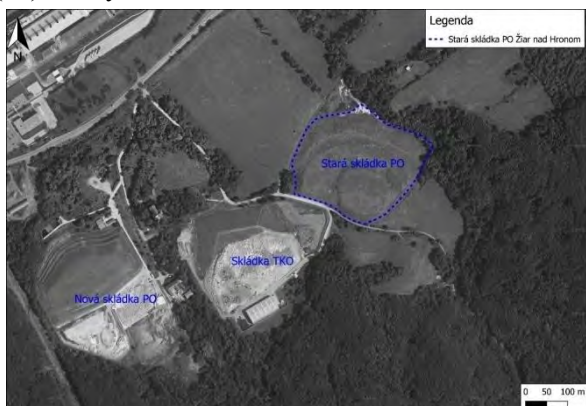
²Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, v.v.i., Watsonova 45, 040 01 Košice

³SNM - Prírodovedné múzeum, Vajanského nábrežie 2, 810 06 Bratislava

⁴Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Ústav elektroniky a fotoniky, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

ÚVOD

V predkladanom príspevku je prezentovaný vplyv viackrokových elektroremediačných prístupov – elektrokoagulácie a elektrooxidácie na dekontamináciu skládkovej priesakovej vody. Priesaková voda pochádza zo skládky priemyselného odpadu z výroby hliníka v závode ZSNP pri Žiari nad Hronom. Vyznačuje sa výrazne zvýšenou koncentráciou fluoridov (F^-) a kyanidov (CN^-) a zásaditým pH 10,4. Zvýšené sú aj koncentrácie amónnych iónov (NH_4^+) a chemickej spotreby kyslíka ($CHSK_{Cr}$) nad intervenčné limity (IT) v zmysle smernice MŽP č.1/2015-7.



Obr. 1 Lokalizácia priemyselnej skládky odpadu hliníkárni ZSNP - poloha skládky voči ďalším prevádzkovaným skládkam odpadu (Tupý et al., 2023).

V prvom kroku je uvedený proces elektrokoagulácie s použitím hliníkových (Al) elektród, ktoré sú anodicky rozpúšťané do roztoku a vytvárajú vločky (Al-koagulant) (Emmamjomeh et al., 2006), na ktoré sa násleňuje viažu F^- . Cieľom Al-elektrokoagulácie je zníženie vysokej koncentrácie F^- (~1400 mg.l⁻¹), avšak pri tomto procese je potrebná úprava pH do rozsahu 6-8. S ohľadom na rozsah príspevku je elektrokoagulačná časť odstraňovania F^- detailne opísaná v Čičáková et al. (2024) a podrobnejšie bude opísaná iba proces elektrochemickej oxidácie tejto modelovej vzorky

po Al-elektrokoagulácii. Proces elektrochemickej oxidácie prostredníctvom BDD (keramické mriežky pokryté vrstvou bórom dopovaného diamantu) a MMO anód (Mixed Metal Oxides – zmes oxidov kovov RuO_2/IrO a TiO_2) elektród s cieľom odstrániť organické zlúčeniny prítomné vo vode a znížiť koncentrácie $CHSK_{Cr}$ a CN^- .

METODIKA

Elektrooxidácia roztoku prebiehala v prietochom systéme za galvanostatických podmienok. Prietochý systém pozostával zo a) zásobnej fľaše s objemom 0,5 l alebo 1 l, b) pumpy s prietokom 3 ml.s⁻¹ a c) elektrochemického článku s BDD, resp. MMO elektródami pri stabilnej laboratórnej teplote 25°C. Pri elektrooxidačných testoch sa použili dva typy anód: a) MMO spolu s nerezovou katódou; b) BDD (anóda aj katóda rovnaké) vlastnej výroby na Fakulte elektroniky, STU v Bratislave. Geometrická plocha aktívnej časti BDD elektród bola 19,625 cm². Rast diamantu prebiehal v LA MWCVD reaktore prostredníctvom chemickej plynnej depozície (Vrška et al., 2024). Geometrická plocha aktívnej MMO anódy bola 56 cm². Prehľad testov Al-elektrokoagulácie sú uvedené v Čičáková et al., (2024). Jednotlivé testy elektrooxidácie prebiehali za podmienok uvedených v tab. 1:

Test	Materiál anódy	U/I (V/A)	Prúdová hustota (mA/cm ²)	Objem reaktora (L)	Dĺžka trvania testu
ZnH-03+BDD	BDD	1 A	50,95	1	4 h
ZnH-04+BDD	BDD	1 A	50,95	1	6 h
ZnH-06+BDD	BDD	2 A	101,9	0,5	4 h
ZnH-06+DSA	DSA	5,7A	101,9	0,5	4 h
ZnH-07+BDD	BDD	2A	101,9	1	4 h

Tab. 1 Priebeh testov počas elektrooxidácie vzorky priesakovej vody.

Vo vzorkách vôd boli pri jednotlivých testoch sledované fyzikálno-chemické parametre (pH, ORP, EC), koncentrácie aniónov (F^- , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , OCl^- , ClO_3^- , ClO_4^-) a kationov (Ca^{2+} , Mg^{2+} ,

NH₄⁺, Na⁺, K⁺) pomocou iónovej chromatografie Dionex ICS 5000 (Sunnyvale CA, USA). Koncentrácie CHSK_{Cr} boli stanovované spektrofotometricky kitmi LCK400 Hach Lange DR-1900. Koncentrácie kyanidov celkových (CN⁻ celk.) a ľahko uvoľniteľných kyanidov (toxických) CN⁻voľné boli stanovené spektrofotometricky (subdodávateľsky ALS, a.s). Charakteristika natívnej vzorky vody je uvedená v tab. 2.

Na ⁺	7977,6	Cl ⁻	195,31
K ⁺	25,52	SO ₄ ²⁻	105,07
Li ⁺	0,723	NO ₃ ⁻	0,12
NH ₄ ⁺	239,5	COD	817
Mg ²⁺	0,1	CN ⁻ (toxic)	0,187
Ca ²⁺	0,91	CN ⁻ (total)	75,0
Al	<0,4 (u DL)	COD	817-1000
F ⁻	1426		

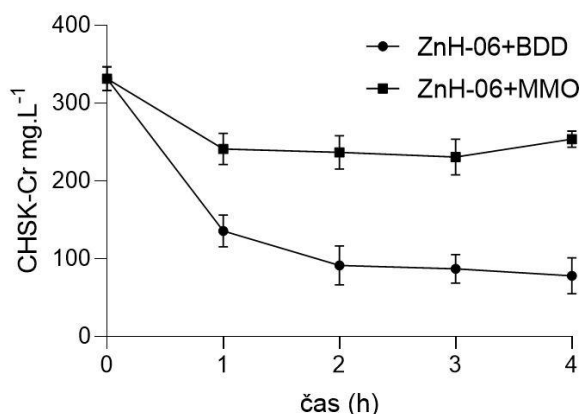
Tab. 2 Charakteristika vzorky priesakovej skládkovej vody (hodnoty v mg.l⁻¹).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Charakteristika kalu z pohľadu morfológie analyzovaná SEM-EDX a RTG je uvedená v Čičáková et al. (2024), pričom vzorka kalu, ktorá bola separovaná z roztoku po 40 min Al-elektrokoagulácie obsahuje jedinou identifikovateľnú fázu, a tou je kryolit (cryolite) Na₃AlF₆.

Vplyv elektrooxidácie na CHSK_{Cr}

V procese Al-elektrokoagulácie bolo po 2 hod. odstránených približne 47% koncentrácie CHSK_{Cr} z iníciaľnej koncentrácie 701,6 mg.l⁻¹ (test ZnH-06) na 331,62 mg.l⁻¹. Roztok po Al-elektrokoagulácii bol filtrovaný cez 0,22 µm filter. Filtrát bol v ďalšom kroku podrobený procesu elektrooxidácie za účelom zníženia koncentrácie CN⁻ a odstránenia organického znečistenia predstavujúceho vo zvýšených hodnotách CHSK_{Cr}.



Obr. 2 Porovnanie zníženia hodnoty CHSK_{Cr} počas EO s BDD a MMO anódou.

Na obr. 2 je znázornený pokles koncentrácie CHSK_{Cr} s použitím BDD a MMO anódy. Pri použití BDD bol zaznamenaný výraznejší pokles o 76,4%, z koncentrácie CHSK_{Cr} 331,6 mg.l⁻¹ na 78,2 mg.l⁻¹ oproti použitiu MMO anódy, kde bolo dosiahnuté

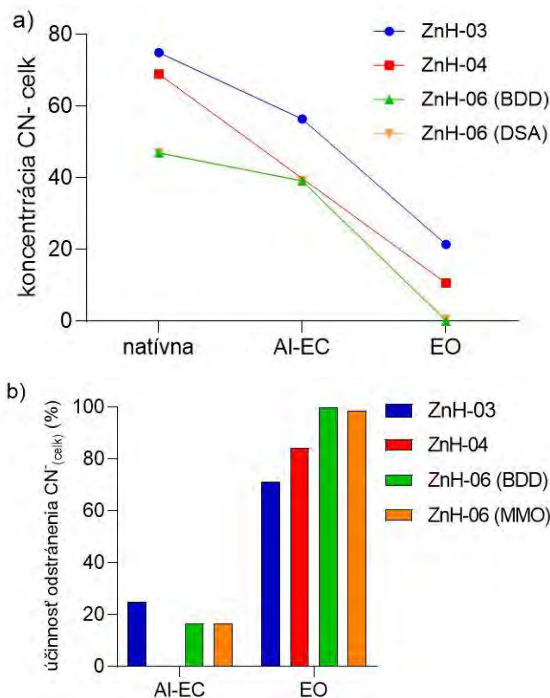
23,5% zníženie koncentrácie CHSK, z 331,62 mg.l⁻¹ na 253,75 mg.l⁻¹.

BDD anódy produkujú počas elektrolyzy veľké množstvá OH• radikálov (rovnica 1) (Yang et al., 2020), ktoré sú k povrchu elektródy pútané fyzikálnou sorpciou, čo umožňuje neselektívnu reakciu OH• radikálov s organickými látkami v elektrolyte. Výsledkom je celková mineralizácia organických látok (Martinez-Huitle et al., 2015). Pri MMO anóde, kde sú OH• radikály vplyvom chemickej sorpcie silnejšie pútané k elektróde dochádza k elektrochemickým reakciám priamo na povrchu elektród a miera elektrooxidačnej sily je tým pádom nižšia v porovnaní s BDD anódami (Martinez-Huitle et al., 2015).



Degradácia kyanidov

V priebehu Al-elektrokoagulácie bolo dosiahnuté 16 – 25% zníženie CN⁻(celk.) (obr. 3a). Štúdia Moussavi et al. (2011) udáva približne podobné účinnosti odstránenia CN⁻ cca 35% pre testy s elektródovým rozmiestnením Al-Al ako anóda-katóda. Vyššie účinnosti odstránenia CN⁻ cca 90% uvádzajú pre elektródové zoradenie Fe-Al ako anóda-katóda (Moussavi et al., 2011). V našom prípade sa Fe elektródy nepreukázali ako efektívny materiál pre odstraňovanie F⁻ v porovnaní s Al elektródami. Pre odstránenie CN⁻ boli preto testované BDD elektródy ako široko používaný prístup na elektrooxidáciu organického znečistenia (Martinez-Huitle et al., 2015).



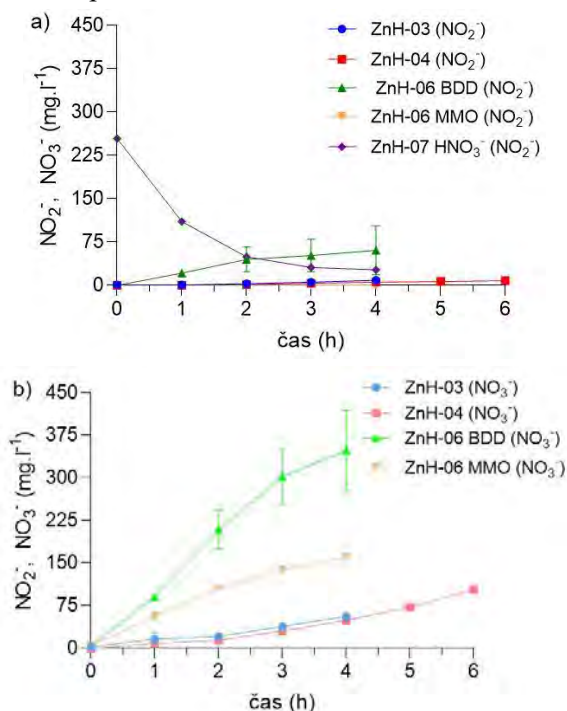
Obr. 3 Priebeh a) znižovania koncentrácie CN⁻(celk) počas procesov Al-elektrokoagulácie a elektrooxidácie a

Priebeh degradácie CN^- (obr. 3a) a percentuálna účinnosť (obr. 3b) ich odstránenia sú znázornené na obr. 3a,b. Počas testov elektrooxidácie sa testovala prevažne BDD anóda. Pri porovnaní BDD a MMO anódy sa dosiahli veľmi porovnateľné účinnosti pri odstraňovaní $\text{CN}^-_{(\text{celk})}$ 99,95% (BDD) a 98,91% (MMO) (obr. 3b)

b) účinnosti znižovania CN^- celk počas testov Al-elektrokoagulácie a elektrooxidácie.

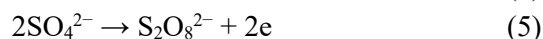
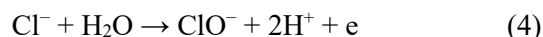
Kyanidy a organické látky majú v elektrochemickom systéme podobné degradačné mechanizmy, pri ktorých sa oxidujú na sériu medziproduktov buď priamym prenosom elektrónov, alebo silnými oxidačnými činidlami. Oxidácia kyanidov typicky prebieha prostredníctvom tvorby kyanátu CNO^- , ktorý je ďalej oxidovaný na CO_2 a N_2 a iné netoxické látky. Pri elektrochemickej oxidácii kyanidov môžu tiež vznikať vedľajšie produkty, ako napríklad HCO_3^- , CO_3^{2-} a NH_4^+ .

V procese elektrooxidácie boli zaznamenané nárasty NO_2^- a NO_3^- pravdepodobne v dôsledku rozkladu CN^- . Priebeh koncentrácií NO_2^- a NO_3^- je zobrazený na obr. 4a a obr. 4b. V testoch ZnH-03, ZnH-04 a ZnH-06, kde bola použitá na úpravu pH 5M H_2SO_4 v procese Al-elektrokoagulácie, boli pozorované nárasty koncentrácií NO_2^- a NO_3^- . V teste ZnH-07 bola úprava pH realizovaná 4M HNO_3 . V dôsledku vysokej požadovanej hodnoty NO_3^- v roztoku nebolo možné pomocou iónovej chromatografie identifikovať koncentračné zmeny NO_3^- iba pokles NO_2^- .



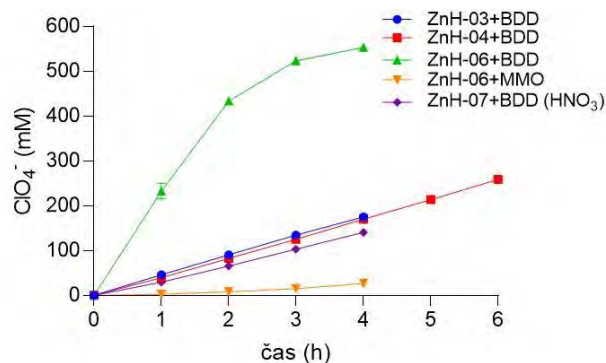
Obr. 4 Priebeh obsahu dusitanov (NO_2^-) a dusičnanov (NO_3^-) v procese elektrooxidácie s BDD a MMO anódami

Odpadové vody obsahujú Cl^- a SO_4^{2-} , je preto tiež pravdepodobné, že sa budú v priebehu elektrooxidácie s BDD anódami vytvárať v roztoku oxochlórové špecie vrátane aktívneho chlóru ClO^- a persulfáty S_2O_8 (rovnice 4 a 5) a prispievať tak sčasti ku degradácii kontaminantov (Diaz et al., 2011; Yang et al., 2020).



Počas elektrooxidácie roztoku s BDD anódami koncentrácia síranov klesala a narastala produkcia persulfátov, ktoré sú tiež oxidačným činidlom. Počas testov (ZnH-06+BDD) bola dosiahnutá koncentrácia S_2O_8 3972,3 mg.l⁻¹. V prípade testov ZnH-06+MMO a ZnH-07+BDD (s HNO_3) neboli detekované S_2O_8 .

Koncentračné zmeny perchlorátov ClO_4^- počas elektrooxidácie ukazuje (obr. 5). Najvyššia koncentrácia perchlorátov (553,2 mg.l⁻¹) bola nameraná pri použití najvyššej prúdovej hustoty (101,9 mA.cm⁻²) a pri najmenšom objeme (0,5l) (test ZnH-06+BDD). V prepočte na rovnaký objem (1l) a na náboj sa dá povedať, že sme pracovali pri dvojnásobnom prúde pri rovnakej prúdovej hustote, z tohto dôvodu bola zaznamenaná najvyššia koncentrácia ClO_4^- . Najnižšia koncentrácia ClO_4^- 26,6 mg.l⁻¹ sa vytvorila pri použití MMO anódy, ktorá ako bolo vyššie spomenuté, produkuje OH^\bullet viazané chemickou sorpciou a vyznačuje sa tak nižšou oxidačnou silou.



Obr. 5 Priebeh obsahu perchlorátov počas elektrooxidácie s BDD a MMO anódami.

Predmetom ďalšieho skúmania je bakteriálna redukcia perchlorátov a chlorečnanov vznikajúcich ako vedľajšie produkty počas BDD elektrooxidácie. Cieľom je redukcia týchto oxochlórových špecií na Cl^- (Kupka et al., 2024).

ZÁVER

Táto štúdia preukázala účinnosť kombinácie elektrokoagulácie a elektrooxidácie pri úprave skládkovej priesakovej vody znečistenej F^- a CN^- . Prostredníctvom elektrooxidácie boli úspešne znížené koncentrácie CHSK_{Cr} a $\text{CN}^-_{(\text{celk})}$.

Výraznejšie zníženie koncentrácie CHSK_{Cr} bolo dosiahnuté pomocou BDD anódy, až 76,4% oproti MMO anóde, kde sa dosiahlo zníženie 23,5%. Koncentrácie $\text{CN}^-_{(\text{celk.})}$ boli odstránené až do 99% v oboch prípadoch veľmi porovnateľne 99,95% s použitím BDD, resp. 98,91% MMO anódy. Najmä v procese BDD elektrooxidácie, ale čiastočne aj MMO elektrooxidácie dochádza k tvorbe nežiaducich ClO_3^- a ClO_4^- , ktoré sa tvoria ako oxidované formy Cl^- . Dusičnany, persulfáty a perchloráty by bolo možné odbúrať v dočist'ovacom biologickom kroku po elektrooxidácii.

Výsledky naznačujú, že táto kombinácia procesov je vhodná pre aplikácie v oblasti čistenia priemyselných odpadových vôd a sanácie environmentálne zaťažených lokalít.

Pod'akovanie: Táto práca bola financovaná z Grantu UK 3136/2024 financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V05-00012.



POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čičáková, C., Kupka, D., Hroncová, J., Hagarová, L., Faragó, T., Mačingová, E., Krajanová, V., Jurkovič, E., Václavíková, M., 2024: Aluminium electrocoagulation for efficient treatment of landfill leachate contaminated with high concentration of fluorides and cyanides. In: Conference Proceedings, Volume 6th International Scientific Conference on Biotechnology and Metals 2024, Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Košice & Slovak Mining Society at the Institute of Geotechnics SAS, Stará Lesná, High Tatras, Slovakia, October 10-11th, 2024, 48-52.
- Diaz, V., Ibanez, R., Gomez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., 2011: Kinetics of electrooxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. *Water Research*, 45, 125-134.
- Emmamjomeh, M.M. 2006: Electrocoagulation technology as a process for a defluoridation in water treatment. Doctor of Philosophy thesis, School of Civil, Mining and Environmental Engineering, University of Wollongong, 1-184.
- Kupka, D., Čičáková, C., Hroncová, J., Jáger, D., Mačingová, E., Václavíková, M., Ivaničová, L., Sekula, P., 2024: Biologické čistenie vôd po elektrochemickom stupni úpravy, In: Situácia v ekologicky zaťažených regiónoch Slovenska a strednej Európy, Hrádok 2024, Slovenská banícka spoločnosť Košice, Október 24-25th, 2024, 28-35.
- Martinez-Huitle, C.A., Rodrigo, M.A., Sires, I., Scialdone, O., 2015: Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. *Chemical Reviews*. 115, 13362-13407.
- Moussavi, M., Majidi, F., Farzadkia, M., 2011: The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process. *Desalinati,n* 280, 127-133.
- Smernica MŽP SR č. 1/2015-7 z 28. januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia
- Vrška, M., Čičáková, C., Michniak, P., Marton, M., Kupka, D., Vojs, M., 2024: Automated System for Highly Efficient Pollutant Degradation Using Boron-Doped Diamond Layers. In: Conference Proceedings, Vol. 43rd Modern Electrochemical Methods, Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the Czech Academy of Sciences, Ústí nad Labem, Czech republic, May 20-24th, 187-191.
- Yang, W., Liu, G., Chen, Y., Miao, D., Wei, Q., Li, H., Ma, L., Zhou, K., Liu, L., Yu, Z., 2020: Persulfate enhanced electrochemical oxidation of highly toxic cyanide-containing organic wastewater using boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, 252, p. 126499

ŠTÚDIUM VLASTNOSTÍ MEDZIPRODUKTOV PRIPRAVENÝCH KALCINÁCIU DOLOMITOV

Zuzana Danková¹, Alexandra Bekényiová¹, Erika Fedorová¹, Zuzana Kollová¹,
Katarína Čechovská¹, Pavel Bačo¹, Jaroslav Briančin²

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

²Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, v.v.i., Watsonova 45, 040 01 Košice

ÚVOD

Funkčné horčíkové materiály preukázali veľký potenciál a stávajú sa významnými v prelomovom vývoji a aplikácii horčíka a horčíkových zliatin. Medzi nimi rýchlo napredujú materiály na skladovanie vodíka, horčíkové materiály pre batérie, bio-Mg materiály atď., ktoré už preukázali výhody v konkurencii s tradičnými materiálmi (Song et al., 2020).

Horčík sa komerčne vyrába buď elektrolyzou chloridu horečnatého získaného z nerastných surovín, alebo pomocou procesu tepelnej redukcie, známeho ako Pidgeonov proces, s použitím dolomitovej suroviny. Tento proces bol vyvinutý v Kanade Dr. L.M. Pidgeonom začiatkom štyridsiatych rokov minulého storočia (Mehrabi et al., 2012), kde bol aj postavený závod na výrobu horčíka (Ramakrishnan a Koltun, 2004). Metóda tepelnej redukcie je založená na chemickej redukcii medzi kalcinovaným dolomitom (CaO MgO) a ferosilíciom (Si-Fe) pri vysokej teplote (1100 – 1250 °C) a vysokom vákuu (1,33 – 13,3 Pa) (Zhang et al., 2022).

Na základe výsledkov 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). Cieľom štúdie bolo overiť teplotu žihania dolomitových vzoriek na získanie medziproduktov vhodných pre silikotermickú výrobu kovového Mg.

METODIKA

Pre experimentálne účely sa zvolili ako vstupné suroviny dolomity z lokalít Sedlice (SED-1, SED-2), Trebejov (TR-1), Strážavy (ST-1, ST-2) a Kral'ovany (KRA-1). Kusové nerozpadavé vzorky dolomitov boli voľne presušené na vzduchu a podrobené prípravným prácam – zdrobňovaniu drvením v troch stupňoch v čelust'ových 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 Al₂O₃, kelímky: keramické Al₂O₃, atmosféra v peci: N₂, obeh N₂: 20 ml·min⁻¹.

Žihacie skúšky sa realizovali v elektrickej laboratórnej peci KSL1600X-A2 pri teplotách 1150, 1200 a 1300 °C s dobou výdrže 1,5 hod.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe výsledkov predchádzajúceho laboratórneho výskumu kalcinácie dolomitov (Danková et al., 2023) boli jednotlivé frakcie vzoriek zlúčené do jednej zrnitostnej triedy – pod 8,0 mm a následne žihané pri vybraných teplotách s cieľom stanoviť vhodnú teplotu pre termickú rozklad skúmaných vzoriek vzhľadom k teoretickej strate žiňaním.

U vzoriek SED-1, SED-2, TR-1 a KRA-1 dochádzalo k požadovanému tepelnému rozkladu (nad 98 %) pri teplotách 1150 aj 1200 °C. Pre

vzorky ST-1 a ST-2 došlo k požadovanému rozkladu až pri teplote 1200 °C, tab. 1. Najoptimálnejšie straty žíhaním sa dosiahli, okrem vzorky KRA-1, pri teplote 1200 °C s dobu výdrže 1,5 hod. Žihacia teplota 1300 °C bola už pre všetky vzorky nevyhovujúca. Pre jednotlivé vzorky boli stanovené nízke hodnoty straty žíhaním, pravdepodobne kvôli spätným chemickým reakciám, čo sa ale na DTA zázname vzoriek preukázalo len slabým náznakom píku pri teplote okolo 400 °C pre všetky skúmané vzorky a ďalším píkom pri teplote nad 600 °C pre vzorky ST-1 a KRA-1 (obr. 1).

Vzorky dolomitov žíhaných pri teplote 1150 °C s výdržou 1,5 hod. boli po dvoch mesiacoch „státia“ podrobené opakovanej DTA/TG analýze s cieľom zistenia miery hydratácie vzoriek, resp. stability pripravených medziproduktov. Z uvedených analýz vyplynula priemerná strata hmotnosti pre vzorku TR-1: 0,34 %, SED-1: 0,59 %, ST-1: 1,55 % a vzorku KRA-1: 1,54 %.

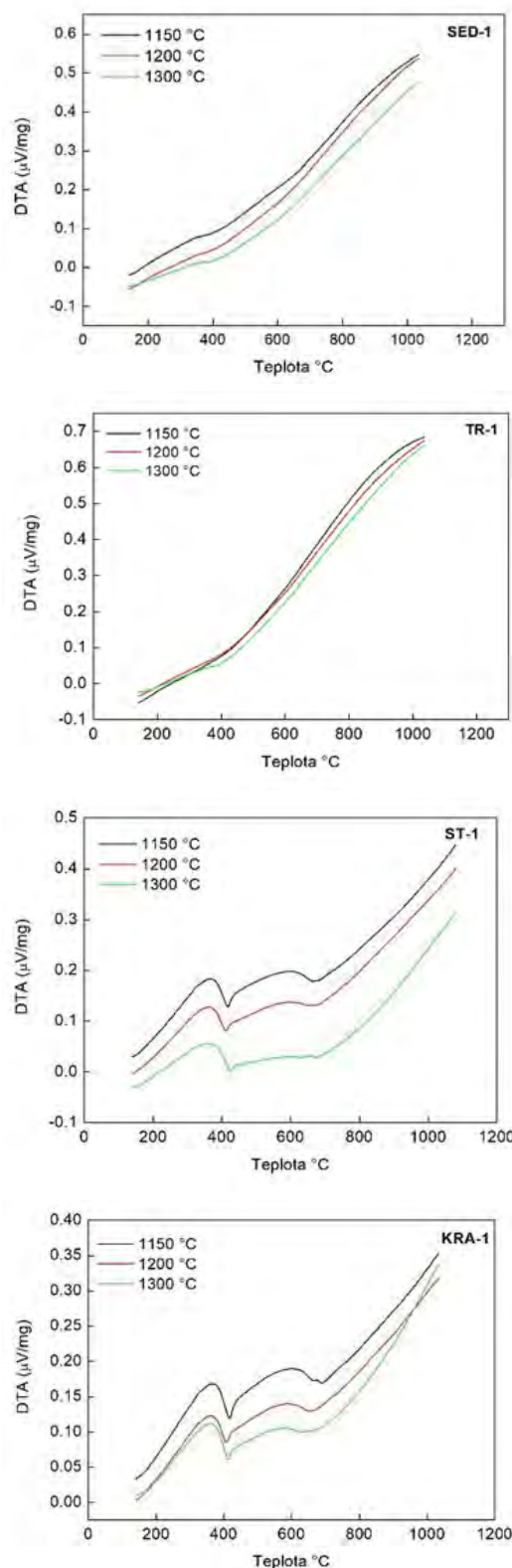
Výsledky DTA/TG analýz korelujú s predchádzajúcimi výsledkami publikovanými Dankovou et al. (2023). Záznam vzorky TR-1 bol takmer identický aj po dvoch mesiacoch „státia“ vzorky. Pre vzorku SED-1 bol na DTA krivke zreteľný malý pik pri teplote 400 °C, odpovedajúci hydratácii vzorky. Pre vzorky ST-1 a KRA-1 boli zaznamenané vyššie hmotnostné úbytky. Endotermické píky v rozsahu teplôt 350 – 450 °C (odpovedajúce fáze $\text{Ca}(\text{OH})_2$), prítomné na DTA záznamoch meraných hneď po kalcinácii, boli pri meraní po dvoch mesiacoch výraznejšie a mierne posunuté vpravo k vyšším teplotám. Jednotlivé hmotnostné úbytky odpovedajú hydratačnej aktivite kalcinovaného dolomitu a predstavujú len jeho hygroskopickosť, teda schopnosť viazať molekuly vody z okolitého prostredia (vzdušná vlhkosť) a nepredstavujú v plnej miere jeho redukčnú aktivitu (Che et al., 2020). Vo všeobecnosti platí, že keď je hydratačná aktivita vyššia, je vyššia aj redukčná aktivita. Pri rovnakej hydratačnej aktivite však nemusí byť rovnaká aj redukčná aktivita, z dôvodu rôznej štruktúry dolomitu.

ZÁVER

Získané poznatky potvrdili hypotézu, že pre silikotermickú redukciu horčika je potrebné individuálne overiť podmienky kalcinácie pre každú vzorku a určiť vplyv hydratačnej aktivity/aktívnych miest v ich štruktúre na zvýšenie redukcie Mg.

Na základe výsledkov DTA/TG analýz možno konštatovať, že všetky skúmané technologické vzorky sú vhodné na prípravu medziproduktov, pričom najlepšie vlastnosti

z hľadiska redukčnej aktivity vykazovali vzorky ST-1 a KRA-1.



Obr. 1 Porovnanie DTA záznamov vybraných vzoriek dolomitov žíhaných pri teplotách 1150 °C, 1200 °C a 1300 °C s výdržou 1,5 hod

Tab. 1 Parametre produktov kalcinácie po žíhaní dolomitovej drviny pod 8 mm pri teplotách 1150 °C, 1200 °C a 1300 °C s výdržou 1,5 hod.

Teplota výpalu (°C)	Doba výpalu (hod.)	Vzorka											
		SED-1		SED-2		TR-1		ST-1		ST-2		KRA-1	
		Strata žíhaním (%)	Termický rozklad dolomitu k teoretickej strate žíhaním (%)	Strata žíhaním (%)	Termický rozklad dolomitu k teoretickej strate žíhaním (%)	Strata žíhaním (%)	Termický rozklad dolomitu k teoretickej strate žíhaním (%)	Strata žíhaním (%)	Termický rozklad dolomitu k teoretickej strate žíhaním (%)	Strata žíhaním (%)	Termický rozklad dolomitu k teoretickej strate žíhaním (%)	Strata žíhaním (%)	Termický rozklad dolomitu k teoretickej strate žíhaním (%)
1150	1,5	46,94	98,34	46,92	98,30	46,89	98,24	46,70	97,84	46,64	97,72	47,09	98,66
1200	1,5	47,11	98,70	47,22	98,93	47,01	98,49	46,98	98,43	47,02	98,51	47,01	98,49
1300	1,5	44,38	92,98	44,02	92,23	42,40	88,83	44,32	92,86	44,52	93,27	43,76	91,68

Pod'akovanie: Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-21-0176 a je príspevkom do projektu EuroGeoSurveys HORIZON-CSA Geological Service for Europe.

Song, J., She, J., Chen, D., Pan, F., 2020: Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide. Review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 8, 1-41.

Zhang, Z., Lu, X., Yan, Y., 2022: A novel pathway for the preparation of Mg metal from magnesite. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10, 2847-2856.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Bačo, P., Tuček, L., Bačová, Z., Čechovská, K., Z. Németh, Z., Košúth, M., Kovaničová, E., Repčiak, M., 2016: Potenciálne zdroje surovín na výrobu kovového horčička. Záverečná správa geologickej úlohy č. 15 13, Geofond ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-104.

Che, Y., Zhang, C., Song, J., Shang, X., Chen, X. & He, J., 2020. The silicothermic reduction of magnesium in flowing argon and numerical simulation of novel technology, *Journal of Magnesium and Alloys*, 8, 752-760.

Danková, Z., Bekényiová, A., Čechovská, K., Fedorová, E., Kollová, Z., Bačo, P., Nováková, J., Zacher, T., Kandriková, V., Fabinyová, E., Briančin, J., 2023: Laboratory technological research of magnesium intermediates preparation from the dolomites raw materials suitable for magnesium metal production. *Mineralia Slovaca*, 55 (1), 2023, 71-84.

Mehrabi, B., Abdellatif, M., Masoudi, F., 2012: Evaluation of Zefreh dolomite (central Iran) for production of magnesium via the Pidgeon process. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 33, 316-326.

Ramakrishnan, S., Koltun, P., 2004: Global warming impact of the magnesium produced in China using the Pidgeon process. *Resources, Conservation and Recycling*, 42, 49-64.

DYNAMIKA PRÚDENIA PODZEMNÝCH VÔD V ALUVIÁLNYCH NÁPLAVOCH RIEKY KYSUCA, REKONŠTRUKCIA NA ZÁKLADE IZOTOPOVÉHO ŠTÚDIA

Rastislav Demko & Marika Mikudíková

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11, rastislav.demko@geology.sk

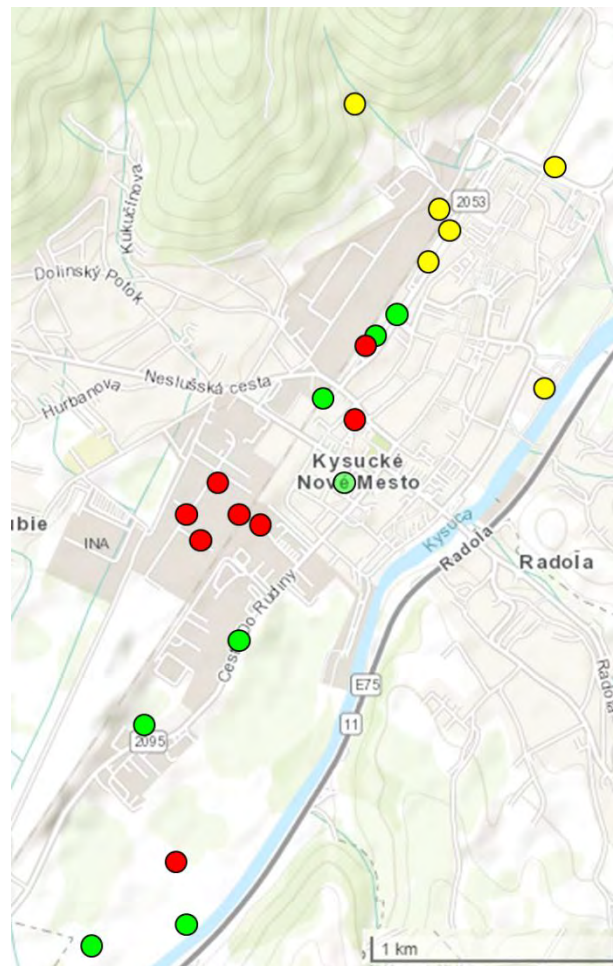
ÚVOD

V rokoch 2013-2014 bol v areáli Kysuckého Nového Mesta vybudovaný systém hydrogeologických (HG) vrtov pre účely monitorovania podzemných vôd, ďalej „PV“. Monitorovací systém HG vrtov pokrýva celú šírku alúvia od západného úpätia priľahlej vrchoviny až po kontakt s korytom Kysuce, vid' obrázok č.1.

V roku 2019 bol uskutočnený izotopový výskum s 3-cyklovým vzorkovaním PV s cieľom rekonštruovať smery transportu PV v alúviu a ich zmeny v závislosti od klimatických sezón (Demko et al., 2021). Následne v roku 2024 sa izotopový výskum opakuje po 5-tich rokoch. Nové poznatky porovnávajú a dopĺňajú informácie o dynamike vývoja PV v alúviu vzhľadom na sezónny vývoj v priebehu klimaticky dvoch kontrastných rokov dosahujúcich teplotné extrémny s deficitom zrážok v 2019 (9.2°C, 997.7 mm) a prebytkom zrážok v 2024 (10.1°C, 1082.8 mm).

METODIKA

Izotopový výskum v roku 2024 nadväzuje na predchádzajúci z pred 5-tich rokov. Vzorkovanie je sústredené do troch odberových cyklov (marec – júl – december) pokrývajúcich celý klimatický vývoj roka. Počet vzorkovaných vrtov pokrýva geograficky celý areál Kysuckého Nového Mesta. Celkovo bolo vzorkovaných 21 HG vrtov a jeden prírodný prameň pre účely identifikácie zloženia vody pritekajúcej z oblasti vrchoviny. Vzorky boli odobrané zo stredy vodného stĺpca HG vrtov po ustálení kontinuálne meraných fyzikálnych vlastností PV (T, pH, Eh, vodivosť). Po odobraní boli vzorky uskladnené v chladničke a následne analyzované v laboratóriu Izotopovej geológie Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislave na hmotnostnom spektrometri IRMS Delta V Advantage. Analyzované pomery izotopov O-H sú normalizované na štandard V-SMOW „Vienna Standard Mean Ocean Water“.



Obr. 1 Distribúcia HG monitorovacích vrtov v areáli Kysuckého Nového Mesta vzorkovaných pre izotopové analýzy H-O podzemných vôd. Farebné rozlíšenie zodpovedá situácii v decembri 2024. Vyznačené skupiny sú selektované na základe lineárnej distribúcie $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ s vysokými koeficientmi determinácie: ● $r^2=0.95$, ● $r^2=0.98$, ● $r^2=1.00$. Zloženie vôd v rámci skupín je možné odvodiť vzájomným miešaním medzi jednotlivými HG vrtmi.

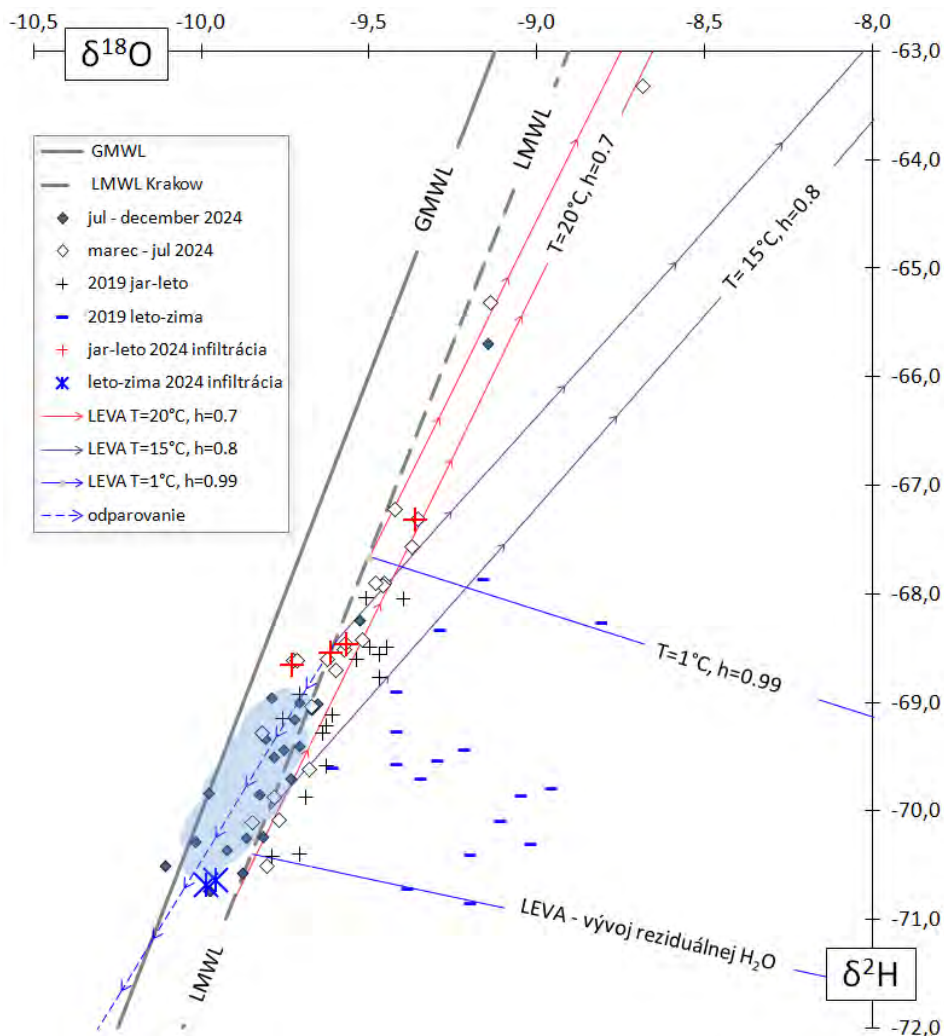
VÝSLEDKY

Výsledky izotopovej analýzy PV z alúvia pod Kysuckým Novým Mestom možno systematicky charakterizovať nasledovne. Vývoj analyzovaných hodnôt $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^2\text{H}$ v PV sa vyvíjal počas roka 2019 vo vzorkovacom harmonograme začiatok apríla ($\delta^{18}\text{O}$ -9.43, $\delta^2\text{H}$ -68.41) – júl ($\delta^{18}\text{O}$ -9.59, $\delta^2\text{H}$ -68.99) – neskorý november ($\delta^{18}\text{O}$ -9.21, $\delta^2\text{H}$ -69.48). Zloženie $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ sa nachádza pod GMWL a LMWL kalibrovanej na GNIP Krakow (Duliński et

al.,2019) pre meteorické vody, pričom od jarného nastavenia sa pre leto 2019 blíži k LMWL a následne sa prepadá do jesenného extrému výrazne pod aktuálny priebeh meteorických zrážok na LMWL. V hodnotách L-excesu vyjadrujúcich deficit $\delta^2\text{H}$ voči $\delta^{18}\text{O} - \delta^2\text{H}$ meteorických zrážok k LMWL, je deficit $\delta^2\text{H}$ v 2019 charakteristický -1.3 \rightarrow -0.64 s extrémnym prepadom pre neskorý november -4.12!

Systematický vývoj izotopového zloženia $\delta^{18}\text{O}-\delta^2\text{H}$ PV v roku 2024 sa vyvíja podľa vzorkovacieho harmonogramu marec ($\delta^{18}\text{O}$ -9.66, $\delta^2\text{H}$ -69.08) – júl ($\delta^{18}\text{O}$ -9.55, $\delta^2\text{H}$ -68.30) –

december ($\delta^{18}\text{O}$ -9.79, $\delta^2\text{H}$ -69.47). $\delta^{18}\text{O}-\delta^2\text{H}$ sa v marci 2024 nachádzajú nad líniou LMWL s následným prepracovaním do LMWL, vid' obrázok č.2. Ekvilibrácia zloženia PV z HG vrto v priebehu LMWL ukazuje na funkčnosť kalibrácie LMWL (Krakow) pre regionálnu charakteristiku meteorických zrážok. Smerom z leta 2024 k decembru 2024 sa $\delta^{18}\text{O}-\delta^2\text{H}$ PV opäť mení podľa celoročných trendov vývoja zrážok k nižším $\delta^{18}\text{O}$, avšak nad LMWL. Podľa sledovania hodnôt L-excesu pre deutérium sa celoročný vývoj PV pohybuje od -0.17(marec), -0.25(júl) k pozitívnej anomálii +0.42 pre december 2024.



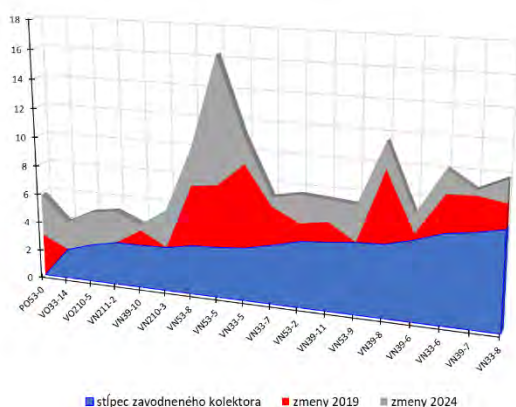
Obr. 2 $\delta^{18}\text{O}-\delta^2\text{H}$ analýzy podzemných vôd normalizované na SMOW zo sezón jar-zima 2019 a 2024. Meteorické zrážky reprezentujú línie LMWL kalibrované v GNIP Krakow (Duliński et al.,2019) a GMWL. Posun analyzovaných hodnôt podzemných vôd od meteorických zrážok (LMWL) je kontrolovaný evaporáčnou modifikáciou na zmáčanom povrchu a v pôde. Procesy evaporácie pri vsakovaní cez pôdny horizont sú simulované pre rôzne hodnoty teploty a humidity znázornených ako krivky LEVA, ktoré simulujú hlavné zdroje meteorických zrážok infiltrujúcich do alúvia. Symbolmi + a * sú znázornené vypočítané zloženia nových vôd, ktoré sa miešajú so staršími PV počas prietoku alúviom na jar a v jeseni 2024. Teplotná závislosť frakcionačných faktorov počas evaporácie je podľa Horita & Wesolowski (1994). Hodnoty humidity v oblasti Žiliny sú z klimatických meraní SHMÚ (www.shmu.sk), izotopové hodnoty meteorických zrážok sú rekonštruované z modelu GNIP Krakow (Duliński et al.,2019). Matematický aparát pre simuláciu evaporácie infiltrujúcej meteorickej vody pôdnym horizontom je rozpracovaný v Benettin et al., (2018).

Celkovo vývoj $\delta^{18}\text{O}$ PV v rokoch 2019 a 2024 sleduje rovnaký scenár, ktorý kopíruje vývoj meteorických zrážok nad strednou Európou, konkrétne nárast hodnôt $\delta^{18}\text{O}$ do leta a jeho následný spätný pokles pre jesenné a zimné zrážky. Podobný scenár reprezentuje aj vývoj L-excesu deutéria, ktoré v priebehu roka klesá v meteorických zrážkach do leta a následne stúpa v jesennej a zimnej sezóne (Duliński et al., 2019). Pozorované analytické hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ PV alúvia sa k meteorickým zrážkam blížia len pre letnú sezónu, avšak jesenný vývoj je charakteristický nárastom L-excesu deutéria a odklonom od LMWL, v prípade jesene 2019 výrazne pod LMWL, a v prípade jesene 2024 nad LMWL. Pozorované rozdiely voči LMWL v študovaných vzorkách sú výsledkom prepracovania zrážok počas a po ich depozícii. Zmena primárneho zloženia $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ meteorických vôd je kontrolovaná procesmi evaporácie po depozícii na zemský povrch, pri vysychaní mlák, odparovaní povrchovej vlhkosti z rastlín a pri vsakovaní do pôdy s následným transportom cez profil pôdy do zavodneného kolektora štrkového alúvia (Sprenger et al., 2016; Benettin et al., 2018). V závislosti od intenzity zrážok môžu meteorické vody priamo pretiecť a spojiť sa s hladinou podzemnej vody, alebo sa môžu vypariť úplne späť do atmosféry. Meteorické zrážky (dážď, sneh, kondenzovaná hmla) sa dostávajú do podzemných vôd väčšinou objemovo redukované evaporáciou. Tieto vsakujúce povrchové vody modifikujú neustále sa vyvíjajúce zloženie PV. Napriek zmenám $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ zrážkových vôd na povrchu, je možné pozorovať korelácie s klimatickými sezónami.

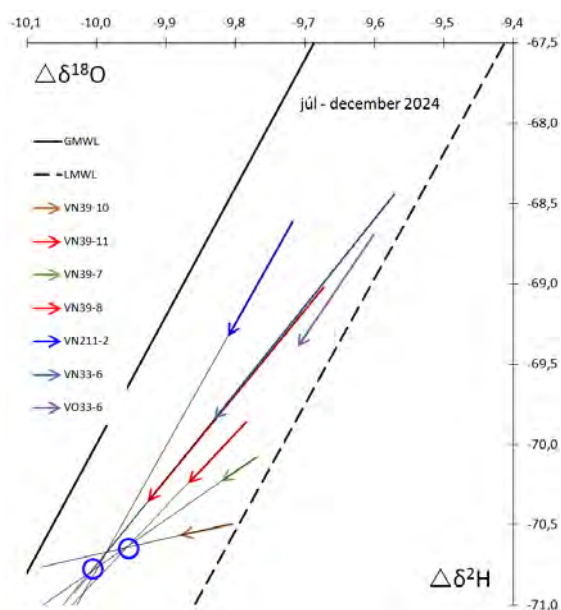
Pre účely rekonštrukcie potenciálneho vplyvu evaporácie na vodných plochách alebo vrchných vrstvách pôdny boli zostrojené evaporačné krivky LEVA („liquid evaporation“), v podmienkach diagenézy meteorických vôd v pôde a mlákach. Simulácie povrchovej modifikácie LEVA sú rekonštruované pre podmienky priemerných teplôt a humidity v regióne mesta pre identifikované modifikačné zrážkové udalosti poskytujúce zdrojovú zrážkovú vodu pre PV alúvia. Simulácie LEVA pre aktuálne zloženie zrážok, teploty a humidity oblasti sú znázornené na obr. 2. Simulácie demonštrujú kontrolu evaporačnej diagenézy vôd na zloženie vsakujúcej vody. Podmienky pre simulácie LEVA zodpovedajú epizóde jarných zrážok 2019 ($T=15^\circ\text{C}$, $h=0.8$), kondenzácii prízemných hmiel s rannými mrazmi v októbri 2019 ($T=1^\circ\text{C}$, $h=0.99$) a zrážkami v lete 2024 ($T=20^\circ\text{C}$, $h=0.7$). Modifikácia PV uvedenými zrážkovými udalosťami bola identifikovaná v PV už v nasledujúcej vzorkovacej sezóne!

Časový vývoj podzemných vôd je kontrolovaný infiltráciou povrchových vôd do kolektorov alúvia. Meteorické vody majú rôzne zloženie $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$, ktoré zodpovedá zrážkam rôznych klimatických období, rozdielnym fyzikálnym podmienkam atmosféry a rozdielnym stupňom infiltrácie diagenetického prepracovania. Priestor vzorkovaných vrstev na alúviu tvorí ideálne prírodné laboratórium, nakoľko je možné mať pod kontrolou hydrologické vstupy do systému. PV vody sú zásobované infiltrovanými vodami stekajúcimi povrchovým odtokom a menšími potokmi z príľahlej vysočiny. Vplyv infiltrovanej vody z koryta Kysuce má len lokálny význam počas vysokých prietokov a ovplyvňuje len kontaktnú zónu pobrežia. Vzhľadom na malý vzorkovaný areál je vplyv meteorických zrážok plošne konštantný. Vývoj PV v alúviu preto zodpovedá len pozrážkovej diagenéze vody a vnútornému miešaniu rôznych vôd infiltrovaných do kolektorov v rôznom čase a objeme. Časový a dynamický vývoj PV alúvia je možné sledovať systematickou analýzou $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ vôd v priestorovej sieti HG vrstev v časovej postupnosti rešpektujúcej sezónnu klimatickú variabilitu (Demko et al., 2021). Nakoľko procesy miešania vôd sú hlavným dôvodom zmeny PV, je časová rekonštrukcia založená na vektorovej analýze vývoja pre jednotlivé HG vrty. Veľkosť vektorov definovaných zložením pre dve po sebe nasledujúce sezóny konkrétneho HG-vrtu zodpovedá intenzite zmeny $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ v čase, ktorá je závislá od primárneho zloženia miešaných vôd a ich objemu. Veľkosť zmeny $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ pre dlhšie obdobie zodpovedá sume veľkosti zmien pre jednotlivé obdobia. Vzhľadom na citlivosť procesu miešania je hlavná kontrola závislá od pomeru miešaných vôd. Rôzny objem PV v rôznych častiach zvodnených kolektorov vytvára predpoklad, že najväčšie zmeny budú identifikované pre vrty s nízkym stĺpcom PV. Štatistické spracovanie priemeru výšky stĺpca PV v kolektoroch pre HG-vrty počas meraní v rokoch 2014-2024 a porovnanie s veľkosťou zmien $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ PV pre roky 2019 a 2024 ukázalo, že veľkosť vodného stĺpca nie je jediným kontrolujúcim faktorom, pretože vrty s vysokou zmenou $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ sú identifikované medzi vrty s rôznou výškou zavodneného stĺpca (obr. 3).

Vysoká intenzita zmeny $\sum\Delta(\delta^{18}\text{O},\delta^2\text{H})$ je v týchto prípadoch dôsledok zvýšeného prietoku v prostredí okolia vrtu. Znamená to, že prostredie alúvia nie je homogénne, ale obsahuje štruktúry s preferenčným prúdením PV. Ukazuje sa, že pre zvýšený prietok PV nie je dôležitá len permeabilita alúvia v tesnom okolí vrtu, ale aj efektívne napojenie kolektora na okolitý priestor.



Obr. 3 Kombinovaný diagram zostavený pre priemernú výšku stĺpca podzemnej vody a vypočítaných veľkostí zmien $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ zloženia PV pre jednotlivé vrty v roku 2019 a v 2024. Objekty sú zoradené podľa narastajúcej výšky vodného stĺpca v zavodnenom kolektore. Porovnanie demonštruje úlohu lokálneho prietoku na zmenu $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ spôsobujúcej anomálne vyššie intenzity zmeny oproti očakávanému poklesu podľa narastajúcej výšky vodného stĺpca. HG vrty s vysokými intenzitami zmeny sú umiestnené v zónach s vyšším prietokom PV ovplyvňovaným efektívnosťou prepojenia s okolitými kolektormi.



Obr. 4 Vybrané vektory pre rekonštrukciu vývoja $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ PV v období júl-december 2024. Vektory smerujú k spoločným bodom, ktoré sa správajú ako atraktory. Zodpovedajú zloženiu infiltrovanej vody, ktorá sa mieša s vodami už prítomnými v kolektoroch alúvia.

Miešanie PV v sedimentoch alúvia je základným fyzikálnym procesom kontrolujúcim zloženie vôd. Výsledky izotopových analýz vôd z HG vrtných otvorov zodpovedajú konkrétnej časo-priestorovej situácii, ktorá sa nepretržite vyvíja. Analyticky zachytená situácia zodpovedá výsledku miešania starej a novej vody, ale neidentifikuje priamo zloženie novej vody, ktorá pozorovanú zmenu vyvoláva.

Táto nová voda, ktorá infiltruje kolektory, je súčasťou analyzovaných vzoriek PV ako súčasť namiešanej zmesi. V prípade situácie, ak viaceré konštruované vektory smerujú k spoločnému atraktoru (obr. 4), tento bod zodpovedá hľadanému zloženiu infiltrujúcej vody modifikujúcej zloženie analyzovaných PV.

Vypočítané zloženia „novej“ vody pre sezónu marec-júl 2024 zodpovedajú hodnotám $\delta^{18}\text{O}$ (-9.36, -9.73) a $\delta^2\text{H}$ (-67.31, -68.66). Vypočítané zloženia „novej“ vody pre sezónu júl-december 2024 zodpovedajú $\delta^{18}\text{O}$ (-9.36, -9.73) a $\delta^2\text{H}$ (-67.31, -68.66). Zloženie infiltrujúcej vody umožňuje pre vzorky vrtných otvorov (smerujúce v danej sezóne k spoločnému atraktoru) vypočítať na základe izotopového miešania % starej a novej infiltrujúcej vody v analyzovanej zmesi. Výsledky po prepočítaní na spoločný časový základ 30 dní zodpovedajú objemovej výmene 5% pre vrty s nízkou intenzitou zmeny $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$, 7-9% až 12-16% pre vrty s vysokou intenzitou zmeny $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$. Parametre objemovej výmeny PV charakterizujú dynamiku prúdenia vôd v kolektoroch alúvia Kysuckého Nového Mesta.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Benettin, P., Volkmann, T., Freyberg, J., Frentress, J., Penna, D., Dawson, T., Kirchner, J., 2018:** Effects of climatic seasonality on the isotopic composition of evaporating soil waters. *Hydrology and Earth System Sciences*, 22, 2881-2890.
- Demko, R., Šeřčík, P., Bilohuščin, J., 2021:** Izotopové zloženie H-O podzemných vôd v aluviálnych náplavoch rieky Kysuca. Implikácie pre dynamiku prúdenia podzemných vôd a riešenie transportu látok PCE v Kysuckom Novom Meste. *Konferencie – sympóziá, semináre – Geochémia 2021, ŠGÚDŠ Bratislava*, 33-36.
- Duliński, M., Rozanski, K., Gorczyca, Z., Marzec, M., 2019.** Isotopic composition of precipitation in Poland: a 44-year record. *Acta Geophysica*, 67.
- Horita, J., Wesolowski, D.J., 1994:** Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, 16, 3425-3437.
- Sprenger, M., Leistert, H., Gimbel, K., Weiler, M., 2016:** Illuminating hydrological processes at the soil-vegetation-atmosphere interface with water stable isotopes. *Reviews of Geophysics*, 54, 674-704.

AKUMULÁCIA JÓDU MIKROSKOPICKÝMI VLÁKNITÝMI HUBAMI *ASPERGILLUS TERREUS* A *ASPERGILLUS FISCHERI*

Eva Duborská, Zeinab Zamani, Marek Bujdoš

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4
Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, eva.duborska@uniba.sk

ÚVOD

V zložitej sieti pôdných ekosystémov zohrávajú mikroorganizmy kľúčovú úlohu pri riadení pedogeochemického kolobehu jódu. Preto je nevyhnutné skúmať mikrobiálne interakcie jódu v tomto komplexnom systéme. Väčšina mikroorganizmov má schopnosť akumulovať jód a následne ho prostredníctvom metabolickej aktivity transformovať na prchavé formy, čím účinne znižuje jeho lokálne koncentrácie v pôde alebo zvyšuje jeho mobilitu (Duborská et al., 2017).

Hlavným zdrojom jódmetánu v týchto systémoch sú mikrobiálne spoločenstvá (Amachi et al., 2003; Redeker et al., 2004) s významným podielom mikroskopických vláknitých húb na transformácii dostupného jódu do jeho prchavej metylovej formy (Ban-nai et al., 2006).

Mobilita rôznych špecií jódu v prírodnom prostredí a tiež mechanizmus a účinnosť sorpcie alebo bioakumulácie je však odlišný (Nagata and Fukushi, 2010; Zhang & Hou, 2013). Preto je cieľom tejto práce poukázať na rozdiely v účinnosti metabolickej transformácie jodidov a jodičnanov v prítomnosti vybraných pôdných druhov mikroskopických vláknitých húb *Aspergillus terreus* a *Aspergillus fischeri*.

METODIKA

Vybrané kmene mikroskopických vláknitých húb - *Aspergillus terreus* a *Aspergillus fischeri* sme získali zo zbierok Ústavu experimentálnej biológie Masarykovej Univerzity (Brno, Česká Republika). Kmene sme pred kultiváciou udržiavali na šikmom agare pri 4 °C v tme.

Zásobné roztoky jodidu a jodičnanu sme pripravili z ich draselných solí (KI p.a. a KIO₃ p.a.; Centralchem, Slovensko) a za účelom extrakcie a stabilizácie jódu v roztoku pred jeho analytickým stanovením sme pripravili 1 % a 25 % roztok tetrametylamóniumhydroxidu (TMAH p.a.; Alfa Aesar, Nemecko).

Experiment bioakumulácie a biovolatilizácie jodidu a jodičnanu sme realizovali v sériách s 45 mL Sabouradovho tekutého média (HiMedia, India),

ktoré sme po sterilizácii (125 °C, 15 min) obohatili o 5 mL zásobného roztoku príslušnej špecie jódu tak, aby výsledná koncentrácia jódu bola 10 mg.l⁻¹. Následne sme médium inokulovali vybranými kmeňmi mikroskopických vláknitých húb a inkubovali 21 dní v tme pri 25 °C.

Po kultivácii sme vyrastenú biomasu mechanicky oddelili od zvyškov živného média, premyli a vysušili pri laboratórnej teplote do konštantnej hmotnosti. Zo sušiny biomasy sme extrahovali jód pomocou 25 % TMAH pri 70 °C počas 4 hodín. V získanom extrakte a v živnom médiu sme stanovili celkový jód metódou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS, Thermo Scientific iCAP Q) s použitím ¹²⁶Te ako interného štandardu. Zmeny v produkcii extracelulárnych metabolitov húb sme sledovali prostredníctvom kapilárnej izotachofórey (c-ITP, Villa Labeco, Spišská Nová Ves, Slovensko).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

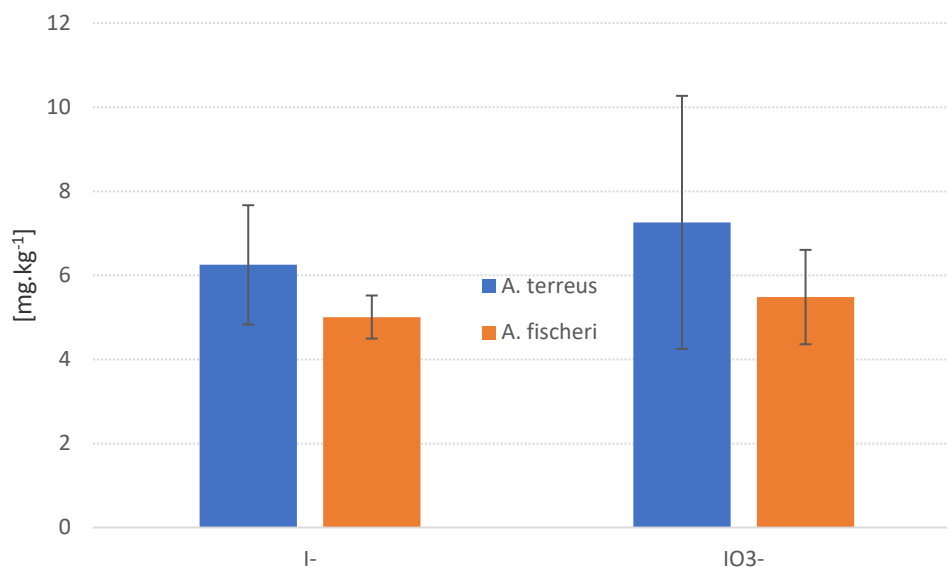
Akumulácia jódu zo živného média hubou *A.fischeri* bola účinnejšia v prípade jodičnanu; za 14 dní dokázala odstrániť 14,2 % z počiatočného obsahu, čo zodpovedá akumulácii 5,5 mg.kg⁻¹. V prípade, keď pridaná špecie jódu bol I⁻, účinnosť akumulácie bola 11 %. Pri duhu *A. terreus* nebol pozorovaný významný rozdiel medzi akumuláciou jednotlivých špecií. Huba zo živného média odstránila 7 % pridaného jódu. Obr. 1. znázorňuje akumulované obsahy jódu v biomase.

Hubami akumulované obsahy jódu zodpovedajú jeho úbytku zo živného média; po 21-dňovej kultivácii. Počas tohto obdobia nebola pozorovaná významná strata jódu, čo zodpovedá len zanedbateľnej biovolatilizačnej aktivite skúmaných druhov.

Pomocou kapilárnej izotachofórey sme sledovali zmenu zloženia extracelulárnych metabolitov skúmaných druhov, za účelom hodnotenia prípadného negatívneho vplyvu jódu na metabolickú aktivitu húb. Na základe výsledkov môžeme povedať, že daná koncentrácia 10 mg.kg⁻¹ jódu nemá negatívny vplyv na produkciu organických kyselín, čomu zodpovedá aj len

štatisticky bezvýznamný rozdiel hodnôt pH a úbytok hmotnosti biomasy ku koncu kultivácie voči kontrolám bez pridaného jódu.

Na základe záznamov c-ITP sme zistili, že špeciácia jódu počas kultivácie sa mení: I⁻ sme zaznamenali aj vo vzorkách, kde pridanou špeciou bol IO₃⁻. Kvantifikácia pomeru špecií jódu v živnom médiu bude predmetom ďalšieho prieskumu.



Obr. 1 Akumulácia jódu v biomase mikroskopických vláknitých húb.

ZÁVER

Keďže obe skúmané pôdne druhy mikroskopických vláknitých húb; *A. terreus* a *A. fischeri* majú nízku biovolatilizačnú aktivitu jódu a vykazujú schopnosť svojou metabolickou aktivitou zmeniť jeho špeciáciu v prostredí, budú predmetom ďalšieho výskumu za zistenie ich potenciálu pre biofortifikáciu plodín jódom.

Pod'akovanie: Financované EÚ Next Generation EU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V04-00123. Na vytvorení uvedeného príspevku sa podieľala aj Slovenská spektroskopická spoločnosť, člen Zväzu slovenských vedeckotechnických spoločností s nasledovným logom



POUŽITÁ LITERATÚRA

- Amachi, S., Kasahara, M., Hanada, S., Kamagata, Y., Shinoyama, H., Fujii, T., Muramatsu, Y., 2003:** Microbial participation in iodine volatilization from soils. *Environmental Science and Technology*, 37, 3885-3890.
- Ban-Nai, T., Muramatsu, Y., Amachi, S., 2006:** Rate of iodine volatilization and accumulation by filamentous fungi through laboratory cultures. *Chemosphere*, 65, 2216-2222.
- Duborská, E., Urík, M., Bujdoš, M., 2017:** Comparison of Iodide and Iodate Accumulation and Volatilization by Filamentous Fungi during Static Cultivation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228, 225.
- Nagata, T., Fukushi, K., 2010:** Prediction of iodate adsorption and surface speciation on oxides by surface complexation modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 6000-6013.
- Redeker, K.R., Treseder, K.K., Allen, M.F., 2004:** Ectomycorrhizal fungi: A new source of atmospheric methyl halides? *Global Change Biology*, 10, 1009-1016.
- Zhang, L.Y., Hou, X.L., 2013:** Speciation analysis of I²⁹¹ and its applications in environmental research. *Radiochimica Acta*, 101, 525-540.

MASLIAKY (*SUILLUS SP.*) Z DÚBRAVY – CHUTNÁ POCHÚTKA ALEBO TOXICKÁ HROZBA?

Tomáš Faragó¹, Martina Vítková², Václav Tejnecký³, Ivona Kautmanová⁴,
Stanislava Milovská⁵, Lubomír Jurkovič¹

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

^{2,3}Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýčká 129, Praha – Suchbátka, ČR,

²Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd, vitkovam@fzp.czu.cz,

³Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Katedra pedologie a ochrany půd, tejnecky@af.czu.cz

⁴SNM-Prírodovedné múzeum, Vajanského nábřeží 2, Bratislava, ivona.kautmanova@snm.sk

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

ÚVOD

Na Slovensku patria medzi najobľúbenejšie jedlé huby druhy z rodu *Suillus* sp., ktoré sa vyznačujú výraznou chuťou, širokým rozšírením a jednoduchou identifikáciou, čo ich robí atraktívnymi pre zberateľov (Borovička et al., 2006; Kalač et al., 2010).

Cieľom štúdie bolo určiť koncentrácie vybraných kontaminantov (As, Sb, Cu, Pb, Cr a Zn) v bazídiových hubách rodu *Suillus* sp. zozbieraných z lokality Dúbrava, ktorá je zasiahnutá ťažbou antimónu. V rámci statických experimentov pomocou extrakčných činidiel (demineralizovaná voda, roztok NH_4NO_3 a roztok kyseliny citrónovej) sa študovala miera bioprístupnosti sledovaných prvkov v pôdach. V rámci štúdia sa podrobne sledovala aj prítomnosť organických látok (chinát, laktát, acetát, propionát, formiát, butyrát, izovalerát, oxalát, fumarát, citrát) v pôde pod rastúcimi hubami, pričom sa skúmala aj produkcia týchto látok samotnými hubami. Ďalším cieľom bolo zistiť distribúciu študovaných prvkov v jednotlivých častiach plodníc rodu *Suillus* sp. (pokožka, klobúk, hymenofor, hlúbik) pomocou mikro-XRF spektrometrie

METODIKA

Bolo odobratých päť pôdných vzoriek (3, 9, 10, 11, 12) a vzorky húb na odkaliskách Dúbravy pre experiment. Chemická analýza pôdných vzoriek a húb sa vykonala v laboratóriách Bureau Veritas Commodities Canada Ltd. s použitím ICP-MS. Merania obsahov chemických prvkov v získaných výluhoch prebiehali v laboratóriách Katedry geoenvironmentálních věd ČZU v Praze s použitím ICP-OES/ICP-MS. Organické látky boli stanovené pomocou iónomeničovej chromatografie so supresiou vodivosti (vysokotlaková iónová chromatografia – HPIC) na Katedre pedológie a ochrany pôd ČZU v Praze. 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.

Pre potreby komplexného posúdenia rizík vyplývajúcich z dlhodobej konzumácie húb bol použitý cieľový kvocient nebezpečenstva (THQ).

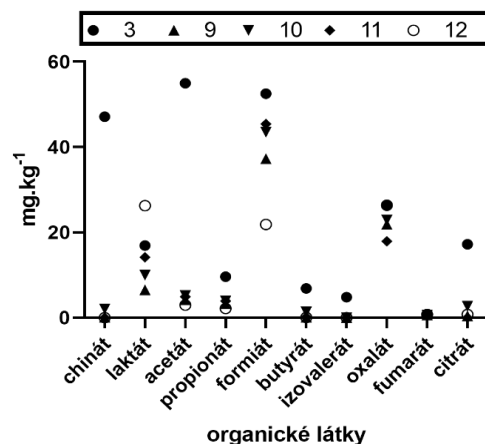
VÝSLEDKY

Všetky odobraté pevné vzorky majú kyslú pôdnu reakciu ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \sim 4,49\text{--}5,56$; $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} \sim 3,87\text{--}4,82$). Z výsledkov celkových koncentrácií potenciálne toxických stopových prvkov (PTP) nameraných v pevných substrátoch, môžeme konštatovať kontamináciu pôd v záujmovej oblasti (v priestore odkalísk) hlavne pre Sb ($60,2\text{--}518 \text{ mg.kg}^{-1}$) a zvýšené koncentrácie As ($29\text{--}443 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cu ($7,3\text{--}17,2 \text{ mg.kg}^{-1}$), Pb ($16\text{--}173 \text{ mg.kg}^{-1}$), Zn ($27\text{--}74 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cr ($9,7\text{--}21 \text{ mg.kg}^{-1}$).

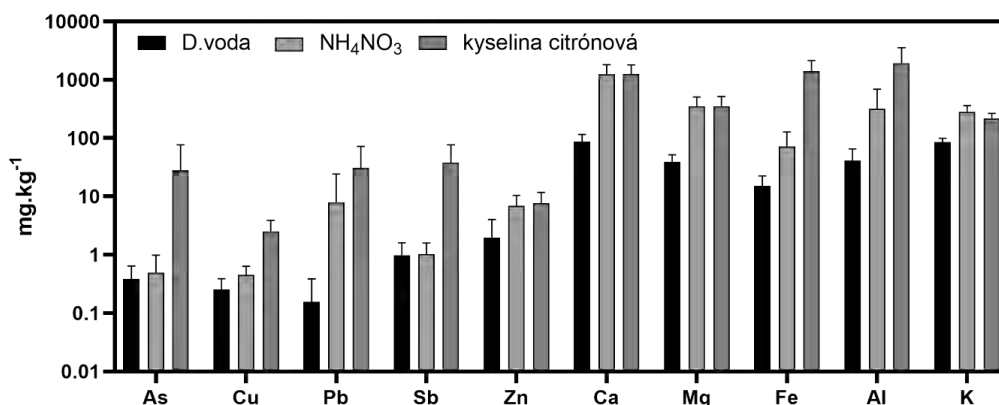
Koncentrácie PTP boli v plodniciach masliakov variabilné. Najvyšší obsah Sb bol stanovený v jedlom masliaku smrekovcovom (*Suillus grevillei*) (363 mg.kg^{-1}), pričom v tej istej plodnici mali najvyššie obsahy aj As (6 mg.kg^{-1}), Cu ($34,9 \text{ mg.kg}^{-1}$) a Zn (119 mg.kg^{-1}). Bioakumulácia Sb bola potvrdená v 3 vzorkách rodu *Suillus*, pri Zn v piatich, pri Cu v štyroch vzorkách. Výpočty THQ ukázali, že dlhodobá konzumácia tohto druhu húb predstavuje extrémne riziko v prípade Sb (THQ až 3335) a výrazné nebezpečenstvo pri As (THQ až 73,4). Zaujímavé je, že riziko bolo zaznamenané aj pri Pb a Hg, pričom BCF pri týchto prvkoch bol nepodstatný. 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* (hríb modrejúci). Na základe získaných výsledkov, môžeme predpokladať teóriu akumulácie PTP v časti, kde končia všetky hýfy húb.

V pôdach v blízkosti odkalísk sa nachádzalo veľké množstvo organických kyselín, ktoré silno korelovali s vlhkosťou pôdy. To naznačuje vysokú vododržnú kapacitu odkaliskového materiálu, čo vytvára vhodné podmienky pre rast húb a produkciu organických kyselín (obr. 1). V štúdiu porovnávajúcej účinnosť troch extrakčných činidiel sa zistilo, že kyselina citrónová bola vo väčšine vzoriek najefektívnejším činidlom (obr. 2). Jej vysoká účinnosť pri extrakcii vybraných prvkov z pôdy je spôsobená schopnosťou tvoriť stabilné komplexy s kovmi, čo zvyšuje ich rozpustnosť a mobilitu. Táto vlastnosť umožňuje efektívnejšie uvoľňovanie prvkov z pôdnych matric v porovnaní s demineralizovanou vodou a dusičnanom amónnym. Vápnik, Mg, K, ale aj Fe a Al sú ľahšie mobilizovateľné a biodostupnejšie v porovnaní s As, Sb, Cu, Pb a Zn. Pri porovnaní celkových obsahov prvkov (As, Sb, Cu, Pb a Zn) v pôdnych vzorkách a vzorkách masliakov bola pozorovaná výrazne

vyššia koncentrácia v masliakoch ako celkové obsahy v pôdach a to aj v prípade ich veľmi nízkej mobilizácie z pôd.



Obr. 1 Množstvo organických kyselín v pôdach v blízkosti odkalísk



Obr. 2 Vylúhované koncentrácie vybraných chemických prvkov po statických experimentoch

ZÁVER

Na základe získaných výsledkov je možné konštatovať, že huby rodu *Suillus sp.* zozbierané v oblasti Dúbravy akumulujú významné množstvá potenciálne toxických prvkov, najmä Sb a As, čím predstavujú zdravotné riziko pri dlhodobej konzumácii. Zistená distribúcia prvkov v rôznych častiach plodníc potvrdzuje preferenčnú akumuláciu v hymenofore, čo podporuje teóriu hromadenia kontaminantov v koncových častiach hýf. Pôdy v okolí odkalísk vykazovali vysoké obsahy PTP a prítomnosť organických kyselín, ktoré mohli ovplyvniť biodostupnosť týchto prvkov. Porovnanie účinnosti extrakčných činidiel preukázalo, že kyselina citrónová bola najefektívnejšia pri mobilizácii metaloidov, čo môže mať význam pre budúce environmentálne a bioremediačné stratégie. Tieto zistenia zdôrazňujú potrebu monitorovania a regulácie zberu a konzumácie húb v kontaminovaných oblastiach (US EPA, 1991).

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

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Borovička, J., Řanda, Z., Jelínek, E., 2006:** Antimony content of macrofungi from clean and polluted areas. *Chemosphere* 64, 1837-1844.
- Brauer, S., Goessler, W., Kamenik, 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.
- 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.
- U.S. EPA., 1991:** Antimony. Integrated risk information system (IRIS). Environmental criteria and assessment office, Office of health and environmental assessment, Cincinnati, OH.

ŠTÚDIUM SORPČNEJ AFINITY MOBILNÉHO OXALÁTU A JEHO VPLYVU NA MnO_2

Bence Farkas

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4
 Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, bence.farkas@uniba.sk

ÚVOD

Mangán je druhým najrozšírenejším prechodným kovom na Zemi. Pre živé organizmy je esenciálny a zabezpečuje rôznorodé bunkové funkcie súvisiace s metabolizmom bielkovín, sacharidov a lipidov (Tebo et al., 2004).

Mikroskopické vláknité huby patria do skupiny organizmov, ktoré svojou aktivitou významne prispievajú k zmenám foriem vystupovania rôznych prvkov, vrátane mangánu (Gadd, 2010). Oxidy, hydroxidy a oxohydroxidy mangánu sú reaktívne minerálne fázy, ktoré majú dôležitú úlohu v biogeochemických cykloch rôznych prvkov. Patria medzi najsilnejšie oxidanty nachádzajúce sa v prírodnom prostredí (Tebo et al., 2004). Sú tiež súčasťou prírodných geochemických bariér, ktoré vďaka schopnosti účinne adsorbovať a imobilizovať kovy a polokovy, ovplyvňujú mobilitu rôznych rizikových prvkov (Martinez-Finley et al., 2013). V prírode sa vyskytujúce formy mangánu však ľahko podliehajú mikrobiálnym transformáciám (Suda a Makino, 2016). Mikrobiálne indukovaná destabilizácia, rozpúšťanie alebo vznik nových minerálnych fáz, môže v konečnom dôsledku ovplyvniť aj mobilitu rôznych kovov a polokovov (Duborská et al., 2020; Milová-Žiaková et al., 2016).

Cieľom nášho experimentu bolo navrhnuť čisto abiotický modelový systém, ktorý umožňuje sledovať interakciu mobilného oxalátu – bežného metabolitu vylučovaného mikroorganizmami a rastlinami – s oxidom mangánu, na základe predpokladu, že tieto minerálne fázy oxidov sú zložkami v prírode sa nachádzajúcich geochemických bariér.

METODIKA

Oxid mangánu (MnO_2 ; Sigma-Aldrich) využívaný pri sorpčných experimentoch bol používaný ako substrát pre viazanie oxalátu ($C_2O_4^{2-}$) ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$; Sigma-Aldrich). Vybranú fázu mangánu sme použili v rôznych hmotnostiach (0,05 - 0,5 g) na sorpciu oxalátu v koncentrácii 0,1 mM, ktorého sme pridali do destilovanej vody s finálnym objemom 10 mL.

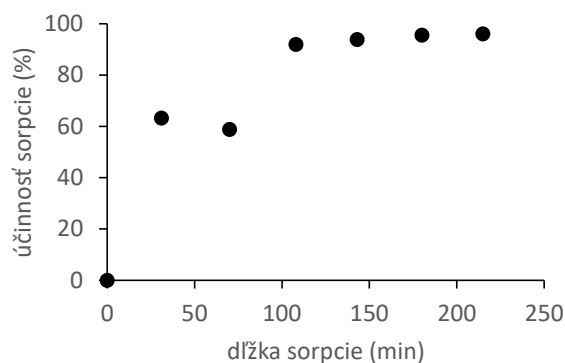
Počas dynamického sorpčného experimentu pri rôznych časových intervaloch (10-380 min) sme suspenzie filtrovali (0,1 μm a 0,45 μm) a v filtráte sme stanovili koncentrácie oxalátu metódou kapilárnej izotachofórey (Villa Labeco) a koncentráciu mobilizovaného mangánu metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (Perkin-Elmer, model 1100).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe analýzy kapilárnej izotachofórey a atómovej absorpčnej spektrometrie sme vyhodnotili výsledky sorpčného experimentu.

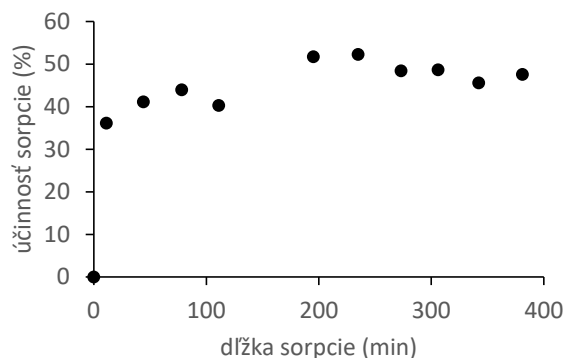
V experimentálnom systéme obsahujúci pevnú fázu MnO_2 sme pridali oxalát ($C_2O_4^{2-}$) s cieľom otestovať sorpčnú afinitu MnO_2 voči $C_2O_4^{2-}$. Naše experimenty sme uskutočnili s dvoma rôznymi množstvami pridaného adsorbenta (0,5 g a 0,05 g), pričom koncentrácia pridaného $C_2O_4^{2-}$ zostala nezmenená na úrovni 0,1 mM.

Začali sme s 0,5 g MnO_2 a pozorovali sme silnú sorpčnú afinitu MnO_2 voči $C_2O_4^{2-}$. Po 215 minútach sorpčného experimentu bolo takmer 100 % $C_2O_4^{2-}$ imobilizovaných na MnO_2 (obr. 1).



Obr. 1 Sorpčná účinnosť MnO_2 voči $C_2O_4^{2-}$; 0,5 g MnO_2 a 0,1 mM $C_2O_4^{2-}$

Sorpčný systém s 0,05 g MnO_2 vykazoval podobne vysokú afinitu k $C_2O_4^{2-}$, avšak rozsah adsorbovaného oxalátu dosiahol plató po 270 min. s približne 48 % sorpčnou efektívnosťou (obr. 2).



Obr. 2 Sorpčná účinnosť MnO_2 voči $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; 0,05 g MnO_2 a 0,1 mM $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Týmto experimentom sme potvrdili potenciálnu sorpčnú afinitu MnO_2 voči $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Zistili sme však, že počas sorpčných experimentov dochádzalo k rozpúšťaniu mierne rozpustného MnO_2 , čo viedlo k uvoľňovaniu Mn kationov do roztoku. Redoxný potenciál MnO_2 by mohol potenciálne oxidovať $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ na CO_2 a Mn(IV) sa mohol transformovať na Mn^{2+} , čo umožnilo tvorbu vrstvy MnC_2O_4 na povrchu MnO_2 .

Hypotetizujeme, že počas našich sorpčných experimentov dochádzalo k tvorbe MnC_2O_4 alebo k readsorpcii Mn^{2+} na MnO_2 , keďže sme zaznamenali pokles koncentrácie voľne dostupného mangánu v roztoku. Tvorba rôznych minerálnych fáz obsahujúcich Mn a $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ je bežná v prostredí (Farkas et al., 2020; Tebo et al., 2004). Nevyhnutné prvky, zlúčeniny a podmienky na precipitáciu MnC_2O_4 v prostredí, geochemických bariérach sú dostupné, rovnako ako biotická zložka (mikroorganizmy, rastliny), ktoré môžu tento proces katalyzovať (Polák et al., 2018).

ZÁVER

Naše výsledky potvrdili, že v našom modelovom experimentálnom systéme je v prírode prítomný a produkovaný metabolit $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ schopný byť imobilizovaný významnou zložkou prírodných geochemických bariér, v našom prípade prostredníctvom MnO_2 .

Sledované sorpčné a redoxné interakcie v modelovom systéme počas našich experimentov poukazujú na dôležitosť monitorovania mikrobiálnej aktivity jednotlivých húb v životnom prostredí, keďže aktívne prispievajú k zmenám v prírodných geochemických bariérach.

Pod'akovanie: Práca bola financovaná EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V04-00170, 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.
- Gadd, G.M., 2010: Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology*, 156 (3), 609-643.
- Martinez-Finley, E.J., Gavin, C.E., Aschner, M., Gunter, T.E., 2013: Manganese neurotoxicity and the role of reactive oxygen species. *Free Radical Biology & Medicine*, 62, 65-75.
- Milová-Žiaková, B., Urik, M., Boriová, K., Bujdoš, M., Kolenčík, M., Mikušová, P., Takáčová, A., Matúš, P., 2016: Fungal solubilization of manganese oxide and its significance for antimony mobility. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 114, 157-163.
- Polák, F., Urik, M., Bujdoš, M., Uhlík, P., Matúš, P., 2018: Evaluation of aluminium mobilization from its soil mineral pools by simultaneous effect of *Aspergillus* strains' acidic and chelating exometabolites. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 181, 162-168.
- 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

TECHNOLOGICKÁ ÚPRAVA KREMENCOV Z LOKALITY KRŇČA

Erika Fedorová, Zuzana Danková, Alexandra Bekényiová, Zuzana Kollová, Pavel Bačo

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Košice, Jesenského 8, 040 01 Košice
erika.fedorova@geology.sk

ÚVOD

Kremíkový kov bol zaradený do zoznamu kritických nerastných surovín (KNS) pre štáty Európskej únie v r. 2014 a je kritickou surovinou aj po poslednom hodnotení komisie 2023 (European Commission, 2023). V súčasnosti sa stávajú kľúčovými technológiami súvisiace so splnením európskej zelenej dohody. Jedná sa hlavne o odvetvia týkajúce sa obnoviteľných zdrojov energie a elektromobility - fotovoltika, veterné elektrárne, batérie, trakčné motory. Metalurgický význam kremíka je vo výrobe niektorých špeciálnych zliatin. Najznámejšie je ferosilícium (zliatina kremíka so železom), ktorá sa vyznačuje vysokou tvrdosťou a chemickou odolnosťou. Východiskové suroviny pre výrobu metalurgického ako aj vysokočistého kremíka na Slovensku sú kremité suroviny. Slovenská republika má na svojom území veľké zásoby vhodných nerastných surovín. Ide hlavne o ložiská žilného kremeňa vo veporiku a najmä gemeriku a vybrané ložiská kremencov obalových jednotiek Tribeča.

Pre technologický výskum bola zvolená vstupná kremenná surovina z ložiska Krnča, označená ako KR-1. Na dosiahnutie väčšej čistoty u kremencov bolo potrebné okrem triedenia použiť viacero technologických uzlov pre navýšenie obsahu SiO₂ v koncentráte - elektromagnetickú separáciu, resp. chemické lúhovanie

METODIKA

Problematike prípravy vysokočistého kremeňa sa venovala geologická úloha (Bačo et al., 2019). Overovala sa príprava kremenných produktov s vysokým obsahom SiO₂ použitím rôznych úpravnických metód, spôsobov, postupov, resp. ich kombinácií zo žilných kremeňov, kremencov a naviatych kremenných pieskov.

Pre experimentálne účely sa zvolila ako vstupná surovina - kremenec z domácich ložísk; Krnča (KR-1). Vzorka bola podrobená prípravným technickým prácam – zdrobňovaniu drvením v jednom až troch stupňoch v čelust'ových drvičoch (drviče DLS, LCD, LMC 100-D) a triedeniu drviny na požadované zrnitosti pod 2,5 mm. bezo zvyšku.

Z frakcie pod 2,5 mm sa získali roztriedením zrnitostné triedy (<0,1; 0,1-0,5; 0,5-1 a nad 1 mm).

Z homogénnych častí vstupnej drviny boli urobené chemické silikátové analýzy a rtg. analýzy. Zo zrnitostných tried vzorky boli homogenizáciou pripravené vzorky na ďalšie laboratórne spracovanie. Elektromagnetické rozdužovanie zrnitostných tried kremenných vzoriek bolo realizované suchou (138T-CPM) aj mokrou (VSP) cestou s cieľom oddelenia škodlivých magnetických minerálov od nemagnetického podielu.

Kvalitatívne mineralogické rozborov vzoriek boli vyhotovené práškovou röntgen difrakčnou metódou na prístroji BRUKER D2 Phaser (žiarenie CuK α , 30 kV, 10 mA, 5 – 70° 2theta, krok 0,01°, 0,3 sec /krok).

Pre stanovenie veľkosti a distribúcie častíc bol použitý laserový mikroanalyzátor Malvern MS 3000 vyhodnocujúci častice od 0,01 μ m do 2 000 μ m. Jednotlivé vzorky surovín a medzi produkty spracovania boli podrobené chemickej analýze v Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Mineralogické zloženie vstupnej technologickej vzorky preukázalo, na základe rtg. analýzy, okrem kremeňa aj prítomnosť ďalšej akcesorickej prímеси – muskovitu.

Vzorka KR-1 spĺňala už pri vstupe do technologického procesu požiadavku minimálneho obsahu SiO₂ (t.j. min. 98 %) – 98,20 %, resp. 98,52 % (bez s.ž.). Chemické zloženie zrnitostných tried sa výrazne menilo v triede pod 0,1 mm, kde dochádzalo k akumulácii škodlivých zložiek (2,05 %). U hrubších frakcií vzorky KR-1 sa obsah SiO₂ zvýšil na 98,50 % (frakcia nad 1 mm) a 98,40 % (frakcia 0,5-1,0 mm). Vzorka KR-1 bola technologicky upravovaná vyššie spomenutými úpravnickými spôsobmi. Najvyšší obsah SiO₂ dosiahla zrnitostná trieda nad 1 mm po chemickom lúhovaní kremencov v 10 % HCl – 98,80 %, resp. 99,19 % (bez s.ž.) s hmotnostným výnosom na triedu 99,38 % a na celú vzorku 42,11 %.

V zrnitostnej triede 0,5-1 mm kremencový produkt s hmotnostným výnosom do triedy 99,38 % a na celú vzorku 26,47 % obsahoval po chemickom lúhovaní 98,70 %, resp. 99,12 % SiO₂.

Pri úprave triedy 0,1-0,5 mm sa postupovalo identickými spôsobmi, kde pri chemickom lúhovaní s následnou elektromagnetickou separáciou bol dosiahnutý najvyšší obsah SiO₂ 98,60 %, resp. 98,94 % s hmotnostným výnosom na triedu 99,60 % a na celú vzorku 19,96 %.

Obsah SiO₂ v zrnitostnej triede pod 0,1 mm žiadnym použitým spôsobom úpravy nedosiahol minimálnu hranicu 98 %. Po chemickom lúhovaní s následnou elektromagnetickou separáciou bol dosiahnutý 97,50 %, resp. 97,95 % obsah SiO₂ s hmotnostným výnosom 96,08 % na triedu a 10,03 % a vo vzťahu na celú vzorku.

Vzorky zrnitostných tried nad 0,1 mm boli mleté s cieľom zvýšiť uvoľnenie škodlivín pre chemické lúhovanie vzoriek. Z granulometrických rozborov meliva možno pozorovať užšiu distribúciu zrn s maximami cca 135, 118 a 104 μm pre melivo triedy 0,1-0,5 mm u vzorky KR-1, maximá cca 104 μm.

ZÁVER

Cieľom práce bolo na vzorke ložiskových akumulácií Si nerastných surovín (na báze SiO₂) preskúmať a overiť prípravu kremenných produktov s vysokým obsahom SiO₂ (min. 98 %) použitím rôznych úpravníckych metód, spôsobov a postupov, resp. ich kombinácií.

Z výsledkov vyplynulo, že „znečistenie“ kremencov má prevažne charakter železitých povlakov vo forme amorfných hydroxidov (nakolko sa rtg. analýzou nepreukázala prítomnosť kryštalických fáz oxidov železa vo vstupných vzorkách). Tieto povlaky sú pevne viazané na povrchoch kremenných zrn a je možné len ich čiastočné odstránenie uvedenými technologickými postupmi (uzlami).

Vzorku KR-1 je možné použiť napr. pre výrobu ferosilícia aj bez technologickej úpravy, resp. po odtriedení podielu pod 0,1 mm. Uvedená úprava kremenných surovín z uvedených ložísk umožňuje ich lepšie zhodnotenie ako len využívanie na stavebné účely, a to napr. na výrobu ferosilícia, ktoré je následne možné použiť aj pri silikotermickom spôsobe výroby kovového horčíka.

Na základe dosiahnutých výsledkov úpravy je možné konštatovať, že v procese technologického spracovania kremencov je pre navýšenie obsahu SiO₂ v koncentrácii potrebné okrem triedenia použiť elektromagnetickú separáciu, resp. chemické lúhovanie. U viac znečistených vzoriek mletie, flotáciu a kalovú elektromagnetickú separáciu.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-21-0176 a je príspevkom do projektu EuroGeoSurveys HORIZON-CSA Geological Service for Europe.

POUŽITÁ LITERATÚRA

European Commission, 2023: Oznámenie komisie Európskemu parlamentu, rade, európskemu hospodárskemu a sociálnemu výboru a výboru regiónov, Odolnosť v oblasti kritických surovín: zmapovanie cesty k väčšej bezpečnosti a udržateľnosti, 24 s., v Bruseli marec 2023.

Šoltés, S., Kúšik, D., Mížák, J., Kubač, A., 2021: Nerastné suroviny SR 2020. Geofond ŠGÚDŠ Bratislava, 143 s.

Bačo, P., Kovaničová, E., Bačová, Z., Németh, Z., Repčiak, M., Čechovská, K., Tuček, E., Košuth, M., Semjanová, I., Marčeková, M., 2019: Potenciálne zdroje surovín na výrobu vysokočistého kremíka, Záverečná správa. ŠGÚDŠ Bratislava, 150 s.

PO STOPÁCH KONTAMINÁCIE V MORAVSKOM KRASE – PRÍPADOVÁ ŠTÚDIA URČENIA ZDROJA ZNEČISTENIA V KRASOVOM PROSTREDÍ

Barbora Daniela Filová¹ & Jan Bartoň²

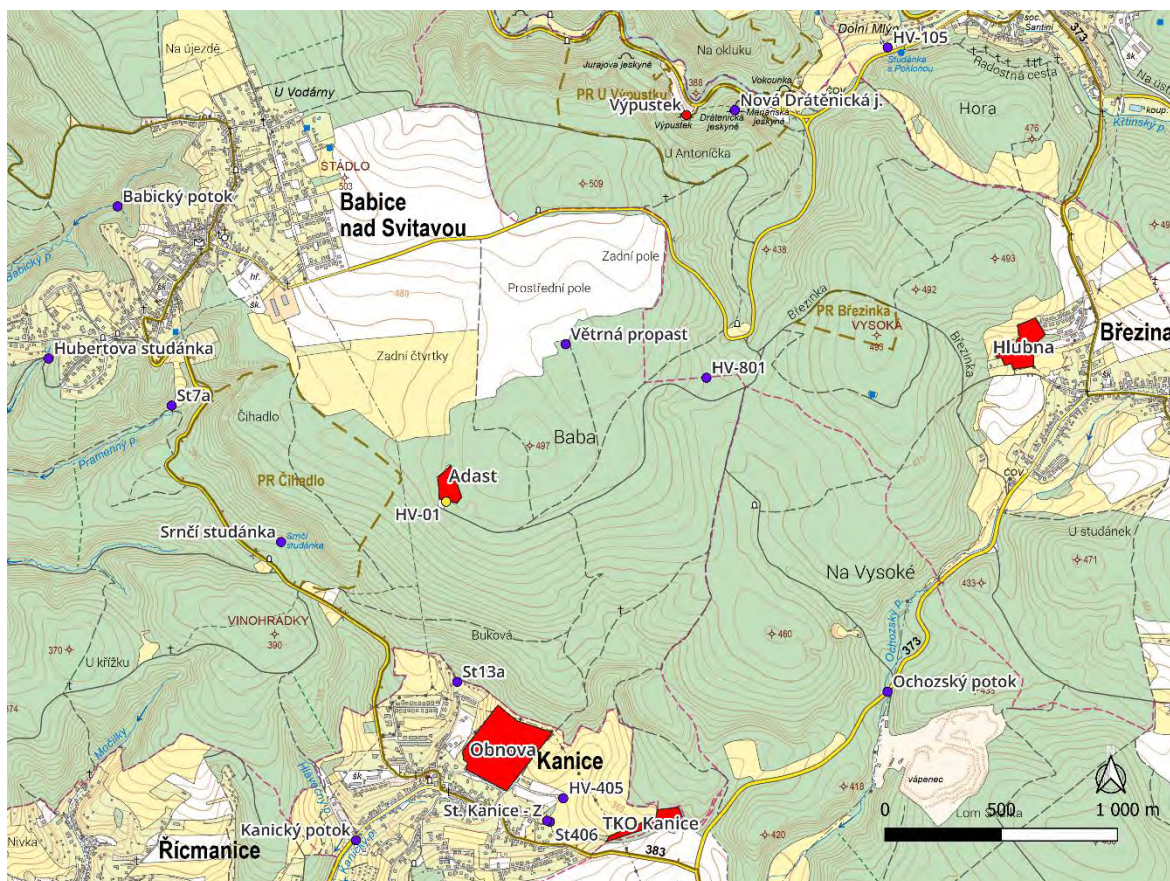
¹GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, ČR; filova@geotest.cz
²RNDr. Jan Bartoň, Podstránská 16, 627 00 Brno, ČR; honza.barton@seznam.cz

ÚVOD

V roku 2023 bol zahájený 2-ročný prieskum pre analýzu rizík v priestore Babickej plošiny v CHKO Moravský kras. Riziká sú posudzované s ohľadom na dlhodobú prítomnosť kontaminácie chlórovanými etylénmi v podzemnej vode v priestore medzi obcami Babice, Kanice a Březina. Účelom prieskumu a analýzy rizika je popísať vplyv znečistenia na životné prostredie a zdravie obyvateľstva (najkritickejšie sa javí ohrozenie vrtu HV-801, ktorý slúži ako zdroj pitnej vody pre obec Březina), a predovšetkým určiť jeho zdroj.

V záujmovej oblasti sa nachádza niekoľko potenciálnych zdrojov kontaminácie (obr. 1), medzi ktoré patria:

- bývalá skládka priemyselného odpadu závodu Adast v Babiciach
- chemické výrobné družstvo v Březine
- závod automobilového priemyslu v Kaniciach
- divoké skládky obcí Babice n. Svitavou a Kanice
- v minulosti vojensky využívaná jaskyňa Výpustek, a i.



Obr. 1 Mapa záujmovej oblasti s vyznačením potenciálnych zdrojov znečistenia a vzorkovaných miest

Štúdiu kontaminácie podzemnej vody v sledovanom priestore bolo od 80tych rokov venovaných viacero prác (Procházka, 1981; Benkovič, 1991; Kučera, 1995; Bartoň, 2021, ai.). Závěry týchto prác sa v určení zdroja kontaminácie

lišia. Najčastejšie bola za primárneho znečisťovateľa označovaná bývalá skládka priemyselného odpadu zo strojárnej výroby závodu Adast, ktorá bola založená v bývalom vápencovom lome v Babiciach. Doposiaľ však

nebol presvedčivo dokázaný jej podiel na pôvode skúmaného znečistenia. Situáciu tiež komplikuje fakt, že zmienaná skládka bola v roku 1994 rekultivovaná (bola zaizolovaná od infiltrujúcej sa zrážkovej vody), jej komunikácia s okolitým prostredím teda zásadne zmenila charakter.

METODIKA PRÁC

Presné určenie pôvodu kontaminantov je relatívne zložité s ohľadom na heterogenitu horninového prostredia a dynamiku pohybu podzemnej vody v kráse. Bolo preto zvolených niekoľko metodických prístupov, ktorých cieľom bolo čo najpresnejšie charakterizovať vývoj a šírenie znečistenia v sledovanom priestore. Týmto metodickými postupmi boli:

- 2-ročný cyklus vzorkovania podzemných a povrchových vôd (v režime jar – jeseň) na 20 vybraných objektoch. U všetkých odobratých vzoriek vody bol vykonaný úplný fyzikálno-chemický rozbor, analýza chlórovaných uhlíkovodíkov (CIU) a látok skupiny BTEX. U vybraných objektov bola vykonaná aj analýza ropných látok (C₁₀-C₄₀), PCB a PAU.
- Vybudovanie a vystrojenie nového 135 m hlbokého hydrogeologického vrtu v tesnej blízkosti Babickej skládky, a s tým spojené karotážne práce (rezistivimetria, termometria, meranie pH, metóda riedenia ai.).
- Geofyzikálne práce: georadarový prieskum, mikrogravimetria, elektrická odporová tomografia (ERT) a vertikálne elektrické sondovanie (VES).
- Morfohydrogeometrická analýza, ktorej účelom bolo určenie preferenčných ciest prúdenia podzemnej vody, resp. hypodermického odtoku.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vrtné práce – HV-01

V novembri 2023 bol v tesnej blízkosti bývalej skládky v Babiciach vybudovaný 135 m hlboký prieskumný vrt. Napriek tomu, že bol vrt vybudovaný mimo priestor rekultivovanej skládky, prvých 4,5 metra vrtného profilu bolo tvorených skládkovým materiálom (kusy plastov, textílie, škvara a pod).

Archívne práce odhadovali v tomto priestore úroveň hladiny podzemnej vody (HPV) v hĺbke približne 20-40 m. Pri vrtaní však HPV nebola narazená vôbec. Vrtanie bolo ukončené v hĺbke 135 m p.t. po vyčerpaní možností vrtnej súpravy. Vrt bol vystrojený do hĺbky 5 m a bol riadne zatesnený od povrchu betónovou vrstvou. Zvyšok vrtného profilu nebol vystrojený (vrt bol vybudovaný v prostredí

kompaktných vápencov). Pri airliftingu (2 dni po ukončení vrtných prác) z vrtu vyteklo približne 40 l vody. Pri vzorkovaní dňa 16. 1. 2024 bola HPV zameraná v úrovni 108,98 m p.t., výška vodného stĺpca vo vrte teda činila 26,72 m. Pri ďalších meraniach sa hladina pohybovala v rozmedzí 104,2 až 95 m p.t. (obr. 2).



Obr. 2 Graf vývoja HPV vo vrte HV-01.

S cieľom pochopiť netypický mechanizmus pohybu HPV prebehol na vrte v marci 2024 karotážny prieskum. Navzdory predpokladom neboli karotážnými metódami odhalené žiadne prítoky vody do vrtu. Mierne kolísanie hodnoty odporu bolo zaznamenané len v úrovni 98 až 103 m. Metódou kavernometrie bolo popísaných niekoľko krasových kavern vo veľkosti desiatok centimetrov až prvých metrov, cez ktoré vrt prechádzal. Z kamerového záznamu z vrtu vyplynulo že vápencové steny vrtu sú zhruba od 60 m p.t. vlhké, pričom množstvo vody na stenách sa s hĺbkou smerom k HPV zvyšovalo.

Z uvedených výsledkov vyplynulo, že sa voda môže do vrtu dostávať minimálne dvomi mechanizmami:

- Prvou možnosťou je hypotéza, že vrt je dotovaný infiltrujúcou sa zrážkovou vodou, ktorá sa prostredníctvom mikropuklín a kavern dostáva do vrtu, ktorý v danom priestore predstavuje prostredie s najnižším hydraulickým potenciálom. Pretože sa ale vrt nachádza v komplikovanom krasovom systéme, je pravdepodobné, že medzi zrážkovými udalosťami a doplnovaním vody vo vrte dochádza k zdržaniu.
- Zároveň je možné, že v hĺbke 95–104 m, kde došlo ku kvázi-ustáleniu HPV, dochádza ku obmedzenej komunikácii s okolitým kolektorom (ako naznačuje mierny výkyv v meraní rezistivity), resp. s vrstvou menej priepustných vápencov, ktoré zadržujú vodu, ako vyplynulo z georadarových meraní. Túto

hypotézu podporuje aj fakt, že pri vzorkovaní v novembri 2024 boli vo všetkých odobratých vzorkách hojne prítomné makroskopické larvy chvostoskokov (*Collembola*) (obr. 3), ktoré sa podľa informácií od speleológov z CHKO Moravský kras vyskytujú v jaskyniach. Mohli byť teda do vrtu transportované spolu s podzemnou vodou krasového systému.



Obr. 3 Larvy radu *Collembola* vo vzorke podzemnej vody.

S najväčšou pravdepodobnosťou sa v prípade vrtu HV-01 jedná o kombináciu dvoch vyššie uvedených mechanizmov dopĺňania vody. Naznačujú to aj výsledky chemických analýz.

Chemické analýzy

Najzávažnejším zistením sa javí kontaminácia podzemnej vody vo vrte HV-01, nachádzajúcom sa v tesnej blízkosti Babickej skládky. Znečistenie je tu charakterizované najvyššími koncentraciami chlórovaných uhlíkovodíkov. Dominantnými prítomnými CIU sú DCE (max. 780 µg/l) a TCE (max. 872 µg/l), ktorých pomer je približne 1:1, zatiaľ čo koncentrácie PCE (max. 2,5 µg/l) a trans-1,2-dichlorethenu (max. 2,4 µg/l) sa stabilne pohybujú v jednotkách mikrogramov.

Zároveň sa vo vrte objavili i minoritne zastúpené, avšak nadlimitné koncentrácie 10 z 12 analyzovaných PAU. Analýza kovov rozpustených vo vode ukázala, že v podzemnej vode vo vrte HV-01 je oproti požadovým koncentraciám významne (až 40násobne) zvýšený obsah bóru. Bór je významným indikátorom šírenia znečistenia, pretože jeho obsahy pri zdroji znečistenia (najmä pri skládkach komunálneho odpadu) a v smere šírenia bývajú vysoko anomálne oproti požadovým koncentraciám, vďaka jeho inertným vlastnostiam. (Bartoň & Mikita, 2016).

Najbližším využívaným vrtom od oblasti bývalej skládky je vrt HV-801, ktorý predstavuje zdroj pitnej vody pre obyvateľstvo obce Březina. Výsledky chemických analýz ukázali, že sa tu opakovane vyskytujú stopové koncentrácie PAU (fluoranthén, benzo[a]anthracén, chrysen, benzo[b]fluoranthén, benzo[a]pyren, benzo[ghi]perylene a indenopyren). Zaujímavé je, že pri odbere na jeseň 2024 sa prítomné PAU zhodovali s tými, ktoré boli prítomné vo vode z vrtu HV-01.

Stopové koncentrácie PAU sa tiež vyskytujú vo vode zo Srnčieho prameňa, u ktorej bola v minulosti preukázaná spojitosť s priestorom skládky. Charakter a koncentrácie PAU sa opäť (najmä pri vzorkách z jesene 2024) zhodujú s PAU prítomnými vo vrtoch HV-01 a HV-801. Chlórované etylény však vo vode z prameňa prítomné neboli.

V oblasti východne od Kaníc (okolie objektov HV-405 a St406) boli vo všetkých vzorkovaných objektoch potvrdené pretrvávajúce nízke koncentrácie CIU. Boli tu zistené koncentrácie DCE v jednotkách mikrogramov. Kontaminácia chlórovanými uhlíkovodíkmi v oblasti Kaníc sa od 90. rokov výrazne znížila (predtým v prvých stovkách mikrogramov) a zmenilo sa tiež zastúpenie jednotlivých etylénov – predtým dominantné TCE a nízko zastúpené PCE úplne vymizli, zatiaľ čo u DCE došlo k významnému rádomému poklesu koncentrácie.

U ostatných vzorkovaných objektov nebola preukázaná kontaminácia CIU ani PAU.

Geofyzikálne práce

Podľa georadarových meraní podložja skúmanej skládky sa v kompaktnom skalnom podložji vyskytuje rada vertikálnych trhlín v hĺbke asi 30 m až 60 m. Voda prenikajúca týmito trhlinami je významne zadržovaná na väčšine plochy hĺbke okolo 100 m menej priepustnými vrstvami vápencov (pravdepodobne mikritových). Toto rozhranie je miestami porušené hlbokými trhlinami.

Mikrogravimetrické meranie identifikovalo oblasť s najnižšou hustotou, indikujúcu najväčšiu mocnosť skládkového materiálu. Táto oblasť je pretiahnutá smerom k priestoru, kde bol vyhlbený vrt HV-01 (pri jeho vŕtaní táto skutočnosť ešte nebola známa). Vŕtaním bolo overené, že sa tu skutočne nachádza cca 4,5 m antropogénnej navážky s prítomnosťou odpadového materiálu.

Výsledky merania ERT a VES poukázali na to, že skládkový materiál je pravdepodobne rozšírený i mimo „vyhradenú“ skládku. Mocnosť vrstvy pokryvu je v oblasti predpokladanej skládky konštantná a neprekračuje cca 2 m. Mimo predpokladanú skládku môže materiál dosahovať mocnosti dokonca vyššie, až cca 5 metrov. Na jednotlivých geofyzikálnych profiloch boli identifikované prejavy tektonického oslabenia – diskontinuit, ktoré môžu slúžiť ako distribučný kanál pre šírenie podzemnej vody.

Morfohydrogeometrická analýza

V rámci morfohydrogeometrickej analýzy boli modelované privilegované cesty prúdenia podzemnej vody, ktoré identifikujú nehomogenity horninového prostredia s prednostným pohybom

podzemnej vody. V modelovanom priestore sa nachádza bývalá skládka Adastu a ďalšie 3 areály, predstavujúce potenciálne zdroje kontaminácie. Oblasť, v ktorej sa nachádza Obnova Kanice, odvádza podľa morfohydrogeometrickej analýzy podzemnú vodu do Kanického potoka, ktorý sa vlieva do vodného toku Časnýř. Z územia Hlubny v Březině sa zrážková a podzemná voda prednostne pohybuje smerom k Ochozskému potoku.

Pri bývalej skládke Adastu sa nevyskytujú privilegované oblasti akumulácie vody, avšak z vyhodnotenia terénu, hydroizohyps a rozvodnice je možné predpokladať odtok vody približne južným smerom, teda ku Kaniciam.

V minulosti bola preukázaná spojitosť (pohyb kontaminácie) medzi priestorom skládky a Srnčím prameňom, nachádzajúcim sa približne 620 m juhozápadne od skládky, preto je vhodné predpokladať odtok podzemnej vody z priestoru skládky primárne južným až juhozápadným smerom. Predpokladaná hydrogeologická rozvodnica, nachádzajúca sa severovýchodne od skládky, prebieha približne v smere severný okraj Babíc – 500 m južne od Březiny. Jej poloha však môže značne kolísat' v závislosti na stavoch HPV. Tento fakt, spoločne s komplikovanou geologickou stavbou naznačuje, že menej pravdepodobný (ale možný) je i smer prúdenia na severovýchod k vrtu HV-801 a ku Křtinskému potoku.

ZÁVER

Zo syntézy všetkých získaných dát vyplynuli nasledujúce skutočnosti:

- Zdrojom kontaminácie (minimálne v centrálnej časti Babickej plošiny) je takmer s určitosťou bývalá skládka Adastu v Babiciach. Dokladajú to výsledky vrtných prác (nedokonalo zrekultivovaná skládka – časťou odpadu sa stále infiltruje zrážková voda), prítomnosť kontaminácie vo vrte HV-01 (CIU, PAU, B), a vývoj kontaminácie v oblasti Kaníc, ktorá je s priestorom skládky spojená tektonickou poruchou, a u ktorej došlo za posledných 25 rokov (od rekultivácie skládky) k významnému zníženiu koncentrácie a pomerov jednotlivých chlórovaných etylénov.
- Mechanizmus prúdenia podzemnej vody v podloží skládky je reprezentovaný vrtom HV-01, u ktorého sa predpokladá čiastkový prítok infiltrujúcej sa vody z nadložia a čiastočne komunikácia s podzemnou vodou v hĺbke cca 100 m. Táto hypotéza je podopretá chemizmom vody vo vrte, karotážnymi meraniami,

geofyzikou a prítomnosťou bioty v podzemnej vode. Či je pôvod kontaminácie vo vode infiltrujúcej sa z nadložia, bude definitívne potvrdené tzv. pakrovým vzorkovaním na jar 2025.

- Potenciálnymi ohrozenými subjektami sú obyvatelia obce Březina, ktorá je zásobovaná pitnou vodou z vrtu HV-801. Morfohydrogeometrická analýza síce ukázala, že severovýchodný smer (k HV-801) nie je primárnou preferenčnou cestou prúdenia podzemnej vody, napriek tomu sa vo vode z čerpaného vrtu objavujú stopové koncentrácie PAU. V menšej miere by mohli byť ohrození majitelia studní v severnej časti Kaníc.
- Ostatné zdroje boli ako pôvodca kontaminácie na Babickej plošine vylúčené – u Výpustku chemická analýza nepreukázala kontamináciu a historicky sa tu narábalo s ropnými produktmi, avšak tie sa v žiadnej vzorke nevyskytli, u Obnovy Kanice sú preferenčné cesty prúdenia vody od areálu juhozápadným smerom, ku Kanickému potoku, nie do sledovanej oblasti, a u Hlubny v Březine charakter kontaminácie nezodpovedá archívne doloženým dátam a primárnym príjemcom podzemných vôd je Ochozský potok.

Tieto závery budú v prvej polovici roku 2025 aktualizované na základe hydraulického modelu prúdenia podzemných vôd, vyššie spomenutého geochemického modelu šírenia kontaminácie a na základe výsledkov tzv. pakrového odberu podzemnej vody z vrtu HV-01.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bartoň, J. & Mikita, S., 2016:** *Využití bóru při monitoringu starých ekologických zátěží. In: Sanační technologie, Třeboň.*
- Bartoň, J., 2021:** *Vzorkování podzemní vody z vrtů HV701, HV401, studní St7a, HV406 a Srnčího pramene (Pr8) v k. ú. Babice nad Svitavou a Kanice, GEOTest, a.s, Brno.*
- Bartoň, J. & Filová, B.D., 2024:** *Babice nad Svitavou – skládka. Analýza rizik. Dílčí zpráva. GEOTest, a.s., Brno.*
- Benkovič, P., 1991:** *Babice u Brna – skládka – OPV. Hydrogeologický průzkum. GEOTest Brno, s.p.*
- Kučera, J., 1995:** *Kanice – Vzorkování V – Závěrečná zpráva o zhodnocení kvality podzemní vody. GEOTest Brno, a.s.*
- Procházka, L., 1981:** *Babice u Brna – skládka – hydrogeologický posudek skládky Adastu Adamov z hlediska ochrany podzemních vod. GEOTest Brno, s.p.*

MODELOVANIE RELIÉFU PALOGÉNNYCH SEDIMENTOV VO VZŤAHU K HYDROGEOCHEMICKÝM PODMIENKAM OVPLYVNŮJÚCIM PRENOS A KUMULÁCIU ZNEČISTENIA PODZEMNEJ VODY CHLÓROVANÝMI ALIFATICKÝMI UHEOVODÍKMI

Peter Greš¹, Dávid Guman¹, Lenka Červeňanská¹, Vladimír Pramuk²,
Jana Hajduková², Ivana Tóthová², Ján Leško³

¹Ministerstvo hospodárstva Slovenskej republiky, Mlynské nivy 44/a, 827 15 Bratislava, peter.gres@mhsr.sk

²GEOSlovakia, s.r.o., Popradská 90, 040 11 Košice

³ENVIRONCENTRUM, s.r.o., Rastislavova 58, 040 01 Košice

ÚVOD

Modelovanie reliéfu paleogénnych sedimentov bolo realizované ako súčasť hodnotiaceho procesu analýzy rizika v rámci riešenia geologickej úlohy „Sanácia environmentálnej záťaže v lokalite Bardejov – areál podniku JAS“.

Severne od areálu podniku JAS sa nachádza potvrdená environmentálna záťaž areál Bardejovských strojárni (ZŤS) a juhozápadne areál SNAHA výrobné družstvo s obdobnými organickými znečisťujúcimi látkami v podzemnej vode ako na sanovanej lokalite - chlórovanými alifatickými uhl'ovodíkmi (CIU).

Na geologickej stavbe územia sa podieľajú kvartérne a paleogénne sedimenty. Paleogénne sedimenty sú zastúpené sedimentami vonkajšieho magurského príkrovu bystrickej litofaciálnej jednotky (spodný eocén až spodný oligocén) a račianskej litofaciálnej jednotky (spodný eocén až spodný oligocén) (Nemčok et al., 1990). Kvartérny pokryv územia tvoria fluviálne sedimenty a antropogénne sedimenty. Vrstva zvodnených štrkov v paleogénnom nadloží dosahuje variabilnú hrúbku, 2,0 až 4,3 m.

METODIKA

Podnetom pre vytvorenie modelu bolo, že samotné primárne zdroje CIU v areáli JAS-u, ktoré boli indikované už v roku 1992 Cabalom (Cabala, 1992) sú nevýrazné, zastreté resp. zistené znečistenie nekorešpondovalo s pôvodne určenými primárnymi zdrojmi.

Pri prenose špecifického organického znečistenia - CIU v skúmanom území, pomerne nízkej filtračnej rýchlosti prúdenia podzemnej vody v prirodzených podmienkach a z časového pohľadu dlhodobého pôsobenia na podzemnú hydrosféru (minimálne 33 rokov) vplývajú na ich diferenciaciu vo vertikálnom profile kolektora kvartérnych sedimentov ich fyzikálno-chemické vlastnosti, merná hmotnosť znečisťujúcich látok. Týka sa to

všetkých zastúpených CIU v lokalite, a to tetrachlórétenu (PCE), trichlórétenu (TCE), 1,2-dichlórétenu cis, trans (DCE). CIU vzhľadom na svoju mernú hmotnosť patria medzi najčastejšie sa vyskytujúce znečisťujúce látky ropného pôvodu ťažšie ako voda.

Vytvorenie modelu reliéfu bolo realizované s pomocou geoštatistickej techniky priestorovej interpolácie a distribúcie výšok paleogénneho reliéfu, pre ktorú je charakteristický dostatočný lineárny nevychýlený odhad neznámej hodnoty, a to krigovanie. Samotné krigovanie reliéfu bolo interpretované s využitím modelu priestorovej variability v programovom prostredí Surfer, spoločnosti Golden Software Inc.

Zber údajov na vypracovanie modelu bol realizovaný v archíve Geofondu ŠGÚDŠ. V rámci skúmanej lokality a v jej blízkom okolí boli uskutočnené desiatky geologických úloh, pri ktorých boli realizované prieskumné vrty.

Pri excerpácii dostupných údajov bola posudzovaná ich využiteľnosť a korektnosť v kontexte s verifikáciou geodetických parametrov určením vertikálneho geologického profilu (nadmorská výška povrchu v území sa pohybuje v rozmedzí hodnôt 260 – 272 m.n.m.). Na základnú verziu modelu paleogénneho reliéfu boli teda použité verifikované geodáta, a to najmä z ostatného obdobia: Kordík et al., 2015; Pramuk et al., 2015; Pramuk et al., 2022 a zo starších prác Hojsák, 1964; Mitro, 1968; Bajo, 1969; Suráň et al., 1981; Suráň, 1984; Suráň, 1990; Protivňáková & Petrivaldský, 1990; Cabala, 1992.

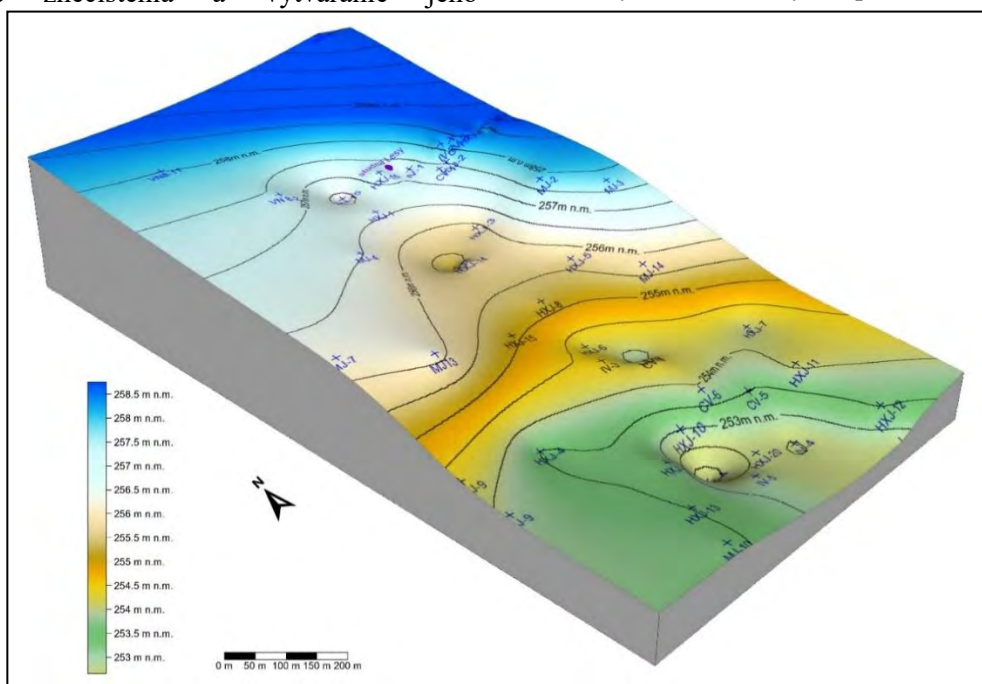
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledkom geoštatistickej metódy krigovania paleogénneho podložia je získanie súboru stredných hodnôt relevantných náhodných premenných v rámci skúmaného územia. Vzhľadom na limitácie použitej interpolačnej metódy, je potrebné posúdenie relevancie dostupných údajov. Dáta, využité pre interpretáciu preto museli byť verifikované, a to elimináciou anomálnych hodnôt

v excerpzii geodát (výrazne zvýšenie, resp. zníženie reliéfu modelu). Interpretáciou dát krigovaním bolo trojrozmerné zobrazenie paleogénneho reliéfu podložia v rámci areálu podniku JAS (obr. 1). Zo zobrazených dát na obr. 1 je zrejmé, že báza kvartérnych sedimentov klesá zo severu na juh, smerom k rieke Topľa. V strede skúmaného územia boli interpretované hĺbky paleogénneho reliéfu výraznejšie, vytvárajúce rozsiahlejšiu lokálnu depresiu.

Lokálne nehomogenity v hydrogeologickom prostredí, tak aj depresie kvartérneho podložia, vytvárané paleogénnym reliéfom, umožňujú akumulácie znečistenia a vytváranie jeho

sekundárnych centier, s postupným uvoľňovaním a presunom znečistenia. Prítomnosť výrazných depresií umožňuje tiež vytváranie lokálnych diferentných hydrogeochemických podmienok, ovplyvňujúcich degradačný potenciál prostredia voči znečisťujúcim látkam. Meniace sa fyzikálno-chemické podmienky v takýchto ohraničených oblastiach, ako redukčné prostredie, rôzne obsahy a valentnosť železa, prítomnosť iných akceptorov, pôsobia na stupeň dehalogenizácie primárneho alifatického chlórovaného uhl'ovodíka v území - PCE, a vzniku dcérskych produktov (TCE, DCE), čo následne vyvoláva potrebu zmeny stratégie efektívnych remediačných opatrení.



Obr. 1 Interpretácia povrchu paleogénneho podložia v rámci areálu podniku JAS

Vzhľadom na získavané hydrogeochemické geodáta v rámci skúmaného územia, vrátane údajov o kvalitatívnych a kvantitatívnych charakteristikách CIU v podzemnej vode, predovšetkým v severnej oblasti areálu JAS Bardejov vznikla nevyhnutnosť rozsiahlejšieho spracovania reliéfu paleogénneho podložia. Dôvodom bolo posúdenie potenciálneho vplyvu reliktného znečistenia zo severnejších polôh - areálu ZŤS Bardejov. Rozšírený model zobrazenia bázy kvartéru, resp. povrchu paleogénneho podložia je na obr. 2.

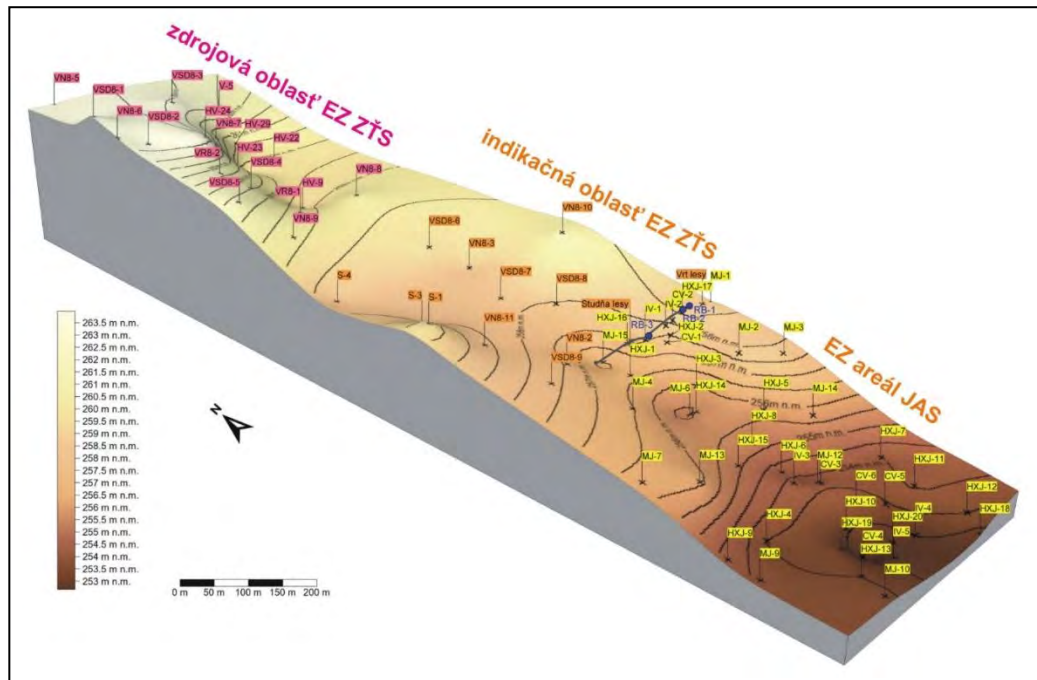
Tento interpolovaný model podložia, v kontexte k historickému šíreniu sa mraku znečistenia CIU prítomných v podzemnej vode a ich kumulácii vo vhodných podmienkach, poukázal okrem lokálnych identifikovaných sekundárnych zdrojov v samotnom areáli JAS aj na kontinuum jeho presunu v priebehu niekoľkých desaťročí od zdrojovej oblasti areálu ZŤS cez indikačnú oblasť až k areálu JAS v smere prúdenia podzemnej vody cez

preferované cesty filtrácie podzemnej vody - oblasť starého koryta potoka Kamenec, ktorý momentálne tečie na východnej hranici územia.

Vzhľadom na samotné fyzikálne vlastnosti CIU (merná hmotnosť, rozpustnosť, sorpcia) boli vo zvodnenej časti kolektora pri nízkych filtračných rýchlostiach podzemnej vody akumulované v depresiách nepriepustného paleogénneho podložia a vytvárali tak sekundárne, z pohľadu dotácii nekontinuálne zdroje znečistenia (obr. 2).

ZÁVER

Rozšírený model širšieho územia nám dobre vysvetlil ovplyvňovania kvalitatívnych a kvantitatívnych parametrov podzemnej vody na severnom vstupe do územia areálu podniku JAS, kde PCE vzhľadom na geologické, hydrogeologické a hydrogeochemické podmienky v kvartérnom fluvialnom kolektore migruje s filtráciou podzemnej vody zo severu územia.



Obr. 2 Interpretácia povrchu paleogénneho podložja širšej oblasti

Modelom bol v centrálnej a južnej časti areálu podniku JAS dokumentovaný výskyt sekundárnych kumulovaných ohnísk znečistenia CIU vo vhodných geologických a hydrogeochemických podmienkach (depresie paleogénneho podložja).

Vypracovaný model poslužil pre výber sanačných prác na sledovanej lokalite. Vďaka modelu sa vhodne vybrali aplikačné vrty, ktoré svojim umiestnením, čo najefektívnejšie dopomohli k vysanovaniu lokality. Zároveň umocnil potrebu vybudovania geochemickej reakčnej bariéry v severnej časti areálu JAS-u, ktorá účinne eliminovala migrujúce znečistenie z mimo areálových zdrojov.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bajo, I., 1969:** *Strojárne Bardejov - II. etapa - jednoetapový HGP, účel: posúdenie možnosti získania pitnej a úžitkovej vody v areáli projektovaného závodu.* IGHP Žilina, 10 s.
- Cabala, D., 1992:** *JAS, š.p. Bardejov – zistenie súčasného stavu kontaminácie podložja, dobudovanie kontrolného systému, Záverečná správa z hydrogeochemického prieskumu.* HYDRO-GEO Consultant Spišská Nová Ves, 22 s.
- Hojšák, L., 1964:** *Bardejov - obilní silo 21 000 t, výrobná krmiv, administratívni budova..* Kovoprojekta Brno, 8 s.
- Kordík, J., Maštlárová I., Maštlár, E., Gonda, S., Fabíny, M., Suchá, G., Nováčková, M., Šesták, P., Dzurenda, Š., Šefčík, P., Melicherčík J., 2015:** *Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky, Lokalita: MEZ č. 8, Bardejov - Strojárne, SK/EZ/BJ/22. ŠGÚDŠ Bratislava, 108 s.*
- Mitro, I., 1968:** *Bardejov - Závody 29. augusta, HGP, účel: overiť možnosť zásobovať pitnou a úžitkovou vodou stávajúci vodovod. Vodné zdroje Bratislava, 8 s.*
- Nemčok, J., Zakovič, M., Gašpariková, V., Ďurkovič, T., Snopková, P., Vrana, K., Hanzel, V., 1990:** *Vysvetlivky ku geologickej mape Pienin, Čergova, Ľubovnianskej a Ondavskej vrchoviny. GÚDŠ Bratislava, 131 s.*
- Pramuk, V., Hodáková, M., Tischler, O., 2015:** *Prieskum environmentálnej záťaže Bardejov - areál podniku JAS, (SK/EZ/BJ/23), podrobný geologický prieskum životného prostredia, Názov geologickej úlohy: Prieskum environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. GEO Slovakia, Košice, 99 s.*
- Pramuk, V., Hajdúková, J., Leško, J., Fabian, V., Bačík, M., Mosej, J., Sekula, P., Sekula, P. ml., Boszák, M., Frimmerová, A., Jakubíková, A., Kubec, M., Vozár, J., 2022:** *Sanácia environmentálnej záťaže v lokalite Bardejov – areál podniku JAS (SK/EZ/BJ/23), Čiastková záverečná správa, Združenie GEO-ENVI, Košice, 241 s.*
- Protivňáková, J., Petřivaldský, P., 1990:** *Bardejov - JAS, vyhl'adávací HGP. IGHP Žilina, 9 s.*
- Suráň, J., Medved'ová, M., Benková, E., Balúnová, J., 1981:** *Bardejov - EMS - vyhodnotenie hydrogeologického prieskumného vrtu HBL-1. Vodné zdroje Bratislava, 12 s.*
- Suráň, J., 1984:** *Bardejov - PNZP - vyhodnotenie hydrogeologického prieskumného vrtu HBP-1. Vodné zdroje Bratislava, 8 s.*
- Suráň 1990:** *Bardejov - prevedenie vrtov pre studne v areáli Agrostavu. Vodné zdroje Bratislava, 2 s*

LABORATÓRNE TESTOVANIE VPLYVU PAL NA BIODEGRADAČNÚ SCHOPNOSŤ MIKROORGANIZMOV

Peter Greš¹, Alexander Bugár², Kristián Drahoš², Ľubica Durdiaková², Barbora Gavuliaková², Patrik Kuric², Štefan Marenčák², Naďa-Natalija Pankaričan², Tamara Podolinská², Jakub Roštár², Pavol Sucháň², Tomáš Turčina², Boris Bodáčz³, Adam Kováč³

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, gres5@uniba.sk

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

³EPS Slovensko, s. r. o., Vlčie hrdlo 28, 821 07 Bratislava

ÚVOD

Cieľom vykonaných laboratórnych testov bolo zistiť prípadnú toxicitu vzoriek povrchovo-aktívnych látok (PAL) pri plánovanej aplikácii počas bioremediácie na sanovanom území. Išlo o vzorky PAL, poskytnuté spoločnosťou VÚRUP, a. s. pod komerčným názvom „Vytlačacia kvapalina PV-2014“, využívanej aj na čistenie vrtov. Spoločnosť je hlavnou riešiteľskou organizáciou pri sanácii environmentálnej záťaže (Zatlakovič et al., 2017). Dodané boli 2 vzorky PAL, ktoré sa líšili iba tým, že jedna vzorka bola s biocídnu zložkou a druhá biocídnu zložku neobsahovala.

Laboratórne testy boli vykonané pred plánovaným zintenzívnením sanačných prác na lokalite environmentálnej záťaže „Bratislava – Ružinov – Malý Dunaj – vtokový objekt“. V Registri environmentálnych záťaží Slovenskej agentúry životného prostredia je lokalita vedená pod označením SK/EZ/B2/123, v registroch B aj C, t. j. environmentálna záťaž sanovaná (el. odkaz 1 a 2). Laboratórne testy ekotoxicity PAL boli súčasťou laboratórneho overenia účinnosti biostimulácie a bioaugmentácie na vzorkách podzemných vôd a zeminy na spomínanej lokalite

(Durdiaková et al., 2020). Technológia biodegradácie dopĺňala na lokalite technológiu sanačného čerpania a vymývania horninového prostredia pomocou PAL. Testy sa uskutočnili so súhlasom objednávateľa geologických prác spoločnosti SLOVNAFT, a. s.

METODIKA

Cieľom experimentov bolo preskúmať vplyv dodaných tenzidov na biodegradačnú schopnosť testovaných mikroorganizmov. Na tento účel sa použilo plne automatické zariadenie Bioscreen C. Systém Bioscreen C sa skladá z inkubačnej, meracej jednotky a z počítača, v ktorom je inštalovaný zodpovedajúci softvér slúžiaci na zaznamenávanie rastových kriviek. Inkubácia, miešanie a kinetické merania prebiehajú automaticky podľa nastavených parametrov daného pokusu.

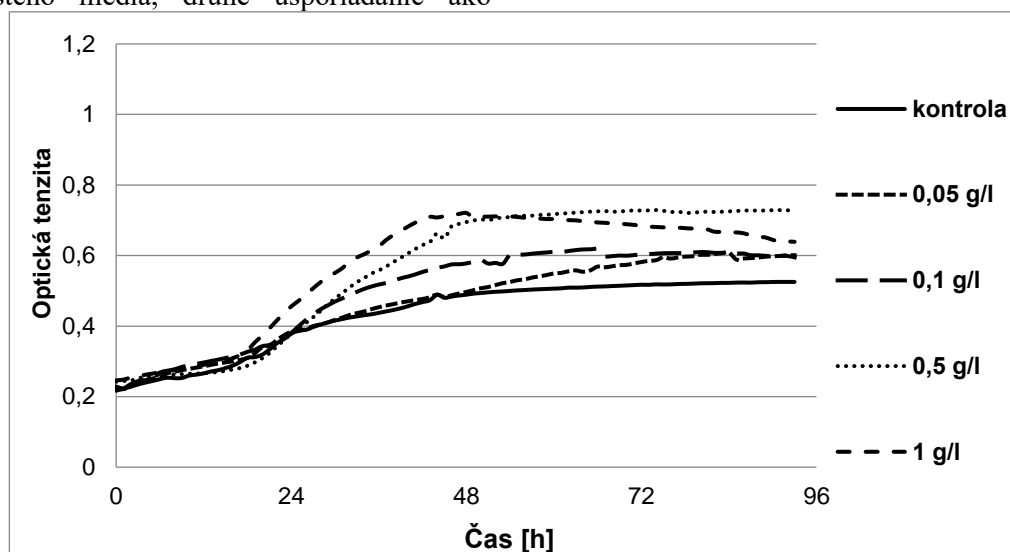
Pre experimenty s PAL boli dodané 2 vzorky tenzidov pracovne označených ako PAL I a PAL II. Vzorky tenzidov sa líšili obsahom biocídnej zložky (PAL I obsahoval biocídnu zložku, PAL II neobsahoval biocídnu zložku). Všeobecne bol PAL bez biocídnej zložky (PAL II) hustejší než PAL s touto zložkou (PAL I).

Tab. 1 Zloženie jednotlivých usporiadaní testov

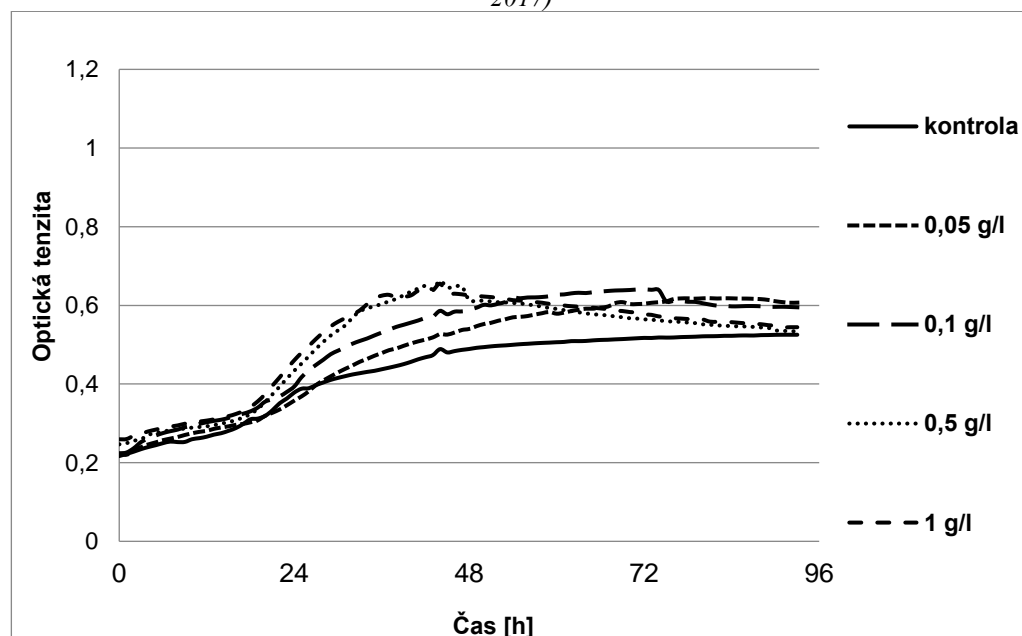
Usporiadanie	PAL	Glukóza [g/l]	Koncentrácia PAL [g/l]	Baktérie
1 (blank)	-	0,5	-	-
2	-	0,5	-	<i>Gordonia terrae</i> (<i>Pseudomonas fluorescens</i>)
3	PAL I (PAL II)	0,5	0,05	<i>Gordonia terrae</i> (<i>Pseudomonas fluorescens</i>)
4	PAL I (PAL II)	0,5	0,1	<i>Gordonia terrae</i> (<i>Pseudomonas fluorescens</i>)
5	PAL I (PAL II)	0,5	0,5	<i>Gordonia terrae</i> (<i>Pseudomonas fluorescens</i>)
6	PAL I (PAL II)	0,5	1,0	<i>Gordonia terrae</i> (<i>Pseudomonas fluorescens</i>)

Doštička na Bioscreen C bola pripravená tak, že do jednotlivých jamiek bolo dávkované 30 μ l mikrobiologickej kultúry baktérie *Gordonia terrae* alebo *Pseudomonas fluorescens* (baktérie, ktoré sú hlavnou zložkou pri plánovanej bioremediácii), 30 ml roztoku PAL I alebo PAL II a následne 240 μ l zásobného roztoku syntetického média obsahujúci zdroj dusíka a fosforu a glukózy (C-zdroj). Kultúra baktérie bola nariadená tak, aby sa počiatočná optická denzita suspenzie meraná pri 405 nm pohybovala okolo hodnoty 0,2. Sledované boli viaceré usporiadania. Prvé usporiadanie slúžilo ako blank čistého média, druhé usporiadanie ako

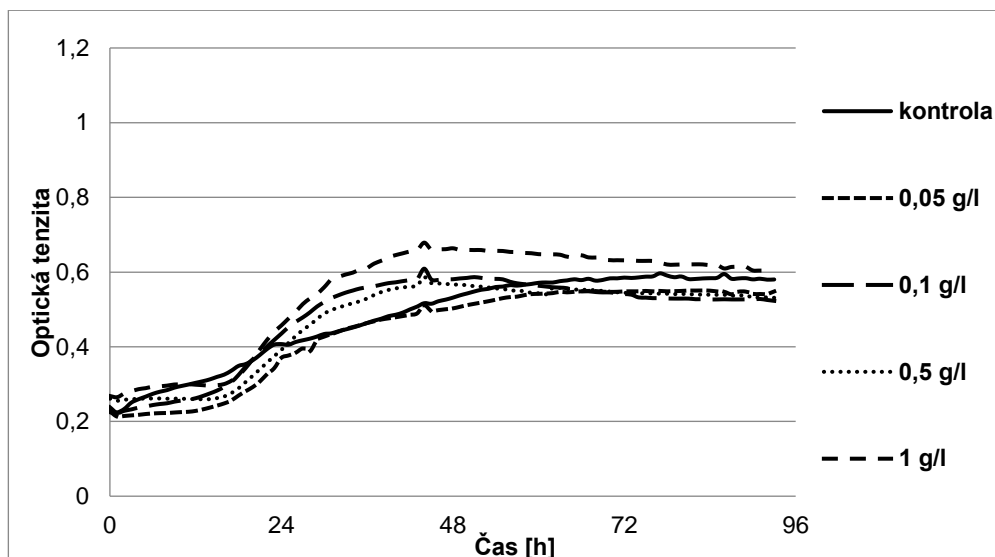
kontrola nárastu baktérie na glukóze. Pri ostatných usporiadaniach bol sledovaný vplyv PAL na rast buniek. Testované boli celkom 4 koncentrácie PAL (I a II), tj. 0,05; 0,1; 0,5 a 1 g/l. Každé usporiadanie bolo pripravené vždy v 5 opakovaníach. Zloženie jednotlivých usporiadaní je zhrnuté v tab. 1. Takto pripravená doštička bola prekrytá viečkom a analyzovaná. Hodnota optickej denzity bola odčítaná pri laboratórnej teplote, pri ktorej prebiehali aj laboratórne testy a vlnovej dĺžke 405 nm každú hodinu počas 96 hodín. Pred meraním boli doštičky vždy na 5 sekúnd premiešané.



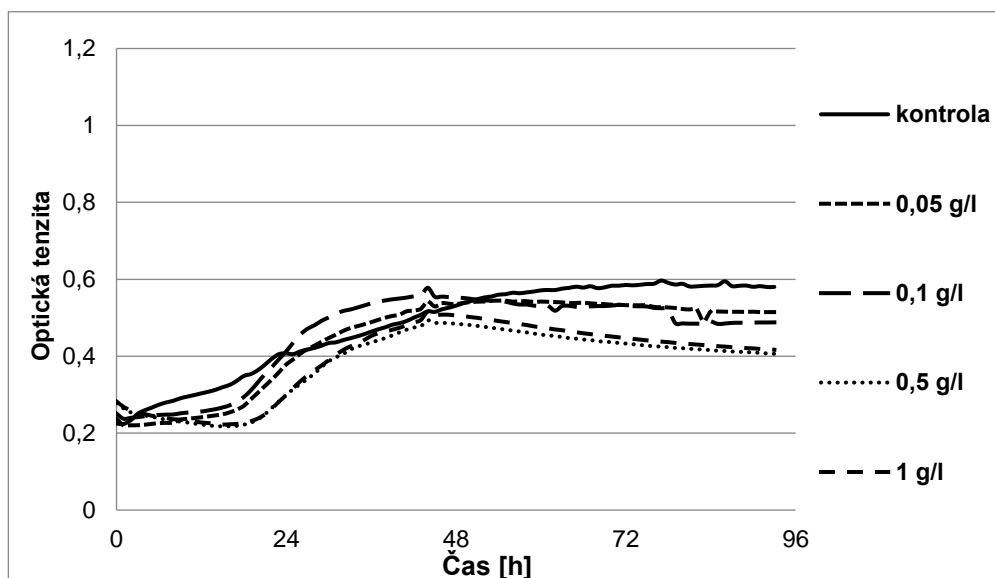
Obr. 1 Vplyv PAL I na biodegradačnú schopnosť baktérie *Gordonia terrae* (upravené podľa Zatlakovič et al., 2017)



Obr. 2 Vplyv PAL III na biodegradačnú schopnosť baktérie *Gordonia terrae* (upravené podľa Zatlakovič et al., 2017)



Obr. 3 Vplyv PAL I na biodegradačnú schopnosť baktérie *Pseudomonas fluorescens* (upravené podľa Zatlakovič et al., 2017)



Obr. 4 Vplyv PAL II na biodegradačnú schopnosť baktérie *Pseudomonas fluorescens* (upravené podľa Zatlakovič et al., 2017)

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Testovaný vplyv PAL I a PAL II na biodegradačnú schopnosť dvoch bakteriálnych kmeňov, ktoré sa plánovali použiť pri bioremedácii na vybranej lokalite je zobrazený na nasledujúcich obrázkoch. Na obr. 1 a obr. 2 je znázornený vplyv PAL I, resp. PAL II na baktériu *Gordonia terrae*. Na obr. 3 a obr. 4 je zobrazený vplyv baktériu *Pseudomonas fluorescens*.

Z rastových kriviek vyplýva, že ani PAL I s biocídnou zložkou nemá vplyv na rast baktérií na vybranom C-zdroji (glukóza). V prípade baktérie *Pseudomonas fluorescens* bola pozorovaná dlhšia doba lag fázy, kedy sa baktéria adaptuje na dané podmienky prostredia. Na druhej strane bol zase u tejto baktérie pri aplikácii PAL I pozorovaný väčší nárast biomasy (okrem najnižšej použitej

koncentrácie, t.j. 0,05 g/l). Testy poukazali na možnosť využívania oboch typov PAL pre ďalšie testovanie a aplikáciu počas bioremedácie. V rámci testov sa lepšie preukázal PAL I, ktorý lepšie vplýval na biodegradačnú schopnosť vybraných bakteriálnych kmeňov.

ZÁVER

Vplyv tenzidov pre vybrané biodegradačné mikroorganizmy (*Pseudomonas fluorescens* a *Gordonia terrae*) sa neukázal ako výrazný. Nebol zaznamenaný ani negatívny vplyv na biodegradačnú schopnosť. Optická tenzita počas testu stúpala. V rámci laboratórneho testovania sa lepšie preukázal PAL s označením PAL I, avšak na aplikáciu počas bioremedácie možno použiť oba dodané PAL.

Pod'akovanie: Prácu bolo možné publikovať vďaka súhlasu spoločnosti SLOVNAFT, a. s. a spoločnosti VÚRUP, a. s.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Durdiaková, E., Augustovič, B., Bugár, A., Greš, P., Marenčák, Š., Bodáčz, B., Fikarová, I., Kamas, J., Zatlakovič, M., 2020:** Laboratórne overenie metód bioremedácie pre lokalitu vtokového objektu Malého Dunaja in GEOCHEMIA 2020, Zborník vedeckých príspevkov z konferencie. ŠGÚDŠ, Bratislava, 30-33.
- Zatlakovič, M., Durdiaková, E., Kadeřábek, J., Marenčák, Š., Mozoli, T., Pažitný, B., Tomasch, M., 2017:** Ekologická havária pri vtokovom objekte 2015 – 2018, sanácia horninového prostredia a podzemnej vody, vypracovanie analýzy rizika. Čiastková záverečná správa za rok 2016. VÚRUP a. s., Bratislava, 56 s.
- [https://envirozataze.enviroportal.sk/Detail-zataze/B2-\(007\)-Bratislava-Ruzinov-Maly-Dunaj-vtokovy-objekt-register-B](https://envirozataze.enviroportal.sk/Detail-zataze/B2-(007)-Bratislava-Ruzinov-Maly-Dunaj-vtokovy-objekt-register-B). [Prístup 15. 1. 2024].
- [https://envirozataze.enviroportal.sk/Detail-zataze/B2-\(007\)-Bratislava-Ruzinov-Maly-Dunaj-vtokovy-objekt-register-C](https://envirozataze.enviroportal.sk/Detail-zataze/B2-(007)-Bratislava-Ruzinov-Maly-Dunaj-vtokovy-objekt-register-C). [Prístup 15. 1. 2024].

MONITOROVANIE VYBRANÝCH ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ PO SANÁCIÍ REALIZOVANÝ ŠGÚDŠ

Ivan Györög^{1,2}, Slavka Grexová¹, Jozef Kordík¹, Igor Stríček¹

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

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra inžinierskej geológie, hydrogeológie a aplikovanej geofyziky, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, gyorog1@uniba.sk

ÚVOD

Od roku 2022 realizuje ŠGÚDŠ v spolupráci s MŽP SR, Sekciou geológie a prírodných zdrojov, monitorovanie environmentálnych záťaží (EZ) po sanácii (celkovo 23 lokalít). Monitorovanie na jednotlivých lokalitách je realizované vo frekvencii a rozsahu vydaných Rozhodnutí o schválení záverečných správ s analýzou rizika znečisteného územia alebo o schválení záverečných správ z posačného monitorovania Ministerstva životného prostredia SR, Sekcie geológie a prírodných zdrojov.

CIELE GEOLOGICKEJ ÚLOHY

Hlavným cieľom monitorovania je sledovanie fyzikálno-chemických ukazovateľov (terénne merania) a vybraných ukazovateľov chemického zloženia podzemnej a povrchovej vody po ukončených sanačných prácach ako trvalé plnenie cieľov vykonaných sanácií environmentálnych záťaží. Cieľom sanačných prác bolo znížiť, prípadne obmedziť kontamináciu prítomnú v jednotlivých zložkách životného prostredia na úroveň akceptovateľného rizika, s ohľadom na súčasné a budúce využitie územia (dosiahnutie cieľových hodnôt sanácie znečisteného územia).

Realizované posačné monitorovanie patrí medzi geologické práce, ktorých vykonávanie upravuje zákon č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach v znení neskorších predpisov a vyhláška MŽP SR č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon v znení neskorších predpisov, s prihliadnutím na postupy vyhodnotenia a kritériá znečistenia uvedené v smernici MŽP SR č. 1/2015-7 z 28. januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. Zoznam monitorovaných environmentálnych záťaží po sanácii realizovaný ŠGÚDŠ je uvedený v tab. 1.

METODICKÝ POSTUP PRÁČ

Na vybraných monitorovacích miestach sú vo vodách priamo v teréne merané alebo stanovované parametre pH, Eh, teplota vody, teplota vzduchu, vodivosť pri 25°C, koncentrácia rozpusteného

kyslíka, percentuálne nasýtenie kyslíkom, senzorické vlastnosti vody, hladina podzemnej vody (vrty). Frekvencia terénnych meraní sa pohybuje zväčša 2x ročne (v súčasnosti na 5 lokalitách 4x ročne). Na priame merania v teréne sú využívané štandardné prenosné terénne prístroje (pH-meter, konduktometer, multimeter, hladinomer atď). Odber vzoriek vôd na analytické spracovanie prebieha podľa platných noriem STN EN ISO 5667.

Tab. 1 Zoznam monitorovaných EZ

Názov EZ
ZM (013) / Zlaté Moravce - bývalý areál Calexu
NZ (1789) / Nové Zámky – rušňové depo, Cargo a. s.
DS (025) / Zlaté Klasy - skládka PO a TKO
ZV (008) / Sliač letisko produktovod
KN (012) / Komárno - Harčáš
MY (006) / Myjava - skládka galvanických kalov - Holičov vrch
BN (001) / Horné Naštice - skládka popolčeka
B5 (006) / Bratislava - Petržalka - Kopčianska - pri vojenskom cintoríne
KK (2003) / Kežmarok - bývalé kasárne
KN (1661) / Komárno – rušňové depo, Cargo a. s.
NZ (029) / Štúrovo – rušňové depo, Cargo a. s.
PD (010) / Prievidza - rušňové depo - nádrže
PU (007) / Púchov - DEPO
HC (1844) / Leopoldov - rušňové depo, Cargo a. s.
SN (011) / Spišská Nová Ves - rušňové depo
PO (008) / Prešov - rušňové depo
K4 (002) / Košice - Juh rušňové depo
HE (1851) / Humenné - Rušňové depo, Cargo a.s.
MT (1850) / Vrútky – rušňové depo, Cargo a. s.
CA (004) / Čadca ŽSSR- depo
DK (1811) / Dolný Kubín - skládka PO - stará
DK (1848) / Kral'ovany - rušňové depo, Cargo, a. s.
BR (1831) / Brezno - Rušňové depo, Cargo a.s.

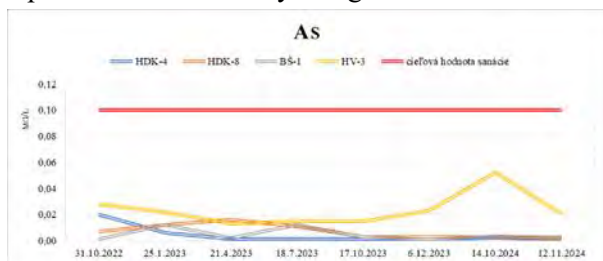
Vzorky vôd z monitorovacích vrtov sú odoberané pomocou čerpadiel, dynamickým začerpaním podzemnej vody vo vrte do ustálenia fyzikálno-chemických ukazovateľov. Na vzorkovanie sú používané najmä čerpadlá typu Gigant. Odber vzoriek povrchovej vody je vykonávaný odberákom na to určeným s vysúvateľnou teleskopickou tyčou. Vzorky vody sú odoberané do vzorkovník poskytnutých Geoanalytickými laboratóriami ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi, ktoré vykonávajú analytické práce.

VÝSLEDKY

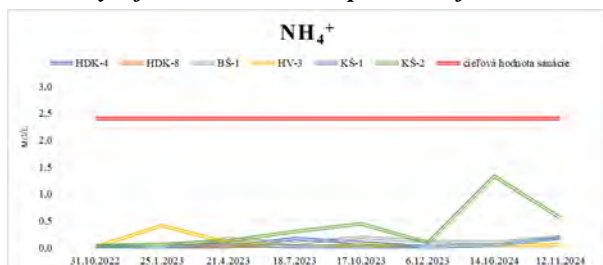
Ako príklad z monitorovania po sanácii v ďalšom texte uvádzame výsledky z lokality DK (1811) / Dolný Kubín - skládka PO – stará.

Lokalita predstavuje skládku priemyselného aj komunálneho odpadu umiestneného eróznej ryhe. Prostredníctvom posanačného monitorovania na lokalite bol zisťovaný stav kvality podzemnej, povrchovej a priesakovej vody v navrhnutých 7 monitorovacích objektoch a 3 monitorovacích profiloch, s frekvenciou 4x ročne po dobu 2 rokov. V zmysle Rozhodnutia MŽP SR a charakteru EZ boli sledované základné ukazovatele: NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , P- PO_4 , fluoridy, ChSK_{Cr} a tiež stopové prvky: Cr, Ni, Zn, Co, As, Sb, B, Ba, Mo, Hg. Cieľové hodnoty sanácie pre podzemnú vodu boli stanovené pre As ($\leq 0,1 \text{ mg.l}^{-1}$) a NH_4^+ ($\leq 2,4 \text{ mg.l}^{-1}$). Vývoj koncentrácií ukazovateľov na lokalite počas posanačného monitorovania dokumentujú obr. 1 a 2. Z nich vyplýva, že cieľové hodnoty sanácie pre podzemnú vodu neboli prekročené.

Sanačné limity pre povrchovú vodu určené neboli, avšak zo záverov posanačného monitorovania (vývoj koncentrácií sledovaných ukazovateľov, častokrát pod medzu stanovenia príslušnej analytickej metódy) vyplýva, že sanácia a izolácia povrchu telesa skládky má priaznivý vplyv na kvalitu povrchovej vody, ktorá bola sledovaná na profiloch povrchového toku Homôlka (pod, nad EZ) a tiež odberom vzorky z umelej mokrade, kde boli odvádzané zrážkové vody z povrchu EZ obvodovými rigolmi a drénmi.



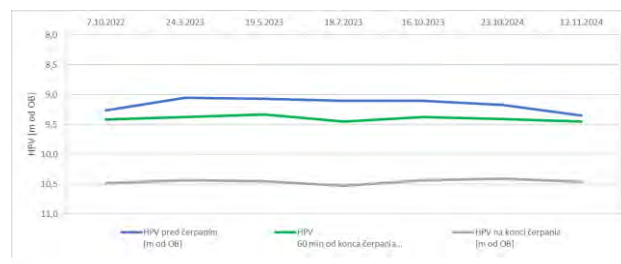
Obr. 1 Vývoj koncentrácií As v podzemnej vode



Obr. 2 Vývoj koncentrácií NH_4^+ v podzemnej vode

Súčasťou posanačného monitorovania bolo tiež overenie statického množstva vody v telese EZ. Overenie bolo realizované použitím metódy konštantného čerpania v trvaní 60 min pri výdatnosti tesne pod $1,0 \text{ l.s}^{-1}$ a merania nástupu hladiny po čerpaní. Z výsledkov vyplýva, že bolo

overené množstvo vody v stabilnom rozsahu 7100 až 7200 l a nedochádza k jeho zvyšovaniu (obr. 3), čo bolo dokumentované aj zanedbateľnými prítokmi množstva odtekajúcej vody spod sanovanej EZ, ktoré sa pohybovalo v nízkych hodnotách pod $0,2 \text{ l.s}^{-1}$.



Obr. 3 Graf hladiny priesakovej vody v kontrolnej šachte

Na základe uvedených výsledkov konštatujeme, že posanačné monitorovanie potvrdilo úspešnosť sanácie. Povrch telesa EZ je izolovaný, a dochádza k postupnému odvodneniu priesakových vôd.

Z dôvodu postupného odvodnenia predmetnej lokality je navrhnuté pokračovanie monitorovacích prác (2x ročne do roku 2028), a to najmä v rozsahu overenia statického množstva priesakovej vody, vrátane sledovania kvality vôd u relevantných ukazovateľov, spolu s meraniami základných terénnych parametrov.

Pod'akovanie: Realizácia sanácií vybraných EZ bola spolufinancovaná Európskou úniou / Kohéznym fondom v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia (2014 – 2020).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Auxt, A. et al., 2023: Čiastková záverečná správa s predsanačnou analýzou rizika – Sanácia environmentálnej záťaže DK (1811) / Dolný Kubín – skládka PO - stará (SK/EZ/DK/1811), AHM group - skupina dodávateľov.
- Auxt, A. et al., 2019: Záverečná správa s analýzou rizika - Sanácia environmentálnej záťaže DK (1811) / Dolný Kubín – skládka PO - stará (SK/EZ/DK/1811), AHM group - skupina dodávateľov.
- Nariadenie vlády SR č. 269/2010 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd v znení neskorších predpisov.
- Smernica MŽP SR č. 1/2015-7 z 28.januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia.
- Žitňan, M., 2000: Skládka odpadov Široké I. a II. monitorovací cyklus za rok 2000. AQUAGEO Bratislava.
- Žitňan, M., Rapant, S., 2005: OFZ, a.s. – monitorovanie kvality podzemných a priesakových vôd v okolí haldy trosky v Širokej. Ročné správy. AQUA-GEO Bratislava.

MIKROBIÁLNE KOMUNITY A CHEMICKÉ ZLOŽENIE DRENÁŽNYCH VÔD Z BANE MÁRIA V ROŽŇAVE

Lenka Hagarová & Daniel Kupka

Ústav geotechniky Slovenskej akadémie vied, v.v.i., Watsonova 45, 040 01 Košice, hagarova@saske.sk

ÚVOD

Ložisko Striebornej žily (baňa Mária) v Rožňavskom rudnom poli je charakterizované prítomnosťou sideritovo-sulfidických žíl. Strieborná žila predstavuje významné mineralogické zoskupenie, v ktorom dominujú tetraedrit, chalkopyrit, pyrit a arzenopyrit (Mikuš et al. 2018). V súčasnosti je baňa Mária v Rožňave predmetom hospodárskeho záujmu, predovšetkým vďaka výskytu prírodného tetraedritu ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) s obsahom striebra. Tento sulfidický minerál medi a antimónu sa vyznačuje vysokým obsahom medi (40–46 wt %), antimónu (29 wt%) a relatívne vysokým obsahom striebra (1 wt %).

Drenážne banské vody (z angl. acid-mine drainage, AMD) zvyčajne obsahujú vysoké koncentrácie síranov, ťažkých kovov ako sú napr. ióny železa, zinku, kadmia, hliníka a i. Okrem toho môžu obsahovať metaloidy, napr. arzén, ktorý predstavuje vážne toxikologické a ekologické riziko. Medzi faktory ovplyvňujúce mikrobiálne spoločenstvá v takomto prostredí patria pH, teplota, vysoké koncentrácie kovov a metaloidov, celkový organický uhlík (z angl. total organic carbon, TOC) a rozpustený kyslík (z angl. dissolved oxygen, DO) (Kuang et al., 2013).

Dôkladná identifikácia a pochopenie rôznych metabolických dráh acidofilných mikroorganizmov prispieva k zlepšeniu kvality biohydro-metalurgických procesov, ktoré podporujú remediáciu a elimináciu ťažkých a toxických kovov (Johnson & Schippers 2017). Začlenenie rôznych acidofilných druhov do prírodných alebo syntetických mikrobiálnych spoločenstiev, ktoré účinnejšie pôsobia v procese bakteriálnej extrakcie kovov, sa považuje za spôsob, ako prekonať obmedzenia biohydro-metalurgických procesov s jedným druhom. Napriek tejto skutočnosti sú takéto bakteriálne spoločenstvá nestabilné a pri prenose do cudzieho prostredia sa eliminuje ich ekologický a evolučný kontext, v ktorom prebiehajú príslušné interakcie a metabolické dráhy. Preto je pre formovanie syntetických mikrobiálnych spoločenstiev používaných v biohydro-metalurgických aplikáciách, ktoré sú takmer výlučne spojené s acidofilnými mikroorganizmami, nevyhnutné lepšie pochopenie ich

ekofyziologických vlastností (Quatrini & Johnson, 2018).

Táto štúdia sa zameriava na charakterizáciu mikrobiálnych spoločenstiev vo vzorkách banskej drenážnej vody pôvodom z bane Mária (Rožňava) na základe metagenomických analýz a to prostredníctvom sekvenácie génov 16S rRNA a celogenómového sekvenovania (z angl. whole genome sequencing, WGS). Súčasťou analýzy je aj základná chemická charakterizácia banskej drenážnej vody, ktorá ovplyvňuje riekou Slaná.

METODIKA

Vzorky banskej drenážnej vody pôvodom z bane Mária (Rožňava) boli podrobené chemickým analýzám. Hodnota pH bola stanovená pomocou pH-metra Denver Instrument UltraBasic pH Benchtop Meter, zatiaľ čo teplota a vodivosť boli merané konduktometrom WTW Cond 330i Set s elektródou TetraCon 325. Obsah iónov a kovov bol analyzovaný pomocou ICP spektrometra a iónového chromatografu Dionex ICS 5000 (Sunnyvale, CA, USA). Z rovnakého odberového miesta bola odobratá vzorka vody pomocou sterilných fliaš určená na bakteriálnu identifikáciu. Celkový objem vzorky predstavoval 10 litrov.

Izolácia DNA bola realizovaná pomocou komerčného kitu (QIAamp® BiOstic® Bacteremia DNA Kit) a zahŕňala predúpravu vzoriek. V rámci predúpravy vzoriek boli vodné vzorky filtrované cez membránový filter s veľkosťou pórov 0,22 μm (Bottle top vacuum filtration systems, polyethersulfone membrane). Pre uvoľnenie bakteriálnych buniek z povrchu filtra bol použitý reagenčný roztok MBL (súčasť kitu QIAamp® BiOstic® Bacteremia DNA Kit) v kombinácii s vortexovaním (2500 rpm, 10 min). V nasledujúcom kroku boli bakteriálne bunky zakoncentrované pomocou centrifugácie (13000 rpm, 5 min).

Metagenomická analýza, región V3-V4 génu 16S rRNA

V rámci metagenomickej analýzy bola identifikácia mikrobiálnych spoločenstiev hodnotená na základe regiónu V3-V4 génu 16S rRNA. V prvom kroku boli vzorky kvalitatívne testované fluorometrom Qubit 4. Všetky vhodné vzorky boli použité na konštrukciu DNA knižníc.

Tupé konce PCR produktov boli docielené pomocou T4 polymerázy, Klenowho fragmentu a T4 polynukleotidovej kinázy. Pre ľahšie uchytenie adaptérov boli na 3' konce pridané „A“ bázy. Následne boli PCR produkty purifikované, resp. príliš krátke fragmenty boli odstránené pomocou AMPure beads. Kvalitatívne testované DNA knižnice sa v ďalšom kroku využili na prípravu klastrov, sekvenovanie (Hiseq2500, Illumina) a následnú bioinformatickú analýzu. Počas bioinformatického spracovania boli surové dáta filtrované s cieľom eliminovať dáta nízkej kvality, znečistenie adaptérmi a získať čisté čítania (z angl. clean reads). Spárované čítania (z angl. paired-end reads) s požadovaným prekryvom boli zlúčené do tzv. tagov (z angl. tags), ktoré boli následne spojené do jednotiek OTU a to pri 97%-tnej sekvenčnej zhode. K reprezentatívnym OTU jednotkám boli priradené jednotlivé taxonomické kategórie s využitím databázy RDP (Ribosomal Database Project) a klasifikátora využívajúceho naivný Bayesovský algoritmus.

Celogenómová metagenomická analýza

Knižnica DNA fragmentov s dĺžkou 300-400 bp bola konštruovaná na BGI sekvenačnej platforme a po kontrole kvality sekvenovaná. Technológia DNB (z angl. DNA Nanoballs) sekvenovania využíva syntézu kotvy kombinatorickej sondy (z angl. combinatorial probe-anchor synthesis, cPAS). Surové dáta boli podrobené kontrole kvality s vylúčením čítaní obsahujúcich 10% neurčitých báz (N bázy), čítaní obsahujúcich sekvencie adaptérov a čítaní s nízko kvalitnými bázami (Q < 20%). Očistené dáta, tzn. vysoko kvalitné krátke čítania, boli poskladané („de novo assembly“) do väčších fragmentov tzv. kontigov pomocou softvéru MEGAHIT. Predikcia štruktúrnych génov bola vykonaná pomocou aplikácie MetaGeneMark s cieľom nájsť otvorené čítacie rámce (ORF) z každého kontigu každej vzorky. Na tvorbu non-redundantného setu génov bol použitý zhľukujúci algoritmus CD-hit, ktorý zoraďuje sekvencie zostupne podľa ich dĺžky. Najdlhšia sekvencia sa stáva reprezentatívnou v prvom klastry. Každá ďalšia sekvencia je porovnávaná s reprezentatívnou sekvenciou každého existujúceho klastra. Ak je podobnosť s reprezentatívnou sekvenciou väčšia ako 95%, porovnávaná sekvencia je priradená do daného klastra. Inak sa táto sekvencia stáva reprezentatívnou a definuje nový klaster. Vysoko kvalitné čítania boli porovnávané s referenčným setom génov pomocou Bowtie2. V rámci taxonomickej analýzy bol set génov porovnávaný s NR (z angl. „non-redundant“) databázou za použitia algoritmu BLAST. Na hodnotenie taxonomického obsahu dát bol použitý softvér MEGAN v kombinácii s taxonómiou NCBI.

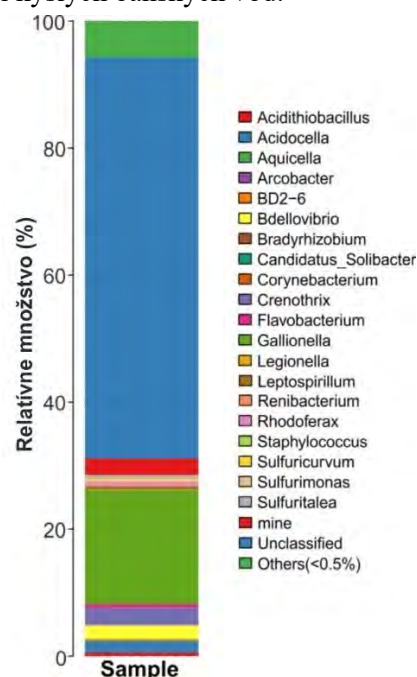
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vzorka vody pri odbere mala teplotu 14°C, pH 6,87 a konduktivitu 586 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Podrobné chemické zloženie vzorky je uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Chemické zloženie drenážnej banskej vody

Fe (mg/l)	1,83	Co ($\mu\text{g}/\text{l}$)	31,9	Na ⁺ (mg/l)	8,69
Mn (mg/l)	4,75	Pb ($\mu\text{g}/\text{l}$)	2,6	K ⁺ (mg/l)	2,9
Al ($\mu\text{g}/\text{l}$)	383	Ni ($\mu\text{g}/\text{l}$)	34,1	Mg ²⁺ (mg/l)	56,2
Cu ($\mu\text{g}/\text{l}$)	85,7	Cr ($\mu\text{g}/\text{l}$)	0,6	Ca ²⁺ (mg/l)	49,4
Zn ($\mu\text{g}/\text{l}$)	23,6	Sb ($\mu\text{g}/\text{l}$)	46,1	Cl ⁻ (mg/l)	6,25
As ($\mu\text{g}/\text{l}$)	8,7	Cd ($\mu\text{g}/\text{l}$)	0,1	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	211,5

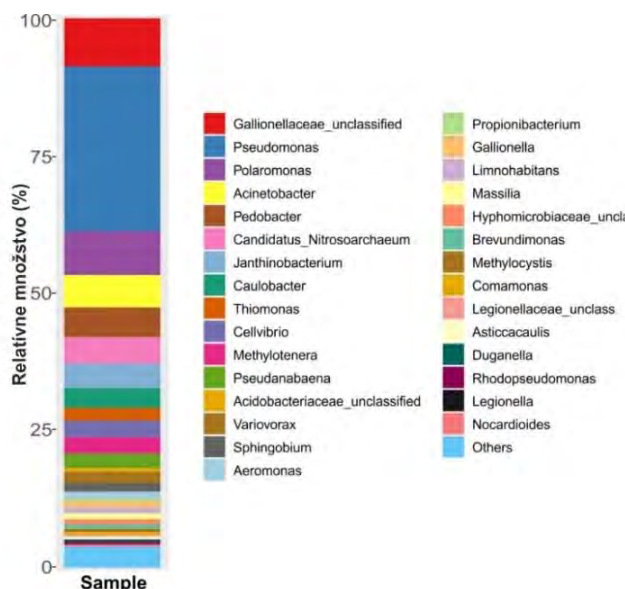
Výsledky preukázali zloženie bakteriálneho spoločenstva vo vzorke výtoku banskej vody na základe sekvenovania oblastí V3-V4 génu 16S rRNA a umožnili zvýrazniť kľúčové rody s najvyššou relatívnou početnosťou. Prevládal rod *Gallionella* (18%), ale zaznamenané boli aj rody: metán-oxidujúci rod *Crenothrix* (*Verrucomicrobia*), *Bdellovibrio* (*Proteobacteria*), *Acidocella* (*Proteobacteria*), *Flavobacterium* (*Bacteroidetes*) a *Acidithiobacillus* (*Proteobacteria*) (obr. 1). Získané dáta v tomto prípade neboli dostatočné na taxonomické hodnotenie na úrovni druhu. Bolo zaznamenaných viac než 95% sekvencií, ktoré nebolo možné na základe príliš veľkej podobnosti roztriediť. Taktiež bola vytvorená malá skupina sekvencií vykazujúca spoločné „črty“ a označená pod názvom združujúcim baktérie vyskytujúce sa v prostredí kyslých banských vôd.



Obr. 1 Taxonomické zloženie bakteriálnych spoločenstiev na úrovni rodu na základe sekvenácie regiónu V3-V4 génu 16S rRNA.

Naproti tomu WGS poskytla väčšie rozlíšenie taxonomickej diverzity a odhalila ďalšie bakteriálne taxóny, ktoré neboli zistené sekvenovaním génu 16S rRNA. Na základe výsledkov WGS bolo zistené, že medzi najpočetnejšie rody patria *Pseudomonas* (30 %), *Gallionellaceae* (unclassified; 8,8 %), *Polaromonas* (8 %), *Acinetobacter* (5,9 %), *Pedobacter* (5,4 %), kandidátsky rod *Nitrosoarchaeum* (4,8 %) a *Janthinobacterium* (4,4 %), pričom ostatné rody dosiahli početnosť menej ako 4 % (obr. 2).

Gallionella spp. dominujú v rôznych kyslých banských prostrediach a zohrávajú kľúčovú úlohu pri tvorbe AMD. *Gallionella capsiferiformans* predstavuje mikroaeróbnny železo-oxidujúci neutrofil, ktorý je typický pre vodný habitat s vysokou koncentráciou ťažkých kovov, pH 6 alebo menej, teplotou 13-15 °C a nízkou koncentráciou O₂ v tečúcich vodách, resp. výtokoch AMD (Fabisch et al. 2016). Tieto parametre boli typické aj pre naše odberové miesto, ktoré spája drenážny systém bane Mária a riekou Slaná.



Obr. 2 Taxonomické zloženie bakteriálnych spoločenstiev na úrovni rodu na základe celogenómového sekvenovania.

Pomocou WGS boli, okrem bakteriálneho druhu *Gallionella capsiferiformans*, identifikované taktiež bakteriálne druhy *Methylothera versatilis*, amoniak-oxidujúce archeóny ako *Candidatus Nitrosoarchaeum limnia* (nepublikované údaje).

ZÁVER

So začiatkom využitia NGS (z angl. *next generation sequencing*) v rámci identifikácie a fylogenetických štúdií mikroorganizmov zohrával génový marker 16S rRNA kľúčovú úlohu. V dôsledku nedostatočného rozlíšenia jednotlivých bakteriálnych druhov v rámci mnohých rodov sa fylogenetické štúdie v súčasnosti orientujú na

analýzy schopné spracovania väčšieho množstva dát (napr. WGS) (Janda and Abbott 2007). Tento fakt potvrdzujú aj nami získané taxonomické informácie, tzn. rozlíšenie na základe regiónu V3-V4 génu 16S rRNA nie je postačujúce pre taxonomické hodnotenie na úrovni rodu a teda zároveň aj druhu.

V prípade vzoriek banskej drenážnej vody výťažnosť DNA závisí od filtrovaného objemu vzorky, čo súvisí s často nízkou koncentráciou bakteriálnych buniek. Vysokokvalitná DNA je pritom nevyhnutná na presnú identifikáciu baktérií.

Pod'akovanie: *Financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V04-00271.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Fabisch, M., Freyer, G., Johnson, C.A., Büchel, G., Akob, D.M., Neu, T.R., Küssel, K., 2016:** Dominance of '*Gallionella capsiferiformans*' and heavy metal association with *Gallionella*-like stalks in metal-rich pH 6 mine water discharge. *Geobiology*, 14(1):68-90.
- Janda, J.M. & Abbott, S.L., 2007:** 16S rRNA gene sequencing for bacterial identification in the diagnostic laboratory: pluses, perils, and pitfalls. *Journal of Clinical Microbiology*, 45(9):2761-4
- Johnson, D.B. & Schippers, A., 2017:** Editorial: Recent Advances in Acidophile Microbiology: Fundamentals and Applications. *Frontiers in Microbiology*, 8.
- Kuang, J.L., Huang, L.-N., Chen, L.-X., Hua, Z.-S., Li, S.-J., Hu, M., Li, J.-T., Shu, W.-S., 2013:** Contemporary environmental variation determines microbial diversity patterns in acid mine drainage. *The ISME Journal*, 7(5):1038-1050.
- Mikuš, T., Kondela, J., Jacko, S., Milovská, S. 2018:** Garavellite and associated sulphosalts from the Strieborná vein in the Rožnava ore field (Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 69(3):221-236.
- Quatrini, R. & Johnson, D. B., 201:** Microbiomes in extremely acidic environments: functionalities and interactions that allow survival and growth of prokaryotes at low pH. *Current Opinion in Microbiology*, 43:139-147.

MINERALOGICKÉ A CHEMICKÉ ZLOŽENIE SAHARSKÉHO PRACHU VO VZŤAHU K ATMOSFÉRICKEJ DEPOZÍCII V OBLASTI KOŠÍC

Jozef Hančulák, Jaroslav Briančin, Slavomír Hredzák, Marek Matik, Petra Gálová,
Eva Mačingová, Oľga Šestinová, Lenka Findoráková

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

ÚVOD

V poslednom desaťročí bol zaznamenaný výrazný nárast počtu a intenzity výskytu saharského prachu (VSP) v oblasti strednej Európy a Slovenska (Varga et al., 2020, Hrabčák, 2022). Štúdium jeho zloženia a vlastností je kľúčové pre pochopenie jeho rôznorodého vplyvu na ekosystémy, klímu, zdravie ľudí a znečistenie ovzdušia, najmä v mestských oblastiach (Prospero et al., 1996). Na prelome marca a apríla 2024 bola na území SR zaznamenaná rekordná epizóda VSP. Cieľom práce je posúdiť základné zloženie vzorky prachu z usadených zrážok z tejto epizódy a jeho potenciálneho vplyvu na zloženie atmosférickej depozície a tým aj imisií tuhých častíc v oblasti Košíc.

MATERIÁL A METÓDY

Vzorka saharského prachu (SP) bola získaná z usadených zrážok - rosy, ktorá skondenzovala na hladkých povrchoch umyťého auta počas vrcholu epizódy VSP v noci a rána z 31.3. na 1. 4. 2024 v SZ časti Východoslovenskej nížiny, v obci Sačurov. Deponovaný prach bol zberaný pomocou vlhkej hubky, demineralizovanej vody a zberných nádob. V laboratóriu boli tuhé častice z vodnej fázy odseparované podtlakovou filtráciou. Celou procedúrou sa získalo cca. 1,5 g SP.

Pre určenie mineralogického zloženia bola vzorka podrobená RTG práškovej difrakcii na prístroji RTG difraktometer D8 Advance, Bruker AXS. Morfologické vlastnosti častíc a povrchová chemická analýza častíc bola študovaná rastrovacím elektrónovým mikroskopom MIRA 3 FE-SEM TESCAN vybaveným EDX Oxford Instruments. Pre zabezpečenie vodivosti vzorky bolo použité zlato.

Chemická analýza (Fe, Al, Ca, Mg, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, As, Cd, Co, Ni) bola prevedená metódou AAS (VARIAN) a ICP-MS (Agilent 7700) po mineralizácii vzorky SP postupom a spôsobom ako tuhá fáza atmosférickej depozície z monitoringu a výskumu prebiehajúcim od roku 2009 v oblasti Košíc (Hančulák et al., 2021). Vzorka bola podrobená taktiež elementárnej CHNS analýze (Elementar Vario Macro Cube).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z RTG difrakčného záznamu vyplýva, že vzorka SP je polyminerálna, s výraznou dominanciou kremeňa, ktorý je sprevádzaný hlavne kalcitom, menej dolomitom. Ďalej bola preukázaná prítomnosť sľudy, pravdepodobne muskovitu, tiež chloritu, najskôr chamozitu, kaolinitu, plagioklasu, resp. albitu a draselného živca (silný prekryv s kremeňom), tu najskôr ortoklas a/alebo mikroklin. Boli identifikované aj píky patriace epidotu, almandínu a perovskitu, tieto sa však prekrývajú s píkmí podstatnejšie zastúpených fáz. Ostatné píky grafitu majú malú intenzitu a pri jeho nízkom obsahu sú ťažko identifikovateľné.

EDX povrchovou chemickou analýzou bolo zo vzorky SP vyhodnotených 101 spektier. Vo všetkých hodnotených spektrách bol okrem kyslíka prítomný aj kremík. Z hľadiska ich koncentrácie boli obvykle zastúpené ako dominantná alebo hlavná zložka. Výnimkou bolo niekoľko spektier bohatých na uhlík, kde kremík mal relatívne nižšie zastúpenie. Zastúpenie ďalších prvkov v analyzovaných spektrách bolo podľa ich početnosti v poradí: Al (93), Fe (87), Ca a Mg (83), K (77), C (50), Ti (38), Na (11), Cu (5), S, Mn, Nb (3), Ba, Br (2) a Cr a Pt boli zaznamenané v jednom prípade. Pričom prvky Al, Ca, K, Fe, Mg a Na v zostupnom poradí sú spravidla zastúpené v koncentráciách hlavných prvkov príslušných spektier, menej často v pozícii sprievodných a akcesorických zložiek. Boli pozorované častice bohaté na uhlík, jednak evidentne organického ale aj anorganického pôvodu, neodpovedajúce karbonátom ktoré sa svojim zložením javili ako častice uhlia. Relatívne vysoký obsah uhlíka (9,57 %), bol zistený aj CHNS elementárnou analýzou. S výnimkou jednej častice v prípade bária a síry odpovedajúcej baritu a jedného spektra častice bohatej na Ti, boli ostatné v spektrách identifikované prvky zastúpené v akcesorických koncentráciách. Celkovo prvkové zloženie spektier odpovedalo chemickému zloženiu hlavných minerálov identifikovaných RTG difrakčnou analýzou ako sú kremeň, fylosilikáty, živce a karbonáty. Veľmi podobné prvkové aj mineralogické zloženie bolo zistené aj v štúdiach,

ktoré sa zaoberajú chemickým a mineralogickým zložením saharského prachu (Scheuvens, et al., 2013, Varrica et al., 2024). Oxidy prvkov Si, Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, Tie obyčajne tvoria až 98 % anorganickej zložky častíc. Najdôležitejšími minerálnymi fázami vzoriek prachu zo severnej Afriky sú kremeň, živce, uhličitan, sírany, sľudy,

oxidy, hydroxidy a rôzne ílové minerály (Scheuvens, et al., 2013). V saharskom prachu v Palerme bola zistená prítomnosť minerálov hlavne kalcitu, dolomitu a kremeňa, zistili sa aj fylosilikáty ako kaolinit, illit, smektit a palygorskít (Varrica et al., 2024).

Tab. 1 Porovnanie obsahu vybraných prvkov vo vzorke saharského prachu (SP) a ich obsahu v tuhej frakcii atmosférickej depozície (medián) z odberných miest (v oblasti Košíc (KE1 – KE11)).

	Fe	Al	Ca	Mg	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	As	Ni	Co	Cd
	%				ppm								
SP	2,9	7,3	4,1	2,0	547	378	165	70	48	16	14	5,0	0,9
KE1	6,7	3,8	1,1	1,9	1257	748	302	148	94	22	37	7,6	1,9
KE2	6,8	3,7	1,1	1,7	1250	665	311	137	101	23	39	6,6	1,9
KE7	8,9	3,2	1,5	1,3	1624	976	312	142	90	22	26	7,1	2,0
KE9	15,6	3,1	4,9	2,0	6382	1015	323	111	171	18	21	4,6	2,9
KE10	14,4	3,2	3,7	1,6	4332	1135	266	80	112	24	22	5,0	2,3
KE11	7,3	3,6	0,9	0,9	1269	1095	254	93	64	20	23	5,7	2,0

V tab. 1 sú porovnané obsahy vybraných prvkov vo vzorke SP a tuhej – nerozpustnej frakcii atmosférickej depozície (AD). Boli použité údaje z dlhodobého výskumu AD zo stanovišť v mestskom (KE1, KE2), prímestskom (KE7), priemyselnom (KE9, KE10) a vidieckom (KE11) prostredí v oblasti Košíc s hutníckym priemyslom.. Saharský prach obsahuje cca. dvojnásobný obsah hliníka oproti jeho obsahu v AD. Ešte vyšší rozdiel okrem priemyselných stanovišť bol zaznamenaný v prípade obsahu vápnika. Obsah horčíka je v oboch typoch vzoriek relatívne vyrovnaný. V sledovanej oblasti Košíc sú Ca a Mg z priemyselných emisií viazané hlavne na rozpustné zložky AD (oxidy a hydroxidy) a nie na tuhú fázu AD. V prípade SP sú Ca a Mg viazané na relatívne menej rozpustný kalcit a dolomit ale aj alumosilikáty. V prípade ostatných prvkov sú koncentrácie prvkov v saharskom prachu v porovnaní s AD z oblasti s výrazným vplyvom metalurgického priemyslu ale aj mestského prostredia výrazne nižšie.

ZÁVER

Vzorka SP je polyminerálna s dominantne zastúpeným kremeňom, sprevádzaný karbonátmi, živcami a fylosilikátmi. Hlavné zložky analyzovaných spektier okrem kyslíka a kremíka tvorili taktiež prvky Al, Ca, K, Fe, Mg a Na. Obsahovala aj relatívne vysoký (9,6 %) obsah uhlíka. Mineralogické a chemické zloženie SP je veľmi blízke priemernému zloženiu zemskej kôry. V porovnaní s obsahom sledovaných prvkov v AD bol v SP zistený vyšší obsah hliníka, čiastočne vápnika a horčíka. V prípade ostatných prvkov sú koncentrácie prvkov v AD výrazne vyššie ako je ich koncentrácia v saharskom prachu.

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

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Hančulák, 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.*
- Hrabčák, P., 2022:** *Saharský prach nad Slovenskom v rokoch 2015 - 2020. Meteorologický časopis, 25, 1, 3-15.*
- Prospero, J. M., Guerzoni, S., Chester, R., (Eds.) 1996 :** *"Saharan Dust Transport over the North Atlantic Ocean and Mediterranean: An Overview", The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean, Environmental Science and Technology Library, vol. 11, Dordrecht: Springer Netherlands, pp. 133-151.*
- Scheuvens, D., Schütz, L., Kandler, K., Ebert, M., Weinbruch, S., 2013:** *Bulk Composition of Northern African Dust and its Source Sediments - Compilation. Earth-Science Rev. 116, 170-194.*
- Varga, G., 2020:** *Changing Nature of Saharan Dust Deposition in the Carpathian Basin (Central Europe): 40 Years of Identified North African Dust Events 1979-2018. Environ. Int. 139, 105712.*
- Varrica, D., Alaimo, MG., 2024:** *Influence of Saharan Dust on the Composition of Urban Aerosols in Palermo City (Italy). Atmosphere, 15(3):254.*

MINERALOGIE HYDRÁTŮ ŠŤAVELANU VÁPENATÉHO V ROSTLINÁCH ČELEDI *ARACEAE*

Nicole Horáková, Jan Cempírek

Ústav geologických věd, Masarykova Univerzita, Kotlářská 267/2, 611 37, Brno, ČR, nice.horak@gmail.com

ÚVOD

Biominerály v rostlinách zahrnují hydráty šťavelanu vápenatého (whewellit ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; COM), weddellit ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; COD), a caoxit ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; COT)), uhličitán vápenatý a amorfni oxid křemičitý. Tyto sloučeniny mohou regulovat hladiny vápníku, detoxikovat těžké kovy, napomáhat uvolňování pylu a klíčení, zmírňovat stres, regulovat iontovou rovnováhu, detoxikovat kyselinu šťavelovou a chránit rostliny před napadením býložravci a patogeny (He et al. 2014).

Šťavelan vápenatý je velmi častý; Horner (1980, 1995) uvedl, že „krystaly šťavelanu vápenatého již byly pozorovány ve tkáních všech částí rostlinného těla“.

Přestože jejich morfologie byla studována, jejich mineralogie a charakterizace pomocí nových analytických metod, jako je Ramanova spektroskopie, vyžaduje podrobnější práci. Tato studie si klade za cíl poskytnout první data o speciaci hydrátů CaOx v rostlinách čeledi *Araceae* získaná přímo v rostlinných tkáních pomocí Ramanovy spektroskopie.

METODIKA

Na základě předchozího orientačního výzkumu (Horáková, 2022) bylo vybráno 10 rostlinných druhů z čeledi *Araceae*. Nákupem z různých komerčních zdrojů byli získáni vždy 2 zástupci stejného druhu, takže se nejednalo o dečinné rostliny nebo klony získané řezem.

Hlavní část výzkumu byla zaměřena na identifikaci CaOx v řezech rostlin pomocí Ramanovy spektroskopie. Kvantifikace separovaných krystalů CaOx byla následně provedena metodou práškové rentgenové difrakce.

Pomocí polarizačního mikroskopu byly pozorovány krystaly CaOx v 5 řezech na rostlinné tělo každého druhu z čeledi *Araceae*. Byly použity tři příčné řezy z rostlinného listu (okraj listu, střední část listu a část listu vedle hlavní žíly) a dva z částí řapíku (horní část řapíku a spodní část řapíku).

VÝSLEDKY A DISKUZE

Nejběžnějšími morfologickými typy u rostlin čeledi *Araceae* jsou raphidy a drúzy, které jsou především z COM. Jiné, méně obvyklé typy, jako jsou dipyramidy a kulaté nebo čtvercové agregáty, jsou typicky COD. Nejméně často zastoupenými typy byly struktury trihydrátu šťavelanu vápenatého (COT), včetně krystalického písku a kulatých nebo čtvercových agregátů.

V listech rostlin nejvíce převládaly morfologické typy šťavelanu vápenatého, jako jsou raphidy a drúzy (COM).

V rostlinných řapících, které byly studovány ve dvou různých příčných řezech v každé rostlině, byly nejhojnější raphidy a drúzy (složené z COM) spolu s menším krystalickým pískem a kulatými/čtvercovými agregáty (všechny COM, COD a COT).

V procházejícím světle pod polarizačním mikroskopem byly identifikovány pouze idioblasty s raphidy, drúzami a krystalickým pískem – naopak dipyramidy a čtvercové agregáty pozorovány nebyly. Proto je variabilita morfologických typů nižší než v datech pocházejících z mikroskopu v odraženém světle připojeného k Ramanovu spektrometru.

Whewellit (kalcium oxalát monohydrát, COM) byl nejběžnější formou šťavelanu vápenatého. Primárně se vyskytoval v listech a méně často v řapíku. Prevalence whewellitu v listech významně přispěla ke struktuře a fyziologickým funkcím rostliny (Prasad a Shivay, 2017). COM byla nalezena u všech rostlinných druhů a nejběžnější byla u *Diffenbachia seguine* Tropic snow.

Weddellit (dihydrát šťavelanu vápenatého, COD) byl primárně nalezen v řapíku, ale byl také přítomen podél okraje listu a poblíž hlavní žíly. Vytvářel kulaté agregáty převážně v řapíku a méně často v listech, kde se vyskytoval ve formě dipyramid.

Caoxit (kalcium oxalát trihydrát, COT) byl primárně vázán na řapík rostliny a nebyl typicky detekován ve struktuře listu. Existoval v různých

morfologiích v závislosti na druhu, představoval kulaté/čtvercové agregáty anebo krystalický písek.

V rostlinách tyto odlišné hydratační formy šťavelanů vápenatých vykazovaly různé morfologické vlastnosti, které ovlivnily celkovou fyziologii rostliny a adaptaci na její prostředí.

ZÁVĚR

U rostlin z čeledi *Araceae* se morfologické typy šťavelanu vápenatého (CaO_x) lišily mezi druhy, přičemž každý druh produkoval svou vlastní odlišnou kombinaci typů. Nejčastěji pozorovanými typy byly rafidy, drúzy a krystalický písek. Raphidy se v listech většiny rostlin vyskytovaly více než drúzy, ale počet drúz byl u některých druhů mírně vyšší (zejména u *Monstera deliciosa*). Drúzy byly pozorovány spíše ve střední části listů a v téměř stejném množství jako raphidy v části vedle hlavní žíly. Krystalický písek byl v listech rostlin nalezen v minimálním množství. Naproti tomu řapík většinou produkoval drúzy v horní části (téměř ve stejném množství jako raphidy), následovala největší produkce raphidů ve spodní části řapíku a pak krystalický písek s podobnými podíly v obou částech. Při srovnání výskytu listů a řapíků se drúzy častěji vyskytovaly v listových částech, zatímco v řapíku převažovaly raphidy.

U dvou zástupců téhož druhu se specifická morfologická forma může vyskytovat pouze u jednoho zástupce a u druhého může chybět. Tento rozpor mohl pramenit z různých faktorů, přičemž nejzřetelnější jsou environmentální rozdíly (Eco a Belonias, 2017; Coté et al., 2012). Tato studie ukázala, že hydratační formy CaO_x lze velmi efektivně studovat in vitro pomocí Ramanovy spektroskopie a potvrdila jejich variace v různých částech rostlinného těla. Proto umožnila další výzkum cyklu CaO_x a vlivu prostředí na tvorbu CaO_x ; více studií by bylo samozřejmě nezbytné pro komplexnější pochopení.

Poděkování: Zvláštní poděkování bych chtěl vyjádřit svému vedoucímu doc. Mgr. Janu Cempírkovi Ph.D. za odbornou pomoc, pozitivní přístup a nadšení. Dále bych chtěl poděkovat paní Mgr. Haně Cempírkové Ph.D. za pomoc a odborný pohled z botanického hlediska. Dále chci poděkovat panu Pavlu Kadlecovi za pomoc při sušení vzorků, dále panu Mgr. Daliboru Všianskému Ph.D. za RTG-analýzy mých vzorků a doc. Mgr. Radku Škodovi Ph.D. za pomoc s Ramanovým spektroskopem.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Coté, G.G., Gibernau, M., 2012: Distribution of calcium oxalate crystals in floral organs of Araceae in relation to pollination strategy. *American Journal of Botany* 99, 1231-1242.
- Eco, K. C., Belonias, B. S. (2017): Biomineralization of Calcium Oxalate Crystals in Leaves of (*L.*) Schott (*Araceae*) in *Colocasia esculenta* Response to Herbivory and Water Regime. *Annals of Tropical Research* 39, 54-69.
- He, H., Veneklaas, E.J., Kuo, J., Lambers, H., 2014: Physiological and ecological significance of biomineralization in plants. *Trends in plant science* 19, 166-174.
- Horáková, N., 2022: Spektroskopie hydrátů šťavelanu vápenatého v rostlinách, *Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, pp. 65.*
- Horner, H. T., Franceschi, V. R. (1980): Calcium oxalate crystals in plants. *The Botanical Review* 46, 361-427.
- Horner, H.T., Wagner, B.L., 1995: Calcium oxalate formation in higher plants, in S. R. Khan (ed.), *Calcium Oxalate in Biological Systems, 1st edition. CRC press, New York, NY.*
- Prasad, R., Shivay, Y.S., 2017: Oxalic acid/oxalates in plants: From self-defence to phytoremediation. *Current science*, 1665-1667.

ANALÝZA FEROCRÓMOVEJ TROSKY

Slavomír Hredzák¹, Marek Matik¹, Lenka Findoráková¹, Oľga Šestinová¹,
Anton Zubrik¹, Silvia Dolinská¹, Ingrid Znamenáčková¹, Ján Spišák²

¹Ústav geotechniky SAV, v.v.i., Watsonova 45, 04001 Košice, hredzak@saske.sk

²ATIM, s.r.o., Pekná 3, 040 01 Košice

ÚVOD

Základom pre výrobu chrómu a jeho zliatin je chromitová ruda. Celková ťažba tejto rudy v roku 2024 dosiahla hodnotu 47 mil. ton. Najväčšími producentmi sú (v mil. ton): JAR – 21,0; Turecko – 8,0; Kazachstan – 6,5; India – 4,1; Fínsko – 1,9; Brazília – 1,4; Zimbabwe – 1,1. Zásoby chromovej rudy sú geograficky veľmi silne koncentrované. Z 1 200 mil. ton zásob pripadá 540 mil. ton na Zimbabwe, 320 mil. ton na Kazachstan a 200 mil. ton na JAR, teda zásoby v Kazachstane a južnej Afrike predstavujú 95 % svetových zásob. V roku 2024 bola cena chromitovej rudy 340 USD/ton, cena chrómu 12,35 USD/kg, a cena ferrochrómu 3,97 USD/kg (Schulte, 2025).

Udáva sa, že v roku 2022 sa vyrobilo 15,2 mil. ton ferrochrómu (USGS, 2025), t.j. materiálu s obsahom Cr 50–70 % pre nekorodujúce ocele. Pre ten istý rok Ren et al. (2023) uvádzajú produkciu ferrochrómovej trosky v množstve 14,62 mil. ton. Množstvo trosky hlavne pri výrobe vysokouhlíkového ferrochrómu 1,1–1,6 násobok vyrobenej zliatiny (Saku et al., 2024).

ZLOŽENIE TROSKY

Ren et al. (2023) pre trosku nízkouhlíkového ferrochrómu udávajú chemické zloženie s prevahou CaO a SiO₂, nasleduje Al₂O₃, MgO, Cr₂O₃, a malé množstvo Fe₂O₃. Ohľadom mineralogického zloženia dominuje dikalciumsilikát 2CaO•SiO₂ (belit / larnit / Ca-olivín Ca₂SiO₄) s malým množstvom merwinitu Ca₃Mg(SiO₄)₂ a gehlenitu Ca₂Al₂SiO₇. Troska z vysokouhlíkového ferrochrómu obsahuje hlavne Al₂O₃ a MgO, ďalej SiO₂, obsah CaO je nízky. Hlavnou fázou je forsterit MgSiO₄, Cr-spinel Mg(Al_{1,5}Cr_{0,5})O₄ a spinel MgAl₂O₄.

Sahu et al. (2024) pre trosku vysokouhlíkového ferrochrómu ohľadom chemického zloženia uvádzajú zloženie 27–35 % SiO₂, 15–29 % Al₂O₃, 23–33 % MgO, 1–5 % CaO, 7–13 % Cr₂O₃ a 1,8–5 % FeO %. Mineralogické zloženie je nasledovné 57–68 % forsterit, 23–25 % spinel a 1–2 % čiastočne premenený chromit.

Kozicki et al. (2013) udávajú nasledovné mineralogické zloženie ferrochrómovej trosky: enstatit 31,3 %, kremeň 21,2 %, spinel 17,2 %, CrSi 10,1 %, forsterit a cristobalit po 7,1 %, magnezioferit 4 % a hematit 2 %.

METODIKA

Dodaná vzorka ferrochrómovej trosky bola podrobená nasledovným rozborom: i) GA (SiO₂, s.ž.), ii) AAS na prístroji VARIAN AA240FS (Fe, Cr, Al, Ca, Mg, Mn), iii) XRF - stolný spektrometer SPECTRO XEPOS model XEPO3 (Ti, Na, K, S), iv) RTG/XRD - difraktometer D8 Advance, Bruker AXS, v) dokumentácia vzoriek – mobil Xperia a monokulár Levenhuk DXT TV (zväčšenie do 30x).

VÝSLEDKY

Vzorka trosky je dokumentovaná na obr. 1-3. Chemické zloženie je uvedené v tab. 1. Difraktogram je zobrazený na obr. 4.

Tab. 1 Chemické zloženie trosky v %

CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	s.ž.
32,81	24,59	10,36	5,71	0,46	18,85
Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	S
5,24	2,93	0,32	0,16	0,19	0,25



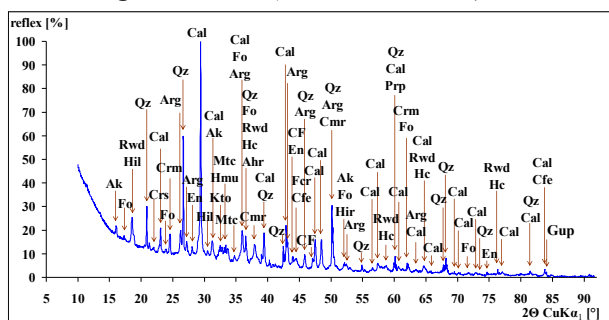
Obr. 1 Vzorka trosky (mierka v mm dole)



Obr. 2 Troska – drobné frakcie (mierka vľavo dole)



Obr. 3 Magnetické zrná (mierka v mm dole)



Obr. 4 Difraktogram trosky

V difraktograme ferochrómovej trosky dominujú ako hlavné fázy kalcit trigonálny CaCO_3 (Cal) a kremeň $\alpha\text{-SiO}_2$ (Qz). Nie sú to typické fázy trosky, skôr reprezentujú troskotvorné prísady. Bol pozorovaný aj výskyt aragonitu, rombický CaCO_3 (Arg).

Z ďalších minerálov, typickejších pre FeCr trosku, ktorých píky sú často prekryté kalcitom a kremeňom, možno uviesť: Mtc – monticellit CaMgSiO_4 , Rwd – ringwoodit $(\text{Mg,Fe}^{2+})_2\text{SiO}_4$, Ak – åkermanit (tu cca 75 % åkermanitovej zložky $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ a 25 % gehlenitovej zložky $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), Fo – forsterit Mg_2SiO_4 , En – enstatite $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, Crs – cristobalit tetragonálny SiO_2 , Hil – hillebrandit $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$, Kto – katoit $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1.5}(\text{OH})_6$ alebo $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, Prp – pyrop $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, Hir – hiroseit FeSiO_3 , Hmu – harmunit CaFe_2O_4 , Ahr – ahrensit SiFe_2O_4 , Crm – chromatit $\text{CaCr}^{6+}\text{O}_4$, He – hercynit $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Z reliktov úžitkových Fe–Cr zložiek boli pozorované píky pre: CF – ferochróm $\sigma\text{-CrFe}$,

Fcr – ferochromid $\text{Cr}_3\text{FeO}+0.4$ alebo $\text{Cr}_{1.5}\text{FeO}_{0.2}$, Cfe – chromferid $\text{FeO}+3\text{Cr}_{0.4}$ alebo $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_{0.2}$ a Gup – gupeiit $\text{FeO}+3\text{Si}$. Nedá sa ešte vylúčiť prítomnosť kovového železa $\alpha\text{-Fe}$ a chrómu Cr, taktiež aj karbidov ako Fe_3C , Fe_5C_2 , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 .

ZÁVER

Skúmaná vzorka ferochrómovej trosky je charakteristická vysokým obsahom CaO a SiO_2 . Mineralogické zloženie, kde dominuje kalcit a kremeň je atypické.

Pre využitie materiálu trosky je potrebné vykonať odstránenie zvyškov kovov a zliatin, prípadne ďalších kovonosných minerálov, pričom najschodnejším postupom sa javí magnetické rozdrúžovanie. Nemagnetický produkt by mohol nájsť uplatnenie v stavebníctve, magnetický kovonosný produkt možno vrátiť späť do procesu výroby ferochrómu.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektmi VEGA 2/0052/25 a VEGA 2/0116/23.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Kozicki, R., Wrightson, G., Graham, E., 2013: *Estimation of Slag in Ferrochromium. The Minerals, Metals and Materials Society, 2013.*
- Ren, C., Li, K., Wang, Y., Li, Y., Tong, J., Cai, J., 2023: *W Preparation and Hydration Mechanisms of Low Carbon Ferrochrome Slag-Granulated Blast Furnace Slag Composite Cementitious Materials. Materials 2023, 16, 2385.*
- Schulte, R.F., 2025: *Chromium, pp. 58-59. In: U.S. Geological Survey, 2025, Mineral commodity summaries 2025 (ver. 1.2, March 2025): U.S. Geological Survey, 212 p.*
- Sahu, N., Kapure, G.U., Kumar, P., Tripathy, S.K., Biswas, A., Randhawa, N.S., Paliwal, M., 2024: *T Value Extraction from Ferrochrome Slag: A Thermochemical Equilibrium Calculation and Experimental Approach. Minerals 2024, 14, 1097.*
- USGS, 2025: *Advance Data Release of the 2022 Annual Tables, U.S. Geological Survey, February 19, 2025.*

OVERENIE ADSORPČNÉHO POTENCIÁLU MODIFIKOVANÝCH VZORIEK SORBENTOV PRE NIKEL

Jana Hroncová, Alena Luptáková, Silvia Dolinská, Jaroslav Briančin

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

ÚVOD

Riešenie problematiky výtokov banských vôd, s cieľom čo najviac zabrániť kontaminácii prostredia a zároveň dosiahnuť selektívne získavanie jednotlivých kontaminantov (Fe, Mn, Cu, Cd, Ni, Zn, a i.) ako strategicky významných prvkov si vyžaduje mnohokrát špecifický prístup. Okrem precipitácie kovov je sorpcia pomocou rozličných typov sorbentov ďalšou z možností ako vylúčiť tieto prvky. Pre vytvorenie stabilných častíc sa využívajú rôzne techniky pred/úpravy sorbentu, pomocou chemických látok alebo fyzikálnych metód. Jedným zo spôsobov je zachytenie v polymérnej matici. Modifikácia môže mať značný vplyv na výsledné vlastnosti, veľmi často dochádza k zvýšeniu sorpčnej kapacity, čo je žiaduce pri využití pre environmentálne aplikácie (Han et al., 2019).

V tejto práci boli študované 2 typy materiálov vo viacerých variantoch a uplatnenie ich modifikantov pri selekcii niklu z vôd. Ide o biogénne precipitáty vo forme sulfidov a ílové minerály skupiny smektitu, u ktorých už boli preukázané výborné sorpčné schopnosti pri eliminácii iných toxických prvkov z roztokov (Dolinská et al., 2018). Špecifické biogénne sulfidické minerály, známe ako a efektívny typ biosorbentu (Jong a Parry, 2004), vznikajú využitím metabolických aktivít síran-redukujúcich baktérií (SRB) a ich produktov. Ílové minerály vďaka svojej výbornej schopnosti prijímať do kryštálovej štruktúry ďalšie „hostujúce“ látky sú vhodným východiskovým materiálom pre štruktúrnú modifikáciu, sú ľahko dostupné, netoxické a majú vysoký špecifický povrch (Ruiz-Hitzky a Van Meerbeek, 2006).

METODIKA

Na prípravu boli použité dve vzorky montmorillonitu (tab. 1): SAz-2, STx-1b zo zdroja Clays Repository, Clay Minerals Society, USA, ktoré obsahujú v medzivrstve kationy Ca^{2+} . Treťou skúmanou vzorkou bol kal vyprodukovaný zmesnou kultúrou SRB použitím DSM-63 (Postgate, 1984),

tvorený predovšetkým sulfidmi železa (Jenčárová, et al., 2014).

Tab. 1 Prehľad použitých vzoriek montmorillonitov (Detekované: ^aRTG analýzou, ^bFTIR spektroskopiou

Vzorka	Popis	Lokalita	Nečistoty	
			RTG ^a	FTIR ^b
SAz	CaMMT	Arizona	-	opál
STx	CaMMT	Texas	opál	kristobalit

Alginát sodný rozpustený v destilovanej vode vytvára polysacharidový gél, ktorý poslúžil ako matrica na imobilizáciu práškov, resp. zrazenín z kalu. Pre naše vzorky bol zvolený obsah sorbentu v géle: 1 % pre montmorillonity, resp. 2,5 % pre sulfidy. Po homogenizácii a stabilizácii boli vytvorené zmesi prekvapkávané do roztoku 0,2 M chloridu vápenatého a nepretržite miešané pomocou magnetického miešadla nasledujúcich 120 minút. Vytvorené guľôčky boli prepláchnuté destilovanou vodou a vysušené. Rovnakým postupom bola pripravená kontrolná vzorka čistého alginátu vápenatého.

Štruktúra a zloženie modifikovaných sorbentov boli analyzované pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu s EDX (FE MIRA 3 TESCAN). Infračervené spektrá analyzovaných vzoriek boli merané na FTIR spektrometri Bruker Tensor 27 vybaveného dGTS/KBr detektorom v strednej oblasti IČ žiarenia ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Spektrá boli snímané technikou KBr tablety (64 scanov, rozlíšenie 4 cm^{-1} , s navážkou 200 mg KBr a 1 mg vzorky, priemer tabletky 13 mm).

Sorpčné experimenty v trvaní 24 hodín boli realizované použitím 100 ml modelových roztokov s počiatočným obsahom niklu 10 - 100 mg/l a s navážkou sorbentu 0,1 g. Hodnota pH roztokov na začiatku pokusov bola $5,8 \pm 0,05$. Koncentrácie kovov boli stanovené pomocou atómového absorpčného spektrometra VARIAN AA240FS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Prvkové zloženie vytvorených sorbentov zo záznamov bodovej EDX analýzy uvádza Tab.2. M1 a M2 zodpovedajú montmorillonitovým práškom (SAz, STx) v algináte, vzorka K je zmesou alginátu

a kalu vyprodukovaného SRB. SEM snímky potvrdili guľôčky priemernej veľkosti 1,2 - 1,5 mm vo všetkých vzorkách. Z FTIR analýzy vyplynulo, že infračervené spektrá alginátu vápenatého sú charakteristické absorpčnými pásmi v rozsahu 3600 - 3000 cm^{-1} prislúchajúcimi valenčnej vibrácii -OH skupiny a absorpčnými pásmi -CH skupiny v oblasti vlnových dĺžok 2930 - 2845 cm^{-1} . Pozorované pásy 1620 cm^{-1} a 1420 cm^{-1} možno priradiť asymetrickým a symetrickým valenčným

vibráciám karboxylovej COO- skupiny. Spektrá vzoriek M1 a M2 sú zmesou spektra alginátu a montmorillonitu. Rozdiely medzi nimi a „čistými“ alginátovými guľôčkami sú detegovateľné pri 3631 cm^{-1} , čo zodpovedá valenčným vibráciám -OH skupín molekúl vody; 1044, 623 a 523 cm^{-1} zodpovedá valenčnej vibrácii Si-O skupiny v tetraedrickom $[\text{SiO}]^4$, 916 cm^{-1} valenčným vibráciám Al-Al-OH a 798 cm^{-1} zodpovedá väzbe Si-O v SiO_2 .

Tab. 2 Zloženie sorbentov po imobilizácii v algináte

Vzorka	Prvok [hm. %]									
	O	C	Cl	Ca	Si	Al	Fe	S	Na	Mg
M1	37,5	24,5	18,1	15,3	2,9	1,1	-	-	0,3	0,3
M2	41,7	25,3	10,0	12,1	8,0	2,0	-	-	0,5	0,4
K	30,9	21,6	22,5	14,8	-	-	5,6	2,9	1,0	0,7

Hodnoty sorpčnej kapacity (q) dosiahnutej po 24 hod. v závislosti od počiatkovej koncentrácie (c_0) niklu sumarizuje tab. 3. Percentuálne vyjadrenie predstavuje celkové množstvo odstránených kationov z roztokov.

Tab. 3 Sorpčná kapacita modifikovaných sorbentov pre nikel

c_0 [mg/l]	q - M1		q - M2		q - K	
	[mg/g]	[%]	[mg/g]	[%]	[mg/g]	[%]
10	5,27	52,0	5,67	55,9	6,30	61,2
20	8,43	42,3	9,06	45,8	10,83	53,6
50	13,93	29,3	16,72	35,3	20,30	41,0
100	25,38	25,4	27,72	27,8	28,08	27,8

Z výsledkov vyplýva, že trend u všetkých vzoriek bol veľmi podobný, najvyššie hodnoty však dosiahla vzorka modifikovaného biosorbentu. Potvrzuje to aj ďalší faktor, a to ten, že menší počet guľôčok u vzorky K s vyššími priemernými hmotnosťami (0,0028 g) v porovnaní s 0,0020 g pre M1 a M2, v stanovenej navážke, a teda menšia dotyková plocha vzorky s roztokom, sa prejavila na dosiahnutí vyšších hodnôt sorpčných kapacít.

ZÁVER

Výsledky zrealizovaných experimentov preukázali, že nami vybrané vzorky, s už overenými sorpčnými schopnosťami, aj po modifikácii, t.j. imobilizácii v algináte za vzniku stabilných guľôčok, predstavujú vhodný typ materiálu pre sorpciu niklu, čo dáva predpoklad na ich praktické využitie v podobe filtračnej náplne v kolóne pri jeho eliminácii z reálnej banskej vody.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla za finančnej podpory EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V03-00083, grantovej agentúry VEGA v rámci riešenia projektu č. 2/0108/23 a Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-20-0140.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Dolinská, S., Znamenáčková, I., Danková, Z., Hredzák, S., 2018:** Adsorption properties of modified bentonite from the Slovak deposit. *Biotechnology & Metals 2018: e-Proceedings of the 5th International Scientific Conference, Košice, 22-26.*
- Han, H., Rafiq, M.K., Zhou, T., Xu, R., Mašek, O., Li, X., 2019:** A critical review of claybased composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials, 369, 780-796.*
- 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.*
- Jong, T., Parry, D.L., 2004:** Adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(II), and As(V) on bacterially produced metal sulfides. *Journal of Colloid and Interface Science, 275, 61-71.*
- Postgate, J.R., 1984:** *The sulphate-reducing bacteria.* Cambridge, Cambridge University Press, 208 p.
- Ruiz-Hitzky, E., Van Meerbeek, A., 2006:** Clay Mineral- and Organoclay- Polymer Nanocomposite. *Handbook of Clay Science, Eds. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., Elsevier, Amsterdam, 583-621.*

MELIATIKUM – NOVÝ POHĽAD NA JEHO GEOLOGICKÚ STAVBU A GEODYNAMICKÚ EVOLÚCIU NA ZÁKLADE LITOLOGICKÝCH A GEOCHEMICKÝCH ÚDAJOV

Peter Ivan

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

ÚVOD

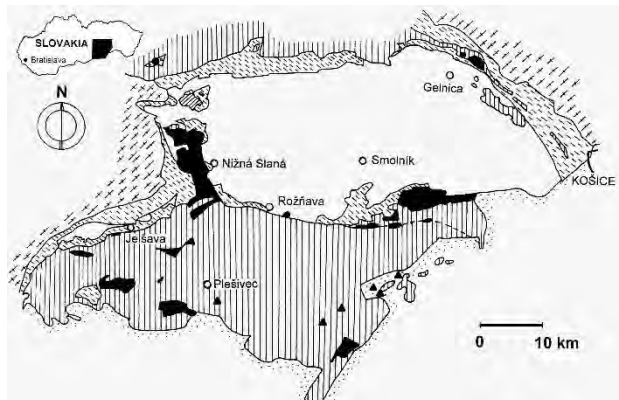
Západné Karpaty možno charakterizovať ako zložitý orogén alpínskeho typu (Frisch et al., 2011), ktorý bol vytvorený viacerými na seba naloženými orogenetickými cyklami prebiehajúcimi ako viacnásobne sa opakujúci Wilsonov cyklus. Každý z týchto cyklov zahŕňal teda vznik, otvorenie a rozpínanie oceánu nasledované jeho subdukciou a finálnou kolíziou jeho okrajov. Podľa súčasných poznatkov boli takéto cykly štyri: (1) cenerijský, (2) variský, (3) eoalpínsky a (4) neoalpínsky. Hoci dominujúci vplyv na formovanie kôry v oblasti Západných Karpát mali prvé dva cykly, každý z nich tu zanechal svoje stopy v podobe horninových komplexov, metamorfických účinkov alebo tektonických prejavov. Z nich osobitú pozornosť si zasluhujú stopy bezprostredne súvisiace z históriou oceánov a ich okrajových častí, nakoľko sú spravidla nositeľom podstatnej časti geologickej informácie o geodynamicknej evolúcii orogenetického cyklu. V prípade eoalpínskeho orogenetického cyklu sú tieto stopy sústredené v superjednotke meliatika.

Meliatikum predstavuje objemovo nevýznamný segment tvoriaci súčasť horninových komplexov vnútorných Západných Karpát. Tradične sa považuje za relikv vrchnotriasovo-vrchno-jurského Meliatskeho oceánu, ktorý sa vo väčšine geodynamických rekonštrukcií pokladá za samo-statnú entitu – za malý okrajový oceánsky bazén globálneho oceánu Neotethys. V skutočnosti je táto interpretácia stále otvorenou otázkou, rovnako ako etapy jeho vývoja, či primárna pozícia jeho sutúry. V nasledujúcich riadkoch sa pokúsime zosumarizovať súčasné poznatky týkajúce sa najmä tektonickej pozície, litologického členenia, geochemických charakteristík magmatitov meliatika, ako aj geochronologických údajov vzťahujúcich sa k tejto jednotke, s cieľom aspoň zčasti zodpovedať niektoré otvorené otázky, ako je geodynamická evolúcia Meliatskeho oceánu či pozícia meliatika v mozaike analogických komplexov príbuzného veku v alpsko-karpatsko-dinárskom priestore.

GEOLOGICKÁ POZÍCIA MELIATIKA

Ako už bolo uvedené, meliatikum je súčasťou stavby vnútorných Západných Karpát, kde paraautochtón paleozoických jednotiek gemerika je prekrytý sústavou obalových príkro-vov, ktoré sú priradované ku trom superjednotkám (od spodu nahor): (1) meliatiku, (2) turnaiku a (3) siliciku. Do meliatickej superjednotky sú zahrnuté všetky komplexy hornín, ktoré (1) obsahujú z relikty oceánskej kôry, (2) boli priamo ovplyvnené procesmi súvisiacimi s uzatváraním oceánskej panvy (metamorfizmus subdukčného typu) alebo (3) vznikli v prevažne pelagickom prostredí na oceánskych okrajoch. Meliatikum v súčasnej stavbe tvorí teda príkrovovú jednotku, zloženú z zo silne tektonicky redukovaných a deformovaných čiastkových príkrovov až tektonických šupín, ktorej konečná podoba súvisí najmä s vrchnokriedovou etapou formovania príkrovov v Západných Karpatoch. Ako celok predstavuje relatívne tenkú polohu, hoci jej mocnosť vykazuje výrazné lokálne variácie. Leží medzi vulkanicko-sedimentárnymi, sedimentárnymi a evaporitickými horninami permského veku v podloží a spodnotriasovými klastickými sedimentami a karbonátmi silického príkrovu a jeho analógov. Násun meliatika prebehol už na zložitú príkrovovú stavbu paleozoických hornín. Už hotová tektonická stavba podľa hla postpríkrovovému rozsemen-tovaniu do blokov a ich vertikálnemu rozčleneniu spojenému s ďalšou deformáciou, tektonickou redukciou a následnou eróziou. Z tohto dôvodu vystupujú jednotky meliatika v súčasnej stavbe len zväčša v podobe menších izolovaných výchozov spod mladších jednotiek (obr. 1). Tieto výchozy sa vyskytujú v rámci štyroch tektonických blokov: (1) južne o rožňavskej línii, (2) medzi rožňavskou a mlyneckou línii a (3) na línii Košice-Krompachy-Dobšinská Ľadová Jaskyňa tvoriacej hranicu medzi dvomi blokmi paleozoika vymedzenými mlyneckou a lubenícko-margecianskou línii. Jednotlivé výchozy, napriek značnej pestrosti, vykazujú v rámci blokov aj isté spoločné znaky, týkajúce sa najmä litológie a metamorfnej premeny. Najvýraznejšie sa to prejavuje v bloku medzi rožňavskou a mlyneckou línii, kde meliatikum ako celok

vykazuje znaky subdukčnej metamorfózy (príkrov Bôrky, Mello et al., 1998).



Obr. 1 Rozšírenie meliatika vo vnútorných Západných Karpatoch

Za súčasť meliatika možno považovať aj jednotky Bodva, Darnó a Szarvaskó. S históriou vzniku Meliatskeho oceánu sú pravdepodobne spojené aj paraautochtónna jednotka a príkrov Monosbél v pohorí Bükk. Meliatikum po svojom sformovaní slúžilo následne ako zdroj sedimentárneho materiálu, ktorý nachádzame v podobe valúnov vo vrchnokriedových konglomerátoch Dobšinskej Ľadovej Jaskyni alebo v klapskej a manínskej jednotke príbradlového pásma.

Litotektonické členenie meliatika

Napriek malému plošnému rozšíreniu sa horninové komplexy meliatika vyznačujú veľkou pestrosťou litologických typov hornín, ktorá súvisí so špecifickou geologickou históriou tejto jednotky. Hoci reprezentuje jediný zachovalý záznam po Meliatskom oceáne sú v nej prekvapivo horniny oceánskeho dna zastúpené len podradnej miere. Žiadne časti oceánskej kôry s primárne zachovalou magmatickou stratigrafiou v podobe kompaktného ofiolitového príkrovu sa tu nevyskytujú. Oceánske horniny sú prítomné len ako bloky variabilnej veľkosti (metre až prvé stovky metrov) predstavujúce zložku sedimentárnych melánží, ktoré v meliatiku dominujú, prípadne ako klastický materiál v podobe valúnov v konglomerátoch derivovaný z týchto melánží. Ide teda o rozčlenené ofiolity, ktoré sú reprezentované takmer výlučne len najvyššími členmi ofiolitovej sukcesie – teda hlbokooceánskymi sedimentami, efuzívnymi bazaltami a doleritmi, len ojedinele gabrami a menšími telesami plášťových metaperidotitov. Metaultramafity ako jediné sú prítomné aj v podobe rozsiahlejšieho príkrovu (okolo 100 km² pri mocnosti až nad 500 m), avšak ide o útvar prekrytý mladšími neogénnymi sedimentami. Horniny oceánskeho dna sú v melánžach dopre-vádzané prevažne blokmi karbonátov, v menšej miere aj nekarbonátových sedimentov a tiež vulkanitov neoceánskeho pôvodu, ktoré však mali súvis s

evolúciou vlastného oceánskeho bazénu. V meliatskej jednotke sú v podobe šupín až malých príkrovov zastúpené aj horniny primárne tvoriace kontinentálny okraj Meliatskeho oceánu.

Na základe pozície jednotlivých výskytov voči hlavným tektonickým štruktúram, osobitostí ich litológie a metamorfných zmien možno v meliatiku vyčleniť nasledovné formácie (Ivan, 2002; Ivan et al., 2019): (1) jaklovecká formácia (fm.), (2) skupina formácií príkrovu Bôrky (hačavská, kobeliarovská, steinbergská, nižnoslanská, jasovská, bučinská a rudnícka), (3) meliatska fm., (4) formácia údolia Bodvy, (5) formácia Darnó a (6) formácia Szarvaskó.

Jaklovecká fm. Predstavuje najsevernejšiu formáciu meliatika a tvorí ju nesúvislý silne tektonicky redukovaný príkrov vystupujúci miestami v asociácii s evaporitovými brekciami medzi pruhom hornín krompašskej skupiny a zelenkastými prípadne fialovými bridlicami patriacimi pravdepodobne báze silického príkrovu. Tvorí ho melánž blokov variabilnej veľkosti tvorená klastickými sedimentami, vápencami a dolomitmi aniského veku, červenými ladinskými až karnským kremíťmi bridlicami s rádioláriami (Mock et al., 1998; Putiš et al., 2019), bazaltami, serpentinitizovanými ultrabazitmi, zriedkavejšie aj metadacitmi a ryolitmi, uloženými v matrixe zloženom z tmavosivých až zelenosivých bridlic s preplástkami siltovcov, pieskovcov, silicítov alebo vápencov jurského veku. Bazalty sú čiastočne metamorfované podmorskou hydrotermálnou metamorfózou. Sporadické žilky obsahujúce Mg-riebeckit indikujú krátku fázu metamorfózy za zvýšeného tlaku (Ivan et al., 2009). Pokračovanie meliatika jakloveckej formácie na západ pod mezozoikom Stratenskej hornatiny indikujú sporadické výskyt ofiolitového materiálu v podobe malých blokov alebo valúnov vo vrchnokriedových konglomerátoch až do oblasti Dobšinskej Ľadovej Jaskyne.

Ako už bolo uvedené, spoločným znakom skupiny formácií príkrovu Bôrky je, že prešli štádiom metamorfnej premeny v HP/LT podmienkach (Mello et al., 1998). Avšak jej rozdielne podmienky, spolu s rozdielmi v litológii, veku i charaktere magmatizmu indikujú, že pod názvom príkrov Bôrky sa skrýva zväzok tektonicky zblížených čiastkových príkrovov veľmi rozdielného pôvodu. Priamy súvis s formovaním oceánskeho bazénu Meliatskeho oceánu majú len formácie hačavská, kobeliarovská a steinbergská, kým formácie nižnoslanská, jasovská a bučinská reprezentujú komplexy kontinentálneho okraja, zatiahnuté pri kolízii do zóny subdukcie (Ivan et al., 2019).

Hačavská fm. predstavuje sedimentárnu melánž metamorfovanú ako celok v podmienkach fácie modrých bridlíc bez znakov retrogresie. Olistolity sú tvorené metamorfovanými karbonátmi, tmavými aj červenými silicitmi bazaltmi, doleritmi, serpentinizovanými ultramafitmi a zriedka aj gabrami. Bloky sú uložené v matrixe tvorenom šedými, tmavosivými prípadne aj zelenými (preplavený bázičný materiál) fylitmi. Typy blokov a matrixu varujú medzi jednotlivými lokalitami. Spoločným znakom kobeliarovskej a steinbergskej fm. je retrogresia do fácie zelených bridlíc. Obe predstavujú sedimentárnu melánž. Kým v prvej z nich dominujú olistolity mramorov a metadoleritov v prostredí šedých bridlíc, v druhej prevládajú olistolity metabazaltov rôznej zrnitosti a červených hlbokooceánskych silicitov v matrixe sivočienych fylitov. Nižnoslanská fm. je polymetamorfovaný vulkanosedimentárny komplex staropaleozoického veku s telesami metabazaltov. Na počiatočnú premenu vo fáciu epidotických amfibolitov bola naložená HP/LT metamorfóza a lokálne aj retrogresia do LP/LT podmienok. Jasovská a bučinská fm. sú vulkanicko-sedimentárne komplexy permského veku so sporadickými acídnyimi vulkanitmi alebo vulkanoklastikami a obe nesú znaky HP/LT metamorfózy.

Meliatska fm. s.s. zahŕňa o.i. aj klasickú lokalitu pri obci Meliata a predstavuje melánž tvorenú hlavne olistolitmi rôznymi typmi triasových vápencov a dolomitov (vek anis-ladin príp. karn), červených a šedých silicitov (ladin) uložených v tmavosivých, sivých alebo sivozele-ných bridliciach jurského veku (vrchný calloway - spodný oxford; Mock et al., 1998) lokálne s preplástkami rádiolaritov. Prítomné sú aj olistolity resp. telesá slabo- až nemetamorfovaných bazaltov a olistolity serpentinitov. Bodva fm. je reprezen-tovaná blokmi metabazaltov, metadoleritov a serpentinitov v salinárnej melánži. V bloku meta-doleritu boli zistené znaky HP/LT metamorfnej fázy. Darnó fm. má tiež charakter melánže, v matrixe jurského veku sú prítomné bloky triaso-vých pillow bazaltov, mandľovcových bazaltov a peperitov spolu s blokmi rádiolaritov veku ladin-karn alebo bath-calloway (Kiss et al., 2010) Szarvaskő fm. predstavuje komplex tmavých siliciklastických sedimentov jurského veku do ktorých intrudovali gabrá a ich diferenciáty a súčasne sa formovali aj lávové prúdy poduškových bazaltov. (Kovács & Haas, 2010).

MAGMATICKÉ HORNINY MELIATIKA

Petrografické a najmä geochemické štúdium metabazaltov meliatika ukázalo dve pozoruhodné skutočnosti a to: (1) veľkú pestrosť ich geochemických typov a (2) vzácny výskyt

metabazaltov blízkych typickému oceánskemu N-MORB typu. Súčasne možno pozorovať úzku väzbu medzi úzku väzbu medzi geochemickým typom bazaltu a sedimentárnym prostredím, do ktorého sa bazalt vylieval. Je očividné, že v severnejšie lokalizovaných výskytoch meliatika dominujú typy, ktoré sú bežné v suprasubdukčných typoch ofiolitov, prípadne v intraoceánskych ostrovných oblúkoch. Len zriedka sa vyskytujú bloky metabazaltov s afinitou k vnútroplášťovým alkalickým bazaltom. Z metabazaltov s predpokladaným triasovým vekom sa najviac blížia oceánskym N-MORB metabazaltom z veľkého olistolitu v Jaklovciach, kde vystupujú v asociácii s červenými kremíťmi hlbokooceánskymi sedimentami. Ich oceánsky pôvod potvrdzuje aj izotopické zloženie Nd ($\epsilon\text{Nd}_{240} = +7-8$; Putiš et al., 2019) Metabazaltom mimo tohto olistolitu majú suprasubdukčnú afinitu, alebo majú priamo oblúkové charakteristiky. Geochemicky blízke N-MORB sa zdajú aj metabazaltom steinbergskej formácie ($\epsilon\text{Nd}_{240} = +7,6$) taktiež asociujúce červenými hlbokooceánskymi sedimentami, podobne ako metabazaltom z konglomerátov v Dobšinskej Ľadovej Jaskyni. Metabazaltom v hačavskej fm., ktoré sa vylievali do čisto karbonátového prostredia zodpovedajú geochemicky vápenato-alkalickým bazaltom (CAB) s plášťovým zdrojom zreteľne odlišným od oceánskeho ($\epsilon\text{Nd}_{240} = +1,5$), kým metabazaltom súvisiace s karbonatickými bridlicami alebo s rádiolaritmi už vznikali z ochudobneného zdroja blízkeho oceánskemu. Ojedinelé bloky metabazaltov prípadne metagabier s afinitou k alkalickým vnútroplášťovým bazaltom (obohatený plášťový zdroj; $\epsilon\text{Nd}_{240} = +4,9$) môžu predstavovať relikty po subdukovaných podmorských horách. Zloženie blízke typickému N-MORB má bazalt jurského veku z meliatskej fm. s.s. V južných formáciách meliatika Darnó a Szarvaskő dominujú metabazaltom blízke typu E-MORB. V Szarvaskő fm. je magmatická aktivita jurského veku. Popri bázičných magmatitoch sa v meliatickej zriedkavo vyskytujú aj acídnejšie horniny. V serpentinitovom lome v Dobšinskej bolo v melánži hačavskej fm. zistené teleso HP/LT metamorfovaného intermedialného vulkanoklastika (Ivan & Méres, 2009) identické s tenkými preplástkami v hlbokooceánskych sedimentoch v tejto formácii. U-Pb datovanie na zirkónoch (Putiš et al., 2019) poskytlo vek $245,5 \pm 3,3$ Ma (anis) a na základe hodnoty $\epsilon\text{Nd}_{240} = -6,4$ mal tento vulkanizmus kontinentálny zdroj.

GEODYNAMICKÁ EVOLÚCIA MELIATIKA

Riešenie základných otázok geologickej evolúcie Meliatskeho oceánu neobyčajne sťažuje malý priestorový rozsah meliatika a fragmentárny

charakter relevantného horninového materiálu v podobe blokov v melanžiach. Na základe výsledkov doterajšieho štúdia zachovaného geologického záznamu môžeme konštatovať, že bazén Meliatskeho oceánu mal zjavne oceánsky charakter s vyvinutou oceánskou kôrou a abysálnymi kremitými sedimentami uloženými pod úrovňou CCD. K vlastné otvoreniu oceánu došlo vulkanickým riftingom na kôre stavbou blízkej súčasnému gemeriku (cf. paleozoické horniny v príkrove Bôrky) pravdepodobne ešte pred spodným triasom, pričom najneskôr v ladine už dosiahol hĺbky presahujúce CCD. V tomto období mohlo dôjsť došlo k začiatku intraoceánskej subdukcie (prítomnosť boninitov) a k formovaniu ostrovného oblúka (vulkanity typu IAT a CAB). Pred 150-160 Ma boli do subdukčnej zóny zatiahnuté aj horniny intraoceánskeho oblúka a kontinentálneho okraja oceánu, pričom bol aktivizovaný magmatizmus v zaoblúkovom bazéne. Možno špekulovať, že v spodnej kriede došlo k uzatvoreniu bazénu a vo vrchnej kriede k tvorbe príkrovej stavby. Meliatsky oceán nepredstavoval samostatný oceánsky bazén, ale bol západným pokračovaním dinársko-helénskej sústavy ofiolitov a do súčasnej pozície bol laterálne presunutý ako súčasť bloku ALCAPA pozdĺž stredomaďarskej línie v miocéne (Ivan, 2002; Kiss et al., 2012).

Pod'akovanie: práca vznikla ako súčasť výskumu na úlohe APVV-22-0134.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Frisch, W., Meschede, M., Blakey, R., 2011:** *Plate tectonics. Continental drift and mountains building.* Heidelberg, Springer-Verlag, 1-212.
- Ivan, P., 2002:** *Relics of the Meliata Ocean crust: Geodynamic implications of mineralogical, petrological and geochemical proxies.* *Geologica carpath.*, 53, 4, 245-256.
- Ivan, P., Méres, Š., 2009:** *Olistolit metamorfitu fácie modrých bridlic v dobšinskom serpentinitovom lome - dôkaz väzby ultrabázického telesa k hačavskej formácii príkrovu Bôrky.* *Mineralia slov.*, 41, 4, 407-418.
- Ivan, P., Méres, Š., Plašienka, D., 2019:** *Lithology and tectonic structure of the HP/LT metamorphosed composite Bôrka nappe: An important clue to the Meliata Ocean geological history.* In: *Proceedings of Geologica carpathica 70 conference.* Broska I., Kohút, M., Tomašových A. (eds.). Bratislava, Earth Sci. Inst. Slovak Acad. Sci., 29-32.

- Ivan, P., Méres, Š., Sýkora, M., 2009:** *Magnézio-riebeckit v červených silicitoch a bazaltoch z Jakloviec (jaklovecká formácia meliatika) - indikátor iniciálneho štádia vysokotlakovej subdukčnej metamorfózy.* *Mineralia Slovaca*, 41, 4, 419-432.
- Ivan, P., Spišiak, J., Hovorka, D., 2013:** *Geochemické typy metabazitov v obliakoch kriedových konglomerátov z Dobšinskej ľadovej jaskyne a ich význam pre poznanie evolúcie Meliatskeho oceánu* In: *Geochémia 2013.* Slaninka, I., Jurkovič, L., Ďurža, O., (eds.). *Konf. Symp. Sem. Bratislava, Štát. Geol. Úst. D. Štúra*, 66-69.
- Kiss, G., Molnár, F., Palinkaš, L.A., Kovács, S., Horvatič, H., 2012:** *Correlation of Triassic advanced rifting-related Neotethyan submarine basaltic volcanism of the Darnó Unit (NE-Hungary) with some Dinaridic and Hellenidic occurrences on the basis of volcanological, fluid-rock interaction, and geochemical characteristics.* *Int. J. Geol. Sci.*, 101, 1503-1521.
- Kovács, S., Haas, J., 2010:** *Displaced South Alpine and Dinaridic elements in the mid-Hungarian zone.* *Centr. eur. Geol.*, 53, 2-3, 135-164.
- Mock, R., Sýkora, M., Aubrecht, R., Ožvold'ová, L., Kronome, B., Reichwalder, P., Jablonský, J., 1998:** *Petrology and petrography of the Meliaticum near the Meliata and Jaklovce Villages, Slovakia.* *Slovak geol. Mag.*, 4, 223-260.
- Putiš, M., Soták, J., Li, Q.-L., Ondrejka, M., Li, X.-H., Hu, Z., Ling, X., Nemeč, O., Németh, Z., Ružička, P., 2019:** *Origin and age determination of the Neotethys Meliata Basin ophiolite fragments in the Late Jurassic–Early Cretaceous accretionary wedge mélange (Inner Western Carpathians, Slovakia).* *Minerals*, 9, 11, 652, 1-38.

MONITOROVANIE ROPNÝCH LÁTOK V RUŠŇOVOM DEPE (CARGO) NITRA – SK/EZ/NR/559

Michal Jankulár, Ivan Györög, Jozef Kordík, Igor Stríček, Ondrej Brachtýr

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

ÚVOD

Od roku 2016 (do súčasnosti) prebiehal v rámci úloh ŠGÚDŠ „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť“ a „Udržateľnosť projektu Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“ monitoring podzemných vôd na potvrdenej environmentálnej záťaži (kategória B Registra IS EZ) Nitra – rušňové depo (Cargo) (identifikačný kód SK/EZ/NR/559) pri železničnej stanici v Nitre (Kordík et al., 2020; 2023). Monitorovanie nadväzuje na geologický prieskum životného prostredia s analýzou rizika a so štúdiou uskutočniteľnosti s názvom „Prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťaže NR (018) / Nitra – rušňové depo (Cargo)“ (Tupý et al., 2015), ktorý nadväzuje najmä na výsledky prieskumu Vranu (2008).

Cieľom príspevku je stručné zhodnotenie znečistenia podzemných vôd najmä ropnými látkami (C₁₀-C₄₀) v užšom okolí depa, a v širšom okolí skúmanej lokality aj tetrachlóretylénom (PCE) a chloridmi. Monitorovanie bolo realizované ŠGÚDŠ v rokoch 2016–2024, pričom boli v podzemných vodách zistené pretrvávajúce nadlimitné obsahy (>ID a >IT kritériá v zmysle smernice MŽP SR č.1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia) najmä C₁₀-C₄₀ v okolí bývalých podzemných nádrží rušňového depa (RD).

METODIKA PRÁC

Monitorovanie podzemných vôd v okolí skúmanej lokality koncepcne nadväzovalo na geologický prieskum Tupého et al. (2015) a prebiehalo s frekvenciou 1 až 3 krát ročne. Merané *in situ* boli hladiny a fyzikálno-chemické ukazovatele podzemnej vody, ktoré boli následne vzorkované dynamickým začerpaním z vodného stĺpca vrtu. Okrem ropných látok (C₁₀-C₄₀) boli v podzemnej vode sledované aj ďalšie chemické ukazovatele: HCO₃⁻, CO₃²⁻, OH⁻, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CHSK_{Mn}, As, Sb, Cd, Pb, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, V, Zn, P_{celk}, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Fe_{celk}, Mn²⁺, Al, B, Ba, Sr, prechavé chlórované alifatické uhlíkovodíky (1,2 dichlóretán; 1,1,1 trichlóretán; dichlóretán;

trichlóretán; tetrachlóretán; vinylchlorid; 1,1-dichlóretán; cis-1,2-dichlóretán; trans-1,2-dichlóretán; trichlóretán; tetrachlóretán, trihalometány, dibrómmchlórmetán). Analytické práce boli realizované v Geanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V práci Vranu (2008) bolo zistené, že pravdepodobne neodbornou manipuláciou s ropnými látkami došlo k ich úniku a ku kontaminácii horninového prostredia a podzemných vôd v areáli RD v Nitre. Geologickým prieskumom (Tupý et al., 2015) a následným monitorovaním bola potvrdená a viackrát nameraná voľná hladina ropných látok najmä v okolí prečerpávacej stanice a existujúcich, no dnes už nevyužívaných (zakonzervovaných) podzemných nádrží pohonných hmôt v RD. Obsah ropných látok v podzemnej vode niekoľkonásobne presahuje limitné kritériá (> IT) pre C₁₀-C₄₀ (tab. 1). Z horninového prostredia majú vzhľadom na šírenie sa znečistenia do podzemných vôd najväčší význam kvartérne sedimenty Nitry, tvorené najmä štrkopieskami, prekrytými povodňovými hlinami. Vzhľadom na smer prúdenia podzemných vôd, prevažne zo západu až juhozápadu na východ, možno očakávať distribúciu znečistenia ropnými látkami do prostredia koľajiska, čo však nebolo overené sondami, a následne ich postupnú prirodzenú atenuáciu. Rýchlosť vyplavovania a distribúcie ropných látok je závislá najmä od režimu podzemnej vody, resp. od rýchlosti degradácie ropných uhlíkovodíkov v prostredí (ATSDR, 1995). Vzhľadom na stálu prítomnosť voľnej hladiny ropných látok je potrebné na lokalite vykonať podrobný prieskum rozšírenia ropných látok a následne sanačné opatrenia na ich odstránenie z prostredia a následne zastavenie šírenia znečistenia do podzemných vôd.

Monitorovaním širšieho okolia RD a železničnej stanice, boli v podzemnej vode jedného vrtu opakovane zistené nadlimitné obsahy tetrachlóretylénu (PCE) (tab. 1). Predpokladáme, že ide skôr o bodový zdroj znečistenia PCE (v ostatných monitorovacích vrtoch zistený nebol), a ktorého pôvod je od západu v smere prúdenia

podzemných vôd. Obsahy PCE v podzemnej vode sú pravdepodobne závislé od pôsobenia zdroja znečistenia, resp. od režimu prúdenia podzemnej vody.

V širšom okolí RD boli v podzemnej vode opakovane zistené zvýšené obsahy Cl^- , NO_3^- a SO_4^{2-} (tab. 1), ktoré sú distribuované do skúmanej lokality zo západu z neznámeho zdroja (pravdepodobne antropogénne znečistenie z kanalizačných vôd).

Tab. 1 Prehľad fyzikálnych a chemických parametrov a obsahy relevantných ukazovateľov v podzemnej vode v rokoch 2016 – 2024 na lokalite Nitra – rušňové depo a porovnanie s ID/IT kritériami v zmysle smernice MŽP SR č.1/2015-7

Ukazovateľ	ID	IT	Priemer	Medián	Min	Max	Počet meraní
úroveň HPV (m n.m.)			139,91	139,86	139,05	141,15	162
teplota vody [$^{\circ}\text{C}$]			13,44	13,3	11,9	15,6	150
pH	6-6,5 a 8,5-9	<6 a >9	6,98	6,95	6,4	7,6	129
EC 25 $^{\circ}\text{C}$ ($\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$)	200	300	137,4	126,1	51,8	360	149
Eh (mV)			411,73	423,6	150,4	578,3	115
ropné látky - voľná hladina (m)			0,09	0,05	-	0,21	16
HCO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)			480,98	458	182	3050	93
SO_4^{2-} ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)			166,82	145	2,02	439	95
Cl^- ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	150	250	145,02	93,2	0	836	95
NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)			70,08	66,4	1,12	312	95
$\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,25	0,5	0,28	0,02	0	9,97	100
1,1,2,2-tetrachlóretén ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	10	20	6,75	0,2	0	37,6	39

ZÁVER

V priebehu monitorovania v rokoch 2016-2024 boli v okolí rušňového depa v Nitre (prečerpávací stanica a nepoužívané nádrže pohonných hmôt) opakovane v podzemnej vode zistené voľné hladiny ropných látok, a nadlimitné znečistenie NEL GC. Vzhľadom na smer prúdenia podzemnej vody a teda pravdepodobnú distribúciu znečistenia ropnými látkami k využívanému koľajisku železničnej stanice v Nitre, je náročné zistiť rozsah znečistenia podzemnej vody. Na skúmanej lokalite je potrebný sanačný zásah odstránenia ropných látok v okolí prečerpávacej stanice z horninového prostredia a z podzemnej vody, a pravdepodobne aj odstránenia nepoužívaných nádrží pohonných hmôt.

V širšom okolí skúmanej lokality bolo zistené nadlimitné bodové znečistenie PCE v podzemnej vode z neznámeho zdroja, pravdepodobne z údržby mechanizmov.

Nad skúmanou lokalitou bolo zistené znečistenie najmä chloridmi, síranmi a dusičnanmi, ktorých pôvodom je pravdepodobne znečistenie z kanalizačných vôd (zdroj nebol zistený).

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

POUŽITÁ LITERATÚRA

- ATSDR, 1995:** *Toxicological Profile for Fuel Oils* [online]. Atlanta, Georgia 30333, USA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Dostupné na: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp75.pdf>
- Kordík, J., Slaninka, I. et al., 2020:** Udržateľnosť projektu „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“. ŠGÚDŠ Bratislava. Arch. číslo Geofondu: 100756.
- Kordík, J., Slaninka, I. et al., 2023:** Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť. ŠGÚDŠ Bratislava. Archívne č. Geofondu: 102803.
- Tupý, P., Varga, M., Mikeš, M., Žitný, L., Žitný, P., Holeček, M., Stejskal, P., Vargová, J., Putiška, R., 2015:** Prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťaže NR (018) / Nitra – rušňové depo (Cargo). Bratislava: Skupina dodávateľov. Archívne č. Geofondu: 321/2015.
- Vrana, K., 2008:** Výsledky doplnkového prieskumu a rizikových analýz v lokalitách kategórie C a B-I a v lokalite Čierna nad Tisou – prekladisko. B-7 RD Čierna nad Tisou. Centrum environmentálnych služieb Bratislava.

CHARAKTERISTIKA MINERALIZÁCIE A VPLYV LITOLÓGIE NA DISTRIBÚCIU ZRUDNENIA V PLYTKÝCH ČASTIACH W-Mo PORFÝROVÉHO LOŽISKA OCHTINÁ-ROCHOVCE

Peter Koděra¹, Diego Delgado Yáñez¹, Jana Brčeková¹, Rastislav Vojtko², Pavel Uher¹, Ondrej Nemeč¹, František Bakos³, Juraj Majzlan⁴

^{1,2}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičová 6, 842 15 Bratislava

¹Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, kodera1@uniba.sk, ²Katedra geológie a paleontológie

³Green View, s.r.o., Nevádzová 5, 821 04 Bratislava

⁴Institut für Geowissenschaften, Mineralogie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Germany

ÚVOD

Porfýrové ložiská s volfrámom sú vo svete pomerne zriedkavé, ale s rastúcim významom vzhľadom na to, že volfrám je zaradený medzi kritické nerastné suroviny EÚ. W-Mo ložisko Ochtiná-Rochovce je jediné známe ložisko tohto typu v Západných Karpatoch. Objavené bolo v polovici 80-tych rokov a následne overené podrobným prieskumom (Václav et al., 1988; Lorincz et al., 1993), ktorý zistil 2 rudné telesá nepravidelného tvaru s W mineralizáciou a Mo mineralizáciou s 50,9 mil. ton nebilančných zásob Mo rúd a 7,4 mil. ton W rúd s 0,097 % Mo a 0,113 % W. Ďalší prieskum sa uskutočnil v rokoch 2015-2017 spoločnosťou Green View, s.r.o. najmä v severnej časti ložiska, ktorý v plytkých častiach ložiska overil 5,0 mil. ton bilančných rúd s 0,216 % Mo a 2,4 mil. ton rúd s 0,22 % W (Bakos et al., 2016). V tejto práci boli spracované najmä reprezentatívne vzorky z tohto posledného prieskumu s cieľom overiť litologickú stavbu vrchných častí ložiska, prejavy mineralizácie a hydrotermálnych premien, ako aj pochopiť zákonitosti distribúcie zrudnenia na ložisku.

GEOLOGICKÁ STAVBA LOŽISKA

Oblasť ložiska Ochtiná-Rochovce sa nachádza v styčnej zóne veporika a gemerika (lubenícko-margeciánsky zlom, o br. 1). Veporikum časť tvorí podložné slatvinské súvrstvie karbónskeho veku, zastúpené metasedimentami (metapieškovce a fylity) s lokálnym výskytom bázických vulkanitov. Nadložné rimavské súvrstvie permského veku reprezentujú metaarkózy a metapieškovce s podradným množstvom acídnych vulkanitov. Gemerikum je zastúpené ochtinskou skupinou (sp. karbón) a tvoria ju najmä mylonitizované sericitické fylity, striedajúce sa s grafitickými fylitmi a polohami zlepencov. V spodnej časti súvrstvia sú aj telesá bázických metavulkanitov (metamorfovaných bazaltov,

bázických tufov a tufitov), ktoré sa často striedajú s tenkými polohami fylitov bohatými na biotit (biotitický fylit), interpretovanými ako dôsledok kontaktnej metamorfózy (Václav et al., 1988). V priestore ložiska sa nachádzajú aj zriedkavé tektonicky redukované šupiny ultrabázických hornín meliatika (príkrov Bôrky). Vznik mineralizácie je pripisovaný granitovému intruzívnemu komplexu, umiestnenému do styčnej zóny v dvoch intruzívnych fázach, reprezentovanými hrubozrnným monzogranitom a jemnozrnným leukogranitom až aplitom. Komplex má cca. 3 km v priemere a nedosahuje na povrch. Podľa SHRIMP U-Pb datovania zirkónov bol komplex umiestnený v neskorej kriede ($81,5 \pm 0,7$ Ma), pričom podobný vek ($81,4 \pm 0,3$ Ma) ukázalo aj Re-Os datovanie molybdenitu (Kohút et al., 2013). Nový vrtný prieskum na ložisku bol realizovaný relatívne plytkými šikmými vrtmi, ktoré boli orientované najmä na SZ, aby pretínali lubenícko-margeciánsky zlom. Zasiahli najmä ochtinské súvrstvie a vrchnú časť rimavského súvrstvia. Slatvinské súvrstvie bolo zachytené len jedným vrtom na okraji ložiska, preto nebolo bližšie študované.

Ložisko pozostáva z hlbkej Mo zóny v metasedimentoch veporika a nadložnej W-zóny v horninách gemerika, pričom sa obe zóny čiastočne prekrývajú. Mineralizácia na ložisku vznikala vo viacerých štádiách: 1. neskoromagmatická REE a molybdenitová mineralizácia v mladšej intrúzii doprevádzaná K-metasomatózou, 2. hydrotermálna mineralizácia v exokontakte intrúzie s hlavným Mo-W-Fe štádiom a menej hojným Pb-Zn štádiom vyvinutým v okrajových častiach ložiska. 3. Najmladšiu mineralizáciu reprezentuje fluorit, kalcit a zeolit (Václav et al., 1988; Lorincz et al., 1993).

METODIKA

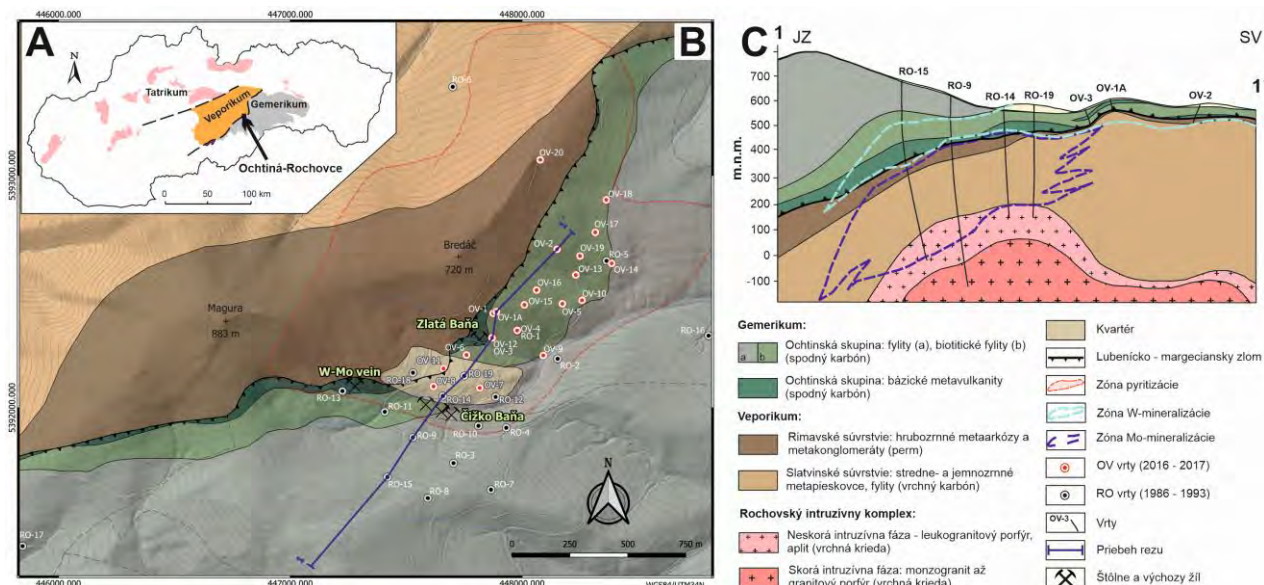
Väčšina vzoriek použitých v tejto práci pochádza z vrtného prieskumu firmy Green View, s.r.o., ktorá poskytla aj svoju prieskumnú databázu, obsahujúcu štandardnú dokumentáciu vrtov, ako aj

1700 semikvantitatívnych chemických analýz z 1 m alebo zriedkavejšie 2 m intervalov vrtného jadra (laboratórium ALS, analytické kódy ME-MS41 a W-ICP85). Litologická dokumentácia bola však často nespoľahlivá alebo chýbajúca z dôvodu ťažkej makroskopickej identifikácie hornín.

Podrobný výskum bol realizovaný na reprezentatívnych vzorkách z vrtoch, ale čiastočne aj z výchozov žíl na povrchu a v štólňi nazvanej Zlatá baňa. Vzorky boli študované makroskopicky s využitím UV lampy a mikroskopicky. Vybrané vzorky boli ďalej vyhodnotené 22 celohorninovými RTG difrakčnými analýzami (ÚVZ SAV), 30

celohorninovými chemickými analýzami (laboratórium Bureau Veritas, analytický kód LF202) a pomocou elektrónovej mikrosondy vrátane WDS a EDS analýz, ako aj SEM a BSE zobrazovania (ŠGÚDŠ, ÚVZ SAV, Friedrich-Schiller University Jena, Geozentrum Nordbayern).

Reinterpretované údaje o vrtoch Green View a digitalizované údaje starších vrtoch (Václav et al., 1988; Lorincz et al., 1993) sa použili na 3D modelovanie ložiska a upresnenie geologickej mapy v okolí lubenícko-margecianskeho zlomu (obr. 1). Využitý bol pritom softvér Leapfrog Geo s implicitnou metodikou RBF a softvér QGIS.



Obr. 1 Geologická stavba ložiska Ochtiná-Rochovce (upravené podľa Lorincz et al., 1993). **A.** Pozícia ložiska v rámci vnútorných Západných Karpát na Slovensku. **B.** Zjednodušená geologická mapa ložiska vrátane priebehu lubenícko-margecianskeho zlomu, rozsahu pyritizácie, umiestnenia prieskumných vrtoch a štôlňi, ako aj polohy geologického rezu. **C.** Zjednodušený rez cez ložisko s pozíciou dvoch hlavných zón mineralizácie (Mo a W).

VÝSLEDKY

Charakteristika hlavných typov hornín

Fylity ochtinskej skupiny sú najčastejším typom horniny vo vrtoch. Typický nealterovaný fylit má sivozelenú farbu, no v blízkosti bázických metavulkanitov postupne získava hnedošedú farbu v dôsledku pribúdajúceho biotitu (biotitický fylit). Má dobre vyvinutú foliáciu so striedaním pásov bohatých najmä na kremeň a sľudy (muskovit a/alebo biotit). Biotitický fylit často obsahuje aj plagioklas a chlorit. Okolie kremenných žiliek je alterované asociáciou kremeň-muskovit-pyrit.

Bázické metavulkanity ochtinskej skupiny sú tmavozelenej farby, často intímne prevrstvené s biotitickými fylitmi. Typický bázický metavulkanit obsahuje najmä amfibol, plagioklas a kremeň, zriedkavejší je chlorit zatlačajúci amfibol a akcesorický epidot, apatit a Fe-Ti oxidy. V okolí žiliek bohatých na pyrit dominuje sekundárny biotit a pyrit, ktoré zatlačajú amfibol a plagioklas. V okolí kremenných žiliek sa vyskytuje aj muskovit.

Relatívne časté sú tu ílové minerály, najmä illit-smektit s výraznou prevahou smektitovej zložky.

Metapieškovce rimavského súvrstvia sú svetlosivej až sivozelenej farby s dominantným kremeňom, lineárne orientovaným. Menej častý je muskovit, plagioklas a zriedkavo sa vyskytuje aj biotit a chlorit na úkor muskovitu, illit-smektit s prevahou smektitovej zložky alebo kaolinit. Alteračné lemy v blízkosti kremenných žíl obsahujú najmä kremeň a muskovit.

Reinterpretácia litológie vrtoch

Na reinterpretáciu pôvodnej litologickej dokumentácie vrtoch boli použité naše presné bodové analýzy hlavných typov hornín, ktoré boli porovnané s odpovedajúcimi semikvantitatívnymi intervalovými analýzami od firmy Green View, ako aj s analýzami zo všetkých intervalov, ktoré mali podobný chemizmus a podobný makroskopický vzhľad. Vynechané boli intervaly, kde príslušnosť k litologickému typu nebola jednoznačná (napr. biotitické fylity s metavulkanickou prímiesou), a aj

oxidované časti vrtoch. Štatistické porovnanie ukázalo, že napriek tomu, že absolútne koncentrácie väčšiny prvkov v semikvantitatívnych analýzach sú výrazne podhodnotené, ich relatívne koncentrácie v jednotlivých hlavných typoch hornín sú stále dostatočne odlišné na ich spoľahlivú identifikáciu, keďže sledujú rovnaký trend relatívneho obohatenia alebo ochudobnenia ako je tomu v bodových analýzach získaných v tejto práci. Napríklad bázické metavulkanity je možné odlišiť od fylitov výrazne zvýšenými hodnotami Al, Ca, Fe, Mg, Ti, Sr a V. Metapietrovce majú zase veľmi nízke obsahy všetkých analyzovaných prvkov.

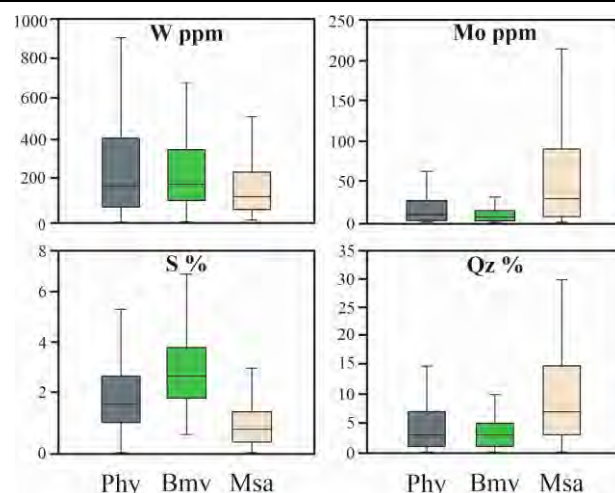
Distribúcia mineralizácie

Reinterpretovaná litológia vrtoch bola použitá na spoľahlivé vyhodnotenie distribúcie rudných mineralizácií v rámci jednotlivých litologických jednotiek. Bolo zistené, že zvýšené obsahy volfrámu často korelujú s intervalmi so zvýšeným obsahom síry (odpovedajúce najmä zastúpeniu pyritu) a kremeňa (odpovedajúce hustote kremenných žiliek a silicifikácii). Fylity a bázické metavulkanity majú podobné obsahy W, ktoré sú ale v metapietrovcoch výrazne nižšie (Obr. 2). Metavulkanity sú aj bohatšie na pyrit. Naproti tomu metapietrovce majú výrazne vyššie koncentrácie Mo spolu s vysokým obsahom kremeňa. Lubenícko-margeciánsky zlom obvykle nie je prednostne mineralizovaný.

Z hľadiska priestorovej distribúcie W a Mo v okolí línie bolo pozorované, že najsevernejšie vrty majú zvyčajne veľmi nízke obsahy Mo vo všetkých litológiách, a to aj keď sú obsahy W zvýšené. Najjužnejšie vrty majú vysoký obsah Mo v metapietrovcoch rimavského súvrstvia a vo všetkých litológiách sú variabilné obsahy W. Vo vrtoch v centrálnej časti ložiska sú obsahy Mo typicky zvýšené vo všetkých litológiách a tieto vrty sú tiež zvyčajne najbohatšie na W. Vo zvetraných častiach vrtoch je niekedy výrazne zvýšený obsah W, najmä ak je oxidačná zóna dostatočne hrubá (> ~20 m) a všetka síra bola úplne odstránená. Naproti tomu obsah molybdénu je tu zvýšený len zriedka, niekedy dokonca dochádza k jeho zníženiu.

Typy žíl a charakteristika minerálov

Najstarším typom žíl sú kremenné žilky súvisiace s regionálnou metamorfózou, ktoré sú konformné s tektonickou foliáciou. Najbežnejším typom žíl sú kremenné žily, ktoré obsahujú rudné minerály pyrit, scheelit, volframit a molybdenit v rôznych pomeroch. Pyrit tvorí aj monominerálne žily, a to najmä v bázických metavulkanitoch. Relatívne najmladšie vo výplni žíl sú K-živcové a karbonáty (najmä kalcit), ktoré lokálne tvoria aj relatívne zriedkavé samostatné žilky, pretínajúce kremenné aj pyritové žily.



Obr. 2 Krabicové grafy znázorňujúce distribúciu volfrámu, molybdénu, síry a kremeňa v troch hlavných litológiách vo vrtoch: vo fylitoch (Phy, ochtinské s.), bázických metavulkanitoch (Bmv ochtinské s.) a metapietrovcoch (Msa, rimavská sk.). Údaje pochádzajú z prieskumnej databázy Green View.

Najstarším rudným minerálom je volframit, ktorý je od okrajov vždy zatláčaný scheelitom. Väčšina volframitov sú ferberity, a časť z nich je výrazne obohatená o Mg (až do 7,9 hm% MgO, huanzalaitová zložka), a to najmä volframity z metavulkanitov. Scheelit je najhojnejším minerálom volfrámu na ložisku a obsahuje len malé prímеси iných kovov. Molybdenit je tu jediným primárnym minerálom Mo, pričom je mladší ako volframit. Nachádza sa najmä v kremenných žilách v metapietrovcoch, ale zriedkavo asociuje aj s K-živcovo-kalcitovými žilkami. Najčastejší rudný minerál je pyrit, ktorý je súčasťou žíl aj okoložilných premien. Hoci je pravdepodobných viac generácií pyritu, väčšina pyritu je mladšia ako volframit, scheelit aj molybdenit. Pyrit zriedkavo obsahuje inklúzie alebo krátke žilky chalkopyritu, pyrotitu, galenitu a bizmutinitu. Bežnou súčasťou žíl aj okolných hornín sú Fe-Ti oxidy (rutil, magnetit, ilmenit, hematit) a titanit, z ktorých relatívne najhojnejší je rutil. Rutil v žilách má obvykle nepravidelnú zonálnosť, ktorú spôsobuje substitúcia Ti najmä za W (do 17,8 hm% WO₃), menej za Fe, Cr, V, Nb a Sn. Zriedkavo bol v kremennej žile s W-Mo mineralizáciou zistený aj beryl.

V nerudnej výplni žíl dominuje kremeň. V kremenných žilách sa variabilne nachádza aj muskovit a biotit (dominante flogopit), ktoré sú staršie ako rudné minerály. Biotit v žilách má výrazne vyšší obsah Mg, Ti a F v porovnaní s biotitom v alteračných lemoch žíl a v horninách. Biotit v alteračných lemoch v bázických metavulkanitoch a biotit v biotitických fylitoch majú podobné zloženie, čo indikuje rovnaký pôvod v skorých hydrotermálnych fluidách. Z mladších minerálov tu bežne asociuje aj chlorit (chamosit až

klinochlór), pričom chlorit v žilách má relatívne vyšší obsah Mg ako v horninách. Zriedkavejšie sa vyskytuje aj albit, K-živec, apatit a epidot, ktoré sa ale častejšie vyskytujú v karbonátových žilkách. Epidot má zriedkavo zvýšený obsah REE (do 10,8 hm% La_2O_3). Z karbonátov dominuje kalcit, zriedkavo sa vyskytuje aj starší siderit a dolomit. Najmladšiu nerudnú výplň žíl reprezentujú zriedkavý fluorit, baryt, zeolity (chabazit), illit-smektit s prevahou smektitu a minerály skupiny kaolinitu. Z akcesorických minerálov sa v žilách zistil monazit-(Ce), xenotím-(Y) a zirkón.

DISKUSIA A ZÁVER

Zistili sme, že W-mineralizácia je prednostne prítomná v biotitických fylitoch a bázických metavulkanitoch ochtinskej skupiny, ale Mo-mineralizácia je prednostne viazaná na metapieškovce rimavského súvrstvia. Takáto distribúcia mineralizácie sa dá dobre vysvetliť rozdielnou komplexáciou a rozpustnosťou Mo a W v hydrotermálnych fluidách, čo vedie k rôznym spúšťačom efektívnej kryštalizácie minerálov Mo a W. Precipitáciu molybdenitu najúčinnšie spôsobuje adiabatická dekompresia a súvisiace chladnutie fluíd (Fang et al., 2025). Pozorovaná kremenno-sericitová alterácia v blízkosti molybdenitových žíl v metapieškovcoch naznačuje, že kryštalizácia bola podporená aj poklesom pH a $f\text{O}_2$. Pokračovanie tejto reakcie fluida s horninou spôsobuje okrem zníženia teploty aj zvýšenie acidity, redukovanosti fluíd a ich obohatenie o S_2 , čo vyvoláva depozíciu ďalších sulfidov, najmä pyritu spolu s kremeňom (Liu et al., 2020). Naproti tomu, rozpustnosť komplexov volfrámu nie ovplyvnená teplotou, ale býva spôsobená zvýšením pH, ktoré by mohlo byť vyvolané interakciou fluida s horninou, varom so stratou CO_2 alebo zmiešaním s alkalickejším fluidom (Wood a Samson, 2000). Načasovanie precipitácie W-mineralizácie závisí hlavne od koncentrácie W v zdrojovom fluide a dostupnosti Ca^{2+} a Fe^{2+} (Wang et al., 2020), čo v našom prípade boli bázické metavulkanity a biotitické fylity. Vznikom reakčných lemov s biotitom v metavulkanitoch, kde biotit vznikal na úkor amfibolu a plagioklasu, sa uvoľnili ióny Fe^{2+} , Ca^{2+} a Mg^{2+} a súčasne došlo k odstráneniu K^+ iónov z fluíd s destabilizáciou komplexu KWO_4^- . Vysoká aktivita Mg v skorých fluidách súvisí s nezvyčajným zložením volfrámu so zvýšeným obsahom Mg. Kremenno-sericitovo-pyritové reakčné lemy v biotitických fylitoch, ale aj v metapieškovcoch indikujú odnos Ca z plagioklasov a Fe z biotitov, ktoré mohli byť neskôr použité pre kryštalizáciu volfrámu a scheelitu.

Rozsiahle nahrádzanie volfrámu scheelitom je obvykle vysvetľované nárastom pomeru Ca/Fe vo fluidách (Wood a Samson, 2000), čo na študovanom ložisku mohlo byť spôsobené tvorbou sekundárneho biotitu a neskôr aj kryštalizáciou pyritu najmä v metavulkanitoch. Depozíciu scheelitu na úkor volfrámu mohlo spôsobiť aj zvýšenie fugacity síry, ktorá destabilizuje volfrámit v prospech scheelitu pri zvýšenej $a\text{Ca}$ (Wood a Samson, 2000).

Záverom je možné predpokladať, že objasnenie zákonitostí distribúcie oboch typov zrudnení v budúcnosti umožní zefektívniť ďalší vyhladávací prieskum na ložisku.

Pod'akovanie: Výskum bol podporený grantom APVV-22-0134 a spoločnosťou Green View, s.r.o..

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bakos, F., Jánošík, M., Sýkora, M., 2016:** Závěrečná správa s výpočtom zásob - Ochtiná, W, Mo, Re rudy Stav k 31.12.2016, vyhladávací ložiskový prieskum. GREEN VIEW, s.r.o., 79 s.
- Fang, J., Audéat, A., Dolejš, D., 2025:** Molybdenum speciation in magmatic-hydrothermal fluids: Constraints from molybdenite solubility experiments and thermodynamic modeling, *Geochim Cosmochim Acta*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2025.01.032>
- Kohút, M., Stein, H., Uher, P., Aimmerman, A., Hraško, E., 2013:** Re-Os and U-Th-Pb dating of the Rochovce granite and its mineralization (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica*, 64, 71-79.
- Liu, J., Li, W., Zhu, X., Zhou, J.-X., Yu, H., 2020:** Ore genesis of the Late Cretaceous Larong porphyry W-Mo deposit, eastern Tibet: Evidence from in-situ trace elemental and S-Pb isotopic compositions. *Journal of Asian Earth Sciences*. 190, 104199.
- Lörincz, L., Švantnerová, E., Bachňák, M., Jeleň, M., Filo, M., Soviček, S., Radvanec, M., Pramuka, S., 1993:** Ochtiná-Rochovce Mo, W. Závěrečná správa, Geofond Bratislava, 225 s
- Václav, J. et al., 1988:** Prognózne zhodnotenie Mo-W mineralizácie južne od Rochoviec. Závěrečná správa, Geofond Bratislava, 386 s.
- Wang, X., Qiu, Y.e., Lu, J., Chou, I.-M., Zhang, W., Li, G., Hu, W., Li, Z., Zhong, R., 2020:** In situ Raman spectroscopic investigation of the hydrothermal speciation of tungsten: implications for the ore-forming process. *Chemical Geology*, 532, 119299.
- Wood, S.A., Samson, I.M., 2000:** The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and mNaCl. *Economic Geology*, 95, 143-182.

VIE NÁS EŠTE NIEČO PREKVAPIŤ PRI DATOVANÍ DEVÓNSKO-KARBÓNSKYCH GRANITOIDOV ZÁPADNÝCH KARPÁT?

Milan Kohút & Igor Broska

Ústav vied o Zemi, SAV, v.v.i, Bratislava, milan.kohut@savba.sk

ÚVOD

Časový údaj je vždy kľúčovou premennou vo Vedách o Zemi, nakoľko chronometricky poskytuje informácie o rýchlostiach fyzikálnych procesov na Zemi. Poznanie časovej histórie hornín je dôležitým faktom pre tektonickú interpretáciu orogénnych procesov. Vekové informácie sú potrebné pre pochopenie dynamiky orogénnych pásiem, najmä v alpsko-himalájskom pásme, kde sú staršie predmezozoické poly-metamorfované, ako aj magmatické komplexy zo sokla, zavlečené do mladých alpínskych štruktúr. Tak ako v sedimentárnych komplexoch platí: „*bez stratigrafie niet geológie...*“ v kryštaliniku to môžeme parafrázovať „*bez geochronológie niet geológie...*“! Západné Karpaty (ZK) sú tektonicky komplikovaným územím, kde nie je možné študovať orogénne procesy v kryštaliniku bez pomoci modernej geochronológie.

To že magmatizmus je priamo spojený s tektonikou je dnes už vcelku známe. Od čias „*Platňovej tektoniky*“ je všeobecne zaužívaný názor, že najviac magmatickej aktivity je na okrajoch, prípadne rozhraniach pohybujúcich sa litosferických platní a na miestach oddeľovania sa platní počas riftogenézy. Európske Variscidy vznikli v dôsledku kontinentálnej kolízie himalájskeho typu medzi Laurussiou a Gondwanou, počas uzavretia viacerých oceánskych domén, čím sa vytvoril superkontinent Pangea. Variský orogénny pás vznikol frontálnou v našom prípade severovergentnou subdukciou/kolíziou a splynutím viacerých malých mikroplatiní (*terranov*), ktoré sa postupne pripájali k okraju Laurentie v období devónu až karbónu. Je zrejme, že variský ensialický orogén v procese kôrového zhrubnutia v dôsledku tvorby kôrových (*thick-skinned*) príkrovov produkoval hlavne syn- a post-kolízne granitické horniny I- a S-typu v závislosti od zdrojov tavenia, hoci v začiatku pri subdukcii oceánskej kôry to boli aj I-typové VAG granitoidy. Granitické horniny môžu mať širokú škálu zdrojov, vo všetkých častiach spektra od čistého plášťa po čistú kôru. Tieto zdroje vykazujú významnú koreláciu s tektonickým prostredím. Interakcia medzi magmami odvodenými z plášťa a kôry je funkciou hrúbky, teploty a zloženia kôry, ako aj doby

zotrvania a teploty magmatických komponentov v špecifickom tektonickom prostredí. Tieto vzťahy medzi zdrojom a geotektonickým prostredím poskytujú základ pre geochemické charakteristiky granitov, ktoré v kombinácii so štruktúrno-tektonickými podmienkami tavenia umožňujú priradiť rôzne granitoidy k ich najpravdepodobnejšiemu prostrediu genézy a umiestnenia v rôznych úrovniach kôry. Poznanie veku granitoidných hornín ZK je nevyhnutnou podmienkou pre pochopenie orogénnej kryštaliniky na Slovensku. Zámerom tohto príspevku je sumarizovanie petrochronologického výskumu granitoidov kryštalinického sokla pre nadstavbové modely v rámci ZK.

PREHĽAD VÝSKUMOV

Novodobý výskum granitoidných hornín na Slovenska má už viac ako deväťdesiatročnú tradíciu (Koutek, 1931), avšak metodický a informačný pokrok v ostatných dvadsiatich rokoch si vyžaduje opätovné zhodnotenie hlavných míľnikov v poznaní tejto problematiky, nakoľko po sumarizačných kompendiách (napr.: Petrik et al., 2001) pribudli mnohé primárne dáta zloženia našich granitických hornín, ako aj sa zmenili údaje o datovaní granitoidov ZK.

Po vzniku samostatnej Československej republiky boli v rokoch 1930–1955 hlavnými protagonistami výskumu granitoidov na Slovensku: Jaromír Koutek, Vladimír Zoubek, Alois Matějka, Bohuslav Cambel a Jakub Kamenický. Realizovali sa detailné mapovanie Nízkych Tatier, Veľkej Fatry, Veporských vrchov, okolia Bratislavy a Malých Karpát (napr.: Koutek, 1931; Cambel, 1954). Definovali sa etalónové typy variských granitov: prašivský & d'umbiersky (Koutek, 1931), sihlianský a hrončocký (Zoubek, 1936), veporský (Zoubek, 1950), granit typu Králička (Zoubek, 1951), ako aj analyzovali sa prvé silikátové analýzy z týchto etalónov. Neskôr, v období príprav Generálnej mapy ČSSR (GM), po dokončení základného mapovania pre potreby GM (mierka 1 : 200 000), realizovali sa prvé datovania K/Ar metódou a publikovali sa prvé kompletné chemické analýzy (ChA) aj so stopovými prvkami (1955–1968). Hlavnú zásluhu na tomto poznaní mali: Bohuslav Cambel, Augustín Gorek,

Dušan Hovorka, Jakub Kamenický, Ladislav Kamenický, Ján Kantor, Albín Klinec, Ernest Krist a Dušan Kubíny. V nasledujúcom období (1968–2000) bol výskum granitoidov na Slovensku fókusovaný na detailnú kartografiu jednotlivých granitových území v mierke 1 : 50 000, ale aj na extenzívne datovanie granitového magmatizmu s využitím K/Ar, Rb/Sr, U/Pb a Ar/Ar metodík, ako aj detailnej petrológie s poznaním kompletných ChA vrátane REE a chemického zloženia horotvorných a akcesorických minerálnych fáz. Tento výskum urobila ďalšia generácia geológov ako napr.: E. Lukáčik, J. Gbelský, J. Král, I. Petrik, V. Vilinovič, I. Broska, M. Kohút, L. Hraško a P. Uher. Toto obdobie bolo zavŕšené zapojením sa do medzinárodnej siete Európskych granitových laboratórií a prezentovaním našich výsledkov na korelačnej exkurzii EUROGRANITES 2001 (Petrik et al., 2001).

Ostatné obdobie výskumu granitoidov ZK (2001–súčasnosť) je charakterizované zameraním sa na poznanie procesov tvorby a umiestnenia granitoidov s využitím modernej prístrojovej techniky, ktorá poskytuje bodové analýzy vrátane datovaní (EPMA, TIMS, SHRIMP, SIMS, LA-ICP-MS atď.). Mineralogicko-petrologické a datovacie príspevky prinášajú výsledky štúdiá celých hornín (WR) a minerálov miestami aj s poznaním ich izotopického zloženia (radiogénne izotopy: Rb/Sr, Sm/Nd, Pb/Pb, stabilné izotopy O, S, Li), obsahov amónia a uhlíkatých plynov. V datovaní sa stále viac a viac v súčasnosti využívajú výsledky „bodových analýz, alebo *in situ*“ z jednotlivých zŕn zirkónu, monazitu, apatitu, titanitu, allanitu a granátu nielen v U–Th–Pb izotopickom systéme, ale aj netradičných systémoch (napr.: Re–Os z molybdenitu). Prehľad výsledkov je nižšie.

K/Ar metóda

Od polovice 50-tych rokov 20. storočia, keď Dr. J. Kantor spolu s technikom pánom J. Luxom postavili „na kolene“ v GÚDŠ Bratislava vlastný hmotnostný spektrometer (HS) a do konca milénia bolo s laboratóriom akademika Bagdasarjana v Jerevane dokopy vyprodukovaných cca 300 K/Ar údajov z kryštalínika ZK, avšak drvivá väčšina týchto dát z dnešného pohľadu nespĺňa kritéria na označenie „vek chladnutia magmatickej taveniny“ – pozri zhodnotenie v práci Cambel et al. (1990). Jednako časť získaných údajov s vekmi medzi 350–325 Ma môžeme považovať za použiteľné pri úvahách o veku variských granitoidov ZK napr. v práci Kohút et al. (1998).

Ar/Ar metóda

Veky chladnutia biotitov a muskovitov v Ar/Ar izotopickom systéme pochádzajú väčšinou zo zahraničných pracovísk (Montpellier, Viedeň

a Milton Keynes), pričom získané veky varujú v intervale 355–288 Ma a v sumárnom histograme pravdepodobnosti sa tvoria maximá s vekmi cca 337 a 329 Ma, odrážajúce vychladnutie pod uzatváraciu teplotu cca 400°C respektíve 300°C.

Rb/Sr metóda

Od konca 60-tych rokov 20. storočia (Burchart, 1968) sa Rb/Sr izochrónna metóda datovania ZK granitoidov stala populárnou a široko používanou, pričom priniesla základné údaje pre stratografiu kryštalínika a granitoidov na Slovensku, hoci s veľkou chybou výsledného veku. Väčšina WR izochrón pochádza z Jerevanu, pracoviska akademika Bagdasarjana. Výnimku tvorí prvá izochróna z poľských Tatier (Burchart, 1968) a práca z Veľkej Fatry (Kohút et al., 1996). Rb/Sr izochrónne veky ZK granitoidov tatrika a veporika varujú v širokom intervale 393–284 Ma, keď však vylúčime extrémne hodnoty, vidíme, že optimálne Rb/Sr magmatické veky sú najčastejšie v rozmedzí medzi 356 Ma až 352 Ma.

U–Th–Pb datovanie zirkónov

Zirkón je najbežnejší akcesorický minerál, ktorý je stabilný v rôznych druhoch hornín a vďaka nízkemu pôvodnému obsahu Pb, vyšším obsahom Th a U a vysokej uzatváracjej teploty pre difúziu stopových prvkov, je jedným z najpoužívanějších minerálov na izotopové datovanie U–Th–Pb metódou. Prvé konvenčné (*multi-grains*) dáta, ktoré boli získané z koncentrátov často až 100 mg zirkónov získaných z 50 kg horniny, pochádzali zo sovietskych pracovísk (Kiev, Moskva) a viedli k vytvoreniu „vekovej schizmy“ pri posudzovaní granitoidov S-typ cca 355–350 Ma a I-typ cca 310–303 Ma, pretože dnes vieme, že tu prišlo k získaniu zmiešaného variského a alpinskeho veku napr.: Bibikova et al. (1988); Broska et al. (1990).

Systematické využívanie bodových datovaní jednotlivých zŕn zirkónov (*single grain method*) anulovalo zaužívanú predstavu a preukázalo súvekosť I- a S-typov granitov v ZK v širokom rozsahu vekov 370–332 Ma (Kohút et al., 2009; Broska et al., 2013, 2022, 2024; Burda et al., 2013, 2020; Gawęda et al., 2016; Broska & Svojtka, 2020; Kohút & Larionov, 2021; Catlos et al., 2022; Maraszewska et al., 2022). Dnes už existuje takmer 100 kvalitných datovaní zirkónov granitov ZK s maximom v rozmedzí medzi 357–350 Ma.

Rozvoj prístrojovej techniky na konci 20. storočia a analytickej zručnosti viedol k zavedeniu nových metodík datovania monazitu, apatitu, titanitu, allanitu, granátu, ale aj molybdenitu v granitoch. Takto nám pribudlo ďalších 27 datovaní týchto akcesórií s vekmi medzi 369–335 Ma a výrazným píkom pred 350 Ma poukazujúcich

hlavne na magmatizmus, hoci pri časti mladších dát nemôžeme vylúčiť subsolidové pôsobenie fluid.

CHIME metóda datovania monazitov

Zdokonalenie merania nízkych obsahov Pb v monazite s pomocou elektrónového mikro-analyzátoru vo viacerých bodoch homogénnych domén bolo základom pre CHIME (*Chemical Th-U-total Pb isochron method*) datovania monazitov. Prvé výsledky na Slovensku pochádzali od profesora Fingera (Univerzita Salzburg). Celkove bolo na EPMA prístroji Jeol JX 8600 analyzovaných 31 vzoriek granitoidov z tatrika a veporika, pričom z údajov vyplynulo, že veky variských granitoidov S-typu varirujúce 367–333 Ma sú systematicky staršie, ako veky I-typových granitoidov dávajúce veky v intervale 345–308 Ma (Finger et al., 2003).

Entuziazmus kolektívu ŠGÚDŠ vedeného Dr. Patrikom Konečným umožnil priame datovanie monazitov z leštených výbrusov na Slovensku. Za 20 rokov činnosti bolo na tomto pracovisku datovaných stovky granitových vzoriek s vekmi v širokom intervale 385–332 Ma a maximom medzi 355–348 Ma (napr.: Petrik & Konečný, 2009; Uher et al., 2014; Janák et al., 2022; Maraszewska et al., 2022; Broska et al., 2024; Hraško et al., 2024).

DISKUSIA

Z vyššie uvedeného je zrejmé, že dnes už máme dostatočný prehľad o vekoch variského granitoidného magmatizmu na Slovensku. Jednako, keď sme nedávno riešili vek molybdenitov na lokalite Trojárová pri Pezinku, tak získané Re–Os veky nás prekvapili, keďže z dvoch rôznych foriem molybdenitov na jednej vzorke sme získali dva odlišné veky (Kohút et al., 2024). Veľký lupeňový molybdenit zo strižnej plochy granitu Staré mesto poskytol vek $356,7 \pm 2,6$ Ma – zhodný s vekom granitov bratislavského masívu; jemnozrnný molybdenit z greisenizovaného leukogranitu dal podstatne vyšší vek $368,6 \pm 1,4$ Ma, čo vzbudilo našu pozornosť. Neskôr pri detailnej analýze hostiteľského granitu sme zistili, že vysoký, získaný vek sa zhoduje s magmatickým vekom granitu Staré mesto, menovite CHIME vekom monazitov $365,9 \pm 6,5$ Ma a novým datovaním zirkónov na SHRIMP-e s $KV = 365,3 \pm 5,6$ Ma. Dnes už jeden kvalitný U–Th–Pb zirkónový magmatický vek na jeden granitový masív nie je dosť, nakoľko mnohé naše granity vyzerajú veľmi podobne, ich magmatické veky môžu byť odlišné.

ZÁVER

Variské, devónsko-karbónske granitoidy ZK boli generované v dôsledku subdukčno-kolíznych procesov v širokom časovom období pred 375 Ma

až 335 Ma. Ich magmatické veky odzrkadľujú hlavné obdobia granitotvorných procesov spojených s variskou orogenezou, ktorými boli: subdukčné štádium (375–367 Ma), iniciálna kolízia a tvorba diatexitov (367–360 Ma), slab break-off obdobie (360–357 Ma), pozdno-kolízne štádium (357–345 Ma) a post-kolízne obdobie (345–335 Ma).

Podakovanie: Práca bola podporená projektom: APVV-22-0092.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bibikova, E.V., Cambel, B., Korikovskij, S.P., Broska, I., Gracheva, T.V., Makarov, V.A., Arakelians, M.M., 1988:** U–Pb and K–Ar isotopic dating of Sinec (Rimavica) granites (Kohút zone of Veporides). *Geol. Zborn., Geol. Carpath.* 39/2, 147-157.
- Broska, I., Svojtka, M., 2020:** Early Carboniferous successive I/S granite magmatism recorded in the Malá Fatra Mountains by LA ICP-MS zircon dating (Western Carpathians). *Geologica Carpathica* 71, 391-401.
- Broska, I., Bibikova, E.V., Gracheva, T.V., Makarov, V.A., Caño, F., 1990:** Zircon from granitoid rocks of the Tribeč-Zobor crystalline complex; its typology, chemical and isotopic composition. *Geologica Carpathica*, 41, 393-406.
- 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, 106589.
- Broska, I., Petrik, I., Be'eri-Shlevin, Y., Majka, J., Bezák, V., 2013:** Devonian/Mississippian I-type granitoids in the Western Carpathians: A subduction-related hybrid magmatism. *Lithos* 162, 27-36.
- Broska, I., Petrik, I., Yi, K., Majka, J., Barnes, C. J., Vojtko, R., Madarás, J., Kurylo, S., Kubiš, M., 2024:** Alpine stacking of two Variscan granite blocks recognised from mineral stabilities, age and structural data (Western Carpathians). *Chemical Geology*, 648, 121959.
- Burda, J., Gawęda, A., Klötzli, U., 2013:** Geochronology and petrogenesis of granitoid rocks from the Goryczkova Unit, Tatra Mountains (Central Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 64, 419-435.
- Burda, J., Klötzli, U., Woskowicz-Ślęzak, B., Li, Q.L., Liu, Y., 2020:** Inherited or not inherited: Complexities in dating the atypical 'cold' Chopok granite (Nízke Tatry Mountains, Slovakia). *Gondwana Research* 87, 138-161.
- Burchart, J., 1968:** Rubidium-strontium isochron ages of the crystalline core of the Tatra Mountains, Poland. *American Journal of Science* 266(10), 895-907.

- Cambel, B., 1954:** Geologicko-petrografické problémy sv. časti kryštalinika Malých Karpát. *Geol. Práce Zošit* 36, 3-74.
- Cambel, B., Král, J., Burchart, J., 1990:** Izotopová geochronológia kryštalinika Západných Karpát. Veda vydavateľstvo SAV, Bratislava, 1-183.
- 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, 517-544.
- Finger, F., Broska, I., Haunschmidt, B., Hraško, L., Kohút, M., Krenn, E., Petrik, I., Riegler, G., Uher, P., 2003:** Electron-microprobe dating of monazites from Western Carpathian basement granitoids: Plutonic evidence for an important Permian rifting subsequent to Variscan anatexis. *Int. J. of Earth Sciences*, 92, 86-98.
- Gawęda, A., Burda, J., Klötzli, U., Golonka, J., Szopa, K., 2016:** Episodic construction of the Tatra granitoid intrusion (Central Western Carpathians, Poland/Slovakia): consequences for the geodynamics of Variscan collision and Rheic Ocean closure. *International Journal of Earth Sciences*, 105, 1153-1174.
- Hraško, L., Németh, Z., Konečný, P., 2024:** Variscan lithotectonic units in the Suchý massif of the Strážovské vrchy Mts., Western Carpathians – products of sedimentary, tectonometamorphic and granite forming processes. *Mineralia Slovaca*, 56/1, 3–50.
- 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, 97-122.
- 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, 96-113.
- Kohút, M., Carl, C., Michalko, J., 1996:** Granitoid Rocks of the Veľká Fatra Mts. – Rb/Sr Isotope Geochronology (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica*, 46/2, 81-89.
- Kohút, M., Král, J., Michalko, J., Wiegerová, V., 1998:** Hercýnske vychladnutie masívu Veľkej Fatry – evidencie z $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ a $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ termochronometrických minerálnych údajov a súčasný stav termochronometrie. *Mineralia Slovaca*, 30, 253-264.
- Kohút, M., Stein, H.J., Chovan, M., Majzlan, J., Ozdin, D., 2024:** Duration of Variscan granitic magmatism inferred from Re–Os dating of molybdenite in the Tatric Unit of the Western Carpathians. *Geologica Carpathica*, 75/5, 303-313.
- Kohút, M., Uher, P., Putiš, M., Ondrejka, M., Sergeev, S., Larionov, A., Paderin, I., 2009:** SHRIMP U–Th–Pb zircon dating of the granitoid massifs in the Malé Karpaty Mountains (Western Carpathians): evidence of Meso-Hercynian successive S- to I-type granitic magmatism. *Geologica Carpathica*, 60, 345-350.
- Koutek, J., 1931:** Geologické studie na SZ Nízkých Tater. *Sbor. Státn. Geol. ústavu* 9, 414-616.
- Maraszewska, M., Broska, I., Kohút, M., Yi, K., Konečný, P., Kurylo, S., 2022:** The Ďumbier – Prašivá high K calc-alkaline granite suite (Low Tatra Mts., Western Carpathians): insights into their evolution from geochemistry and geochronology. *Geologica Carpathica*, 73, 273-291.
- Petrik, I., Konečný, P., 2009:** Metasomatic replacement of inherited metamorphic monazite in a biotite-garnet granite from the Nízke Tatry Mountains, Western Carpathians, Slovakia: Chemical dating and evidence for disequilibrium melting. *American Mineralogist*, 94/7, 957–974.
- Petrik, I., Kohút, M., Broska, I., (Eds.), Uher, P., Hraško, L., Janák, M., Plašienka, D., Bezák, V., 2001:** Granitic plutonism of the Western Carpathians. Veda, Bratislava, 1-116.
- Uher, P., Broska, I., Krzemińska, E., Ondrejka, M., Mikuš, T., Vaculovič, T., 2019:** Titanite composition and SHRIMP U–Pb dating as indicators of post-magmatic tectono-thermal activity: Variscan I-type tonalites to granodiorites, the Western Carpathians. *Geologica Carpathica*, 70/6, 449-470.
- Uher, P., Kohút, M., Ondrejka, M., Konečný, P., Siman, P., 2014:** Monazite-(Ce) in Hercynian granites and pegmatites of the Bratislava massif, Western Carpathians: compositional variations and Th–U–Pb electron-microprobe dating. *Acta Geologica Slovaca*, 6/2, 215-232.
- Zoubek, V., 1936:** Poznámky o krystaliniku Západných Karpát. *Věstník Státního geologického ústavu ČSR* 12, 207-227.
- Zoubek, V., 1950:** Zpráva o přehledném mapování na listu generální mapy Banská Bystrica. *Věstník Státního geologického ústavu ČSR* 25, 230-232.
- Zoubek, V., 1951:** Zpráva o geologickém výzkumu jižního svahu Nízkých Tater mezi Bystrou a Jesenskou dolinou. *Věstník Státního geologického ústavu ČSR* 26, 162-166.

BIOMINERÁLY A SEKUNDÁRNE METABOLITY LIŠAJNÍKA *PROTOPARMELIOPSIS* CF. *GAROVAGLII* (KLOSTERMANSFELD, NEMECKO)

Viktória Krajanová, Bronislava Lalinská-Voleková

SNM-Prírodovedné múzeum, Vajanského nábr. 2, 810 06, Bratislava, v.krajanova@gmail.com

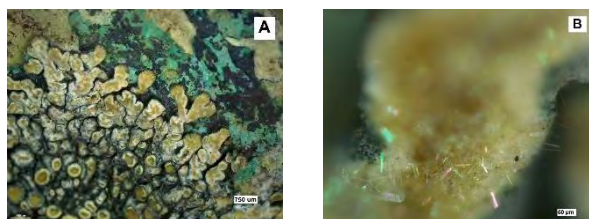
ÚVOD

Lišajníky sú symbiotické organizmy pozostávajúce z húb a fotosyntetizujúcich organizmov. V rámci svojho metabolizmu lišajníky produkujú viaceré organické látky. Chemické zloženie niektorých týchto látok býva často ovplyvnené okolitým geologickým prostredím, v ktorom tieto organizmy vyrastajú.

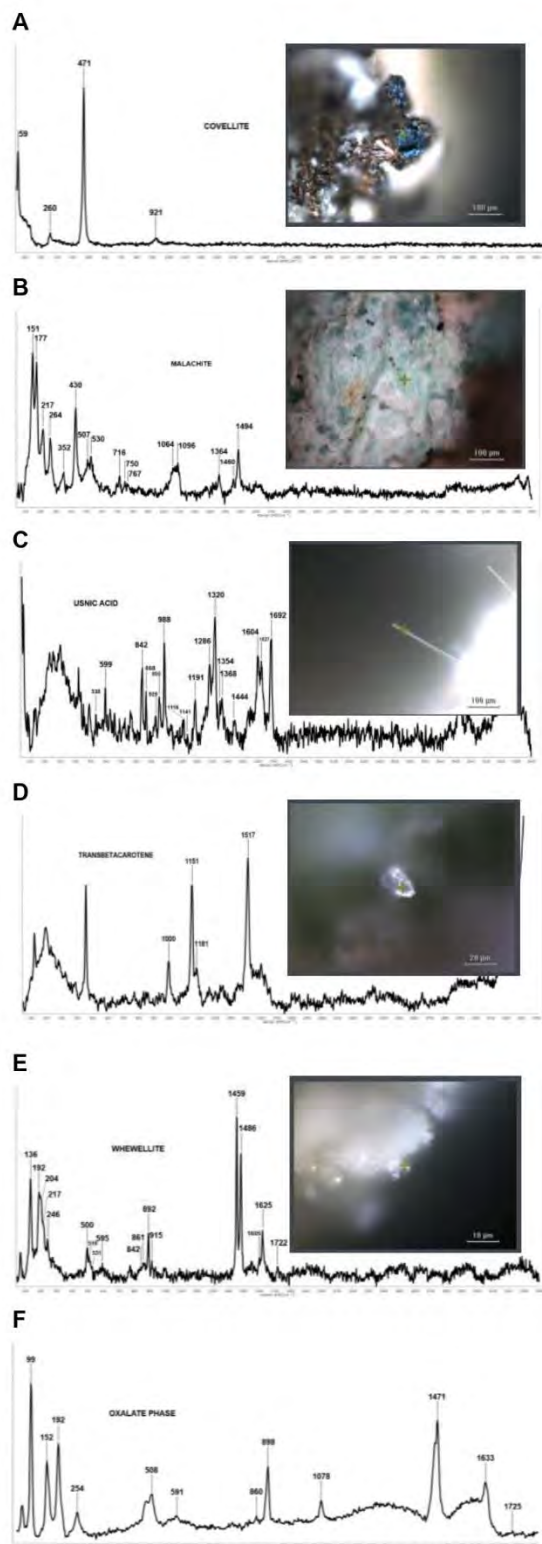
METODIKA

Lišajník *Protoparmeliopsis cf. garovaglii* bol odobratý na halde Zirkelschacht v obci Klostermansfeld (Nemecko). Halda je tvorená prevažne bridličnatými rudami a iným materiálom z banskej činnosti (1891-1927) (Mindat.org). Na identifikáciu sekundárnych metabolitov lišajníka a minerálov v blízkosti lišajníka bola použitá Ramanova mikrospektroskopia (Ramanov mikrospektroskop DXR3xi Raman Imaging Microscope (Thermo Fisher Scientific, USA) v laboratóriách Slovenského národného múzea – Prírodovedného múzea (Bratislava). Použitý bol laser s vlnovou dĺžkou 532 nm. Získané spektrá boli následne vyhodnocované v programe SpectraGryph.

Chemické zloženie celej vzorky bolo stanovené pomocou RTG fluorescenčnej spektrometrie (XRF), ARL Quant’X (Thermo Fisher Scientific, USA), v laboratóriách SNM-PM.



Obr. 1 A – lišajník *Protoparmeliopsis cf. garovaglii* porastajúci malachitovo-covellitovú rudu; B – kryštalické sekundárne metabolity lišajníka *P. cf. garovaglii*.



Obr. 2 Ramanove spektrá covellitu, malachitu, kyseliny usneovej, betakaroténu, whewellitu a oxalátu

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zelené a modré povlaky na rude, na ktorej rástol lišajník *P. cf. garovaglii* (obr. 1A) boli identifikované ako malachit [$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$] (obr. 2A), na základe charakteristických pásov 1494, 430, 264 a 217 cm^{-1} , a covellit [CuS] (obr. 2B), na základe pásov 471 a 260 cm^{-1} (Chukanov a Vigasina, 2016).

Ramanovou mikrospektroskopiou zlúčenín prítomných na povrchu stielky lišajníka *P. cf. garovaglii* (obr. 1B) sme identifikovali kryštalické ihlice kyseliny usneovej (obr. 2C), charakteristické pásmi 1692, 1604, 1320 a 1286 cm^{-1} (Osterrothová a Jedlička, 2009). Lišajník *P. cf. garovaglii* je produkciou kyseliny usneovej známy (Wirth et al., 2013). Ďalšou identifikovanou organickou látkou bol betakarotén (obr. 2D), charakteristický najmä pásmi 1517, 1151 a 1000 cm^{-1} (Huo et al., 2011).

S ohľadom na zloženie horniny, na ktorej lišajník rástol, sa dala očakávať prítomnosť oxalátu rôznych kovov, napríklad medi či zinku (Krajanová a Lalinská-Voleková, 2022; 2023). Z oxalátov bol jednoznačne identifikovaný monohydrát oxalátu vápnika, whewellit [$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$] (obr. 2E). Na lišajníku bol spozorovaný aj ďalší druh oxalátu (obr. 2F), ktorého chemické zloženie sa nám zatiaľ podarilo interpretovať len čiastočne. Ramanovo spektrum tohto oxalátu nesie určitú podobnosť s Ramanovými spektrami whewellitu (obr. 2E), weddelitu [$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \sim 2.5\text{H}_2\text{O}$], či caoxitu [$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] (Chukanov & Vigasina, 2016). Ramanov pás na 1471 cm^{-1} je charakteristický pre oxaláty a vo väčšine prípadov prislúcha ku asymetrickej vibrácii uhlíka s kyslíkom ($\nu_a(\text{C}=\text{O})$) alebo ku symetrickým vibráciám kyslíka s uhlíkom a uhlíka k uhlíku ($\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$) (Frost, 2004). Silný pás pri 898 cm^{-1} je v oxalátoch charakteristický pre väzby $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ alebo $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ (Frost, 2004). Zaujímavým pásom neznámeho oxalátu (obr. 2F) je pás na pozícii 1078 cm^{-1} . Na príbuznej pozícii má pás napríklad oxalát niklu (1065 cm^{-1}) (Bickley et al., 1991). Na základe RTG fluorescenčnej analýzy sme identifikovali viacero kovov prítomných v študovanej vzorke. Koncentrácia oxalátotvorných prvkov klesá v nasledujúcom rade: $\text{Ca} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{K} > \text{Zr} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Na} > \text{Mn} > \text{As} > \text{Mg} > \text{Ba} > \text{Mo} > \text{Co} > \text{Sr} > \text{Ag} > \text{Rb} > \text{Ni}$. Korektná interpretácia predmetného spektra si bude vyžadovať detailnejšie štúdium, ktoré bude zahŕňať doplnenie internej databázy o dosiaľ chýbajúce Ramanove spektrá syntetických oxalátov, s dôrazom na vyššie uvedené prvky.

ZÁVER

Ramanovou mikrospektroskopiou sme potvrdili prítomnosť karoténu, kyseliny usneovej a whewellitu v lišajníku *Protoparmeliopsis cf. garovaglii* (Zirkelschacht, Klostermansfeld, Nemecko).

Pod'akovanie: Práca bola podporená z grantu APVV-21-0212.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bickley, R.I., Edwards, H.G. M., Rose, S.J., 1991:** *A Raman spectroscopic study of nickel(II) oxalate dihydrate, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and dipotassium bisoxalatonickel(II) hexahydrate, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Journal of Molecular Structure, 243, 341-350.*
- Frost, R.L., 2004:** *Raman spectroscopy of natural oxalates. Analytica Chimica Acta 517, 207-214.*
- Chukanov, N.V., Vigasina, M.F., 2016:** *Vibrational (Infrared and Raman) spectra of minerals and related compounds, Springer Mineralogy, 1376 pp.*
- Huo, M.M., Liu, W.L., Zheng, Z.R. et al. 2011:** *Effect of end groups on the Raman spectra of lycopene and β -carotene under high pressure. Molecules, 16(3), 1973-1980.*
- Mindat.org. (n.d.).** *Zirkel shaft, Klostermansfeld, Mansfeld-Südharz, Saxony-Anhalt, Germany. Citované [7.3.2025], <https://www.mindat.org/loc-16043.html>*
- Krajanová, V., Lalinská-Voleková, B., 2023:** *Katsarosite – zinočnatý oxalát v lišajníku Lecidea inops (Wimmelburg, Nemecko). Geochémia 2023, Zborník vedeckých príspevkov z konferencie, ŠGÚDŠ, Bratislava, 74-77.*
- Krajanová, V., Lalinská-Voleková, B., 2022:** *Ramanova mikrospektroskopia: identifikácia oxalátu medi v lišajníku Lecidea inops (Mansfeld, Nemecko). Geochémia 2022, Zborník vedeckých príspevkov z konferencie. ŠGÚDŠ, Bratislava, 70-72.*
- Osterrothová, K., Jehlička, J., 2009:** *Raman spectroscopic identification of usnic acid in hydrothermal minerals as a potential Martian analogue. Spectrochimica Acta, Part A 73, 576-580.*
- Wirth, V., Hauck, M., Schulz, M., 2013:** *Die Flechten Deutschlands 1 & 2, Ulmer, Stuttgart, 1244 pp.*

BIOLOGICKÁ REDUKCIA OXYANIÓNOV DUSÍKA, CHLÓRU A SÍRY VZNIKAJÚCICH PRI ÚPRAVE VODY POKROČILÝMI ELEKTROCHEMICKÝMI PROCESMI

Daniel Kupka¹, Claudia Čičáková², Jana Hroncová¹, Dávid Jáger¹, Eva Mačingová¹,
Miroslava Václavíková¹, Lucia Ivaničová¹, Peter Sekula³

¹Ústav geotechniky Slovenskej akadémie vied, v.v.i., Watsonova 45, 040 01 Košice, dankup@saske.sk

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

³Envirocentrum s.r.o., Rastislavova 58, 040 01 Košice

ÚVOD

Elektrochemické pokročilé oxidačné procesy (*angl. Electrochemical Advanced Oxidation Processes EAOP*) predstavujú deštruktívny proces, pri ktorom dochádza k rozkladu/mineralizácii organických látok v danej matici na oxid uhličitý a anorganické produkty. Elektrochemické procesy sú predovšetkým heterogénne reakcie, ktoré prebiehajú v elektrochemických reaktoroch na rozhraní elektróda/roztok, resp. v tesnej blízkosti elektród. V rámci EAOP sa uplatňujú aj homogénne reakcie, ku ktorým dochádza v celom objeme roztoku – účinkom chemických oxidačných látok, vznikajúcich v procese elektrolýzy. Jedná sa predovšetkým o hydroxylové radikály (OH•), peroxid vodíka (H₂O₂), ozón (O₃), aktívny chlór (Cl₂, HOCl, a OCl⁻), sulfátový radikál (SO₄•⁻) a pod. (Kapačka et al., 2010). V súčasnosti sa pri pokročilých elektrochemických oxidačných postupoch najčastejšie využívajú BDD elektródy (*angl. Boron Doped Diamond* – bórom dopovaný diamant) (Wilk et al., 2022) a MMO elektródy (*angl. Mixed Metals Oxides* – elektródy s vrstvou tvorenou zmesou elektrokatalyticky aktívnych oxidov kovov, ako je RuO₂/IrO₂ a TiO₂, na titánovom substráte) (Mardani et al., 2023) označované aj ako DSA (*angl. Dimensionally Stable Anode* – dimenzionálne stabilná anóda).

Pri použití BDD elektród prebieha elektrochemická oxidácia znečisťujúcich látok s vysokou prúdovou účinnosťou, najmä prostredníctvom OH• radikálov, ktoré sa tvoria elektrochemickým rozkladom molekúl vody. Elektrochemickú oxidáciu možno vo všeobecnosti označiť za bezodpadovú technológiu, bez vzniku vedľajších odpadových produktov (kalov). Hlavnou výhodou tejto technológie je, že sa nepridávajú do systému ďalšie chemické činidlá. Na deštrukciu organických znečisťujúcich látok sa v podstate spotrebuje iba elektrická energia.

Kľúčové výzvy, ktorým čelia technológie EAOP, súvisia s tvorbou toxických vedľajších produktov, napr. oxyaniónov chlóru (chlórečnanov

ClO₃⁻, chloristanov ClO₄⁻) a halogénovaných organických zlúčenín. Tieto nežiadúce/limitujúce sprievodné javy je potrebné eliminovať, aby EAOP naplno využili svoj potenciál v procesoch čistenia vôd (Chaplin, 2014). V tejto práci je prezentovaná tvorba anorganických vedľajších produktov (NO₃⁻, persulfátov S₂O₈²⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻), ako vedľajších produktov počas elektrochemickej oxidácie a ich následná eliminácia v biologickom stupni čistenia vody s využitím procesov bakteriálnej denitrifikácie, rozkladu persulfátov a respirácie oxychlórových špecií.

METODIKA

Natívne podzemné vody sa vyznačujú špecifickými vlastnosťami v závislosti od zloženia horninového prostredia, preto je potrebné pri návrhu technológie čistenia vôd pristupovať individuálne. V tejto práci bola testovaná reálna vzorka podzemnej vody z lokality chemickej skládky Vrakunská cesta, skládka CHZJD SK/EZ/B2/136. Navrhované procesy čistenia zohľadňujú špecifické fyzikálno-chemické parametre podzemnej vody v danej lokalite – vysokú alkalinitu a uhličitanovú tvrdosť, obsah nepolárnych aj vysoko polárnych organických znečisťujúcich látok (Kupka et al., 2021). Predovšetkým vysoko polárne látky predstavujú špecifické riziko pre vodné zdroje vzhľadom na svoju mobilitu a obtiažnu odstrániteľnosť konvenčnými technológiami úpravy vody (Kupka et al., 2017; Kubinec et al., 2017). Vzhľadom na charakter kontaminácie v danej lokalite, bola na čistenie podzemných vôd navrhnutá kombinácia separačných procesov, *elektroflotácie a reverznej osmózy (RO)* za účelom oddelenia znečisťujúcich látok od vodnej matrice, s následným spracovaním koncentrovaných frakcií elektrochemickými a biologickými procesmi. Na ÚGT SAV bola vyvinutá a patentovaná technológia (úžitkový vzor č. 9743). Hlavným aspektom patentovaného technického riešenia je sústava zariadení na čistenie odpadových vôd, ktorá obsahuje elektrochemický reaktor napojený na vstup flotačnej kolóny. Navrhovaná sústava využíva kombináciu elektrochemického rozkladu a penovej

frakcionácie. Pomocou vysokotlakovej RO sa surová voda delí na permeát (filtrát) a koncentrát v rôznom pomere, ktorý sa dá regulovať nastavením tlakov na odtoku jednotlivých prúdov.

Penový koncentrát z elektroflotácie spolu s koncentrátom z RO bol čistený opakovanou recirkuláciou cez *elektrochemický reaktor* s dvomi komerčnými BDD elektródami Ø50 mm (Diachem Condias® GmbH). Geometrická plocha aktívnej časti BDD elektród bola 19,63 cm². Elektrochemická oxidácia prebiehala pri galvanostatických podmienkach s aplikovanou prúdovou intenzitou $I = 4,0$ A na liter spracovanej vody. Prúdová hustota bola 203,8 mA/cm², prietoková rýchlosť vody cez reaktor bola 3 l/min.

Biologické čistenie vody po elektrochemickej úprave bolo študované v anoxických podmienkach v magneticky miešaných laboratórnych reaktoroch pri teplote 25 °C. Na inokuláciu zmesnej kultúry bol použitý anaeróbny aktivovaný kal z komunálnej ČOV Košice. Ako donor elektrónov bol pridaný octan sodný v množstve 2 g/l. Pri absencii kyslíka baktérie postupne využívali alternatívne akceptory elektrónov prítomné vo vode po elektrochemickej oxidácii – dusitany, dusičnany, persulfáty, chlorečnany a chloristany.

Chemické analýzy: koncentrácie aniónov (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, OCl⁻, S₂O₈²⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻) a kationov (Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, Na⁺, K⁺) boli stanovené pomocou iónovej chromatografie (IC) s vodivostnou a UV-VIS detekciou (Dionex ICS 5000, Sunnyvale CA, USA). Koncentrácie CHSK_{Cr} boli stanovované spektrofotometricky s použitím komerčných kitov LCK400 Hach Lange a spektrometra DR-1900.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kontaminovaná podzemná voda bola čerpaná z hydrogeologického vrtu HGVS-10 (VN203-2) ponorným čerpadlom do IBC kontajnera. V rámci odberu boli vykonané in-situ merania fyzikálno-chemických parametrov: pH 6,75, EC 2245 (µS/cm), ORP 53 mV, $t = 12,74$ °C, rozp. O₂: 0 (% saturácie). Zároveň boli vykonané odbery filtrovaných a nefiltrovaných vzoriek vody do vzorkovníc pre laboratórne analýzy a laboratórne testy. Podzemné vody v skúmanej oblasti sú slabobázické, (pH 7,1 - 7,5), vápenato-horečnatohydrogenuhličitanového typu s celkovou mineralizáciou 400-600 mg/l. Prirodzené chemické zloženie podzemných vôd je v širšom okolí záujmového územia ovplyvnené znečistením anorganickými a organickými látkami.

Vzorka podzemnej vody v objeme 1 m³ bola transportovaná v IBC kontajneri do priestorov výskumno-vývojovej haly spoločnosti

Environcentrum s.r.o, Košice, kde boli realizované pilotné testy úpravy vody (obr. 1).



Obr. 1 Pilotný test úpravy surovej vody pred RO

Prvý stupeň úpravy vody pozostával z aerácie atmosférickým vzduchom v horizontálnom prevzdušňovači, oxidácie v elektrochemickom reaktore a separácie penového produktu vo flotačnej kolóne. Súčasne s oxidáciou organických a anorganických látok, dochádza k separácii prchavých látok z kvapalnej do plynnej fázy procesom "air-stripping" a separácie určitej frakcie organických polutantov do penového koncentráту s využitím elektroflotácie. Ďalšou výhodou aerácie a elektrochemickej oxidácie vody je dekarbonizácia a následná precipitácia tuhých zrazenín - sekundárnych karbonátov Ca a Mg a oxidov Fe a Mn. Výsledkom predúpravy vody je zníženie koncentrácie Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻ a alkalinity (tab. 1). Okrem zmäkčenia vody dochádza tiež k zníženiu hodnoty CHSK_{Cr} odvetraním prchavých organických látok, elektrochemickou oxidáciou organickej fázy a odseparovaním penovej frakcie. Pri ostatných ukazovateľoch neboli zaznamenané výraznejšie zmeny.

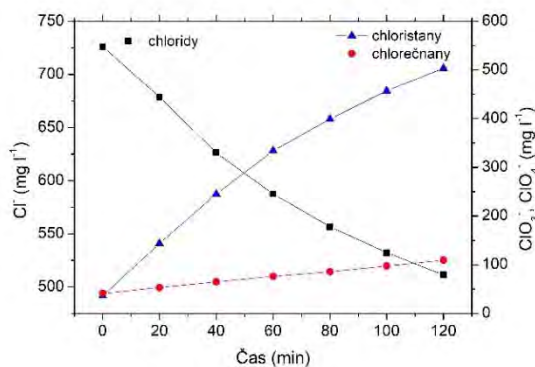
Tab. 1 Fyzikálno-chemické parametre podzemnej vody na vstupe a na výstupe z prvého stupňa úpravy.

Označenie vzorky	pH	EC (µS/cm)	ORP (mV)	KNK _{4.5} alkalita mmol/l	CHSK _{Cr} (mg/l)
Vstup	7,80	1780	102,3	16,07	137
Upravená voda	8,37	1490	94,4	10,46	98
Katióny (mg/l)	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Vstup	134,46	10,70	16,38	79,64	189,68
Upravená voda	132,21	9,88	16,22	72,63	88,27
Anióny (mg/l)	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
Vstup	169,32	0,046	161,86	19,60	887,23
Upravená voda	159,25	0,283	162,34	19,21	622,68

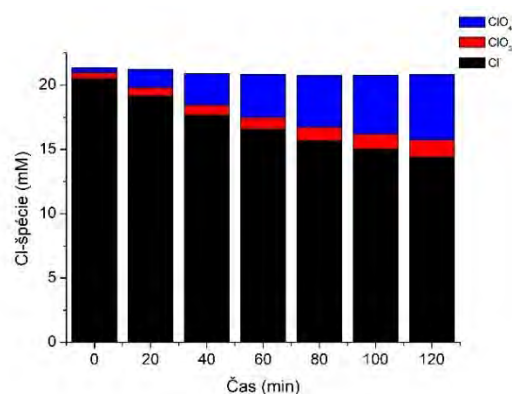
V ďalšom kroku bola voda pomocou vysokotlakovej RO rozdelená na permeát a koncentrát v objemovom pomere 10:1.

Elektrochemická oxidácia

Koncentrát z vysokotlakovej RO bol upravovaný elektrochemickou oxidáciou v prietochnom elektrochemickom reaktore s dvomi komerčnými BDD elektródami pri prúdovej hustote 203,8 mA/cm². Prúdová účinnosť elektrochemickej oxidácie pri spracovaní koncentrovaných roztokov s vysokým obsahom CHSK_{Cr} dosahuje hodnoty > 95% a rýchlosť oxidácie chemických látok je priamo úmerná prúdovej intenzite (*current limiting conditions*). Pri nižších koncentráciách organického znečistenia je proces elektrochemickej oxidácie limitovaný hmotnostným prestupom (*mass transfer limitation*) a prúdová účinnosť sa výrazne znižuje (Comninellis et al., 2014). V takýchto podmienkach dochádza k prúdovým stratám v dôsledku reakcie tvorby kyslíka a oxidácie anorganických látok prítomných v roztoku (Cl⁻, NH₄⁺ a SO₄²⁻) s tvorbou vedľajších produktov NO₃⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, S₂O₈²⁻, ktoré sa kumulujú v upravenej vode. V dôsledku oxidácie chloridových aniónov, dochádza k postupnej kumulácii špecií chlóru s vyšším oxidačným stupňom: Cl⁻ → ½Cl₂ → (HClO ↔ Cl⁺O⁻) → Cl³⁺O₂⁻ → Cl⁵⁺O₃⁻ → Cl⁷⁺O₄⁻ (Obr 2a). Výnimkou je chloritan (Cl³⁺), ktorý je veľmi reaktívny a jeho prítomnosť v elektrolyte nebola dokázaná (absencia píku ClO₂⁻ v IC chromatogramoch). Hodnota pH vody počas elektrochemickej oxidácie sa znížila z pH 7,6 na hodnotu 6,4. V daných podmienkach nedochádza k úniku plynného chlóru (Cl₂) vzhľadom na jeho rýchlu reakciu s vodou za vzniku kyseliny chlórnej a aniónov (ClO⁻). Kumulatívny graf Cl-špecií (obr. 2b) ukazuje koncentračné zmeny jednotlivých oxidačných foriem Cl, pričom celková koncentrácia Cl sa nemení. „Aktívny chlór“ (Cl₂, HClO, ClO⁻) je silným oxidačným činidlom s dezinfekčným účinkom a v porovnaní s OH• radikálmi jeho životnosť v elektrolyte je oveľa dlhšia. Reakciou s organickými látkami však dochádza aj k tvorbe nežiadúcich vedľajších produktov – organochlórových zlúčenín.

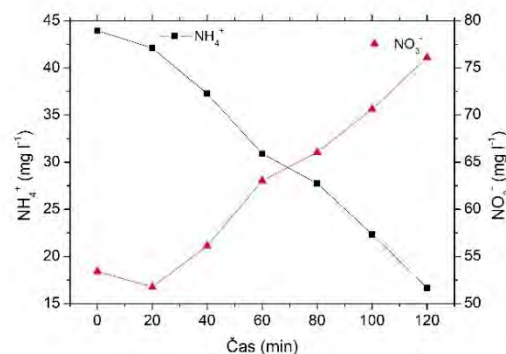


Obr. 2a Oxidácia chloridov na chlorečnany (ClO₃⁻) a chloristany (ClO₄⁻) počas elektrochemickej úpravy vody

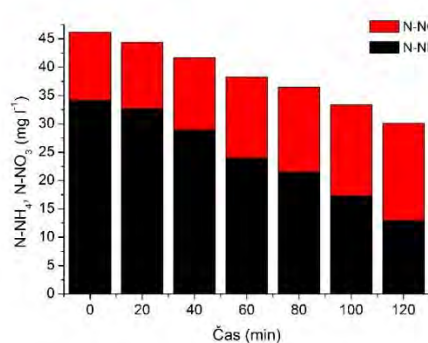


Obr. 2b. Zmena koncentrácie Cl-špecií v priebehu elektrochemickej úpravy vody

Účinkom OH• radikálov a aktívneho chlóru dochádza k oxidácii amónnych iónov na dusičnany. Kumulatívne množstvá amoniakálneho a dusičnanového dusíka N-NH₄⁺ + N-NO₃⁻ vykazujú v priebehu elektrolýzy klesajúci trend (obr. 3).



Obr. 3a. Oxidácia amónneho iónu na dusičnany v priebehu elektrochemickej úpravy vody.

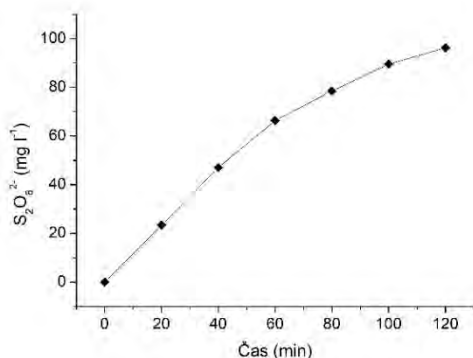


Obr. 3b Zmena koncentrácie N-špecií v priebehu elektrochemickej úpravy vody

Vzhľadom na absenciu dusitanov a chlóraminov, zníženie koncentrácie celkového dusíka vo vode je pravdepodobne výsledkom reakcie amónneho iónu s aktívnym chlómom: 2NH₄⁺ + HClO → N₂ + 3H₂O + 5H⁺ + 3Cl⁻, s tvorbou plynného dusíka (N₂).

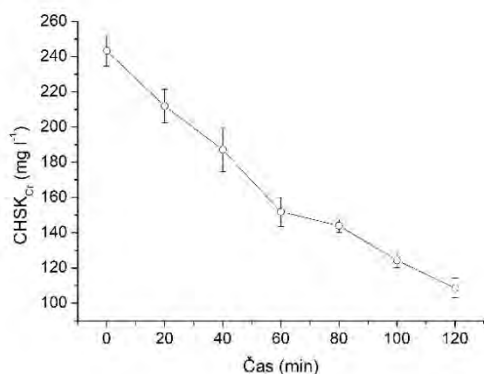
Pri elektrolýze roztokov s vyššou koncentráciou síranov dochádza k tvorbe persulfátov (obr. 4). Pokročilé oxidačné procesy s

použitím persulfátu sa využívajú pri sanácii pôd a podzemných vôd ako alternatíva k metódam s aplikáciou peroxidu vodíka. Hoci persulfát oxiduje niektoré organické látky priamo, v AOP procesoch sa uplatňujú oxidačné účinky vysoko reaktívnych sulfátových radikálov ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) vznikajúcich pri štiepení peroxidovej väzby v molekule persulfátu účinkom UV žiarenia, tepelnej energie, alebo reakcií s prenosom elektrónov (napr. v prítomnosti redukujúcich kovov Fe^0 , Co^{2+}) (Lee et al., 2020).



Obr. 4 Tvorba persulfátov v priebehu elektrochemickej oxidácie

Počas elektrochemickej oxidácie došlo k zníženiu koncentrácie CHSK_{Cr} z 243 mg/l na hodnotu 108 mg/l , čo zodpovedá rozkladu znečisťujúcich látok v množstve ekvivalentnom 135 mg/l CHSK_{Cr} (obr. 5).



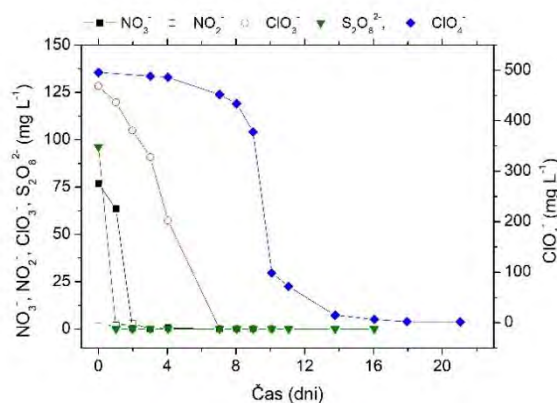
Obr. 5 Zmena ukazovateľa CHSK_{Cr} v priebehu elektrochemickej oxidácie vody

Elektrochemická oxidácia

Koncentrát z vysokotlakovej RO po elektrochemickej oxidácii bol upravovaný v ďalšom kroku biologickým čistením. V tejto práci sme sa zamerali na elimináciu vedľajších produktov elektrochemickej oxidácie NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Procesy bakteriálnej denitrifikácie, a respirácie oxychlórových aniónov prebiehajú v anoxických podmienkach (pri absencii kyslíka), pričom mikroorganizmy využívajú tieto oxyanióny ako alternatívne akceptory elektrónov. Väčšina

mikroorganizmov, ktoré vykonávajú uvedené biochemické reakcie sú heterotrofy. Ako donor elektrónov bol aplikovaný octan sodný, v množstve 2g/l. Anaeróbnym aktivovaným kalom, ktorý bol použitý na inokuláciu vody obsahuje veľké množstvo rôznych druhov mikroorganizmov, ktoré rozkladajú organický substrát s využitím rôznych anorganických látok, ako akceptorov elektrónov. Denitrifikácia je biologická redukcia dusičnanov na plyný dusík. Pri bakteriálnej respirácii oxychlóratov dochádza k redukcii chloristanov a chlorečnanov na chlorid a kyslík bez akumulácie chlorečnanov alebo chloritanov: $\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$.

Bakteriálne redukčné procesy prebiehali v sekvencii: (1) denitrifikácia s dočasnou akumuláciou dusitanov (NO_2^-), (2) redukcia chlorečnanov (ClO_3^-) a (3) redukcia chloristanov (ClO_4^-) (Obr. 6). Paralelne bol zaznamenaný pokles koncentrácie acetátu ako donora elektrónov, ktorého nedostatok môže limitovať procesy bakteriálnej redukcie. V reálnych podmienkach kontaminovaných podzemných vôd dochádza k rozkladu persulfátu na peroxid vodíka a síran. Zo záznamu na obr. 6 vidieť rýchly pokles koncentrácie $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ v priebehu prvého dňa inkubácie. Rozklad persulfátu je výsledkom bakteriálnej aktivity. V abiotických roztokoch bez inokulácie mikroorganizmov ostala koncentrácia $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ nezmenená.



Obr. 6 Zmena koncentrácie oxyaniónov v priebehu anoxickej biologickej úpravy vody.

Výsledky chemických rozborov koncentrátov z RO, pred a po úprave elektrochemickou oxidáciou a procesom biologického čistenia sú v tab. 2. V elektrochemickom stupni úpravy došlo k zníženiu koncentrácie celkového dusíka vo vode o 34,8 %, (obr. 3b suma N-NH_4^+ a N-NO_3^-). Časť amoniakálneho dusíka (15 %) bola oxidovaná na dusičnany, 47 % prešlo na plynú formu (N_2) reakciou s aktívnym chlórrom a 38 % N-NH_4^+ ostalo v roztoku. V následnom biologickom stupni úpravy vody došlo bakteriálnou denitrifikáciou ku

kompletnej redukcii dusičnanov na N_2 . Koncentrácia NH_4^+ sa výrazne nezmenila. Chlorečnany a chloristany vytvorené v stupni elektrochemickej oxidácie boli transformované späť na chloridy bakteriálnou redukciou.

Tab. 2 Fyzikálno-chemické parametre koncentráty z RO, po elektrochemickej oxidácii a biologickom čistení.

Katióny (mg/l)	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Koncentrát z RO	575,02	44,31	80,09	330,01	458,70
Po elektrooxidácii	562,14	16,66	78,42	302,40	422,20
Po biol. čistení	–	15,46	70,47	281,88	384,37
Anióny (mg/l)	Cl^-	NO_2^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	HCO_3^-
Koncentrát RO	730,25	–	49,73	42,10	37,55
Po elektrooxidácii	511,22	–	76,01	503,6	130,11
Po biol. čistení	740,24	0	0	0	0

ZÁVER

Pri elektrochemickej oxidácii sa rozkladajú organické znečisťujúce látky účinkom silných oxidačných činidiel, ktoré sa tvoria in-situ anodickou oxidáciou vody a rozpustených látok. Technológia je z pohľadu eliminácie kontaminantov bezodpadová, organické zlúčeniny sa transformujú v konečnom štádiu na CO_2 , vodu a anorganické produkty. Prúdová účinnosť EAOP je vyššia pri spracovaní vôd s vyššou koncentráciou organického znečistenia. V uvedenej štúdii bola použitá vysokotlaková membránová filtrácia na oddelenie čistého permeátu a zachytenie znečisťujúcich látok vo frakcii koncentráty v objemovom pomere 10:1. Koncentrát bol následne upravovaný elektrochemickou oxidáciou a biologickým čistením. V elektrochemickom reaktore dochádza okrem deštrukcie kontaminantov aj k tvorbe nežiadúcich vedľajších produktov oxyaniónov chlóru a chlórovaných organických látok. Vody po elektrolyze boli následne čistené biologickými procesmi denitrifikácie, redukcii chlorečnanov a chloristanov. Výsledkom biologickej úpravy bola úplná eliminácia dusitanov, dusičnanov a redukcii oxyaniónov chlóru na chloridy.

Sledovanie deštrukcie chlórovaných organických látok v procese biologického čistenia je predmetom štúdia. Predbežné priaznivé výsledky zlepšenia kvality vody kombináciou elektrochemie a biotechnológií umožňujú širšie využitie EAOP pri úprave komunálnych a priemyselných odpadových vôd.

Pod'akovanie: Táto práca bola financovaná z Grantu EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V03-00083.



Funded by the
European Union
NextGenerationEU



POUŽITÁ LITERATÚRA

- Chaplin, B.P., 2014:** Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(6): 1182-1203.
- Comninellis, C. et al., 2014:** Organic Pollutants, Direct Electrochemical Oxidation. In: G. Kreysa, K.-i. Ota and R.F. Savinell (Eds.), *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. Springer New York, New York, NY, 1428-1435.
- Hiraide, M., 2005:** Foam fractionation and flotation. In: P. Worsfold, A. Townshend and C. Poole (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, 195-201.
- Kapalka, A., Fóti, G., Comninellis, C., 2010:** Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment. In: C. Comninellis and G. Chen (Eds.), *Electrochemistry for the Environment*. Springer New York, New York, NY, 1-23.
- Kupka, D., Kubinec, R., Jáger, D., Bártovej, Z., Hroncová, J., Mačingová, E., Václavíková, M., Blaško, J., Filo, J., Galbavá, P., Szabová, Ž., 2017:** Čiastková záverečná správa o stave znečistenia podzemných vôd z environmentálnej záťaže Bratislava – Vrakuňa – Vrakuňská cesta, skládka CHZJD a okolitého územia : Záverečná správa výskumnej úlohy, r. 2017 pre BSK v rámci projektu: Spoločný projekt BSK, SAV a PriF UK na výskum možnosti dekontaminácie environmentálnej záťaže Bratislava Vrakuňa – Vrakuňská cesta-skládka CHZJD. 2017. 103 s.
- Kubinec, R., Blaško, J., Galbavá, P., Szabová, Ž., Kupka, D., Bártovej, Z., Mačingová, E., Slaninka, I., Machlica, A., Keklák, V., 2017:** Nové metódy identifikácie organických polutantov vo vodách. In *GEOCHEMIA 2017: zborník príspevkov z konferencie*. ŠGÚDŠ, Bratislava, 88-89.
- Kupka, D., Bártovej, Z., Hagarová, L., Bodnár, G., Václavíková, M., Kubinec, R., Slaninka, I., Sekula, P., 2021:** Návrh sanácie podzemnej vody v lokalite skládky CHZJD Vrakuňa. In *GEOCHEMIA 2021: zborník príspevkov z konferencie*. ŠGÚDŠ Bratislava, 80-82.
- Lee, J., von Gunten, U., Kim, J.H., 2020:** Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks. *Environmental Science & Technology*, 54(6): 3064-3081.
- Mardani, S., Baghdadi, M., Torabian, A., Goharizi, B.A., 2023:** Optimization of ammonia and COD removal from municipal wastewater effluent by electrochemical continuous flow reactor equipped with Ti/RuO₂ and Cu foam. *Journal of Water Process Engineering*, 55: 104185.
- Wilk, B.K. et al., 2022:** Electrochemical oxidation of landfill leachate using boron-doped diamond anodes: pollution degradation rate, energy efficiency and toxicity assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(43): 65625-65641.

CHEMICKÉ A BIOLOGICKÉ LÚHOVANIE SULFIDOV

Daniel Kupka, Lenka Hagarová, Zuzana Bártová, Slavomír Hredzák

Ústav geotechniky Slovenskej akadémie vied, v.v.i., Watsonova 45, 040 01 Košice, dankup@saske.sk

ÚVOD

Sulfidové minerály sú anorganické zlúčeniny obsahujúce sulfidový (S_2^-) alebo persulfidový (S_2^{2-}) anión a kation kovu. Sulfidy predstavujú primárne surovinové zdroje väčšiny neželezných kovov (Vaughan 2006). Zvyčajne sa vyskytujú ako akcesorické minerály s obsahom $< 1\%$ v nosnej hornine. Získanie úžitkovej zložky z vyťaženej rudy preto vyžaduje viaceré úpravnicke separačné kroky (drvenie, mletie, flotácia) pre výrobu koncentrátov a následnú extrakciu kovov metalurgickými procesmi.

Hydrometalurgia predstavuje kľúčový stupeň extrakčnej schémy a jeho priebeh môže byť ovplyvnený výberom a voľbou spôsobu lúhovania a/alebo vhodnou predúpravou tuhej fázy. Tepelná a mechanická aktivácia patrí medzi najvýznamnejšie spôsoby predúpravy, ktoré následne ovplyvňujú vylúhovateľnosť pevnej fázy (Baláž, 2000).

Bakteriálne lúhovanie je založené na procesoch, ktoré prebiehajú pri atmosférickom tlaku a nízkych teplotách. Biolúhovanie, resp. biooxidáciu sulfidových minerálov dokážu sprostredkovať rôzne skupiny mikroorganizmov. Tieto mikroorganizmy patria do domén *Bacteria* a *Archaea*, pričom baktérie sú vo všeobecnosti mezofily s optimom teploty pre rast okolo 35°C , zatiaľ čo archeóny sú väčšinou mierne a extrémne termofilné druhy (Dopson & Okibe, 2023).

Pri biolúhovaní dochádza k mobilizácii kovových kationov a oxyaniónov metaloidov (As, Sb) a nekovov (S) z prakticky nerozpustných minerálov účinkom biologickej acidifikácie, oxidácie /redukcie, resp. komplexácie. Tieto biologické procesy sa úspešne využívajú v biobaníctve (angl. *biomining*), hlavne pri získavaní Cu, Co, Ni, Au a U (Johnson, 2014; Kaksonen & Petersen, 2023; Schippers et al., 2014; Vera et al., 2022). Pri získavaní Au a Ag z tzv. refraktórnych rúd sa využíva proces biooxidácie nosného sulfidu za účelom sprístupnenia Au pre následné kyanidové lúhovanie (Roberto & Schippers, 2022).

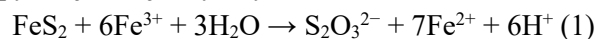
Negatívnym aspektom bakteriálneho zvetrávania sulfidov je tvorba kyslých bankských vôd a mobilizácia kovov z bankských odpadov s negatívnym dopadom na životné prostredie

v lokalitách s bývalou ťažbou nerastov (Johnson & Hallberg, 2005; Kupka et al. 2012; Radková-Borčinová et al., 2017; Sekula et al., 2018; Skousen et al., 2000; Zeman, 2006).

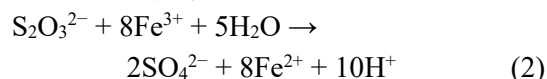
Chemická oxidácia sulfidov

Chemizmus oxidácie sulfidov závisí od typu minerálu. Lúhovanie disulfidov ako pyrit (FeS_2), molybdenit (MoS_2) a wolframit (WS_2) prebieha tzv. „tiosulfátovou“ dráhou. Tieto tzv. „acid resistant“ minerály sú odolné voči kyslému lúhovaniu H^+ protónmi a pre deštrukciu mriežky je potrebná prítomnosť oxidačného činidla (Fe^{3+} , O_2 , O_3 , H_2O_2). Schippers et al. (Schippers et al., 1996; Schippers & Sand 1999) sledovali kvantitatívne zastúpenie sírnych zlúčenín, ako produktov chemickej oxidácie sulfidových minerálov Fe^{3+} iónom. V prípade disulfidov pyritu a molybdenitu 90 % produktov predstavoval síran a $< 10\%$ elementárna síra. V prípade ostatných sulfidov (ZnS , PbS , CuFeS_2 , FeAsS) $> 90\%$ sírnych produktov tvorila elementárna síra.

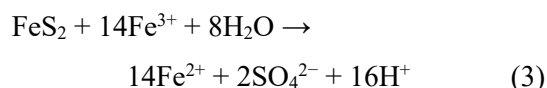
Primárny produkt oxidácie disulfidovej síry pyritu je dvojsírny oxyanión tiosíran.



Pôsobením Fe^{3+} iónu dochádza následne k oxidácii tiosíranu na síran (S^{6+})



Prítomnosť tiosíranu, ako primárneho sírneho produktu, uvoľneného z kryštalickej mriežky pyritu a jeho akumulácia vo výluhu je preukázateľná v pH neutrálnych roztokoch (Moses et al., 1987; Schippers et al., 1996). Spojením reakcie 1 a 2 dostávame celkovú rovnicu oxidácie pyritickej síry Fe^{3+} iónmi v kyslých vodných roztokoch:



V prítomnosti Fe^{3+} iónov v kyslom prostredí, ktoré zodpovedá podmienkam kyslých bankských vôd, resp. biolúhovacích médií, je tvorba a hlavne akumulácia tiosíranu diskutabilná. Elektrochemické štúdie potvrdili tvorbu síranu ako primárneho produktu oxidácie pyritickej síry v kyslom prostredí pri vysokej hodnote oxidačno-redukčného potenciálu, daného vysokým pomerom $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (Borilova et al., 2018, McKibben & Barnes, 1986)

zatiaľ čo tiosíran je primárny produkt pri vyššej hodnote pH (Rimstidt & Vaughan, 2003).

Oxidácia reakcia pyritu $[\text{Fe}^{2+}(\text{S}_2)^{2-}]$, ktorej produktom sú rozpustné ióny Fe^{2+} a sírany, je spojená s prenosom 7 elektrónov z každého atómu síry na oxidant (Fe^{3+} , O_2) prítomný vo vodnom lúhovacom roztoku (Rimstidt & Vaughan, 2003). Oxidácia pyritu je dominantným procesom, ktorý vedie k okysľovaniu banských drenážnych vôd.

Pri „acid soluble“ kovových sulfidoch, ktoré podliehajú deštrukcii H^+ protónmi sa uplatňuje tzv. „polysulfidová“ dráha lúhovania. Oxidácia monosulfidickej síry na síran v mineráloch ako sfalerit ($\text{Zn}^{2+}\text{S}^{2-}$), galenit ($\text{Pb}^{2+}\text{S}^{2-}$) vyžaduje osem elementárnych krokov.

Bakteriálne lúhovanie sulfidov

Fe-oxidujúce baktérie sa zúčastňujú biolúhovania sulfidov mechanizmom, ktorý je veľmi podobný chemickému oxidačnému lúhovaniu pomocou Fe^{3+} iónov. Nepriamy mechanizmus lúhovania sa uplatňuje bez ohľadu na to, či sú baktérie voľné (planktonické), alebo adherované na povrchu minerálu a prostredníctvom Fe(III) viazaného v ich extracelulárnych polymérnych produktoch oxidujú sulfidový minerál. V oboch prípadoch prispievajú mikroorganizmy k rozpúšťaniu minerálov regeneráciou Fe^{3+} iónov (Kupka et al., 2023). V prípade Fe- a S-oxidujúcich baktérií aj oxidáciou zlúčenín síry uvoľnených zo sulfidu kovu na kyselinu sírovú. Pre detailnejšie informácie ohľadne tzv. „kontaktného“ a „nekontaktného“ biolúhovania pozri referenciu (Vera et al., 2022).

Anaeróbne rastúce acidofilné organizmy naopak využívajú Fe(III) ako akceptor elektrónov pri absencii kyslíka, v spojení s oxidáciou H_2 , elementárnej, resp. organických látok, pričom spôsobujú redukčné rozpúšťanie železitých minerálov (Johnson et al., 2013).

Pre svoje jedinečné schopnosti prežívať v aeróbných a anaeróbných podmienkach, využívať rôzne zdroje energie a tolerovať extrémne vysoké koncentrácie kovov a nízke pH, sú acidofilné mikroorganizmy vhodnými kandidátmi pre rôzne procesy biolúhovania so širokým uplatnením v biohydrometalurgických procesoch, aj pri sanácii banských vôd.

Táto práca sa zameriava na určité aspekty chemického a biologického lúhovania minerálu tetraedritu, s väčším dôrazom na abiotické lúhovanie kyslými roztokmi bez Fe, s Fe^{2+} , resp. s Fe^{3+} iónmi. Je doplnkom a rozšírením našich výsledkov prezentovaných na konferencii Geochémia 2024 (Hagarová et al., 2024). Ložisko Striebornej žily (baňa Mária) v Rožňavskom

rudnom poli, je charakterizované prítomnosťou sideritovo-sulfidických žíl. Strieborná žila predstavuje významné mineralogické zoskupenie, v ktorom dominujú tetraedrit, chalkopyrit, pyrit a arzenopyrit (Mikuš et al., 2018). V súčasnosti je baňa Mária v Rožňave predmetom hospodárskeho záujmu, predovšetkým vďaka výskytu prírodného tetraedritu ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), ktorý sa vyznačuje vysokým obsahom medi (35 – 40 %), antimónu (29 %) a relatívne vysokým obsahom striebra (1 %).

METODIKA

Pre testy chemického a biologického lúhovania bol koncentrát premývaný roztokom kyseliny sírovej (125 mM, pH < 1) po dobu 24 hodín pri 90 °C v inertnej atmosfére (N_2), za účelom odstránenia reziduí sideritu (FeCO_3) a ostatných karbonátov.

Tab. 1 Chemické zloženie tetraedritového koncentráту pred a po odlúhovaní sideritu (údaje v hm. %).

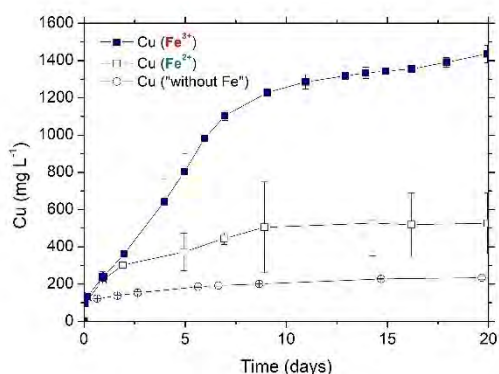
Vzorka	Fe (%)	Cu (%)	Sb (%)	Mn (%)	Zn (%)
vstup	13,53	26,4	21,5	0,38	0,65
lúženec	7,89	31,9	25,8	0,022	0,77
Vzorka	As (%)	K (%)	Na (%)	Ca (%)	Mg (%)
vstup	1,52	0,058	0,072	0,038	0,43
lúženec	1,68	0,073	0,064	0,015	0,038
Vzorka	Pb (%)	Al (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cd (ppm)
vstup	0,12	540	98,6	415,5	22,9
lúženec	0,13	270	81,5	344,9	22,3

Chemické (abiotické) aj biologické lúhovanie tetraedritu prebiehalo v aeróbných podmienkach pri teplote 25 °C v kyslom roztoku (minerálnom médiu) s obsahom 0,4 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,04 g K_2HPO_4 a 33,4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na liter média. Médium bolo okyslené pridaním H_2SO_4 na hodnotu pH 1,6. Na lúhovanie boli použité magneticky miešané reakčné fľaše s objemom 500 ml a Erlenmeyerové banky (500 ml) umiestnené na trepačke. Pred lúhovaním boli reakčné nádoby spolu s návažkom vzorky tetraedritu sterilizované v autokláve pri 105 °C po dobu 15 minút. Následne bol pridaný sterilný lúhovací roztok, resp. roztok s bakteriálnou kultúrou. Hustota rmutu bola 20 g/l. Reakčné nádoby boli magneticky miešané pri 250 ot/min., resp. miešané na orbitálnej trepačke pri 190 ot/min. Na chemické analýzy výluhov boli využité metódy AAS, ICP-MS, UV-VIS spektrometrie a iónovej chromatografie.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

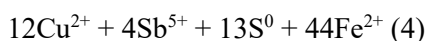
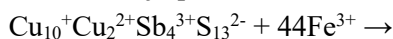
Minerál tetraedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) je odolný voči kyslému lúhovaniu H^+ protónmi. Deštrukcia kryštálovej mriežky tetraedritu vyžaduje prítomnosť oxidačného činidla, napr. O_2 , resp. Fe^{3+} iónu. Lúhovanie flotačného koncentráту roztokom kyseliny sírovej ($\text{pH} < 1$) pri teplote 95°C v inertnej atmosfére (N_2) po dobu 24 hodín nemalo žiaden vplyv na mobilizáciu prvkov z tetraedritu. Počas tejto fázy došlo k rozpusteniu sideritu $\text{Fe}(\text{Mn})\text{CO}_3$ a ostatných karbonátov (Ca a Mg), čím sa zvýšil pomerný obsah tetraedritovej frakcie (Tab. 1). Vzorka obsahovala kremeň, a minoritne zastúpené sulfidy chalkopyrit a pyrit, ktorých prítomnosť nemala významný vplyv na štúdium lúhovania tetraedritu. Lúhovanie tetraedritu v kyslých oxidačných podmienkach pri teplote $< 60^\circ\text{C}$ prebieha extrémne pomaly (Dutrizac & Morrison, 1984; Riveros & Dutrizac, 2008).

Priebeh extrakcie Cu počas abiotického lúhovania tetraedritu v aeróbných podmienkach pri laboratórnej teplote ukazuje obr. 1. Výťažnosť Cu po 20 dňoch lúhovania kyslým roztokom bez železa a roztokmi s obsahom Fe^{2+} iónov, resp. Fe^{3+} iónov dosiahla 3,7%, 8,25 %, resp. 22,5 %.



Obr. 1 Extrakcia Cu počas lúhovania tetraedritu kyslými roztokmi bez prídavku Fe , s prídavkom 120 mM Fe^{2+} , resp. 120 mM Fe^{3+} iónov pri teplote 25°C .

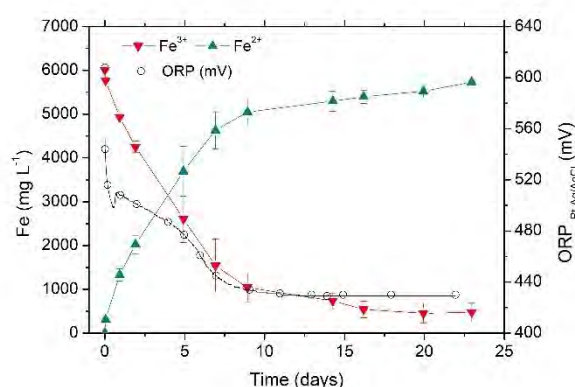
Lúhovanie tetraedritu je iniciované železitými iónmi, ktoré atakujú povrch minerálu.



Produktmi reakcie sú Fe^{2+} (obr. 2) a rozpustené formy Cu (obr. 1), Sb , S a ďalších prvkov (Hagarová et al., 2024). V súlade s rovnicou 4, sa počas lúhovania koncentrácia Fe^{3+} vo výluhu znižuje a zvyšuje sa koncentrácia Fe^{2+} . Zároveň dochádza k poklesu oxidačno-redukčného potenciálu (ORP) z hodnoty $> 600 \text{ mV}$ na $< 440 \text{ mV}$. Extrakcia Cu z tetraedritu má lineárny priebeh (horná krivka na obr. 1). Rýchlosť sa výrazne spomalí pri poklese koncentrácie Fe^{3+} v lúhovacom roztoku pod približne 1000 mg/l (obr. 2). Ďalší priebeh

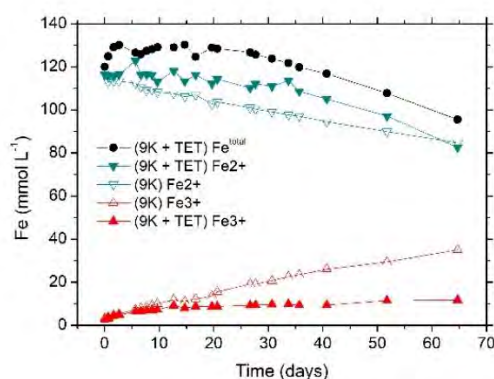
lúhovania je determinovaný oxidáciou Fe^{2+} na Fe^{3+} molekulovým kyslíkom.

$2\text{FeSO}_4 + 0.5 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ (5)
 Železitý ión pôsobí ako dôležitý intermediárny prenášač elektrónov v oxidačných reakciách sulfidov (Dutrizac & Macdonald, 1974). Pri absencii Fe -oxidujúcich baktérií je regenerácia Fe^{3+} v kyslom prostredí pomalá (obr. 3). Rýchlosť chemickej reakcie je priamo úmerná parciálnemu tlaku kyslíka a rastie so štvorcovou koncentráciou Fe^{2+} (Kupka, 2002; Lowson, 1982). Rýchlosť bakteriálnej oxidácie železa preyšuje rýchlosť chemickej oxidácie v daných podmienkach o 6-7 poradiakov (Kupka, 2002; Kupka et al., 2023; Singer & Stumm, 1970).



Obr. 2 Zmena koncentrácie Fe^{3+} a Fe^{2+} a ORP počas chemického lúhovania tetraedritu kyslým roztokom Fe^{3+} iónov, pri teplote 25°C .

V roztokoch s Fe^{2+} dochádza k chemickej oxidácii dvojmocného železa na trojmocné molekulovým kyslíkom a k následnej oxidácii tetraedritu Fe^{3+} iónom. Obr. 3 ukazuje priebeh oxidácie Fe^{2+} v roztoku FeSO_4 (9K) bez tetraedritu. V prítomnosti tetraedritu nedochádza k výraznej kumulácii Fe^{3+} iónu, z dôvodu reakcie s povrchom minerálu. V priebehu lúhovania dochádza k precipitácii Fe a poklesu koncentrácie Fe^{total} .



Obr. 3 Oxidácia Fe^{2+} na Fe^{3+} vzdušným kyslíkom v roztokoch FeSO_4 120 mM (9K) pri teplote 25°C bez tetraedritu (prázdne body) a v prítomnosti tetraedritu.

Lúhovane tetraedritu kyslým roztokom bez prídavku Fe prebieha podobným mechanizmom, hoci výrazne pomalšie (obr. 1 dolná krivka). Prítomnosť vzdušného O₂ umožňuje oxidáciu iónov železa disociovaných z povrchu tetraedritu. Ako bolo uvedené vyššie, v kyslom prostredí je oxidácia Fe²⁺ na Fe³⁺ molekulovým kyslíkom extrémne pomalá. V prítomnosti Cu²⁺ iónov, ako katalyzátora, sa rýchlosť reakcie zvyšuje (Kupka, 2002; Lawson, 1982). Katalytický účinok meďnatých iónov disociovaných z povrchu tetraedritu môže urýchľovať oxidáciu železa v prítomnosti rozpusteného O₂. Tento fenomén je pravdepodobne príčinou nečakane vysokých výťažností Cu a ostatných prvkov z tetraedritu v abiotických kontrolných sériách v roztokoch s Fe²⁺. Pri absencii kyslíka, v inertnom prostredí N₂, počas lúhovania tetraedritového koncentráta roztokom 125 mM H₂SO₄ nedošlo k extrakcii Cu napriek vysokej koncentrácii Fe²⁺ (>3500 mg/l) z vylúhovaného sideritu a vysokej teplote lúhovania 95°C.

ZÁVER

Železitý ión pôsobí ako dôležitý intermediárny prenášač elektrónov v oxidačných reakciách sulfidov. V abiotickej sérii lúhovania tetraedritu Fe³⁺ iónmi, podobne ako v počiatočnej fáze biolúhovania tetraedritu, počas bakteriálnej Lag fázy, dochádza k rýchlemu poklesu oxidačno-redukčného potenciálu roztoku z dôvodu zníženia pomeru Fe³⁺/Fe²⁺. Rýchlosť oxidácie tetraedritu sa výrazne spomalí pri poklese ORP pod hodnotu 450 mV. Aktívne Fe-oxidujúce baktérie udržiavajú vysoký pomer Fe³⁺/Fe²⁺, a teda vysoký oxidačno-redukčný potenciál roztoku, čím udržiavajú kontinuitu procesu lúhovania sulfidov.

Pod'akovanie: Práca vznikla za finančnej podpory Slovenskej grantovej agentúry VEGA, z projektu č. 2/0108/23, Agentúry na podporu výskumu a vývoja č. APVV-20-0140. Financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V04-00271.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Baláž, P., 2000:** Chapter 6 Chemical leaching of mechanically activated minerals. In Baláž, P. (ed) *Process Metallurgy*. vol 10. Elsevier, 143-193.
- Borilova, S., Mandl, M., Zeman, J., Kucera, J., Pakostova, E., Janiczek, O., Tuovinen, O.H., 2018:** Can Sulfate Be the First Dominant Aqueous Sulfur Species Formed in the Oxidation of Pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*? *Frontiers in Microbiology*, 9:3134.
- Dopson, M. & Okibe, N., 2023:** *Biomining Microorganisms: Diversity and Modus Operandi*. In: Johnson, D.B., C.G. Bryan, M. Schlömann & F.F. Roberto (eds) *Biomining Technologies: Extracting and Recovering Metals from Ores and Wastes*. Springer Publishing, 89-110.
- Dutrizac, J.E. & Morrison, R.M., 1984:** *The Leaching of Some Arsenide and Antimonide Minerals in Ferric Chloride Media*. In Bautista, R.G. (ed) *Hydrometallurgical Process Fundamentals*. Springer US, Boston, MA, 77-112.
- Hagarová, L., Kupka, D., Bártovej, Z., 2024:** *Bioleaching of Antimony from Tetraedrite Concentrate by Iron-Oxidizing Bacteria*. In *Proceedings of the 63rd Conference of Metallurgists, COM 2024, August 19 to 22, 2024, Halifax, NS, Canada, 2025, 1063-1071*.
- Hagarová, L., Bártovej, Z., Jurkovič, L., Kupka, D., Čičáková, C., 2024:** *Získavanie antimónu biolúhovaním tetraedritu*. In: *Geochémia 2024: Zborník vedeckých príspevkov z konferencie. ŠGÚDŠ, Bratislava, 56-59*.
- Johnson, D.B., 2014.** *Biomining-biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials*. *Current Opinion in Biotechnology*, 30:24-31.
- Johnson, D.B., Grail, B.M., Hallberg, K.B., 2013:** *A New Direction for Biomining: Extraction of Metals by Reductive Dissolution of Oxidized Ores*. *Minerals*, 3(1):49-58.
- Johnson, D.B. & Hallberg, K.B., 2005:** *Acid mine drainage remediation options: a review*. *Science of the Total Environment*, 338(1-2):3-14.
- Kaksonen, A.H. & Petersen, J., 2023:** *The Future of Biomining: Towards Sustainability in a Metal-Demanding World*. In Johnson, D.B., C.G. Bryan, M. Schlömann & F.F. Roberto (eds) *Biomining Technologies: Extracting and Recovering Metals from Ores and Wastes*. Springer International Publishing, Cham, 295-314.
- Kupka, D., 2002:** *Ferrous iron oxidation by bacteria Thiobacillus ferrooxidans*. PhD. Thesis, Technical University in Kosice.
- Kupka, D., Bártovej, Z., Hagarová, L., 2023:** *Kinetics study comparing bacterial growth and iron oxidation kinetics over a range of temperatures 5–45 °C*. *Hydrometallurgy*, 222:106181.
- Kupka, D., Pallova, Z., Hornakova, A., Achimovicova, M., Kavcansky, V., 2012:** *Effluent water quality and the ochre deposit characteristics of the abandoned Smolnik mine, East Slovakia*. *Acta Montanistica Slovaca*, 17(1):56-64.
- Lawson, R.T., 1982:** *Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen*. *Chemical Reviews*, 82(5):461-497.
- McKibben, M.A. & Barnes, H.L., 1986:** *Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1509-1520.

- Mikuš, T., Kondela, J., Jacko, S., Milovská, S., 2018:** Garavellite and associated sulphosalts from the Strieborná vein in the Rožňava ore field (Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 69(3):221-236.
- Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S., Mills, A. L., 1987:** Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(6):1561-1571.
- Radková-Borčinová, A., Heather, J., Lalinská-Voleková, B., Majžlan, J., Števkó, M., Chovan, M., 2017:** Mineralogical controls on antimony and arsenic mobility during tetrahedrite-tennantite weathering at historic mine sites Špania Dolina-Piesky and Eubietová-Svätodušná, Slovakia. *American Mineralogist*, 102(5):1091-1100.
- Rimstidt, J. D. & Vaughan, D.J., 2003:** Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67:873-880.
- Riveros, P.A. & Dutrizac, J.E., 2008:** The leaching of tenantite, tetrahedrite and enargite in acidic sulphate and chloride media. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 47(3):235-244.
- Roberto, F.F. & Schippers, A., 2022:** Progress in bioleaching: part B, applications of microbial processes by the minerals industries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 106(18):5913-5928.
- Sekula, P., Hiller, E., Šottník, P., Jurkovič, E., Klimko, T., Vozár, J., 2018:** Removal of antimony and arsenic from circum-neutral mine drainage in Poproč, Slovakia: a field treatment system using low-cost iron-based material. *Environmental Earth Sciences*, 77(13):518.
- Schippers, A., S. Hedrich, J. Vasters, M. Drobe, W. Sand & S. Willscher, 2014.** Biomining: Metal Recovery from Ores with Microorganisms. In Schippers, A., F. Glombitza & W. Sand (eds) *Geobiotechnology I: Metal-related Issues*. Springer Berlin Heidelberg, 1-47.
- Schippers, A., Jozsa, P., Sand, W., 1996:** Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(9):3424-3431.
- Schippers, A. & Sand, W., 1999:** Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(1):319-321.
- Singer, P. C. & W. Stumm, 1970:** Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step. *Science*, 167(3921):1121-1123.
- Skousen, J.G., Sexstone, A., Ziemkiewicz, P.F., 2000:** Acid Mine Drainage Control and Treatment Reclamation of Drastically Disturbed Lands. 131-168.
- Vaughan, D.J., 2006:** Sulfide Mineralogy and Geochemistry: Introduction and Overview. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61(1):1-5.
- Vera, M., Schippers, A., Hedrich, S., Sand, W., 2022:** Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of microbial metal sulfide oxidation – part A. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 106(21):6933-6952.
- Zeman, J., 2008:** Dlouhodobé trendy vývoje dŕlných vod. In: *Geochemie a remediacie dŕlných vod*. 1. vyd. Praha: Aquatest, a s., 2008, 81-100.

VÝSKUM MIKROPLASTOV V SEDIMENTOCH, PERIFYTÓNE A BENTICKÝCH ORGANIZMOCH NÍŽINNÝCH RIEK – ODBER VZORIEK A METODIKA ANALÝZY

Tomáš Lánczos & Kiara Šimová

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

ÚVOD

Mikroplasty (MP) predstavujú jednu z najzávažnejších environmentálnych výziev súčasnosti, s výrazným dopadom na vodné ekosystémy. Tieto častice alebo fragmenty polymérov s veľkosťou <5 mm pochádzajú prevažne z fragmentácie väčších kusov plastového odpadu. Medzi MP radíme častice <5 mm, častice s veľkosťou <100 nm radíme k nanoplastom (UNEP, 2015). Bežné polyméry, ktoré určujú ich mechanické a chemické vlastnosti, najčastejšie zahŕňujú polyetylén (PE), polypropylén (PP), polystyrén (PS), polyetyléntereftalát (PET) a polyvinylchlorid (PVC) (Andrady, 2011). Fyzikálno-chemické vlastnosti MP ako veľkosť, tvar, hustota, farba a chemické zloženie, výrazne ovplyvňujú distribúciu v životnom prostredí a ich biologickú dostupnosť pre organizmy (Rocha-Santos & Duarte, 2015).

Viac ako 80 % MP vo vodných útvaroch pochádza z terestrického prostredia (Andrady, 2011). Prítomnosť je spôsobená antropogénnou činnosťou, nedbanlivosťou pri likvidácii odpadu, čistení odpadových vôd, priemyselných a poľnohospodárskych činnostiach, rybolovom a lodnou dopravou (Rossatto et al., 2013).

Hlavným rizikom, ktoré je spojené so vstupom MP do vodného prostredia, je ich ľahká dostupnosť pre vodné organizmy (Desforges et al., 2015, Wright et al., 2013), najmä prijímaním v potrave. Mikroplasty môžu viesť k fyzickému poškodeniu, zablokovaniu tráviaceho traktu, dýchacieho systému a zníženej reprodukcii bentických organizmov. Medzi najviac postihnuté organizmy patria ryby, pre ktoré sú bentické organizmy dôležitým článkom v potravinovom reťazci. Bentické organizmy, najmä ako filtrátori a zoškrabávači, môžu získavať potravu z organického detritu v sedimentoch a z perifytonu. Jemný organický detrit v sedimentoch, perifytón a bentické organizmy sú teda dôležité články potravinových reťazcov vo vodných ekosystémoch a zároveň predstavujú bariéru transportu MP (Pribadi et al., 2023). Mikroplasty sa môžu v rybách akumulovať v črevách, žiabrách a pečeni a môžu negatívne ovplyvniť ich predačné schopnosti, zdravie a

prežitie. Zároveň dokážu na svoj povrch sorbovať PTP (napr. Pb, Cd) a antibiotiká, čo vedie k ich bioakumulácii v ekosystéme. Niektoré MP majú schopnosť adsorbovať POPs (napr. PCB) a PAU, ktoré sa po požití môžu uvoľniť v tráviacom trakte spôsobujúc chemickú toxicitu (Rafa et al., 2024).

Riekou Dunaj je denne transportovaných cca. 4,2 t plastov (Lechner et al., 2014). Ich degradáciou vznikajú MP, tieto sa však často aj cielene vyrábajú. Väčšina štúdií o MP sa sústreďuje na morské ekosystémy, kým sladkovodným sa venuje menej pozornosti.

METODIKA ODBERU VZORIEK

Vzorky sedimentu boli na jednotlivých lokalitách odoberané ako kompozitné vzorky z piatich subvzoriek odobratých z rohov a stredy plochy 1 m², z povrchovej vrstvy do hĺbky cca, 5 cm (Mato et al., 2001). Ako miesta odberov vzoriek sme vyhľadávali miesta s bahnom, alebo čo najjemnozrnným pieskom, kde je väčšia pravdepodobnosť sedimentácie alebo zachytenia čiastočiek MP. Perifytón bol zoškrabávaný z 3-4 väčších valúnov kefou z prírodného materiálu (drevo a štetiny z kokosových vlákién) a spláchnutý destilovanou vodou prefiltrovanou cez filter s priemerom oka 0,45 μm 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 (Punčochár, 1986).



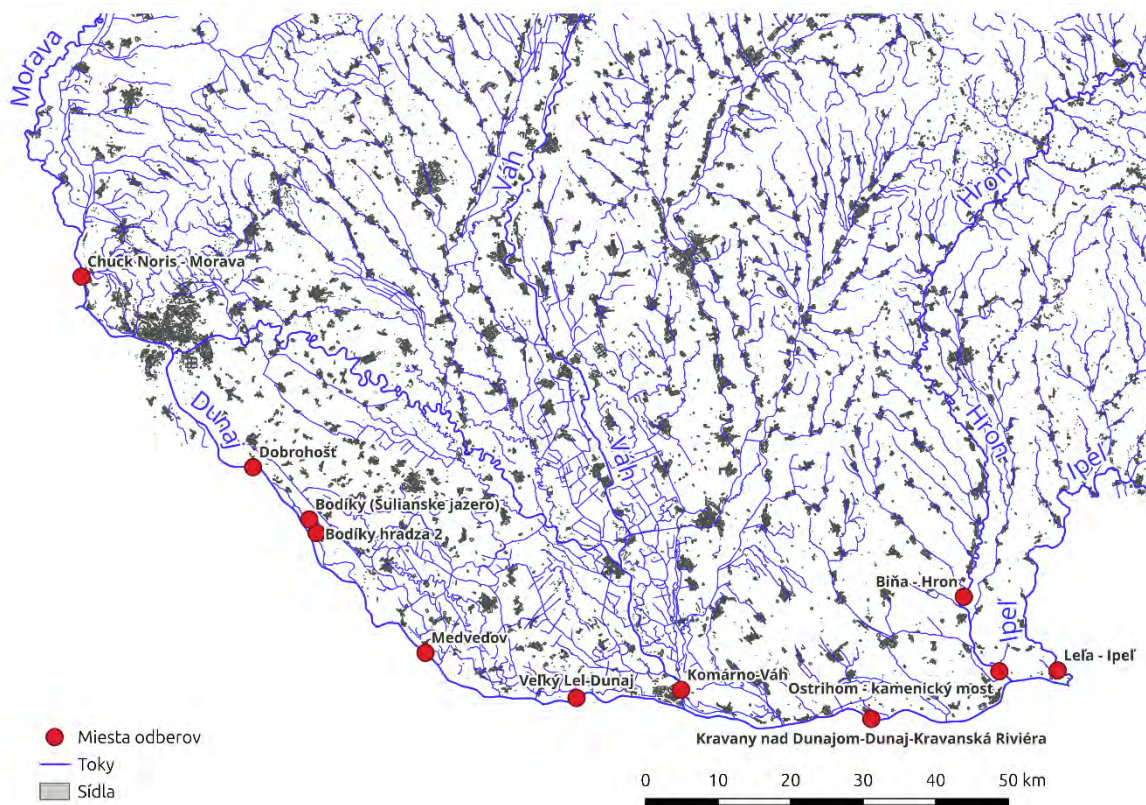
Obr. 1 Odber vzoriek zoobentosu, výber a určovanie jedincov vhodných na analýzu. V miske sú larvy vážok a pošvatiek z lokality Biňa, Hron.

Vzorky bentosu boli odoberané z riečného dna pomocou „kopacej“ metódy do sieťky a následne pomocou pinzety manuálne vyberané do skúmaviek a určované vizuálne do úrovne rodu. Následne boli vzorky živočíchov konzervované alkoholom. Prednostne boli odoberané rozmerovo väčšie druhy, ako napr. larvy rodov *Odonata*, *Ephemeroptera* a *Plecoptera*, kôrovce rodu *Gammarus*, ulitníky rodu *Theodoxus* a lastúrníky *Corbicula fluminea* a *Dreissena polymorpha*.

Pre odber vzoriek sme na starom koryte rieky Dunaj sme medzi Bratislavou a Štúrovom vybrali 5

lokalít pre odber vzoriek. Na prítokoch Dunaja na rieke Hron sme vybrali dve lokality a po jednej lokalite na riekach Morava, Váh a Ipel'. Lokalizáciu odberných miest uvádzame na obr. 2.

Počas odberu vzoriek sme stanovovali teplotu vody, hodnotu pH, vodivosť a koncentráciu rozpusteného kyslíku a jeho nasýtenie. Samotný odber vzoriek nám skomplikovali hydrologické podmienky na Dunaji, keď prakticky celú jar a v lete (aj počas júna) boli na Dunaji vysoké stavy hladiny vody. Z tohto dôvodu bude potrebné dozorkovať perifytón a z viacerých miest aj sediment.



Obr. 1 Lokalizácia miest odberov vzoriek

EXTRAKCIA MIKROPLASTOV ZO VZORIEK

Na rozklad živočíšnych tkanív zooplanktónu, ako aj v detrite v sedimentoch a perifytóne, je vhodný roztok KOH, prípadne v kombinácii s FeSO_4 ako katalyzátorom (Beer et al., 2018). V ďalšom kroku sú rozkladané rastlinné tkanivá organického detritu a perifytónu pomocou H_2O_2 (Dai et al., 2018).

Separáciu MP od minerálnych fáz vo vzorkách jemnozrnného sedimentu a perifytónu je najvhodnejšie realizovať na základe hustoty. Vo všeobecnosti sa odporúča opakovaná separácia v roztoku NaCl o hustote $1,202 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Hidalgo-Ruz & Thiel, 2013). Na separáciu MP s vyššou hustotou ako sú PVC (polyvinylchlorid) a PET

(polyetyléntereftalát) odporúčajú Imhof et al (2016) roztok ZnCl_2 o hustote $1,6\text{-}1,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

IDENTIFIKÁCIA MIKROPLASTOV

Na identifikáciu MP sme sa rozhodli aplikovať fluorescenčný adaptér na stereomikroskop od firmy Nightsea, ako cenovo najvýhodnejšie, ale pre účely nášho výskumu dostačujúce riešenie. K adaptéru sme zakúpili sériu filtrov (ultrafialový, fialový, modrý royal blue, purpurový a zelený), ktorá pokrýva celý rozsah excitačných vlnových dĺžok (360 – 540 nm).

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 1/0448/23 Environmentálne riziká v Dunaji a jeho povodí: hodnotenie ich pôsobenia na niektoré prvky bioty.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andrady, A.L., 2011:** Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 8, 62, 1596-1605.
- Beer, S., Garm, A., Huwer, B., Dierking, J., Nielsen, T.G., 2018:** No increase in marine microplastic concentration over the last three decades - A case study from the Baltic Sea. *Science of Total Environment*, 15, 621, 1272-1279.
- Dai, Z., Zhang, H., Zhou, Q., Tian, Y., Chen, T., Tu, C., Fu, C, Luo, Y., 2018:** Occurrence of microplastics in the water column and sediment in an inland sea affected by intensive anthropogenic activities, *Environmental Pollution*, 242 B, 1557-1565
- Desforges, J.P.W., Galbraith, M., Ross, P.S., 2015:** Ingestion of microplastics by zooplankton in the northeast Pacific ocean. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 69, 320-330.
- Hidalgo-Ruz, V., Thiel, M., 2013:** Distribution and abundance of small plastic debris on beaches in the SE Pacific (Chile): A study supported by a citizen science project. *Marine Environmental Research*, 87-88, 12-18.
- Lechner, A., Keckeis, H., Lumesberger-Loisl, F., Zens, B., Krusch, R., Tritthart, M., Glas, M., Schludermann, E., 2014:** The Danube so colourful: A potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river. *Environmental Pollution*, 188, 177-181.
- Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, Ch., Kaminuma, T., 2001:** Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment. *Environmental Science & Technology*, 35 (2), 318-324
- Pribadi, T.D.K., Ati, A.S., Kusmoro, J., 2023:** Detection of microplastic existence trapped with periphyton in some rivers in The Regency of Sumedang, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 1271, 1, 012026
- Punčochář, P., 1986:** Hodnocení povrchu dna a jeho poměru k objemu vody v korytech toku. In: *Sborník ref., Říční dna, jeho funkce, oživení a ochrana se zvláštnym zřetelem na podpovrchovou část dna, Československá limnologická společnost, Olomouc*, p. 48
- Rocha-Santos, T., Duarte, A.C., 2015:** A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 65, 47-53.
- Rossatto, A., Arlindo, M.Z.F., de Moraes, M.S., de Souza, T.D., Ogrodowski, C.S., 2023:** Microplastics in aquatic systems: A review of occurrence, monitoring and potential environmental risks. *Environmental Advances*, 13, 100396.
- Rafa, N., Ahmed, B., Zohora, F., Bakya, J., Ahmed, S., Ahmed, S.F., Mofijur, M., Chowdhury, A.A., Almomani, F., 2024:** Microplastics as carriers of toxic pollutants: Source, transport, and toxicological effects. *Environmental Pollution*, 343, 123190.
- UNEP, 2015:** Program OSN pre životné prostredie a Karibský program pre životné prostredie (2015). *Plasty a mikroplasty – informačný list júl 2015*. [online] [cit.13.02.2025] Dostupné na: <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/28420>.
- Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013:** The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. *Environmental Pollution*, 178, 483-492.

BIOLOGICKÉ A GEOLOGICKÉ FAKTORY PRE VZNIK OXIDAČNEJ ZÓNY V ĽUBIETOVEJ

Juraj Majzlan¹, Martin Šteško², Martin Chovan³, Rastislav Milovský², Stanislava Milovská²

¹Institut für Geowissenschaften, Friedrich-Schiller Universität, Burgweg 11, 07749 Jena, Juraj.Majzlan@uni-jena.de

²Ústav vied o Zemi Slovenskej akadémie vied, v.v.i., Ďumbierska 1, 947 10 Banská Bystrica

³Univerzita Komenského v Bratislave, Prirodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a nerastných surovín, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

ÚVOD

V tatriku a veporiku Západných Karpát sa nachádzajú stovky rudných výskytov a ložísk, ktoré vychádzajú na povrch a podliehajú zvetrávaniu. Avšak len niekoľko z nich má výnimočne vyvinutú oxidačnú zónu, ktorá je známa svojou mineralogickou pestrosťou a bola predmetom ťažby v minulosti. Sú to najmä lokality v okolí Ľubietovej a Poník a lokality v okolí Španej Doliny a Starých Hôr (Šteško et al., 2011, 2016). V tejto práci sa zameriavame najmä na historicky ťažené ložisko Cu rúd Ľubietová-Podlpa. Pokúsili sme sa zistiť, ako táto oxidačná zóna vznikla a z akého dôvodu je výnimočne bohatá.

LOKALITA ĽUBIETOVÁ-PODLIPA

Podlpa je známa ako typová lokalita minerálov libethenit a mrázekit. Okrem toho sa tu nachádzajú bohaté akumulácie pseudomalachitu a malachitu, spolu so všadeprítomnými oxidmi železa a mangánu. Oxidačná zóna je ešte dostupná v opustených baniach v štôlniach Ladislav, ktoré otvárali pole Reiner v rámci ložiska Podlpa. Tu sme odobrali väčšinu vzoriek pre tento výskum. Rudné ložisko je tvorené silne prekremeným telesom, ktoré je od okolných hornín oddelené tenkými (do 10 cm) nadložnými a podložnými ílmi. V samotnom telese nachádzame všesmerne orientované kremenné žilky a šošovky so sekundárnymi minerálmi, ktoré sme spomenuli vyššie. V hlbších častiach oxidačnej zóny sa objavuje kuprit a vzácna rýdza meď. Primárna zóna, tvorená chudobnými rudami s rozptýleným chalkopyritom, nebola vo väčšom rozsahu ťažená.

METODIKA

Minerály v kusových vzorkách boli identifikované vizuálne, pomocou práškovej RTG difrakcie a pomocou analýz s elektrónovou mikroskopou. Detailné podmienky meraní sa nachádzajú v rukopise, ktorý je momentálne v procese posudzovania.

Stabilné izotopy kyslíka, vodíka a uhlíka sa merali na izotopovom pracovisku Ústavu vied o Zemi, Slovenskej akadémie vied v Banskej Bystrici relatívne voči medzinárodným štandardom. Detailné podmienky merania sú uvedené v posudzovanom rukopise (Majzlan et al., Mineralogical Magazine). Izotopy kyslíka v PO₄ skupinách vo vybraných mineráloch sa merali na Ag₃PO₄ vyzrážanom z vodného roztoku, v ktorom boli tieto minerály rozpustené.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Mineralogické a chemické zloženie sekundárnych oxidov Fe a Mn

Okrem sekundárnych minerálov, ktoré už dlho púťali pozornosť mineralógov, sa na Podlpe hojne nachádzajú aj sekundárne oxidy železa a mangánu, ktoré neboli bližšie skúmané. V rámci tejto práce sme sa snažili venovať viac pozornosti aj týmto minerálom.

Oxidy mangánu sa nachádzajú ako povlaky alebo drobné guľčkovité agregáty, často spolu s pseudomalachitom. Môžu byť mladšie aj staršie ako pseudomalachit, prípadne iné sekundárne minerály medi. Typické dendritické tvary sa však nepozorovali, čo svedčí o vysokom obsahu Cu v roztokoch, z ktorých oxidy Mn vznikali.

Oxidy mangánu tvoria šupinkovité kryštály s veľkosťou do niekoľkých mikrometrov a hrúbkou menej ako 100 nm. Ramanovou spektroskopiou sa identifikovali ako fylomanganáty birnessit alebo asbolán. Tektomanganáty (hollandit) sú oveľa menej hojné. Majú zvýšené obsahy Cu, Co, K a Ba, ktoré zrejme vstupujú do medzivrstevných priestorov vo fylomanganátoch. Zvýšené obsahy Si a P sú spôsobené adsorpciou aniónov na povrchu čiastočiek oxidov Mn.

Oxidy železa sa vyskytujú buď ako masívne práškovité pseudomorfozy po chalkopyrite alebo ako všadeprítomné hrdzavé povlaky na kremeni alebo na puklinách hornín. Sú tvorené zmesou hematitu a goethitu. Často tvoria aj vrstvičky spolu s oxidmi Mn, kde sa makroskopicky podľa čiernej farby dá predpokladať len prítomnosť oxidov Mn.

Majú zvýšený obsah P a Si, spôsobený adsorpciou na povrch čiastočiek. Niektoré oxidy Fe majú aj mierne zvýšený obsah As, Sb alebo Bi a predpokladáme, že tieto vznikli v blízkosti zvetrávajúcich Pb-Bi sulfosolí.

Biogénny pôvod niektorých prvkov v oxidačnej zóne na Podlippe

Rádiometrické (U-Pb) datovanie pseumalachitu a malachitu stanovilo vek sekundárnych minerálov na 22 ± 6 a 19 ± 4 Ma (spodný miocén). V tomto čase bola časť veporika, v ktorej sa ložiska Podlipa nachádza, v stave pomerného tektonického pokoja a podliehala intenzívnemu zvetrávaniu vo vlhkej a teplej klíme. Izotopové pomery stabilných izotopov O a H v sekundárnych mineráloch ukázali, že tieto vznikli zo spodnomiocénnej meteorickej vody pri bežných povrchových teplotách. Izotopové zloženie uhlíka ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$) v malachite (-19 to -17 ‰) svedčí o tom, že väčšina uhlíka pochádza z povrchu, pravdepodobne ako CO_2 presakujúci do oxidačnej zóny z pôdneho pokryvu. Hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ v PO_4 skupinách v akcesorickom apatite v horninách sú 1.8 ± 1.7 ‰, ale v pseudomalachite v oxidačnej zóne až 12.1 ± 2.9 ‰. Tento rozdiel sa dá vysvetliť biogénnym pôvodom fosforu, z ktorého sa tvorili masy libethenitu a pseudomalachitu. Blízke oxidačné zóny Svätodušná a Poniky-Farbište sú geochemicky odlišné, pretože obsahujú prevažne arzeničnany medi. Je to dané tým, že primárne rudy na týchto výskytoch obsahujú tennantit, ktoré dodával do oxidačného prostredia arzén. Všetky tieto oxidačné zóny sú súveké s kaolínovými kôrami zvetrávania, ktoré boli neskôr prekryté mladšími vulkanickými horninami (14-12 Ma) (Konečný et al., 2015, Vojtko et al., 2017). Eróziou neovulkanitov boli obnažené podložné horniny a s nimi aj produkty miocénneho zvetrávania, vrátane bohatých oxidačných zón. Len tak bolo možné ich zachovanie a je možné, že pod neovulkanickým pokryvom sa nachádzajú ďalšie, podobné rudné telesá. Oxidačná zóna v oblasti Španej Doliny je odlišná, datovaná na 2,5 Ma (Majzlan et al., 2018). Odlišné klimatické podmienky v tomto čase sa odrazili na izotopovom zložení C v malachite zo Španej Doliny, kde je síce viditeľný prínos C z organickej hmoty, ale s variáciami, ktoré sa dajú pripísať striedaniu glaciálnych a interglaciálnych období.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Konečný, V., Konečný, P., Kubeš, P., Pécskay, Z., 2015:** *Paleovolcanic reconstruction of the Neogene Vepor stratovolcano (Central Slovakia), part I. Mineralia Slovaca, 47, 1-76.*
- Majzlan, J., Kiefer, S., Herrmann, J., Števkó, M., Sejkora, J., Chovan, M., Lánczos, T., Lazarov,**

M., Gerdes, A., Langhorst, F., Radková Borčinová, A., Jamieson, H., Milovský, R., 2018: *Synergies in elemental mobility during weathering of tetrahedrite [(Cu,Fe,Zn)₁₂(Sb,As)₄S₁₃]: Field observations, electron microscopy, isotopes of Cu, C, O, radiometric dating, and water geochemistry. Chemical Geology, 488, 1-20.*

Števkó, M., Sejkora, J., Bačík, P., 2011: *Mineralogy and origin of supergene mineralization at the Farbište ore occurrence near Poniky, central Slovakia. Journal of Geosciences, 56, 273-298.*

Števkó, M., Sejkora, J., Malíková, R., 2016: *Nové údaje o supergénných mineráloch z banského poľa Rainer, ložisko Lubietová-Podlipa (Slovenská republika). Bull Mineral Petrol 24, 1-12.*

Vojtko, R., Králiková, S., Andriessen, P., Prokešová, R., Minár, J., Jeřábek, P., 2017: *Geological evolution of the southwestern part of the Veporic Unit (Western Carpathians): based on fission track and morphotectonic data. Geologica Carpathica, 68, 285-302.*

POLÁRNE LÁTKY - NEŽIADÚCA ZLOŽKA PRI IDENTIFIKÁCIÍ ROPNÝCH LÁTOK

Juraj Macek^{1,2}

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

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

ÚVOD

Znečistenie životného prostredia ropnými látkami je dlhodobým problémom v rozvojových aj vyspelých krajinách sveta. Surová ropa a ropné produkty unikajú pri procesoch ich ťažby, transportu, spracovania, ako aj pri ich využívaní koncovými spotrebiteľmi. Sú prítomné na rôznych typoch lokalít – rafinérie, veľkoobjemové úložiská, produktovody, čerpacie stanice pohonných hmôt, prevádzky chemickej výroby. Prítomnosť ropných látok v pôdach a vodách môže predstavovať závažné riziko ohrozenia životného prostredia a ľudského zdravia, preto sú maximálne prípustné koncentrácie ropných uhl'ovodíkov v pôdach a vodách súčasťou legislatívy Slovenskej republiky. V súčasnosti sa na ich identifikáciu využíva aj metóda plynovej chromatografie (GC). Jej výhodou je zameranie na znečistenie ropného pôvodu s možnosťou identifikácie vybraných uhl'ovodíkových frakcií. Avšak ani pri použití plynovej chromatografie nie je možné vylúčiť negatívne ovplyvnenie výsledkov chemických analýz ropných látok v podzemných vodách (nahodnotenie detegovaných koncentrácií). Výsledky bežne realizovaných analýz môžu byť ovplyvnené viacerými skupinami látok. Prvou sú biogénne organické látky, ktoré sa prirodzene vyskytujú v prírodnom prostredí (Lundegard & Sweeney, 2004). Druhou skupinou sú produkty degradácie (metabolity) ropných látok (Zemo & Foote, 2003) a poslednou polárne zložky, prirodzene sa vyskytujúce v surovej rope (Lundegard & Knott, 2001).

Označenie „prírodná organická hmota) (*Natural Organic Matter*) sa často používa na opis prirodzene sa vyskytujúcich organických zlúčenín pochádzajúcich z rastlín, živočíchov a mikroorganizmov (nazývané aj biogénne organické zlúčeniny). Môže sa skladať aj z viacerých biochemických prekursorov neropného pôvodu, ako sú sacharidy, proteíny, peptidy, lipidy, aminosacharidy, ligníny a taníny (Lang, 2011). Charakter zmesi ropných uhl'ovodíkov môže byť výrazne zmenený procesmi degradácie, produktom ktorej sú aj polárne látky. Dominantným procesom je zvyčajne biodegradácia (Kaplan, 2003), pričom vznikajú napríklad organické kyseliny/estery,

alkoholy, ketóny, fenoly a aldehydy (Zemo et al., 2013). Produkty degradácie sa vzhľadom na svoj polárny charakter prednostne rozpúšťajú v podzemnej vode.

METODIKA

V nasledujúcom texte sú prezentované výsledky geologických prác z troch lokalít, na ktorých bolo identifikované znečistenie ropnými produktami (environmentálne záťažé ktoré vznikli v období 1975 – 2005). Cieľom je hodnotenie zmien v koncentráciách ropných látok vo vzorkách podzemnej vody. Vzorky boli odoberané z vrtov použitím 12V čerpadla, pričom pred odberom bola z vrtu odčerpaná stagnujúca voda. Vzorky boli odoberané do 500 ml fliaš s PTFE uzáverom. Po odobratí boli naplnené vzorkovnice uložené do chladiaceho boxu a bezodkladne transportované do laboratória. Analýzy boli v realizované z vodnej fázy a vzorky boli analyzované ako natívne a následne aj po odstránení polárnych látok silikagélom. Uvedený pracovný postup má zaužívaný názov *silica gel cleanup* (SGC). Analýzy GC-FID boli realizované v zmysle metodiky US EPA 8015 a US EPA 3510. K výstupom chemických analýz boli priradené chromatogramy, ktoré vizuálne dokumentujú prítomnosť polárnych látok vo vzorkách, resp. ich úbytok po SGC.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

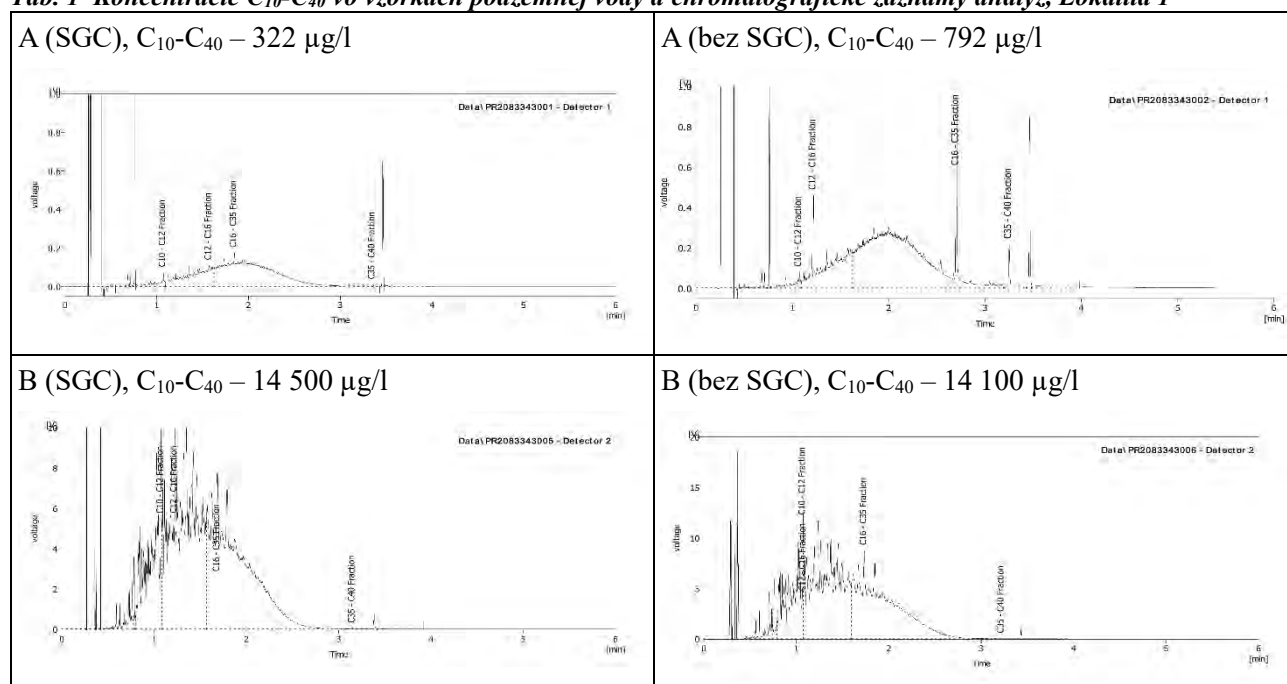
Lokalita 1 (environmentálna záťaž NZ (029) / Štúrovo - rušňové depo (Cargo), vzorky A a B) predstavuje železničnú lokalitu – bývalé rušňové depo - ktoré je od roku 2008 mimo prevádzky. Lokalita bola sanovaná a znečistenie na lokalite bolo znížené pod úroveň predstavujúcu riziko (Urban et al., 2021). Vzorky podzemnej vody boli odoberané počas sanačných prác. Vzorka A dokumentuje výrazné zníženie obsahu znečistenia, pričom primárne došlo k úbytku vo frakcii C₁₆-C₃₅ (61,6 %), celkový úbytok znečistenia bol na úrovni 59,4 %. Chromatografický záznam vzorky je charakteristický znížením nerozlišenej komplexnej zmesi (tzv. „hrb“ pod píkmí - unresolved complex mixture, UCM), bez výraznejšej identifikácie konkrétnych látok. Oproti natívnej vzorke došlo o

odstráneniu nízkych píkov v oblasti C₃₀-C₄₀, v oblasti C₁₀-C₃₀ došlo k ich zníženiu. Vo vzorke B neboli medzi natívnou a očistenou vzorkou pozorované výraznejšie rozdiely. Zistená koncentrácia znečistenia bola dokonca po odstránení polárnych látok vyššia ako v natívnej vzorke, avšak v rámci laboratóriom udávanej chyby merania (+ - 30 %).

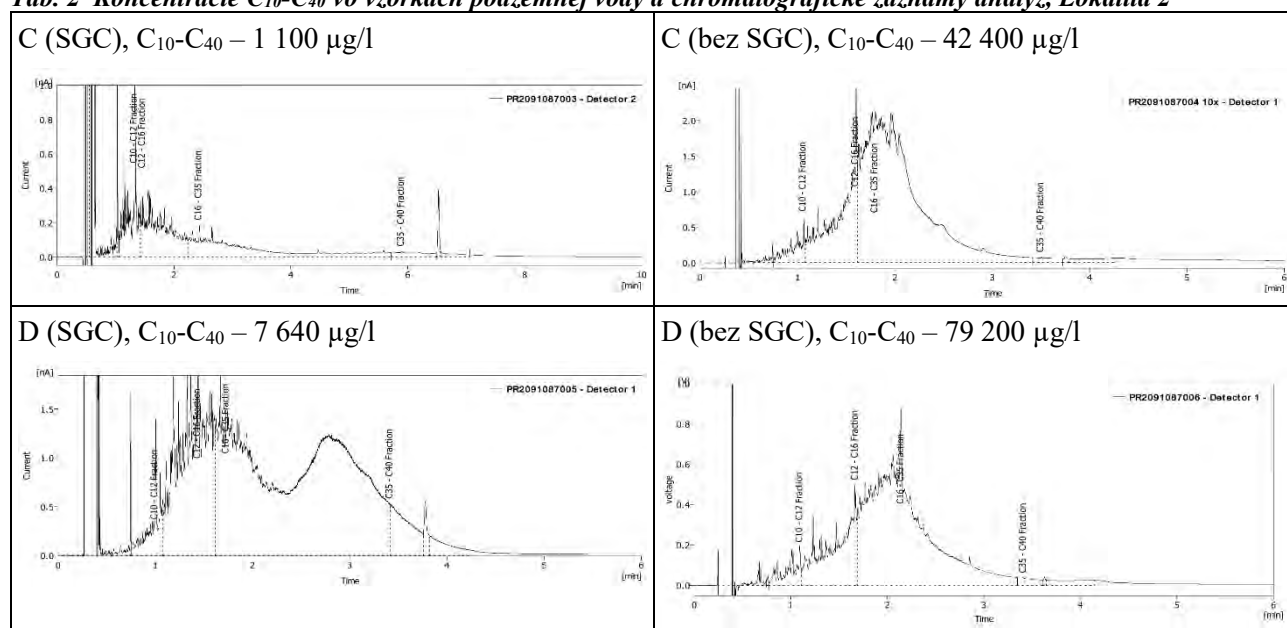
Lokalita 2 (environmentálna záťaž HC (1844) / Leopoldov - Rušňové depo, Cargo a.s., vzorky C a D) predstavuje aktívnu železničnú lokalitu (rušňové depo) s obmedzenou prevádzkou. Lokalita bola sanovaná a znečistenie na lokalite bolo znížené pod

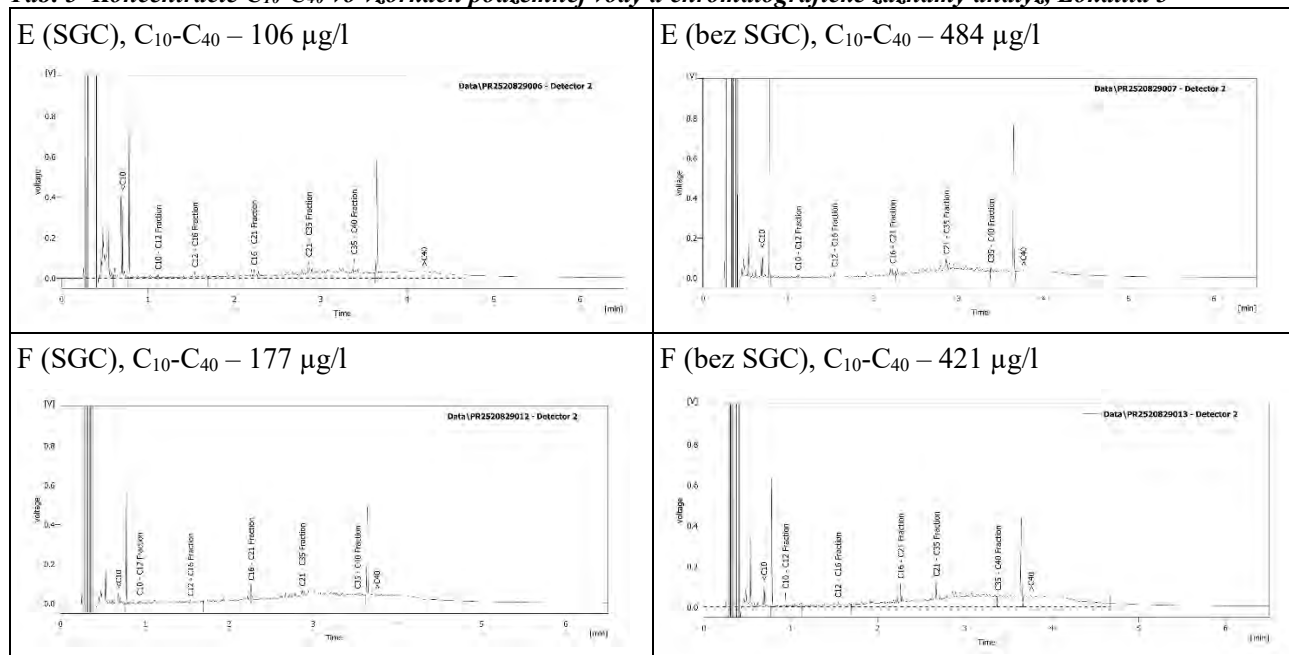
úroveň predstavujúcu riziko (Tupý et al., 2022). Vo oboch vzorkách došlo aplikáciou SGC k výraznej redukcii znečistenia. Najväčší percentuálny úbytok bol zaznamenaný vo frakcii C₁₆-C₃₅. Vyšší bol vo vzorke C, na úrovni 98,8%. Výrazný úbytok bol v uvedenej vzorke aj v ostatných frakciách C₁₀-C₁₂ (82,4 %), C₁₂-C₁₆ (95,3 %) a C₃₅-C₄₀ (89,6 %). Priebeh chromatogramu D po SGC svedčí o rozdielnom charaktere znečistenia oproti vzorke C. Vzhľadom na predpokladaný charakter znečistenia (nafta a mazacie oleje) hodnotíme zvýšený UCM v oblasti C₂₀-C₃₅ v tejto vzorke ako výsledok vyššieho podielu olejov vo vzorke.

Tab. 1 Koncentrácie C₁₀-C₄₀ vo vzorkách podzemnej vody a chromatografické záznamy analýz, Lokalita 1



Tab. 2 Koncentrácie C₁₀-C₄₀ vo vzorkách podzemnej vody a chromatografické záznamy analýz, Lokalita 2



Tab. 3 Koncentrácie C₁₀-C₄₀ vo vzorkách podzemnej vody a chromatografické záznamy analýz, Lokalita 3

Lokalita 3 (environmentálna záťaž B2 (004) / Bratislava - Ružinov - Čierny les, vzorky E a F) predstavuje neriadenú skládku odpadov. Do jamy po ťažbe štrku bol v minulosti navozený odpad rôzneho pôvodu (komunálny, stavebný, priemyselný), jeho hrúbka dosahuje až 10 m. Na lokalite aktuálne prebieha sanácia environmentálnej záťaže. V dvoch analyzovaných vzorkách podzemnej vody boli identifikované výrazné rozdiely vo výsledných koncentráciách pred a po úprave vzorky. Obsah látok nie ropného pôvodu vo vzorkách bol podstatný, vo vzorkách bez úpravy bol vyšší ako hodnota legislatívnych kritérií. Vo vzorke E neboli identifikované jasné zmeny vo chromatogramoch, odstránením polárnych látok sa iba znížil UCM. Vo vzorke F po SGC absentuje výrazný pik približne na úrovni C₂₁, ktorý dokumentuje odstránenie konkrétnej zložky znečistenia

Prezentované výsledky dokumentujú rôzne formy vývoja obsahu znečistenia v podzemnej vode. Je zrejme, že využitie SGC má svoje opodstatnenie. Jednoduchým spôsobom umožňuje odstrániť zo vzorky nežiadúce látky, ktoré ovplyvňujú výstupy chemických analýz a ich interpretáciu. Primárnu identifikáciu prítomnosti polárnych látok je možné vykonať prostredníctvom chromatografického záznamu. Ďalšou možnosťou je overenie požadovaných obsahov polárnych látok vo vzorke vody, odobratej nad predpokladaným zdrojom znečistenia (proti smeru prúdenia podzemnej vody).

Identifikáciu polárnych látok vo vzorkách podzemnej vody, ktoré pri bežne vykonávaných analýzách preukázali prítomnosť uhlíkovodíkov v rozsahu C₁₀-C₄₀, odporúčame pri realizácii geologickej úlohy vykonať aspoň na jednej šarži

vzoriek. Ako je zrejme z prezentovaných výsledkov, môže po SGC dôjsť k výraznému zníženiu koncentrácií znečistenia. Vzorka sa následne pri hodnotení podľa legislatívnych kritérií môže napríklad presunúť z kategórie „silne znečistená“ do „stredne znečistená“. Koncentrácia znečistenia patrí k vstupným hodnotám pri výpočte analýzy rizika znečisteného územia, alebo môže slúžiť na celkovú klasifikáciu lokality pri monitorovaní. Podstatným prínosom SGC je získanie presnejších dát o kvalite a kvantite znečistenia.

ZÁVER

V príspevku sme prezentovali výsledky analýz, porovnávajúcich koncentrácie ropných látok vo vzorkách podzemnej vody z troch lokalít pred a po odstránení polárnych látok. Ako vyplýva z diskusie, aj v rámci jednej lokality môžu byť výrazné rozdiely vo výsledkoch. Napriek týmto rozdielom, ktoré je možné v podstate jednoducho identifikovať a interpretovať v súvislosti s typom znečistenia a charakteristikou geologického prostredia je zrejme, že využitie úpravy vzorky silika gélom má pri realizácii a vyhodnocovaní geologických úloh svoje opodstatnenie.

Pod'akovanie: Uvedená štúdia bola spracovaná za finančnej podpory spoločnosti Centrum environmentálnych služieb, s.r.o. (Bratislava).

POUŽITÁ LITERATÚRA

Kaplan, I.R., 2003: Age dating of environmental organic residues. *Environ. Forensics*, 4, 2, 95-141.

- Lang, D.A., 2011:** *Characterisation of polar unresolved complex mixtures ingroundwater associated with weathered petroleum. PhD Thesis, Curtin University.*
- Lundegard, P.D. & Knott, J.R., 2001:** *Polar Organics in Crude Oil and their Potential Impacts on Water Quality. In Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater. Westerville, Ohio: National Ground Water Association.*
- Lundegard, P.D. & Sweeney, R.E., 2004:** *Total Petroleum Hydrocarbons in Groundwater—Evaluation of Nondissolved and Nonhydrocarbon Fractions. Environmental Forensics, 5, 2, 85-95.*
- Tupý, P., Schwarz, J., Antal, J., Masiar, R., Filo, J., Jasovský, Z., Moravčík, D., Fickuliaková, M., Drábik, A., Brutenič, M., Macek, J., Tóth, R., Benko, J., Kostolanský, M., Jurkovič, E., Kravčenko, D., Malý, V., 2022:** *Sanácia environmentálnej záťaže HC (1844) / Leopoldov - Rušňové depo, Cargo a.s. (SK/EZ/HC/1844). Záverečná správa s posanačnou analýzou rizika znečisteného územia. EBA_ODOS_ENVIGEO, 134 s.*
- Urban, O., Chovanec, J., Keklák, V., Gregor, T., Kolářová, J., Vybíral, V., Škarvan, A., Čopan, J., Drábik, A., Macek, J., Jurkovič, E., Kostolanský, M., Benko, J., Malý, V., Kravčenko, D., Tóth, R., Brutenič, M., 2021:** *Sanácia environmentálnej záťaže NZ (029) / Štúrovo - Rušňové depo, Cargo a.s. (SK/EZ/NZ/601). Záverečná správa s posanačnou analýzou rizika znečisteného územia. DEKONTA Slovensko, spol. s r. o., DEKONTA, a. s. .*
- Zemo, D.A. & Foote, G.R., 2003:** *The Technical Case for Eliminating the Use of the TPH Analysis in Assessing and Regulating Dissolved Petroleum Hydrocarbons in Ground Water, Groundwater Monitoring & Remediation, 23[3], 95-104.*
- Zemo, D.A., O'Reilly, K.T., Mohler, R.E., Tiwary, A.K., Magaw, R.I., Synowiec, K.A., 2013:** *Nature and Estimated Human Toxicity of Polar Metabolite Mixtures in Groundwater Quantified as TPHd/DRO at Biodegrading Fuel Release Sites. Groundwater Monitoring & Remediation, 33, 4, 44-56.*

GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA ROPNÝCH PRIESAKOV ZO STARÝCH VRTOV NAFTOVÉHO PRIESKUMU DO VODY A PÔDY

Ján Milička, Juraj Macek, Peter Greš

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

ÚVOD

Prospekcia a neskôr ťažba ropy na území starej „Haliče“ zahŕňala aj časť dnešného východného Slovenska. Prebiehala už od polovice 19. storočia a patrí celosvetovo k najstarším. Neskôr, ku koncu 19. storočia, k tejto oblasti pribudla aj západná časť flyšového pásma na území severovýchodnej časti Čiech a severozápadnej časti Slovenska. Charakteristika jednotlivých lokalít výskytu uhl'ovodíkov je sumárne zhrnutá napr. v práci Plička Liškutinová (1958).

Sprievodným efektom tejto činnosti boli priesaky ropy do okolitej vody a pôdy, o čom na mnohých miestach svedčia výskytu pevných bituménov – prírodných asfaltov ako degradačných a oxidačných produktov ropy. Niektoré z takýchto výronov zanikli sami, niektoré zostali a iné naopak vznikli prieskumnou a ťažobnou činnosťou, napr. nedôslednou likvidáciou ťažobných vrto (Korňa, Míková, Vyšný Komárnik, Radvaň n/Laborcom a ďalšie). Ropoplynosnosť flyšového pásma na území Slovenska je podaná napr. v prácach Milička & Macek (2012, 2013), Macek et al. (2013), Pereszlényi et al. (1999).

V tomto príspevku podávame geochemickú charakteristiku ropných priesakov na príklade lokalít Korňa (západný úsek flyšového pásma a Radvaň n/Laborcom (východný úsek).

METODIKA

Predmetom analýzy bola ropa získaná z povrchu vodnej hladiny, resp. vyextrahovaná z vody alebo pôdy. Extrakčným činidlom bol dichlórmetán v zmesi s metanolom. Získaný extrakt bol následne rozdelený na alifatickú (ALI) aromatickú (ARO) frakciu a NSO zložky. Na detailnú geochemickú charakteristiku jednotlivých zložiek bola využitá metóda plynovej chromatografie (GC-FID) v zmysle laboratórneho manuálu NIGOGA (2000) a vyhodnotené pomocou softvéru Malcom. Analýzy boli vykonané v laboratóriách ČGÚ Praha, pobočka Brno.

Pre identifikáciu veľmi nízkych koncentrácií uhl'ovodíkov v smere gravitačného spádu, resp. unášania vodou bola využitá metóda BTX. Pre

analýzu BTX bolo odobratých 0,2 l vody do sklenených vzorkovníc s PTFE uzáverom. Analýzy boli vykonané modifikovanou štandardnou metódou STN EN ISO 1031@ používanou vo VÚRUP-e Slovnaft a.s. Bratislava. Kalibrovaný koncentračný rozsah metódy je od 0,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Detekčný limit je 0,03 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky BTX analýzy sú uvedené v tab. 1. Dielčie výsledky plynovej chromatografie (GC-FID) sú uvedené grafickým spôsobom na obr. 1 a 2.

Tab. 1 Obsah ľahkých prchavých aromatických zložiek v prírodných vodách na študovaných lokalitách

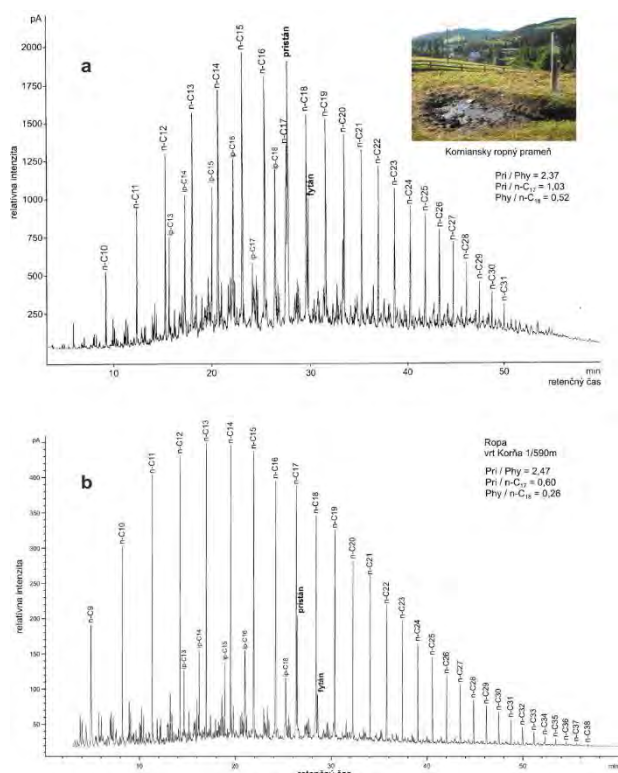
Lokalita	$\Sigma\text{BTX } [\mu\text{g.l}^{-1}]$	T [°C]
Kornianka	0,6	6,2
R n/L 1	1,0	6,6
R n/L 2	8,3	7,8
R n/L 3	26,6	7,6
R n/L 4	195,4	7,6

Legenda: ΣBTEX =benzén+toluén+xylény. Rn/L1: Radvaň n/Laborcom-Malý potok, pod sútokom s „ropným“ potokom bez názvu; Rn/L2: „ropný“ potok nad miestom priesaku ropy bez zásahu; Rn/L3: „ropný“ potok pod miestom priesaku ropy bez zásahu; Rn/L: „ropný“ potok po mechanickom vyvolaní priesaku ropy.

Geochemická charakteristika ropných uhl'ovodíkov na lokalite Korňa

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

Distribúcia n-alkánov korňanskej ropy (obr. 1a) svedčí o ľahkej rope – kondenzáte, čiastočne postihnutej biodegradáciou. Znakom čiastočnej biodegradácie je prevládajúci izoprenoidný uhl'ovodík pristán nad susedným n-alkánom n-C17 (pristán/n-C17=1,03), nakoľko je z hľadiska svojej štruktúry voči biodegradácii odolnejší. V nebiodegradovanej rope n-alkány prevažujú nad izoprenoidmi tak, ako je to v prípade pomeru fytán/n-C18 (fytán/n-C18=0,52).



Obr. 1 Distribúcia *n*-alkánov a izoprenoidných uhľovodíkov a: v rope z prameňa na Korní; b: v rope z vrtu Korňa 1

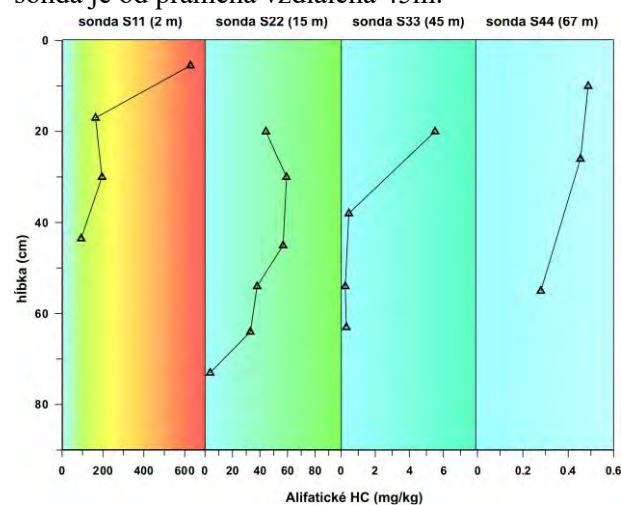
Predstavu o pôvodnej nebiodegradovanej rope podáva chromatogram na obr. 1b. Ide o ropu z vrtu Korňa 1 vzdialeného približne 500 m západným smerom. Distribúcia *n*-alkánov a izoprenoidov (pristán/*n*-C17=0,60; fytán/*n*-C18=0,26) indikuje nebiodegradovanú, zrelú ropu s hustotou 0,822 g.cm⁻³ (Milička & Macek, 2013). Prevažnosť pristánu nad fytánom (Pri/Fy=2,47) indikuje skôr terestrické (oxidačné) sedimentačné podmienky.

Korniansky ropný prameň vyteka z malej terénnej depresie dolu zatráveným svahom a v spodnej časti je potrubím zvedený popod poľnú, a následne aj štátnu cestu do potoka Kornianka.

V mieste výronu sa vytvorila kaluž s vodou, cez ktorú viditeľne prebubláva metánový plyn a na jej hladine plávajú tenké, viac menej súvislé povlaky ropy hnedej až hnedočervenej farby. Rovnakú farbu má aj porast a povlak na čiernom mazľavom bahne v bezprostrednom okolí depresie. V okolí jazierka je cítiť výrazný uhľovodíkový zápach. Plyn voľne uniká do vzduchu a zvyšné médium, teda predovšetkým voda a len minimálny objem ropných uhľovodíkov odteká v nevýdatnom množstve vyerodovaným, asi 20 cm širokým a max. 30 cm hlbokým jarkom dolu svahom. Výdatnosť odtoku výrazne kolíše s množstvom zrážok, ale v ustálenom stave to predstavuje približne 0,1 až 0,2 l.s⁻¹. Na druhej strane treba konštatovať, že výtok ropy je kontinuálny počas celého roka. Ďalším viditeľným znakom je výrazné zafarbenie pôdy a trávnatého porastu v okolí asi 0,5 m od drenážneho jarku.

Makroskopickým znakom je opäť úplná strata fluidného výtoku ešte pred poľnou cestou (asi 60 – 70 m od odtoku z jazierka), podobne aj zafarbenia pôdy či vegetácie. Pri výtoku do potoka Kornianka je možné pozorovať len vodu bez akýchkoľvek viditeľných príznakov ropných uhľovodíkov, aj to len počas daždivého obdobia. V období sucha nevyteká do potoka žiadna tekutina.

Za účelom exaktnejšieho posúdenia osudu ropných uhľovodíkov sme vykonali analýzy ich obsahu pozdĺž vytekajúceho jarku až po miesto ich straty, teda bez viditeľného ovplyvnenia okolitého terénu. Ropu sme analyzovali jednak z vody, a tiež ako extrakt z pôdných výluhov získaných zo 4 ručne vrtaných sond, z toho jedna v oblasti prameňa a ďalšie tri približne s rozstupom 15m. Posledná sonda je od prameňa vzdialená 45m.



Obr. 2 Úbytok alifatických uhľovodíkov s hĺbkou a so vzdialenosťou vrtaných sond od prameňa

Z obr. 2 je zrejмый úbytok koncentrácie alifatických uhľovodíkov s hĺbkou, ale zároveň aj so vzdialenosťou od výveru. Kým v prípade sondy S11 je to pokles z vyše 600 mg.kg⁻¹ od povrchu do hĺbky okolo 50 cm, v prípade sondy S22 (15 m od výveru) klesne ich koncentrácia zo 60 mg.kg⁻¹ pri povrchu až na nulu v hĺbke asi 75-80 cm. Koncentrácie uhľovodíkov v sonde S33 sa pohybujú rádovo v jednotkách mg.kg⁻¹, v sonde S44 sú to už len desatiny mg.kg⁻¹ a v obidvoch posledných sondách od hĺbky ca. 70 cm už nie sú detekovateľné. Aromatické uhľovodíky nie sú už detekovateľné vo vzdialenosti 15 m od prameňa od hĺbky pod 40 cm.

V ovplyvnenej oblasti, teda v úzkom páse do vzdialenosti 70 m ani v okolí, sa nenachádzajú žiadne zdroje pitnej vody. Potok, ktorý je vzdialený asi 110 m podľa našich meraní ovplyvnený taktiež nie je. Koncentrácia uhľovodíkov v mieste vtoku do potoka je nemerateľná, preto sme odobrali z potoka Kornianka (Σ BTX=0,6 μ g.l⁻¹; tab. 1), neprekračuje stanovené normy ani pre pitné (NV SR č. 496/2010 Z.z), ani pre úžitkové vody (NV SR č. 269/2010 Z.z).

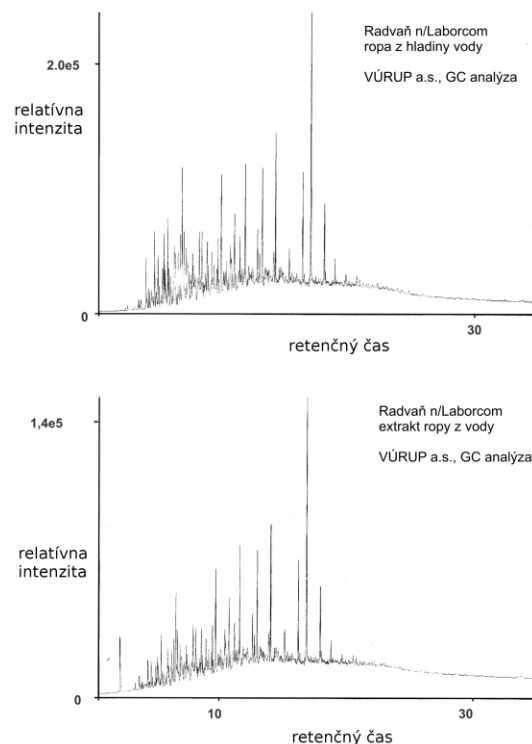
Geochemická charakteristika ropných uhl'ovodíkov na lokalite Radvaň nad Laborcom

V oblasti SV Slovenska sa nachádzajú viaceré lokality s priesakmi ropy ako relikty po ich historickej ťažbe. Jedna z nich sa nachádza tiež v katastri obce Radvaň nad Laborcom. Najstaršie správy o ťažbe prieskume a ťažby ropy z obdobia začiatku 20. storočia. Napr. Posewitz (1907) spomína výron nafty na pravom brehu Malého potoka asi 1 km od ústia údolia, kde bol podľa interpretácie Menčíka a Pesla (1958) v rokoch 1899 až 1901 vrt, z ktorého boli vytiahnuté pažnice. Hĺbku vrtovej udávajú autori v historických spisoch rôzne, od 448 do 533 m. Celkovo sú dokumentované v lokalite Malého potoka vrty Vyšná Radvaň I, II a III, ktoré však ukončili podľa písomných zmienok činnosť buď haváriou alebo počas udalostí II. svetovej vojny.

Výskum bol zameraný na lokalitu Malý potok, kde dodnes možno vyvolať priesaky ropy v koryte jeho prítoku. Domnievame sa, že na základe lokálnej morfológie terénu v bezprostrednej blízkosti priesaku ropy možno predpokladať aj miesto niektorého zo spomínaných vrtovej, bližšie exaktné údaje sme však k dispozícii nemali. Priesaky ropy na hladinu vody je možné vyvolať obrátením väčších kameňov v koryte lokálneho potoka vo vzdialenosti asi 7 m od jeho vtoku do Malého potoka (obr. 3). Po mechanickom vyvolaní priesaku sme na tomto mieste pozbierali ropu z hladiny vody. Vzorky boli analyzované v laboratóriách ČGS Brno metódou GC-MS (m/z 57 a 218) a v laboratóriách VÚRUP-u a.s. Slovaft metódou GC podľa STN EN ISO 9377-2 (obr. 4). Aj keď alifatická frakcia ropy bola analyzovaná rôznymi spôsobmi, pre obidve vzorky možno konštatovať, že sa jedná hlavne o strednú destilačnú frakciu, ktorá eluuje v rozsahu uhl'ovodíkov C7 - C25. Vzorka takmer neobsahuje n-alkány ale obsahuje izoprenoidné uhl'ovodíky ako aj di-, tri a vyššie aromatické uhl'ovodíky, čo svedčí o silnej biodegradácii, evaporácii a vymytí prchavých ropných zložiek.



Obr. 3 Ropa presakujúca spod kameňov vo forme ropných škvŕn na vodnej hladine



Obr. 4 GC analýza ropy Radvane n/L.; hore: analýza ropy z hladiny vody; dole: analýza ropy vyextrahovaná z ropy2

Z hľadiska príliš nízkych koncentrácií priesakovej ropy sme zvolili sledovanie úniku/vymytia najprchavejších aromatických zlúčenín, teda benzénu, toluénu a xylénov. Najprv sme odobrali vzorku vody nad sútokom lokálneho „ropného“ potoka s Malým potokom, aby sme zistili resp. vylúčili prítomnosť uhl'ovodíkov z morfológicky vyššej polohy. Ich prítomnosť sa nepotvrdila. Ako ďalšiu vzorku sme odobrali vodu na mieste pod sútokom „ropného“ potoka s Malým potokom a výsledný obsah sledovaných aromatických zložiek bol zhodný (tab. 1). Ďalšie dve vzorky sme odobrali cca. 2 m nad a pod miestom, kde je možné vyvolať prítok ropy v spontánnom režime prúdenia vody, aby sme zistili, či je obsah arómatov v danom „kritickom“ mieste zvýšený aj bez porušenia kompaktnosti koryta. Poslednú vzorku sme odobrali po mechanickom zásahu v koryte a vyvolaní viditeľného prítoku ropy plávajúcej na hladine.

Z výsledkov uvedených v tab. 1 je zrejmé, že k vymývaniu aromatických uhl'ovodíkov tesne v okolí zdroja ropy dochádza aj v „pasívnom“ stave (26,6 resp. 8,3 $\mu\text{g.l}^{-1}$ oproti 1,0 $\mu\text{g.l}^{-1}$ v Malom potoku), teda bez umelého zásahu. Sledovaným potokom preteká síce len malé množstvo vody a jeho tok nie je veľmi dynamický, napriek tomu to zrejme stačí látky typu benzén, toluén a xylén vymývať z dna koryta pod kameňmi. Rovnaké obsahy BTX nad a pod sútokom s Malým potokom

ale zároveň znamenajú, že obsah spontánne vymývaných uhľovodíkov bez umelého zásahu sa dokáže rozptýliť (zdegradovať) na vzdialenosť menej ako 10 m. Pri poslednej vzorke odobranej po umelom porušení koryta sa nakoniec obsah BTX zvýšil podstatným spôsobom (Σ BTX = 195 $\mu\text{g.l}^{-1}$), čo už prekračuje citované normy pre pitné a úžitkové vody.

ZÁVER

Korniansky ropný prameň v súčasných podmienkach neovplyvňuje z hľadiska svojho rozsahu negatívnym spôsobom pôdu, pitnú alebo úžitkovú vodu. Je to najmä vďaka nízkej koncentrácii pritekajúcich uhľovodíkov, ich efektívnej evaporácii a biodegradácii. BTX analýza nepreukázala stopy po vymývateľných uhľovodíkoch v mieste vtoku do potoka Kornianka. Dôležitú úlohu na odbúrání uhľovodíkov zohráva aj pufrčná schopnosť pôdy a vhodné podmienky pre biodegradáciu. Napriek tomu možno odporučiť túto lokalitu sledovať, najmä s ohľadom na epizodické extrémne zrážky.

Spontánne priesaky ropy v koryte miestneho toku vlievajúceho sa do Malého potoka a následne do rieky Laborec predstavujú na základe BTX analýzy zhoršenie kvality vody z hľadiska limitov pre pitné aj povrchové vody. Po narušení kompaktnosti koryta sú tieto úniky ešte niekoľkonásobne vyššie. Z pohľadu odľahlosti lokality voči obci Radvaň nad Laborcom ako aj vzdialenosti okolo 1500 m od rieky Laborec však možno očakávať značné zriedenie uhľovodíkov a ich efektívne odbúrání vďaka procesom biodegradácie a evaporácie. Danú lokalitu, resp. kvalitu vody z hľadiska obsahu uhľovodíkov možno odporučiť v určitých časových intervaloch monitorovať, najmä v prípade možnosti zásahu do koryta v mieste priesaku, či už ľudskou činnosťou, alebo silami prírody, nakoľko k výronu ropy by prišlo priamo do vody. Množstvo ropy by ale muselo byť zrejme značné, aby z tejto odľahlej oblasti dosiahlo až tok Laborca (viac ako 1,5 km) a spôsobilo významné znečistenie.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Macek, J., Franců, J., Milička, J., 2013:** *Oil and gas seep degradation and water washing near Turzovka, Carpathian Flysch Belt, NW Slovakia. Organic Geochemistry, Vol.1: Trends for the 21st Century, Costa Adeje, 480-481*
- Menčík, E., Pešl, V., 1958:** *Východoslovenský flyš z hľadiska súčasných znalostí jeho naftonadéžnosti. Závěrečná zpráva výskumního úkolu. Archiv Ústavu pro naftový výzkum, Brno, 132 s.*

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

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

Milička, J. & Macek, J., 2014: *Geochemická charakteristika povrchových prejavov prírodných uhľovodíkov vo vybraných ropných terénoch Západných Karpát na Slovensku. Univerzita Komenského Bratislava. 127 s.*

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

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

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

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

ŠPECIÁCIA STOPOVÝCH PRVKOV PRI KRYOGENÉZE MINERÁLOV V JASKYNIACH

Stanislava Milovská¹, Péter Németh^{2,3}, Monika Orvošová⁴, Rastislav Milovský¹,
Anna Gibalová⁵, Sergyi Kurylo¹, Shahzeb Muhhamed¹

¹Ústav vied o Zemi Slovenskej akadémie vied, v.v.i, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, milovska@savbb.sk

²HUN-REN Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, Földtani és Geokémiai Intézet, Budapest, HU
nemeth.peter@csfk.org

³Pannon Egyetem Bio-nanotechnológiai és Műszaki Kémiai Kutatóintézet, Nanolab, Veszprém, HU

⁴Slovenské múzeum ochrany prírody a jaskyniarstva, Školská 4, 031 01 Liptovský Mikuláš,
monika.orvosova@smopaj.sk

ÚVOD

Frakcionácia stopových prvkov pri kryštalizácii kryogénneho kalcitu vnútri ľadových telies v jaskyniach sa vyvíjala v uzavretom systéme, čo viedlo k extrémnemu obohateniu aj o nekompatibilné prvky. Niektoré obohacujú kalcit v miere, ktorá vyvoláva otázky o forme ich existencie.

Prezentovaný kryogénny kalcit z jaskyne Sedlákova v Belianskych Tatrách tvorí sferolitický agregát mliečnej žltobielej farby. V zobrazení BSE je zonálny s premenlivým obsahom najmä Ca, Mg, Si, S, Na a P. V tejto štúdiu sa venujeme najmä stanoveniu formy Si a S pomocou vysoko rozlišovacích techník.

METODIKA

Lamela s hrúbkou ~40 do 50 nm bola získaná z oblasti kalcitu obohateného o Si a S použitím metódy fokusovaného iónového lúča (FIB). Bright-field zobrazenie (BFTEM), zobrazenie pomocou HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning TEM) ako aj získanie SAED (selected area electron diffraction) obrázkov prebehlo pomocou Thermo Fisher Scientific FEI THEMIS 200 mikroskopu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Štúdium FIB lamely odobranej kolmo voči smeru predĺženia [0001] kalcitu ukázalo rozsiahlu prítomnosť globulárnych častíc amorfného opálu s veľkosťou do 40 nm. Difrakčný obrazec z tejto fázy spracovaný tiež pomocou FFT (*Fast Fourier Transform*) ukazuje difúzny difrakčný prstenec s $d \sim 0.41$ nm, čo je hodnota charakteristická pre opál-A. Tento je vytesňovaný najmä na vonkajší okraj a do priestoru medzi kryštalovými lamelami sféroidného agregátu, kde dochádza k jeho obohateniu. Avšak v HAADF-STEM zobrazení a z prvkových máp sa javí, že častice SiO₂ ešte menších rozmerov sú rozptýlené aj v ostatných častiach kalcitu.

Ukazuje sa, že prítomnosť nanočastíc opálu-A ako separátnej fázy v kryogénnom kalcite je pravdepodobne rozšírenejší fenomén nielen v Slovenských jaskyniach (P. Németh, osobná komunikácia). Koprecipitácia kalcit-SiO₂ mohla byť výsledkom vysokej miery presýtenia roztoku a tak vypadávanie opálu zo soľanky prebehlo napriek vysokým hodnotám pH, ktoré sú priaznivé pre kryštalizáciu kalcitu.

Síra prítomná v kalcite na rozdiel od SiO₂ nevytvára diskkrétne zhluky a javí sa rovnomerne distribuovaná v celom objeme kryštálov a agregátov. Napriek najvyššiemu obsahu S v kalcite spomedzi všetkých študovaných jaskýň sa doposiaľ nepodarilo spoľahlivo stanoviť spôsob jej inkorporácie. Ramanove spektrá jednoznačne potvrdzujú prítomnosť SO₄ skupín, nie je však známe či vo forme nanočastíc síranov koprecipitovaných s kalcitom, alebo v aniónovej substitúcii za CO₃ ión. Vo vzorke nebola doposiaľ zistená prítomnosť baritu, tak ako v niektorých iných študovaných jaskyniach (Milovská et al., 2024).

Zaujímavou sa javí prítomnosť P, ktorý sa koncentruje v generálne najstarších dendritických morfotypoch a to práve vo vzorke zo Sedlákovej jaskyne.

PodĎakovanie: Práca bola podporená finančnou podporou z projektu: VEGA 2-0162-25.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Milovská, S., Orvošová, M., Milovský, R., Kurylo, S., Šurka, J., Bellman, F., Biroň, A., 2024: Trace elements substitution may control the shape of CCC. Spötl, C., Koltai, G., Dublyansky, Y., Racine, T., Munroe, J., editors. (2024) *Abstract volume of the 10th International Workshop on Ice Caves, May 12 through 18, 2024, Werfenweng, Austria.*, s. 20

IZOTOPOVÝ ZÁZNAM EKOLÓGIE STAVOVCOV A ICH POTRAVNÝCH VZŤAHOV NA DINOSAUREJ STREDNOKRIEDOVEJ LOKALITE DŽARAKUDUK, UZBEKISTAN

Rastislav Milovský¹, Juraj Šurka¹, Mário Olšavský², László Palcsu³

¹Ústav vied o Zemi Slovenskej akadémie vied, v.v.i, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, milovska@savbb.sk

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Banská Bystrica, mario.olsavsky@geology.sk

³Institute for Nuclear Research, Bem tér 18/c, 4026 Debrecen, HU, palcsu.laszlo@atomki.hu

ÚVOD

Oblasť Turgajského prielivu fungovala v kriede pri kolísaní morskej hladiny striedavo ako prieliv medzi severným oceánom a Tethydou alebo ako pevninský most medzi Európou a Áziou. Vznikajúce a zanikajúce reťaze ostrovov pritom vytvárali vhodné prostredie pre endemizmus a zrýchlenú evolúciu uväznených faun. V tomto prostredí sa vyvíjala aj fauna zachovaná na mimoriadne bohatej lokalite Džarakuduk v dnešnom Uzbekistane.

METODIKA

Izotopové pomery kyslíka a uhlíka boli analyzované na hmotnostnom spektrometri MAT253 (Thermo Scientific) izotopovom laboratóriu v Banskej Bystrici. Vzorky kostí a zubnej skloviny boli podrvené, po odstránení voľného karbonátu bol analyzovaný $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{18}\text{O}$ karbonátu v zubnom apatite. $\delta^{18}\text{O}$ fosfátovej zložky bol meraný po rozpustení a precipitácii vo forme Ag_3PO_4 . Izotopy stroncia boli merané pomocou MC-ICP-MS Neptune Plus (Thermo Scientific) v laboratóriu ATOMKI v Debrecene.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Stabilné izotopy C a O boli merané vo fosílnych zvyškoch skupín *Crocodylomorpha*, *Avetheropoda*, *Trionychia*, *Testudinoidea*, *Osteichthyes*, *Chondrichthyes*, *Sauropoda*. $\delta^{13}\text{C}$ môžu byť použité na rekonštrukciu potravných vzťahov a izotopovej hodnoty bázy potravného reťazca. Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ karbonátového aniónu v apatite odráža zloženie stravy s posunom voči kolagénu kosti približne +7,8 ‰ pre bylinožravce a približne +3,4 ‰ pre mäsožravce (Lee-Thorp, 1989). Pri zohľadnení posunu približne 1–2 ‰ na trofický stupeň (DeNiro a Epstein, 1978) bola rekonštruovaná hodnota $\delta^{13}\text{C}$ rastlín konzumovaných hadrosaurami a sauropódmi približne -18 ‰ až -20 ‰, teda výrazne ťažšia ako u moderných rastlín, o približne 4–10 ‰. Extrémne veľký rozsah $\delta^{13}\text{C}$ u krokodílov pravdepodobne odráža ich predáciu na rôznych úrovniach potravinového reťazca (Hanson et al., 2015) – je

pravdepodobné, že počas ontogenézy menia preferencie v rámci potravnjej siete. Zistenie Villamarín et al. (2018), že veľkosť tela ovplyvňuje zloženie stabilných izotopov, nebolo v našej sade vzoriek potvrdené. Ešte väčší rozsah hodnôt $\delta^{13}\text{C}$ vykazujú theropódy, pravdepodobne z rovnakého dôvodu ako krokodíly, a navyše kvôli väčšej diverzite špecializovaných taxónov v rámci tejto skupiny. Podľa očakávania, najťažší uhlík vykazujú žraloky ako vrcholoví predátori v dlhom a silne frakcionovanom vodnom potravnom reťazci. Obohatenie voči ich dominantnej potrave (ryby) je 1,5–2 ‰, v súlade s bežnou veľkosťou frakcionácie na jednom trofickom stupni.

Naše výsledky umožňujú tiež presnejšiu rekonštrukciu environmentálnych parametrov: zloženie morskej vody bolo stanovené na +0,35 ‰ (na základe zubov žralokov), zloženie sladkej vody v rozmedzí -0,7 až -2,2 ‰ (na základe krokodílov). Relatívne malý rozdiel medzi sladkou a morskou vodou naznačuje minimálnu frakcionáciu, bezprostrednú blízkosť zdroja vlhkosti a tropickú klímu. Fotosyntetický základ potravinového reťazca (rekonštruovaný na základe zloženia Sauropoda a Hadrosauroidea) sa pohybuje medzi -17 a -22 ‰, čo je mierne ťažšie ako rastliny s C3 fotosyntetickou dráhou.

Izotopové pomery stroncia v schránkach ustríc sú vo veľmi dobrej zhode s turónskym vekom skúmanej formácie. Všetky ostatné fosílné taxóny sú oddelené od sekulárnej morskej krivky $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (McArthur et al., 2020) v dôsledku silného vplyvu kontinentálnych vôd obohatených o rádiogénny izotop ^{87}Sr . Intermediárne zloženie žralokov (*Chondrichthyes*) medzi typicky morským a typicky terestrickým zložením je dôkazom ich prechodného pobytu v brakických alebo sladkých vodách, pravdepodobne kvôli lovu.

ZÁVER

Výsledky izotopových analýz fosílnych zvyškov poskytujú dôležité informácie o potravných vzťahoch a environmentálnych podmienkach skúmanej formácie. Rozdiely v hodnotách $\delta^{13}\text{C}$ a izotopov stroncia naznačujú široké spektrum

ekologických stratégií u rôznych taxónov, pričom krokodíly a theropódy vykazujú najväčší rozsah hodnôt v dôsledku variabilných potravných preferencií. Zloženie vody a fotosyntetického základu potravného reťazca poukazuje na tropické prostredie s minimálnou frakciáciou medzi sladkou a morskou vodou.

Pod'akovanie: Práca bola podporená z projektu APVV-21-0319.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- De Niro, M.J. & Epstein S., 1978:** *Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42:495-506.*
- Hanson, J.O., Salisbury, S.W., Campbell, H.A., Dwyer, R.G., Jardine, T.D., Franklin, C.E., 2015:** *Feeding across the food web: the interaction between diet, movement and body size in estuarine crocodiles (Crocodylus porosus). Austral Ecology, 40: 275-286.*
- Lee-Thorp, J.A., Sealy, J.C., van der Merwe, N.J., 1989:** *Stable Carbon Isotope Ratio Differences Between Bone Collagen and Bone Apatite, and their Relationship to Diet. Journal of Archaeological Science, 16, 585-599.*
- McArthur, J.M., Howarth, R.J., Shields, G.A., Zhou, Y., 2020:** *Strontium isotope stratigraphy, Chapter 7, p211 – p238. In: Gradstein F.M., Ogg J.G., Schmitz M.D. and Ogg G.M. A Geologic Time Scale, Elsevier B.V., Vol 1 of 2, 1357 pp, 2020.*
- Villamarín, F., Jardine, T.D., Bunn, S.E., Marioni, B., Magnusson WE., 2018:** *Body size is more important than diet in determining stable-isotope estimates of trophic position in crocodylians. Scientific Reports, 8:2020.*

FÁZOVÉ ZMĚNY V MĚSÍČNÍ BREKCII BĚHEM SIMULACE KOSMICKÉHO POČASÍ POMOCÍ FOKUSOVANÉHO IONTOVÉHO SVAZKU A RAMANOVY SPEKTROSKOPIE

Radek Novotný¹, Gunther Kletetschka^{1,2}, Filip Košek³, Daniela Popelková⁴

¹Ústav hydrogeologie inženýrské geologie a užité geofyziky, Příf Univerzity Karlovy, Albertov 6, Praha, ČR
novotnyra@natur.cuni.cz, gunther.kletetschka@natur.cuni.cz

²Geophysical Institute, University of Alaska Fairbanks, USA,

³Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Příf Univerzity Karlovy, Albertov 6, Praha, ČR

⁴BIOCEV, Průmyslová 595, 252 42 Vestec, ČR

ÚVOD

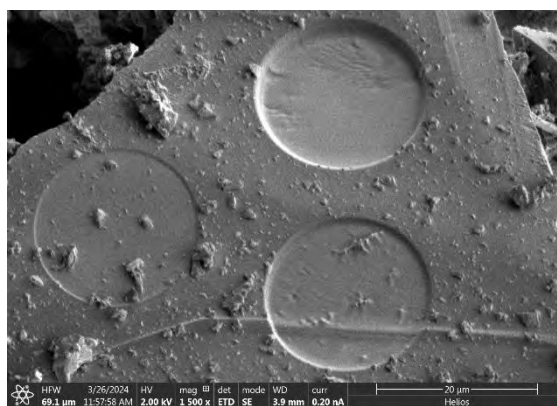
Tato studie se zaměřuje na charakterizaci lunární brekcie, křemíku, magnetitu a pyritu pomocí Ramanovy spektroskopie a fokusovaného iontového svazku (FIB). Cílem bylo analyzovat jejich strukturální a chemické vlastnosti před a po expozici galiiovými ionty. Ramanova spektroskopie byla použita k identifikaci mineralogického složení neporušených vzorků. Následně byly vzorky vystaveny různým intenzitám bombardování ionty pomocí FIB, čímž byly indukovány změny na povrchu materiálů [1,4].

Využili jsme v tomto experimentu měsíční brekcie 15445 a 15405. Jedná se vzorky měsíční horniny odebrané astronauty během mise Apollo 15 v oblasti Hadley–Apennine v Mare Imbrium. Obě brekcie vznikly v důsledku silného impaktu meteoritů, které natavily různé typy měsíčních hornin. Vzorek 15445 je regolitová brekcie, obsahující směs jemnozrnných úlomků hornin, minerálů a skla, které byly spojeny dohromady vlivem impaktního tlaku a teploty. Obsahuje mj. klasty bazaltů a plagioklasových hornin. Vzorek 15405 je kompaktnější a vyznačuje se výraznějšími úlomky plagioklasových a bazaltových hornin. Jeho struktura svědčí o intenzivních impaktních procesech a vysokých teplotách, které mohly částečně roztavit některé složky před opětovným utužením [5].

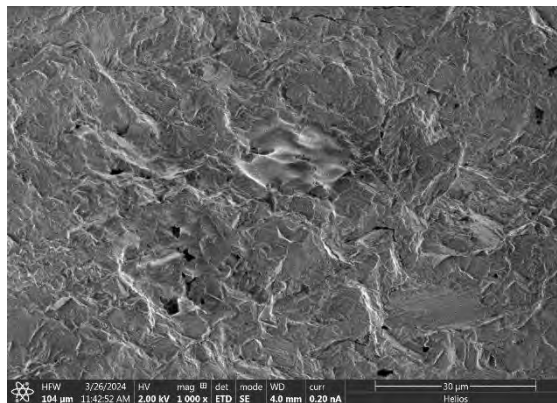
METODIKA

Ramanova spektroskopie byla provedena pomocí mikroskopu Thermo Scientific DXR s laserovými zdroji o vlnových délkách 445 nm a 532 nm. Spektra byla zaznamenána v rozsahu 100–1800 cm^{-1} s vysokým spektrálním rozlišením. FIB experimenty byly provedeny s použitím mikroskopu Helios Nanolab 660 G3 UC, kde vzorky byly vystaveny galiiovému iontovému svazku při různých proudcích () a napětí 30 kV. Expozice trvala 20 minut, přičemž přesné místo interakce bylo dokumentováno pomocí SEM fotografií. Byla provedena také krátká, minutu trvající expozice

třemi intenzitami (2nA, 9nA, 21nA) a paprskem o průměru 20 mikronů, pro určení míry odolnosti materiálu viz obr. 1 a 2 [3].



Obr. 1 SEM snímek monokrystalického křemíku. Průměr prohlubně po expozici galiiovým iontům je 20 mikronů. V měkčím materiálu jsou snáze patrné degenerativní změny.

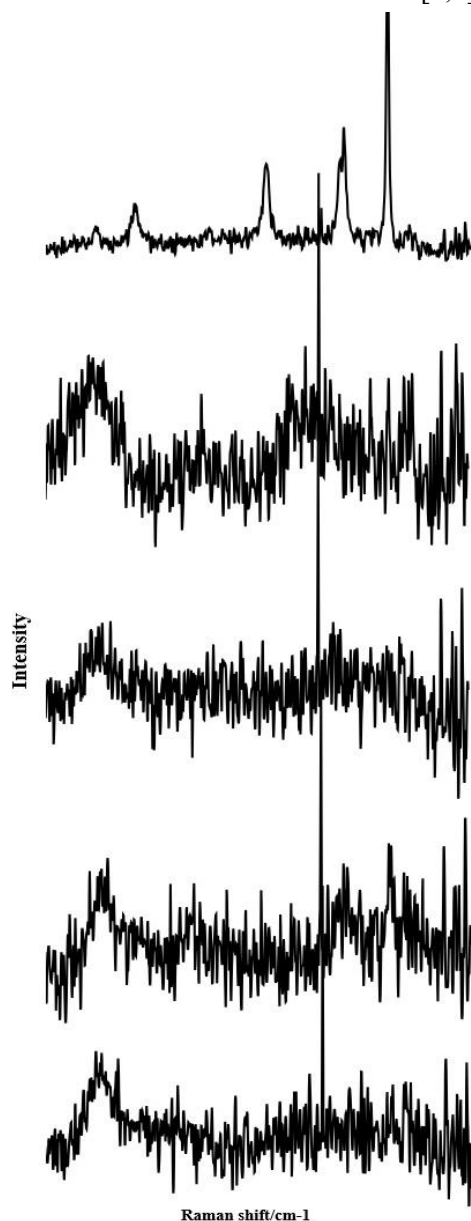


Obr. 2 SEM snímek vzorku měsíční brekcie 15445. Průměr prohlubně po expozici galiiovým iontům je 20 mikronů. Tento materiál je odolnější, a je zapotřebí silnějšího proudu nebo delší expozice pro patrné změny ve struktuře.

VÝSLEDKY

Analýza ramanovskou spektroskopií po expozici metodou FIB odhalila výrazné změny ve vibračních spektrech vzorků. U lunární brekcie došlo k částečné amorfizaci silikátových fází, a potenciální přeměně na . Byly zde měřeny spektra

živců a Křemík vykazoval rozšíření a posunu pásů, což naznačuje vznik defektů a amorfizaci. Magnetit a pyrit procházely změnami v oxidačních stavech a zvýšenou povrchovou neuspořádaností, což poukazuje na iontem indukovanou oxidaci. U spekter magnetitu dochází vlivem vyšších intenzit k objevování hematitových pásů a vzniku vrstvy maghemitu na povrchu magnetitu Tyto změny dokazují vliv vysoké energie iontového bombardování na mikrostrukturní úrovni [2,7].



Obr. 3 Spektrum magnetitu s viditelnými pásy hematitu. Patrné oxidační změny.

ZÁVĚŘ

Studie ukazuje, že expozice galiovými ionty významně ovlivňuje strukturu a chemické složení minerálů, což má důležité důsledky pro pochopení procesů kosmického zvětrávání [6]. Výsledky přispívají k interpretaci dálkových spektroskopických dat a poskytují nové poznatky o

stabilitě minerálních fází v extrémních podmínkách. Kombinace Ramanovy spektroskopie a FIB technologie umožňuje detailní analýzu povrchových modifikací, což má praktické využití nejen v planetární vědě, ale i v materiálovém výzkumu a nanotechnologiích.

Poděkování: Poděkování autora patří Servisní laboratoři zobrazovací metody v BIOCEV, podporované Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky při přípravě této publikace.

Autoři rovněž děkují NASA za zapůjčení vzorků měsíční brekcie pro tento projekt

REFERENCE

- [1] Crates, S.T., Lucey, P.G., Taylor, G.J., 2015: The mafic component of the lunar crust: Constraints on the crustal abundance of mantle and intrusive rock, and the mineralogy of lunar anorthosites, *American Mineralogist*, Vol. 100.
- [2] Chou., I.M., Wang, A., 2017: Application of laser Raman micro-analyses to Earth and planetary materials, *Journal of Asian Earth Sciences*, Volume 145, Part B, 309-333.
- [3] Munroe, P.R., 2009: The application of focused ion beam microscopy in the material sciences. *Materials Characterization*, Vol. 60, 1, 2-13.
- [4] Graham, G.A., Teslich, N.E., Kearsley, A.T., Stadermann, F.J., Stroud, R.M., Dai, Z., Ishii, H.A., Hutcheon, I.D., Bajt, S., Snead, Ch.J., Weber, P.K., Bradley, J.P., 2008: Applied focused ion beam techniques for sample preparation of astromaterials for integrated nanoanalysis. *Meteoritics & Planetary Science*, 43, 3, 561-569.
- [5] McKay, D.S., Heiken, G., Basu, A., Blanford, G., Simon, S., Reedy, R., French, B.M., Papike, J., 1991: The Lunar Regolith, *Lunar Sourcebook, A User's Guide to the Moon*, Cambridge University Press, 285-356
- [6] Pieters, C.M. & Noble, S.K., 2016: Space weathering on airless bodies, *Journal of Geophysical Research: Planets*, 121.
- [7] Haskin, L.A., Wang, A., Rockow, K.M., Jolliff, B.L., Korotev, R.L., Viskupic, K.M., 1997: Raman spectroscopy for mineral identification and quantification for in situ planetary surface analysis: A point count method *Journal of Geophysical Research*, 102(E8), 19293-19306,

ENVIRONMENTÁLNA GEOCHÉMIA PÔD A ZELENINY URBÁNNYCH ZÁHRAD V BRATISLAVE

Zuzana Pilková¹, Edgar Hiller¹, Lenka Filová², Martin Mihaljevič³

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

²Univerzita Komenského v Bratislave, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Katedra aplikovanej matematiky a štatistiky, Mlynská dolina 1, 842 48, Bratislava

³Univerzita Karlova, Prírodovědecká fakulta, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Albertov 6, 128 43 Praha 2, ČR

ÚVOD

Urbánne záhrady poskytujú obyvateľom benefity v podobe potravinovej sebestačnosti, zvýšenej miery fyzickej aktivity, čo v konečnom dôsledku pozitívne vplýva aj na mentálne zdravie. Urbánne záhrady možno rozdeliť na záhrady na pozemku domu, v angl. *kitchen gardens*, a záhradkárske osady založené na nevyužívaných plochách mesta, v angl. *allotment gardens*. Záhradkárske osady môžu predstavovať riziko v podobe skrytej kontaminácie pôdy vyplývajúcej z histórie lokality. Pestovanie zeleniny na kontaminovanej pôde môže viesť k riziku bioakumulácie potenciálne toxických prvkov (PTP) v pestovaných plodinách a zdravotnému riziku z ich konzumácie (Brown a Hettiarachchi, 2025). Bratislava má bohatú históriu priemyselnej výroby a silnú tradíciu pestovania viniča, ktoré ovplyvnili chemické zloženie urbánnej pôdy a zanechali po sebe dedičstvo v podobe kontaminovaných oblastí.

Cieľmi tejto práce sú i) vyhodnotenie distribúcie obsahu PTP v pôdach zo záhrad v Bratislave, ii) stanovenie miery bioakumulácie PTP pestovanými plodinami a iii) identifikácia zdrojov PTP v pôdach pomocou viacrozmerných štatistických metód.

MATERIÁL A METÓDY

Vzorky pôd ($n = 384$; vrchných 10-12 cm) z urbánnych záhrad odobratých v r. 2023 sa voľne vysušili a presitovali na veľkostnú frakciu <2 mm. Zároveň sa odobrali aj vzorky koreňovej, listovej a plodovej zeleniny rôzneho druhu ($n = 94$). Pôdy sa po úplnom rozklade v $\text{HClO}_4 + \text{HF} + \text{HNO}_3$ analyzovali použitím hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) na koncentrácie týchto prvkov: As, Ba, Cd, Cr, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn. Miera bioakumulácie PTP pestovanými plodinami sa vyjadřila faktorom biokoncentrácie (BCF). Výsledky sa interpretovali aj pomocou odpovedí z dotazníkového prieskumu o základných informáciách a spôsobe

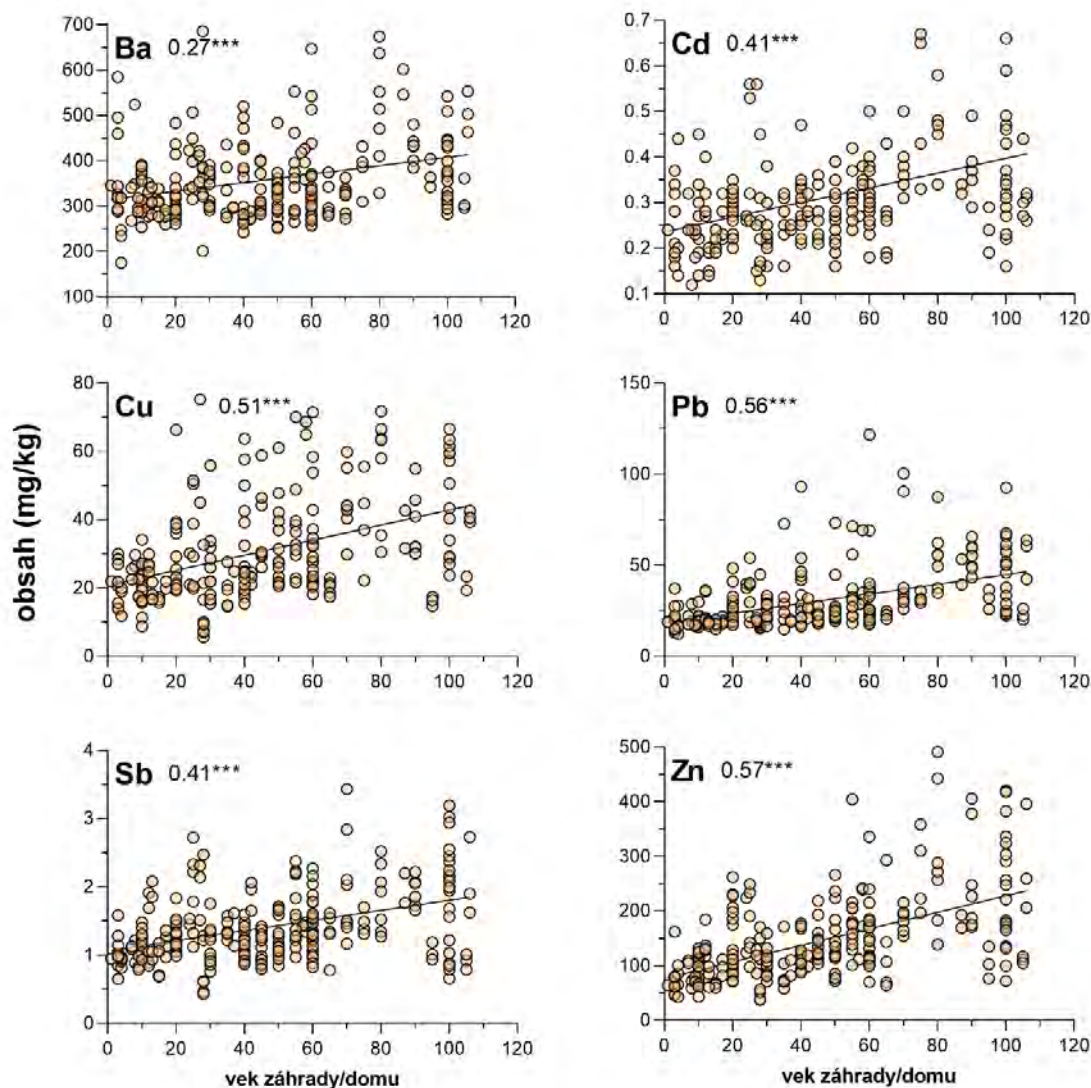
obhospodarovania záhrady. Pre identifikáciu zdrojov PTP sa použili viacrozmerné štatistické metódy: analýza hlavných komponentov (PCA) po *clr*-transformácii údajov a faktorový model *Positive Matrix Factorization* (PMF).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pôdy: Mediánové obsahy PTP v pôdach a koeficienty variácie sú 25 mg/kg (38%) pre Li; 1,4 mg/kg (28%) pre Be; 32 216 mg/kg (27%) pre Al; 1985 mg/kg (23%) pre Ti; 48 mg/kg (29%) pre V; 41 mg/kg (44%) pre Cr; 479 mg/kg (23%) pre Mn; 18 127 mg/kg (27%) pre Fe; 6,7 mg/kg (30%) pre Co; 20 mg/kg (56%) pre Ni; 27 mg/kg (94%) pre Cu; 118 mg/kg (61%) pre Zn; 7,6 mg/kg (38%) pre As; 135 mg/kg (32%) pre Sr; 0,28 mg/kg (61%) pre Cd; 1,3 mg/kg (81%) pre Sb; 339 mg/kg (28%) pre Ba a 24 mg/kg (60%) pre Pb.

S vekom domov, resp. záhrad významne ($p < 0,001$) koreluje obsah Cu ($r_s = 0,51$), Zn ($r_s = 0,57$), Cd ($r_s = 0,41$), Sb ($r_s = 0,41$), Ba ($r_s = 0,27$) a Pb ($r_s = 0,56$) (obr. 1). Pôvodná pôda v porovnaní s pôdou vo zvýšených záhonoch vykazuje významne vyšší obsah Li, Be, Al, Ti, Fe, As a Ba ($p < 0,001$), V, Cr, Ni, Cu, Pb ($p < 0,01$) a Co, Sb ($p < 0,05$). Pôda, v ktorej je deklarované dlhodobé pestovanie viniča má významne vyšší mediánový obsah Cu ($p < 0,001$).

Analýza hlavných komponentov (PCA) vyčlenila štyri skupiny prvkov. Dve skupiny tvoria prvky, ktoré sa vyskytujú prirodzene a nenachádzajú sa vo vysokých koncentráciách: As, Ni, Cr, Co, V, Fe, Sr, Mn, Ti, ktoré súvisia s prirodzeným geologickým pozadím mesta a Li, Al, Be, ktoré sú lokálne zvýšené pravdepodobne v dôsledku zvetrávania granitoidných hornín Bratislavského masívu (Čurlík a Šefčík, 2012). Ďalšie dve skupiny tvoria prvky antropogénneho pôvodu: Cu, Zn a Cd, súvisiace s používaním pesticídov a hnojív, s bývalou a súčasnou priemyselnou činnosťou a dopravou (Crispo et al., 2021), a Pb a Sb, ktorých zdrojom je cestná doprava (Fussell et al., 2022).



Obr. 1 Spearmanova korelácia obsahu PTP s vekom záhrady/domu; *** $p < 0,001$

V zhode s PCA, model PMF vyčlenil taktiež štyri faktory PTP v pôdach. Prvý faktor pozostáva z tzv. antropogénnych prvkov – Zn (93,4%), Pb (64,2%), Cd (53,9%), Sb (43,7%) a v menšej miere Ba (28,3%). Zdrojom týchto prvkov je cestná doprava (Pb, Sb, Zn), pesticídy a umelé hnojivá (Cd, Zn) (Joimel et al., 2021; Shen et al., 2023). Druhý faktor tvoria prvky Li (53,15%), Al (51,32%) a Ba (46,61%) a Be (44,57%). Tieto prvky sú zdedené od horninového podložia (t.j. majú litogénny pôvod), často silne korelujú a práve pôdy vyvinuté na bratislavských granitoch majú v porovnaní s pôdami iných horninových celkov vyššie obsahy Li, Be a Al. V treťom faktore sú dominantné Ni (81,62%), Cr (73%), As (70,25%), Fe (60,52%), V (60,03%), Ti (52,67%), Mn (50,92%) a Sr (48,86%). Táto skupina prvkov vzájomne koreluje a možno ich považovať za prvky prirodzeného geologického pozadia so zriedkavým antropogénnym príspevkom. Štvrtému faktoru dominuje Cu (79,95 %), ktorej

zdroj možno spájať s dlhoročnou tradíciou pestovania viniča a aplikáciou fungicídov na báze Cu solí (Pilková et al., 2024).

Zelenina: Mediánový obsah Ba, Cd, Pb, Sb, Zn (mg/kg suchej váhy (dw)) klesá v poradí: listová zelenina (42,05; 0,56; 0,17; 0,028; 126,8) > koreňová zelenina (8,81; 0,073; 0,094; 0,022; 27,69) > plodová zelenina (1,23; 0,061; 0,017; 0,012; 25,21), zatiaľ čo mediánový obsah Cu klesá v poradí: listová (9,05) > plodová (7,32) > koreňová (5,01) zelenina. Mediánový obsah As klesá v poradí: koreňová (0,090) \approx listová (0,088) > plodová zelenina (0,018). V porovnaní s platnou legislatívou Európskej komisie neboli prekročené žiadne limitné hodnoty pre Cd a Pb v zelenine (Nariadenie Európskej komisie, 2023).

Biokoncentračný faktor (BCF) poukazuje na intenzívnejšiu akumuláciu As, Sb, Ba a Pb v koreňovej zelenine v porovnaní s plodovou, zatiaľ čo v prípade Cd, Cu a Zn, plodová zelenina

vykazuje vyššie hodnoty BCF v porovnaní s koreňovou zeleninou. Meď a Zn sú dôležité stopové prvky pre rastliny, ale Cd je škodlivý prvok s vysokou mobilitou v prostredí, ktorý môže obsadzovať väzbové miesta Ca a Zn na transportných proteínoch rastlín (Zhang et al., 2024), čím sa môže intenzívnejšie akumulovať v porovnaní s ostatnými kontaminantami.

Plodová zelenina pestovaná vo vyvýšených záhonoch má mierne nižšie obsahy As, Ba, Cd, Pb a Zn v porovnaní s plodovou zeleninou pestovanou v pôvodnej pôde, avšak neboli zistené štatisticky významné rozdiely. Obsah Zn v pôde kladne koreluje s jeho obsahom v koreňovej zelenine ($r_s = 0,57$; $p < 0,01$). Našli sa štatisticky významné rozdiely v obsahu Ba, Cu, Zn ($p < 0,05$) a Pb ($p < 0,01$) v rajčinách pestovaných v urbánnych a rurálnych oblastiach, t.j. v okrajových častiach mesta mimo výrazného vplyvu cestnej dopravy a priemyselnej činnosti.

ZÁVER

Pôdy urbánnych záhrad v Bratislave vykazujú zvýšený obsah Cd, Cu, Zn, ktorý súvisí najmä s praktikami pestovania bežných plodín a viniča, ale aj s priemyselnou činnosťou a cestnou dopravou (Pb, Sb), na čo poukazujú aj výstupy PCA a PMF. Na obsah týchto prvkov vplyvajú faktory, ako je vek domu, resp. záhrady, spôsob pestovania a využívanie chemických postrekov. Zelenina dopestovaná v urbánnych záhradách neprekračuje limitné hodnoty obsahu Cd a Pb stanovené Smernicou Európskej komisie. Zistil sa však vyšší obsah Ba, Cu, Zn a Pb v rajčinách pestovaných v urbanizovaných oblastiach v porovnaní s okrajovými mestskými časťami.

Pod'akovanie: Táto práca bola financovaná projektom VEGA č. 1/0246/23.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Brown, S.L., Hettiarachchi, G.M., 2025:** Risks and benefits associated with urban green spaces through the lens of environmental justice. *Soil & Environmental Health*, 3, 100127.
- Crispo, M., Dobson, M.C., Blevins, R.S. et al., 2021:** Heavy metals and metalloids concentrations across UK urban horticultural soils and the factors influencing their bioavailability to food crops. *Environmental Pollution*, 288, 117960.
- Čurlík, J., Šefčík, P., 2012:** Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť V: Pôdy [online]. Bratislava: Štátny geologický ústav Dionýza Šúra, 2012. Dostupné na internete: <http://apl.geology.sk/atlaspody>.
- Fussell, J., Franklin, M., Green, D. et al., 2022:** A Review of Road Traffic-Derived Non-Exhaust

Particles: Emissions, Physicochemical Characteristics, Health Risks, and Mitigation Measures. *Environmental Science & Technology*, 56(11), 6813–6835.

Joimel, S., Cortet, J., Consoles, J. et al., 2021: Contribution of chemical inputs on the trace elements concentrations of surface soils in urban allotment gardens. *Journal of Soils and Sediments*, 21, 328-337.

Pilková, Z., Filová, L., Hiller, E. et al., 2024: Re-Interpretation of Metal(Loid) Concentrations in Urban Soils of Two Different Land Uses by Positive Matrix Factorisation. *Environmental Forensics*, 25(6), 626-644.

Shen, L., Zeng, J., Guo, E. et al., 2023: Source apportionment and risk assessment of heavy metals in urban soils from a central China city by using positive matrix factorization model coupled with Monte Carlo simulation. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 37, 291-304.

Nariadenie Európskej komisie 2023. Nariadenie Európskej komisie č. 2023/915 o maximálnych limitoch pre niektoré kontaminanty v potravinách, ktorým sa zrušuje nariadenie (ES) č. 1881/2006.

Zhang, X., Yang, M., Yang, H. et al., 2024: The uptake, transfer, and detoxification of cadmium in plants and its exogenous effects. *Cells* 13(11), 907.

TECHNOLOGICAL AND MINERALOGICAL INSIGHTS INTO BRONZE AGE HATVAN CULTURE CERAMICS FROM VČELINCE, SOUTH-CENTRAL SLOVAKIA

Daniel Pinzón¹, Katarína Šarinová¹, Peter Uhlík¹, Dominika Oravkinová²

¹Department of Mineralogy, Petrology and Economical Geology, Faculty of Natural Sciences Comenius University of Bratislava, pinzon1@uniba.sk, katarina.sarinova@uniba.sk, peter.uhlik@uniba.sk

²Institute of Archaeology, Slovak Academy of Sciences, dominika.oravkinova@savba.sk

The archaeological site of Včelince, located in the Rimavská kotlina basin of central-southern Slovakia, represents a Bronze Age multicultural settlement with a stratigraphy spanning seven layers and four distinct cultural occupations. These include the Hatvan culture (layers VII and VI), the Hatvan-Otomani horizon (layers V and IV), the Koszider horizon (layer III), and the Piliny culture (layer II) (Görsdorf, Marková & Furmánek, 2004). Layer I contains a mix of Late Bronze Age Kyjatice culture, Late Iron Age, Roman Period, and Medieval occupations. This study presents the first technological and mineralogical analysis of ceramic materials (Fig. 1) from the bottommost layers (VI and VII), attributed to the Hatvan culture and dated to 3710 ± 38 BP, aiming to contribute to deepen into the knowledge of the economical and technological dimensions of the prehistoric societies settled in the region in this period.

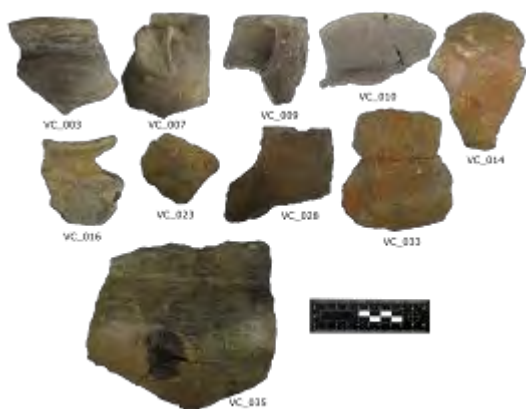


Fig. 1 Ceramic Samples from Hatvan Culture (Layer VII)

A combination of macroscopic examination, petrographic-mineralogical analysis, and geochemical characterization was used to assess mineralogical composition, inclusion size, and firing techniques.

Results reveal a heterogeneous texture and diverse firing practices among layer VI and VII ceramics, which were classified based on grain size and typology. Fine ceramics were predominantly reduced-fired, exhibiting low porosity, whereas coarser types were often oxidized, displaying higher

porosity and more microfractures. Amphorae occupied an intermediate position, with moderate porosity and microfractures.

SEM-EDS analysis of a representative sample (VC_028) identified a clay composition dominated by illite and smectite, alongside prevalent quartz minerals (Fig. 2). Mineralogical analysis distinguished three compositional groups among the samples. The most numerous group consists primarily of granitoid, sandstone/siltstone, and gneiss inclusions, common elements found in the surroundings of the archaeological site (Vass, Elečko & Pristaš, 1989). The second group is characterized by sedimentary and evaporitic inclusions, while the third group was made from rhyolitic tuff or volcanic glass shards and pumice fragments (Fig. 3). The latter two groups may represent technologically distinct ceramic productions or evidence of exchange networks between different communities in the region.

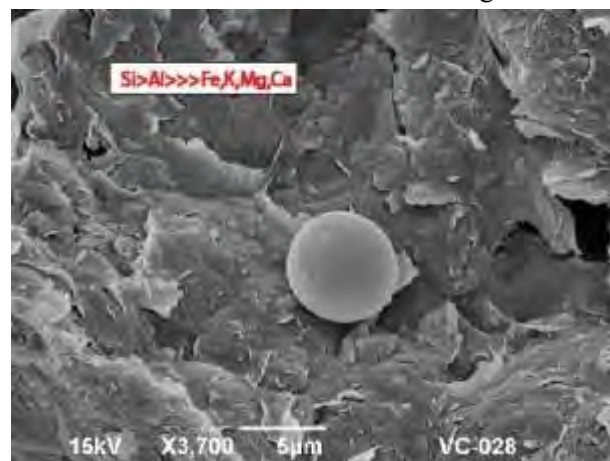


Fig. 2 Clay Composition of VC_028. Photography from SEM-EDS

These preliminary findings highlight differences in ceramic manufacturing techniques between coarse and fine pottery, while the mineralogical composition reveals intriguing patterns in raw material differentiation. This suggests the coexistence of local pottery production alongside commercial exchanges, in which ceramic assemblages may have been among the traded goods. This study opens new perspectives for analyzing upper layers of the site, raising future

questions about the proportion of non-local and imported materials and its rate of change in the archaeological record versus local production, as well as the evolution of manufacturing techniques over time.

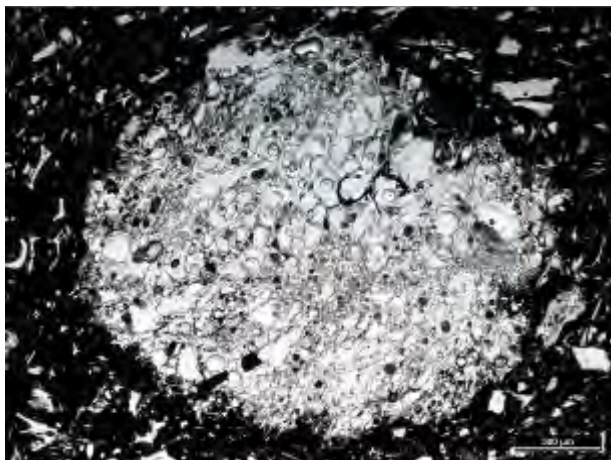


Fig. 3 Pumice identified in VC_016. PPL

Acknowledgements: This project is funded by the Slovak Research and Development Agency under contract APVV-23-0227.

REFERENCE

- Görsdorf, J., Marková, K., & Furmánek, V., 2004:** Some new ^{14}C data to the Bronze Age in the Slovakia. *Geochronometria: Journal on Methods & Applications of Absolute Chronology*, 23.
- Vass, D., Elečko, M., & Pristaš, J., 1989:** *Geológia Rimavskej kotliny*. Geologický ústav Dionýza Štúra.

TEM ŠTÚDIA NANOKRYŠTALICKÝCH SEKUNDÁRNYCH OXIDOV MANGÁNU Z POTENCIÁLNE BIOGÉNNYCH VÝSKYTOV

Eva Proroková¹, Kórnél Rácz², Tomáš Mikuš¹

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

²Research Institute for Biomolecular and Chemical Engineering Nanolab, University of Pannonia, Egyetem u., 108200 Veszprém, Hungary

ÚVOD

Minerály patriace do skupiny vrstevnatých mangánových oxidov sú predmetom výskumu pre vysokú chemickú reaktivitu, význam v geochemickom cykle mobility kovov a možnú biogenicitu (Ling et al, 2020; Toner et al., 2006; Post 1999). Skladajú sa z vrstevnato uložených oktaédrov MnO₆, pričom katióny Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Zn²⁺ a Ca²⁺ obsadzujú typicky pozície v priestore medzi vrstvami.

Bioticky produkované oxidy mangánu sa vo všeobecnosti vyznačujú charakteristicky amorfnou alebo slabo-kryštalickou formou, štruktúrne patria do skupiny vrstevnatých oxidov mangánu (birnessit, buserit, vernadit), v oktaédrickej pozícii MnO₆ majoritne obsahujú Mn⁴⁺ a minoritne Mn³⁺ (Tebo et al., 2004; Villalobos et al., 2003). MnO_x ako produkty bakteriálnej kryštalizácie vykazujú vysoký pomer Mn⁴⁺/Mn³⁺, opísaný ako priemerný oxidačný stav (AOS) 3,9 ±0,5. Priemerné hodnoty AOS abiotických MnO_x sú 3,6-3,8. (Villalobos et al., 2003; Ling et al, 2020). Vzniknuté vrstevnaté oxidy môžu rekryštalizovať na oxidy s tunelovou štruktúrou (Feng et al., 2010).

Skúmané vzorky supergénnych oxidov mangánu MnO_x boli odobrané v štólne Ferdinand, v štiavnickom rudnom obvode. Detailné štúdium recentných vzoriek je súčasťou výskumu genézy sekundárnych MnO_x v Štiavnickom stratovulkáne. U vzoriek vykazujúcich biogenecitu sa chceme zamerať na výskum Mn oxidujúcich mikroorganizmov.

METODIKA

Vzorky supergénnych MnO_x boli odobrané z troch miest štólne Ferdinand. Pri odbere vzoriek sme sa zamerali na recentne vznikajúce minerály. Vzorky FER02 a FER03 boli odobrané zo sedimentovaných mangánových oxidov vznikajúcich zo zátekov vôd z vydobitých priestorov. Vzorka FER04 sa vyskytovala vo forme aktívne rastúceho stalaktitu z presakujúcej povrchovej vody, lokalizovaného v podpovrchovej časti štólne.

Chemické zloženie vzoriek bolo kvantitatívne stanované metódou elektrónovej mikroanalýzy EMPA WDS na prístroji JEOL JXA 30F (Ústav vied o Zemi, SAV Banská Bystrica).

Detailné štúdium štruktúrnych parametrov bolo uskutočnené transmisnou elektrónovou mikroskopiou (TEM) na prístroji Talos F200X G2 v Nanolabe (Inštitút biomolekulárneho a chemického inžinierstva, Panónska Univerzita, Veszprém, Maďarsko).

AOS Mn vo vzorke FER04 bol stanovený metódou NEXAFS. Spektrá boli namerané na Inštitúte foto-vied a synchrotrónovej rádiácie (IPS, Karlsruhe Inštitút technológií, Nemecko). Spektrá NEXAFS a určenie priemerného oxidačného stavu boli spracované a vyhodnotené fitovaním prvých derivácií spektier štandardov a vzoriek, metódou lineárnej kombinácie, použitím softvéru Athena (Ravel a Newville, 2005).

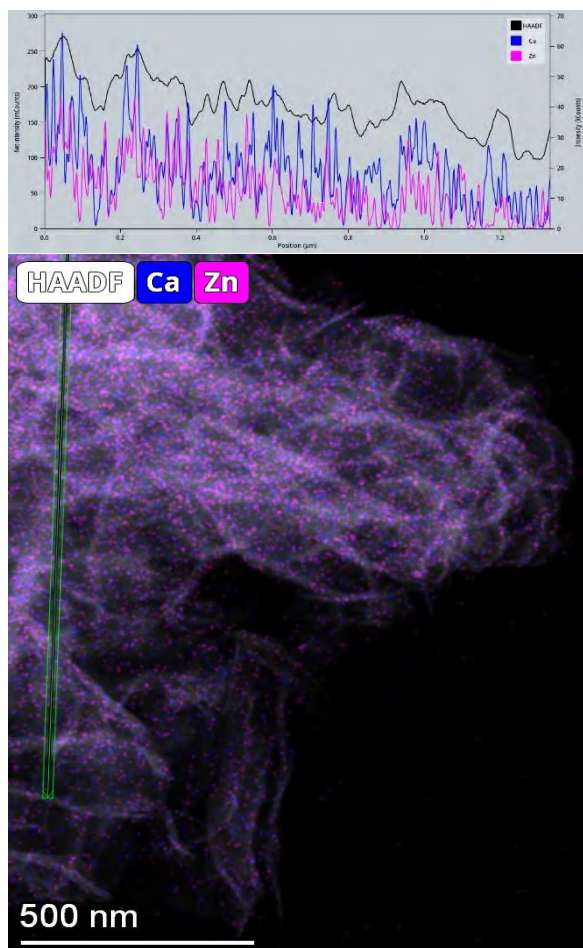
VÝSLEDKY A DISKUSIA

U troch vzoriek odobraných z rovnakej lokality sme rozoznali dve minerálne fázy birnezit a chalkofanit (tab. 1). Minerály sa vyskytovali v nanokryštalickej forme. U všetkých vzoriek sme na základe štúdií TEM pozorovali prítomný MnO_x ako homogénny materiál, ktorý pozostáva z prepletených nanovrstiev s neusporiadanou štruktúrou podobnou birnezitu, s rovnomernou distribúciou katiónov, majoritne Ca²⁺, Fe³⁺, Na⁺ a Zn²⁺ (obr.1 a 2). Všetky tri vzorky obsahovali iba jeden druh MnO_x, pričom sekundárne oxidy mangánu sú typické výskytom v zmesiach. Jednotlivé vrstvy birnezitovej štruktúry neboli usporiadané rovnobežne. Rozdiely v rozstupe vrstiev boli až v rozsahu 2-3 Å.

U vzorky FER04 sme XANES spektroskopiou stanovili AOS Mn³⁺/Mn⁴⁺ na 3,90. TEM mikroskopiou sme určili parametre birnezitu a chalkofanitu. U vzorky FER04 sme pozorovali vysokú afinitu viazať do svojej štruktúry Ca²⁺ v porovnaní so vzorkami FER02 a FER03, napriek tomu, že obsah Ca²⁺ bol vo vodnej fáze približne rovnaký. Priemerný pomer Ca/Zn vo vzorke FER04 bol 2,6 (32 analýz).

Tab. 1 Identifikované minerálne fázy (NA – neanalyzované)

vzorka	minerál	priemerný kryštalochemický vzorec	AOS	pH	medzivrstvové vzdialenosti [Å]
FER02	chalkofanit	$Zn_{0,95}Na_{0,12}Ca_{0,08}Mn_{2,9}O_7 \cdot xH_2O$	NA	7,74	7,02
FER03	chalkofanit	$Zn_{0,99}Fe_{0,13}Ca_{0,12}Na_{0,12}Mn_{2,84} \cdot xH_2O$	NA	7,72	NA
FER04	birnezit	$Ca_{0,31}Zn_{0,12}Mn_{1,74}O_4 \cdot xH_2O$	3,90	7,42	6,23



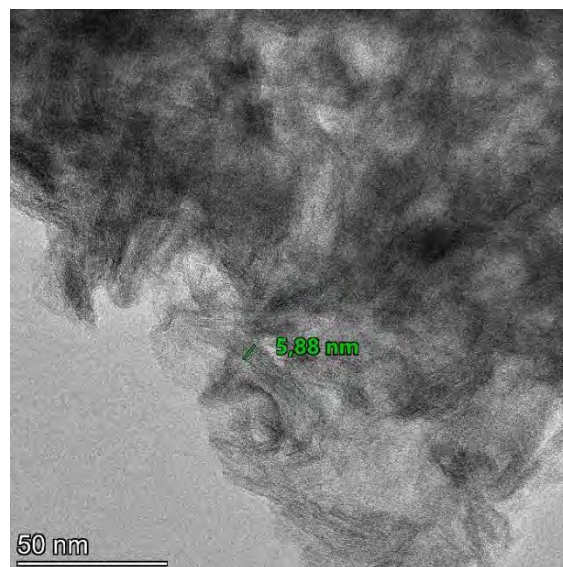
Obr. 1 Rovnomerné rozloženie katiónov Ca^{2+} a Zn^{2+} vo vzorke FER01. Profil intenzity naznačuje viazanie oboch katiónov v birnezitovej štruktúre.

Nanokryštalinita, vysoký AOS Mn, vrstvená štruktúra a afinita k Ca^{2+} (Bargar et al., 2008) naznačujú možný biogénny vplyv na tvorbu minerálu vyskytujúceho sa vo vzorke FER04.

Pod'akovanie: Práca bola podporená vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR, grantom VEGA 2/0029/23 a grantom SAV APP0591.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Bargar, J.R., Fuller, Ch.C., Marcus, M.A., Brearley, A.J., Rosa, M., Webb, S.M., Caldwell, W.A., 2009: Structural characterization of terrestrial microbial Mn oxides from Pinal Creek, AZ. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 889-910.



Obr. 2 FER02 – nanokryštalická štruktúra chalkofanitu s priemernou medzivrstvovou vzdialenosťou 7,02 Å.

Feng X.H., Zhu, M., Ginder-Vogel, M., Ni, C., Parikh, S.J., Sparks, D.L., 2010: Formation of nanocrystalline todorokite from biogenic Mn oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 3232-3245.

Ling, F.T., Post, J.E., Heaney, P.J., Santelli, C.M., Ilton, E.S., Burgos, W.D., Rose, A.W., 2020: A multi-method characterization of natural terrestrial birnessites. *American Mineralogist* 105, 833-847.

Post, J.E., 1999: Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96, 3447-3454.

Ravel, B. & Newville, M., 2005: ATHENA and ARTEMIS Interactive Graphical Data Analysis using IFEFFIT. *Physica Scripta* 1007.

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.

Toner, B., Manceau, A., Webb, S.M., Sposito, G., 2006: Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particles within a hydrated bacterial biofilm. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 27-43.

Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J., Sposito, G., 2003: Characterization of the manganese oxide produced by pseudomonas putida strain MnB1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2649-2662.

OTÁZKA EVAPORÁCIE NA HRANICI KARPAT-BÁDEN VO VIEDENSKEJ PANVE

Katarína Šarinová¹, Natália Hudáčková², Michal Jamrich², Rastislav Milovský³,
Lubomír Sliva⁴, Mária Bielich²

^{1,2}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

¹Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, katarina.sarinova@uniba.sk

²Katedra geológie a paleontológie

³Ústav vied o Zemi Slovenskej Akadémie Vied, v.v.i., Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica

⁴Nafta a.s., 900 68 Plavecký Štvrtok n. 900

ÚVOD

Vo Viedenskej panve boli z hranice karpát-báden opísané pestro sfarbené pelity, zlepenca a pieskovce s prítomnosťou anhydritu. Tieto sedimenty boli opísané ako kútske (anhydritové) vrstvy (Špička, 1966, Jiříček, 1988, Jiříček a Seifert, 1990). Ich maximálna hrúbka sa pohybuje okolo 500 až 800 m (Špička, 1966). Stratigrafické zaradenie týchto sedimentov sa mení v závislosti od autorov. Časť autorov ich priraduje k sedimentom závodského súvrstvia karpatského veku (e.g. Jiříček, 1988, Jiříček a Seifert, 1990), časť autorov ich považuje za bazálne klastiká lanžhotského súvrstvia spodnobádenského veku (e.g. Špička, 1966, Vass, 2002). Pre sporné chápanie ich stratigrafickej príslušnosti, ktorá ovplyvňuje aj cezhraničné korelácie sedimentárnej výplne, bolo navrhnuté ich vyčlenenie ako samostatného kútskeho súvrstvia (Kováč et al. 2024).

Sedimentácia vo Viedenskej panve na hranici období karpát – báden bola silne ovplyvnená tektonickým prepracovaním depozičného priestoru. Na seizmických rezoch je pozorovaná tvorba erózných kanálov, zatiaľ čo sedimenty kútskych vrstiev sú opisované ako výsledok terestrickej až plytkomorskej sedimentácie v dobre okysličenom prostredí (e.g. Špička, 1966, Jiříček, 1988, Vass, 2002, Kováč et al., 2024). Prítomnosť anhydritu a sulfátových podzemných vôd je pripisovaná hypersalinnému lagunárnemu prostrediu. Cieľom práce bolo potvrdiť alebo vyvrátiť prítomnosť evaporáčného prostredia na hranici karpát-báden.

METODIKA

Analyzované boli sedimenty hlbokých štruktúrnych vrtoch Borský Jur-3, -13; Čáry-3, -4; Rohožník-1; Lakšárska Nová Ves-2 z archívov vrtných jadier Nafta a.s. a sedimenty z povrchovej lokality Cerová. Odber bol zameraný na sedimenty určené ako karpát s presahom do spodného báden.

Vzorky boli z paleontologického hľadiska vyhodnotené pomocou klasických mikropaleonto-

logických metód (Hudáčková et al., 2020) s dôrazom na tafonomickú, biostratigrafickú a paleoekologickú analýzu. Ako biostratigrafické indikátory boli využité schránky planktonických dierkavcov (*Trilobatus bisphericus*, *Orbulina suturalis*). Schránky bentických dierkavcov boli využité na paleoekologickú analýzu (paleoekologické nároky boli použité v zmysle práce Murray, 2006).

Celohorninová geochemická analýza bola robená na 25 vzorkách pelitických až drobovitých sedimentov karpát až spodného báden. Vzorky boli analyzované po pulverizácii a lítium-borátovom rozpúšťaní pomocou ICP-MS a ICP-ES v Bureau Veritas mineral laboratories (Canada, Vancouver). Obsah B bol stanovený ICP analýzou vo vzorkách rozpustných pomocou Na₂O₂. Obsah celkového uhlíka, organického uhlíka a celkovej síry bol analyzovaný pomocou LECO (CS844). Ako salinitné proxy boli použité obsahy B normalizované na Ga (reprezentuje obsah ílových minerálov) a pomer S/TOC (Wei a Algeo, 2020). Obsahy Mo, Ni vyjadrené ako faktory obohatenia vzhľadom na PAAS (Taylor a McLennan, 1985) a vzťah medzi organickým C (TOC), S a Fe boli použité ako indikátory oxidačného stavu dnových vôd (e.g. Algeo a Liu, 2020).

Piesčité a zlepenkové vrstvy boli študované pomocou polarizačného mikroskopu. Výbrusy, kde bola identifikovaná prítomnosť evaporitového cementu, boli ďalej študované pomocou mikrosondy CAMECA SX 100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra) v podmienkach 15keV 20nA.

Z evaporitového cementu 4 vzoriek (Borský Jur-3, -13; Čáry-3, -4) bolo vykonaných spolu 8 analýz izotopov síry v laboratóriu Ústavu Vied o Zemi SAV v Banskej Bystrici.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Biostratigrafia

Za účelom určenia veku boli skúmané planktonické a bentické dierkavce a vápnité nanofosílie. Generálne platí, že analyzované

sedimenty sú na fosílné zvyšky veľmi chudobné a tie sú aj veľmi zle zachované. Pri revízii vrtných jadier sa zistilo, že v sedimentoch, kde bol na základe pôvodných správ uvádzaný prechod z karpátu do bádenu je asociácia často neurčiteľná a vyskytuje sa množstvo redepozítov. Indexový rod *Orbulina* (báden) bol nájdený vo vzorkách vrtu Čáry-4, jadro 6, nad vzorkami z jadra 7 s obsahom druhu *Beella clavacella*, ktorý sa podľa Cicha et al. (1998) vyskytuje v Centrálnnej Paratetyde iba v karpate. Výsledky štúdia vápnitého nanoplanktónu dokumentujú zónu NN4 vo vzorkách Čáry-4 jadro 5, čo spolu s prítomnosťou rodu *Orbulina* indikuje bázu spodného bádenu. Vzorky z vrtu Borský Jur-13, jadro 1 sú bohaté na rod *Cassigerinella*, ktorý do bádenu neprežíva. V prípade autochtónnosti fosílií radíme teda vzorky z tohto vrtu do stupňa karpát. V povrchovej lokalite Cerová je na základe výskytu *Trilobatus bisphericus* a absencie zástupcov rodu *Praeorbulina* určený vrchnokarpatský vek podložený veľmi bohatou asociáciou vápnitého nanoplanktónu zóny NN4.

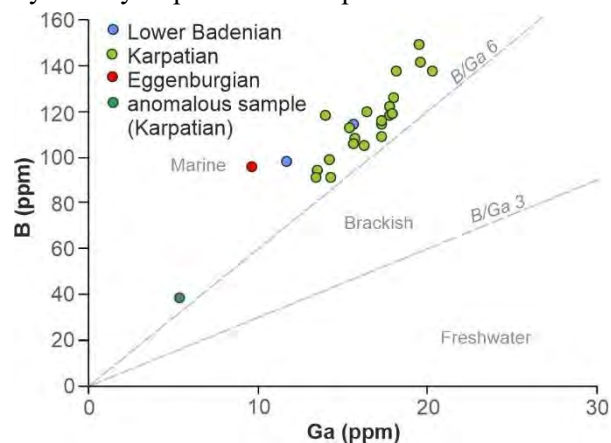
Ak aplikujeme tieto výsledky na vzorky s evaporitovým cementom, tak vzorka gradovaných pieskoviec z vrtu Čáry-4, jadro 6 je biostratigraficky datovaná do bádenu, zatiaľ čo vzorka gradovaného pieskovca z vrtu Borský Jur-13, jadro 2 je určená ako karpát.

Paleoekológia

Z paleoekologického štúdia fosílnych asociácií vyplýva, že podmienky sedimentácie sa hranici karpát-báden výrazne menili. V sedimentoch karpátu sú dokumentované asociácie hlbokovodných dierkavcov žijúcich vo vodách s normálnou salinitou morskej vody, pričom tesne pod identifikovaním prvého objavenia sa bádenských druhov je prítomná asociácia aglutinovaných dierkavcov (*Miliammina* cf. *fusca*, *Saccammina*), typická pre veľmi stresové podmienky. Uvádza sa z veľmi plytkovodného prostredia až maršov, ale ako rod je známa aj z hlbokovodných šelfových morí (Murray a Pudsey 2004). Sedimenty z bázy bádenu (Čáry-4, jadro 5) obsahujú asociácie s prevahou planktonických dierkavcov a bentických taxónov *Bulimina-Bolivina*, ktoré indikujú hlbokovodnejšie morské prostredie s normálnou salinitou a dysoxickými podmienkami pri dne. Vo vyšších častiach vrtu Čáry-4 (jadrá 3-4) sa vyskytovali druhy *Ammonia inflata*, *Ammonia parkinsoniana* (cca. 80% z asociácie), *Porosonion granosum*, *Asterigerina planorbis*, ktoré indikujú plytkovodné prostredie s normálnou až kolísavou salinitou morskej vody a s možným dysoxickým prostredím pri dne.

Tieto výsledky sú v zhode s výsledkami celohorninových geochemických analýz, kde

hodnoty indikátorov salinity B/Ga a S/TOC vo všetkých študovaných vzorkách pelitov až drôb poukazujú na depozíciu v morskom prostredí (obr.1). Výnimkou je len abnormálna vzorka z vrtu Borský Jur 3 (hlbka 2005-2010m). Táto vzorka je obohatená o SiO_2 , a ochudobnená o stopové prvky, REE, bór a celkovú síru. Interpretácia tejto vzorky je stále otvorená. Výsledky analýz vzoriek z povrchovej lokality Cerová sú ovplyvnené dlhodobým vystavením sedimentu režimu meteorických vôd, čo viedlo k vylúhovaniu pyritu a oxidácii časti organického uhlíka. Tieto procesy ovplyvnili pomer S/TOC ako aj obsahy ďalších prvkov viazaných na pyrit a organickú hmotu vrátane Mo. Geochemické indikátory oxidačného stavu dnových vôd Mo_{EF} , Ni_{EF} . TOC-S-Fe poukazujú na variácie medzi oxickými až dysoxickými podmienkami pri dne.



Obr. 1 B/Ga ako indikátor salinity (podľa Wei a Algeo, 2020)

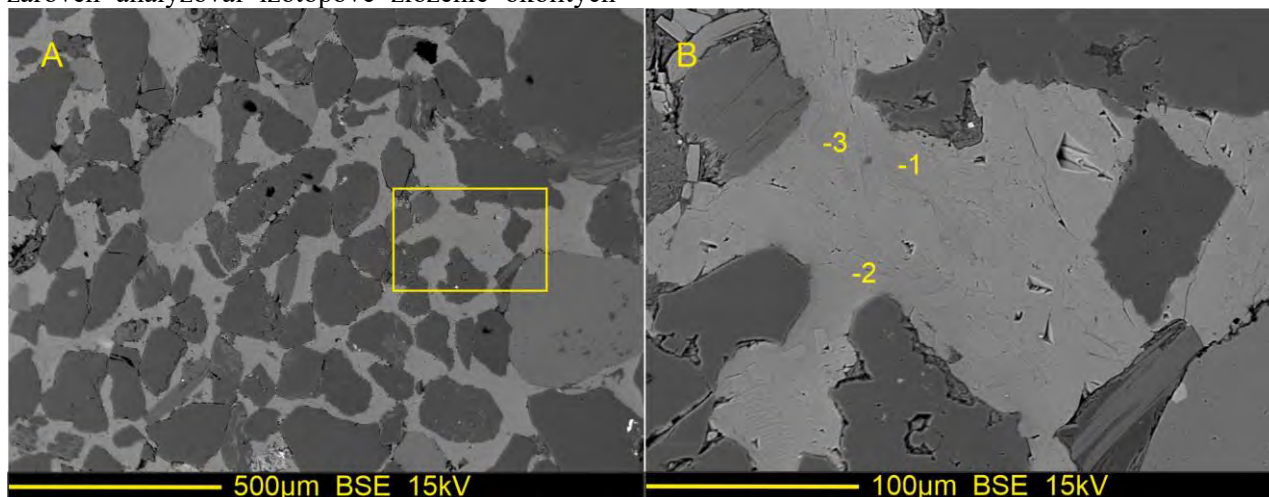
Genéza sulfátov

Evaporitové minerály boli nájdené len vo forme cementu v hrubozrnných pieskoviach až drobnozrnných zlepencoch (Obr.2). Textúry týchto sedimentov poukazujú na transport v sedimentárnych gravitačných prúdoch (turbidity, bahnotoky). V detritickom materiáli týchto pieskoviec neboli nájdené žiadne klasty evaporitov, čo poukazuje na striktné diagenetický vznik evaporitového cementu. V niektorých vzorkách evaporitový cement vyplňa len centrálnu časť pórového priestoru, ktorý je po okrajoch vyplnený karbonátovým cementom. Mikrosondové analýzy cementu z vrtov Borský Jur-3, Čáry-3,-4 vykazujú totožné zloženie zodpovedajúce CaSO_4 .

Izotopové zloženie síry zo štyroch vzoriek z vrtov Borský Jur-3, -13, Čáry-3, -4 je v rozsahu od -7 po -13 $\delta^{34}\text{S}$ ‰ CDT. Tieto hodnoty sú výrazne nižšie ako bežný rozsah $\delta^{34}\text{S}$ v morských sadrovcach, ktorý sa generálne pohybuje od +15‰ do +23‰. Negatívne hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ indikujú zdroj síry v sulfidoch, v našom prípade pravdepodobne v bakteriálnych pyritoch prítomných v karpatských

sedimentoch. Táto interpretácia je totožná s interpretáciou pôvodu sadrovca v sedimentoch vrchného bádenu Viedenskej panvy (Kantor et al. 1982) Rovnako ako v našom prípade, analýzy sadrovcových kryštálov a nodulí z povrchových lokalít Devínska Nová Ves – tehelňa a Stupava vykázali negatívne hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ ‰ a tiež hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ ‰ SMOW blízke nule. Kantor et al. (1982) zároveň analyzoval izotopové zloženie okolitých

pyritov, čím jednoznačne dokumentoval zdroj sulfátovej síry v rozkladajúcich sa bakteriálnych pyritoch. Izotopické zloženia síry vyššie spomenutých sekundárnych evaporitových minerálov sa značne líši od sadrovcov a anhydritov z podložia viedenskej panvy, ktoré vykázali prítomnosť ťažkého izotopu síry typického pre evaporáčne prostredia (Kantor et al. 1982).



Obr. 2 BSE obrázky evaporitového cementu vo vzorke pieskovca z vrtu Borský Jur 3, jadro 7. A – celkový pohľad; B – detail s miestami analýz

ZÁVER

Pri analýze archívnych vrtných jadier z hranice karpát-báden sa nám podarilo identifikovať vzorky s obsahom evaporitových minerálov. Tieto evaporitové minerály však vystupujú výhradne v podobe cementu, čo jednoznačne poukazuje na ich sekundárny pôvod. Ich ľahké izotopické zloženie v rozsahu -7 až -13 $\delta^{34}\text{S}$ ‰ CDT poukazuje na sulfidický zdroj síry. Vzhľadom na skutočnosť, že na hranici karpát-báden je dokumentovaná tvorba erózných kanálov a prechod do plytkomorskej až terestrickej sedimentácie, tvorba evaporitového cementu v pieskovcoch a zlepencoch mohla byť spôsobená vystavením morských sedimentov karpátu oxickým podmienkam a meteorickej vode. To viedlo k rozpúšťaniu prítomného bakteriálneho pyritu s následnou precipitáciou sadrovcového cementu v pórových priestoroch priepustných hornín. Hoci zostáva otáznou kedy prebehla tvorba evaporitového cementu v skúmaných sedimentoch, naše výsledky jednoznačne diskreditujú predstavu o evaporáčnom prostredí na hranici karpát-báden vo Viedenskej panve.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantovou agentúrou na podporu výskumu a vývoja APVV 22-0523; APVV-23-0227; a vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaM SR a SAV: VEGA 2/0012/24.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Algeo, T.J., Liu, J., 2020: A re-assessment of elemental proxies for paleoredox analysis, *Chemical Geology*, 540, 119549..
- Cicha, I., Rögl, F., Rupp, Ch., Čtyroká, J. (eds.), 1998: *Oligocene - Miocene foraminifera of the Central Paratethys. Abhandlungen der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft*, 549 pp.
- Hudáčková, N., Holcová, K., Halásová, K., Kováčová, M., Doláková, N., Trubač, J., Rybár, S., Ruman, A., Stárek, D., Šujan, M., Jamrich, M. and Kováč, M. 2020: *The Pannonian Basin System northern margin paleogeography, climate, and depositional environments in the time range during MMCT (Central Paratethys, Novohrad-Nógrád Basin, Slovakia). Palaeontologia Electronica*, 23(3):a50.
- Jiříček, R., 1988: *Stratigrafie, paleogeografie a mocnost sedimentu v neogénu Vídeňské pánve, Zemní plyn a nafta*, 38 (4). 583-622.
- Jiříček, R., Seifert, P., 1990: *Palaeogeography of the Neogene in the Vienna Basin and the adjacent part of the foredeep. In: Minaříková, D. & Lobitzer, H. (Eds.): Thirty Years of Geological Cooperation between Austria and Czechoslovakia. Český Geologický Ústav, Praha*, 89-105.
- Kantor, J., Ďurkovičová J., Eliáš, K., Rybár, M., Garaj, M., Ferencíková, E., Hašková, A., 1982: *Genetická charakteristika evaporitov Západných Karpát podľa izotopov síry, čiastková záverečná správa, Geofond, archívne číslo: 55064.*

- Kováč, M., Csibri, T., Fordinál, K., Hók, J., Hudáčková, N., Jamrich, M., Joniak, P., Kováčová, M., Ruman, A., Šarinová, K., Sliva, L., Tomašových, A., Vojtko, R., Šujan, M., 2025:** *The Miocene to Quaternary evolution of the Vienna Basin (northeastern part): geodynamics, eustasy, stratigraphy and depositional systems*, Geological Society, London, Special Publications 554.
- Murray, J.W., Pudsey, C., 2004:** *Living (stained) and dead foraminifera from the newly ice-free Larsen Ice Shelf, Weddell Sea, Antarctica: ecology and taphonomy*. *Marine Micropaleontology*, 53:67-81.
- Murray, J., 2006:** *Ecology and Applications of Benthic Foraminifera*. Cambridge, New York, Melbourne: Cambridge University Press. 426 pp.
- Špička, V., 1966:** *Paleogeografie a tectogeneze Viedeňské pánve a príspevek k její naftové geologickej problematice*. *Rozpravy Československé Akademie Véd, Řada matematických přírodopisných Véd* 76, 3-118.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985:** *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Scientific Publications (Oxford), 312pp.
- Vass, D., 2002:** *Lithostratigraphy of Western Carpathians: Neogene and Buda Paleogene*. *Geologický Ústav Dionýza Štúra, Bratislava*, 200 pp.
- Wei, W., Thomas, J. A., 2020:** *Elemental proxies for paleosalinity analysis of ancient shales and mudrocks*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 287, 341-366.

INTERAKCIA NANOČASTÍ OXIDU ZINOČNATÉHO S PÔDNymi KOLOIDNými SUSPENZIAMI ŠTYROCH SLOVENSKÝCH PÔD

Martin Šebesta¹, Veronika Cyprichová¹, Martin Urik¹, Sindy Csibriová¹,
Marek Kolenčík², Marek Bujdoš¹, Peter Matúš¹

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

²Ústav agronomických vied, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, Slovenská poľnohospodárska univerzita, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra

ÚVOD

Nanomateriály majú veľký potenciál v elektronike, energetike, farmácii, poľnohospodárstve a environmentálnych aplikáciách vďaka svojej malej veľkosti, veľkému povrchu a ich veľkej reaktivite. Nanočastice oxidu zinočnatého (ZnO-NP) sú široko používané pre svoje antibakteriálne a UV-blokujúce vlastnosti v kozmetike a ako nano-hnojivá na podporu rastu a produkcie rastlín. Po vstupe do životného prostredia prechádzajú ZnO-NP transformáciami, ktoré sú ovplyvnené pH pôdy, iónovou silou a organickou hmotou, čo ovplyvňuje ich mobilitu a biologickú dostupnosť (Cyprichová et al., 2025).

V pôdach ZnO-NP interagujú s pôdnymi koloidmi obsahujúcimi železo, mangán, hliník, kremík a fosfor, čo vedie k rozpúšťaniu, agregácii alebo aj ich stabilizácii. Tieto interakcie ovplyvňujú ich zotrvanie v pôde a potenciálne environmentálne riziká. Zatiaľ čo sa ZnO-NP môžu rozpúšťať a vytvárať ióny Zn^{2+} , môžu tiež reagovať s pôdnym fosforom za vzniku menej rozpustných zlúčenín. Mobilita ZnO-NP závisí od ich veľkostnej frakcie, pričom nanočastice sú reaktívnejšie ako väčšie častice (Cyprichová et al., 2025).

Aby sme lepšie pochopili správanie ZnO-NP, skúmali sme ich interakcie s pôdnymi koloidmi naprieč koloidnými frakciami rôznych veľkostí. Cieľom tejto štúdie bolo identifikovať ako kľúčové faktory, ako napr. hodnota pH a fosfor, ovplyvňujú stabilitu, agregáciu a biologickú dostupnosť ZnO-NP v pôdnom prostredí.

METODIKA

Štyri reprezentatívne vzorky pôdy boli odobraté z A horizontu v rôznych regiónoch Slovenska v hĺbke 5–20 cm. Každá vzorka pôdy sa vysušila na vzduchu a preosiala cez 2 mm sito. Pôdy označené ako S1, S2, S3 a S4 sa klasifikovali podľa Morfogenetickej klasifikácie pôd Slovenska (Societas Pedologica Slovaca, 2014). Charakteristiku pôd možno vidieť v Tab. 1. Ďalšia

charakteristika a metódy charakteristiky pôd sú uvedené v práci Cyprichová et al. (2025).

Experimenty využívali synteticky vyrobenú disperziu ZnO-NP v H₂O zakúpenú od Sigma Aldrich (číslo produktu 721077) (Cyprichová et al., 2025). Dve suspenzie, A: 20 and B: 200 mg Zn·L⁻¹, ZnO-NP boli pripravené s použitím destilovanej vody a 1 g (A) a 10 g (B) 20 % hmotn. disperzie ZnO-NP v 500 ml odmernej banke. Suspenzie ZnO-NP boli pripravené čerstvé pred každým experimentom a sonikované počas 15 minút v ultrazvukovom kúpeli.

Suspenzia pôdneho extraktu z každého typu pôdy sa pripravila podľa ISO10390 (2021) zmiešaním pôdy (veľkosť častíc 2 mm) a destilovanej vody (pH 5,5) v objemovom pomere 1:5 počas najmenej 1 hodiny a maximálne 3 hodín. Každý extrakt bol pripravený s použitím 100 ml vzorky pôdy zmiešanej s 500 ml vody. Následne boli z počiatočných suspenzií procesom centrifugácie izolované rovnomerné suspenzie koloidného extraktu (CES) každej pôdy (CES1, CES2, CES3 a CES4), charakterizované veľkosťou častíc < 1000 nm (Cyprichová et al., 2025).

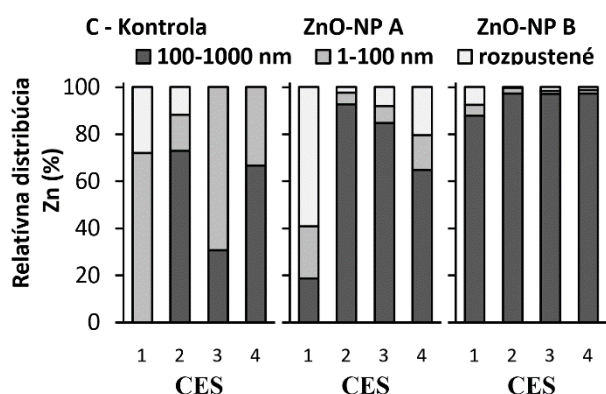
Tab. 1 Vybrané vlastnosti pôd

Pôdna vzorka	S1	S2	S3	S4
Pôdny typ	KMm ^a	LMg	LMa	ČMa ^c
Lokalita	Topolecká	Babulicov vrch	Černochoh vrch	Senec
Použitie	les	les	pole	pole
Pôdny druh	hlinitá	prachovito- ílovito- hlinitá	prachovito- hlinitá	hlinitá
TOC (%)	2,93	0,41	1,60	3,91
pH _{H2O}	4,63	5,49	6,99	7,98
CaCO ₃ (%)	0,30	0,30	0,35	2,30
Tot P (mg·g ⁻¹)	0,5	0,3	0,8	1,1
Tot Fe (mg·g ⁻¹)	21,3	33,6	25,1	30,3

Vsádzkové agregáčn é experimenty sa uskutočnili v troch opakovan íach s použitím 50 ml centrifugačnej skúmavky naplnenej zmesou 47,5 ml pôdneho koloidu a 2,5 ml jednej z dvoch rôznych koncentráci í ZnO-NP. V kontrolnom (C) experimente sa namiesto suspenzie ZnO-NP použilo 2,5 ml destilovanej vody. Konečný koloidný roztok sa miešal na rotačnom miešadle počas 24 hodín pri stabilnej teplote 21 °C. Odobrali sa 3 veľkostné frakcie: 1000-100 nm, 1-100 nm, rozpustená. Obsah prvkov Al, Si, Fe, Mn a Zn vo vzorkách CES bol meraný pomocou FAAS, P s pomocou ICP-MS. Pôdne koloidy boli pred analýzou rozložené digesciou 1 ml vzorky CES v kyslej zmesi HF + HNO₃ + HClO₄ + H₂O₂ (4:3:4:1, 60 ml) v otvorenom systéme pri 200 °C a následne zriedené v destilovanej vode (Cyprichová et al., 2025).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Relatívna distribúcia Zn medzi frakciami rôznych veľkostí v štyroch vzorkách CES je znázornená na obr. 1. Pre CES bez ZnO-NP bola najvyššia relatívna koncentrácia rozpusteného Zn nameraná pri najnižšom pH. Relatívna koncentrácia rozpusteného Zn klesala so zvyšujúcim sa pH pre všetky CES. Pre ostatné dve frakcie nebol žiadny iný ľahko pozorovateľný trend.



Obr. 1 Distribúcia veľkosti častíc Zn vo veľkostných frakciách štyroch vzoriek CES po vsádzkových experimentoch vo veľkostných frakciách (a) 100 až 1000 nm, (b) 1 až 100 nm a (c) rozpustenej frakcii.

Pridanie ZnO-NP viedlo k zmenám v relatívnej distribúcii veľkosti Zn vo všetkých CES (obr. 1). K najväčšiemu zvýšeniu relatívneho rozpusteného Zn došlo pri suspenzii ZnO-NP A vo všetkých CES v porovnaní s B. Nižšie koncentrácie v ZnO-NP A viedli k vyššiemu relatívnemu rozpustenému Zn v CES1, CES3 a CES4 v porovnaní s kontrolou. V CES1 (pH 4,6) rozpustený Zn dosiahol 59,2 % so ZnO-NP A, v porovnaní so 7,4 % po pridaní ZnO-NP B (obr. 1). Podobné zvýšenie bolo zaznamenané v CES3 a CES4 (oba pH > 6,9), kde rozpustený Zn v kontrole mal nízke

koncentrácie. Pridanie ZnO-NP zvýšilo hladiny rozpusteného Zn bez ohľadu na pH pôdy alebo koncentráciu ZnO-NP (tabuľka SI3). Po oboch aplikáciách ZnO-NP A aj B sa Zn posunul smerom k frakcii 100 až 1000 nm, zatiaľ čo frakcia 1 až 100 nm klesala (obr. 1). ZnO-NP B spôsobil, že viac ako 90 % Zn spadlo do rozsahu 100 až 1000 nm vo všetkých CES (Cyprichová et al., 2025).

ZÁVER

Štúdia skúmala interakcie medzi ZnO-NP a prírodnými pôdnymi koloidmi. Pôdna reakcia zohráva vplyvnú úlohu pri určovaní distribúcie a rozpúšťania ZnO-NP, pričom kyslé pôdy vykazujú vyššiu rýchlosť rozpúšťania v porovnaní s alkalickými pôdami. Pozorovanú distribúciu však možno vo väčšej miere pripísať vysokým koncentráciám oxyhydroxidov železa a iných anorganických koloidov, ktoré významne ovplyvňujú sorpčné a agregáčn é správanie Zn. Humínové kyseliny zohrávali úlohu v neutrálnej a alkalickú pôde, kde zvyšovali rozpúšťanie ZnO-NP. Štúdia ďalej zdôraznila význam fosforu pri stabilizácii ZnO-NP. Výsledky zdôrazňujú potrebu zvažovania vlastností špecifických pre pôdu, ako je pH, obsah organickej hmoty a obsah koloidnej matrice, ako sú oxyhydroxidy železa, pri hodnotení transportu a transformácie ZnO-NP v pôdnom prostredí.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektami Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaM a SAV: VEGA 1/0175/22 a VEGA 1/0331/23. Financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V04-00120. Na vytvorení uvedeného príspevku sa podieľala aj Slovenská spektroskopická spoločnosť, člen Zväzu slovenských vedeckotechnických spoločností s nasledovným logom:



POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cyprichová, V., Urik, M., Csibriová, S., Marek Kolenčík, M., Bujdoš, M., Matúš, P., Šebesta, M., 2025: Partitioning Interaction of zinc oxide nanoparticles with soil colloidal suspensions. *Chemosphere* 350, 144001.
- VÚPOP, 2014: Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska: bazálna referenčná taxonómia. Bratislava, 1-96.

IMOBILIZÁCIA ARZÉNU A ANTIMÓNU V KONTAMINOVANÝCH PÔDACH: LABORATÓRNY VS. TERÉNNY EXPERIMENT

Veronika Špirová¹, Tomáš Faragó¹, Martina Vítková², Szimona Zarzsevszkij²,
Alica Štefanovičová¹, Peter Hlaváč¹, Lubomír Jurkovič¹

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

²Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd,
Kamýcká 129, 165 00 Praha – Suchbátka, ČR

ÚVOD

Potenciálne toxické prvky, vrátane metaloidov arzén (As) a antimón (Sb), predstavujú hlavné znečisťujúce látky v zložkách životného prostredia v oblastiach s aktívnou alebo historickou banskou činnosťou. Primárnymi zdrojmi kontaminácie pôd a vôd sú najčastejšie zvetrávajúce banské a úpravárenské odpady na haldách a odkaliskách a tiež banské vody vytekajúce zo štôlní (Bari et al., 2023). Mobilita As a Sb je v prostredí prirodzene kontrolovaná minerálnymi fázami železa (Fe²⁺ a Fe³⁺) (Ye et al., 2025, Majzlan et al., 2007). Aplikácia sorbentov na báze Fe predstavuje efektívny spôsob imobilizácie As a Sb v kontaminovaných pôdach, čím sa znižuje mobilita a biodostupnosť metaloidov (Zhou et al., 2022). Mobilitu As a Sb v pôdach s pridanými sorbentami na báze Fe je možné skúmať v kontrolovaných laboratórnych podmienkach (Mensah et al., 2025, Zou et al., 2022, Doherty et al., 2017, Gil-Díaz et al., 2017, Vítková et al., 2017) alebo priamo na kontaminovanej lokalite (Li et al., 2025, Gil-Díaz et al., 2019). Práce, ktoré porovnávajú rôzne experimentálne prístupy, na základe nášho najlepšieho poznania, nie sú k dispozícii, a preto cieľom tejto štúdie bolo porovnať vplyv imobilizačných činidiel na báze Fe na správanie As a Sb v pôdach v laboratórnych a *in situ* podmienkach.

METODIKA

Zájmová lokalita sa nachádza v katastri mesta Pezinok v blízkosti odkaliska a štôlnie Budúcnosť. V minulosti prebiehala na lokalite ťažba a spracovanie pyritu a Sb rúd. Vzniknutý odpad z úpravy bol umiestnený na odkalisko, ktoré spolu s vytekajúcimi banskými vodami predstavujú hlavné zdroje znečistenia v oblasti. Na *laboratórne experimenty* bola odobratá kompozitná pôdna vzorka, ktorá bola ovplyvňovaná banskými vodami ako aj povrchovým odtokom z odkaliska. Použité boli imobilizačné činidlá na báze Fe pripravené

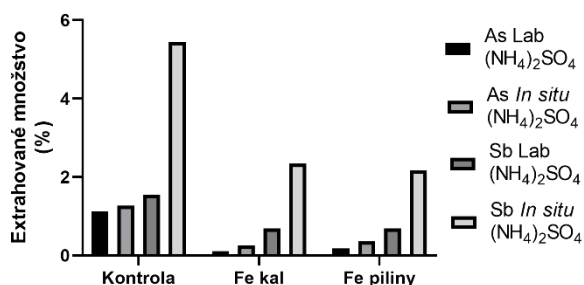
z odpadových materiálov: nestabilizovaný železitý (Fe³⁺) kal a železné piliny (Fe⁰). Priebeh laboratórneho imobilizačného experimentu je popísaný v Špirová et al., (2022). Experimenty boli realizované triplicite, pričom do série experimentov boli zahrnuté aj kontrolné vzorky bez prídania imobilizačných činidiel. Pre *in situ imobilizačný experiment* boli vytvorené 3 experimentálne plochy, vrátane kontroly. Zemina bola z každej plochy odkopaná do hĺbky 20-25 cm a v nádobe dôkladne premiešaná so sorbentom (2 hm. % Fe piliny alebo Fe kal) použitím stavebného miešadla. Homogenizovaná zemina bola uložená na pôvodné miesto, utlačená a inkubovaná v prirodzených podmienkach 60 dní. Jednotlivé frakcie As a Sb boli extrahované podľa Wenzel et al. (2001). Koncentrácie As a Sb v roztokoch ako aj celkové obsahy As a Sb v pevných vzorkách boli po celkovom rozklade analyzované metódou ICP-MS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

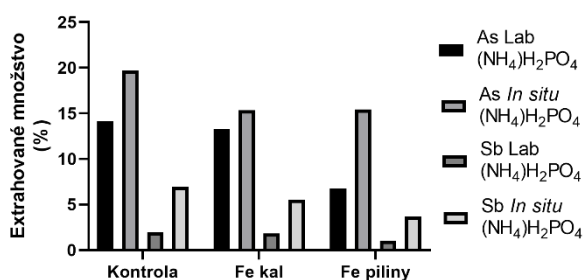
Celkové obsahy metaloidov v pôdach sa vyznačovali veľkou variabilitou v rozpätí: 844–1328 mg As.kg⁻¹ a 742–1139 mg Sb.kg⁻¹, čo niekoľkonásobne prevyšuje IT kritérium pre pôdy priemyselných oblastí (140 mg As.kg⁻¹ a 80 mg Sb.kg⁻¹) (MŽP SR, 2015). V pôde bol zároveň zvýšený obsah Fe 27–29 g.kg⁻¹. Ďalšie fyzikálno-chemické ukazovatele študovanej pôdy boli: pH(H₂O)=6,7, EC=161 μS.cm⁻¹, TOC=5,7 %, piesok=47 %, prach=38 % a íl=15 %. Antimón nebol v použitých sorbentoch detegovaný, ale v Fe kale bol zistený zvýšený obsah As (44 mg.kg⁻¹).

Priemerné extrahované množstvá As a Sb v jednotlivých frakciách z laboratórne a *in situ* stabilizovaných pôdných vzoriek sú znázornené na obr. 1 až 4. Prídanie Fe imobilizačných činidiel znížilo koncentráciu As a Sb v extraktoch (NH₄)₂SO₄ aj (NH₄)₂HPO₄, tj. nešpecificky a špecificky viazanej frakcii v porovnaní s kontrolnou vzorkou a to v laboratórne aj *in situ* stabilizovaných vzorkách, pričom rozdiel v účinnosti Fe kalu a Fe pilín nebol štatisticky

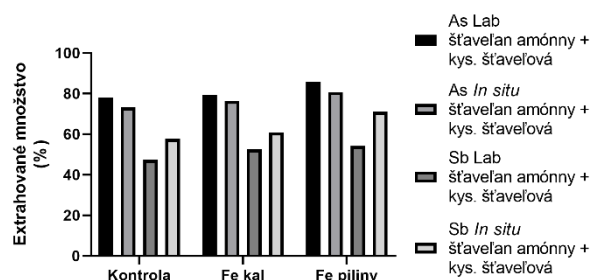
významný (Mann-Whitney test; $p > 0,05$). Koncentrácia nešpecificky viazaného a zároveň najmobilnejšieho Sb však bola v *in situ* stabilizovaných vzorkách výrazne vyššia v porovnaní s laboratórne stabilizovanými vzorkami. Podobné správanie bolo pozorované pre Sb, ale aj As v špecificky viazanej, vymeniteľnej frakcii. Naopak, koncentrácia Sb v roztoku šťavelanu amónneho s kyselinou askorbovou, tj. vo frakcii naviazanej na kryštalické formy Fe a najmenej náchylnou na mobilizáciu, bola výrazne nižšia v *in situ* stabilizovaných pôdnych vzorkách. V tejto frakcii a frakcii naviazanej na amorfné a slabo kryštalické formy Fe je imobilizovaný najväčší podiel Sb z jeho celkového množstva v pôde. Najmenšie rozdiely v extrahovaných množstvách As a Sb v laboratórne a *in situ* stabilizovaných pôdach boli pozorované vo frakcii naviazanej na amorfné a slabo kryštalické formy Fe, ktoré primárne kontrolujú mobilitu As v študovanej pôde (Majzlan et al., 2007). Rozdiely medzi koncentraciami metaloidov v laboratórne a *in situ* stabilizovaných pôdach mohli byť spôsobené vplyvom vonkajších faktorov - zrážková činnosť, zmeny teplôt a oxidačno-redukčných podmienok v dôsledku striedania zamokrenia a vysychania pôdy.



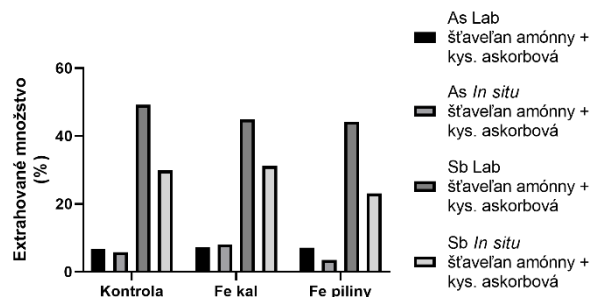
Obr. 1 Priemerné množstvá As a Sb v nešpecificky viazanej frakcii



Obr. 2 Priemerné množstvá As a Sb v špecificky viazanej frakcii



Obr. 3 Priemerné množstvá As a Sb vo frakcii naviazanej na amorfné a slabo kryštalické formy Fe



Obr. 4 Priemerné množstvá As a Sb vo frakcii naviazanej na kryštalické formy Fe

ZÁVER

Mobilita As a Sb bola v *in situ* stabilizovaných vzorkách výrazne vyššia ako v laboratórne stabilizovaných vzorkách. Prezentované výsledky poukazujú na odlišné správanie metaloidov v kontrolovaných laboratórnych a *in situ* podmienkach. Vzťahovať výsledky laboratórnych experimentov na reálne správanie metaloidov v prírodných podmienkach môže viesť preto k chybným záverom a dezinterpretáciám.

Pod'akovanie:



Financované Európskou úniou v rámci programu Horizont Európa (RIA); projekt číslo 101112723 - Achieving remediation and governing restoration of contaminated soils now (ARAGORN). Vyjadrené názory a postoje sú názormi autorov a nemusia nevyhnutne odrážať požiadavky Európskej únie. Európska únia za ne nezodpovedá.

aragorn

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bari, A.S.M.F., Lamb, D., Macfarlane, G.R., Rahman, M.M., 2023:** Influence of soil physicochemical properties, particle size fractions and mineralogy on the leaching potentials of arsenic and antimony in abandoned mine soils. *Pedoshpere*, 35, 5, 744-753.
- Doherty, S.J., Tighe, M.K., Wilson, S.C., 2017:** Evaluation of amendments to reduce arsenic and antimony leaching from co-contaminated soils. *Chemosphere*, 174, 208-217.
- Gil-Díaz, M., Rodríguez-Valdés, E., Alonso, J., Baragaño, D., Gallego, J.R., Lobo, M.C., 2019:** Nanoremediation and long-term monitoring of brownfield soil highly polluted with As and Hg. *Science of the Total Environment*, 675, 165-175.
- Gil-Díaz, M., Alonso, J., Rodríguez-Valdés, E., Gallego, J.R., Lobo, M.C., 2017:** Comparing different commercial zero valent iron nanoparticles to immobilize As and Hg in brownfield soil. *Science of the Total Environment*, 584-585, 1324-1332.
- Li, X., Wang, L., Huang, C., Hou, R., Hou, D., 2025:** Long-term soil remediation using layered double hydroxides: Field evidence for simultaneous immobilization of both cations and oxyanions. *Environmental Pollution*, 366, 125417.
- Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, E., Milovská, S., Göttlicher, J., 2007:** The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 17, 4206-4220.
- Mensah, A.K., Sekyi-Annan, E., Addai, P., Ulzen, O.O., Salifu, M., Adams, S., 2025:** Manure and iron oxide show potential for reducing uptake of arsenic and mercury in lettuce grown in a contaminated mining site. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 17, 100545.
- MŽP SR, 2015:** Smernica Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 1/2015-7 z 28. januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia.
- Špirová, V., Faragó, T., Zarzsevszkij, S., Vítková, M., Jurkovič, E., 2022:** Stabilizácia arzénu a antimónu v pôdach použitím sorbentov na báze odpadových materiálov In: *Geochémia 2022*, ŠGÚDŠ Bratislava.
- Vítková, M., Rákosová, S., Micháľková, Z., Komárek, M., 2017:** Metal(loid)s behaviour in soils amended with nano zero-valent iron as a function of pH and time. *Journal of Environmental Management*, 186, 2, 268-267.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D.C., 2001:** Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 436, 309-323.
- Ye, T., Liu, T., Yi, H., Du, J., Wang, Y., Xiao, T., Cui, J., 2025:** In situ arsenic immobilization by natural iron (oxyhydr)oxide precipitates in As-contaminated groundwater irrigation canals. *Journal of Environmental Sciences*, 153, 143-157.
- Zhou, S., Du, Y., Feng Y., Sun, H., Xia, W., Yuan, H., 2022:** Stabilization of arsenic and antimony Co-contaminated soil with an iron-based stabilizer: Assessment of strength, leaching and hydraulic properties and immobilization mechanisms. *Chemosphere*, 301, 134644.

VÝSLEDKY MONITORINGU VÔD NA LOKALITE RÁKOŠ

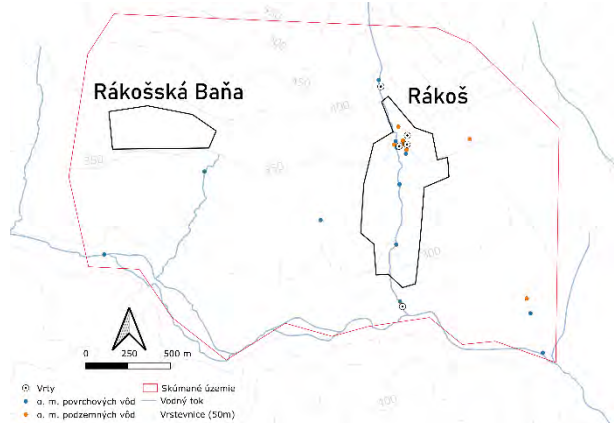
Ľubomír Stašík, Ľubomír Kyrc, Alexander Kubač, Dušan Kúšik

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 3962/1, 817 04 Bratislava, lubomir.stasik@geology.sk

ÚVOD

Územie Slovenska obsahuje početné ložiská nerastných surovín, ktoré boli predmetom záujmu po niekoľko storočí. Ložisko Rákoš-Fe v Rákošskej Bani bolo dobývané už v roku 1570 a ložisko Rákoš-Hg bolo ťažené v rokoch 1974 až 1988. Likvidácia bane prebiehala v rokoch 1987 - 1990 a pozostávala okrem iného z likvidácie jamy, technickej a biologickej rekultivácie povrchu so zalesnením. Realizovaný bol tiež drenážny systém haldy situovanej v zastavanom území obce Rákoš, s odvedením acídnych, vysoko mineralizovaných výluhov do vodného toku Rákoš.

Na lokalite bola vytvorená sústava monitorovacích objektov, ktorá bola v rokoch 2021 až 2023 systematicky monitorovaná. Pozícia odberných bodov vzoriek popisovaných v tomto príspevku je na obr. 1. Samotná lokalita je v IS EZ SAŽP vedená ako pravdepodobná environmentálna záťaž (PEZ) pod názvom RA (2104) / Rákoš – štôlna a haldy, identifikátor EZ: SK/EZ/RA/2104.



Obr. 1 Mapa odberných bodov.

Záujmové územie má vzhľadom na rozfáranosť ložísk rozlohu cca 461,5 ha. Vymedzené je severne od vodného toku Východný Turiec a zahŕňa obec Rákoš a jeho miestnu časť Rákošská Baňa. Južnú hranicu predstavuje údolie vodného toku Východný Turiec, odkiaľ v jej východnej časti prebieha po hrebeni severným smerom na kótu Ostrá Skala (570). Potom sa stáča západným smerom ponad zastavané územie Rákoša cez miestnu časť Zámoček a pokračuje nad Rákošskú Baňu, za ktorou sa stáča južným smerom po hrebeni späť až do údolia Východného Turca.

Územie lokality spadá do oblasti Slovenského rudohoria, celku Revúcka vrchovina a podcelku Železnícke predhorie. Podľa typu reliéfu sa zaraďuje oblasť do hornatinového reliéfu so semimasívnou rudohorskou morfoštruktúrou.

Z pohľadu geologickej stavby je lokalita budovaná zlepenčovo bridličnatým vývinom rožňavského súvrstvia: brekciovitý zlepenec s valúnmi kremeňa, kremencov, pieskocov. Tmel je kremitý s hojným sericitom. Významné je zastúpenie jemnozrnných až celistvých kremencov. V nadloží rožňavského súvrstvia vystupuje bridličnato-karbonátový vývin štítnického súvrstvia gočaltovskej skupiny: kremito-sericitické bridlice, vápnité bridlice s vložkami a šošovkami vápencov (Vajda a Bukovszki, 1993).

Hg mineralizácia na ložisku je žilnikovo-impregračná, viazaná na blízke podložie (do 30 m) smernej tektonickej línie V-Z smeru so sklonom 10-45° na J. Ložisko tvorí brekciová výplň poruchy, impregnované hojným pyritom a rumelkou. Žilné formy reprezentujú žilky alebo šošovky kremeňa, baritu, chalkopyritu, chalkozínu, rumelky, kalcitu, pyritu, spekularitu a impregnačný typ hematit, spekularit, pyrit, magnetit, rumelka, siderit, kremeň (Grecula et al., 1995).

Počas exploatácie ložiska Rákoš-Hg bola hlušina deponovaná bezprostredne pod jamou Rákoš, čiastočne aj východnejšie (pravdepodobne z hlbších obzorov). Haldy pozostávajú väčšinou z hlušiny, rôzneho stupňa oxidácie, v menšej miere zo žilnej výplne. Na haldách sú deponované hlušínové horniny (bridlice, kremence a zlepenec), často hojne impregnované pyritom. Samotná rumelková mineralizácia je zriedkavá. Okrem pyritu sa na haldách vyskytuje kremeň, chalkopyrit, chalkozín, kalcit, barit, hematit, spekularit, magnetit, siderit, tetraedrit, ankerit.

Hlavnou príčinou tvorby acídnych, vysoko mineralizovaných vôd je oxidácia sulfidických minerálov, hlavne pyritu. Produktom oxidácie sú vysoké koncentrácie síranov spôsobujúcich vysokú mineralizáciu. Výrazné okyslenie vôd spôsobujú ióny H^+ , pričom medzi ovplyvňujúce faktory patrí predovšetkým dostupnosť sulfidických minerálov pre zvetrávanie, dostupnosť atmosférického kyslíka a schopnosť nesulfidických minerálov (napr. karbonátov) pufrovať systém. Prostredníctvom

oxidácie sulfidov vzrastá koncentrácia Fe a prvkov ako Mn, Ni, Zn, Al, Cu, Co, As, Pb a pod.

Problémom negatívneho vplyvu banskej činnosti na ložisku Rákoš-Hg sú najmä priesaky znečistených kyslých výluhov spod oboch hald, najmä však z drenážneho systému haldy situovanej v zastavanom území obce Rákoš s odvádzaním do vodného toku Rákoš. Priebežné zhodnotenie environmentálneho rizika v banskej lokalite Rákoš vykonal Šottník et al. (2022) a interdisciplinárny výskum Fe-oxihydroxidov precipitujúcich z banských vôd Lalinská-Voleková et al. (2022). Geochemický výskum vzoriek vôd a pôd, ako aj mineralogické spracovanie PEZ zhodnotila Voleková et al. (2023).

METODIKA

Na základe archívnych dát, výsledkov predchádzajúcich prác a rekognoskácie terénu boli vybrané objekty monitorovania povrchových vôd (12 objektov) a podzemných vôd (13 objektov), vrátane 5 novovybudovaných vrtov. Tieto objekty boli v rokoch 2021 až 2023 monitorované. Súčasťou odberov vôd bolo terénne určenie základných fyzikálno-chemických parametrov (teplota, vodivosť, pH, Eh, rozpustený kyslík). Vzorky vôd boli analyzované v Geoanalytických laboratóriách (GAL ŠGÚDŠ SNV).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

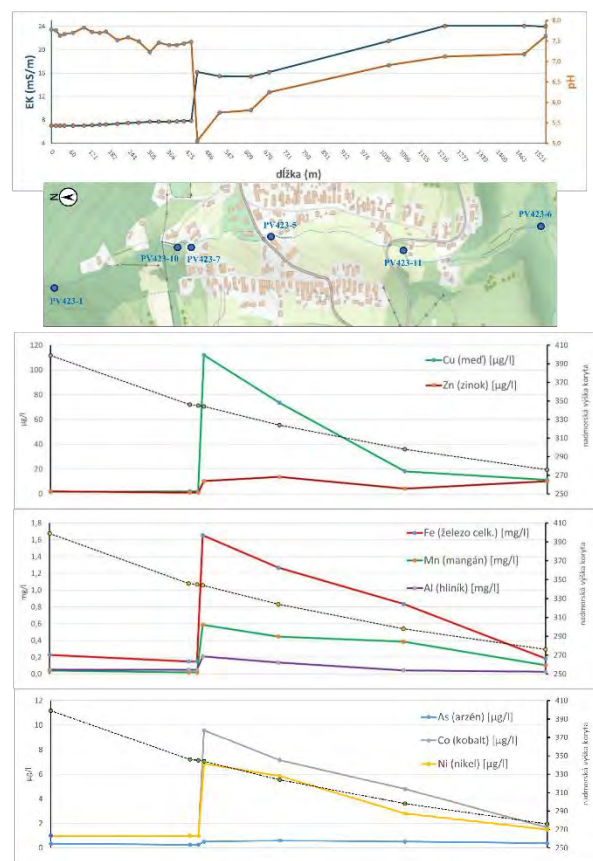
Výsledky analýz povrchových vôd

Výsledky boli porovnávané s limitmi v zmysle NVSR č. 269/2010 Z. z., ktoré prekračujú vo vodnom toku Východný Turiec pre Ca^{2+} , Mn, jednorazovo Ni a vodivosť. Ľavostranný prítok pod štôľňou Emil vykazuje zvýšené koncentrácie N-NO_3^- ($\bar{\sigma}7,70$ mg/l) a ChSK_{Cr} a vodný tok nad sútokom s Východným Turcom pod štôľňou Peterlína zvýšený obsah Mn ($\bar{\sigma}1,78$ mg/l). Vodný tok Rákoš v jeho pozad'ovom profile vykázal jednorazové prekročenie obsahu Cu, a v profiloch pod sútokom s drenážnymi vodami zvýšené koncentrácie Cu ($\bar{\sigma}58,3$ $\mu\text{g/l}$), Zn ($\bar{\sigma}10,0$ $\mu\text{g/l}$), Mn ($\bar{\sigma}0,39$ mg/l), Al ($\bar{\sigma}0,11$ mg/l) a Fe_{celk} ($\bar{\sigma}1,03$ mg/l). Koncentrácia Hg bola vo všetkých analyzovaných vzorkách pod medzou detekcie.

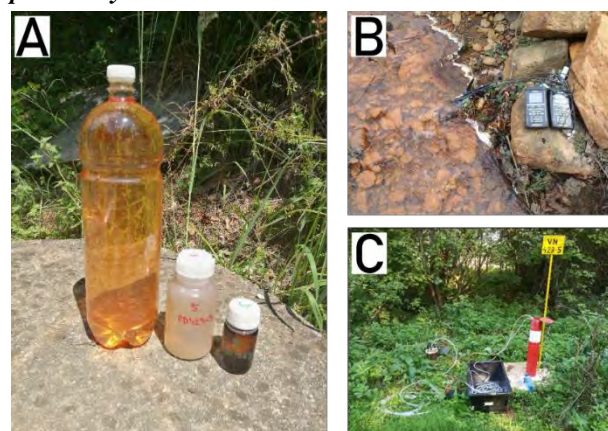
Vplyv znečistených vôd na povrchové vody ukazuje merania fyzikálno-chemických vlastností (EK a pH) povrchových vôd toku Rákoš (dňa 29.9.2023), kedy bolo zistené nariedenie vôd po sútoku s drenážnymi vodami, tak ako ukazujú grafy na obr. 2.

Výsledky analýz podzemných vôd

Podzemné vody boli sledované pod haldami ložiska Rákoš-Hg, v drenážach a výtokoch z hald.



Obr. 2 Graficky spracované výsledky monitorovania povrchových vôd na toku Rákoš.



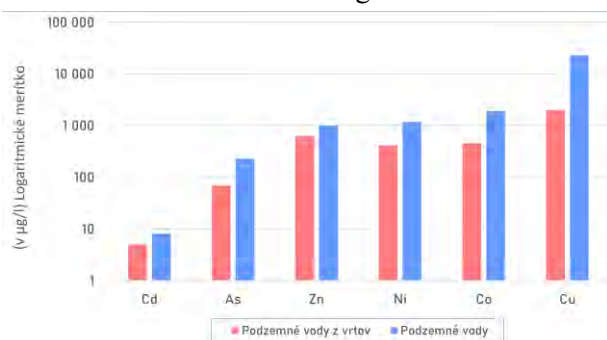
Obr. 3 Fotodokumentácia z odberov vzoriek. A: vzorka drenážnych vôd z o. m. PD423-3. B: terénne merania vo vodnom toku Rákoš. C: čerpanie podzemnej vody z vrtu VN423-5.

Bolo zistené, že tieto vody majú veľmi nízke pH (min. 1,8, medián 2,3, $\bar{\sigma}3,7$) a vyššie hodnoty vodivosti (v mS/m, max. 828; medián 627, $\bar{\sigma}83,2$). Ako hlavné znečisťujúce látky boli identifikované (v $\mu\text{g/l}$): As (max. 762; medián 234, $\bar{\sigma}229$); Co (max. 5360; medián 2150, $\bar{\sigma}1911$); Cr (max. 263; medián 45, $\bar{\sigma}66$); Cu (max. 76600; medián 18800, $\bar{\sigma}22862$), Ni (max. 2350; medián 1410, $\bar{\sigma}1176$) a Zn (max. 2640; medián 839, $\bar{\sigma}1002$). Zistená bola prítomnosť síranov (v mg/l, max. 33750; medián 1906, $\bar{\sigma}8234$).

Podzemné vody boli tiež sledované referenčným (VN423-1), zdrojovým (VN423-3)

a indikačnými (VN423-2, VN423-4 a VN423-5) vrtmi. Minimálne koncentrácie znečisťujúcich látok boli zistené vo vrtoch VN423-1 a VN423-5. Na druhej strane maximá znečisťujúcich látok boli zistené práve v zdrojovom vrte (VN423-3). Znečistenie bolo prítomné tiež vo vrtoch VN423-2, VN423-3 a VN423-4. Zistené hodnoty vybraných ukazovateľov, zo všetkých analyzovaných vzoriek vôd, z vrtoch sú nasledovné: pH (min. 2,17; medián 6,13 a σ 5,50); vodivosť (v mS/m) (max. 708; medián 208 a σ 222); (ďalej ukazovatele v $\mu\text{g/l}$) As (max. 526; medián 1,6 a σ 69,2); Cd (max. 31; medián 0,8 a σ 5,02); Co (max. 2650; medián 97,0 a σ 449,3); Cu (max. 10900; medián 259,0 a σ 2001,1); Ni (max. 2110; medián 164,0 a σ 410,1); Zn (max. 3340; medián 110,0 a σ 630,1) a sírany (v mg/l , max. 6746; medián 1294 a σ 1709).

Grafické vyobrazenie zistených priemerných koncentrácií vybraných znečisťujúcich látok v podzemných vodách je v grafe na obr. 4, vzhľadom na extrémne vysoké koncentrácie je hodnota na osi Y uvedená v logaritmickom merítku.



Obr. 4 Priemerné zistené koncentrácie znečisťujúcich látok v podzemných vodách

ZÁVER

Z výsledkov monitorovania povrchových a hlavne podzemných vyplýva, že ich kvalita je ovplyvnená prítomnosťou pozostatkov po historickej banskej činnosti. Banské odvaly sú zdrojom znečisťujúcich látok (As, Cu, Co, Ni, Cr, Zn, Cd a síranov), kedy zrážkové vody interagujú s haldovým materiálom, rozpúšťajú primárne / supergénne fáze / metastabilné fáze, obohacujú sa o uvedené prvky a odtekajú drenážou, pričom infiltrujú aj do podzemných vôd. Pre zhodnotenie výsledkov analýz podzemných vôd boli použité prahové hodnoty (PH), uvedené v NV SR č. 452/2019 Z. z. Prekročenie týchto hodnôt bolo zaznamenané pre ukazovatele Cu (20x), SO_4^{2-} (24x), As (14x), Cd (14x), Mn (14x), Fe (13x), Cr_{Celk} (17x), Pb (8x), F^- (4x), NH_4^+ (3x), ktoré predstavujú najproblematickejšie znečisťujúce látky na lokalite. Celkovo sa jednalo o 132 prekročení PH, pričom

105x to bolo výrazné prekročenie limitu (viac ako 100%) PH. Znečistenie Hg vo vodách nebolo prácami zaznamenané.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla vďaka projektu APVV-21-0212 Vybrané environmentálne záťažové ako stresový faktor ovplyvňujúci biodiverzitu a zdravotné riziká pre exponované skupiny obyvateľstva.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Grečula, P., Abonyi, A., Abonyiová, M., Antaš, J., Bartalský, B., Bartalský, J., Dianiška, I., Drzník, E., Ďuďa, R., Gargulák, M., Gazdačko, E., Hudáček, J., Kobulský, J., Lörincz, L., Macko, J., Návesňák, D., Németh, Z., Novotný, L., Radvanec, M., Rojkovič, I., Rozložník, L., Rozložník, O., Varček, C., Zlocha, J. 1995:** Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zväzok 1. Geokomplex, Bratislava..
- Lalinská-Voleková, B., Faragó, T., Majerová, H., Kautmanová, I., Szabóová, D., Konyariková, Z., Šottník, P., Brčeková, J., Kubač, A., Stašik, E., Brachtýr, O., Mikita, S. 2022:** Fe-oxyhydroxidy precipitujúce z banských vôd vybraných lokalít – interdisciplinárny výskum. Geochémia 2022 – Zborník vedeckých príspevkov z konferencie. Piešťany 30.11. – 2.12.2022.
- Šottník, P., Voleková, B., Faragó, T., Tóth, P., Kubač, A., Stašik, E., Mikita, S., Brachtýr, O., Vozár, J., 2022:** Predbežné hodnotenie environmentálnych rizík na opustených banských lokalitách Mlynky a Rákoš. Geochémia 2022 – Zborník vedeckých príspevkov z konferencie. Piešťany 30.11. – 2.12.2022.
- Vajda, V., Bukovszki, A. 1993:** Výpočet zásob výhradného ložiska Hg-rúd Rákoš I., stav k 1.10.1993. Železorzudné bane, š. p. Spišská Nová Ves, banský závod 09 Rožňava. Archív ŠGÚDŠ Bratislava č. 79438.
- Voleková, B., Faragó, T., Brčeková, J., Kautmanová, I., Koděra, P., Tóth, P., Schwarzkopfová, K., Hiller, E., 2023:** Záverečná správa z vykonaných prác k projektu: Operačný program Kvalita životného prostredia ITMS: 310011AXF2: Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 2

ODHAD DRÍVĚJŠÍHO VYUŽITÍ PŮDY NA ZÁKLADĚ ZMĚN FOREM FOSFORU V HLUBOKÝCH KOLUVIZEMNÍCH PŮDÁCH

Václav Tejnecký, Natálie Ondrašíková, Lenka Pavlů, Vít Penížek,
Ondřej Drábek, Tereza Zádorová

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

ÚVOD

Hluboké koluvizemní půdy vznikají akumulací půdního sedimentu, jejich mocnost může být až jednotky metrů, a představují tak unikátní geochemický archiv pro odhad okolních procesů, za kterých se tyto půdy formovaly v průběhu holocénu (Zádorová & Penížek 2018). Vybraná lokalita Brumovice (jižní Morava) představuje ukázkovou lokalitu, kde se koluvizemě tvoří. Kombinace svahu a dlouhodobého využití půdy lidmi umožňuje nahlédnout v tomto profilu až do pozdního neolitu (Zádorová et al., 2023b). Vývoj této lokality odráží environmentální změny a půda je ovlivněna současnou i minulou pedogenezí a erozí. Projevují se zde zejména redoximorfni změny a stabilizace půdní organické hmoty (Zádorová et al., 2023a).

Jedním z ukazatelů lidské činnosti a vývoje půd představuje fosfor a jeho formy, které odrážejí erozní procesy při a po formaci půdy (Xiong et al., 2021). Rozhodli jsme se proto využít pěti bodovou sekvenční extrakci určenou pro stanovení P podle Tiessen & Moir (2007) pro studium koluvizemních profilů. Cílem příspěvku je identifikovat jednotlivé frakce P v hlubokých koluvizemních půdách a jejich ovlivnění environmentálními podmínkami a využitím půdy.

METODIKA

Studovali jsme 380 cm hluboký koluvizemní profil v lokalitě Brumovice (Jižní Morava). Koluvizem vznikala na pleistocenním sprašovém materiálu, na kterém se vyvinula černozem, která následně byla překryta půdním sedimentem (M5) o stáří 4550 ± 220 let BP, následuje vrstva M4 (1490 ± 160 let BP), M3 (760 ± 100 let BP), M2 (890 ± 120 let BP), M1 (990 ± 110 let BP) a povrchový orníční Ap horizont, který je konvenčně obhospodařován (Zádorová et al. 2023b). Použita byla pětibodová sekvenční extrakce určená pro stanovení frakcionace P, kdy byly stanoveny tyto frakce: výměnná (P1.; deionizovaná voda), rostlinám dostupná (P2.; $0,5 \text{ M NaHCO}_3$), asociovaná na Fe a Al fáze (P3.; $0,1 \text{ M NaOH}$), asociovaná na Ca fáze (P4; 1 M HCl) a reziduální

(P5; konc. HCl při $80 \text{ }^\circ\text{C}$) (Tiessen & Moir 2007). Vzorování proběhlo po 10 cm hloubky a pro stanovení forem P byl vybrán každý druhý vzorek (0-10, 20-30, 40-50 ... 370-380 cm). Stanovení celkového P (P_{tot}) v extraktu proběhlo pomocí ICP-OES (iCAP 7000, Thermo Scientific, USA) a P v podobě PO_4^{3-} (P- PO_4^{3-}) byl stanoven iontovou chromatografií (ICS 4000 a ICS 6000, Thermo Scientific, USA). Z rozdílu P_{tot} a P- PO_4^{3-} bylo vypočteno množství organického P (P_{org}) ve vybraných extraktech. Využity byly dříve získané půdní fyzikálně-chemické charakteristiky (Zádorová et al. 2023a; Zádorová et al. 2023b) k posouzení změn forem P.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Množství P_{tot} v nejhlubším profilu se výrazně neměnilo a suma frakcí byla od 299 do 443 mg kg⁻¹ (průměr $391 \pm 30,9$ mg kg⁻¹, n = 20). Nejnižší hodnota byla stanovena v hloubce 350-360 cm, což představuje pohřbený černický Ac horizont na sprašovém Ck substrátu, kde dochází k nárůstu P_{tot} k průměrným hodnotám. Nejvíce zastoupenou frakcí byla 4. frakce asociovaná na Ca fáze, následuje 5. reziduální frakce, 3. frakce asociovaná na Fe-Al fáze. Nejméně byly zastoupeny výměnná a rostlinám dostupná frakce 1. a 2. (Obrázek 1).

Jednotlivé frakce výrazně korelují s půdními vlastnostmi, a to zejména P3 s půdní organickou hmotou, kationtovou výměnnou kapacitou a negativně koreluje s množstvím půdních uhličitánů. P4 významně koreluje s množstvím uhličitánů a negativně s množstvím krystalických fází Fe, P5 koreluje s celkovým množstvím Ti.

Organické fáze P byly stanoveny zejména v 2. a 3. frakci P a korespondují především s obsahem půdní organické hmoty v nejnižších vrstvách, které představují pohřbené černické horizonty od hloubky 300 cm (Obrázek 1).

Zvýšené množství výměnné a rostlinám dostupné frakce (P1 a P2) představuje ve vrchní vrstvách vstup v podobě hnojiv a rovněž dochází ke zvýšení P4 frakce. Mobilní PO_4^{3-} v podobě hnojiv se tak záhy transformuje na méně přístupnou frakci asociovanou na Ca fáze, což je patrné do hloubky 80

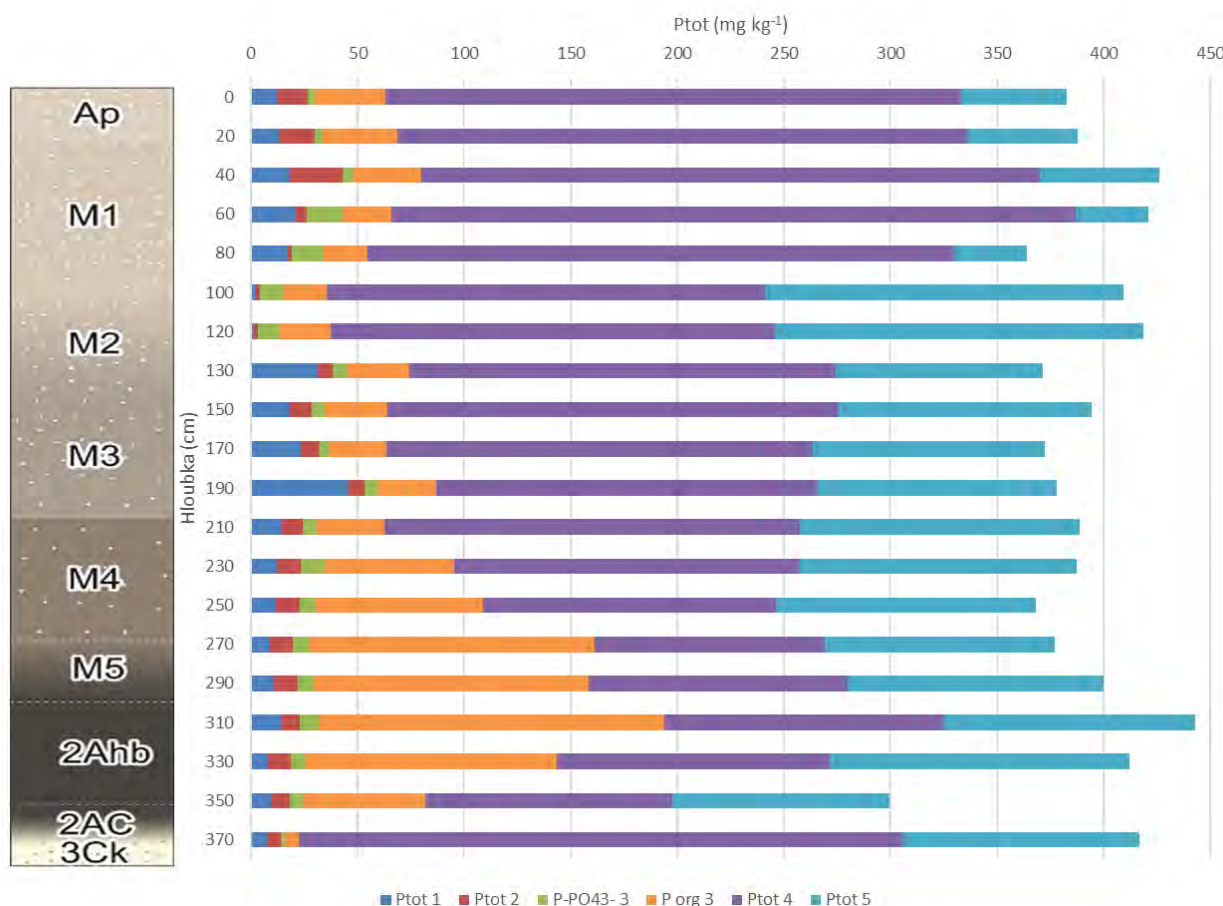
cm. Je tedy možné pozorovat vliv anorganický P hnojiv, v případě použití organických hnojiv dochází k výraznějšímu přerozdělení P do organických forem, což je viditelné zejména v P3 frakci oproti P4 frakci (obr. 1).

ZÁVĚR

Při vzniku koluviálních půd nedocházelo k výrazným změnám v celkovém množství P v profilu, ale zastoupení jednotlivých frakcí se mění

v jednotlivých fázích půdně-sedimentačních procesů. Organický P rovněž vykazuje změnu v rámci jednotlivých typů horizontů a fází vývoje kolvizemí.

Poděkování: Příspěvek byl podpořen projektem GAČR 21-11879S „Pedogeneze koluviálních půd: multidisciplinární přístup v modelování dynamiky vývoje v prostředí půda - krajina“.



Obr. 1 Obsahy celkového extrahovatelného P v různých formách v kolvizemním profilu Brumovice B1 (mg kg⁻¹). Frakce P: Ptot 1 - výměnná, Ptot 2 - rostlinám dostupná, P-PO₄³⁻ 3 - P v podobě PO₄³⁻ a organický P (P_{org}) asociovaný na Fe a Al fázi, Ptot 4 - asociovaná na Ca fázi a Ptot 5 - reziduální

POUŽITÁ LITERATURA

- Tiessen, H. & Moir, J.O., 2007: Characterization of available P by sequential extraction. In: Carter MR & Gregorich EG (eds) Soil Sampling and Methods of Analysis, 2nd ed. CRC Press.
- Xiong, J., Lin, C., Wu, Z., Song, K., Ma, R., 2021: Response of phosphorus in estuaries to soil erosion – A new insight into sediment phosphorus fractions and sources. CATENA 207: 105665.
- Zádorová, T. & Penížek, V., 2018: Formation, morphology and classification of colluvial soils: a review. European Journal of Soil Science 69(4): 577-591.

- Zádorová, T., Penížek, V., Koubová, M., Lisá, L., Pavlů, L., Tejnecký, V., Žižala, D., Drábek, O., Němeček, K., Vaněk, A., Kodešová, R., 2023a: Formation of Colluvisols in different soil regions and slope positions (Czechia): Post-sedimentary pedogenesis in colluvial material. Catena, 229: 107233.
- Zádorová, T., Penížek, V., Lisá, L., Koubová, M., Žižala, D., Tejnecký, V., Drábek, O., Kodešová, R., Fér, M., Klement, A., Nikodem, A., Reyes Rojas, J., Vokurková, P., Pavlů, L., Vaněk, A., Moska, P., 2023b: Formation of Colluvisols in different soil regions and slope positions (Czechia): Stratification and upbuilding of colluvial profiles. Catena, 221: 106755.

VPLYV RÔZNYCH PREKURZOROV ŽELEZA A KALCINÁCIE NA SYNTÉZU BIONANOČASTÍČ

Marcela Tlčíková¹, Hana Horváthová^{1,2}, Viktorie Víchová³, Ľubomír Jurkovič¹

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

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

³Czech Advanced Technology and Research Institute, Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University Olomouc, Šlechtitelů 27, 783 71 Olomouc, Czech Republic

ÚVOD

Bionanočastice železa (Fe-BNPs) predstavujú bionanomateriál, ktorý kombinuje organické látky s kovovým prvkom pripravované pomocou zelenej syntézy. Ich veľkosť a chemické vlastnosti ich robia atraktívnymi pre environmentálne aplikácie, ako je sorpcia a degradácia toxických kovov alebo organických kontaminantov. Zelená syntéza je metóda prípravy Fe-BNPs, ktorá využíva prírodné redukčné a stabilizačné činidlá, ako sú rastlinné extrakty bohaté na polyfenoly (Tlčíková et al., 2024). Polyfenoly vďaka svojim hydroxylovým a karbonylovým skupinám môžu chelatovať železo a podporovať jeho redukciu, pričom môžu tiež stabilizovať vzniknuté Fe-BNPs. Interakcia železa s polyfenolmi je kľúčová pre samotnú syntézu a stabilizáciu výsledných Fe-BNPs (Horváthová et al., 2022). Experiment sa zameriava na environmentálne udržateľnú syntézu Fe-BNPs pomocou polyfenolov získaných z hroznových výliskov pomocou kalcinácie a následnej degradácie chrómu (VI) vo vodnom médiu v laboratórnych podmienkach. Pri syntéze sa testovali rôzne prekursor železa ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, stabilizovaný a nestabilizovaný železitý kal), pričom sa sledoval vplyv charakteru prostredia pH a oxidačno-redukčného potenciálu (ORP) na efektivitu syntézy a tvorbu Fe-BNPs. Výsledky ukázali, že syntéza v alkalických podmienkach vedie k výraznému poklesu ORP a vyššiemu výťažku Fe-BNPs. Charakterizácia (SEM, TEM, XRD, MS, BET) potvrdila amorfnú štruktúru a rozdiely v pórovitosti častíc v závislosti od použitého prekursora. Degradácie testy chrómu ukázali, že nestabilizovaný kal odstránil 33 % Cr(VI) po 5 dňoch, zatiaľ čo FeSO_4 pri pH 10 dosiahol 23 % eliminácie. Fe-BNPs môžu byť efektívnym sorpčným materiálom s potenciálom pre aplikácie v environmentálnych technológiách.

METODIKA

Pripravil sa vodný extrakt z podrvených a mrazených hroznových výliskov Merlot (1:10). Podmienky reakcie: 60-70 °C, 2 hod, prebublávané

dušikom, zakryté alobalom v tme. Vodný extrakt sa ochladil a prefiltraval cez gázu, následne sa nechal odstáť 1 deň v chladničke. Do predpripraveného extraktu sa pridali rôzne železné prekursor (FeSO₄·7H₂O - 0,14 M, Fe(NO₃)₃·9H₂O - 0,1 M, stabilizovaný a nestabilizovaný železitý kal 200 g·l⁻¹ – získaný z výtoku banských vôd v Oslavonoch ČR). Obsah železa, pH a ORP jednotlivých roztokov sú uvedené v tab. 1. Prídavok prekursor železa vo forme roztokov v pomere 1:5, pH sa upravilo podľa jednotlivých roztokov na kyslé alebo zásadité, syntéza na 24 hod, pri 110 ot.min⁻¹ v tme. Po syntéze sa centrifugovalo (9000 ot.min⁻¹, 15 min.), dekantovalo s dH₂O a bionanočasticový sediment sa kalcinoval v sušiarňi pri 200 °C, 2 hod.

Charakterizácia Fe-BNPs sa vykonala v inštitúte RCPTM-CATRIN (Olomouc, ČR). Vzorky boli charakterizované na skenovacej elektrónovej mikroskopii (SEM), transmisnej elektrónovej mikroskopii (TEM), Röntgenovej práškovej difrakcii (XRD), Mössbauerovej spektroskopii (MS) a prístroji na stanovenie merného povrchu pomocou sorpcie plynu (BET).

Vybrané Fe-BNPs sa aplikovali na odstraňovanie Cr(VI) z umelo kontaminovaného vodného média. Do reagenčných fliaš sa pridali Cr(VI) (1,316 g·l⁻¹), kalcinované bionanočastice (FeSO_4 s pH 10 – 1,45 g·l⁻¹; Kal (nest.) - 0,71 g·l⁻¹) a 120 ml dH₂O. Odber vzoriek prebiehal v časovom horizonte ihneď a následne 1., 3. a 5. deň. Koncentrácia Cr(VI) bola stanovená v akreditovanom laboratóriu ALS Slovakia – prístroj AAS (analýza celkového chrómu) a titračná spektrofotometria (analýza Cr(VI)).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Syntéza Fe-BNPs

Pri syntéze Fe-BNPs z bioaktívnych látok ako sú polyfenoly, je preferované zachovať čo najviac redukčné prostredie, čo predstavuje zápornú hodnotu oxidačno-redukčného potenciálu (ORP). Z tab. 1 vyplýva, že pri silne kyslom pH má ORP kladné hodnoty, čo môže viesť k zoslabenej syntéze a slabej interakcii polyfenolu so železom. Naopak,

pri alkalickom pH sa výrazne znížilo ORP do záporných hodnôt, kde je vyššia pravdepodobnosť, že dôjde k tvorbe komplexov železo-polyfenol v oktaédrickom tvare.

Tab. 1 Obsah železa, pH a Eh a výsledné výťažky jednotlivých Fe-BNPs.

Prekurzory	pH	Eh [mV]	Poznámky
Kal neupravený	7,99	310	17,2 g·l ⁻¹ Fe
Kal kalcinovaný	8,61	288	0,83 g·l ⁻¹ Fe
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1,55	756	0,1 M
FeSO ₄ ·7H ₂ O	3,68	330	0,14 M
Extrakt výlisky	4,02	272	

Fe-BNPs	pH	Eh [mV]	Výťažok [g]
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	2,72	350	0,0692
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	10,17	-76	0,0742
FeSO ₄ ·7H ₂ O	3,42	217	0,0719
FeSO ₄ ·7H ₂ O	11,03	-399	0,2306
Kal (neupr.)	11,45	13	0,4758
Kal (stab.)	10,49	4	0,8889

Eh = štandardizovaný oxidačno-redukčný potenciál voči vodíkovej elektróde (SHE); Fe-BNPs = bionanočastice železa.

Pri syntéze Fe-BNPs pomocou polyfenolov je kľúčové pochopiť, ako pH a ORP ovplyvňujú chemické interakcie. Polyfenoly vďaka svojim hydroxylovým a karbonylovým skupinám môžu pôsobiť ako redukčné činidlá aj stabilizátory, pričom ich schopnosť chelatovať železo závisí od pH prostredia. V kyslom prostredí, kde je ORP kladné, sú polyfenoly menej deprotonované, čo oslabuje ich redukčnú schopnosť a interakciu so železom, a zároveň stabilizuje Fe³⁺, čo bráni jeho redukcii na Fe²⁺ alebo Fe⁰. Naopak, v alkalickom prostredí, kde je ORP záporné, dochádza k silnejšej deprotonácii hydroxylových skupín polyfenolov, čo zvyšuje ich elektrónovú hustotu a schopnosť tvoriť stabilné komplexy so železom (Perron et al., 2009). Toto prostredie zároveň podporuje redukcii železitých iónov a tvorbu nanočastíc, pričom vznikajú stabilné štruktúry, často v podobe oktaédrických komplexov. V dôsledku toho sú redukčné a zásaditejšie podmienky vhodnejšie pre syntézu Fe-BNPs, ale prinášajú so sebou aj niekoľko výziev. Pri vysokom pH môže dochádzať k zrážaniu železa vo forme hydroxidov, ako Fe(OH)₃ alebo Fe(OH)₂, čo môže brániť redukcii železa a viesť k tvorbe väčších agregátov (Dikshit et al., 2021). Navyše, polyfenoly sú v alkalickom prostredí náchylnejšie na oxidáciu a degradáciu, čo znižuje ich účinnosť pri stabilizácii nanočastíc a môže viesť k tvorbe vedľajších produktov (Markova et al., 2014). Organické zvyšky po syntéze Fe-BNPs boli odstránené procesom kalcinácie, ktorý mal zároveň

viesť k preusporiadaniu štruktúry a tvorbe kryštalickej mriežky zvyšujúcej ich stabilitu. Pre minimalizáciu oxidácie a zachovanie čo najväčšieho podielu redukovaných foriem železa by mala syntéza, ako aj následná kalcinácia, prebiehať v inertnej atmosfére.

Charakterizácia Fe-BNPs

Charakterizácia Fe-BNPs pomocou SEM a TEM preukázala tvorbu častíc v nanorozmeroch s rôznou morfológiou v závislosti od prekurzora, čo je znázornené na obr. 1. XRD analýza potvrdila amorfný charakter väčšiny vzoriek, pričom nestabilizovaný kal vykazoval prítomnosť goethitu (FeOOH) (tab. 2).

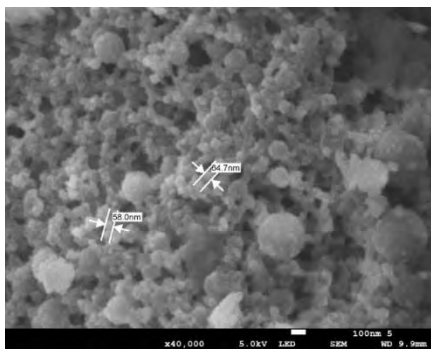
Tab. 2 Charakterizácia Fe-BNPs

Fe-BNPs	XRD	MS	BET SSA [m ² ·g ⁻¹]
FeSO ₄ (pH 3)	amorfný	Fe ²⁺ 8 %, Fe ³⁺ 92 %	18 (makroporézny)
FeSO ₄ (pH 10)	amorfný	Fe ²⁺ 18 %, Fe ³⁺ 82 %	7 (makroporézny)
FeNO ₃ (pH 3)	amorfný	Fe ²⁺ 9 %, Fe ³⁺ 91 %	19 (makroporézny)
FeNO ₃ (pH 10)	amorfný, KNO ₃	len Fe ³⁺	35 (makroporézny)
Kal (stab.)	amorfný, CaCO ₃	len Fe ³⁺	13 (makroporézny)
Kal (neupr.)	FeOOH (goethit)	len Fe ³⁺	241 (mikroporézny)

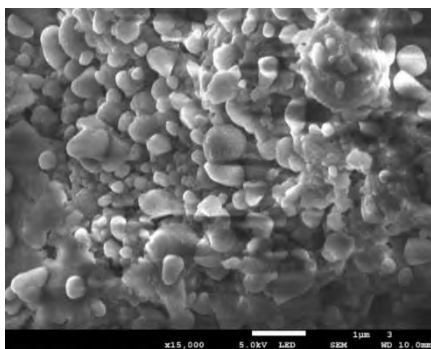
XRD= Röntgenová prášková difrakcia; MS = Mössbauerova spektroskopia; BET SSA = špecifická plocha povrchu pomocou sorpcie plynom.

BET analýza vykázala u väčšiny vzoriek makroporézny vzor (pór väčší ako 50 nm a má znížený špecifický povrch), pričom nestabilizovaný kal mal mikroporéznu štruktúru (241 m²·g⁻¹). Mössbauerova spektroskopia potvrdila, že Fe-BNPs pripravené s prekurzorom Fe(NO₃)₃ pri pH 10 obsahovali len Fe³⁺, zatiaľ čo s FeSO₄ pri pH 10 obsahovali 18 % Fe²⁺. Zníženie ORP bolo výrazné pri použití FeSO₄ (pri pH 10), kde sa dosiahlo silne redukčné prostredie (-399 mV), zatiaľ čo pri Fe(NO₃)₃ (pH 10) bolo zaznamenané iba mierne redukčné prostredie (-76 mV). Pravdepodobne prítomnosť kyslíka v reakčnom prostredí spomaľovala alebo narúšala redukčné procesy, čím obmedzovala prechod železa na nižšie oxidačné stupne. Odstránenie tohto faktora by mohlo zvýšiť efektivitu redukcie a potenciálne viesť až k tvorbe elementárneho železa. Porovnanie vplyvu rôznych prekurzorov ukázalo, že FeSO₄ pri pH 10 poskytol Fe-BNPs s vyšším podielom Fe²⁺ (18 %), čo viedlo k nízkym hodnotám ORP. Fe(NO₃)₃ v kyslých podmienkach viedol k tvorbe Fe³⁺ dominantných častíc s vyšším ORP, čo naznačuje obmedzenú redukcii železa polyfenolmi.

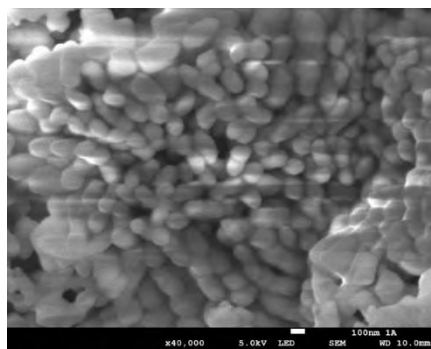
Fe(NO₃)₃·9H₂O (pH 2)



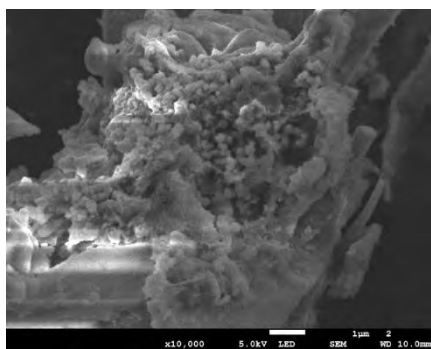
Fe(NO₃)₃·9H₂O (pH 10)



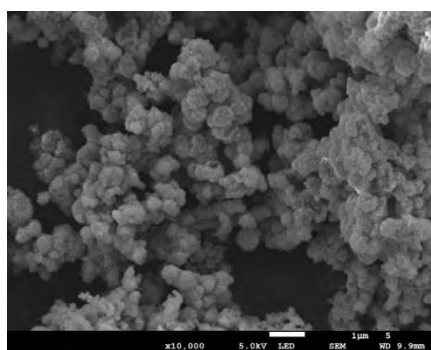
FeSO₄·7H₂O (pH 3)



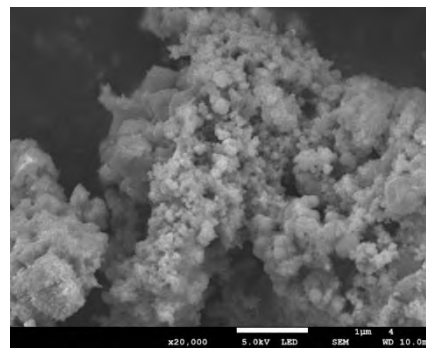
FeSO₄·7H₂O (pH 11)



Kal neupravený



Kal stabilizovaný



Obr. 1 Snímky Fe-BNPs zo SEM.

Stabilizovaný kal produkoval najvyšší výťažok Fe-BNPs, ale jeho ORP prostredie bolo vyššie v porovnaní s FeSO₄ Fe-BNPs.

Degradačné experimenty s Cr (VI)

V experimentoch s degradáciou Cr(VI) sa preukázalo, že Fe-BNPs pripravené z nestabilizovaného kalu dosiahli po 5 dňoch 33 % zníženie obsahu Cr(VI), zatiaľ čo Fe-BNPs s FeSO₄ pri pH 10 eliminovali Cr(VI) na 23 %. Relatívne nízka efektivita procesu môže byť spôsobená vysokou počiatočnou koncentráciou Cr(VI), ktorá pravdepodobne presahovala kapacitu sorpcie Fe-BNPs (tab. 3) a zároveň aj nízkym obsahom Fe-BNPs v reakcii. Optimalizáciou týchto dvoch premenných by mohlo dôjsť k účinnejšiemu odstráneniu chrómu.

Tab. 3 Výsledné hodnoty degradácie Cr(VI) pomocou vybraných Fe-BNPs.

	odber	celkový Cr [mg.l ⁻¹]	Cr(VI) [mg.l ⁻¹]	úbytok [%]
Blank		1050	1120	-
KAL (NE)	ihneď	881	904	19,29
	1. deň	777	813	27,41
	3. deň	763	784	30,00
	5. deň	734	750	33,04
FeSO₄ (pH 10)	ihneď	999	1010	9,82
	1. deň	989	903	19,38
	3. deň	970	867	22,59
	5. deň	952	858	23,39

Pre potvrdenie tohto predpokladu by bolo vhodné vykonať ďalšie testy s nižšími koncentraciami Cr(VI) a analyzovať mechanizmus interakcie pomocou Langmuirovej a Freundlichovej sorpčnej izotermy. Dostupné dáta naznačujú, že sorpcia Cr(VI) na Fe-BNPs bola dominantným mechanizmom, čo naznačuje potenciál pre ďalšie štúdie sorpčných vlastností a optimalizáciu syntézy pre environmentálne aplikácie.

ZÁVER

V rámci experimentálnej práce sa podarilo pripraviť, podrobnejšie charakterizovať a otestovať Fe-BNPs pripravené zelenou syntézou z hroznových výliskov a rôznych prekursorov železa.

Alkalické prostredie s pH 10-11 výrazne znížilo ORP prostredia, čím sa podporila redukcia železa a tvorba Fe-BNPs. Najnižšie ORP (-399 mV) bolo zaznamenané pri použití prekursora FeSO₄, čo naznačuje priaznivé redukčné podmienky na syntézu. Účinnosť kalcinácie, ako podpory tvorby kryštalickej štruktúry Fe-BNPs, sa nepotvrdila ako optimalizačný krok. Prítomnosť kyslíka v reakčnom prostredí mohla spomaľovať alebo narúšať redukčné procesy, čím obmedzila prechod železa na nižšie oxidačné stupne. Kombináciou extraktu z hroznových výliskov a nestabilizovaného kalu, ako dvoch odpadových produktov, sa na XRD objavila kryštalická mriežka goethitu.

Degradačné experimenty s Cr(VI) ukázali, že najvyššia účinnosť odstránenia (33 %) bola dosiahnutá pri použití kalu (nest.), zatiaľ čo Fe-BNPs z FeSO₄ pri pH 10 dosiahli 23 % eliminácie Cr(VI). Avšak nízka efektivita mohla byť spôsobená veľmi vysokou počiatočnou koncentráciou Cr(VI) vo vodnom médiu a zároveň nízkym obsahom Fe-BNPs. Optimalizáciou týchto dvoch premenných by mohlo dôjsť k účinnejšiemu odstráneniu chrómu. mechanizmom interakcie bola sorpcia, pričom celková účinnosť procesu mohla byť ovplyvnená vysokou počiatočnou koncentráciou Cr(VI).

Do budúca sa preto plánuje zopakovanie degradačných experimentov s Cr(VI) pri nižšej počiatočnej koncentrácii, aby sa lepšie posúdil mechanizmus interakcie a maximálna sorpčná kapacita Fe-BNP. Zároveň by sa syntéza nanočastíc mala vykonávať v inertnej atmosfére počas celej doby prípravy aj kalcinácie, aby sa minimalizovala oxidácia a maximalizoval podiel redukovaných foriem železa.

Po prekonaní a zapracovaní aktuálnych zistení z tohto experimentu sa Fe-BNPs môžu stať efektívnym sorpčným materiálom s potenciálom pre aplikácie v environmentálnych technológiách.

Pod'akovanie: Projekt bol finančne podporený excelentným študentským grantom UK/3039/2024. Financované Európskou úniou NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti Slovenskej republiky v rámci projektu č. 09I03-03-V05-00012. Práca bola podporená z ERDF/ESF projektu TECHSCALE (No. CZ.02.01.01/00/22_008/0004587).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Tličíková, M., Horváthová, H., Dercová, K., Majčínová, M., Hurbanová, M., Turanská, K., Jurkovič, E., 2024:** Plant-Based Substrates for the Production of Iron Bionanoparticles (Fe-BNPs) and Application in PCB Degradation with Bacterial Strains. *Processes*, 12(1695).
- Horváthová, H., Dercová, K., Tličíková, M., Hurbanová, M., 2022:** Biologická syntéza nanočastíc: rasilinné bionanočastice na báze železa pre remediáciu kontaminovaného životného prostredia, *Chemické listy*, 116:405-415.
- Perron, N.R., Brumaghim, J.L., 2009:** A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding. *Cell biochemistry and biophysics*, 53(2), 75-100.
- 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.
- Markova, Z., Novak, P., Kaslik, J., Plachtova, P., Brazdova, M., Jancula, D., Machalova Siskova, K., 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, 1674-1680.

HYDRATÁCIA, DEHYDRATÁCIA A DEHYDROXYLÁCIA BENTONITU

Peter Uhlík¹, Boris Guspan¹, Faisal A. Gread¹, Helena Pálková²,
Jana Brčeková¹, Marek Osacký¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, peter.uhlik@uniba.sk

²Ústav anorganickej chémie SAV, v.v.i., Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, helena.palkova@savba.sk

ÚVOD

Bentonity majú výbornú sorpčnú schopnosť, schopnosť zväčšovať objem pri styku s vodou (napúchavosť), plasticitu, väznosť, vysoký merný povrch a vysokú kapacitu vymeniteľných katiónov. Tieto vlastnosti umožňujú ich široké využitie (pozri napr. Carrado a Komadel, 2009; Eisenhour a Brown, 2009; Christidis a Huff, 2009). Bentonit je ílová nerudná surovina, ktorá vzniká predovšetkým premenou vulkanického skla. Hlavnou zložkou bentonitu je ílový minerál zo skupiny smektitov, najčastejšie montmorillonit. Vďaka nemu majú bentonity vyššie uvedené výnimočné vlastnosti. Smektity sú vrstevnaté silikáty s typom vrstvy 2:1, ktorú tvoria dve tetraedrické siete obklopujúce sieť oktaédrov. V dôsledku izomorfných substitúcií centrálnych atómov v tetraédroch a oktaédroch má vrstva záporný náboj, ktorý kompenzujú hydratované jedno- a dvojmocné katióny, nachádzajúce sa najmä v medzivrstvovom priestore. Ca-montmorillonit sa nachádza na väčšine bentonitových ložísk, Na-montmorillonit je oveľa zriedkavejší a jeho najznámejšie ložiská sa nachádzajú v amerických štátoch Wyoming a Montana. Ca-montmorillonit sa často pri úprave natrifikuje, vápnik v medzivrství sa nahradí sodíkom. Na-bentonit (prevláda Na-montmorillonit) a Ca-bentonit (prevláda Ca-montmorillonit) sú významné technologické typy, lebo majú rôzne vlastnosti, a teda aj využitie. Ca-bentonit má dobré sorpčné schopnosti, ale extrémne nenapučia. Na-bentonit má výrazne väčšiu schopnosť napučiať vplyvom adsorpcie vody.

Oktaedrická sieť obsahuje tri symetricky nezávislé pozície, ktoré sa líšia usporiadaním OH-skupín a kyslíkových aniónov koordinujúcich centrálny katión. V *trans*-oktaedri OH-skupiny obsadzujú opačné vrcholy, zatiaľ čo v *cis*-oktaedri sa OH-skupiny nachádzajú na spoločnej hrane. V dioktaedrických 2:1 vrstvách môže byť buď *trans*-oktaéder alebo jeden z dvoch symetricky nezávislých *cis*-oktaédrov vakantný, vytvárajúc *trans*-vakantné (*tv*) alebo *cis*-vakantné (*cv*) vrstvy. Druh a počet oktaedrických katiónov určuje aj chemickú a tepelnú stabilitu (Steudel et al., 2007). Tepelná stabilita montmorillonitov je silne

ovplyvnená distribúciou oktaedrických katiónov v *trans*- a *cis*-polohách (Drits et al., 1995).

Jednou z najvýznamnejších vlastností smektitov je ich schopnosť otvárať a zatvárať medzivrstvový priestor. Odstránenie molekulovej vody z medzivrstvia smektitov môže byť spôsobené hlavne poklesom relatívnej vlhkosti a nárastom teploty (prehľad v Derkowski et al., 2012). Za posledných 15 rokov boli zverejnené zaujímavé dáta o slabo a pevne viazanej molekulovej vode v smektitoch a o správaní sa smektitov pri dehydratácii, dehydroxylácii a rehydratácii (napr. Salles et al., 2010; Derkowski et al., 2012; Ferrage, 2016; Kuligiewicz a Derkowski, 2017). Z nich vyplýva, že 1.) slabo viazaná voda sa nachádza na povrchu smektitov a medzi hydratovanými medzivrstvovými katiónmi, kým pevne viazaná voda je tá, ktorá priamo hydratuje tieto katióny; 2.) správanie smektitov pri dehydratácii a rehydratácii je ovplyvnené typom medzivrstvových katiónov a nábojom vrstvy; 3.) dodatočná energia pri rehydratácii môže spôsobiť, že dôjde k otvoreniu už uzatvoreného medzivrstevného priestoru. Tieto poznatky sú mimoriadne dôležité, lebo bežným procesom úpravy bentonitov je sušenie a pri zle nastavenej teplote môže dôjsť k zníženiu sorpčných a hydratačných vlastností bentonitu, ba priam až k jeho nevratnej dehydratácii a kolapsu medzivrstvového priestoru smektitu.

Dehydroxylačná teplota smektitov je významná hodnota, ktorá určuje tepelnú stabilitu, keďže pri tejto teplote dochádza k uvoľneniu hydroxylových skupín z oktaédrov a trvalému kolapsu štruktúry. Pri kalcinácii bentonitov za účelom ich využitia pre čiastočné nahradzovanie portlandského cementu je nadobudnutie neusporiadanej, rtg-amorfnej fázy pozitívnym dejom a je vítaná čo najnižšia teplota, keďže šetrí energiu. Dehydroxylačná teplota sa používa aj na klasifikáciu smektitov. *Cis*-vakantné smektity (*cv*) majú teplotu dehydroxylácie nad 600 °C a *trans*-vakantné smektity pod 600 °C (Drits et al., 1995; Emmerich et al., 2009). Väčšina smektitov dehydroxyluje medzi teplotou 650-700 °C (Emmerich et al., 2009).

Hydratácia, dehydratácia a dehydroxylácia sú dôležité fázy správania sa bentonitu pri počiatkovej prítomnosti vody a následnom zvyšovaní teploty, ktoré je dôležité poznať pre mnohé aplikácie bentonitu. Uvedené fenomény boli sledované na slovenských bentonitoch viacerými typmi termálnych analýz. Bude tiež prezentovaný vplyv medzivrstevných katiónov na hydratáciu bentonitov.

METODIKA

Hlavnými predmetmi výskumu boli dve komerčné vzorky bentonitu z ložiska Lutilla I, Kremnické vrchy. Vzorka RLU predstavovala Na-aktivovaný bentonit od Romin Slovakia, spol. s r. o. a vzorka ELU bol prírodný Ca-Mg-bentonit, (Envigeo, a.s.). Obe vzorky boli pomleté a sušené s veľkosťou častíc <63 μm . Na týchto vzorkách sa uskutočnil test napučievania - index napučievania bentonitu bol stanovený podľa štandardu ASTM-DM890. Index napučievania sa meral na vzorkách bentonitu (ELU, RLU) pred tepelným spracovaním a po zahriatí, 105 °C, 200 °C, 400 °C a 800 °C. Boli použité 100 ml odmerné valce s 100 ml deionizovanej vody. 2 g (2 ml) vzorky sa postupne a opatrne sypali lyžičkou na hladinu vo valci. Keď sa vzorka nasýtila vodou, sedimentovala na dno a pridala sa ďalšia vzorka až kým sa neminula celá navážka. Pri vzorkách, ktoré napučievali bol tento proces zdĺhavý, aj niekoľko hodín. Výsledkom testu boli hodnoty objemu odčítané zo stupnice meracích valcov a následne boli vypočítané stredné hodnoty objemu (pre každú vzorku boli vykonané dve paralelné merania). Následne bol vypočítaný faktor napučievania: objem po napučaní vo valci s vodou/suchá vzorka vo valci bez vody.

Strata sušením (LOD) je široko používaná testovacia metóda na stanovenie obsahu vlhkosti vo vzorke pri 105 °C. 2 g vzorky boli vložené do sušičky (Mettler UNE 600) pri 105 °C a po sušení počas noci (~18 hodín) boli odvážené. Následne boli dané do muflovej pece (MLW LM 212.11) na kalcináciu pri 400 °C, 600 °C a 800 °C (± 10 °C) na 4 hod., potom sa znova odvážili a stanovila sa strata žíhaním (LOI). Bolo meraných viac paralelných vzoriek pri LOD až 12 vzoriek, pri LOI štyri.

Pre vzorky bentonitu (ELU a RLU) boli použité dva analyzátory vlhkosti (OHAUS MB45). Boli použité na paralelné merania za rovnakých podmienok. Boli naprogramované na presné teploty (105 °C a 200 °C) so „štandardným“ zvýšením teploty na meranie percenta straty vody, ktorá sa automaticky vypočíta ako obsah vlhkosti.

Dehydroxylačná teplota bola určená na základe maxim derivačnej termogravimetrickej krivky (DTG) získanej po termálnej analýze na TA

Instruments – 2690 TG/DTA/DSC (Netzsch Geratebau GmbH) pri vzdušnej atmosfére, rýchlosti zahrievania 10°C.min⁻¹ a teplotnom rozsahu 25 – 1000 °C. Boli merané vzorky z ložiska Michal'any-Lastovce a bentonity z Kremnických vrchov.

VÝSLEDKY, DISKUSIA A ZÁVER

Test napučievania a dehydroxylácia

Faktor napučievania pri laboratórnej teplote 25°C bol pri vzorke ELU 2,5 a pri vzorke RLU až 12,2. Tieto testy boli doplnené testami napučievania bentonitov po rôznom teplotnom pôsobení. Zvýšenie napučievania naznačilo zlepšenie vlastností bentonitu, ktorý prešiel sušením pri 105 °C a 200 °C. Proces kalcinácie viedol k čiastočnej dehydroxylácii pri 400°C, čo bolo indikované zvýšenou zmenou hmotnosti, poklesom, a zníženou schopnosťou napučívať. Vzorka ELU nenapučala vôbec. Úplná dehydroxylácia s najväčšou pravdepodobnosťou prebehla do teploty 800 °C, čo sa prejavilo väčším uvoľňovaním vody a neschopnosťou napučať. Na základe zmeny hmotnosti bolo pozorované, že významný dehydroxylačný krok nastal pri nižšej teplote ako 800 °C, keďže medzi 600 °C a 800 °C bol len malý rozdiel v zmene hmotnosti. Usudzujeme preto, že efektívne teploty boli v rozmedzí od 600 do 800 °C.

Dehydratácia

Pri meraniach vykonaných pri 105 °C množstvo stratenej vlhkosti zo vzorky RLU predstavovalo približne 6,8 % pôvodnej hmotnosti, zatiaľ čo ELU preukázalo viac ako dvojnásobnú stratu vlhkosti, čo znamená, že vlhkosť predstavovala asi 12 % hmotnosti pred analýzou. Takmer dvojnásobné množstvo obsahu vody sa odstránilo v procesoch sušenia pri vzorke bentonitu ELU obsahujúcej hydratované dvojmočné katióny vápnika a horčíka s dvoma vrstvami vody v porovnaní so vzorkou bentonitu RLU s hydratovanými jednomočnými katiónmi sodíka, ktorá obsahovala iba jednu vrstvu molekuly vody (napr. Christidis, 2013; Emmerich, 2013).

Pri použití analyzátora vlhkosti s kontinuálnym meraním bola zmena straty hmotnosti významná prvých 10 minút pri 105 °C, potom bola zmena hmotnosti veľmi pozvoľná, napr. pri vzorke ELU to bolo od 30 min. do 60 min. 0,15 hm. %. Pri teplote 200 °C sa pri vzorke RLU väčšina molekulej vody uvoľnila do necelých 2 min., pri vzorke ELU, ktorá mala viac vody trvalo jej väčšinové uvoľnenie dlhšie, do 6 min. a bolo to pozvoľnejšie. Potvrdilo sa, že dvojmočné katióny viažu molekuly vody silnejšie.

Analyzátor vlhkosti umožňuje rýchlejšie stanovenie straty žíhaním, aj keď mierny úbytok

hmotnosti v závislosti od času je možné pozorovať. Pri vzorke ELU 1 hod. vs 18 hod. sušenia pri 105°C to bola relatívna zmena o 2,8 % (absolútne 0,34 hm. %), pri RLU o 3 % (absolútne o 0,21 hm. %), čo sú čísla, ktoré sa bližšia k odchýlkam pri meraní LOD v sušičke.

Porovnanie dehydroxylačných kriviek bentonitov z ložiska Michal'any-Lastovce a Kremnických vrchov

Pozoruhodné je, že hoci vzorky z ložiska Michal'any-Lastovce obsahovali nižšie množstvá smektitu (väčšinou pod 50 hm.%) v porovnaní so vzorkami zo stredoslovenských bentonitov, vykazovali vysoké hodnoty SSA, pravdepodobne spôsobené ich menšou veľkosťou častíc. Okrem toho väčšina vzoriek z ložiska Michal'any-Lastovce vykazovala bimodálne dehydroxylačné krivky, čo naznačuje prítomnosť cis- aj trans-vakantných montmorillonitov, s prevahou trans-vakantného typu. Naproti tomu vzorky zo stredoslovenských ložísk bentonitu vykazovali prevažne cis-vakantné usporiadanie v oktaedrickej pozícii.

Pod'akovanie: Ďakujeme spoločnostiam REGOS, s.r.o., ROMIN Slovakia, spol. s r. o. a LB MINERALS SK, s.r.o. za možnosť odobratia vzoriek a poskytnutie vzoriek. Práca bola podporená projektom APVV-20-0175.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Carrado, K.A., Komadel, P., 2009:** Acid activation of Bentonites and polymer-clay nanocomposites. *Elements*, 5, 2, 111-116.
- Christidis, G.E., 2013:** Assessment of Industrial Clays, in: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science*. Elsevier, 425-449.
- Christidis G.E., Huff W.D., 2009:** Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements* 5, 2, 93-98.
- Derkowski, A., Drits, V.A., McCarty, D.K., 2012:** Rehydration of dehydrated-dehydroxylated smectite in a low water vapor environment. *American Mineralogist*, 97, 110-127.
- Drits, V., Besson, G., Muller, F., 1995:** An improved model for structural transformation of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clays and Clay Minerals*, 43, 6, 718-731.
- Eisenhour, D.D., Brown, R.B., 2009:** Bentonite and its impact on modern life. *Elements*, 5, 2, 83-87.
- Emmerich, K., 2013:** Full Characterization of Smectites, in: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*. Elsevier, 381-404.
- Emmerich, K., Wolters, F., Kahr, G., Lagaly, G., 2009:** Text. Clay profiling: the classification of montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 57, 1, 104-114.

Ferrage, E., 2016: Investigation of the interlayer organization of water and ions in smectite from the combined use of diffraction experiments and molecular simulations. A review of methodology, applications, and perspectives. *Clays and Clay Minerals*, 64, 348-373.

Kuligiewicz, A., Derkowski, A., 2017: Tightly bound water in smectites. *American Mineralogist*, Volume 102, 1073-1090.

Salles, F., Bildstein, O., Douillard, J. M., Jullien, M., Raynal, J., Van Damme, H., 2010: On the cation dependence of interlamellar and interparticular water and swelling in smectite clays. *Langmuir*, 26(7), 5028-5037.

Stedel, A., Batenburg, L., Fischer, H., Emmerich, K., 2007: Structural modifications of several clay minerals during acid treatment. *Euroclay '07, Aveiro, Portugal*.

TESTING THE METAL BIOEXTRACTION FOR STABILIZATION OF MINE TAILINGS

Martin Urik^{1,2}, Rebeka Kósaová¹¹Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Ilkovičova 6, 84 215 Bratislava, Slovakia, martin.urik@uniba.sk²Slovak Spectroscopic Society, member of the Association of Slovak Scientific and Technological Societies, Mlynská dolina G, 842 15, Bratislava, Slovakia

INTRODUCTION

Filamentous fungi naturally possess capacity to alter the physicochemical composition of nearby minerals (Farkas et al., 2020). This is typically initiated and facilitated by the bioleaching, a process involving a combination of chemical and physical interactions between microbial cells and solid mineral surfaces in aqueous environments, leading to the partial or total dissolution of chemical components exposed in minerals (Horváthová et al., 2023).

Although these changes can be subtle, they provide a reasonable means to decrease the leachable and bioavailable fractions of contaminants after most of the labile forms and species have been extracted by fungi. Thus, in this paper, we challenge the idea that the regulated process of bioleaching necessarily reduces the environmental risks of mine tailings containing potentially toxic metals and metalloids.

MATERIALS AND METHODS

The mine tailing samples used in this study were obtained from the tailing dam at Lintich, part of Banská Štiavnica town in central Slovakia (Tóth, 2017). The samples were analyzed for the total concentration of environmentally significant heavy metals, including Zn, Pb, and Cd, using flame atomic absorption spectroscopy (FAAS).

Our evaluation of tailings' stability involved the static cultivation of fungi in their presence, followed by the separation of the altered residual material from the remaining medium. Before cultivation, the Sabouraud culture medium was sterilized at 121°C for 15 minutes. Next, 7.5 g of mine tailings was added to 250 mL Erlenmeyer flasks containing 150 mL of sterile cultivation medium. The suspension was inoculated with fungal spores obtained from 7-day-old agar slant cultures of *Aspergillus niger* and then cultivated in the dark at 25°C for 14 days to preserve the metabolic activity of the fungal strains (Polák et al., 2020). Additionally, control experiments were conducted,

in which mine tailings were incubated in non-inoculated sterile Sabouraud culture medium.

After the cultivation period, the filtered media were collected, and the total concentration of selected heavy metals was measured using FAAS. The solid residues were also collected, dried, and the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) was applied according to method suggested by the U.S. EPA (EPA-SW846/1311). Briefly, a 0.1M acetic acid solution with a pH of 4.93±0.05 was used to identify changes in the leachable fractions of heavy metals. The concentrations of extracted heavy metals in the collected solutions were determined using FAAS.

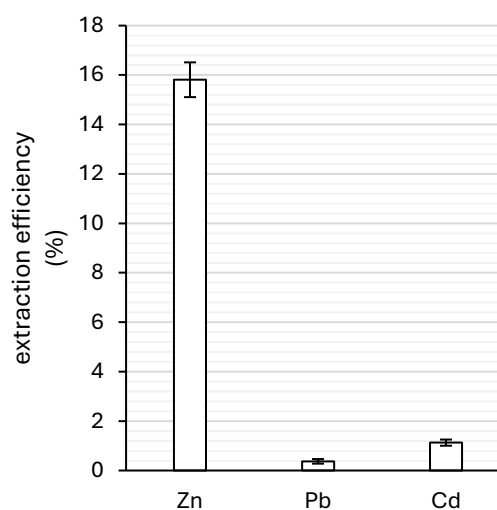


Fig. 1 The bioextraction efficiency of selected metals after the mine tailings' exposure to *Aspergillus niger* for 14 days

RESULTS AND DISCUSSION

The fungal strain *A. niger* demonstrated the ability to mobilize metals from the tailings (Fig. 1). This mobilization was likely triggered by the acidification of the culture medium during cultivation, as the pH decreased from an initial value of 6.3 to 2.6.

While the extraction efficiencies for Cd and Pb were relatively low, at 1.2% and 0.4%, respectively, the extraction of Zn reached 15.8%. This result highlights the significant potential of *A.*

niger as a geoactive agent capable of chemically deteriorating and transforming the solid surfaces of both natural and synthetic phases. This ability is attributed to its exceptional capacity to acidify the environment and generate organic chelates (Farkas et al., 2021; Urík et al., 2019).

According to the regulatory levels recommended by U.S. EPA SW-846 method, the concentrations of Cd and Pb extracted by TCLP should not exceed 5 mg/L and 1 mg/L, respectively, to be considered safe for land disposal. However, there is currently no regulation in the U.S. regarding Zn extractable by TCLP. In contrast, China's regulation (GB 18598-2019) sets a limit of 75 mg/L for Zn.

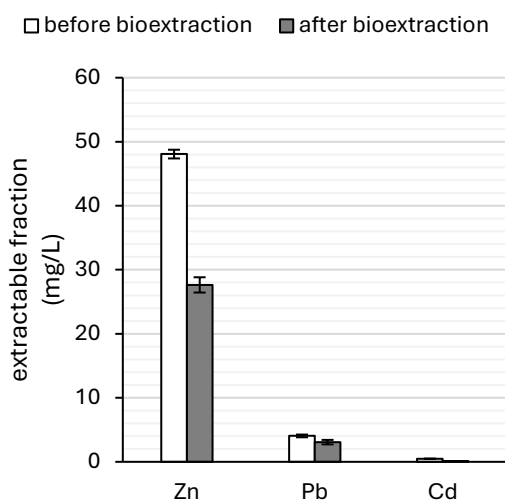


Fig. 2 Effect of 14-day bioleaching using *Aspergillus niger* on content of extractable fraction of heavy metals determined using TCLP.

Our TCLP test results (Fig. 2) indicate a successful decrease in the extractability of heavy metals from mine tailings after bioleaching. While all elements were already below regulatory levels before fungal exposure, their concentrations decreased further, with Zn reducing by 1.7 times, Pb by 1.4 times, and Cd by 4.3 times.

CONCLUSIONS

In conclusion, our study provides clear evidence that *Aspergillus niger* effectively reduces the extractable content of hazardous metals in mine tailings through bioleaching. TCLP test confirmed a significant reduction in the leachable fractions of Zn, Pb, and Cd, with all elements remaining below regulatory thresholds. These findings highlight the potential of bioleaching using *A. niger* as a promising strategy for mitigating the environmental risks associated with mine tailings' disposal.

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 and by Slovak Spectroscopic Society, member of the Association of Slovak Scientific and Technological Societies with following logo .



REFERENCES

- Farkas, B., Bujdoš, M., Polák, F., Matulová, M., Cesnek, M., Duborská, E., Zvěřina, O., Kim, H., Danko, M., Kisová, Z., Matúš, P., Urík, M., 2021: Bioleaching of Manganese Oxides at Different Oxidation States by Filamentous Fungus *Aspergillus niger*. *Journal of Fungi*, 7, 808.
- Farkas, B., Kolenčík, M., Hain, M., Dobročka, E., Kratošová, G., Bujdoš, M., Feng, H., Deng, Y., Yu, Q., Illa, R., Sunil, B. R., Kim, H., Matúš, P., Urík, M., 2020: *Aspergillus niger* Decreases Bioavailability of Arsenic(V) via Biotransformation of Manganese Oxide into Biogenic Oxalate Minerals. *Journal of Fungi*, 6, 270.
- Horváthová, H., Schwarzkopfová, K., Vojtková, H., Jurkovič, E., Faragó, T., Boturová, K., Hiller, E., Urík, M., Vítková, M., 2023: Aerobic release of arsenic and antimony from mine soils by biostimulation of indigenous microbial activity and bioaugmentation with *Cupriavidus* genera of bacteria. *Plant and Soil*, 497(1-2), 175-197.
- Polák, F., Urík, M., Bujdoš, M., Matúš, P., 2020: *Aspergillus niger* enhances oxalate production as a response to phosphate deficiency induced by aluminium(III). *Journal of Inorganic Biochemistry*, 204, 110961.
- Tóth, R., 2017: Návrh geologického prieskumu a sanácie environmentálnej záťaže – Banská Štiavnica – odkalisko Lintich, *Geochémia 2017. Zborník vedeckých príspevkov z konferencie. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava*, pp. 146-147.
- Urík, M., Polák, F., Bujdoš, M., Miglierini, M. B., Milová-Žiaková, B., Farkas, B., Goneková, Z., Vojtková, H., Matúš, P., 2019: Antimony leaching from antimony-bearing ferric oxyhydroxides by filamentous fungi and biotransformation of ferric substrate. *Science of the Total Environment* 664, 683-689.

WHAT IS THE ROLE OF SPECIFIC BACTERIAL STRAINS IN SB RICH IRON OXIDES PRECIPITATION?

**Bronislava Lalinská-Voleková¹, Hana Majerová², Zuzana Konyariková¹,
Dana Strašifťáková¹, Christian Pühr³, Ivona Kautmanová¹, Tomáš Faragó⁴, Peter Šottník⁵**

¹*Slovak National Museum - Natural History Museum, Vajanského nábrežie. 2, 810 06, Bratislava, SR*

²*Plant Science and Biodiversity Centre, Institute of Botany, Slovak Academy of Sciences,
Dúbravská cesta 9, 845 23 Bratislava, SR*

³*Institute of Microbial Genetics, Department of Applied Genetics and Cell Biology, Boku University,
Vienna (BOKU); Campus Tulln, Konrad Lorenz Strasse 24, 3430 Tulln, Austria*

⁴*Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Geochemistry,
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, SR*

⁵*State Geological Institute of Dionýz Štúr, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11, SR*

INTRODUCTION

Antimony is a potentially toxic element occurring naturally in many foods, but it may cause significant damage to human health at higher concentrations.

Common natural Sb scavengers are HFOs, also called hydrous ferric oxides and iron (III) oxide-hydroxides.

Microorganisms inhabiting iron ochres are well adapted to this extreme environment and many of them, as we have concluded previously, are metabolically active over metal(loid)s accumulation, sorption and redox state maintenance (Lalinska-Volekova et al., 2022). It is very important to understand microbial community structure variation in response to the presence of Sb and associated elements.

The aims of this investigation were, therefore, to assess archaeal and bacterial taxonomic affiliations and their relative abundances at this site by the means of next generation sequencing, to isolate Sb resistant bacterial strains, to maintain stable bacterial cultures and characterize them in respect to their ability to tolerate and accumulate Sb in their biomass, and to compare the bacterial taxonomic affiliations of NGS with bacterial isolation approach.

MATERIALS AND METHODS

Samples of iron ochre and corresponding water were collected from the mine drainage water in front of the Budúcnosť adit (Pezinok, Slovakia).

Collected water samples were filtered through 0.45 µm filter and subsequently analyzed by ICP-AES. Temperature and EC, pH and Eh were measured in the field at the time of sampling.

The concentrations of selected elements in solid samples were measured using the ARL Quant'X (Thermo Scientific Inc, USA) EDXRF spectrometer at the laboratory of the Slovak National Museum in Bratislava, Slovakia.

X-ray powder diffraction analysis (XRD) was performed at the Earth Science Institute of the Slovak Academy of Sciences.

DNA was extracted from the dry sample with DNeasy PowerSoil Kit from Qiagen according to the manufacturer's protocol and the final DNA quality and concentration was checked using 1 % agarose gel electrophoresis and spectroscopy. The bacterial 16S rRNA gene region V4 was amplified using the modified primers illcus515 (5'-GTGYCAGCMGCCGCGGTAA-3') and new806RB (5'-GGACTACNVGGGTWTCTAAT-3').

For bacterial cultivation either plates with TSA medium or liquid TS medium were used. The media were prepared either with standard distilled water or when appropriate the sterile filtered water collected at the sampling site was added instead. When appropriate, KSb(OH)_6 [SigmaAldrich] was added to the media before autoclave sterilization to achieve desired concentration of Sb.

RESULTS

Surface and ground waters in the area of the studied deposit were of the Ca-Mg-HCO₃-SO₄, Ca-Mg-SO₄-HCO₃, and Ca-Mg-SO₄ types. Water samples were characterized by circumneutral pH values despite the process of sulfides decomposition in the environment of mine adits and tailings impoundments, as the acidity generated by the decomposing sulfides is neutralized by abundant carbonates (calcite and dolomite) within the ores.

Arsenic concentration in HFO changed significantly over time, the sample from 2002 contained 19785 mg/kg of As and the recent sample 3376 mg/kg. Antimony concentration in HFO is more stable and varied from 1907 mg/kg (sample 078, 2021) to 2895 mg/kg (2002).

According to powder XRD analysis, iron ochre samples were made of nanoscale iron oxyhydroxide ferrihydrite in its most simple 2-line form. The isolated strains were V1-V9 16S rRNA sequenced and the resulting taxonomic affiliations of isolated strains were compared with taxonomy assignments obtained by V4 16S rRNA next generation sequencing approach, including two independent NGS analysis pipelines and different taxonomy classifiers ((IDTAXA (RDP, GTDB, SILVA, CONTAX), MEGAN (NCBI), RDP a SILVAngs). Many of bacteria identified by V4 16S RNA NGS approach are well-known extremophilic bacteria involved in geocycling of metal(loid)s, including antimony (e.g. *Shewanella*, *Pseudomonas* and others).

Liu et al. (2020) reported that *Shewanella putrefaciens* IAR-S1 and *S. xiamenensis* IR-S2 re-sequestered ferrihydrite bound As to new minerals vivianite and magnetite with the assistance of EPSs and Jia et al. (2022) reported that Sb^V-O-Fe^{III} secondary mineral was produced by *Shewanella* in the presence of Fe^{III}. *Shewanella* sp. CNZ-1 was shown to reduce Sb^V to Sb^{III} and in the presence of SO₃²⁻ and S₂O₃²⁻ to precipitate Sb₂S₃ and Sb₂O₃ minerals (Zhang and Hu, 2019). Similarly, *Pseudomonas* was enriched in antimony acclimated and sulfate rich wastewater cultures precipitating Sb₂O₃ or Sb₂S.

Only a part of the population identified by V4 16S RNA NGS approach was cultivable under the standard laboratory conditions. As we have already stated, among the isolated bacteria, there were also strains belonging to genera, already known to be metabolically active over the antimony speciation, and hence, also the antimony geocycling (e.g. *Acinetobacter*, *Pseudomonas*, *Shewanella*), but also the strains with no reported activity towards Sb (*Aeromonas*, *Buttiauxella*, *Pseudarthrobacter*, *Yersinia* and *Exiguobacterium*). In total, 48 bacterial strains obtained from the same iron ochre site were tested against their ability to survive in cultures containing high levels of antimony.

The best performing strains, growing on media highly exceeding the standard limit values of Sb in the environment, were selected and their ability to extract antimony from the medium has been evaluated. Based on the results of ICP-MS measurements, seven bacterial strains (*Aeromonas A21*, *Aeromonas A13*, *Aeromonas A60A*,

Acinetobacter A14, *Buttiauxella A58*, *Shewanella A20A* and *Yersinia A68*) were selected that can accumulate Sb within their biomasses with higher efficiency than the other strains involved.

Although further experiments are needed, it is possible that the isolated bacterial strains may be useful for bioremediation of antimony from a contaminated environment.

CONCLUSIONS

Based on ICP-MS measurements of the dried biomasses we concluded that all the strains can accumulate antimony from growth media to some extent, with strains *Shewanella A20A*, *Buttiauxella A58*, *Yersinia A68* and *Aeromonas A60A* being the most effective.

Acknowledgements: This work was supported by the Grant Agency for Research and Development with project numbers: APVV-21-0212; APVV-17-0317; the Operational Program of Integrated Infrastructure: “DNA barcoding of Slovakia (SK-BOL), as a part of international initiative International Barcode of Life (iBOL)” (ITMS2014+313021W683).

REFERENCES

- Jia, X., Ma, L., Liu, J., Liu, P., Yu, L., Zhou, J., Li, W., Zhou, W., Dong, Z., 2022: Reduction of antimony mobility from Sb-rich smelting slag by *Shewanella oneidensis*: Integrated biosorption and precipitation. *Journal of Hazardous Materials*. 426, 127385.
- Lalinská-Voleková, B., Majerová, H., Kautmanová, I., Brachtýr, O., Szabóová, D., Arendt, D., Brčeková, J., Šottník, P., 2022: Hydrous ferric oxides (HFO's) precipitated from contaminated waters at several abandoned Sb deposits – Interdisciplinary assessment. *Science of The Total Environment*, 821, 153248.
- Liu, H., Li, P., Wang, H., Qing, Ch., Tan, T., Shi, B., Zhang, G., Jiang, Z., Wang, Y., Hasan, S.Z., 2020: Arsenic mobilization affected by extracellular polymeric substances (EPS) of the dissimilatory iron reducing bacteria isolated from high arsenic groundwater. *Science of The Total Environment*, 735, 139501.
- Zhang, H., Hu, X., 2019: Bioadsorption and microbe-mediated reduction of Sb(V) by a marine bacterium in the presence of sulfite/thiosulfate and the mechanism study. *Chemical Engineering Journal*. 359, 755-764.

FOSÍLNE LIPIDY A PAKOMÁRE ODHALUJÚ POSTGLACIÁLNE ZMENY V TATRÁCH

Lucia Žatková, Martina Jambrovič, Rastislav Milovský, Radovan Kyška-Pipík

Ústav vied o Zemi SAV, v.v.i., Ďumbierska 1, 974 04 Banská Bystrica, zatkova@savbb.sk

ÚVOD

Jazerné sedimenty sú zdrojom významných paleontologických informácií. Spojením analýzy fosílnych lipidov a spoločenstiev subfosílnych pakomárov vzniká dôveryhodný nástroj na zachytenie klimatických a environmentálnych zmien v období postglaciálu.

METODIKA

Zo sedimentov jazera ľadovcového pôvodu - Popradského plesa (1494 m n.m.) - boli odobraté vzorky pre analýzu biomarkerov a spoločenstiev pakomárov.

Prvá časť vzoriek bola spracovaná využitím extrakčných a separačných techník (Freimuth et al., 2017). Totálny lipidový extrakt bol rozdelený na kyslú a neutrálnu frakciu procesom saponifikácie. Neutrálna frakcia bola stĺpcovou chromatografiou rozdelená podľa vzrastajúcej polarizácie na ďalšie štyri frakcie (F1-F4). N-alkánová frakcia (F1) bola pre získanie molekulárneho zloženia analyzovaná metódou GC/MS (plynový chromatograf Trace GC Ultra; hmotnostný spektrometer ITQ 900 – Thermo Scientific).

Vzorky sedimentov pre analýzu pakomárov boli preosievané cez 50 µm sito. Následne boli hlavové kapsule pakomárov vyberané pod stereoskopickým mikroskopom (10-40x zväčšenie) a boli pripravené trvalé mikroskopické preparáty (zalievacie médium - Berleseho roztok). Identifikácia prebehla pod biologickým mikroskopom pri 100 – 500 násobnom zväčšení s použitím determinatívnych kľúčov Brooks et al. (2007), Andersen et al. (2013) a Bitušík et al. (2025).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Sedimentárny záznam zachytáva v počiatočnom období prostredie s proglaciálnym charakterom. Biomarkery poukazujú na prostredie tundry s litofytickými lišajníkmi a rašelinníkom, bez prítomnosti vyššej vegetácie. Komunita pakomárov je druhovo chudobná s dominanciou typov *Micropsectra radialis* a *Pseudodiamesa nivosa*, čo naznačuje veľmi chladné, ultraoligotrofné a na kyslík bohaté jazerné prostredie. Takéto podmienky sú pravdepodobne spôsobené pretrvávajúcou prítomnosťou ľadovca v

hornej Zlomiskovej doliny, z ktorej ľadový potok napája Popradské pleso. Uvedený predpoklad je podporený viditeľnou zmenou v litológii sedimentu - prechod z laminovanej ľadovcovej sedimentácie k organickej gyttji - ktorý nastal v období 9 900 kal. r. BP. V rovnakom bode došlo k objaveniu sa a následnému zvyšovaniu koncentrácie diplopténu, ktorý pokladáme za biomarker pôdnych baktérií - naznačuje teda nástup intenzívnej pedogenézy. Posun smerom k teplejšiemu a produktívnejšiemu systému je zrejmý aj z klesajúceho počtu predtým dominantných taxónov pakomárov a zvyšujúcich sa podielov teplomilného typu *Tanytarsus lugens*.

V počiatočnom vývoji plesa nezachytávame prítomnosť abietánov (koniférové biomarkery), čo indikuje postupný vývoj vegetácie okolia plesa s nástupom ihličnanov až v období po vytvorení pôdneho pokryvu (9 700 kal. r. BP). Súčasne zaznamenávame kvantitatívny aj kvalitatívny nárast vegetačných spoločenstiev okolia plesa. Narastá aj taxonomická bohatosť spoločenstiev pakomárov s dominanciou tepelne plastickejších typov *Tanytarsus lugens*, *Psecctrocladius psilopterus* a *Heterotrissocladus marcidus*. Až do polovice neskorého holocénu sa prostredie na základe vysokého podielu rašelinníka a reofilných druhov pakomárov vyznačovalo vyššou vlhkosťou. Po 2 800 kal. r. BP dochádza k poklesu oboch indikátorov (rašelinníka a reofilných druhov pakomárov) so súčasným rozmachom trávnatých spoločenstiev, čo interpretujeme ako posun k suchšiemu podnebiu.

V sedimente z Batizovského plesa (predchádzajúci výskum) abietány úplne absentujú. Porovnaním koncentrácií abietánov v uvedených plesách predpokladáme posun hornej hranice lesa do nadmorskej výšky nad 1500 m n. m. v období po 9 700 kal. r. BP, avšak táto nikdy nedosiahla nadmorskú výšku nad 1900 m n. m.

ZÁVER

Aktualistický princíp, podobnosť holocénnej a súčasnej bioty, sa ukázal byť vhodným a precíznym spôsobom interpretácie chemických stôp v sedimentoch. Pomocou organických markerov v dominantných skupinách rastlín z okolia plies vieme identifikovať zmeny v zložení sedimentov a následne ich interpretovať v zmysle

definovania sukcesie paleoprostredia povodia plies. V kombinácii s analýzou subfosilných spoločenstiev pakomárov vzniká dôveryhodný nástroj na zachytenie klimatických a environmentálnych zmien v období postglaciálu.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektami APVV-20-0358 a VEGA 2-0162-25.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andersen, T., Cranston, P.S., Epler, J.H., 2013:** *Chironomidae of the Holarctic region. Keys and diagnoses - larvae. Insect systematics and evolution, Supplement No 66. Media-Tryck, Lund*
- Bitušik, P., Hamerlík, L., Chamutiová, T., 2025:** *Subfossil Chironomidae of the Western and Eastern Carpathians. An identification guide to larval remains from lake sediments. Koninklijke Brill BV, Leiden*
- Brooks, S.J., Langdon, P.G., Heiri, O., 2007:** *The identification and use of Palaeartic Chironomidae larvae in paleoecology. QRA Technical Guide No. 10. Quaternary Research Association, London*
- Freimuth, E.J., Diefendorf, A.F., Lowell, T.V., 2017:** *Hydrogen isotopes of n-alkanes and n-alkanoic acids as tracers of precipitation in a temperate forest and implications for paleorecords. Geochimica et Cosmochimica Acta 206, 166-183.*

GEOCHÉMIA 2025
Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2025

Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský

Technické spracovanie: doc. RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD., RNDr. Jozef Kordík, PhD.,
Mgr. Nina Beňová

Recenzenti: Všetky príspevky v zborníku prešli anonymným recenzným konaním.

Návrh obálky: Slávka Žideková

Rukopis neprešiel jazykovou úpravou

Tlač a knižárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra

ISBN 978-80-8174-080-0



PRIESKUMY, MONITOROVANIE, SANÁCIE

environmentálnych záťaží a životného prostredia



- * povrchová voda, podzemná voda, pôda
- * hodnotenie zdravotných rizík
- * hodnotenie environmentálnych rizík
- * štúdie uskutočniteľnosti sanácie
- * hydrogeologická agenda

VÝSKUM A VÝVOJ

inovatívnych remediačných prístupov vo vlastnom laboratóriu



NANOREMEDIÁCIA

s použitím nulmocných nanočastíc železa

BIOREMEDIÁCIA

špecializovanými bakteriálnymi kmeňmi

ELEKTROREMEDIÁCIA

zavádzaním jednosmerného prúdu

NAKLADANIE S ODPADMI

a ich likvidácia



LIKVIDÁCIA LIEKOV

s obsahom omamných, psychotropných látok a drogových prekurzorov

ZBER PRENOSNÝCH BATÉRIÍ

zabezpečenie ich ekologickej likvidácie

ENVIRONMENTÁLNE PORADENSTVO

a príprava dokumentácie v oblasti ochrany krajiny



- * komplexná činnosť týkajúca sa environmentálnej legislatívy
- * obalové a odpadové hospodárstvo
- * konzultačná činnosť
- * environmentálne a prevádzkové audity
- * migračné štúdie
- * ohodnotenie ekologického zaťaženia znečistených území





ENVIRONCENTRUM S.R.O.

www.vironcentrum.sk

GEOLOGICKÉ PRÁCE

Sanácie environmentálnych zát'azí
Výskum a vývoj sanačných technológií
Geologické prieskumy životného prostredia
Monitorovanie geologických faktorov
Vzorkovacie práce
Analýzy rizík znečistených území



BIODEGRADÁCIA NEBEZPEČNÝCH ODPADOV



STABILIZÁCIA NEBEZPEČNÝCH ODPADOV



RECYKLÁCIA STAVEBNÝCH ODPADOV



EnviSlovakia, o.z.

KRAJŠIE A LEPŠIE ŽIVOTNÉ PROSTREDIE PRE VŠETKÝCH

cenvis[®]

Podujatie organizované vďaka podpore spoločnosti
Centrum environmentálnych služieb, s.r.o.



**zdravé prostredie bez čiernych skládok
a ekologických záťaží**



kvalitné zdroje pitnej vody



**zlepšenie informovanosti
a environmentálneho povedomia verejnosti**



vzdelávacie aktivity pre deti a mládež



výskum a vývoj v oblasti životného prostredia

**www.envislovakiaoz.sk
www.cenvis.sk**



Laboratóriá ALS

poskytujú komplexné služby v oblasti testovania
všetkých zložiek životného prostredia



- › Voda
PITNÁ | SUROVÁ | PODZEMNÁ | POVRCHOVÁ | ODPADOVÁ | TECHNOLOGICKÁ
TEPLÁ | BAZÉNOVÁ | MINERÁLNA
- › Vzduch
PÔDNY VZDUCH | EMISE | IMISE
- › Pevné matrice a odpady
ZEMINY | SEDIMENTY | PÔDY | KALY | ODPAD A BIOODPAD | POPOL
- › Základné i špeciálne analýzy
LEGISLATÍVNE PARAMETRE | MIKROPOLUTANTY | EKOTOXICITA | MIKROBIOLÓGIA
RÁDIOLÓGIA A INÉ...
- › Akreditovaný odber vzoriek

right solutions. right partner.

alsglobal.sk
alsglobal.com



ŠTÁTNY GEOLOGICKÝ ÚSTAV DIONÝZA ŠTÚRA

Vedeckovýskumná organizácia

- ❖ vykonáva základný a regionálny geologický výskum a prieskum,
- ❖ realizuje geologické mapovanie,
- ❖ vykonáva národné monitorovanie geologických faktorov životného prostredia,
- ❖ vykonáva monitoring, prieskum a sanáciu horninového prostredia,
- ❖ realizuje informačný systém v geológii,
- ❖ registruje, eviduje a sprístupňuje výsledky geologických prác,
- ❖ vykonáva činnosti referenčného geanalytického laboratória,
- ❖ vykonáva funkciu Ústrednej geologickej knižnice Slovenskej republiky.



ŠTÁTNA GEOLOGICKÁ SLUŽBA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

www.geology.sk

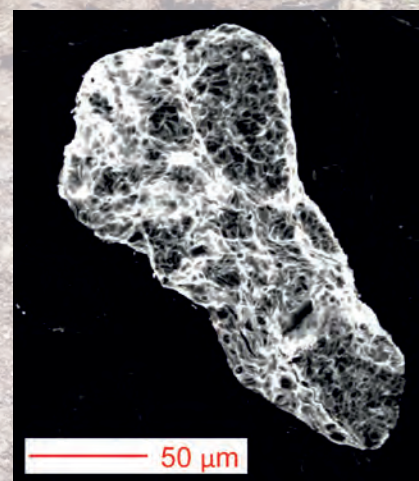
*Minerálne fázy ortuti v ťažobných
odpadoch (La Soterraña, Španielsko)
(foto: M. Vítková)*



*Zvetrávajúce pieskovce impregnované
jarozitom a goethitom, lokalita:
Battenberg, Rheinland-Pfalz, Nemecko
(foto: J. Majzlan)*



*Kolónový experiment testovania biouhľia pri zachytávaní vody
a pôdných plynov (foto: M. Vítková)*



*BSE snímka Sb-oxidu (pôvodne
antimonit) po bakteriálnom biolúhovaní
kontaminovaných pôd (foto: T. Faragó)*

*Monitoring podzemných vôd - areál
bývalého JCP v Štúrove
(foto: M. Jankulár)*



