

KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE



Štátny geologický ústav
Dionýza Štúra v Bratislave
Oddelenie geochemie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochemie

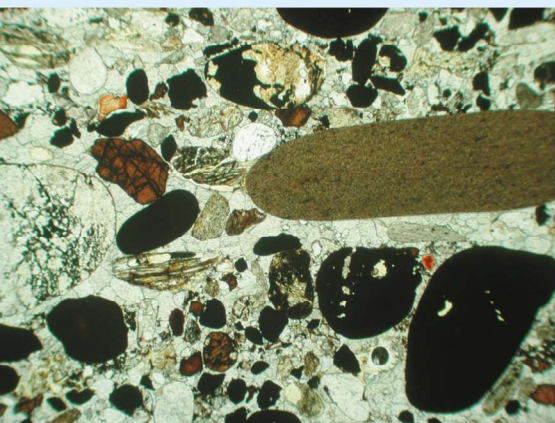


Slovenská asociácia geochemikov



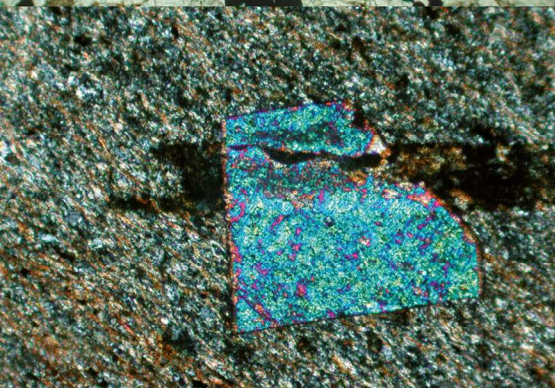
GEOCHÉMIA 2008

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie



Bratislava
4. december 2008

Editori:
Ľubomír Jurkovič, Ondrej Ďurža a Igor Slaninka



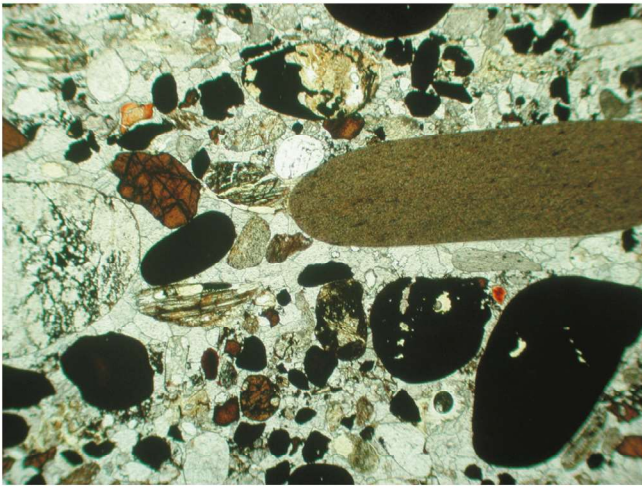
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava



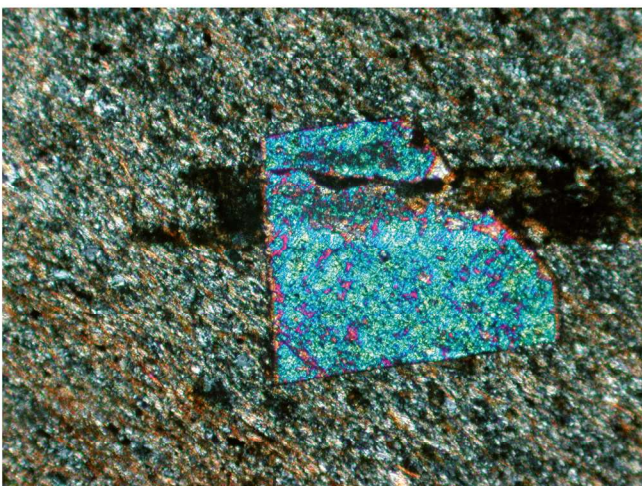
ČMS Antropogénne sedimenty.
Foto: L. Jurkovič



Odkaliskový materiál - Sb ložisko Poproč.
Foto: L. Jurkovič



Psefitická štruktúra zlepenca z lomu na Kurtovej skale.
Foto Š. Méres



Monazit z fylitov - príkrov Bôrky
(výsledný monazitový vek $111 \pm 4,1$ Ma).
Foto Š. Méres

KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava
Oddelenie geochémie životného prostredia

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta
Katedra geochémie

Slovenská asociácia geochemikov



GEOCHÉMIA 2008

**Zborník vedeckých príspevkov
z konferencie**

Bratislava
4. december 2008

Editori

E. Jurkovič, O. Ďurža a I. Slaninka

Čestné predsedníctvo

prof. A. Gáplovský, DrSc. (PriF UK)

RNDr. P. Hanas (MŽP SR)

RNDr. Ľ. Hraško, PhD. (ŠGÚDŠ)

Odborní garanti

Doc. RNDr. J. Čurlík, DrSc. (PriF UK)

Prof. RNDr. B. Fojt, CSc. (MU Brno)

Recenzenti

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

Doc. RNDr. P. Müller, CSc. (ČGS Brno)

Doc. RNDr. O. Ďurža, CSc. (PriF UK)

RNDr. Š. Méres, PhD. (PriF UK)

RNDr. J. Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)

RNDr. Ľ. Jurkovič, PhD. (PriF UK)

Organizačný výbor

prof. Ing. J. Babčan, DrSc. (PriF UK) – čestný predseda

doc. RNDr. O. Ďurža, CSc. (PriF UK)

RNDr. Ľ. Jurkovič, PhD. (PriF UK)

RNDr. J. Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)

Doc. RNDr. P. Müller, CSc. (ČGS Brno)

RNDr. I. Petřík, CSc. (GÚ SAV)

prof. RNDr. M. Putiš, DrSc. (PriF UK)

RNDr. I. Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ)

Predslov

Vážené kolegyně, vážení kolegovia,

už sa stalo tradíciou, že koncom roka, okolo Mikuláša, Katedra geochemie PriF UK, oddelenie Geochemie životného prostredia ŠGÚDŠ a Slovenská asociácia geochemikov usporadúvajú v spolupráci s ďalšími organizáciami a odborníkmi seminár *GEOCHÉMIA*.

Seminár *GEOCHÉMIA*, ktorý v roku 2008 bude organizovaný už jedenásty raz, sa v posledných rokoch stal miestom, kde sú prezentované najnovšie poznatky z geochemickej problematiky riešenej v súčasnosti na Slovensku i v blízkom okolí. Tohtoročný je venovaný významnému životnému jubileu prof. Ing. J. Babčana, DrSc.– jeho osemdesiatinám.

Hlavným cieľom seminára bolo dať možnosť širokému okruhu odborníkov, najmä mladým pracovníkom, v rôznych oblastiach geochemie, prezentovať najnovšie výsledky svojej práce a naznačiť hlavné smery vývoja geochemie a jej aplikácií vo svete i u nás.

Keďže súťaž mladých mala veľký ohlas, tak aj tento rok prebehne v rámci seminára už 7. ročník súťaže o najlepšiu prednášku (cena B. Cambela) a o najlepší poster (cena S. Gazdu) pre účastníkov do 35 rokov.

Ako každý zborník ani tento nie je dokonalý. Veríme však i napriek tomu, že v ňom nájdete mnoho nových poznatkov a námetov na ďalší výskum. Vďaka patrí za ne predovšetkým autorom jednotlivých príspevkov, ako aj všetkým, vrátane sponzorov, ktorí prispeli k úspešnému priebehu seminára a vzniku tohto zborníka.

E. Jurkovič, O. Ďurža a I. Slaninka

Obsah

ĎURŽA, O.: Prof. Ing. Ján Babčan, DrSc. – osemdesiatročný _____	7
ANTOŠKA, R., URÍK, M., ŠEVC, J., KOLENČÍK, M., LITTERA, P. a ČERŇANSKÝ, S.: Sorpcia selénu na anorganické sorbenty a biosorbenty v laboratórnych podmienkach _____	9
BABČAN, J.: Problémy s atmosférami planét _____	12
BAČÍK, P. a UHER, P.: Vzácnoprvková V-Cr-REE mineralizácia v metamorfovaných pyritovo-pyrotitových rudách ložiska Pezinok – Rybníček: nové výsledky a interpretácie _____	15
BODIŠ, D.: Hodnotenie chemického stavu útvarov podzemnej vody na Slovensku _____	17
ČERNÁK, V.: Prvé výsledky štúdie izotopov Sm–Nd systému v horninách zlatníckej formácie (gemerikum, vnútorné Západné Karpaty) _____	21
ČURLÍK, J.: Vplyv geochemických anomálií chrómu a niklu v horninách na ich bazálne geochemické obsahy a variabilitu v pôdach Slovenska _____	25
DEMKO, R., MIKUŠOVÁ, J., SMOLKA, J. a JANEGA, A.: Geochémia a petrológia ryolitov jastrabskej formácie stredoslovenských neovulkanitov Západných Karpát _____	29
ĎURŽA, O.: Magnetická susceptibilita pôd a sedimentov z oblasti povodia potoka Kyjov _____	33
GREGOR, M.: Chemické zloženie a substitučné vzťahy v opále-CT z lokality Dobrica _____	37
HANÁK, J., MÜLLER, P., KRUMLOVÁ, H. a ONDRA, P.: Vzťah stupne zvetráni niektorých typů hornin Českého masivu a jejich chemizmu _____	41
HILLER, E., BARTAL, M. a ZEMANOVÁ, L.: Popolček zo spaľovania biomasy ako regulátor geochemických procesov v systéme pesticíd-pôda _____	45
HOVORIČ, R., JANKULÁR, M., LALINSKÁ, B. a JURKOVIČ, E.: Mineralogicko-geochemický výskum popolového materiálu na odkalisku Poša _____	49
JANOVOVÁ, E.: Eliminácia ťažkých kovov z experimentálnych roztokov využitím rôznych kmeňov druhu <i>Neosartorya fischeri</i> _____	53
KALIŠ, M., MEDVEĎ, J., MATÚŠ, P., BUJDOŠ, M., HAGAROVÁ, I. a KUBOVÁ, J.: Frakcionácia tália v znečistených environmentálnych vzorkách použitím modifikovaného BCR troj-krokového sekvenčného extrakčného postupu a jeho stanovenie atómovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou _____	57
KLIMKO, T., CHOVAN, M. a LALINSKÁ, B.: Produkty sulfidickej oxidácie odkaliskového materiálu na opustenom antimonitovom ložisku Dúbrava v Nízkych Tatrách _____	61
KODĚRA, P., LEXA, J., KRAUS, I., M. GREGOR, M., FALLICK, A. E., BIRŇ, A. a MIKUŠOVÁ, J.: Genéza premien v ryolitovom komplexe jastrabskej formácie južne od Kremnice _____	65
KOHÚT, M., MAGNA, T. a JANOUŠEK, V.: Lítium v granitických horninách Západných Karpát _____	69
KOLENČÍK, M., ŠEVC, J., URÍK, M., ČERŇANSKÝ, S., LITTERA, P., FRONCOVÁ, A. a GREGOR, M.: Definovanie vzťahov a interakcií medzi mikroskopickými vláknitými hubami a vybranými kryštalickými fázami _____	73
KOŠČOVÁ, M. a KYSELOVÁ, K.: Možnosti využitia baktérií izolovaných z pôd kontaminovaných ťažkými kovmi _____	77
LÁNCZOS, T. a MILÍČKA, J.: Geochémia podzemných vôd a plynov neogénnej výplne Dunajskej panvy: súvislosti a priestorové vzťahy _____	81
LAURINC, D.: Geochémia a proveniencia mladopaleozoických pieskocov gemerika _____	85
LITTERA, P., URÍK, M., ŠEVC, J., KOLENČÍK, M., ANTOŠKA, R. a ČERŇANSKÝ, S.: Viazanie arzenu z prírodných kontaminovaných vôd rôznymi typmi (bio)sorbentov _____	89

MACHÁČKOVÁ, L.: Využitie extrakcie tuhou fázou na skoncentrovanie a špeciáciu vanádu a chrómu vo vodách a ich stanovenie metódou atómovej absorpčnej spektrometrie	93
MÉRES, Š., KONEČNÝ, P., IVAN, P., SÝKORA, M. a AUBRECHT, R.: Aké sú a čo vypovedajú monazity z fylitov príkrovu Bôrky?	97
MÉRES, Š., PLAŠIENKA, D., MICHALÍK, M. a JÓZSA, Š.: Lantanoidy v pelagických sedimentoch Západných Karpát – prvé výsledky a predbežné závery	101
MÉRES, Š., SÝKORA M. a AUBRECHT, A.: Poznámky ku genéze rohovcov v kalových vápencoch na lokalite Bralo pri Zázrivej (tatrikum, malm – krieda)	107
PETRÍK, I.: Metasomatické premeny akcesorických minerálov: príklady z granitoidov Západných Karpát	111
PUTIŠ, M., IVAN, P., KOHÚT, M., SPIŠIAK, J., SIMAN, P., SERGEEV, S., ANTONOV, S. A., RADVANEC, M., UHER, P., MÉRES, Š., ONDREJKA, M. a DEMKO, R.: Evolution of the West-Carpathian basement (Slovakia) from the viewpoint of geochronological (SHRIMP) and geochemical data	115
RUŽIČKA, P.: Geochémia metakarbonátov federatskej skupiny južného veporika Západných Karpát	119
SABOVÁ, L., CHMIELEWSKÁ, E. a PETERLIK, H.: Sekvestrácia iónov na multifunkčných biopolymérnych alginát-zeolitových peletách	123
SIROTIK, M. a KUPKOVÁ, V.: Vplyv prídavkov montmorillonitu, drevných pilín a drevného popola na sorpciu fenolu v dnových sedimentoch	127
SLANINKA, I. a ŠEFČÍK, P.: Geochemické mapovanie Európy v rámci EGS – význam, výsledky a perspektívy	131
SPIŠIAK, J. a MIKUŠ T.: Ba a Sr-bohaté fázy v kriedových alkalických vulkanitoch Externých Západných Karpát	135
STRAKA, A. a MÉRES, Š.: Význam izotopov Sm a Nd pre štúdium morských sedimentov	139
SÝKORA, M., MÉRES Š. a KOBULSKÝ J.: Nový nález konglomerátov gosauskej skupiny (?) na Kurtovej skale	143
ŠOTTNÍK, P., JURKOVIČ, L. a LALINSKÁ, B.: Kontaminácia riečnych sedimentov a pôd na lokalitách Dúbrava a Poproč ovplyvnených ťažbou Sb rúd	147
TÖRÖK, P.: Priame stanovenie As, Sb a Se v pôdach metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s elektrotermickou atomizáciou	151
UHER, P., MALACHOVSKÝ, P., PRŠEK, J., ONDREJKA, M. a CHUDÍK, P.: Vzácnoprvková Zr-REE-Nb mineralizácia v metatrachytoch rakoveckej skupiny pri Hnilčíku: produkt interakcie granitových fluíd a okolitých hornín	155
VAVERČÁK, R.: Mineralógia a chemické zloženie pelagických sedimentov so zvýšenými koncentraciami mangánu	159
VĎAČNÝ, M.: Využitie prvkov skupiny vzácnych zemín pri výskume oceánskych sedimentov	163
VESELSKÁ, V., JURKOVIČ, L., JANKULÁR, M. a FRANKOVSKÁ, J.: Experimentálne hodnotenie uvoľňovania As z antropogénnych sedimentov v oblasti Zemianskych Kostolian	167
ZEMANOVÁ, L.: Porovnanie sorpčného správania herbicídov MCPA a acetochlóru pomocou štatistických metód	171

Prof. Ing. Ján Babčan, DrSc. – osemdesiatročný

Ondrej ĎURŽA

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

Dňa 8. apríla sme si pripomenuli životné jubileum prof. Babčana. Jeho rodiskom bolo Závodie pri Žiline. Po maturite na Reálnom gymnáziu v Ružomberku roku 1947 ho študentská cesta zaviedla na vtedajšiu Chemickú fakultu SVŠT v Bratislave, kde sa zamerával na technológiu anorganických látok. Jeho pôsobenie ako asistenta po skončení štúdií na materskej fakulte bolo pomerne krátke. Roku 1952 odišiel do Kutnej Hory, kde sa uplatnil ako chemik analytik v Českomoravskom rudnom prieskume. V chemických laboratóriách Československého rudného prieskumu a neskôr v ÚNS sa prof. Babčan venoval metódam chemického hodnotenia nerastných surovín.

Vedeckú hodnosť kandidáta geologicko-mineralogických vied získal na Univerzite Karlovej v Prahe roku 1958 obhajobou kandidátskej práce s názvom Štúdium redukovateľnosti chloritov.

Od roku 1967 pôsobil ako vedecký pracovník a pedagóg na Univerzite Komenského v Bratislave. Ešte roku 1967 začal prof. Babčan od základu budovať laboratórium experimentálnej geochemie a mineralógie GÚ a rozpracoval jeho dlhodobú koncepciu.

Od vzniku katedry geochemie v roku 1969 sa prof. Babčan stal jej externým členom. Po vzniku Geochemie ako študijného odboru (šk. r. 1970/71) bol poverený založením a vybudovaním geochemickej disciplíny – fyzikálnej geochemie. Pre tento predmet vypracoval učebné texty Základy fyzikálnej geochemie minerogenetických procesov, ktoré vyšli v troch dieloch a stali sa podkladom k modernému chápaniu geochemických procesov. Vôbec autorstvo prof. Babčana, pokiaľ ide o vysokoškolské skriptá, je výnimočné, pretože v priebehu necelých 20 rokov mu vyšlo 9 titulov (jedny v 2. vydaní, 2 v spoluautorstve), teda každé dva roky jedny VŠ skriptá. I keď väčšina z nich vyšla, ešte keď bol externým členom katedry, jasne to dokumentuje jeho vysoko pozitívny vzťah k pedagogike a študentom. Podobne i celoštátna učebnica Geochemie (Academia Praha 1980), ktorej bol členom autorského kolektívu, hovorí o jeho snahe dať poslucháčom do rúk kvalitnú študijnú literatúru. Treba zdôrazniť aj to, že na jej príprave sa zúčastnil ako jediný slovenský zástupca. Vrcholom jeho snaženia z aspektu tvorby didaktických pomôcok bola VŠ učebnica fyzikálnej geochemie, ktorá však, žiaľ, pre nedostatok financií zostala na redakčnom stole vydavateľstva SPN.

Okrem bohatej pedagogickej činnosti sa jubilant intenzívne venoval vedeckej práci. Špecializoval sa na teoretickú geochemiu, predovšetkým fyzikálnu, experimentálnu a environmentálnu. V experimentálnej geochemii sa venoval modelovaniu geochemických procesov. Prof.

J. Babčan sa habilitoval na docenta roku 1973 prácou Príspevok k teórii metasomatických procesov – metasomatizačia karbonátov minerálmi železa. Doktorskú dizertačnú prácu obhájil roku 1978 na tému Teória metasomatických procesov v karbonátových systémoch.

Je autorom viac ako dvoch stoviek publikovaných vedeckých, odborných a popularizačných článkov z rôznych oblastí geochemie, mineralógie, technológie a ekonómie nerastných surovín a životného prostredia. Je autorom jedného československého patentu. V roku 1987 vyšla jeho kniha Vývoj v anorganickej prírode. S desiatkami prednášok vystúpil na rozličných seminároch, konferenciách, kongresoch a prednáškových pobytoch doma i v zahraničí.

Jubilant bol od roku 1972 činný aj v rozličných riadiacich funkciách na Prírodovedeckej fakulte UK. Roku 1972 sa stal vedúcim oddelenia mineralógie, petrografie ložísk a geochemie GÚ UK. Roku 1974 ho vymenovali za riaditeľa GÚ a v tejto funkcii zotrval do roku 1981. V rokoch 1981 až 1988 bol prof. Babčan vedúcim katedry geochemie. V tej dobe bol členom a neskôr i predsedom komisie pre obhajoby kandidátskych dizertačných prác z odboru geochemia, ako aj členom a predsedom celoštátnej komisie pre obhajoby doktorských dizertačných prác z tohto odboru. Taktiež bol členom odborovej rady geológie a tajomníkom odborovej rady geochemie, ktoré boli vytvorené v súvislosti s plánovanou reorganizáciou VŠ štúdia geológie, ako aj členom ďalších významných komisií s celoštátnou i medzinárodnou platnosťou. Jubilant z pozície svojej funkcie ako aj na základe veľmi blízkych kontaktov rozvíjal tradične dobrú spoluprácu so sesterskými katedrami na PRIF UK Karlovej Univerzity v Prahe ako aj na vtedajšej UJEP v Brne.

V roku 1993 odišiel do dôchodku, avšak naďalej pracoval na katedre geochemie v rámci skráteného pracovného úväzku až do roku 1995. I v súčasnej dobe však považujeme prof. Babčana za nášho pracovníka, veď naďalej šíri dobré meno slovenskej geochemickej školy, o čom svedčí aj jeho nová kniha Neživý svet.

Vážený pán profesor Babčan, dovoľte, aby som Vám poďakoval v mene všetkých pracovníkov Katedry geochemie bývalých i súčasných za to, čo ste pre jej zachovanie a pre dobré meno slovenskej geochemie urobili.

Vážený pán profesor, prajem Vám, aby ste prežili ešte veľa pekných chvíľ v plnom zdraví a aby ste sa svojmu „koničkovi“, čo je bezpochyby Vaša práca, v súčasnosti odhaľovanie záhad Vesmíru, mohol venovať ešte veľa rokov.

Sorpcia selénu na anorganické sorbenty a biosorbenty v laboratórnych podmienkach

Roman ANTOŠKA,² Martin URÍK,² Jaroslav ŠEVC,² Marek KOLENČÍK,
¹Pavol LITTERA a ¹Slavomír ČERNÁNSKÝ

¹Katedra ekotoxikológie a fyziotaktiky, ²Geologický ústav
Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; antos@centrum.sk

Úvod

Selén (Se) je polokov, ktorý v životnom prostredí tvorí organické formy a štyri anorganické formy. Organické formy majú v stopovom množstve nezastupiteľnú úlohu vo fyziológii živých organizmov, napriek tomu je ich relatívna toxicita pre vodné ekosystémy vyššia ako pri anorganických formách (Fan a Higashi, 2000). Anorganické formy tvoria selénan (SeO_4^{2-}), seleničitan (SeO_3^{2-}), selenid (Se^{2-}) a elementárny selén (Se^0). Selénan (SeO_4^{2-}) a seleničitan (SeO_3^{2-}) sú dve oxidované formy, rozpustné vo vode a vo vysokej koncentrácii sú toxické pre živé organizmy (Ohlendorf a Santolo, 1994). Elementárny selén (Se^0) je nerozpustný a len málo toxický. Selenid (Se^{2-}) je vysoko toxický, ale rýchlo a spontánne sa na vzduchu oxiduje na neškodnú elementárnu formu selénu.

Selén je široko využívaný najmä v elektrotechnickom priemysle, avšak odpadové vody z niektorých prevádzok obsahujú jeho rozpustné formy. Tieto rozpustné formy selénu však obsahujú aj vody na miestach, kde je selén prírodného pôvodu, viazaný zväčša na sulfidické rudy spolu s meďou (Alloway, 1990). Prírodný výskyt selénu v pôdach a podzemnej vode je z celosvetového hľadiska značne nerovnomerný. Výrazné rozdiely v jeho obsahu v podzemnej vode sú napríklad medzi Slovenskom, celou strednou a severnou Európou ($50,5 \text{ ng.l}^{-1}$) na jednej strane (Alfthan a kol., 1995) a Kaliforniou v Amerike (140 až $1400 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$) na druhej strane (Silvester, 1990 in Zhang a Frankenger, 2003).

Tradičné metódy čistenia odpadových vôd, ako je chemická precipitácia, reverzná osmóza, chemická redukcia železom, či iónová výmena, sú v porovnaní s alternatívnymi metódami nákladnejšie (Frankenger a kol., 2004; Mavrov a kol., 2006). Na odstraňovanie selénu z vôd s vysokým obsahom Se(IV) a Se(VI) sa využívajú rôzne stratégie od sorpcie na minerálne sorbenty, najmä oxyhydroxidy Fe, Mn a Al (Kuan a kol., 1998), cez využívanie mikroorganizmov na metyláciu a volatilizáciu Se (Fan a kol., 1998), až po mikrobiálnu redukciu selénanov a seleničitanov na elementárny selén (Zhang a kol., 2008a).

Ako potenciálna alternatívna metóda k sorpcií na minerálne sorbenty sa javí biosorpcia, teda schopnosť biomasu viazať rôzne látky z vodných roztokov, predovšetkým na bunkových povrchoch. Strandberg a kol. (1981) ju definujú ako súvislú fyzikálno – chemickú interakciu medzi iónom kovu a bunkovými povrchmi. Ióny kovov sa pri biosorpcií viažu na funkčné skupiny bunkových povrchov biosorbentu. Mikroskopické huby patria nepochybne k najlacnejším a najefektívnejším biosorbentom (Kapoor a Viraraghavan, 1995).

V našich experimentoch sme porovnávali sorpčnú kapacitu Se(IV) minerálnych sorbentov a biosorbentov s použitím úpravy močovinou, prípadne oxidmi a hydroxidmi Fe. Rovnako sme skúmali aj vplyv pH na množstvo selénu sorbovaného na neupravenú biomasu a biomasu upravenú močovinou mikroskopickej huby *Aspergillus niger*. Na sorpčné experimenty sme použili mikrobiálnu biomasu *A. niger*, drewnú biomasu (smrekové piliny), zeolit (klinoptilolit, $(\text{K}, \text{Na})_6[\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, Nižný Hrabovec) a oxyhydroxidy železa.

Materiál a metódy

1. Príprava sorbentov

Mikrobiálna biomasu: Biomasu huby *A. niger* sme pripravili statickou kultiváciou. Do Erlenmayerovej banky sme pridali 100 ml vopred pripraveného tekutého SAB živného média. Po inokulácii spórmi *A. niger* a 7-dňovej statickej kultivácií pri laboratórnej teplote sme vytvorenú biomasu prevarili v destilovanej vode. Následne sme ju sušili pri teplote $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Biomasu sme rozotreli v trecej miske.

Zeolit: Zeolit (klinoptilolit, $(\text{K}, \text{Na})_6[\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$), použitý v sorpčných experimentoch, pochádza z priemyselne využívaného ložiska Nižný Hrabovec. Tento bol premytý deionizovanou vodou, vysušený a presíťovaný. Pre sorpčné experimenty sme použili frakciu pod $0,13 \text{ mm}$.

Drewná biomasu: Pri experimentoch boli použité chemicky neupravené smrekové piliny. Použili sme frak-

ciu pod 0,13 mm, ktorú sme opakovane premyli v destilovanej vode.

Oxidy a oxyhydroxidy Fe: Oxidy a oxyhydroxidy Fe sme pripravili kvantitatívnym vyžrážaním roztoku FeCl_3 s roztokom NaOH. Vychádzali sme z ekvivalentných látkových množstiev $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (54,06 g) a NaOH (40 g) v objeme 100 ml destilovanej vody. Po 12 hodinovom trepaní sme suspenziu nechali usadiť a previedli opakovane dekantáciu. Suspenziu sme následne vysušili pri teplote 105 °C.

2. Úpravy sorbentov

Úprava oxidmi a oxihydroxidmi železa: Na úpravu boli použité oxidy a oxihydroxidy železa, ktoré boli pripravené rovnakým spôsobom, ako v bode 1. Suspenziu sme však sušili pri teplote 80 °C do polotuhého stavu, pridali sme v hmotnostnom pomere 1:1 rozotrenú drevnú, mikrobiálnu biomasu alebo zeolit. Po následnom miešaní sme suspenziu sušili pri teplote 105 °C a výsledný tuhý produkt sme po rozotrení presitovali. Pre sorpčné experimenty sme použili frakciu pod 0,13 mm.

Úprava močovinou: 20 g močoviny (Merck, Nemecoko) sme rozpustili v 100 ml destilovanej vody, pridali sme 20 g rozotrenej drevnej, mikrobiálnej biomasy alebo zeolitu. Po 12 hodinovom trepaní (150 ot.min⁻¹) sme suspenziu sušili pri teplote 105 °C. Výsledný tuhý produkt sme po rozotrení presitovali. Pre sorpčné experimenty sme použili frakciu <0,13 mm.

3. Sorpčné experimenty

Schopnosť rôznych druhov sorbentov adsorbovať Se(IV):

Do 200 ml kadičky sme navážili 2 g sorbentu. (Druhy sorbentov a prípadný spôsob ich úpravy sú uvedené v tab.1). Do každej kadičky sme pridali 50 ml roztoku Se(IV) s koncentráciou 2,5 mg.l⁻¹. Následne sme systém nechali trepať na trepačke po dobu 1 hodiny (140 ot . min⁻¹). Po 1 hodine sme roztoky prefiltrovali. Vo filtrátoch sme stanovili obsah Se(IV) na prístroji Ecaflow, Istran, Bratislava. Experimenty boli realizované v 2 opakovaníach.

Závislosť sorpcie Se(IV) neupravenou biomasou a biomasou upravenou močovinou huby A. niger od počiatočného pH roztoku:

Do 200 ml kadičky sme navážili 2 g sorbentu. Po pridaní 50 ml roztoku Se(IV) s koncentráciou 2,5 mg.l⁻¹ sme za stáleho miešania upravili pH na požadované hodnoty (od 4,5 po 10,5). Na úpravu pH sme použili roztoky 1M NaOH a 2M HCl. Po úprave pH sme kadičky z roztokmi trepali po dobu 1 hodiny. Po 1 hodine sme roztoky prefiltrovali. Vo filtrátoch sme stanovili obsah Se(IV) na prístroji Ecaflow, Istran, Bratislava. Experimenty boli realizované v 2 opakovaníach.

Výsledky a diskusia

Schopnosť sorbentov a biosorbentov odstrániť Se(IV) z roztoku, ktoré boli použité v experimentoch, je uvedená v Tab.1. Z uvedených hodnôt vyplýva, že najúčinnnejšie (takmer 100 %) odstránili Se(IV) sorbenty upravené oxyhydroxidmi Fe. Zeolit (klinoptiloloid), drevná a mikrobiálna biomasu v týchto prípadoch slúžili ako nosiče oxyhydroxidov. Tieto zistenia sa zhodujú s poznatkami iných autorov, ktorí realizovali sorpčné experimenty so Se(IV) na oxyhydroxidoch Fe s vysokou účinnosťou (Catalano a kol., 2006; Duc a kol., 2003). Zhang a kol. (2008b) uvádzajú dokonca 97 % účinnosť sorpcie Se(IV) vo forme oxyaniónov na aktívne uhlie upravené oxyhydroxidmi Fe.

Taktiež pri úprave mikrobiálnej a drevnej biomasy močovinou sme pozorovali mierne zvýšenie množstva odstráneného Se(IV) z roztoku v porovnaní s takto neupraveným sorbentom. V literatúre sa úprava pomocou reagentov s obsahom amidových skupín, ktoré zvyšujú počet väzbových miest pre naviazanie oxyaniónov, spomína len v súvislosti so selénu chemicky podobným arzenom (Elizalde-González a kol., 2008).

Mikrobiálna biomasu *A. niger* vykazovala relatívne vysoké množstvo odstráneného Se(IV) z roztoku v porovnaní so zeolitom, či drevnou biomasou. Zeolit (klinoptiloloid) je výborný selektívny menič kationov, avšak Se(IV) vystupuje v roztoku vo forme oxyaniónov, ktoré sa do jeho štruktúry viažu v malej miere. Odlišnosti v stavbe bunkovej steny rastlín (celulóza) a húb (chitín, chitosan) môžu byť príčinou nízkeho množstva odstráneného selénu. Chitín a chitosan totiž obsahujú vo svojej štruktúre amidové skupiny. Tieto sú považované za väzbové miesta pri sorpcii oxyaniónov.

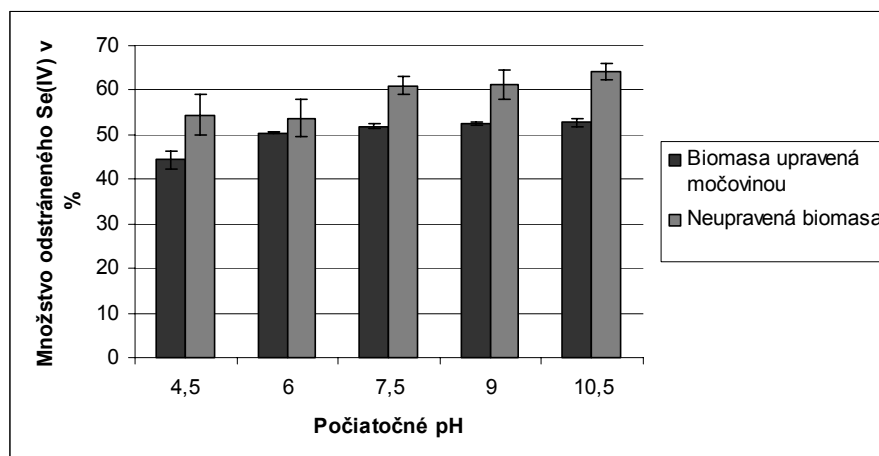
Odstraňovanie Se(IV) pomocou sorpcie na mikrobiálnu biomasu a jej prípadná úprava sa doteraz v literatúre neobjavuje. Niektoré vyššie spomenuté alternatívne metódy využívajúce mikroorganizmy sa zaoberajú ich vplyvom na metyláciu, volatilizáciu poprípade redukcii zlúčenín selénu. V ďalšom experimente sme preto sledovali vplyv pH na množstvo odstráneného Se(IV) z vodného roztoku. Z hodnôt, uvedených v tab.1 vyplýva, že okrem sorbentov upravených Fe, najlepšie odstránili Se(IV) neupravená biomasu a biomasu *A. niger* upravená močovinou. Pri nasledujúcom experimente sme preto sledovali množstvo odstráneného Se(IV) pri rôznych hodnotách pH práve u týchto biosorbentov. Na obr. 1 je znázornená závislosť množstva odstráneného selénu v % od iniciačného pH roztoku. Najvyššie množstvo odstráneného selénu bolo v alkalickkej oblasti, a to pri iniciačnom pH 9 a 10,5. Tento výsledok kvôli absencii literatúry v danej oblasti vieme porovnať len s autormi, skúmajúcimi vplyv pH na sorpciu Se(IV) na ílové minerály, prípadne oxyhydroxidy Fe. Podľa Zhanga a kol. (2008b), ktorí sledovali sorpciu Se(IV) na aktívne

uhlie upravené oxyhydroxidmi Fe, nemala zmena pH v rozsahu 2–8 žiaden vplyv na sorpciu selénu, avšak zmena pH nad 8 spôsobila rapidné zníženie sorpčnej

schopnosti. Duc *a kol.* (2003) rovnako uvádzajú, že pri sorpcii Se(IV) na apatit je optimálne iniciačné pH 8.

Tab. 1 Množstvo Se(IV) odstráneného z roztoku použitím rozličných druhov sorbentov s rôznymi úpravami

Typ sorbentu	Úprava sorbentu	Množstvo odstráneného Se z roztoku (%)	SD (%)
Mikrobiálna biomasa <i>A. niger</i>	–	44,12	4,11
Mikrobiálna biomasa <i>A. niger</i>	močovina	53,60	1,71
Mikrobiálna biomasa <i>A. niger</i>	oxyhydroxidy Fe	100	0,00
Drevná biomasa (piliny)	–	17,4	1,88
Drevná biomasa (piliny)	močovina	21,62	1,27
Drevná biomasa (piliny)	oxyhydroxidy Fe	100	0,00
Drevná biomasa (piliny)	močovina + oxyhydroxidy Fe	100	0,00
Prírodný zeolit (klinoptilolit)	–	8,67	5,27
Prírodný zeolit (klinoptilolit)	močovina	0	0,00
Prírodný zeolit (klinoptilolit)	oxyhydroxidy Fe	100	0,00
Oxidy a oxyhydroxidy Fe	–	100	0,00
Oxidy a oxyhydroxidy Fe	močovina	99,63	0,52



Obr. 1 Závislosť množstva odstráneného Se(IV) biomasou huby *A. niger* upravenej močovinou a neupravenej biomasy od iniciačného pH roztoku

Záver

Najvyššiu účinnosť odstraňovania Se(IV) z vodného roztoku majú sorbenty upravené oxyhydroxidmi Fe (takmer 100%). Pri sorbentoch upravených močovinou sme sledovali mierne zvýšenie množstva odstráneného Se(IV). Najnižšie sorpčné schopnosti boli zistené u zeolitu (klinoptilolit) a drevnej biomasy. Biosorbenty pripravené z biomasy *A. niger*, neupravenej Fe mali účinnosť odstránenia selénu od 45 do 60 %, najvyššie pri iniciačnom pH 9 a 10,5, z tohto dôvodu sa zatiaľ javia ako veľmi perspektívne biosorbenty.

Literatúra

Alfthan G., Wang D., Area A. & Soverib J., 1995: The geochemistry of selenium in groundwaters in Finland. *Sci. Total. Environ.* 162, 93-103

Alloway, B.J. (ed.), 1990: Heavy metals in soils, Blackie and Son Ltd., Glasgow and London, 339

Catalano J. G., Zhang Z., Fenter P. & Bedzyk M. J., 2006: Inner-sphere adsorption geometry of Se(IV) at the hematite (100)-water interface. *J. Colloid. Interface Sci.* 297, 665–671

Duc M., Lefevre G., Fedoroff M., Jeanjean J., Rouchaud C. J., Monteil-Rivera F., Dumonceau J. & Milonjic S., 2003: Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions. *J. Environ. Radioact.* 70, 61–72

Elizalde-González M.P., Mattusch J. & Wennrich R., 2008: Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon methyl orange and arsenic. *Biore-source Technology* 99, 5134–5139

Fan, T.W.M. & Higashi, R.M., 2000: Microphyte-mediated Se biogeochemistry and TTS role in bioremediation of Se ecotoxic consequences. In: UC Salinity/Drainage Program Annual Report 1999–2000, University of California, Center for Water Resources, Riverside, California, 1–10

Fan TW-M., Higashi R.M. & Lane A.N., 1998: Biotransformation of selenium oxyanion by filamentous cyanophyte–

-
- dominated mat cultured from agricultural drainage waters. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 32, 3185-3193
- Frankenberger Jr., W.T., Amerhein, C., Fan, T.W.M., Flaschi, D., Glater, J., Kartinen Jr., E., Kovac, K., Lee, E., Ohlendorf, H.M., Terry N. & Toto A., 2004: Advanced treatment technologies in remediation of seleniferous drainage waters and sediments. *Irrigat. Drain. Syst.* 18, 19-41
- Kapoor A. & Viraraghavan T., 1995: Fungal biosorption-an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review, *Bioresource Technology*, 53, 195-206
- Kuan W.H., Lo S.L., Wang M.K. & Lin C.F., 1998: Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminum-oxide coated sand. *Wat. Res.* 32, 915-923
- Mavrov, V., Stamenov, S., Todorova, E., Chmiel, H. & Erwe, T., 2006: New hybrid electrocoagulation membrane process for removing selenium from industrial wastewater. *Desalination*, 201, 290-296
- Ohlendorf H. M. & Santolo G. M., 1994: Kesterson reservoir past, present, and future: an ecological risk assessment. In: Frankenberger W.T. JR. & Benson S. (eds.): Selenium in the Environment. CRC Press, New York, 69-118
- Strandberg, G. W., Shumate, S. E. & Parrott, J. R., 1981: Microbial cells as biosorbents for heavy metals: accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. *Appl. Environ. Microbiol.* 41, 237-45
- Zhang Y. & Frankenberger W. T., 2003: Factors affecting removal of selenate in agricultural drainage water utilizing rice straw. *Sci. Total. Environ.* 305, 207-216
- Zhang Y., Okeke B. C. & Frankenberger Jr. W.T., 2008a: Bacterial reduction of selenate to elemental selenium utilizing molasses as a carbon source. *Bioresource Technology* 99, 1267-1273
- Zhang N., Lina L-S. & Gangb D., 2008b: Adsorptive selenite removal from water using iron-coated GAC adsorbents. *Water. Res.* 42, 3809-3816

Problémy s atmosférami planét

Ján BABČAN

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

Pred polstoročím významný ruský astronóm a popularizátor astronómie, V. A. Voroncov-Veľjaminov (1958) napísal zaujímavú myšlienku, ktorú možno stručne parafrázovať asi tak, že pokiaľ nebudeme presne vedieť ako vznikli atmosféry planét, nebudeme ani vedieť, ako vznikli samotné planéty. Odvtedy sa toho v poznaní podmienok vzniku planetárnych atmosfér moc nezmenilo. Rozšírili sa síce poznatky o vlastnostiach atmosfér, ale stále, tak ako predtým, sa uvádza, že atmosféry planét vznikli degazáciou planetárnych telies, ale nehovorí sa o tom, ako a kedy sa zložky atmosfér k týmto telesám dostali, ako sa menili a pod.

Problémy vzniku atmosféry planét sú spojené tak so vznikom planét, ako aj s ich zmenami. Všetko nasvedčuje, že sú veľmi tesne zviazané s ich chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami planét a vlastnosťami procesov, do ktorých atmosféry už od ich prahistórie vstúpili. Z takéhoto pohľadu dovoľujem si problémy atmosféry planét slnečnej sústavy predstaviť. Sú to problémy skutočne veľmi zložité, v dnešnom vystúpení sa zameriam hlavne na atmosféry planét terestrickej skupiny.

Na obrázku 1 máme zachytené základné parametre dnešných hustôt planét a parametre ich atmosfér odvodené z hodnôt ich relatívnych molekulových hmotností zložiek atmosféry. Hustotu planét vyjadrujú skutočné údaje (Williams, 2007). Relatívne molekulové hmotnosti (RMH) plyných súčastí atmosfér sú vypočítané z tabuľkových údajov Williamsa (2007-2008) podľa vzorca

$$RMH = \sum (MH/100) \times \% \text{ zložky},$$

kde MH je molekulová hmotnosť daného plynu, % zložky odpovedá percentuálnemu zastúpeniu danej látky v atmosfére planéty.

Pre zemskú atmosféru tento výpočet vyzerá takto:

$$RHM = 0,76 \times 28(N_2) + 0,21 \times 32(O_2) + 0,01 \times 40(Ar) = 29,0$$

Veľmi dôležitou a zatiaľ nevysvetlenou skutočnosťou je, že zatiaľ čo priebeh zmien hustôt planét odpovedá plynulej krivke (niektoré odchýlky sú vysvetlené v posterovej prezentácii „Koľko hmoty sa od Zeme odtrhlo, aby sa mohol vytvoriť Mesiac“) relatívne zmeny molekulových hmotností atmosfér planét terestrickej skupiny

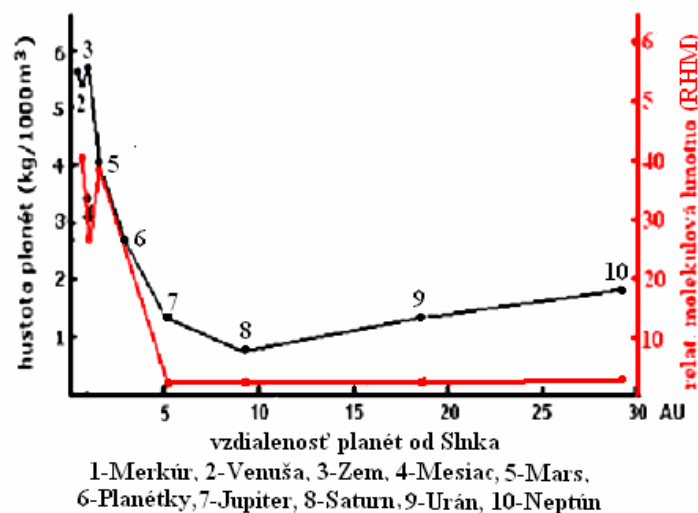
a skupiny obrích planét sa veľkým skokom líšia. Vypadá to tak, ako by uvedené hodnoty týchto dvoch skupín patrili dvom samostatným planetárnym sústavám. Skokovú zmenu v prípade atmosféry Zeme vysvetlím v ďalšom texte.

Uvedené odlišnosti atmosfér planét potvrdzuje aj charakter plyných zložiek atmosfér. V skupine terestrických planét sú majoritnými zložkami CO₂, N₂, O₂ a Ar. V skupine planét gigantov majoritnými zložkami sú H₂, He, CH₄, H₂O, NH₃. Minoritné zastúpenie (udávané v jednotkách mg.kg⁻¹) vlastnosti planét prakticky neovplyvňujú, preto nie sú do hodnoty RMH započítané. Ak predpokladáme, že všetky planéty našej slnečnej sústavy majú rovnaký pôvod, že pochádzajú z rovnakého protoslniečného alebo protoplanetárneho mračna, sú uvedené odlišnosti (obr. 1) veľmi nápadné a interesantné z rôznych dôvodov, napríklad i v otázke, či uvedené dve skupiny majú časovo rovnaký pôvod alebo vznikli v rôznej dobe.

V tabuľke 1 sú uvedené molekuly, ióny a radikály rôznych chemických prvkov zistené v kozmickom priestore. Dá sa predpokladať, že prevažná väčšina z nich tvorí i zložky medzihviezdnych mračien. Všetky uvedené individuá sú plyny, ale len veľmi málo z nich sa ako majoritné zložky účastní na stavbe atmosfér planét. Z majoritných zložiek planét je to v prvom rade CO₂, čo je mimoriadne významné, chýbajú molekuly dusíka a kyslíka. Všetko nasvedčuje, že tieto molekuly vznikli v procesoch transformácie, keď sa „vesmírne“ zložky rozpadli alebo zmenili tak, že zostali len stabilné produkty. Napríklad oxid uhličitý na CO + O disociuje pri 1200 °C len v rozsahu 0,03 %, pri 2500 °C asi 50 % ((Gažo a kol., 1974).

V tabuľke 1 je len veľmi málo zlúčenín, ktoré neobsahujú vodík. V procesoch tvorby planét a ich atmosfér má vodík veľa funkcií, ktoré sú podmienené jednak vysokou koncentráciou vodíka v protoslniečnom mračne, jednak jeho neobyčajnou aktivitou. V tomto smere sú chemické či kozmochemické vlastnosti vodíka opravdu veľmi málo preskúmané. Môžeme sa zmieniť len o niektorých jeho vlastnostiach.

Medzihviezdne mračná sa vesmírom pohybujú pri veľmi nízkych teplotách, napriek tomu v týchto podmien-



Obr. 1 Závislosť hustôt planét a relatívnej molekulovej hmotnosti atmosfér na ich vzdialenosti od Slnka

Tab. 1. Dôležitejšie molekuly, ióny a radikály medzihviezdneho priestoru

Molekuly prvkov	H ₂ , C ₂ , HD, He
Diatómové zoskupenia	CH, CH ⁺ , CO, CS, NS, OH, SiO, SiS
Triatómové zoskupenia	CCH, C ₂ H, COS, HCO, HDO, HCN, HNO, H ₂ O, H ₂ S, N ₂ H, SO ₂ , NHC, SiCl ₂
4 a 5 atómové zoskupenia	C ₂ H ₂ , C ₃ H, C ₃ N, C ₃ O, HNCO, HNCS, HCCO, HCCN, C ₃ H, C ₃ H ₄ , C ₄ H, C ₄ N, CH ₄ , H ₂ C ₂ O, CH ₃ OH, CH ₂ N, C ₃ H ₂ CH ₃ CN, HC ₃ N, H ₂ CNH, HCOOH, NH ₂ CN
6 a viacatómové zoskupenia	CH ₃ OH, CH ₃ CN, CH ₃ SH, C ₃ NH ₂ , H ₂ C ₂ H ₂ , HCONH ₂ , CH ₃ CHO, CH ₃ NH ₂ , CH ₂ CHCN, CH ₃ CHO, CH ₃ CCH, HC ₃ N, CH ₃ C ₃ N, HCOOCH ₃ , CH ₃ C ₄ H, C ₂ H ₅ OH, (CH ₃) ₂ O, CH ₃ CH ₂ CN, CH ₃ CH ₂ OH, CH ₃ CONH ₂ , HC ₆ CN, HC ₇ N, HC ₈ N, HC ₁₀ CN, CH ₃ OC ₂ H ₅ , (C ₂ H ₅) ₂ O

kach vzniká veľa jeho zlúčenín vodíka (tab. 1). V procesoch kolapsu protoslniečnej mračna sú už teploty vysoké, až veľmi vysoké, na ich konci dokonca stomiliónové, ústiace do štartu termojadrových procesov premeny vodíka. Vodíkaté zlúčeniny pôvodného mračna sa rozpadajú a namiesto nich vznikajú iné typy zlúčenín, napríklad rôzne hydridy kovov i nekovov. Väčšina je stála pri vysokých teplotách, pri nízkych sa rozkladajú. Medzi najdôležitejšie patrí hydrid H₂O, ktorý je súčasťou atmosfér planét zemskeho typu, s výnimkou Merkúra a problematický je aj u Venuše. Venuša má v atmosfére len veľmi málo vody, či je viac vody v jej vnútri nie je jasné. Odborníci sa domnievajú, že Venuša vodu stratila, čoho dôkazom je, že na Venuši bola slabá aj vulkanická činnosť. V súčasnej RMH s účasťou vody v atmosfére Venuše nepočítame. Molekulová hmotnosť vody (18,016 g.mol⁻¹) je podstatne nižšia ako príslušná hodnota CO₂ (44,01 18,016 g.mol⁻¹), takže pri gravitačnej diferenciacii planetárnych hmôt alebo pri pôsobení slnečného vetra sa molekuly vody mohli dostať v priestore ďalej, napríklad

na Zemi je to existencia kvapalných vodných rezervárov a v minulosti iste i na Marse. Dôkazy o podobnom jave na Venuši úplne chýbajú.

Vodné moria na Zemi spôsobili, že voda pohltila všetok CO₂ z atmosféry, rozpustená kyselina uhličítá reagovala s kationmi Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ a vzniknuté karbonáty vytvorili mohutné sedimentárne horniny. Tieto procesy spôsobili, že dnešné hodnoty RMH zemskej atmosféry vyvolali dosť hlboký pokles krivky RHM, ako je to znázornené na obrázku 1.

Relatívna molekulová hmotnosť atmosféry Marsu (obr. 1) aj pri obrovskej strate prechavých zložiek (CO₂, H₂O, N₂, Ar) ukazuje, s výnimkou zemskej atmosféry, podobnosť atmosfér, predovšetkým pôvodných planét terestrickej skupiny slnečnej sústavy a zároveň aj potvrdila veľký skok pri prechode od atmosféry terestrických planét k atmosféram planét – gigantov. O detailoch uvedeného skoku pojednám v ďalšom príspevku.

Záver

Otázniky okolo vzniku atmosfér planét našej slnečnej sústavy sa ukazujú ako veľmi zložité problémy a nepriamo vysvetľujú, prečo sa na ich riešení nebadá tak, ako si to astronóm V.A. Voroncov-Vel'jaminov predstavoval. Vznik planetárnych atmosfér a vznik planét by podľa všetkého mali byť prepojené udalosti, ale v prípade atmosfér terestrickej skupiny planét a planét gigantov sa ukázali také odlišnosti, že treba hľadať nové genetické prepojenia.

Literatúra

- Gažo, J. a kol., 1974: Všeobecná a anorganická chémia, Alfa, Bratislava, SNTL, Praha
 Williams, D.R. 2004 – 2007: Planetary Fact Sheet, NASA Goddard Space Flight Center
 Voroncov-Vel'jaminov, V.A., 1958: Rozprávanie o vesmíre. Osveta Martin

Vzácnoprvková V-Cr-REE mineralizácia v metamorfovaných pyritovo-pyrotitových rudách ložiska Pezinok – Rybníček: nové výsledky a interpretácie

¹Peter BAČÍK a ²Pavel UHER

¹Katedra mineralógie a petrológie, ²Katedra ložiskovej geológie,
PriF UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; bacikp@fns.uniba.sk, puher@fns.uniba.sk

Úvod

V paleozoických amfibolických metapyroklastikách so zvýšenými obsahmi pyritu, pyrotitu a organického uhlíka bola na viacerých lokalitách opísaná metamorfna mineralizácia s V-Cr granátom (goldmanit-grossulár-uvarovit s.s.), V-Cr muskovitom, minerálmi epidotovej skupiny (MES), amfibolom, diopsidom, albitom, pumpellyitom (Mg), flogopitom, prehnitom, titanitom, pyritom, pyrotitom a prevažne hydrotermálnym kremeňom a karbonátmi (Uher et al., 2008). Mineralizácia je viazaná na horizonty metapyroklastík, primárne obohatených V, Cr a C_{org} v rámci tzv. produktívnych zón, spojených so stratiformnými ložiskami pyritu a pyrotitu (Cambel a Khun, 1983).

Minerály skupiny epidotu na ložisku Pezinok – Rybníček majú výnimočné zloženie. Patria medzi ne muchinit, disakisit-(La) a klinozoisit bohatý na V a Cr. Pezinok – Rybníček je druhou lokalitou na svete, kde bol opísaný disakisit-(La), po Ultene v Alpách (Tumiati et al., 2005). Muchinit bol doteraz opísaný iba na dvoch lokalitách – Gornaya Shoriya, Rusko (Shepel, Karpenko, 1969) a Kuznetsk v Kazachstane (Karev, 1975).

Výsledky

Chemické zloženie MES a titanitu vo vzorkách z ložiska Pezinok – Rybníček bolo analyzované pomocou elektrónovej mikroanalýzy na prístroji CAMECA SX-100 (ŠGÚDŠ, Bratislava) metódou vlnovo-disperznej analýzy (WDS). Datovanie uraninitu bolo prevedené na rovnakom prístroji U-Th-Pb metódou (CHIME).

Minerály skupiny epidotu na ložisku Pezinok – Rybníček sú obohatené o V, Cr, ale aj REE. Muchinit a disakisit-(La) tvoria jadrá kryštálov a majú navzájom difúzný kontakt. Okraj kryštálov tvoria dve generácie klinozoisitu. Prvá generácia kontinuálne narastá na muchinite. Druhá generácia tvorí lemy na okrajoch a v puklinách kryštálov.

Disakisit-(La) má obsah Mg do 0,58 *apfu*, REE do 0,72 *apfu* a je obohatený o V (do 0,33 *apfu*). Muchinit má

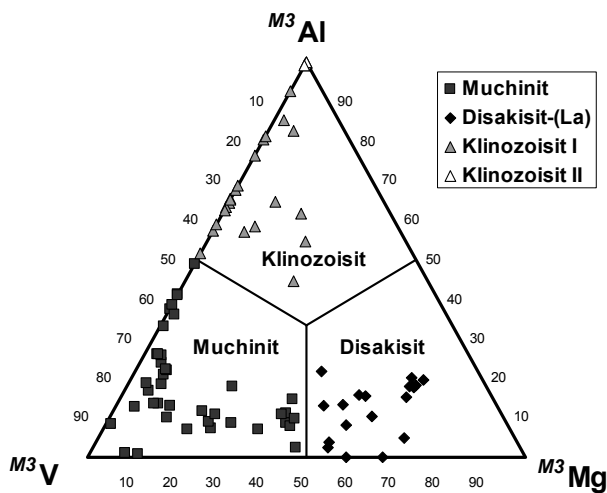
vysoké obsahy REE (do 0,46 *apfu*) a Mg (do 0,32 *apfu*), čo dokazuje plynulý prechod medzi oboma koncovými členmi. Disakisit-(La) aj muchinit majú zvýšené obsahy Cr (do 0,43 *apfu*), obohacovanie o Cr je však lokálne. Muchinit pozvoľne prechádza do klinozoisitu I s poklesom obsahu V (pod 0,40 *apfu*), klesajú aj obsahy Mg (< 0,10 *apfu*) a REE (< 0,25 *apfu*). Chróm sa správa nezávisle na ostatných katiónoch, jeho obsahy dosahujú 0,42 *apfu*, pričom miestami prevažuje v pozícii M3 nad Al. Muchinit aj klinozoisit I sú na okraji zatlačané takmer čistým klinozoisitom II, v ktorom klesajú obsahy V, Cr, Mg a REE pod 0,01 *apfu*. Lokálne boli zistené zvýšené obsahy Fe na kontakte s pyritom, resp. Sr na kontakte s karbonátom.

Kryštalochémia MES z Pezinku – Rybníčka je ovplyvňovaná niekoľkými substitučnými trendmi. Substitúcia CaVMg₁REE₁ sa uplatňuje pri zmene chemického zloženia v trende disakisit-muchinit (Obr. 1, 2). V klinozoisitoch I disakisitovo-muchinitová substitúcia spôsobuje naďalej pokles obsahu REE a Mg a súčasne sa začína uplatňovať klinozoisitovo-muchinitová substitúcia AIV₁ posúvajúca zloženie od muchinitu takmer k čistému klinozoisitu II (obr. 1).

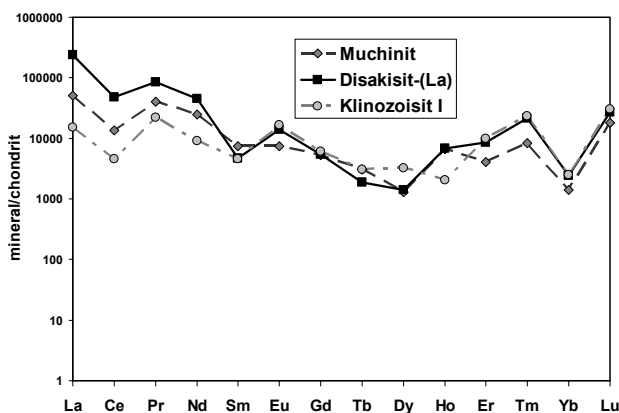
Pozoruhodná je tiež distribúcia REE. Ťažké REE prevládajú nad ťažkými, čo je typické pre MES. Vnútorne zóny kryštálov, obohatené o REE (do 12,26 % La₂O₃, 5,46 % Ce₂O₃ a 5,07 % Nd₂O₃), majú prevahu La nad Ce a Nd. Naopak smerom k okraju klesá celkový obsah REE a súčasne sa mení distribúcia REE na Nd > La > Ce. Obsahy REE normalizované na chondrit vykazujú negatívnu cériovú anomáliu a tiež pokles podielu LREE od disakisitu ku klinozoisitu (obr. 3).

Titanit z Pezinka – Rybníčka má výraznú oscilačnú zonalitu. Je mierne obohatený o V (do 0,05 *apfu*) a tiež Y (do 0,06 *apfu*) a REE (do 0,05 *apfu*), ktoré do štruktúry vstupujú prostredníctvom substitúcie (REE, Y)(Al, V)Ca₁Ti₁.

Ojedinele bol identifikovaný uraninit v podobe cca. 30 μm inklúzie v kremeni. U-Th-Pb datovanie uraninitu poskytlo vek 345 ± 2 Ma.



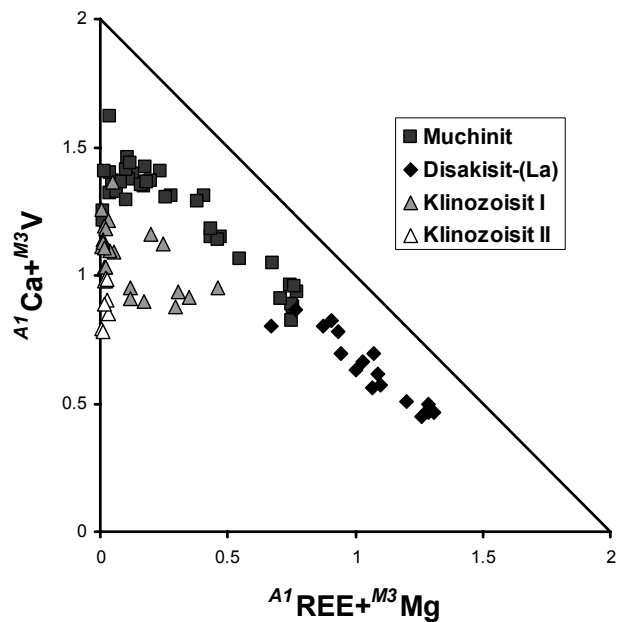
Obr. 1. Klasifikačný ternárny diagram MES Al-V-Mg v pozícii M3.



Obr. 3. Diagram normalizovaných obsahov REE (mineral/chondrit) v muchinite, disakisite-(La) a klinozoisite I.

Diskusia a závery

Pestrá minerálna asociácia na ložisku Pezinok –Rybniček je produktom viacerých geotektonických udalostí. Primárne mafické pyroklastické horniny spojené s pyritovo-pyrotitovou zrudnením typu SEDEX boli obohatené o V, Cr, Fe a Mg (Uher et al., 2008). Pri následnej regionálnej metamorfóze vo fácií zelených bridlic v ranom štádiu hercýnskej orogenézy vzniká jemnozrná silikátová hornina s pyritom. Tá bola v neskorom štádiu hercýnskej orogenézy kontaktne metamorfovaná v dôsledku intrúzie Modranského masívu (Korikovsky et al. 1985). Dôsledkom toho je vznik asociácie silikátov s V-Cr granátom, V-Cr muskovitom, amfibolmi, MES (v postupnosti disakisit-(La) – muchinit – klinozoisit I) a titanom obohateným o V a REE (Uher et al., 2008). Datovanie uraninitu je vo veľmi dobrej korelácii s touto metamorfnou udalosťou. Vznik zriedkavého horečnatého disakisitu-(La), a nie obvyklejšieho železitého allanitu, je dôsledkom primárneho obohatenia protolitu o Mg, pričom Fe sa prednostne koncentrovalo v sulfidoch. Kryštalizácia disakisitu-(La) pravdepodobne zodpovedá vrcholnému štádiu kontaktnej metamorfózy. V neskoršom retrográdnom štádiu metamorfózy a pri poklese teploty vznikali MES s nižšími obsahmi



Obr. 2. Diagram muchinitovo-disakisitovej substitúcie (CaVMg₁REE₁) v MES.

REE a V. Negatívna cériová anomália môže signalizovať oxidáciu prostredia v dôsledku preteplenia horninového prostredia pri kontaktnej metamorfóze.

Najmladšia metamorfná fáza má oproti predchádzajúcej nízkoteplotný charakter. V prehnitovo-pumpellyitovej fácií vznikala asociácia chudobná na V a Cr s pumpellyitom-(Mg), muskovitom II a prehnitom (Uher, 2008). Súčasne vzniká aj pyrit II a siderit, ktoré na kontakte s MES vyvolali vznik reakčných lemov s klinozoisitom II. Táto fáza môže byť spojená s vyznievaním kontaktnej metamorfózy, resp. môže ísť aj o produkt alpskeho tektonometamorfného cyklu.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0557-06.

Literatúra

- Cambel, B., Khun, M., 1983: Geochemical characteristics of black shales from ore-bearing complex of the Malé Karpaty Mts. Geol. Zborník Geol. Carpath., 34, 15–44
- Karev, M.E., 1974: New finds of vanadium-containing minerals in metamorphic rocks of the Kuznetsk Alatau. Geol. Geofiz., 11, 141-143
- Korikovsky, S.P., Cambel, B., Boronikhin, V.A., Putiš, M., Miklós, J., 1985: Phase equilibria and geothermometry of metapelitic hornfels around the Modra granitic massif (Malé Karpaty). Geol. Zborník Geol. Carpath., 36, 51–74
- Shepel, A.V., Karpenko, M.V., 1969: Mukhinite, a new vanadium species of epidote. Doklady Acad. Nauk SSSR, 185, 1342-1345
- Tumiati, S., Godard, G., Martin, S., Nimis, P., Mair, V., Boyer, B., 2005: Dissakisite-(La) from the Ulten zone peridotite (Italian Eastern Alps): A new end-member of the epidote group. Am. Mineral., 90, 1177-1185
- Uher, P., Kováčik, M., Kubiš, M., Shtukenberg, A., Ozdin, D., 2008: Metamorphic vanadian-chromian silicate mineralization in carbon-rich amphibole schists from the Malé Karpaty Mountains, Western Carpathians, Slovakia. Am. Mineral., 93, s. 63-73.

Hodnotenie chemického stavu útvarov podzemnej vody na Slovensku

Dušan BODIŠ

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

Východiskom pre návrh programu opatrení na ochranu a zlepšenie kvality podzemnej vody sú environmentálne ciele. Rámcová smernica o vode 2000/60/ES (Anonym, 2000) stanovuje pre ochranu kvality podzemných vôd nasledovné environmentálne ciele:

- zabrániť alebo obmedziť vstup znečisťujúcich látok do podzemných vôd, zabrániť zhoršeniu stavu všetkých útvarov podzemných vôd;
- dosiahnuť dobrý chemický stav útvarov podzemných vôd do roku 2015, ktorého súčasťou je hodnotenie chemického stavu
- zvrátiť akýkoľvek významný trvalo vzostupný trend znečisťujúcej látky v podzemnej vode.

Aj keď jednotlivé hodnotiace postupy môžu prebiehať a aj prebiehajú oddelene na rôznej úrovni, musia byť vzájomne koordinované a musia sa dopĺňať tak, aby viedli k vypracovaniu komplexného programu opatrení na ochranu a zlepšenie kvality podzemných vôd, ktorý musí byť konkrétny, adresný a podložený relevantnými údajmi.

Hodnotenia musia prebiehať súbežne, zanedbanie ktoréhokoľvek z environmentálnych cieľov bude mať za následok zlyhanie pri vypracovaní programu opatrení.

Prvý environmentálny cieľ je zameraný na ochranu podzemných vôd na lokálnej úrovni a jeho pozornosť je zameraná na hodnotenie samotného zdroja znečistenia a na hodnotenie potenciálnych a/alebo existujúcich únikov znečisťujúcich látok do pôd a podzemných vôd. Pri nových zdrojoch znečistenia musia byť prijaté také opatrenia, ktorými sa zabráni úniku nebezpečných látok do podzemných vôd (skupiny nebezpečných látok patriace do skupín 1 – 5 prílohy VIII Rámcovej smernice o vode), alebo sa únik obmedzí (znečisťujúce látky, ktoré nie sú považované za nebezpečné). Pri existujúcich zdrojoch znečistenia, pri ktorých bol preukázaný únik kontaminantov do pôd a podzemných vôd, je environmentálnym cieľom zabrániť šíreniu znečisťujúcich látok, a tým chrániť možné ohrozené receptory pred znečistením (vodárenské zdroje, povrchová voda, ale aj samotný útvary podzemnej vody pred zhoršovaním jeho chemického stavu). V prípadoch existujúcich kontaminačných mrakov sa vyžaduje hodnotenie trendov v monitorovacích bodoch v rámci kontaminovaného územia, s cieľom zistiť, či sa znečistenie nešíri, nezhoršuje chemický stav útvarov podzemných

vôd a nepredstavuje riziko pre ľudské zdravie a životné prostredie (lokálna riziková analýza podľa čl. 5.5 smernice 2006/118/ES). Pri tomto lokálnom hodnotení sa stanovujú lokálne hodnoty, ktoré pozostávajú z limitných hodnôt (limit value) a hodnôt „porovnávacích“ (compliance value). Limitné hodnoty pri nových zdrojoch znečistenia predstavujú koncentráciu znečisťujúcich látok pri zdroji, t.j. koncentráciu akceptovateľného úniku nebezpečných látok do podzemných vôd. Pre kontaminované územia limitné hodnoty predstavujú cieľové hodnoty pre sanačné práce.

Limitné aj porovnávacie hodnoty sú stanovené za účelom ochrany kvality podzemných vôd na lokálnej úrovni v kontexte environmentálneho cieľa „zabrániť alebo obmedziť vstup znečisťujúcich látok do podzemných vôd“. Preto si ich nemožno zamieňať so štandardmi pre hodnotenie chemického stavu útvarov podzemných vôd, ktorými sú environmentálne normy kvality podzemných vôd a prahové hodnoty. Je však potrebné poznamenať, že v mnohých prípadoch porovnávacie hodnoty budú totožné s prahovými hodnotami. Preto obidva procesy – hodnotenie znečistenia podzemných vôd na lokálnej úrovni a hodnotenie chemického stavu útvarov podzemných vôd na regionálnej úrovni musia prebiehať vo vzájomnej interakcii. Pokiaľ zistené znečistenie spôsobené bodovým zdrojom znečistenia má len lokálny charakter a nemá zásadný negatívny dopad na chemický stav útvarov podzemných vôd a receptory, je potrebné prijať adekvátne opatrenia na lokálnej úrovni na zabránenie šírenia znečistenia, avšak útvary podzemnej vody môže byť hodnotený ako útvary v dobrom chemickom stave.

Druhý environmentálny cieľ na rozdiel od predchádzajúceho sa vzťahuje na útvary podzemných vôd ako celok, ide teda o hodnotenie chemického stavu podzemných vôd na regionálnej úrovni. Útvary podzemnej vody je podľa Rámcovej smernice o vode definovaný ako útvary v dobrom chemickom stave vtedy, ak:

- nevykazuje žiadne vplyvy prieniku slanej vody alebo iných prienikov
- nepresahuje normy kvality platné podľa iných právnych predpisov Spoločenstva v súlade s článkom 17 Rámcovej smernice o vode (smernica 2006/118/ES)

- nie sú také okolnosti, aby viedli k nesplneniu environmentálnych cieľov stanovených v článku 4 Rámцovej smernice o vode pre súvisiace povrchové vody, ani k významnému zhoršeniu ekologickej alebo chemickej kvality takýchto útvarov, ani k žiadnemu významnému poškodeniu suchozemských ekosystémov, priamo závislých podzemnej vode.

Normy kvality pre hodnotenie chemického stavu útvarov podzemných vôd sú stanovené v smernici 2006/118/ES o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality. V súlade s ustanoveniami tejto smernice pre hodnotenie chemického stavu podzemných vôd sa použijú nasledovné kritériá:

- normy kvality podzemnej vody stanovené v prílohe I smernice pre dusičnany a pesticídy
- prahové hodnoty, ktoré musia stanoviť členské štáty na národnej úrovni, úrovni povodia, alebo útvaru podzemných vôd v súlade s postupom uvedeným v prílohe II A.

Prahové hodnoty musia byť stanovené pre všetky znečisťujúce látky (polutanty), skupiny znečisťujúcich látok, alebo indikátorov znečistenia, ktoré boli identifikované v rámci rizikovej analýzy ako znečisťujúce látky prispievajúce k charakterizácii útvarov podzemných vôd ako rizikových.

Postup hodnotenia chemického stavu pozostáva z dvoch základných krokov:

- Vypočítať priemernú hodnotu nameraných údajov v každom monitorovacom bode a porovnať s environmentálnymi normami kvality a prahovými hodnotami. Ak sa nezistí prekročenie noriem kvality a prahových hodnôt v žiadnom z monitorovacích bodov, útvar je zaradený do dobrého chemického stavu.

V prípade, ak sa zistí prekročenie environmentálnych noriem kvality podzemných vôd alebo prahových hodnôt v jednom (alebo viacerých) monitorovacích bodoch, musí sa vykonať ďalšie hodnotenie útvaru podzemných vôd s cieľom zistiť, či znečistenie je významné a či je možné útvar zaradiť do dobrého alebo zlého stavu. Toto hodnotenie pozostáva z nasledovných testov:

- test útvaru podzemnej vody ako celku
- test prieniku slanej vody alebo iných prienikov do útvaru podzemnej vody
- test dopadu znečistenia na povrchové vody
- test dopadu znečistenia na suchozemské ekosystémy
- test dopadu znečistenia na využívané vodárenské zdroje

Postup hodnotenia chemického stavu ÚPV na Slovensku bol prispôsobený podmienkam existujúcich vstupných informácií (výsledky monitoringu kvality podzemných vôd z roku 2007), koncepčnému modelu ÚPV (zahŕňal charakter priepustnosti, hydrogeochemické vlast-

ností horninového prostredia obehu, zraniteľnosť podzemnej vody a generálny smer prúdenia podzemnej vody v ÚPV), potenciálnym difúznym a bodovým zdrojom kontaminácie. Z hľadiska oficiálneho postupu bolo hodnotenie v podmienkach SR modifikované.

Ako už bolo uvedené, ročná priemerná koncentrácia sledovaných zložiek je podkladom pre združenie údajov na úrovni ÚPV. Pod pojmom združovanie údajov rozumieme premietnutie bodových informácií do plošných v rámci ÚPV. Diskusia o metódach združovania dát pre tieto účely aj s uvedením príkladov hodnotenia chemického stavu ÚPV je uvedená v práci Scheidleder et al. (2006).

V ideálnom prípade by mali byť výsledky združovania a odhadovaných parametrov pri aplikácii rôznych metód podobné, v skutočnosti sú však rôzne, pretože sú zaťažené chybou odhadu. Výsledná chyba je spôsobená limitovaným počtom monitorovacích bodov a reprezentatívnosťou monitorovacej siete. Ak uvedené porovnáme s inhomogenitou prírodných podmienok špecifických pre každý ÚPV, môžeme si vytvoriť predstavu o neistotách výsledku. Ďalšou skutočnosťou je však fakt, že bez dobrej znalosti prírodných podmienok, ktoré do hodnotenia vstupujú väčšinou v podobe odbornej hydrogeologickej a hydrogeochemickej recenzie, ktoré sa opierajú najmä o údaje z tematických máp by mali výsledky vyššie hodnoty neistôt.

V zmysle uvedeného, pri hodnotení chemického stavu ÚPV by sme mali odhadnúť nasledovné parametre pre ÚPV:

- Rozsah a percentuálny rozsah (plochu) ÚPV, v ktorom nie sú prekročené hodnoty štandardov kvality, alebo prahové hodnoty.
- Skutočnú priemernú koncentráciu zložky v celom ÚPV.
- Interval spoľahlivosti priemeru pre celý ÚPV.

Tieto parametre je možné odvodiť zo schémy:

(plocha ÚPV, kde koncentrácia je nižšia ako X)/(celková plocha ÚPV)

X = prahová hodnota, alebo hodnota štandardu kvality

Na odhad uvedených parametrov bola použitá metóda krigingu, z ktorej výsledkov boli tieto parametre vypočítané. Z modelovo vypočítaného radu hodnôt pomocou krigingu bol urobený priemer a interval spoľahlivosti pri 95% hladine významnosti. Tento postup má limitácie, ktoré vyplývajú hlavne z počtu monitorovacích bodov v jednotlivých útvaroch podzemnej vody a charaktere priepustnosti horninového prostredia.

Pre kvartérne ÚPV je väčšia pravdepodobnosť vzájomnej plošnej/priestorovej súvislosti medzi monitorovacími bodmi, ktorá vyplýva z medzizrnovej priepustnosti. V týchto podmienkach je v každom ÚPV aplikovaný postup výpočtu hodnoty zložky metódou krigingu, ktorej priemerná ročná koncentrácia prekračuje prahový hodno-

tu. Aplikácia tohto modelu sa použila v prípade minimálne 5 monitorovacích bodov v jednom ÚPV. Uvedené modelové riešenie distribúcie zložky pre celú plochu ÚPV reflektuje prakticky iba numerické hodnoty pri podmienke ich vzájomnej plošnej korelácie. Pre spracovanie modelov neboli použité žiadne iné hydrogeologické, geologické, hydrogeochemické, geografické informácie.

V prípade predkvartérnych ÚPV, ktoré sú charakterizované puklinovou, krasovo-puklinovou, alebo krasovou priepustnosťou a vo väčšine prípadov je v nich počet monitorovacích bodov nižší ako päť, bol spracovaný priemer ročných hodnôt a tento bol zvýšený o 20%. Zvýšenie bolo urobené pre určitú „environmentálnu zabezpečenosť“ vo vzťahu k celému ÚPV.

Dobrá chemická stav bol definovaný ako neprekročenie modelovej priemernej a prahovej hodnoty vybraných parametrov hodnotou horného intervalu spoľahlivosti priemeru jednotlivých parametrov pri 95% hladine významnosti.

Podmienky:

- v prípade ak aj došlo k prekročeniu niektorej podmienky, výsledok bol podrobený odbornej hydrogeochemickej recenzii, ktorou sa rozhodlo o chemickom stave ÚPV

- každý ÚPV bol hodnotený samostatne
- chemický stav nebol hodnotený pre ÚPV, ktoré nemali monitorovací objekt
- ÚPV, ktoré neobsahujú ani jednu zložku prekračujúcu dané kritériá môžeme označiť ako v dobrom chemickom stave.

V dobrom chemickom stave sú ÚPV aj v prípadoch, ak sú prekračované kritériá pre Fe a Mn, pretože tieto ióny majú v prevažnej väčšine kvartérnych aj predkvartérnych ÚPV prírodný pôvod charakterizujúci redukčné prostredie obehu podzemných vôd. Obsah železa a mangánu v podzemných vodách závisí hlavne od zdroja týchto prvkov v horninovom prostredí a prevažujúcich redukčných podmienok v kolektore. Tieto podmienky spĺňajú kvartérne a paleogénne sedimenty a ich kombinácia s triasovými karbonátmi a kvartérnymi sedimentmi v mnohých ÚPV. Prírodným zdrojom železa a mangánu v kvartérnych a predkvartérnych ÚPV sú predovšetkým rozptýlené sulfidy (najmä pyrit) a Mn-Fe oxidy.

Ako príklad hodnotenia chemického stavu uvádzame útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov Hrona v povodí Hron. Priemerné ročné koncentrácie z monitorovacích bodov v tomto ÚPV prekračuje deväť zložiek (tab. 1).

Tab. 1 Štatistické parametre útvaru podzemnej vody

SK 1000700P

	Priemer	Int. spoľahl. -95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
As	0,1139	0,0562	0,1717	0,00005	1,843	0,00040	0,1364
Cl	79,75	71,12	88,38	9,52	175,26	18,41	153,50
Fe	4,537	3,559	5,516	0,005	23,418	0,079	14,161
Mn	0,798	0,635	0,961	0,002	3,919	0,018	2,370
Na	164,69	93,93	235,45	0,42	2290,79	10,12	175,22
NH₄	0,423	0,258	0,588	0,000	5,372	0,007	0,533
NO₃	56,90	49,01	64,79	0,02	255,00	1,26	94,73
Pb	0,0033	0,0028	0,0038	0,00000	0,009	0,00004	0,0078
SO₄	191,52	172,12	210,93	26,23	422,63	57,58	377,93

Prahové hodnoty v rámci celej plochy ÚPV prekračujú z koncentrácií horného intervalu spoľahlivosti krigovaného priemeru zložky As, Cl, NH₄, NO₃, SO₄ a Fe, Mn, ktoré sú prírodného pôvodu. V ÚPV prevládajú z hľadiska využitia krajiny poľnohospodárske areály, bodové zdroje znečistenia so strednou a vysokou mierou rizika voči podzemnej vode sú sústredené najmä v severnej oblasti ÚPV. Vyššie uvedené konštatovanie potvrdzuje aj distribúcia týchto zložiek a percento územia prekračujúce prahové hodnoty v tab. 2.

Z uvedeného modelu v kontexte s ostatnými hodnotiacimi prvkami je zrejme, že distribúcia nadprahových hodnôt Cl, NH₄, NO₃, SO₄ má plošný charakter v dôsledku antropogénnych vplyvov. Zvýšený obsah As v podzemných vodách je pravdepodobne viazaný na bodové zdroje kontaminácie, z ktorých najväčší príspevok As

Tab. 2 Rozsah a percentuálny rozsah prekračujúcich ukazovateľov

SK1000700P

Zložka	Územie presahujúce prahovú hodnotu (km ²)	Územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Na	30,94	4,27
As	304,17	42,03
Fe	630,91	87,17
Mn	526,36	72,72
NH₄	159,27	22,01
NO₃	637,5	88,08
Cl	500,08	69,09
Pb	272,66	37,67
SO₄	439,87	60,77

predpokladáme z odvodňovacích štôlní banskoštiavnického rudného revíru, bol však zistený aj v ďalších monitorovacích objektoch na 42 % ploche ÚPV.

Obsah pesticídov, konkrétne atrazínu prekračuje prahovú hodnotu lokálne, iba v jednom monitorovacom bode.

ÚPV SK 1000700P možno hodnotiť ako útvar so zlým chemickým stavom podzemných vôd, ktorý je zapríčinený obsahom Cl, NH₄, NO₃, SO₄ a As.

Literatúra

- Anonym, 2000: Smernica 2000/60/ES Európskeho parlamentu a Rady z 23. októbra 2000 ustanovujúca rámec pôsobnosti spoločenstva v oblasti vodnej politiky. Úradný vestník Európskych spoločenstiev, Brusel, 67.
- Scheidleder, A., Uhlig, S., Schramm, C., Blum, A., Bronders, J., 2006: Report on the integrated data aggregation methodology. BRIDGE project.

Prvé výsledky štúdie izotopov Sm–Nd systému v horninách zlatníckej formácie (gemerikum, vnútorné Západné Karpaty)

Vladimír ČERNÁK

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

Príspevok prináša prvé výsledky izotopových pomerov Sm–Nd systému z vybraných hornín zlatníckej formácie gemerika, ktoré významným spôsobom napomôžu pri rekonštrukcii prostredia vzniku horninových súborov a geodynamickéj pozície celej jednotky.

Izotopové zloženie Nd spolu s určením koncentrácií Sm v horninách a mineráloch umožňuje získať dva druhy informácií:

- ak sú splnené modelové podmienky možno určiť „vek“ radiačného systému,
- z analytických údajov možno tiež identifikovať pôvodné zdroje skúmaných hornín, čo predstavuje mimoriadne cennú geochemickú a petrologickú informáciu pri štúdiu vzniku magmatických a metamorfovaných hornín umiestnených v zemskej kôre (Kráľ, Nováková, 2004)

Neodým ($Z=60$) a samárium ($Z=62$) patria do skupiny ľahkých vzácnych zemín (LREE, skupiny IIIA periodického systému) a vyznačujú sa litofilnými vlastnosťami. Neodým sa vyskytuje vo forme siedmich prírodných izotopov, ako rádiogénnych, tak aj rádioaktívnych s dlhým polčasom rozpadu. Samárium ma rovnako sedem v prírode sa vyskytujúcich sa izotopov (Stosch, 2004).

Treba zdôrazniť, že zmeny prírodného zastúpenia izotopu ^{144}Nd , a ^{145}Nd v priebehu geologického vývoja Zeme sú zanedbateľné a v rámci súčasných analytických metód v podstate nezistiteľné. Preto sa pri geologických aplikáciách považujú ^{144}Nd a ^{145}Nd za stabilné izotopy a sú používané pre normalizáciu v Sm – Nd geochronológii. Omnoho dôležitejší je alfa rozpad ^{147}Sm na ^{143}Nd (polčas rozpadu $1,06 \times 10^{11}$ rokov), ktorý sa používa pre geologickú aplikáciu (White, 1998).

Podobne ako pri Rb–Sr metóde, aj Sm–Nd datovanie vychádza zo zákona radioaktívneho rozpadu. Pri Sm – Nd metóde je potrebné k datovaniu stanoviť pomer $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ s presnosťou až na úroveň 0,001 % a koncentrácie Sm a Nd (izotopové riedenie ^{149}Sm , ^{145}Nd alebo ^{150}Nd , ICP–MS) s presnosťou až na 1,5 %. Analýza izotopových pomerov je možná len na hmotnostných spektrometroch so sektorovým magnetom (TIMS, resp. MC ICP MS), určenie presných koncentrácií týchto prv-

kov je v súčasnosti možné viacerými metódami. V tomto smere dominuje metóda izotopového riedenia, ktorá je z hľadiska presnosti a veľkosti analyzovanej vzorky bezkonkurenčná (Kráľ & Nováková, 2004; Janoušek, 1999).

Ako materiál sa dá použiť minerálna fáza (ultra)bazických magmatických a metamorfovaných hornín (granát, klinopyroxén, amfibol, plagioklas, ilmenit, apatit, monazit, zirkón) ako aj vzorky celkovej horniny (Janoušek, 1999).

Samárium, ako aj neodým sú inkompatibilné prvky, t. j. koncentrácie Sm a Nd narastajú s frakcionáciou. Sú geochemicky špecifické tým, že ich koncentrácia v najrozšírejších typoch magmatických a metamorfovaných hornín vrchnej kôry je nízka – priemerne $7,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ Sm a 40 mg.kg^{-1} Nd (Kráľ & Nováková, 2004; Janoušek, 1999).

Sm–Nd metóda sa používa hlavne pre datovanie kryštalizačných vekov magmatických hornín (starších než cca 50 Ma), veku priemerného zdroja sedimentárnych hornín (izochróna celkovej horniny) a metamorfných kryštalizačných vekov (metóda minerál – minerál a minerál – celková hornina). Metóda je užitočná hlavne na datovanie mafických a ultramafických hornín, ktoré sú obvykle ťažko datovateľné inými technikami. Využíva sa najmä pre určenie veku efúzie vulkanitov, pri plutonických systémoch sú to veky intrúzií a priebeh chladnutia (najmä bazických vulkanitov – rýchle chladnutie, ťažko datovateľné Rb/Sr a U/Pb metódami) a pri metamorfótoch hlavne vek protolitu a metamorfózy a termálny priebeh metamorfózy. Prvky vzácnych zemín, a teda aj Sm a Nd sú oproti napr. Rb–Sr systému odolnejšie voči alterácií (Kráľ & Nováková, 2004; Janoušek, 1999; Stosch, 2004; White, 1998).

Výsledky tejto štúdie sú orientované hlavne na petrogenézu magmatických hornín, k čomu slúžia izotopy Nd pri rekonštrukcii pôvodu magmatických hornín (identifikácia zdroja, ale napr. aj modelovanie miešania dvoch rozdielnych magiem a modelovanie procesov asimilácie a frakčnej kryštalizácie). Je možné stanoviť aj Nd modelový vek, ktorý využíva okamžik oddelenia horniny od rezervoáru so známym izotopickým vývojom. Najčastej-

šie je porovnávané s rezervoárom CHUR (reprezentuje pôvodné zloženie Zeme) alebo DM (zloženie zemského plášťa) (Janoušek, 1999).

Analyzovaných bolo päť vzoriek zo zlatníckej formácie gemerika. Jednu skupinu vzoriek tvorili metabazalty (vzorky FD–238, FD–312 a FD–398), ktoré boli odobrané z rôznych lokalít a lišili sa aj štruktúrnymi znakmi. Vzorka FD–238 predstavuje porfyrický metabazalt z okolia Hnilčíka, FD–312 afyrický metabazalt z Grajnára a FD–398 primárne sklovitý metabazalt z okolia Dobšinej. Druhú skupinu predstavovali vzorky FD – 429, čo je metagabro z lokality Rudňany–Závistlivec a vzorka FD–464, reprezentovaná metaandezitom (keratofýr) zo Zlatníka.

Sm–Nd izotopové pomery a určenie ich koncentrácií boli stanovené na hmotnostnom spektrometri so sektorovým magnetom Triton-MC a metódou izotopového riešenia. Práškové preparáty boli rozpustené v zmesi kyselín HF a HNO₃ a HClO₄. Pred rozkladom boli dôkladne premiešané s roztokom ¹⁴⁹Sm - ¹⁴⁶Nd, t.j. do analyzovanej vzorky sa pridáva nabohatený izotop daného prvku, ktorý je v prírodných izotopových zmesiach minoritný (spike). Zo zmeny prírodného izotopového pomeru vo vzorke sa potom vypočíta koncentrácia analyzovaného prvku (Kráľ, Nováková, 2004).

REE boli separované za použitia štandardnej metódy kationovej výmeny. Separácia Sm a Nd sa realizovala použitím extrakčnej chromatografie a vpustením do minikolón naplnených iontomeničom HDEHP pokrytým teflonovým práškom. Nevyužitú množstvá sú 0,1 – 0,2 ng pre Sm a 0,1 – 0,5 ng pre Nd. Presnosť merania Sm a Nd sa pohybuje okolo ± 0,5 %, ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd - ± 0,5 % (2s). Presnosť merania bola kontrolovaná použitím štandardu La Jolla, pre ktorý sa izotopový pomer ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd udáva rovný 0,511860. Počas merania vážený priemer približujúcich 10 Nd štandardov poskytol hodnoty 0,511872±15 (2s) pre ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd. Ako normalizačný pomer s korekciou na frakcionáciu bol použitý prírodný pomer nerádio- génych izotopov ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd 0,7219.

Skúmané vzorky sú reprezentantmi magmatických hornín paleozoickej zlatníckej formácie gemerika. Podľa posledných údajov zlatníckej súvrstvie bolo vyčlenené z dobšinskej skupiny a definované ako samostatná jednotka – relikť oceánskej kôry zaoblúkového bazéna v ranom štádiu otvárania sa. Na základe určenia geochemického typu bazaltov blízke k BABB v kombinácii s litologickými údajmi sa zistil jej suprasubdukčný ofiolitový pôvod a príbuznosť ku kôre recentných zaoblúkových bazénov (Ivan, 1996, 1997).

Podľa predbežných výsledkov geochronologického výskumu je zlatnícka formácia staršia ako karbón (cca 370 Ma – devón; Putiš et al., 2007) a metamorfované sedimenty tvoriace vrchnú časť jej litologického profilu sú v prevažnej miere tvorené vulkanoklastickým materiálom primárne pochádzajúcim zo susediaceho vulkanického oblúka (Mérés et al., 2008b).

Zlatnícka formácia je tvorená predovšetkým veľmi slabo až slabo metamorfovanými zelenkastobielymi až zelenými efuzívnymi bazaltami, zriedkavejšie sa vyskytujú metamorfované intruzívne metadolerity a metagabrá. Zriedkavo boli zistené aj acidnejšie metavulkanity.

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

Metabazalty sú dominantným typom vyskytujúci sa v zlatníckej formácii. Pôvodne boli definované ako metamorfované vulkanoklastiká (Bajaník et al., 1983), ale podrobným petrografickým štúdiom boli definované ako metabazalty, metadolerity a metagabrá.

Makroskopicky sú svetlozelenej, tmavozelenej až šedozelenej farby. Väčšinou sú to masívne horniny, zriedkavejšie do rôznej miery tlakovo usmernené až mylonitizované typy.

Analyzované horniny prvej skupiny t.j. metabazalty (vzorky FD–238, FD– 312 a FD–398), mikroskopicky predstavujú strednozrnité afyrické až porfyrické horniny s prevažne usmernenou heterogranoblastickou, blastofitickou (ofitickou), až tholeiitickou štruktúrou. Štruktúra matrix vykazuje miestami deformačné fenomény.

Prevládajúcimi pôvodnými magmatickými minerálmi boli plagioklas a klinopyroxén. Z nich sa vo forme relikto- v zachoval len klinopyroxén. Jeho zrná majú hypidiomorfné obmedzenie, stĺpčekovitý habitus a nerovnakú veľkosť. Na okrajoch sa vyskytujú ihličky aktinolitu. Prevláda naružovelá farba zrn, hoci nerovnakej intenzity sfarbenia. Zonálne pyroxény neboli v analyzovaných vzorkách prítomné. Začínajúca metamorfna premena spôsobuje zakalenie rovnako, ako u premeneného plagioklasu. Priestor medzi zrnami klinopyroxénu je vyplnený najmä agregátom drobnozrnitého albitu. Okraje alebo aj jednotlivé zrná pôvodného bazického plagioklasu sú nahradené prehnitom, zoizitom/kli-nozoizitom až epidotom v podoe hnedastej masy zakaleného vzhľadu. Epidot vytvára aj hypidiomorfné zrná spravidla v asociácii s chloritom. Prítomný je aj leukoxenizovaný titanit a akcesoricky aj karbonát. Hojná je impregnácia pyritom. V pôvodne sklovitom metabazalte je sklo nahradené zakaleným agregátom drobnozrnitého chloritu, albitu a minerálov epidotovej skupiny.

Druhú skupinu hornín reprezentujú vzorky FD–429, čo je metagabro z lokality Rudňany – Závistlivec a vzorka FD–464, reprezentovaná metaandezitom (keratofýr) zo Zlatníka. Mikroskopicky majú spravidla pozorovateľnú reliktnú gabrofitickú až gabrovo zrnitú štruktúru. Meta-

andezit má porfýrickú štruktúru. Miestami sa v oboch vzorkách vyskytujú znaky miernej deformácie. Pôvodná štruktúra je pozmenená naloženými metamorfnými procesmi v oboch vzorkách.

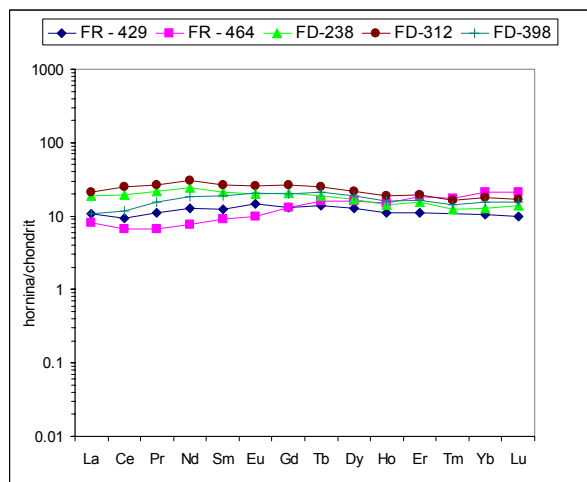
V metagabre sa z pôvodných minerálov zachoval najmä bázický plagioklas a klinopyroxén. Plagioklas vytvára lištovité formy a stĺpčeky a je silne saussuritizovaný. Tento proces nahradil zrná plagioklasu agregátom klinozoisitu a epidotu, niekde aj svetlou sľudou a albitom. Klinopyroxén je zatláčaný amfibolom a chloritom, pričom vzniká aj drobný titanitový pigment. Amfibol sa vyskytuje vo viacerých formách a tvaroch, niekedy v tvare zonálnych zrn. Je väčšinou hypidomorfne obmedzený a prevažne hnedej farby, miestami modrastého až zeleného sfarbenia, prípadne je až bezfarebný. Zložením zodpovedá pargasitu, magnéziohornblendu resp. aktinolit. Metagabro obsahuje taktiež v malom množstve idiomorfne zrná ilmenitu, prevažne leukoxenizovaného. Akcesoricky je prítomný aj pyrit vo forme zrniek a žilky karbonátu.

Keratofýr je tvorený fenokrystami a drobnými zrnkami albitu v základnej hmote. Akcesoricky sa miestami vyskytujú hypidiomorfne obmedzené zrná draselného živca, undulózneho kremeňa a kalcitových žiliek. Z mafických minerálov dominuje biotit, vo forme agregátov a izolovaných líšt. Miestami sa vyskytuje zelený, miestami hnedastý amfibol.

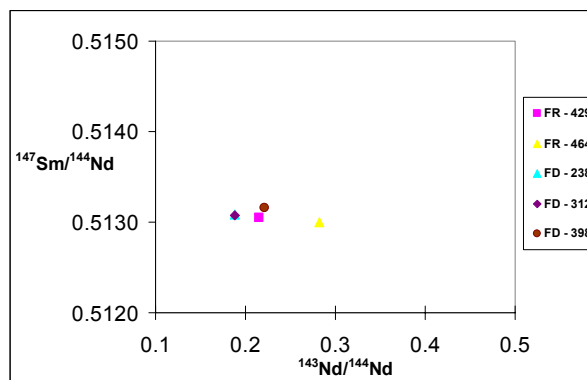
Metabazalty zlatnickej formácie boli na základe geochemických charakteristík identifikované ako typ BABB – bazalty zaoblúkových bazénov (Ivan, 1997). Tomuto typu zodpovedajú aj analyzované metabazalty. Charakteristické sú ploché obrazy normalizovaných obsahov REE a v porovnaní s typickými oceánskymi bazaltami typu N-MORB menší deficit LREE (obr. 1). Napriek petrografickej odlišnosti a rôznym lokalitám vykazujú značnú zhodu. Tvarom podobný normalizovaný obraz metagabra ukazuje na zhodný pôvod s metabazaltami a príslušnosť k tzv. vrchným gabrám v rámci ofiolitového profilu. Plochý obraz metaandezitu (keratofýru) podobný metabazaltom nasvedčuje, že ide o diferenciat bazaltovej magmy.

Izotopické zloženie všetkých skúmaných je blízke (obr. 2). Priemerná hodnota z analyzovaných piatich vzoriek $\epsilon_{Nd}^{143} = +8,48552$ voči CHUR, čo znamená, že zdrojový materiál analyzovaných hornín mal vyšší pomer Sm/Nd v porovnaní s CHUR („Chondritic Uniform Reservoir“). Ak je totiž hodnota $\epsilon_{Nd}^{143} > 0$, hornina pochádza zo zdroja s vysokými Sm/Nd pomermi, typického pre plášťové domény ochudobnené o inkompatibilné prvky vďaka predchádzajúcemu parciálnemu taveniu, označované ako ochudobnený plášť (DM resp. DMM - depleted mantle material). Z plášťa odchádzajú magmy relatívne bohatšie na Nd voči Sm, plášť zostáva relatívne obohatený o ľahké Sm. Rádiogénny Nd sa hromadí v plášti a čím plášť podlieha viac vytavovaniu a ochudobňovaniu, tým sú vyššie kladné hodnoty ϵ_{Nd}^{143} . Zemská kôra ma naopak nižšie záporné hodnoty ϵ_{Nd}^{143} . Sm – Nd systém funguje

presne naopak ako systém Rb/Sr, kde sa rádiogénne Sr akumuluje v kôre, tak v prípade Sm – Nd systému sa rádiogénny Nd hromadí v plášti (Stosch, 2004).



Obr. 1 Normalizované obsahy prvkov skupiny vzácnych zemin z analyzovaných vzoriek hornín zlatnickej formácie (bližší opis v texte)



Obr. 2 Priemer izotopových pomerov a koncentrácií Sm – Nd systému: $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} / ^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$

To znamená, že všetky analyzované horniny reprezentujú pôvodom plášťové magmy pochádzajúce z ochudobneného plášťového rezervoáru DMM bez žiadneho zrejmeho vplyvu kôrového materiálu. Zdroj DMM je typickým zdrojom oceánskych N-MORB bazaltov a zo zhodného zdroja pochádzajú aj bazalty typu BABB z bazénov za intraoceánskymi oblúkmi. Izotopické pomery Nd v prípade metabazaltov zlatnickej formácie sú teda v súlade s ich zaradením k typu BABB, ktoré bolo odvodené z distribúcie stopových prvkov.

Prezentované výsledky predstavujú vôbec prvé zverejnené hodnoty Sm–Nd systému z tejto oblasti. Zo Západných Karpát sú známe z metabazaltov len výsledky z Malých Karpát $\epsilon_{Nd}^{143} = \sim +9$ (Ivan et al., 2007). Vzhľadom na skutočnosť, že ide o horniny rovnakého veku a pôvodu, nie je prekvapením aj zhoda ich izotopového zloženia Nd.

PodĎakovanie: Predkladané výsledky boli získané v rámci výskumu financovaného grantami N SPP 42/2/2007 Hlavička a UK 303/2008.

Literatúra

- Bajaník, Š., Hanzel, V., Ivanička, J., Mello, J., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vozár, J., Vozárová, A., 1983: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria – východná časť v mierke 1:50 000. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 1 – 223
- Ivan, P., 1996: Problems of geodynamic evolution and geological structure of the paleozoic of gemeric unit (Inner Western Carpathians) as inferred from magmatic rock study. *Slovak Geol. Mag.*, 3-4, 239 – 244
- Ivan, P., 1997: Rakovec and Zlatník Formations: two different relics of the pre-Alpine back-arc basin crust in the inner Western Carpathians. In: Grečula, P., Hovorka, D., Putiš, M. (eds.): *Geological evolution of the Western Carpathians*. Bratislava, Mineralia slov., Monogr., 281 - 288
- Ivan P., Méres Š., Pin C., 2007: Pre-Variscan oceanic crust in the Tatric Unit of the Western Carpathians: geochemical and Nd isotope evidence. *Abstract. Géol. France, 2007, 2, 107*
- Janoušek, V., 1999: Interpreting Sr – Nd isotopic data from magmatic and metamorphic rocks: Numerical recipes and exercises. *Česká geologická služba, Praha, 1 – 15*. <http://petrol.natur.cuni.cz/~janousek/izokurz/cviceni/smnd.pdf>
- Král, J., Nováková, J., 2004: Separácia a kvantitatívna analýza Sr, Nd a Sm z geologických vzoriek pre izotopovo – geochemické aplikácie. In: Ďurža, O., Rapant, S. (Eds.), *Geochémia 2004 – Zborník referátov, Konferencie, Sympóziá, Semináre, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 87 – 88*
- Méres, Š., Ivan P., Vdačný, M., 2008a: Výskyt, zloženie a petrogenetický význam detritických spinelov v metasedimentoch zlatnickej formácie In: Jurkovič, L. (Ed.), *Cambelove dni 2008 – Geochémia – Základná a aplikovaná geoveda, Zborník príspevkov z konferencie, UK Bratislava, 17 – 20*
- Méres Š., Ivan P., Vdačný M., 2008b: Zlatnícka formácia (devón?) ako relikť zaoblúkového bazéna na severe gemerika: dôkazy zo štúdia metasedimentov. In: Jurkovič, L. (Ed.), *Cambelove dni 2008 – Geochémia – Základná a aplikovaná geoveda, Zborník príspevkov z konferencie, UK Bratislava, 85 – 90*.
- Putiš M., Sergeev S., Larionov A., Siman P., Kohút M., Spišiak J., Radvanec M., Uher P., Ondrejka M., Paderin I., 2007: Evolution and origin of the West – Carpathian pre – Mesozoic basement, dated by SHRIMP, In: Ďurža, O., Rapant, S. (Eds.), *Geochémia 2007 – Zbor. referátov, Konferencie, Sympóziá, Semináre, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 126 – 127*
- Stosch G. H., 2004: *Einführung in die isotopengeochemie*. Institut für Mineralogie und Geochemie Universität Karlsruhe, 206. <http://petrol.natur.cuni.cz/~janousek/izokurz/PDF/Stosch%20Isotopengeochemie.pdf>
- White M. W., 1998: *Isotope Geochemistry*. Cornell University, 656. www.geo.cornell.edu/geology/classes/Geo656/656home.html

Vplyv geochemických anomálii chrómu a niklu v horninách na ich bazálne geochemické obsahy a variabilitu v pôdach Slovenska

Ján ČURLÍK

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

Úvod

Pôdy sú zdrojom aj prepadom potenciálne toxických stopových prvkov (PTSP). Ich pôvod môže byť geogénny alebo *antropogénny*. Medzi PTSP patria tiež chróm a nikel, ktoré môžu mať toxické vplyvy na živé organizmy. Anomálny výskyt chrómu a niklu v pôdach je známy v mnohých krajinách sveta, kde vystupujú ultrabázické horniny, ktoré obsahujú tmavé minerály (pyroxény, amfiboly, olivín, chromity, chrómspinely). Súborne sa označujú ako serpentínické pôdy a vyznačujú sa celým radom osobitostí. Majú nedostatok vápnika a nadbytok horčíka, vysoký podiel potenciálne toxických prvkov (Cr, Ni, Co, Mo, V) a alkalickú reakciu. To samozrejme limituje ich úrodnosť, možné prejavy toxicity u rastlín, ale aj zhoršenie kvality vody.

Prítomnosť podobných, hoci nie veľmi typických „serpentínických“ pôd vo flyši, indikuje, že tieto sekvencie flyšových hornín mohli byť derivované z produktov zvetrávania telies ultrabázických hornín. Soták a kol. (1990, 1991) udávajú prítomnosť detritu ultrabázických hornín v zlepenoch v zóne Kapušany - Vranov (mernícke zlepence), o ktorých sa domnievajú, že pochádzajú z podložia východoslovenskej pánve. Soták a Bebej (1996) popisali výskyt serpentínických pieskovcov v šambronsko-kamenickej zóne centrálnu karpatského paleogénu. Soták a kol. (1996) vykonali analýzu detritu flyšových hornín a vyslovili sa o pôvode ultrabázického detritu hornín (z inačovsko-kričevskej zóny). Hrnčárová a kol. (1998) sa zaoberali geochemiou ílovcov, v ktorých zistili vysoké obsahy chrómu (95–662 mg.kg⁻¹) a niklu (47–502 mg.kg⁻¹).

Podrobný pedogeochemický výskum, ktorý bol v minulosti vykonaný (Čurlík a Šefčík, 1999, 2000, 2002a, b; Čurlík a kol., 2004) priniesol zistenia, že nadlimitné obsahy PTSP – chrómu a niklu (As, Mo a V), sa vyskytujú aj v pôdach niektorých iných flyšových jednotiek severozápadného Slovenska (Čurlík, Šefčík, 1999, 2002b). Zvýšené koncentrácie chrómu a niklu boli indikované aj z poľskej strany (Lis, Pasieczna, 1995; Terelak a kol., 1997).

Z pôdných geochemických máp distribúcie chrómu a niklu (Čurlík, 2003; Šefčík, Gluch, 2007), je evidentné, že vyššie, a často nadlimitné koncentrácie týchto prvkov, sa vyskytujú aj v pôdach aluviálnych oblasti východoslovenských riek a v aluviálnych pôdach Váhu. To svedčí o tom, že ide o následné zdedenie týchto prvkov od produktov zvetrávania a pôd z flyšovej oblasti. Toto zdedenie od predchádzajúceho vývojového kolobehu spôsobuje že bazálne geochemické obsahy týchto prvkov sú variabilné. Lokálne obsahy prvkov v niektorých útvaroch tak vplyvajú na regionálnu geochemickú diferenciáciu pôd v širokom regionálnom merítku. Z tohto štúdia vyplýva, že dôkladnejšie poznanie distribúcie prvkov pomáha poznať vzťah ku geogénnym zdrojom kontaminácie, ktoré najmä v minulosti boli považované za antropogénne (Maňková, 1996).

O pôvode stopových prvkov v pôde, bazálnych geochemických obsahoch a geochemickej variabilite

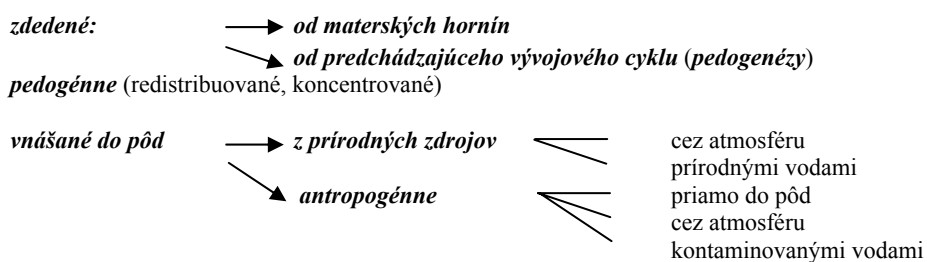
Stopové prvky v pôde môžu mať *geogénne* (geochemické) a *antropogénne* zdroje. *Geogénne* (geochemické, *geogenic*) sú také, ktoré sú zdedené z horninového prostredia, najmä zo substrátov osobitných typov hornín, z mineralizovaných a geochemicky anomálnych zón v horninovom prostredí a v pôdach, z ich redeponovaných derivátov (z predchádzajúceho vývojového cyklu), alebo z iných prírodných zdrojov na zemi, ako sú vulkanické exhaláty a popol, pevné a plynné aerosóly. Osobitne môžu byť zdrojmi kontaminácie termálne vody a soľanky. *Antropogénne* (*anthropogenic*) zdroje kontaminácie sú také, ktoré sú dôsledkom ľudskej činnosti a jeho technogénnych aktivít (tab. 1). Zdroje kontaminácie môžu byť *bodové* a *difúzne*.

Bodové zdroje kontaminácie (*point sources*) sú také, kde vstup (prenikanie) kontaminujúcich látok nastáva v dobre definovanom vstupnom bode. *Difúzne* – *nebodové*, (*plošné, diffuse, nonpoint sources*) – kde kontaminácia je výsledkom uplatnenia rôznych zdrojov v oblasti, pričom znečisťujúce látky vstupujú na viacerých mies-

tach, pri rôznych procesoch. Ich výsledkom je existencia plošnej kontaminácie prirodzenej (geogénnej) alebo antropogénnej povahy, kde úroveň kontaminácie presahuje

fónové obsahy, prípadne nadlimitné koncentrácie rizikových látok. Prejavuje sa nerovnomernou distribúciou kontaminujúcich látok (Čurlík, 2003).

Tab. 1 Pôvod stopových prvkov v pôde (Čurlík, 2003)



Prírodné obsahy prvkov v médiách (pôdy, vody, sedimenty) sa v geochemickom štúdiu vyjadrujú tzv. (geochemickým) fónom (background, nesprávne „pozadie“) a bazálnym geochemickým obsahom (geochemical baseline).

Fónový obsah reprezentuje prirodzené hladiny určitého prvku v prírodných médiách bez ľudského ovplyvnenia, čiže idealizovanú situáciu. Táto hodnota sa dá získať z miest prakticky nedotknutých človekom. Pre pôdy to technicky znamená hodnoty získané z merania obsahov v pôdotvorných substrátoch (Adriano, 2002). Treba dodať, že to platí len za predpokladu potvrdenia homogenity pôdneho profilu (Čurlík, 2006).

Bazálny geochemický obsah (geochemical baseline) reprezentuje úroveň merania obsahov v určitom mieste, v určitej dobe a vyjadruje variabilitu v zložení materských hornín, ako aj vstup látok do média (pôdy, vody, sedimentu) z antropogénnych zdrojov. „Baseline“ – pojem sám o sebe znamená čiaru, líniu, ktorá slúži ako základ, hranicu pre meranie, výpočet alebo lokalizáciu, ku ktorej sa porovnávajú ostatné hodnoty. (Salminen, Tarvainen, 1997; Salminen, Gregorauskiene, 2000; Matchullat et al., 2000; Salminen kol., 2006). V skutočnosti ide o fluktuatívny rozsah koncentrácií.

Prírodná geochemická variabilita chemického zloženia pôd súvisí s charakterom materských hornín a stupňom vývoja pôd. Čím sú pôdy mladšie, menej vyvinuté, je variabilita ich chemického zloženia prejavom zdedenia od materských substrátov (Klaver, 1997). Vyvinuté (zvetrané) a staršie pôdy môžu byť menej ovplyvnené zložením materských hornín v dôsledku vylúhovania prvkov, hoci základný rámec chemického zloženia sa môže zachovať. Vo flyšových oblastiach Slovenska, ktoré sa donedávna považovali za geochemicky monotónne, ide v podstate o heterolitné územia. V monolitných územiach akými sú aluviálne nivy riek, je radiálna krajinnogeochemická diferenciácia látok spätá s pôdno-geochemickými bariérami a migračnými schopnosťami prvkov v systéme podzemná voda – pôda – rastlina. Fónová geochemická štruktúra je v týchto podmienkach odrazom vzťahov v subsystémoch a prejavuje sa zonálnosťou štruktúry pôdneho krytu (Čurlík, 2006).

Fónové a bazálne geochemické obsahy chrómu a niklu v aluviálnych pôdach Slovenska

Na základe doterajších výsledkov štúdia výsledkov sú fónové obsahy chrómu 85 mg.kg⁻¹ a niklu 28 mg.kg⁻¹ na celom území Slovenska.

Naproti tomu v regióne Vranov - Strážske - Humenné dosahujú bazálne geochemické obsahy chrómu až 107 mg.kg⁻¹. Nadlimitné koncentrácie niklu boli zistené v 229 vzorkách pôd a to najmä vo fluvizemiach a v glejoch, alúvia Tople, Ondavy a Laborca. Distribúcia niklu v pôdach regiónu odráža rozšírenie aluviálnych sedimentov, pôvodom z okolitých flyšoidných oblastí. Bazálne geochemické obsahy niklu sú 37 mg.kg⁻¹ u fluvizemí, 32 mg.kg⁻¹ u kambizemí, 41 mg.kg⁻¹ v pararendzinách na flyšových sedimentoch (Čurlík, Šefčík, 2002a).

Nadlimitné obsahy chrómu boli zistené vo vzorkách odobratých južnejšie v aluviálnych častiach riek Topľa, Ondava a Latorica. Štatistické analýzy chemických rozborov pôd preukázali zvýšenú akumuláciu v oglejených a glejových pôdach aluviálnych oblastí (Čurlík, Šefčík, 2000). Spolu so zvýšenými bazálnymi geochemickými obsahmi chrómu a niklu pozorujeme aj zvýšené obsahy kobaltu a molybdénu, ktoré boli zistené aj v geochemicky anomálnych pôdach na flyši v oblasti Horného Šariša (Čurlík a kol. 2004).

V regióne Trnava sú bazálne geochemické obsahy vypočítané na 107 mg.kg⁻¹ a niklu

27,7 mg.kg⁻¹. Niklom sú obohatené humózne aluviálne pôdy Váhu (čiernice). Nikel sa viaže na organické látky a sekundárne seskvioxidy. Na viacerých miestach prekračujú koncentrácie limitné hodnoty (Čurlík, Šefčík, 2002b).

Z toho vyplýva, že rieky, ktoré prinášali materiál z flyšových oblastí Slovenska, tento rozptyľovali vo forme suspenzie, ale je možné, že aj ako rozpustené špecie, ktoré sa potom viazali na pôdne zložky na vhodných geochemických bariérach (na seskvioxidy, humus a íl).

Z príslušných máp distribúcie chrómu a niklu v pôdach (Čurlík, Šefčík, 1999; Šefčík, Gluch, 2008) vyplýva, že aj niektoré iné geogénne zdroje týchto prvkov sa preu-

kázali v pôdach a to na miestach výskytu ultrabázických a zrudnených hornín, napríklad v oblasti Dobšinej, Starých Hôr, Hodkoviec, Jakloviec, rubifikovaných sedimentov (Brezovské pohorie). Naopak dajú sa dedukovať niektoré antropogénne zdroje (napríklad v okolí magnezitových závodov Jelšava).

Geochemická diferenciácia zloženia pôd a ich variabilita na území Slovenska, ako aj výskyt nadlimitných koncentrácií týchto prvkov sa dá jednoznačne posúdiť. Tieto výsledky je možné aplikovať aj pri riešení iných environmentálnych problémov ako je napríklad ich tranfér do rastlín a machov, ktoré boli pripisované atmosférickému transportu (Maňkiovská, 1996; Buse a kol., 2000; Suchara a kol. 2007) resp. vo vodných nádržiach, ktoré boli pripisované antropogénnym zdrojom.

Záver

Komplexnejšie zhodnotenie plošnej distribúcie chrómu a niklu v pôdach Slovenska potvrdilo ich vzťah ku geogénnym (geochemickým) zdrojom kontaminácie. Vysoké koncentrácie týchto prvkov (chrómu nad 99 a niklu nad 34 mg.kg⁻¹) sa viažu predovšetkým na pôdy niektorých flyšových oblastí. V menšej miere sú odrazom prítomnosti ultrabázických a zrudnených hornín (Staré Hory, Dobšiná, Hodkovec). Tieto obsahy boli zdedené od materských hornín pôd, čo potvrdzujú aj ich pomery v A/C-horizontoch (<1), ktoré indikujú nárast do hĺbky.

Deriváciou zo zvetralín a pôd boli tieto obsahy následne zdedené aluviálnymi sedimentmi, ktoré tvoria substráty mladých holocénnych pôd, najmä Východoslovenskej nížiny a aluviálnej nivy Váhu. Tým došlo k významnej zmene bazálnych geochemických obsahov týchto prvkov pôdach Slovenska v regionálnom merítku.

V dôsledku uvedených procesov došlo k významnej geochemickej diferenciácii a tým aj k prirodzenej variabilite zloženia pôd so vznikom anomálnych koncentrácií aj na miestach následného zdedenia týchto prvkov fluvialnymi sedimentmi.

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

Literatúra

- Adriano, D.C., 2002: Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag, Berlin, 533 p.
- Buse, A., Norris, D., Harmens, H., Búker, P., Ashenden T. Mills, G., 2000/2001: Heavy metals in European mosses: UNECE ICP Vegetation 137 p.
- Čurlík, J., Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. MŽP SR Bratislava, 99 s.
- Čurlík, J., Šefčík, P., 2000: Pedogeochemická mapa regiónu Tibreg M=1:100 000. ŠGÚDŠ, Geofond Bratislava, 62 s.
- Čurlík, J., Šefčík, P., 2002a: Pedogeochemická mapa regiónu Vranov – Strážske – Humenné M = 1:50 000. ŠGÚDŠ, Geofond Bratislava
- Čurlík, J., Šefčík, P., 2002b: Súbor máp geologických faktorov životného prostredia regiónu Trnavská pahorkatina. Pedogeochemická mapa, Záverečná správa ŠGÚDŠ, Bratislava, 81s.
- Čurlík, J., 2003: Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. Doktorská dizertačná práca, ŠGÚDŠ Bratislava, Manuscript, 225 s.
- Čurlík, J., Šefčík, P., Polc, R., 2004: Pedogeochemická mapa regiónu Popradská kotlina a Horný Šariš. M = 1 : 50 000, ŠGÚDŠ Bratislava, 42 s.
- Čurlík, J., 2006: Prirodzená variabilita zloženia, obohatenie a problémy hodnotenia kontaminácie pôd Slovenska. In: Ďurža, O., Rapant, S., (Eds.): Geochémia 2006. Zborník referátov ŠGÚDŠ Bratislava, 112-116
- Hrnčárová, M., Soták, J., Biroň, A., Kotulová, J., Spišiak, J., 1998: Geochémia ílovcov centrálnokarpatského paleogénu Levočských vrchov – indikátory sedimentačného prostredia, zdrojov a diagenetických procesov. Mineralia Slov., 30, 3, 217 – 234
- Klaver, G.T., 1997: A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern Netherlands. Journal of Geochemical Exploration 59, 163–174
- Lis, J., Pasieczna, A., 1995: Atlas Geochemiczny Polski (Geochemical Atlas of Poland) 1: 2500 000. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa. 34 s.
- Maňkiovská, B., 1996: Geochemický atlas Slovenska. Časť II. Lesná biomasa. Geologická služba SR Bratislava, 87 s.
- Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C., 2000: Geochemical background: can we calculate it? Environmental Geology 39, 990–1000
- Salminen, R., Gregorauskiene, V., 2000: Consideration regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. Applied Geochemistry 15, 647–653
- Salminen, R., Tarvainen, T., 1997: The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. Journal of geochemical exploration 60, 91–98
- Salminen R., Bogatyrev, Chekushin I.V., Glavatskikh, S.P., Gregorauskiene, V., Niskavaara H., Selenok, L., Tenhola, M., Tomilina, O., 2006: Geochemical Baselines of Nickel and Chromium in Various Surficial Materials in the Barents Region, NW Russia and Finland
- Soták, J., Bebej, J., 1996: Serpentinic snadstone from the Šamborn–Kamenica zone in Eastern Slovakia: evidence of deposition in a Tertiary collisional belt. Geol. Carpath., 47, 227 – 238
- Soták, J., Križáni, I., Spišiak, J., 1990: On position and material composition of the Merník conglomerates (the Central Carpathian Paleogene). Acta Geol. Geogr. Univ. Comeniana, Geologica, 45, 117 – 125
- Soták, J., Križáni, I., Spišiak, J., 1991: Stratigrafická pozícia a sedimentológia mernických zlepenčov. Geol. Práce, Spr., 92, 53 – 69
- Suchara, I., Florek, M., Godyik, B., Maňkiovská, B., Rabnecz, G., Sucharová, J., Tuba, Y., Kapusta, P., 2007: Mapping of main sources of Pollutants and their transport in Visegrad space. Part I: Eight toxic metals. Výskumní ústav Silva Taroucz pro krajinu a okrasné záhradníctví, v.v. i. Pruhonice
- Terelak, H., Stuczynski, T., Piotrowska, M., 1997: Heavy metals in agricultural soils in Poland. Polish J. Soil Sci., 30/2, 35-42

Geochémia a petrológia ryolitov jastrabskej formácie stredoslovenských neovulkanitov Západných Karpát

R. DEMKO, J. MIKUŠOVÁ, J. SMOLKA a A. JANEGA

Štátny Geologický Ústav Dionýza Štúra, RC Banská Bystrica, Kynceľovská 10, 974 05
rastislav.demko@geology.sk

Úvod

Časť oblasti stredného a južného Slovenska je pokrytá masívnymi produktmi neogénneho vulkanizmu. Jedná sa o produkt vulkanickej aktivity viazanej na subdukciu a zaoblúkovú extenziu v priebehu neogénneho vývoja karpatského oblúka, ktorý postupne kolidoval s okrajom európskej platformy (Lexa et al., 1993).

Vulkanická aktivita začala v bádene produkciou andezitov. Neskôr po skončení andezitového vulkanizmu nastupuje samostatná fáza ryolitového vulkanizmu (v. sarmat – sp. panón), ktorú v strednom panóne strieda samostatný bazický a neskôr alkalický vulkanizmus (pont – pleistocén). Predkladaný príspevok sa zaoberá konkrétne jastrabskou formáciou Štiavnických a Kremnických vrchov a rekonštrukciou jej magmatického vývoja.

Formy ryolitov a petrografia

Z vulkanických foriem jastrabskej formácie dominujú ryolitové extrúzie, ryolitové pyroklastiká a subvulkanické telesá – dajky. Petrograficky sú zastúpené porfyrické až skoro afyrické typy so sklovitým alebo devitrifikovaným matrix (sférolitická, axiolitická alebo perlitická štruktúra). Časť ryolitov má holokryštalickú štruktúru matrix, ktorú možno nazvať ako granofyrický matrix. Jedná sa o prerastanie drobného euhedrálneho K-živca, ktorý je obklopený kremeňom. Táto asociácia je výsledkom nízkotlakovej kryštalizácie haplogranitového systému pri záverečnej solidifikácii. Asociáciu porfyrických výrastlíc tvorí K-živec, plagioklas, kremeň a biotit, ku ktorým pristupuje amfíbol a zriedkavo ortopyroxén. Zastúpenie porfyrických výrastlíc je premenlivé. Pozorovať variety bez plagioklasu alebo bez K-živca (sanidín). Fe-Ti oxidy sú zriedkavé a vždy je prítomný samostatne magnetit alebo ilmenit. Tieto oxidy nezriedka vystupujú ako inklúzie v biotite. Kvalitatívne možno asociácie porf. výrastlíc opísať: $Kfs + Qtz + Bt \pm Ox$; $Pl + Qtz + Bt \pm Ox$; $Kfs \gg Pl + Qtz + Bt \pm Ox$; $Pl + Amf + Bt \pm Kfs \pm Ox$; $Pl + Amf$. Prítomnosť resp. neprítomnosť plagioklasu alebo K-živca používajú Lexa et al., (1998) a Konečný et al., (1998) ako diskriminujúci faktor

ryolitových typov. Vzhľadom na silne peraluminózne charakter ryolitov je osobitnou črtou neprítomnosť granátu a kordieritu.

Petrológia

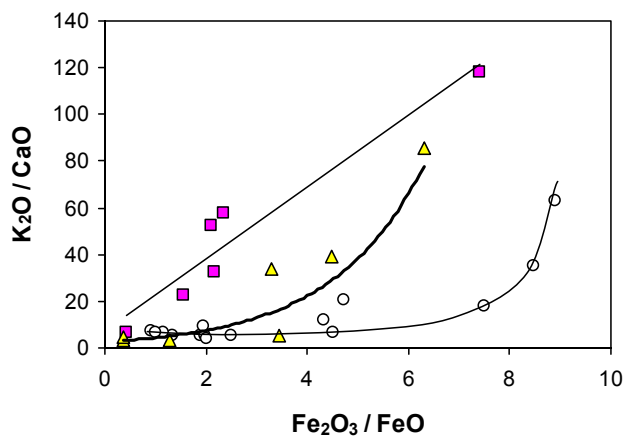
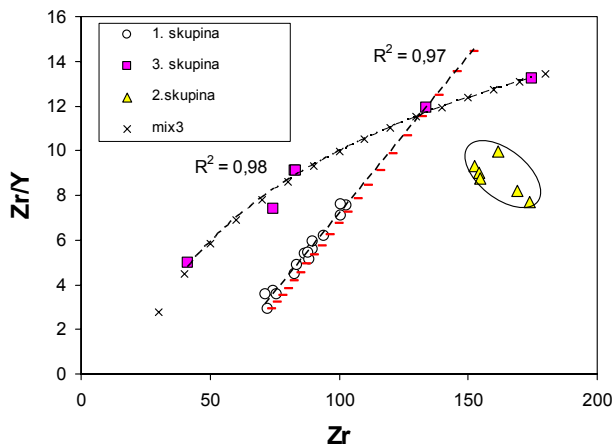
Prítomnosť asociácie $Pl + Kfs$ a $Pl + Amf$ umožňujú rekonštruovať podmienky vývoja materskej ryolitovej magmy. K-živec je zastúpený sanidínom. Zloženie plagioklasu sa pohybuje medzi 30–50 mol.% anortitovej molekuly, ale v niekoľkých vzorkách boli zaznamenané silne bazické plagioklasy, ktorých obsah An (mol.%) sa pohybuje až medzi 70–80 %. Tieto bazické plagioklasy sú produktom inkongruentného tavenia intermediálnych plagioklasov v materskom protolite, kde bazický plagioklas je restitovou fázou a kyslejší plagioklas je produktom kryštalizácie so vzniknutej taveniny (Johanes, 1989).

Vzájomnou kombináciou analýz porfyrických výrastlíc sanidínu a plagioklasu (An 30-50) poskytuje $Pl-Kfs$ termometria (Fuhrman, Lindsley, 1988) teploty v intervale 700–800 °C, ojedinele 650–700 °C. Jedná sa ale o empirické hodnoty, ktoré nekorešpondujú zložením s modelovými hodnotami. Táto skutočnosť naznačuje prítomnosť nerovnováhy medzi plagioklasmi a K-živcami v asociácii porfyrických výrastlíc. Predpoklad potvrdzuje aj samostatné vystupovanie plagioklasu a K-živca v glomeroporfyrických agregátoch.

Použitím $Pl-Amf$ termometrie (Holland, Blundy, 1994) a Amf barometrie (Anderson, Smith, 1995) sú získané hodnoty 785–812 °C, 5,5–6,2 kbar (≈ 20 km). Tieto maximálne hodnoty odrážajú podmienky vzniku materskej ryolitovej magmy pri (4–5 hmot.% H_2O). Časť amfíbolov poskytuje tlaky medzi 2,4–4,5 kbar, naznačujú možnú neskoršiu saturáciu amfíbolu v magmatických rezervoároch.

Geochémia

Ryolity jastrabskej formácie reprezentujú vysokokremité peraluminózne ryolity S-typu. Ich peraluminovitú, kremeň + korund normatívny charakter a S-typové



Obr. 1a) Identifikácia troch samostatných skupín ryolitov jastrabskej formácie na základe distribúcie Zr-Y. Znáznomená hyperbolická krivka simuluje binárne miešanie 3. skupiny ryolitov. Čiarkovaná priama krivka simuluje tavenie na základe vypočítaných efektívnych distribučných koeficientov $D_{Zr} = 0,48$; $D_Y = 1,52$.
 Obr. 1b) Samostatný chemický vývoj oxidov hlavnej silikátovej analýzy troch identifikovaných skupín.

zaradenie dokladajú Marsina et al. (1999). Podľa kritérií $SiO_2 - Alk$ (Irvine & Baragar, 1971) sú subalkalické, zatiaľ čo podľa Na_2O-K_2O kritérií Turnera et al. (1996) patria k šošonitovej až ultradraselnej sérii ($K_2O = 4,6-10,8$ hmot.%). Určujúcim faktorom, ktorý kontroluje ich chemickú variabilitu na úrovni základnej silikátovej analýzy, je objem a kvalita prítomných fenokrystov (resp. xenokrystov). Biotit a amfibol kontrolujú obsahy Mg, Fe, Ti, plagioklas obsah Ca a kremeň Si. Celohorninové SiO_2 sa pohybuje medzi 70–80 hmot.%, zatiaľ čo ryolitové sklá majú relatívne konštantný SiO_2 (~ 74 hmot.%).

Ryolity sa vyznačujú veľmi nízkym obsahom CaO ($\leq 1,6$ hmot.%), čo je aj v rámci skupiny ryolitov S-typu rarita. Rovnako nízky obsah CaO majú ryolitové sklá známe pod názvom „macusanite“ (Peru, provincia Carabaya). Nízky obsah CaO v analyzovaných ryolitoch je dôsledok rannej kryštalizácie plagioklasu a jeho oddelenia do kumulátu. Takéto skoré ochudobnenie reziduálnej taveniny o CaO dokáže zmeniť spoločnú kryštalizáciu Pl-Kfs smerom k samostatnej kryštalizácii K-živca (Clemens et al., 1986).

V rámci analyzovaných ryolitov sú identifikované tri samostatné skupiny rozdelené hlavne na základe Nb, La, Zr, Y, Ti. Geochemická topologická analýza v systéme Nb-La-Zr-Y-Ti dokladá okrem opodstatnenia existencie troch samostatných skupín ryolitov presne vymedzenie petrologických procesov, ktoré kontrolovali petrogenézu materských ryolitových magiem. Distribúcia stopových prvkov dvoch skupín ukazuje na priamu kontrolu procesov tavenia materského kôrového protolitu, alebo pravdepodobnejšie úlohu heterogenity protolitu. Tretia identifikovaná skupina je výrazne kontrolovaná dvojzložkovým miešaním, ktorého koncové členy sú taktiež odlišné od prvých dvoch skupín. Analýza chemického vývoja hlavných oxidov v rámci každej identifikovanej skupiny má taktiež svoje samostatné črty, čo zvyrazňuje ich petrogenetickú samostatnosť (Obr. 1a, b). Zaujímavým je fakt, že nie sú pozorované rozdiely v chemickom zložení porfy-

rických fáz medzi skupinami a taktiež vyčlenené skupiny nekorešpondujú s používaným petrografickým rozdelením na základe prítomnosti alebo neprítomnosti Pl a Kfs.

Vznik ryolitových magiem

Výrazne peraluminózný charakter ryolitov jastrabskej formácie priraduje tieto horniny k S-typovým ryolito, ktorých genéza je úzko spojená s dehydratačným tavením metapelitového protolitu. Kvôli asociácii porfyrických fáz (Pl-Kfs-Bt-Qtz) a zisteným podmienkam (800°C; 6 kbar) možno uvažovať o procese dehydratačného tavenia Bt svorov v hĺbke ~ 20 km. Proces je možné opísať systémom dehydratačných reakcií metapelitu: $Bt + Qtz = Opx + Kfs + L(Kfs+Bt+Pl+Qtz+H_2O)$, kde Opx reaguje $Opx + L = Bt$, alebo $Bt + Pl + Qtz = Hbl + Sph + Pl$ (An bohatý) + $L(Kfs + Pl(An \text{ chudobný}) + H_2O + Qtz)$, (Clemens et al., 1986; Gardien et al., 2000). Výrazne peraluminózný charakter a osobité chemické zloženie striktne vymedzuje tieto ryolity od starších andezitov a mladších bazaltických andezitov a alkalických bazaltov, naznačujúc ich samostatnú genézu. Teploty 800 °C v 20 km dokumentujú vysoký tepelný gradient, ktorý sa blíži geotermu riftu Rio Grande. Tento fakt možno vysvetliť intrúziami bazických magiem do spodnej kôry, ktoré sa neskôr po ukončení aktivity ryolitového vulkanizmu prejavili erupciami bazaltických andezitov a alkalických bazaltov.

Závery

Sumárne možno vysloviť názor, že produkty ryolitového vulkanizmu jastrabskej formácie (JF) sú zastúpené tromi samostatnými skupinami, ktorých petrogenéza je kontrolovaná primárnym zložením metapelitového protolitu alebo spôsobom jeho tavenia.

Dôvodom tavenia kôrových metapelitov a existencie ryolitového vulkanizmu JF je príkon tepla, ktoré pochádza z intrúzií bazických magiem do spodnej kôry.

Ryolitový vulkanizmus je samostatný, bez akejkoľvek fyzickej interakcie s magmami staršieho alebo mladšieho bazického vulkanizmu.

Pozorovaný chaos v zastúpení porfyrických fáz, t. j. prítomnosť/neprítomnosť Pl-Kfs alebo Amf je možné vysvetliť jednoduchými procesmi frakcionácie a miešania.

Podakovanie. Tento výskum je financovaný MŽP SR v rámci úlohy č.15-06: „Mapy paleovulkanickej rekonštrukcie ryolitových vulkanitov Slovenska a analýza magmatických a hydrotermálnych procesov“.

Literatúra

- Anderson J.L., Smith D.R., 1995: The effects of temperature and fO₂ on the Al-in-hornblende barometer. *Amer. Mineralogist.*, 80, 549-559
- Clemens J.D., Holloway J.R., White A.J.R., 1986: Origin of an A-type granite: Experimental constraints. *Amer. Mineral.*, 71, 317-324
- Fuhrman M.L., Lindsley D.H., 1988: Ternary – feldspar modeling and thermometry. *Amer. Min.*, 73, 201-215
- Gardien V., Thompson A.B., Ulmer P., 2000: Melting of biotite + plagioclase + quartz gneisses: the role of H₂O in the stability of amphibole. *J. Petrol.*, 41, 651-666
- Holland T., Blundy J., 1994: Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 116, 433-447
- Irvine T.N. & Baragar W.R.A., 1971: A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Can. J. Earth Sci.*, 8, 523-548
- Johanes W., 1989: Melting of plagioclase – quartz assemblages at 2 kb water pressure. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 103, 270-276
- Konečný, V., Lexa, J., Halouzka, R., Hók, J., Vozár, J., Dublan, L., Nagy, A., Šimon, L., Havrila, M., Ivanička, J., Hojstričová, V., Mihaliková, A., Vozárová, A., Konečný, P., Kováčiková, M., Filo, M., Marcin, D., Klukanová, A., Liščák, P., Žáková, E., 1998: Vysvetlivky ku geologickej mape Štiavnických vrchov a Pohronského Inovca (štiavnický stratovulkán). Geologická služba SR, Bratislava
- Lexa J., Konečný V., Kaličiak M., Hojstričová V., 1993: Distribúcia vulkanitov karpatsko-panónskeho regiónu v priestore a čase. In: Rakús M. & Vozár J. (eds.): Geodynamický vývoj a hlbinná stavba Západných Karpát. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 57-70
- Lexa, J., Halouzka, R., Havrila, M., Hanzel, V., Kubeš, P., Liščák, P., Hojstričová, V., 1998: Vysvetlivky ku geologickej mape Kremnických vrchov. Geologická služba SR, Bratislava
- Marsina, K., Bodiš, D., Havrila, M., Janák, M., Káčer, Š., Kohút, M., Lexa, J., Rapant, S., Vozárová, A., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť III. Horniny. Geologická služba SR, Bratislava, 135 s.
- Turner S., Arnaud N., Liu J., Rogers N., Hawkesworth C., Harris N., Kelley S., Van Calsteren P., Deng W., 1996: Post-collision, shoshonitic volcanism on the Tibetan Plateau: Implications for convective thinning of the lithosphere and the source of ocean island basalts. *J. Petrol.*, 37, 45-71

Magnetická susceptibilita pôd a sedimentov z oblasti povodia potoka Kyjov

Ondrej ĎURŽA

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

Úvod

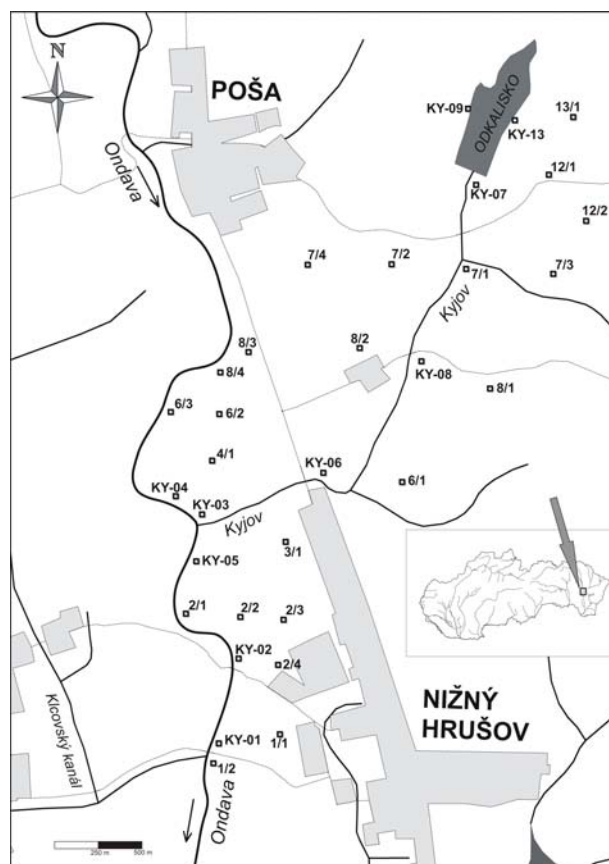
Povodie toku Kyjov a Ondavy je kontaminované rôznymi látkami, medzi ktorými sú zistené aj vysoké koncentrácie mnohých ťažkých kovov (napr. As, Cd, Pb, Zn). Predmetné študované územie povodia toku Kyjov a stredného toku Ondavy je zobrazené na obrázku 1.

Geochemické práce v regióne boli zamerané najmä na povrchové vody a riečne sedimenty (Jurkovič et al., 2006; Slaninka et al., 2006). Výsledky poukazujú na značné zaťaženie vodného prostredia viacerými chemickými zložkami, pričom hlavným kontaminantom je arzén. Zdrojom kontaminácie je odkalisko situované nad obcou Kyjov, ktorého zriaďovateľom bolo Chemko Strážske, a.s. Veľmi vysoké obsahy arzénu boli zaznamenané v povrchových vodách (namerané maximum $11\,358\text{ mg.l}^{-1}$) a v riečnych sedimentoch (namerané maximum $3\,208\text{ mg.kg}^{-1}$) (Jurkovič et al., 2005; Slaninka et al., 2006). Okrem arzénu boli v povrchovej vode toku Kyjov a čiastočne aj Ondava preukázané vysoké hodnoty mineralizácie, NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- (Jurkovič et al., 2006). Nakoľko fluviálne sedimenty rieky Ondava predstavujú významný zdroj pitnej vody, pretrvávajúce znečistenie môže negatívne ovplyvňovať aj kvalitu podzemných vôd v širšej oblasti.

Výsledky laboratórných extrakčných experimentov v kombinácii s geochemickým hodnotením sedimentov a povrchových vôd študovanej lokality jednoznačne poukazujú na vysoký potenciál ohrozenia životného prostredia v povodí tokov Kyjov a Ondava (Jankulár a Ploszeková, 2006).

Vymedzenie územia

Študované územie leží na ľavej strane nad a pod sútokom Kyjova a Ondavy (Obr. 1). Predstavuje oblasť fluviálnych sedimentov Ondavy (hydrogeologický rajón QN-106), ktorá má význam z vodárenského hľadiska. Predstavuje územie s vysokými využiteľnými zásobami podzemných vôd v regióne. Zdroj kontaminácie sledovaného toku Kyjov predstavuje odkalisko situované v závere doliny toku Kyjov pri obci Poša. Odkalisko bolo vybu-



Obr. 1 Schematická mapa študovaného územia a lokalizácie vzoriek

dované v roku 1977 a bolo dizajnované na skládkovanie odpadov zo spaľovne a zo spaľovania uhlia (Pivovarčiová et al., 1989).

Metodika práce

Pôdna kappametria je založená na poznaní, že namevané zvýšené hodnoty magnetickej susceptibility pôdných vzoriek v porovnaní s pozadím indikujú zvýšené hodnoty koncentrácie ťažkých kovov (Ďurža, 1999; Kapička et al., 2000). Mikl'ajev a Žogolev (1990) odporúčajú používať pôdnu magnetometriu ako predbežnú metódu na zistenie

hraníc "zvýšenej geochemickej aktivity". Využíva sa tiež na štúdium povrchových sedimentov (Brandau a Urbat, 2000; Milička et al., 2002) a pedologické a paleoklimatické štúdiá paleopôd a spraší (Ďurža et al, 2004; Liu et al., 2004).

Existuje viacej metód, ktoré sa používajú na meranie magnetickej susceptibility, ale len niektoré sú vhodné na štúdium pôdy. Pre meranie magnetickej susceptibility in situ bol použitý kappameter KT-5.

Na každom bode sa meria 13 miest (pamäť kappametra) na ploche cca 1 m², z ktorých sa vypočíta priemerná hodnota magnetickej susceptibility na danom bode. Zmeraných bolo 32 bodov (alúvium, obrobená i neobrobená pôda, antropogénna pôda) v nepravidelnej sieti (obr. 1) na ploche cca 4 km². Miesta s anomálnymi hodnotami (alúvium Kyjova) boli merané opakovane.

Výsledky a diskusia

Zloženie materiálu z odkaliska študovali Hiller et al. (2008). Chemické analýzy prezradili prítomnosť oxidov železa (možno Fe₃O₄, FeO alebo Fe₂O₃) a kovového železa. Zistili aj prítomnosť akcesorického množstva sulfidov takých ako sfalerit (ZnS), antimonit (Sb₂S₃), Cu a Ni sulfidy. Z ich výsledkov vyplýva významná korelácia medzi koncentraciami As a totálneho železa ($r^2 = 0,888$, $p < 0,001$), totálneho Mn ($r^2 = 0,794$, $p < 0,01$). Výsledky indikujú, že oxidy a oxyhydroxidy Fe a Mn hrajú dôležitú úlohu pri zadržiavaní arzénu v sedimentoch i v pôde. Príčinou toho je veľká adsorbčná kapacita Fe a Mn oxidov a oxyhydroxidov (Garcia-Sanchez et al., 2003 in Hiller et al., 2008). Z toho vyplýva možnosť sledovania As a ostatných ťažkých kovov meraním pôdnej magnetometrie.

Tab. 1. Namerané hodnoty magnetickej susceptibility (κ) pôd v povodí toku Kyjov

Číslo vzorky	κ (10 ⁻⁵ j. SI)	Poznámka	Číslo vzorky	κ (10 ⁻⁵ j. SI)	Poznámka	Číslo vzorky	κ (10 ⁻⁵ j. SI)	Poznámka
KY-01	28	alúvium Ond.+Kyj.	KY-04	19	alúvium Ondava	7/3	24	neobrobená pôda
KY-01/0	23	neobrobená pôda	KY-04/0	22	neobrobená pôda	7/4	24	obrobená pôda
1/1	28	obrobená pôda	4/1	17	obrobená pôda	KY-08	28	alúvium Kyjov
KY-02/x	26	alúvium Ond.+Kyj.	KY-06	43	alúvium Kyjov	KY-08	31	alúvium Kyjov
KY-02/2z	23	alúvium Ond.+Kyj.	KY-06	45	alúvium Kyjov	KY-08/0	20	neobrobená pôda
KY-02/xz	29	alúvium Ond.+Kyj.	KY-06	32	alúvium Kyjov	8/1	18	neobrobená pôda
KY-02/0	28	neobrobená pôda	KY-06	40	alúvium Kyjov	8/1	23	neobrobená pôda
2/1	21	obrobená pôda	KY-06/0	25	neobrobená pôda	8/2	24	neobrobená pôda
2/2	24	obrobená pôda	6/1	24	neobrobená pôda	8/3	18	obrobená pôda
2/3	22	obrobená pôda	6/2	23	obrobená pôda	8/4	17	alúvium Ondava
2/4	63	antropogén. pôda	6/3	21	alúvium Ondava	KY-12	323	antropogén. pôda
KY-03	29	alúvium Ond.+Kyj.	KY-07	27	neobrobená pôda	12/1	21	neobrobená pôda
KY-03/0	19	neobrobená pôda	7/1	19	neobrobená pôda	KY-13	213	antropogén. pôda
3/1	20	obrobená pôda	7/2	21	neobrobená pôda	KY-13	528	antropogén. pôda

Poznámka: Na miestach označených KY boli študované aj riečne sedimenty (Jurkovič et al., 2006).

Priestorovú distribúciu ťažkých kovov v pôdach sme charakterizovali na základe výsledkov meraní pôdnej magnetometrie. Najvyššie hodnoty magnetickej susceptibility pôd sa namerali (tab. 1) na antropogénnych pôdach (hrádza, pod hrádzou). Cieľom práce bolo zistiť vplyv znečisteného toku Kyjova na vlastnosti okolitých pôd. Z tohto pohľadu sú zaujímavé najvyššie hodnoty magnetickej susceptibility (κ) v alúviu Kyjova ($36,5 \times 10^{-5}$ j. SI) a zvýšené v alúviu Ondavy pod sútokom s Kyjovom ($27,0 \times 10^{-5}$ j. SI). Najnižšie hodnoty magnetickej suscep-

tibility sa zistili v alúviu Ondavy nad sútokom s Kyjovom ($19,0 \times 10^{-5}$ j. SI), obrábanej ($23,0 \times 10^{-5}$ j. SI) i neobrábanej pôdy ($22,6 \times 10^{-5}$ j. SI).

Pretože namerané zvýšené hodnoty magnetickej susceptibility pôdnych vzoriek v porovnaní s pozadím indikujú zvýšené hodnoty koncentrácie ťažkých kovov (Kapička et al., 2000; Chaparro et al., 2004 a iní), možno predpokladať, že najvyššie koncentrácie ťažkých kovov v pôdnych vzorkách sú v alúviu potoka Kyjov a alúviu rieky Ondava pod sútokom s Kyjovom, čo je v súlade so

závermi geochemického štúdia povrchových vôd i riečnych sedimentov z tejto oblasti (Jurkovič et al., 2006; Slaninka et al., 2006). Keďže namerané hodnoty magnetickej susceptibility pôdných vzoriek z alúvia Ondavy nad sútokom s Kyjovom sú porovnateľné s hodnotami magnetickej susceptibility okolitých pôd (Tab. 2), ani obrába-

né ani neobrábané pôdy nie sú znečistené ťažkými kovmi. Z pôd je znečistené len alúvium toku Kyjov a Ondavy pod sútokom s Kyjovom. Zdrojom zvýšených koncentrácií ťažkých kovov je voda toku Kyjov, ktorý vyteká z odkaliska situovaného v závere doliny toku Kyjov pri obci Poša.

Tab. 2. Priemerné hodnoty magnetickej susceptibility pôd v povodí toku Kyjov

Typ pôdy	Magnetická susceptibilita		
	(10 ⁻⁵ j. SI)		počet meraných bodov
	priemer	min. – max.	
alúvium Ondava	19,0	14 – 24	3
alúvium pod sútokom Ondavy a Kyjova	27,0	21 – 34	5
alúvium Kyjov	36,5	21 – 51	6
neobrobená pôda	22,6	15 – 30	15
obrobená pôda	23,0	16 – 30	9
antropogénna pôda	281,8	48 – 694	4

Záver

Z nameraných hodnôt magnetickej susceptibility pôdných vzoriek sa dá predpokladať, že zvýšené obsahy ťažkých kovov sú len v najmladších terasách alúvia toku Kyjov a Ondavy pod sútokom s Kyjovom, čo korešponduje so závermi Jurkoviča et al. (2006), Slaninku et al. (2006) a Hillera et al. (2007). Na študovanom území obrábané ani neobrábané pôdy nie sú znečistené ťažkými kovmi.

Kontaminácia pôdy ťažkými kovmi je problémom všetkých priemyselných a mestských regiónov. Vo všeobecnosti, chemické metódy sa používajú na monitorovanie znečistenia pôd, ale výsledky meraní magnetickej susceptibility sa osvedčili ako ďalšia rýchla a lacná informácia.

Pod'akovanie. Príspevok vznikol vďaka podpore projektu VEGA 1/0238/08.

Literatúra

- Brandau, A., Urvat, M., 2000: Rock Magnetic Signature of Sediment near the Active Dead Dog Mound, Juan De Fuca Ridge. XXV EGS General Assembly, Geophysical Research Abstract, vol. 2, CD Rom
- Ďurža, O., 1999: Heavy Metals Contamination and Magnetic Susceptibility in Soils around Metallurgical Plant. Phys. Chem. Earth (A), Vol. 24, No. 6, 541 - 543
- Ďurža, O., Dlapa, P., Klátiková, K., Milička, J., 2004: Interpretation of the magnetic susceptibility record of Senec brickyard loess/paleosol sequence. Contributions to Geophysics and Geodesy, Vol. 34/4, 381 – 386
- Hiller, E., Jurkovič, L., Jankulár, M., Slaninka, I., Kordík, J., 2007: Výsledky geochemického štúdia kontaminovaných riečnych sedimentov a materiálu odkaliska (povodie Kyjov a Ondava, odkalisko Poša). In: Ďurža, O., Rapant, S. (eds.): Geochémia 2007, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava, ISBN 80-88974-93-2, s. 109-112
- Hiller, E., Jurkovič, L., Kordík, J., Slaninka, I., Jankulár, M., Majzlan, J., Göttlicher, J., Steining, R., 2008: Arsenic distribution and mobility in impoundment materials from

- chemical manufacturing and related stream sediments from polluted As-area in Eastern Slovakia. Journal of Geochemical Exploration, in press
- Chaparro, M.A.E., Bidegain, J.C., Sinito, A.M., Gogorza C.S.G., 2004: Magnetic studies applied to different environments (soils and stream sediments) from a relatively polluted area in Buenos Aires Province, Argentina. Environmental Geology, 45, 654- 664
- Jankulár, M., 2007: Mobilizácia arzenu a zinku z riečnych sedimentov a materiálu odkaliska (modelová lokalita). In: Jurkovič, L. (Ed.): Cambelove dni 2007: Geochémia v súčasných geologických vedách, Bratislava, Univerzita Komenského Bratislava, ISBN 978-80-223-2409-0, s. 91-95
- Jankulár, M., Ploszeková, M., 2006: Experimentálne hodnotenie bioprístupnosti arzenu v povodí toku Kyjov. In: Ďurža, O., Rapant, S. (eds.): Geochémia 2006, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava, ISBN 80-88974-88-7, s. 36-38
- Jurkovič, L., Kordík, J., Slaninka, I., 2006: Geochemical study of arsenic mobility in secondarily influenced Kyjov brook and Ondava river (Eastern Slovakia). Slovak Geological Magazine, 12, 1, 31-38
- Jurkovič, L., Slaninka, I., Kordík, J., 2005: Geochemické štúdium arzenu a jeho mobilita sekundárne ovplyvnenom povodí potoka Kyjov. In: Ďurža, O., Rapant, S. (eds.): Geochémia 2005. ŠGÚDŠ Bratislava. ISBN 80-88974-70-4. 33-36
- Kapička, A., Jordanova, N., Petrovský, E., Ustjak, S., 2000: Magnetic Stability of Power Plant Fly-ash in Different Soil Solutions. Phys. Chem. Earth (A), 25, 5, 431 - 436
- Liu, Q., Banerjee, S.K., Jackson, M.J., Chen, F., Pan, Y., Zhu R., 2004: Determining the climatic boundary between the Chinese loess and paleosol: evidence from aelian coarse-grained magnetite. Geophysical Journal International, 156, 2, 267-274
- Mikfajev, J.V., Žogolev, S.L., 1990: O prostranstvennoj svjazi anomalij magnitnoj vosprijimčivosti počv s litogeochemičeskimi oreolami rudnych elementov. Vest. Leningr. Un-ta, ser. 7, N 14, 26 - 33
- Milička, J., Vass, D., Pereszélyi, M., 2002: Organická hmota v neskoromiocénnych sedimentoch Lučeneckej kotliny, južné Slovensko. Mineralia Slov., 34, 93 – 98
- Pivovaráčiová, J., Bačo, J., Mosej, J., Karol, J., 1998: Poša – odkalisko, inžiniersko-geologický prieskum. IGHG Žilina
- Slaninka, I., Jurkovič, L., Kordík, J., 2006: Ekologická záťaž vodného ekosystému arzénom v oblasti odkaliska Poša (Východné Slovensko). Vodní Hospodářství 10/2006. s. 275-277

Chemické zloženie a substitučné vzťahy v opále-CT z lokality Dobrica

Miloš GREGOR

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Geologický ústav, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, geolgregor@yahoo.com

Úvod

Prvé práce, v ktorých boli načrtnuté a prípade rozobraté vzťahy medzi jednotlivými prvkami v amorfnom SiO_2 , sa orientovali prevažne na drahé opály (Bartoli et al., 1990) alebo prípadne na opály z tzv. speleotém (Webb a Finlayson, 1987). V každom prípade podrobne boli analyzované len opály zodpovedajúce podľa navrhovanej klasifikácie Jones a Segnit (1971) opálu- A_G . Na základe chemického zloženia bolo možné identifikovať závislosti medzi jednotlivými prvkami a vyčleniť ich substitučné vzťahy. Keďže opál-CT je v rámci platnej klasifikácie usporiadaným typom amorfného SiO_2 a vykazuje náznaky kryštálovej štruktúry, je možné, že niektoré prvky sa budú chovať podobne ako v prípade opáloch- A_G a bude možné sledovať substitučné vzťahy aj v prípade opálu-CT. Do značnej miery by mohol práve chemizmus a substitučné vzťahy objasniť genézu týchto typov amorfného SiO_2 .

Metodika

Z vybraných vzoriek boli zhotovené petrografické leštené výbrusy, ktoré boli pozorované v prechádzajúcom polarizovanom svetle na mikroskope Amplival firmy Carl-Zeiss Jena. Mineralogické zloženie vzoriek bolo analyzované pomocou rtg. difrakčnej práškovej analýzy na goniometri DRON-3 (Geologický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Bratislava) s Co antikatódou a Fe filtrom pri urýchľovacom napätí 30 kV a prúde 15 mA. Krok zaznamenávania bol $0,1^\circ 2\theta/1s$. Na analýzu boli pripravené orientované práškové preparáty, ktoré boli analyzované v prírodnom stave (air-dry). Chemické zloženie vzoriek bolo analyzované metódou elektrónovej mikroanalýzy (EMPA) pomocou vlnovodisperznej analýzy (WDS) na prístroji CAMECA SX – 100 (Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava) pri urýchľovacom napätí 20 kV, prúde 15 mA a priemerom lúča 15–20 μm . Pri elektrónových mikroanalýzach boli použité nasledovné štandardy: BaF_2 ($\text{FK}\alpha$), barit ($\text{SK}\alpha$), apatit ($\text{PK}\alpha$), albit ($\text{NaK}\alpha$), NaCl ($\text{ClK}\alpha$), fayalit ($\text{SiK}\alpha$; $\text{Fe K}\alpha$), Al_2O_3 ($\text{AlK}\alpha$), MgO ($\text{MgK}\alpha$), ortoklas

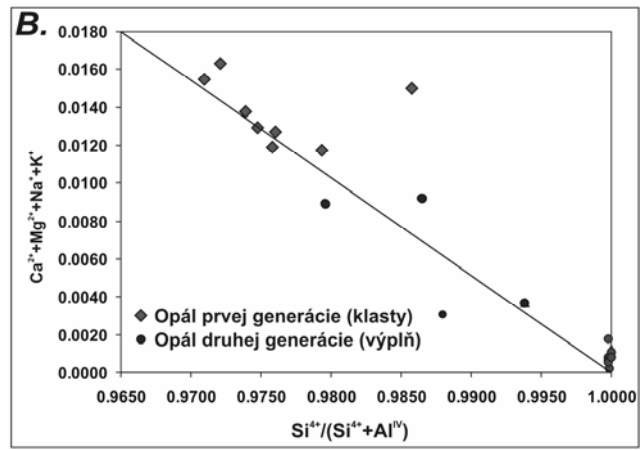
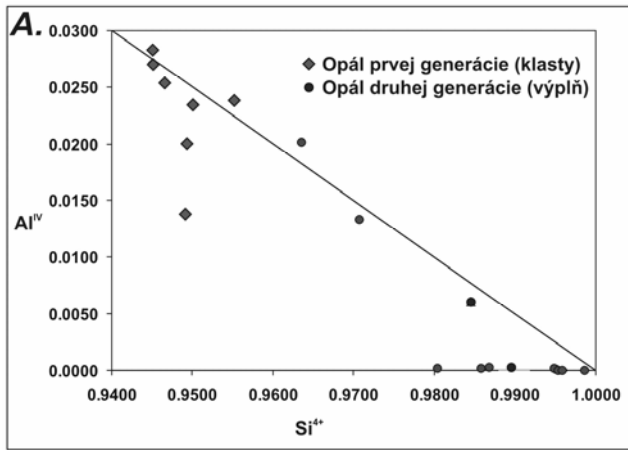
($\text{KK}\alpha$), wollastonit ($\text{CaK}\alpha$), TiO_2 ($\text{TiK}\alpha$), chromit ($\text{CrK}\alpha$), rodonit ($\text{MnK}\alpha$), nikel ($\text{NiK}\alpha$). BSE fotografie boli zhotovené pri rovnakých podmienkach ako elektrónové mikroanalýzy. Infračervené absorpčné spektrum opálov bolo snímané na FTIR spektrometri Magna 750 (Ústav anorganického chemie SAV) s použitím metódy KBr (v rozmedzí $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Pripravené KBr tablety boli merané v prírodnom stave a po zahriatí na 200°C .

Geograficko-geologická pozícia lokality

Lokalita Dobrica (319,7 m.n.m.), ktorá sa nachádza pri obci Mochovce, je tvorená opakovaným striedaním sa diopsidicko-augitických andezitov s akcesorickým hypersténom a andezitových aglomerátov. Andezit sa vyznačuje čiernou až čiernosivou farbou s celistvou textúrou a drobnoporfyrickou štruktúrou. Po mikroskopicko-jej stránke je andezit charakteristický porfyrickou štruktúrou a hyalopylitickou matrix. Porfyrické výrastlice sú tvorené andezínom, augitom, v menšej miere diopsidom alebo hypersténom. Telesá pyroxenických andezitov sú značne deštruované a podľa úložných pomerov, v ktorých sú náznaky opakovaného striedania andezitov a pyroklastík, ako aj podľa celkového úklonu možno rekonštruovať ako periférnu časť centrálnych vulkanických aparátov. Lokalita Dobrica dokumentuje okrajový úsek západného plášťa spomínaných vulkanických aparátov (Karolus, Karolusová, 1988).

Výsledky

Na analýzu boli vybrané vzorky opálov s makroskopicky dobre pozorovateľnou brekciovitou textúrou, pričom klasty (opál prvej generácie) sa vyznačujú tmavozelenou farbou, zatiaľ čo výplň medzi klastami (opál druhej generácie) je svetlozelenej farby. Rtg. difrakčná prášková analýza preukázala, že opály prvej a druhej generácie sú tvorené výhradne opálom-CT s charakteristickými difrakčnými maximami 0,43; 0,41 a 0,25 nm (Jones, Segnit, 1971; Langer, Floerke, 1974), pričom opál-CT tvoriaci opál prvej generácie sa vyznačuje vyšším vnútorným usporiadaním opál druhej generácie. Rtg. difrakčná práš-



Obr. 1a Substitučný vzťah $\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{\text{VI}}$ v opáloch-CT z lokality Dobrica. Dobre odlišiteľné sú obidve generácie opálov vzhľadom na ich substitučné vzťahy, kedy v prípade opálov prvej generácie je dobre pozorovateľná substitúcia $\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{\text{VI}}$, zatiaľ čo v prípade opálov druhej generácie nábojová bilancia vzniká nezávisle od obsahu Al v tetraédrickej koordinácii.

Obr. 1b Nábojová nerovnováha je v prípade opálov prvej generácie kompenzovaná kationmi $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+$ a v prípade opálov druhej generácie prítomnosť týchto kationov práve spôsobuje nábojovú nerovnováhu, ktorá je kompenzovaná chemicky viazanou vodou v podobe silanolových skupín.

ková analýza nepreukázala prítomnosť ďalších minerálov, avšak vo výbrusovom materiáli boli okrem opálu-CT, ktorý sa vyznačuje nízkymi interferenčnými farbami a často koncentrickým zhášaním, identifikované aj minerály ako klinopyroxény, jarosit a ojedinele aj lapili tvorené nealterovaným vulkanickým sklom. Klinopyroxény sú zväčša euhedrálné a spolu s lapilami tvoria klastickú prímies. Jarosit vystupuje v dvoch generáciách. Prvá generácia je tvorená agregátom euhedrálnej kryštálov, zväčša uzatváraných v opále prvej generácie. Druhá generácia jarositu vystupuje v podobe idiomorfných pseudokubických kryštálov v puklinách alebo v priestoroch medzi klastami.

Chemické zloženie opálov prvej a druhej generácie je značne variabilné. Opály prvej generácie sa vyznačujú zvýšenými koncentraciami Al_2O_3 (1,15–2,21 %), FeO^{TOT} (0,69 – 1,16 %), CaO (0,18 – 0,41 %) a MgO (0,31 až 0,54 %). Opál druhej generácie sa vyznačuje zvýšenými koncentraciami SiO_2 (91,72 – 100,50 %), zatiaľ čo koncentrácie Al_2O_3 , FeO^{TOT} , CaO a MgO sú oproti opálu prvej generácie výrazne nižšie. Rozdiely v chemickom zložení sú dobre pozorovateľné aj pomocou BSE, kde opál prvej generácie sa vyznačuje tmavosivými a opál druhej generácie svetlosivými farbami.

Obsah a forma vystupovania H_2O v opáloch prvej a druhej generácie bol identifikovaný na základe výsledkov z infračervenej spektroskopie. Infračervené spektrá opálov prvej generácie sa vyznačujú prítomnosťou vibračných pásov 3429 cm^{-1} a 3628 cm^{-1} , čo zodpovedá prítomnosti molekulovej H_2O a silanolovým skupinám. Vibračné pásy zodpovedajúce silanolovým skupinám (Si-OH vibrácie) môžu dosahovať hodnoty od 3630 až 3550 cm^{-1} (Bartoli et al., 1990). Ďalej boli identifikované tri vibračné pásy 1098 , 788 a 476 cm^{-1} zodpovedajúce amorfnému SiO_2 . V prípade opálu druhej generácie boli identifikované vibračné pásy zodpovedajúce molekulovej

vode (3435 cm^{-1}) a silanolovým skupinám (3650 cm^{-1}). Tri vibračné pásy s hodnotami 1105 , 788 a 476 cm^{-1} zodpovedajú amorfnému SiO_2 .

Diskusia

Chemické zloženie opálov bolo doposiaľ študované len v prípade výskytov drahého opálu z Brazílie (Bartoli et al., 1990) alebo opálových speleotém z Austrálie (Webb & Finlayson, 1987). V obidvoch prípadoch boli podľa platnej klasifikácie (Jones & Segnit, 1971) analyzované opály- A_G . Vyplývajú z ich chemického zloženia bola riešená otázka významu jednotlivých prvkov v štruktúre opálu- A_G a ich možných substitučných vzťahoch. Štúdium prinieslo výsledky týkajúce sa nielen vnútornej stavby opálu- A_G ale aj vplyvu prostredia na génezu opálov.

Chemické zloženie opálu-CT vo svetovej ako aj v domácej literatúre nebolo doposiaľ spracované. Štruktúra opálu-CT podľa de Jongha (1987) zodpovedá neusporiadanej štruktúre cristobalitu, prípadne neusporiadanej štruktúre cristobalitu s interkaláciami tridymitových vrstiev alebo zodpovedá štruktúre s náhodným alebo čiastočne zákonným striedaním sa vrstiev cristobalitu a tridymitu (Guthrie et al., 1995). Vzhľadom na uvedené práce, je možné očakávať v prípade opálu-CT náznaky usporiadania atómov s určitou periodicitou, ktorá však nezodpovedá definícii kryštálovej štruktúry. Preto, závislosť štruktúry opálu-CT a možných substitučných vzťahoch jednotlivých prvkov môže byť podobne ako v prípade opálu- A_G (Webb a Finlayson, 1987; Bartoli et al., 1990) vysoko pravdepodobná.

Značne rozdielne zloženie opálov prvej a druhej generácie brekciovitého opálu dopomohlo k podrobnému štúdiu chemického zloženia a substitučných vzťahov $\text{Si}^{4+}-\text{Al}^{\text{IV}}$ a $\text{Si}^{4+} + \text{Al}^{\text{IV}} - \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$.

V prípade opálu prvej generácie bola preukázaná substitúcia $\text{Si}^{4+}\text{-Al}^{\text{IV}}$ (obr. 1a), pričom vzniknutý náboj je kompenzovaný prvkami Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ a K^+ (obr. 1b), prípadne silanolovými skupinami. Substitučné vzťahy $\text{Si}^{4+}\text{-Al}^{\text{IV}}$ sú preukázateľné aj pomocou infračervenej spektroskopie, kedy hodnoty vibračných pásov Si-OH sa so zvyšujúcim obsahom Al_2O_3 posúvajú smerom k nižším hodnotám (Bartoli et al, 1990). V prípade opálu prvej generácie dosahovali vibračné pásy zodpovedajúce Si-OH vibráciám hodnoty 3628 cm^{-1} pri obsahu Al_2O_3 1,15 – 2,21 %. Znižovanie sa hodnôt vibračného pásu Si-O-Si s hodnotami 1100 cm^{-1} smerom k nižším hodnotám zodpovedá zvýšenému obsahu Al_2O_3 v tetraédrickej koordinácii v tektosilikátoch (Moenke, 1974). Identifikovaný vibračný pás Si-O-Si s hodnotami $1098\text{ - }1090\text{ cm}^{-1}$ pre opály prvej generácie indikuje práve prítomnosť Al v tetraédrickej koordinácii, čo je v dobrej zhode so zistenými zvýšenými koncentraciami Al_2O_3 a zisteným substitučným trendom $\text{Si}^{4+}\text{-Al}^{\text{IV}}$.

Opály druhej generácie sa vyznačujú zvýšeným obsahom SiO_2 oproti opálom prvej generácie, avšak obsah Al_2O_3 dosahuje maximálne hodnoty 1,1 %. Vzhľadom na nízke obsahy Al_2O_3 nebola pozorovaná žiadna substitúcia $\text{Si}^{4+}\text{-Al}^{\text{IV}}$ (obr. 1a) ani pomocou infračervenej spektroskopie, kedy vibračné pásy Si-O-Si dosahovali hodnoty 1105 cm^{-1} , čo odráža absenciu substitúcie $\text{Si}^{4+}\text{-Al}^{\text{IV}}$ (Webb a Finlayson, 1987). Rovnako aj prítomnosť vibrácii Si-OH s hodnotami 3650 cm^{-1} zodpovedajú nulovej $\text{Si}^{4+}\text{-Al}^{\text{IV}}$ substitúcii. Substitučný trend bol pozorovaný v prípade $\text{Si}^{4+} + \text{Al}^{\text{IV}} - \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$. Katióny Mg^{2+} a Ca^{2+} sa vyznačujú väčším iónovým polomerom a nižším nábojom ako Si^{4+} a Al^{3+} , preto neprichádza k substitúcii Si^{4+} za Mg^{2+} alebo Ca^{2+} , preto tieto prvky vystupujú v intersticiálnych priestoroch. Opál so svojou neusporiadanou štruktúrou poskytuje dostatočné množstvo priestoru pre inkorporáciu takýchto katiónov (Eitel, 1964). V prípade ak Mg a Ca vystupujúci v intersticiách prevyšuje obsah Al, vzniká nábojová nerovnováha. Táto nerovnováha je kompenzovaná práve silanolovými skupinami, ktorých prítomnosť v opále druhej generácie bola preukázaná pomocou infračervenej spektroskopie.

Záver

Sledované chemické zloženie a substitučné vzťahy môžu vypovedať aj o genéze brekciovitého opálu a do značnej miery aj riešiť otázku vnútornej stavby opálu-CT. Opál prvej generácie, ktorý tvorí klasty, sa vyznačuje zvýšenými obsahmi Al_2O_3 , MgO, CaO, Na_2O a K_2O ,

z ktorých vyplýva aj substitúcia $\text{Si}^{4+}\text{-Al}^{\text{IV}}$. Substitúcia $\text{Si}^{4+}\text{-Al}^{\text{IV}}$, ktorá bola v opále prvej generácie preukázaná poukazuje na kompenzáciu nábojovej nerovnováhy prostredníctvom týchto prvkov. Rovnako sa na kompenzáciu nábojovej nerovnováhy podieľa aj identifikovaná chemicky viazaná H_2O vo podobe silanolových skupín. Zvýšené podiely prvkov môžu poukazovať na vznik opálu-CT alteráciou vulkanického materiálu, v tomto prípade pyroklastík andezitového vulkanizmu. Zatiaľ čo opál druhej generácie sa vyznačuje vyšším obsahom SiO_2 a nižšími obsahmi Al_2O_3 ako opál prvej generácie. Rovnako nebola pozorovaná substitúcia $\text{Si}^{4+}\text{-Al}^{\text{IV}}$ ale do štruktúry opálu výrazne zasiahli prvky ako Mg a Ca, ktoré vďaka neusporiadanej štruktúre opálu vystupujú v intersticiálnych priestoroch. Nábojová nerovnováha bola následne kompenzovaná chemicky viazanou H_2O v podobe silanolových skupín. Opál druhej generácie s takýmto chemickým zložením a identifikovanými substitučnými trendmi mohol vzniknúť alteráciou opálu prvej generácie. Otáznym ostáva ešte forma a vystupovanie FeO v štruktúre opálov-CT, čím sa bude zaoberať ďalšie štúdium.

Literatúra

- Bartoli, F., Bittencourt Rosa, D., Doirisse, M., Meyer, R., Phillipy, R., Samana, J.C., 1990: Role of aluminium in the structure of Brazilian opals. *European Journal of Mineralogy*, 2, 611 – 619
- de Jongh, B.H.W., van Hoek, S.J., Veeman, W.S., Manson, D.V., 1987: X-ray diffraction and ^{29}Si magic-angle spinning NMR of opals. Incoherent long- and short range order in opal-CT. *American Mineralogist*, 72, 1195 – 1203
- Eitel, W., 1964: *Silicite Science. Silicite structures*, 1, Academic press, New York
- Guthrie, G.O. Jr., Bish, D.L., Reynolds, R.C., Jr., 1995: Modeling the X-ray diffraction patterns of opal. *American Mineralogist*, 80, 869 – 872
- Jones, J.B., Segnit, E.R., 1971: The nature of opal. I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of Geological Society of Australia*, 18, 57 – 68
- Karolus, K., Karolusová, E., 1988: In: Harčár, J., Priehodská (eds.): *Vysvetlivky ku geologickej mape severovýchodnej časti Podunajskej nížiny 1 : 50 000*. GÚDŠ, 7 – 114
- Langer, K., Floerke, O., W., 1974: Near infrared absorption spectra ($4000\text{ - }9000\text{ cm}^{-1}$) of opals and the role of water in these $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ minerals. *Fortschritte der Mineralogie*, 52, 1, 17 – 51
- Moenke, H.H.W., 1974: Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. In: Farmer, C.V. (ed.): *The infra-red spectra of minerals*. Mineralogical Society Monograph, 4, 365 – 382
- Webb, J.A., Finlayson, B.L., 1987: Incorporation of Al, Mg and water in opal-A: Evidence from speleothems. *American Mineralogist*, 72, 1204 – 1210

Vztah stupně zvětrání některých typů hornin Českého masivu a jejich chemizmu

¹Jaromír HANÁK, ¹Pavel MÜLLER, ¹Hana KRUMLOVÁ a ²P. ONDRA

¹Česká geologická služba, pobočka Brno, Leitnerova 22, 602 00 Brno

²Slavičkova 415/10, 638 00 Brno

Úvod

Práce se zabývá vztahy stupně navětrání a změn látkového složení některých hornin Českého masivu v oblasti malých povodí vodní nádrže Víř. Měřítkem pokročilosti navětrání je velikost pórovitosti (Por), u které lze u tohoto typu hornin předpokládat, že je primárně blízká nule, opomineme-li možné postižení hydrotermální či tektonické. Předpokládáme, že pokud u vzorků odebraných z povrchových výchozů pórovitost přesahuje hodnoty 0,5 – 1,0 % (% pórového prostoru, který komunikuje), jde o důsledek povrchového zvětrání, tedy exogenních vlivů. U vybraných typů hornin studie sleduje korelační vztahy pórovitosti, oxidů hlavních prvků a prvků stopových. Vyvozuje, který z prvků zůstává spíše v reziduu, nebo je naopak odnášen.

Stručná charakteristika zvětrávání

Zvětrávání představuje mechanický rozpad a chemickou přeměnu primárních horninotvorných minerálů. Důležitými pochody chemického zvětrávání je rozpouštění, hydratace, iontová výměna, oxidace a redukce a reakce s organickou hmotou. Při těchto pochodech vznikají oxidy trojmocných prvků, (např. Fe_2O_3) společně s kyselinou křemičitou H_2SiO_4 . Hojným produktem rozpadu jsou též jílové minerály. Tyto pochody jsou v literatuře podrobně popisovány, jsou rovněž obsahem učebnicových textů (White, 1997, Kobr, 1998 a další). Ve zvětralinovém plášti bývají schematicky rozlišovány 4 stadia zvětrávání: etapy zvětrávání klastického, sialitového, kaolinického a alitového. V posledním etapě dochází k hromadění oxidů trojmocných prvků a forem SiO_2 . Námi zjištěné změny chemizmu naznačují, že mezi vzorky, které jsme zpracovali, mají pravděpodobně zastoupení všechny uvedené procesy.

Destrukce horninotvorných minerálů, které byly vystaveny zvětrání, se u studovaných vzorků vyznačuje hlavně rozkladem živců (částečně nahrazení jílovými minerály, příp. karbonáty) a alterací fylosilikátů, u biotitu provázenou hlavně odnosem Fe a alkálií. Chemicky by se

mělo zvětrávání projevit především na distribuci prvků relativně rozpustných (Na, Ca) a nerozpustných (Zr, Si). V sedmdesátých letech minulého století tuto problematiku v ČR dobře rozpracoval např. Pačes (1986a, 1986b). Jeho práce se však týká hlavně granitoidních hornin, o metamorfitech je informací poměrně málo. Chemickým zvětráváním jsou z horninotvorných minerálů uvolňovány prakticky všechny hlavní prvky – Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, Si. Délka procesu zvětrávání je časově obtížně odhaditelná. Například se uvádí (Kukal, 1983), že ke zvětrání 1m^3 granitu na kaolinit a dále až na gibbsit je zapotřebí desítek až stovek tisíců let.

Metodika

Pro studium míry zvětrávání uplatňujeme pórovitost Por ve vztahu k hodnotám geochemických analýz. Ty byly provedeny standardní metodikou v laboratořích ACME v Kanadě. Zde sledujeme především základní složení hornin vyjádřené silikátovou analýzou (oxidy, LOI a TOT/C) a sérii vybraných stopových a kovových prvků. Vycházíme z předpokladu, že měřítkem stupně navětrání je velikost pórovitosti Por. Předpokládáme, že intruziva a krystalické břidlice uložené v hloubce (mimo poruchové zóny) mají pórovitost blízkou nule, zvětráním však vzniká pórovitost sekundární. Vznik sekundární pórovitosti ve zvětralinovém plášti klastického zvětrání lze vyložit tak, že produkty sekundárních přeměn jsou převážně odplaveny a stávají se tak součástí distribuci látek v povodí.

Charakter vztahů pórovitosti a ostatních parametrů lze orientačně hodnotit podle korelace. Kladná hodnota korelačního koeficientu ukazuje tendenci vzrůstu hodnot parametru s růstem intenzity zvětrání, je-li smysl opačný, potom zvětrání zastoupení daného prvku či sloučeniny snižuje.

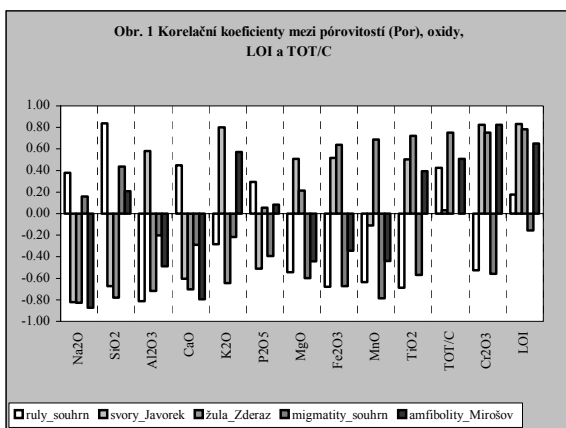
Výsledky a diskuse

Změny vlastností hodnotíme vyčíslením koeficientu lineární korelace (R) příslušného parametru s pórovitostí (Por) pro horninové typy. V dílčích povodích Fryšávky, Bílého potoka, Bystřičky, Hodonínky a Nedvědičky se

vyskytují horniny poličského krystalinika, moldanubika, moravika a svrateckého krystalinika. Kolekce byla sestavena z lokalit z lomu Zderaz (granity 6 vzorků), amfibolity z lomu Mirošov (8 vzorků), svory z lokality Javorek (5 vzorků) a vícebodové odběry migmatitů (11 vzorků), rul a pararul (6 vzorků). Maxima námi naměřených hodnot pórovitosti Por dosahují až 25 %. Tyto horniny můžeme pokládat až za součást eluviálního horizontu. Výsledky korelačních analýz jsou uvedeny na obr. 1 až 4.

Horninotvorné oxidy, LOI (spalitelný zbytek) a TOT/C (obsah celkového uhlíku)

Na obr. 1 jsou uvedeny vztahy Por a oxidů, LOI a TOT/C v jednotlivých horninách v procesu zvětrávání. Je patrná odlišnost procesů zvětrávání granitů ve vztahu k ostatním zkoumaným horninovým typům. Zatímco u granitů je zřejmá poměrně výrazná tendence ubývání Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO a přibývání Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , Cr_2O_3 , LOI a TOT/C v reziduu, migmatity se chovají zcela opačně. Významněji ubývají kysličníky Fe_2O_3 , MgO a MnO , stejně tak Cr_2O_3 . Naopak SiO_2 má tendenci přibývat.

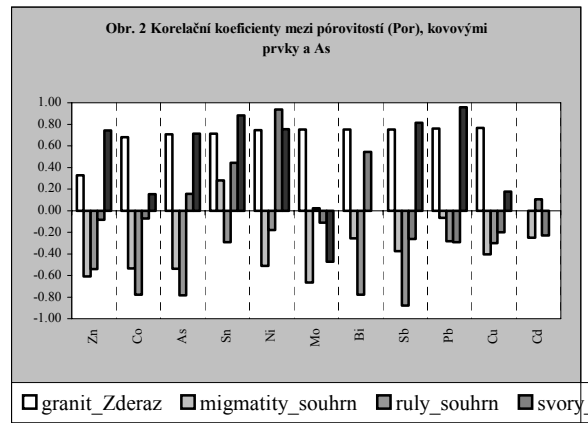


Ruly se také významně obohacují o SiO_2 (snad amorfni formy SiO_2) a též přibývá CaO . Naproti tomu významně ztrácí Al_2O_3 (je spíše odnášeno, následek destrukce živců). Tendence ubývání Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO ale i MgO je výrazná. Svory ztrácejí Na_2O , SiO_2 a CaO , v jejich reziduu přibývá významně K_2O , ale též Al_2O_3 , LOI a Cr_2O_3 . Obsahy Fe_2O_3 , TiO_2 a MgO jeví tendenci narůstat. Amfibolity v reziduu pozbývají významně Na_2O , CaO , méně pak Al_2O_3 , MgO a MnO . Významně roste obsah Cr_2O_3 , ale i LOI, narůstají obsahy K_2O a TOT/C.

Kovové prvky včetně As

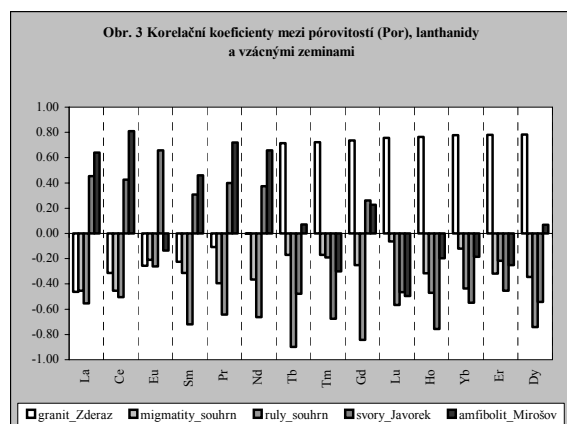
Na obr. 2 jsou prezentovány hodnoty R pro porozitu a skupinu tzv. kovových prvků. V granitech kovové prvky zastoupené Zn, Co, As, Sn, Ni, Pb, Cu, Mo, Sb a Bi mají tendenci obohacovat reziduum (nelze vyloučit i antropogenní kontaminaci). Migmatity, podobně jako ve skupině

kysličníků, opět vykazují tendenci opačného trendu. A to zejména u Zn, Co a As. Odnos kovových prvků z rezidua migmatitů je naznačen i u Sn, Ni, Cu, Mo, Cd, Sb a Bi. Podobně se tyto prvky chovají i v rulách a svorech, tedy v reziduu ubývají. Svory vykazují odlišné chování u Ni, který významně přibývá, přibývá též Bi a Sn. Rezidua amfibolitů se významně obohacují Zn, As, Sn, Ni, Pb a Sb.



Lanthanidy a prvky vzácných zemin

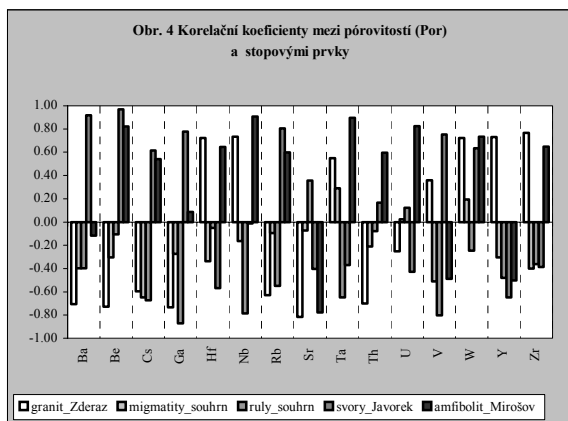
Granity (obr. 3) se v reziduiích významně obohacují Tb, Tm, Gd, Lu, Ho, Yb, Er a Dy. Tím se výrazně odlišují od ostatních hodnocených hornin. Další prvky jako je La, Ce, Eu, Sm a Pr mají tendenci spíše ubývat.



Migmatity a ruly mají v této skupině prvků záporné korelace, tedy jejich rezidua tyto prvky obsahují méně než původní hornina. Svory vykazují obohacení rezidua u La, Ce, Eu, Sm, Pr, Nd a Gd, ostatní prvky jsou odnášeny. Podobně amfibolity obohacují reziduum o La, Ce, Sm, Pr, Nd a Gd, ostatní prvky mají tendenci ubývat s pokročilostí zvětrání horniny. Tato skupina prvků je při pokračujícím zvětrání tedy převážně odnášena. Výjimkou tvoří granity a částečně amfibolity.

Ostatní stopové prvky

Granity (obr. 4) vykazují záporný trend korelací s Por u prvků Sr, Ga, Be, Ba, Th, Rb, Cs, méně u U, naopak kladné korelace mají V, Ta, Hf, W, Y, Nb a Zr.



Migmatity korelují záporně s celou skupinou těchto prvků, mimo nevýznamnou kladnou tendenci U a Ta, u migmatitů tedy dochází spíše k odnosu. Podobně se chovají i ruly, výjimkou jsou prvky Sr a U. Naopak svory svoje rezidua spíše obohacují prvky Ga, Ba, Rb, Cs, Be, V, W a méně Th. Ostatní prvky jako jsou Sr, U, Ta, Hf, Y a Zr v reziduu svorů ubývají. Amfibolity ztrácejí v procesu zvětrávání Sr, V a Y, ostatní prvky z této skupiny amfibolitová rezidua obohacují.

Závěr

Závěry týkající se změn chemizmu s velikostí pórovitosti je možné shrnout na popisu některých jevů, na které je třeba pohlížet jako na modelové příklady. Je zřejmé, že chování některých geochemických parametrů v procesu zvětrávání a v závislosti na typu horniny může být specifické, často patrně omezené pouze na lokalitu (hydrogeologické podmínky v kombinaci s členitostí terénu) To se týká např. granitů, které se chovají poměrně odlišně od ostatních hodnocených hornin, zejména ve skupině oxidů a prvků vzácných zemin. U svorů je nutné upozornit např. na přibývání K ve zvětralinovém plášti, které je pro tento typ hornin prokazatelné. Podobně se chovají i ruly, u kterých K zůstává též v reziduu. Uran se díky své mobilitě

chová často velmi protichůdně, zřejmě v silné závislosti na místních podmínkách. V případě svorů má spíše tendenci obohacovat reziduum, či jejich eluvium. Zajímavý je nárůst obsahů uranu v reziduu amfibolitů. Th má častěji konstantní obsahy, vyjma hornin s vyššími obsahy fylsilikátů.

U studovaných hornin lze prokázat, že SiO_2 obohacuje zvětralinovou kůru, zatímco Al_2O_3 je zde spíše odnášeno. To platí i pro stopové prvky, které jsou v procesu zvětrávání odtransportovány. Je zřejmé, že v různých horninových typech lze vydělit jednak skupiny oxidů, které jsou rozpouštěny a odcházejí do povodí ve vadózních vodách, a jednak skupiny oxidů, které naopak nabohacují rezidua a mohou se objevit dále v sedimentech. Prvá skupina pak může sedimenty dotovat prostřednictvím druhotných chemických a fyzikálních procesů. To stejné platí i pro stopové prvky, jejichž většina je při progresivním zvětrávání odnášena.

Případná kvantitativní klasifikace stupně zvětrání ve vazbě na pórovitost by vyžadovala specializovanou studii.

Poděkování. Naše studie je umožněna díky poskytnutí financí ze strany GAČR na řešení projektu 205/06/1431 „Model látkové bilance těžkých kovů a radiogenních elementů v oblasti malých povodí kolem vodní nádrže Vír“.

Literatura

- Kobr, M. et al, 1998: Petrofyzika – Učební texty Univerzity Karlovy, Praha
- Kukal, Z. 1983: Rychlost geologických procesů. Academia Praha, 280 s.
- Pačes, T. 1986a: Rates of weathering and erosion derived from mass balance in small drainage basins. Academic press, Inc. Orgando, 531-550
- Pačes, T. 1986b: Weathering rates of gneiss and depletion of exchangeable cations in soils under environmental acidification. Jour. Geol. Soc., London, 143, 673-677
- White, W.M. 1997: Geochemistry. – In: An On-line textbook. – Cornell University. Ithaca, New York, USA

Popolček zo spaľovania biomasy ako regulátor geochemických procesov v systéme pesticíd-pôda

Edgar HILLER¹, Mikuláš BARTAL² a Lenka ZEMANOVÁ¹

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

²Národné referenčné laboratórium pre oblasť vôd na Slovensku, Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava 1, Slovenská republika

1. Úvod

Dnes už neexistujú žiadne pochybnosti, že distribúcia a degradácia pesticídov v pôdach závisí najmä od obsahu a kvalitatívnych vlastností pôdnej organickej hmoty, ktorej základom sú humínové látky (Gaultier et al. 2008; Hiller et al. 2008a; Ahmad et al. 2001). Avšak, spaľovaním fosílnych palív a vypaľovaním lesov, vegetácie na pastvinách a zvyškov poľnohospodárskych plodín na poliach sa dostávajú do pôd aj ďalšie formy organickej hmoty, úplne odlišné v kvalitatívnych vlastnostiach v porovnaní s humínovými látkami (Allen-King et al. 2002). Konkrétne, neúplným spálením biomasy vznikajú viac-menej štruktúrne usporiadané, karbonizované zvyšky z pôvodných materiálov, teda popolčeky. Zvyčajne majú trojrozmernú štruktúru, veľký, ale zároveň variabilný špecifický povrch ($2\text{--}776\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), veľkosť častíc rádovo v nm až μm a nanopórozitu menšiu ako 10 \AA (Koelmans et al. 2006). Atómové pomery H/C a O/C sú v intervale $0,01\text{--}1,1$ a $0,01\text{--}0,51$. Popolčeky majú teda výrazne väčší špecifický povrch a nižšiu polaritu v porovnaní s humínovou organickou hmotou, ktorá má špecifický povrch $<1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a vyššie atómové pomery H/C a O/C (H/C: $1,6$ a O/C: $0,60\text{--}0,72$), tj. polárnejšiu povahu (Chiou 2002). Dôsledkom týchto vlastností je, že popolčeky prejavujú extrémnu adsorpčnú kapacitu pre hydrofóbné i polárne pesticídy, t. j. keď sú prítomné v pôde, silne akumulujú pesticídy (Sheng et al. 2005; Yang & Sheng 2003).

Nakoľko prítomnosť popolčekov v pôdach značne modifikuje sorpčné vlastnosti pôdneho systému, dá sa očakávať, že bude mať vplyv aj na ďalšie významné geochemické procesy, ktoré sú určujúce pre celkový kolobeh a osud pesticídov v pôdach – desorpciu a degra-

ciáciu. Cieľom príspevku je demonštrovať, že popolčeky zo spaľovania biomasy zohrávajú dôležitú úlohu v distribučných a degradačných procesoch pesticídov v pôdach. Príspevok uvádza stručnú sumarizáciu experimentálnych výsledkov a ich diskusiu z našich dvoch publikovaných odborných prác (Hiller et al. 2008b; Hiller et al. 2007).

2. Materiál a metódy

2.1. Sorbenty

Na experimentálne práce bol použitý popolček pripravený voľným spálením slamy pšenice obyčajnej (*Triticum aestivum* L.). Popolček obsahuje $11,8\%$ elementárneho C a 21% Si a hodnota $\text{pH} = 10,7$. Špecifický povrch popolčeka je $10,1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Popolček bol použitý buď v čistom stave alebo ako zmes s pôdami s obsahom $1\text{ hmot}\%$. Pôdy boli odobraté od povrchu do hĺbky 20 cm . Jedna pôda je čiernica (arenická) odobratá na poli blízko Stupavy a druhá je regozem (arenická) z poľa pri Lozorne. Vzorky pôd boli voľne vysušené a preosiate cez sito s veľkosťou oka 2 mm . Základné ukazovatele pôd sú uvedené v tab. 1.

2.2. Pesticíd

Ako modelový pesticíd bol v tejto štúdiu použitý herbicíd MCPA [kyselina (4-chlóro-2-metylfenoxy)octová] s analytickou čistotou od firmy Dr Ehrenstorfer GmbH (Nemecko). MCPA je pomerne dobre rozpustný vo vode ($825\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ pri $25\text{ }^\circ\text{C}$) a jeho disociačná konštanta pK_a je $3,07$. MCPA vystupuje pri $\text{pH} < 3,07$ vo forme nedisociovanej molekuly a pri $\text{pH} > 3,07$ disociuje na záporne nabitý anión.

Tab. 1 Fyzikálno-chemické vlastnosti pôd.

Vzorka	Íl (%)	Prach (%)	Piesok (%)	Pôdny druh	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	OC^1 (%)	Ílové minerály
Pôda I	11,0	15,0	74,0	piesčito-hlinitá	7,96	1,19	III > Chl ²
Pôda II	0,6	13,9	85,5	piesčitá	5,76	0,48	III > Chl

¹OC – celkový obsah organického uhlíka; ²Ill – illit, Chl – chlorit

2.3. Experimentálne práce

Distribučné procesy (sorpcia a desorpcia) a degradácia herbicídu MCPA v jednotlivých sorbentoch boli skúmané v štandardných podmienkach pomocou konvenčných nádobkových „batch“ experimentov. Podrobnosti o použitých metódach je možné nájsť v prácach Hiller et al. (2008b, 2007).

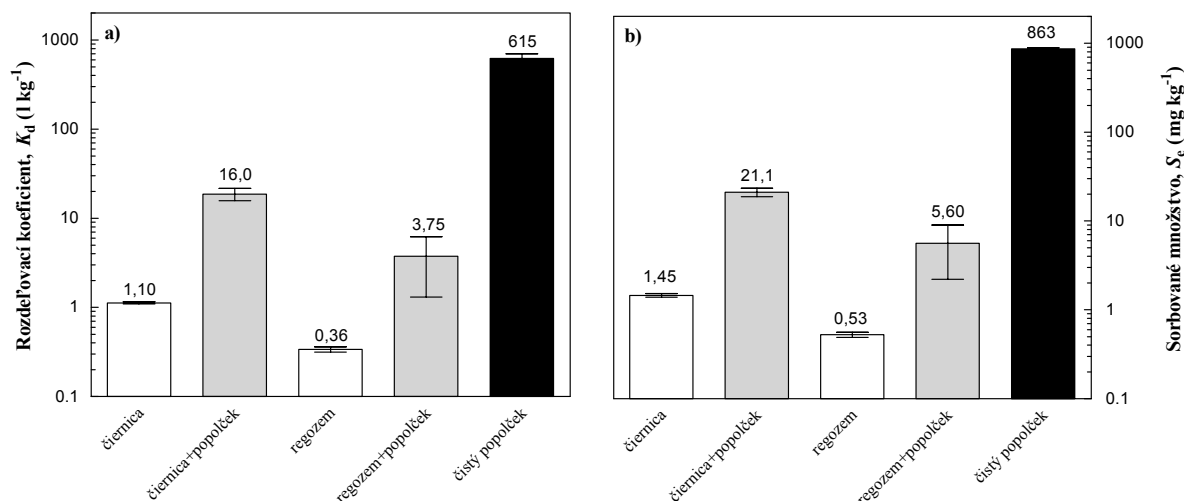
3. Výsledky a diskusia

3.1. Distribúcia

Rozdiel v rozsahu sorpcie MCPA medzi jednotlivými sorbentmi sa dá ľahko ukázať výpočtom sorbovaného množstva v sorbente (S_e) a rozdeľovacieho koeficienta (K_d) pre jednu zo stanovených rovnovážnych koncentrácií, napr. pre $C_e = 1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ (obr. 1a, b). Z obr. 1a, b je zrejmé, že miera retencie MCPA v pôdach sa markatne zvýšila v prítomnosti popolčeka. V porovnaní s čistými pôdami, pôdy s popolčekom boli 10- až 16-krát účinnejšie sorbenty MCPA pri $C_e = 1,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Ešte väčší rozdiel bol pozorovaný medzi čistými pôdami a čistým popolčekom. Popolček bol 560-krát lepší sorbent pre MCPA v porovnaní s čiernicou a až 1708-krát v porovnaní s regozemou. Až o dve desatinné miesta vyššia hodnota K_d pre MCPA v čistom popolčeku ako v čistých pôdach (obr. 1a) naznačuje, že nárast v sorpcii MCPA

v pôdach s popolčekom nie je len dôsledkom ich vyššieho obsahu organického uhlíka, ale aj pravdepodobne vďaka oveľa vyššej povrchovej afinity popolčeka pre MCPA v porovnaní s typickou pôdnou organickou hmotou. Toto zistenie sa zhoduje s predchádzajúcimi prácami, ktoré ukázali, že popolčeky z rôznej vegetácie sú veľmi účinné sorbenty organických polutantov (James et al. 2005; Sheng et al. 2005; Yang & Sheng 2003). Keď sa predpokladá, že prítomnosť popolčeka v pôdach nezmení ich sorpčnú kapacitu voči MCPA, tak jednoduchý výpočet ukazuje, že 1 %-ný obsah popolčeka prispieval k celkovej sorpcii MCPA v pôdach s popolčekom podielom 85-91 %. Pôdy, ktoré tvoria až 99 % z celkovej hmotnosti sorbentov, nasorbovali 9 až 15 % z celkového sorbovaného množstva MCPA. Toto je symptomatické pre sorpciu organických polutantov v pôdach, ktoré obsahujú tepelne premenené organické materiály (Koelmans et al. 2006).

Ďalej sa sledovala jedнокroková extrakcia (desorpcia) sorbovaného MCPA použitím vodného roztoku pre 2 počiatočné koncentrácie v roztoku, $C_i = 5,7$ a $56,6 \text{ mg.l}^{-1}$. Uvoľnený podiel MCPA klesal v nasledujúcom poradí: čiernica (61,8 %) \approx regozem (52 %) > čiernica + popolček (25,6) \geq regozem + popolček (16,5 %) \geq čistý popolček (11,9 %), približne v súlade s rastúcou mierou retencie v rovnakom poradí (obr. 1a, b). Takže prítomnosť popolčekov významne ovplyvňuje finálnu distribúciu MCPA v sústave pôda – voda.



Obr. 1 Stanovené hodnoty a) rozdeľovacích koeficientov MCPA pri $C_e = 1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ a b) príslušných sorbovaných množstiev. Chybové úsečky predstavujú smerodajnú odchýlku z 2, resp. 3 nezávislých meraní.

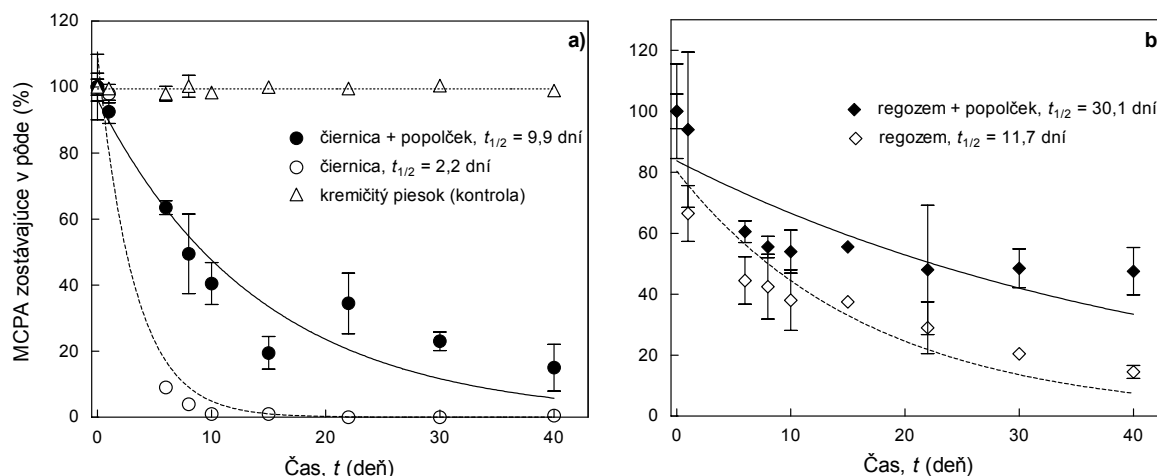
3.2. Mikrobiálny rozklad

Diagramy znázorňujúce odbúravanie MCPA v čistých pôdach a pôdach s popolčekom sú na obr. 2a, b. Rozklad MCPA vyhovoval reakčnej kinetike 1. poriadku podľa jednoduchej rovnice: $C = C_0 \exp^{-kt}$, kde C je koncentrácia MCPA v pôde v danom čase t [mg.kg^{-1}], C_0 je koncentrácia MCPA v pôde na začiatku [mg.kg^{-1}], t.j. v čase $t = 0$ [deň] a k je rýchlostná konštanta [deň^{-1}], z ktorej sa dá vypočítať

polčas rozkladu ($t_{1/2}$) podľa vzťahu: $t_{1/2} = \ln 2/k$. Z obr. 2a, b je vidieť, že prítomnosť popolčeka v pôdach výrazne znížila rýchlosť a rozsah prirodzeného mikrobiálneho rozkladu MCPA. Podľa našich poznatkov, tento jav do dnešnej doby ešte nikto nepreukázal pri experimentoch s úplne prírodnými materiálmi. Doteraz len 2 kolektívy odborníkov pozorovali zníženie v mikrobiálnom rozklade organických polutantov v pôdach s prítomnou tepelne alterovanou organickou hmotou, ale pôdy boli umelo

inokulované mikrobiálnym spoločenstvom schopným rozkladať tieto polutanty (Yang et al. 2006; Zhang et al. 2004). Zdá sa, že dôvodom redukcie mikrobiálneho rozkladu MCPA v pôdach, kde je prítomný popolček, je práve vysoká adsorpčná afinita povrchu popolčeka k MCPA. Ponúka sa tak analógia s prácami, v ktorých bolo

preukázané zníženie mikrobiálneho rozkladu herbicídov 2,4-D a MCPA, v pôde zmiešanej s rôznym množstvom aktívneho uhlia (Jensen et al. 2004; Guo et al. 2000), zapríčinené vysokou mierou sorpcie prítomným aktívnym uhlím a veľmi nízkou schopnosťou pôdnych mikroorganizmov rozkladať sorbované herbicidy.



Obr. 2 Odbúravanie herbicídu MCPA v a) čiernici a čiernici s popolčekom, b) regozemi a regozemi s popolčekom. Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku z 2 nezávislých meraní a súvislé krivky sú vypočítané degradačné krivky podľa reakčnej kinetiky 1. poriadku.

3.3. Environmentálne dôsledky

Ukazuje sa, že v pôdach prítomné popolčeky môžu účinne imobilizovať organické polutanty, napr. pesticídy aplikované do poľnohospodárskych pôd a teda môžu zmenšovať možnosť ich vymývania do podzemných vôd. Je to dôsledok silnej sorpčnej afinity pesticídov k povrchu popolčekov, ako to bolo zistené v našich prácach (Hiller et al. 2008b, 2007) a v prácach ďalších autorov. Na druhej strane, zvýšená perzistencia pesticídov v pôdach s popolčekom má podpornú úlohu pre ich vymývanie do podzemných vôd. Zo zvýšenej perzistencie pesticídov v poľnohospodárskych pôdach, v ktorých je významný obsah popolčekov vyvstávajú aj ďalšie environmentálne problémy, napr. zmena v ekotoxicite a pod.

Podakovanie: Táto práca vznikla s finančnou podporou grantu VEGA č. 1/4036/07.

4. Literatúra

Ahmad R., Kookana R.S., Alston A.M., Skjemstad J.O. 2001: The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relationships with carbon chemistry as determined by ^{13}C CPMAS NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 878-884

Allen-King R.M., Grathwohl P., Ball W.P. 2002: New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments and rocks. *Adv. Water Resour.*, 25, 985-1016

Chiou C.T. 2002: Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, USA. 257 pp

Gaultier J., Farenhorst A., Cathcart J., Goddard T. 2008: Degradation of [carboxyl- ^{14}C] 2,4-D and [ring- ^{14}C] 2,4-D

in 114 agricultural soils as affected by soil organic carbon content. *Soil Biol. Biochem.*, 40, 217-227

Guo L., Jury W.A., Wagenet R.J., Flury M. 2000: Dependence of pesticide degradation on sorption: nonequilibrium model and application to soil reactors. *J. Contam. Hydrol.*, 43, 45-62

Hiller E., Bartal M., Milička J., Čerňanský S. 2008b: Environmental fate of the herbicide MCPA in two soils as affected by the presence of wheat ash. *Water Air Soil Pollut.*, doi: 10.1007/s11270-008-9820-y (In Press)

Hiller E., Krascenits Z., Čerňanský S. 2008a: Sorption of acetochlor, atrazine, 2,4-D, chlorotoluron, MCPA, and trifluralin in six soils from Slovakia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 80, 412-416

Hiller E., Fargašová A., Zemanová L., Bartal M. 2007: Influence of wheat ash on the MCPA immobilization in agricultural soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 78, 345-348

James G., Sabatini D.A., Chiou C.T., Rutherford D., Scott A.C., Karapanagioti H.K. 2005: Evaluating phenanthrene sorption on various wood chars. *Water Res.*, 39, 549-558

Jensen P.H., Hansen H.C.H.B., Rasmussen J., Jacobsen O.S. 2004: Sorption-controlled degradation kinetics of MCPA in soil. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6662-6668

Koelmans A.A., Jonker M.T.O., Cornelissen G., Bucheli T.D., Van Noort P.C.M., Gustafsson Ö. 2006: Black carbon: The reverse of its dark side. *Chemosphere* 63, 365-377

Sheng G., Yang Y., Huang M., Yang K. 2005: Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. *Environ. Pollut.*, 134, 457-463

Yang Y., Sheng G. 2003: Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3635-3639

Yang Y., Sheng G., Huang M. 2006: Bioavailability of diuron in soil containing wheat-straw-derived char. *Sci. Total Environ.*, 354, 170-178

Zhang P., Sheng G., Wolf D.C., Feng Y. 2004: Reduced biodegradation of benzonitrile in soil containing wheat residue-derived ash. *J. Environ. Qual.*, 33, 868-872

Mineralogicko-geochemický výskum popolového materiálu na odkalisku Poša

R. HOVORIČ¹, M. JANKULÁR², B. LALINSKÁ¹ a Ľ. JURKOVIČ²

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta

¹Katedra mineralógie a petrológie, ²Katedra geochémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Úvod

Výsledky monitoringu životného prostredia a viacnásobných terénnych odberov vzoriek zložiek životného prostredia (v rokoch 1999-2008) v modelovom povodí toku Kyjov a Ondavy (povrchové vody, riečne sedimenty, biologický materiál) definovali významnú kontamináciu akvatického systému rôznymi toxickými látkami, pričom hlavným kontaminantom je arzén, podobne ako zistená prítomnosť celej škály organických polutantov v povrchových vodách toku Kyjov (Kordík a Slaninka, 2001, Jurkovič et al., 2006, Hiller et al., 2007). Analýza výsledkov monitoringu potvrdila, že zdrojom As a ďalších potenciálne toxických prvkov v uvedenom povodí sú vody vytekajúce z odkaliska situovaného nad obcou Poša. Vo vode rozpustné podiely potenciálne toxických prvkov sú najľahšie dostupné pre rastliny a živé organizmy a predstavujú najjednoduchší spôsob ich prestupu do potravinového reťazca (Baroni et al., 2000). Z uvedených dôvodov je hlavný cieľ štúdia predmetnej lokality zameraný na mineralogické a geochemické zhodnotenie materiálu odkaliska a riečnych sedimentov toku Kyjov pod odkaliskom s ohľadom na experimentálne štúdium distribúcie, mobility a bioprístupnosti As.

Predmetné odkalisko leží v katastri obce Poša a je definované ako popolové odkalisko - vodné dielo II. kategórie podliehajúce povinnému legislatívnemu dozoru (Masarovičová et al., 2007). Dodnes odkalisko slúži na trvalé uloženie produktov z energetickej výroby (popoly a strusky zo spaľovania hnedého uhlia) a kalových vôd z prevádzky čistiarnie odpadových vôd areáli podniku Chemko Strážske. V súčasnosti je odkalisko využívané len na plavenie kalových vôd z prevádzky čistiarnie odpadových vôd areáli podniku Chemko Strážske.

Metodika práce

Pre účely predkladaného príspevku boli použité vzorky materiálu odkaliska a riečnych sedimentov odobraté z rieky Ondava (OND-1), toku Kyjov (KY-100, -1000, -2000) a z telesa odkaliska (KY-0, -0^{*}). Vzorky boli spracované štandardným spôsobom – vysušené pri laboratórnej teplote, zhomogenizované a presitované na frakciu

1mm (pre experimenty i prípravu leštených výbrusov). Pre potreby rtg. difrakčnej spektroskopie boli pripravené orientované preparáty v prípade štúdia ílových minerálov a neorientované práškové preparáty na základnú identifikáciu ostatných minerálnych fáz (spektrá boli nasnímané prístrojom Bruker AXS D8 s Cu K α žiarením a monochromátorom difraktovaného lúča, laboratórium Univerzita Freiburg). Mineralogické zloženie popolového materiálu odkaliska a riečnych sedimentov bolo taktiež študované pomocou mikroskopie v polarizačnom mikroskope a pomocou elektrónovej mikroanalýzy (prístroj CAMECA SX 100 laboratórium ŠGÚDŠ).

Celkové obsahy As boli stanovené vo frakcii < 0,125 mm použitím metódy AAS-HG (PE 3100 HIAS 100), obsahy ďalších prvkov pomocou AAS (PE 3030B) v akreditovaných laboratóriách EL, s. r. o. Spišská Nová Ves. Obsah amorfných oxyhydroxidov Fe, Mn, Al (Fe_{OX}, Mn_{OX} a Al_{OX}) bol určený extrakciou vzoriek štavelanom amónnym podľa McKeague et al. (1971). Celkový obsah organického uhlíka (TOC) bol meraný po tepelnom rozklade vzoriek pri 550 °C (Leco RC-412). Analyzované parametre a ukazovatele sú v Tab. 1.

Výsledky a diskusia

RTG difrakčné záznamy vzoriek riečnych sedimentov vo vzorkách KY-100, KY-1000, KY-2000, resp. OND-1 potvrdili prítomnosť bežných horninotvorných minerálov – kremeň, mikrokín, albit, muskovit a biotit. Tieto pravdepodobne pochádzajú z geologického prostredia študovaného územia (kvartérne sedimenty polygenetického pôvodu a neogénne sedimenty). Identifikovaný bol tiež kalcit, ktorý v hlavnej miere pochádza s okolitého sedimentárneho prostredia, ale časť mohla vzniknúť vyzrážaním z odpadových vôd a vodných roztokov. Zo sekundárnych minerálov bol identifikovaný vivianit (Fe₃²⁺ (PO₄)₂ .8H₂O) vo vzorke riečného sedimentu pod odkaliskom. Rtg. difrakčné záznamy orientovaných preparátov potvrdili prítomnosť smektitu, illitu, chloritu a v menšej miere kaolinitu.

Preparáty vzoriek riečnych sedimentov boli sledované v elektrónovom skenovacom mikroskope a jednotlivé fázy sa analyzovali metódami *eds* a *wds*. Na základe *eds* ana-

lýzy bola potvrdená dominantná prítomnosť kremeňa a SiO₂ skla. Pomerne hojne bol prítomný mullit a kalcit, identifikovaný bol baryt, zirkón, antimonit, nikelín, z Fe-oxidov magnetit.

V prípade difrakčných záznamov vzoriek odkaliskového materiálu bola identifikácia jednotlivých minerálnych fáz komplikovanejšia. Vysoké pozadie v záznamoch poukazuje na prítomnosť amorfných a nízko kryštalických fáz, akými sú napr. Fe oxyhydroxidy či organická prímes. Dôležitou súčasťou materiálu odkaliska sú minerály vznikajúce vysokoteplotnou úpravou ílov resp. spaľovania uhlia a ílovitých prepláskov v uhlí, ktoré boli identifikované ako mullity (3Al₂O₃ · 2SiO₂). Z bežných horninotvorných minerálov bol identifikovaný kremeň, mikroklín, anortit a kalcit. Identifikovaný bol tiež sadrovec, ktorý je bežným sekundárnym minerálom precipitujúcim na povrchu odkalísk rôzneho pôvodu. Podobne ako v prípade riečnych sedimentov bol identifikovaný vivianit, tiež boli identifikované difrakčné maximá adamitu Zn₂(AsO₄)(OH). Podmienky precipitácie vivianitu uvedené publikáciami (House 2003; Zegeye et al., 2007) sú aproximovateľné na podmienky študovanej lokality, rovnako prítomnosť adamitu opisujú viacerí autori v súvislosti s kontaminovanými územiaми (Gräfe et al., 2008; Gräfe a Sparks, 2005). Identifikácia len na základe rtg. difrakcie zmiešaných vzoriek však nie je presná a minerály bude nutné potvrdiť v ďalšej etape výskumu inou nezávislou metódou – mikrosondovými analýzami.

Pri štúdiu popolového materiálu v skenovacom elektrónovom mikroskope bola *eds* analýzou potvrdená dominantná prítomnosť organickej hmoty a hojná prítomnosť sadrovca. Prítomný bol baryt, evidentná prítomnosť Fe oxidov, ktoré neboli zatiaľ bližšie určené. Identifikované boli tiež pyrit, antimonit, sfalerit, thorianit(?) a bastnäsit(?).

Zhodnotenie chemického zloženia riečnych sedimentov pod odkaliskom charakterizuje prekročenie referenčných hodnôt pre As a Zn podľa Rozhodnutia MP SR č.531/1994-540 vo všetkých študovaných vzorkách toku Kyjov a v Ondave pod sútokom s Kyjovom. Extrémne hodnoty obsahu As boli stanovené a opakovane potvrdené vo vzorke riečného sedimentu vo výtoku pod odkaliskom (KY-100) – v júni 2005: 3208 mg · kg⁻¹, v roku 2007: 3256 mg · kg⁻¹. Stanovené obsahy As vo vzorkách riečnych sedimentov rieky Ondavy výrazne prekračujú prirodzene podmienené hodnoty, ktoré sa v uvedenom prírodnom prostredí pohybujú v priemere na úrovni cca 8 mg.kg⁻¹ (Kordík a Slaninka, 2001). Významne zvýšené hodnoty boli zaznamenané pri viacerých stopových prvkoch – Zn, Cd, Cr, Cu, Hg. Extrémna hodnota Zn bola zaznamenaná v popolovom sedimente odkaliska (max. 3389 mg.kg⁻¹). Tieto významne vysoké obsahy As a ostatných ťažkých kovov v popolovom materiáli a riečnych sedimentoch predstavujú potenciálne environmentálne riziko pre okolité prostredie.

Posúdenie mobility a bioprístupnosti celkového As v študovanej oblasti boli zhodnotené na základe výsledkov statických a dynamických experimentov so zameraním na vodorozpustné podiely As v jednotlivých vzorkách. Aj keď mobilita celkového As v skúmaných vzorkách riečnych sedimentov a popolového materiálu odkaliska vyjadrená v % sa javí ako nízka až stredná, v prípade materiálu odkaliska (KY-0) a riečného sedimentu pod odkaliskom (KY-100) sú koncentrácie celkového As uvoľneného do vody pre všetky experimentálne postupy vyššie ako jeho bioprístupná koncentrácia podľa DEFRA UK (Hiller et al., 2007). Zistený štatisticky významný pokles v mobilizácii As do vodou rozpustných foriem s rastúcimi obsahmi extrahovateľného Fe a Mn ($P < 0,05$) potvrdzuje, že retenčná schopnosť pôd a sedimentov voči As(V) a As(III) sa zvyšuje s rastúcim obsahom chemicky extrahovateľných foriem Fe a Mn (Jiang et al., 2005).

Záver

Populový materiál deponovaný na odkalisku Poša predstavuje zaujímavý štúdiálny materiál pre aplikáciu vedeckých poznatkov a metodických postupov z mineralógie a geochemie za účelom definovania zdroja znečistenia a jeho potenciálu znečisťovať povrchové vody a riečne sedimenty toku Kyjov resp. Ondavy. Experimentálne štúdium mobilizácie celkového As do jeho ľahko rozpustných foriem dokumentuje, že materiál odkaliska, situovaného nad obcou Poša, je zdrojom kontaminácie toku Kyjov arzénom a následne aj rieky Ondavy. Mobilizácia celkového As do ľahko rozpustných foriem bola ovplyvnená predovšetkým obsahmi extrahovateľného Fe a Mn, pričom s rastúcim obsahom Fe_{OX} a Mn_{OX} sa znižuje jeho mobilita. Prebiehajúce mineralogické štúdium popolových materiálov deponovaných na odkalisku Poša poskytne do budúca dôležité informácie o minerálnych fázach, na ktoré sa prednostne viaže As. Tieto informácie spolu s výsledkami experimentálneho štúdia mobilizácie As budú tvoriť základ štúdie environmentálnych rizík a modelovania scenárov správania sa kontaminantov v predmetnom odkalisku.

PodĎakovanie: Uvedená štúdia vznikla vďaka finančnej podpore grantového projektu VEGA 1/0312/08 a UK/170/2008

Literatúra

- Baroni, F., Boscagli, A., Protano, G., Riccobono, F., 2000: Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area. *Environ. Pollut.*, 109, 347-352.
- DEFRA UK, 2002: Contaminated Land Publications: „SGV“ series. Available from: <http://defra.gov.uk/>.
- Gräfe, M., Tappero, M., Marcus, M.A., Sparks, D.L., 2008: Arsenic speciation in multiple metal environments II. Micro-spectroscopic investigation of a CCA contaminated soil. *Journal of Colloid and Interface Science* 321, 1–20.

-
- Gräfe, M. a Sparks, D.L., 2005: Kinetics of zinc and arsenate co-sorption at the goethite–water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 19, pp. 4573–4595.
- Hiller, E., Veselská, V., Majzlan, J., 2007: Arsenic mobility in stream sediments and impoundment material as evaluated by column and batch experiments. *J. Hydrol. Hydromech.*, 55, 4, 223–235.
- House, W.A., 2003: Geochemical cycling of phosphorus in rivers. *Appl. Geochem.* 18, 739-748.
- Jiang W., Zhang S., Shan X.Q., Feng M., Zhu Y.G. & McLaren R.G., 2005: Adsorption of arsenate on soils. Part 2: Modeling the relationship between adsorption capacity and soil physicochemical properties using 16 Chinese soils. *Environ. Pollut.*, 138, 285-289.
- Jurkovič, E., Kordík, J., Slaninka, I., 2006: Geochemical study of arsenic mobility in secondarily influenced Kyjov brook and Ondava river (Eastern Slovakia). *Slovak Geol. Mag.*, 12, 31-38.
- Kordík, J., Slaninka, I., 2001: Mapa kvality prírodných vôd 1 : 50 000. Čiastková záverečná správa. In: Puchnerová, M. 2001 Prieskum prírodných zdrojov vo vzťahu k životnému prostrediu - Tibreg (okolie trebišovskej panvy), geofaktory životného prostredia, Archív ŠGÚDŠ Bratislava, 64 s.
- Masarovičová, M., Slávik, I., Kovaľková, J., 2006: Geotechnický audit odkaliska Poša, STU Bratislava, ZoD –04-010/06, 02/2006, 51 s.
- McKeague, J.A., Brydon, J.E., Miles, N.M., 1971: Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, 33-38.
- Rozhodnutie MP SR č. 531/1994-540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde.
- Zegeye, A., Huguët, L., Abdelmoula, M., Carteret, C., Mullet, M., Jordan, F., 2007: Biogenic hydroxysulfate green rust, a potential electron acceptor for SRB activity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 5450-5462.

Eliminácia ťažkých kovov z experimentálnych roztokov využitím rôznych kmeňov druhu *Neosartorya fischeri*

Eubica JANOVOVÁ

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

Úvod a cieľ práce

Kontaminácia životného prostredia ťažkými kovmi predstavuje vážny environmentálny problém vzhľadom na ich toxické účinky. Zvýšená koncentrácia ťažkých kovov v prostredí môže prostredníctvom potravinových reťazcov viesť k ohrozeniu existencie živých organizmov i zdravia človeka. Vedecké úsilie smeruje k hľadaniu možností, ako znížiť množstvo iónov ťažkých kovov vo vodnom prostredí a vplyvom geochemických cyklov aj v ostatných zložkách životného prostredia, vrátane pôdy. Značná pozornosť je venovaná štúdiu schopnosti ílových minerálov absorbovať ťažké kovy, a tým potenciálne znižovať ich toxicitu [1, 8]. Ďalšou z možností, ako posunúť poznanie v oblasti remediácií, je základný výskum vlastností mikroorganizmov, vrátane mikroskopických húb, schopných akumulovať ťažké kovy [2, 11, 13, 14].

Cieľom príspevku je poukázať na možnosti akumulácie ťažkých kovov biomasou mikroskopických húb, využiteľné pri úprave odpadových, resp. kontaminovaných vôd. V laboratórnych podmienkach sme sledovali a porovnávali vybrané kmene druhu *Neosartorya fischeri*, izolované z rôznych substrátov, z hľadiska ich akumulácie schopnosti v závislosti od prostredia, z ktorého pochádzali, od typu experimentálneho roztoku a od akumulovaného ťažkého kovu (Cd, Cr, Ni a Zn).

Materiál a metódy

Mikroskopické huby. Termorezistentný druh *Neosartorya fischeri* predstavuje teleomorfné štádium, na základe ktorého sa systematicky zaraďuje do oddelenia Ascomycota. Anamorfné štádium je *Aspergillus fischerianus* [9]. Pracovali sme so štyrmi kmeňmi tohto druhu. Kmene *Nf 1* a *Nf 2* pochádzajú z riečného sedimentu a z pôdy s prirodzeným obsahom As a Sb z oblasti Pezínok – Kolársky vrch [3]. Kmeň *Nf 3* bol izolovaný z plátna obrazu v depozite Slovenského národného múzea (SNM) v Martine [10]. Ako kontrolný sme použili kmeň *Nf 4* zo zbierky CCF v Prahe, kde je evidovaný pod číslom 1734 [7].

Príprava biomasy mycélia. Kultivácia kmeňov prebiehala 14 dní pri teplote 25 °C na šikmom Sabouraudovom (SAB)

agare. Na prípravu biomasy mycélia sme použili 5 ml suspenzie konídií v destilovanej vode, ktoré sme pridávali do 45 ml tekutého SAB média. Vytvorené mycélium sme odfiltrovali, premyli v deionizovanej vode (Water Pro LS, Labconco, USA) a preniesli do 50 ml modelových roztokov, kde stacionárne prebiehala akumulácia 24 h pri 25 °C. Po akumulácii sme mycélium znova odfiltrovali, premyli v deionizovanej vode a sušili pri teplote do 40 °C. Všetky experimenty prebiehali v troch paralelných opakovaníach, pričom vo výsledkoch uvádzame priemerné hodnoty.

Modelové roztoky. Banská voda, ktorá je zmesou povrchových a podzemných vôd pod areálom Rudné bane Pezínok s vysokou mierou kontaminácie As a Sb [4], slúžila ako matrica, ku ktorej sme pridali zmes prvkov. V experimentoch sme použili modelové roztoky:

1. banská voda + zmes prvkov v koncentráciách Cd [2 mg/l], Cr (VI) [5 mg/l], Ni [4 mg/l], Zn [1 mg/l];
2. zmes prvkov v koncentráciách Cd [2 mg/l], Cr (VI) [5 mg/l], Ni [4 mg/l], Zn [1 mg/l];
3. jednotlivé prvky samostatne v koncentráciách Cd [1 mg/l], Cr (III) [5 mg/l], Cr (VI) [5 mg/l], Ni [2 mg/l], Zn [1 mg/l];
4. deionizovaná voda (kontrola).

Stanovenie úbytku prvkov z roztoku akumuláciou. Obsahy akumulovaných ťažkých kovov v mycéliách mikromycét sme stanovili metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS). Množstvo jednotlivých prvkov vo vzorkách sme vyhodnotili vzhľadom na kalibračné krivky príslušných prvkov.

Výsledky a diskusia

Vybrané kmene druhu *Neosartorya fischeri* sme sledovali v troch rôznych typoch experimentálnych roztokov. Z hodnôt zistených u jednotlivých kmeňov sme určili priemernú hodnotu akumulácie.

V modelovom roztoku banská voda + zmes prvkov (tab. 1) sme zaznamenali v priemere najvyššiu hodnotu akumulácie v prípade Cr(VI) (31,7 %), najnižšiu u Ni (7,2 %).

Rovnako v druhom experimentálnom roztoku (tab. 2) sme zistili najvyššie a najnižšie priemerné hodnoty akumulácie tých istých kovov (Cr(VI) 36,7 %; Ni 7,3 %). V tomto

Tab. 1 Akumulácia prvkov z experimentálneho roztoku banská voda + zmes prvkov v %

Kmeň	Cd [2 mg/l]	Cr (VI) [5 mg/l]	Ni [4 mg/l]	Zn [1 mg/l]
Nf1	7,6	28,7	7,4	23,1
Nf2	7,6	33,1	7,6	28,8
Nf3	6,8	39,0	4,6	22,2
Nf4	8,0	25,9	9,1	11,0
x	7,5	31,7	7,2	21,3

Tab. 2 Akumulácia prvkov zo zmesného roztoku v %

Kmeň	Cd [2 mg/l]	Cr (VI) [5 mg/l]	Ni [4 mg/l]	Zn [1 mg/l]
Nf1	6,2	34,3	5,2	4,5
Nf2	8,8	25,1	9,9	11,6
Nf3	5,7	34,3	2,9	0
Nf4	12,7	53,0	11,2	9,4
x	8,3	36,7	7,3	6,4

type modelového roztoku sme namerali nulovú akumuláciu Zn kmeňom Nf3.

V modelových roztokoch, kde sa skúmané prvky nachádzali samostatne (tab. 3), bolo Cd akumulované v priemere najviac (72,5 %), najmenej bol akumulovaný Cr(III) (20,5 %).

Tab. 3 Vyhodnotenie akumulácie jednotlivých prvkov samostatne v %

Kmeň	Cd [1 mg/l]	Cr (III) [5 mg/l]	Cr (VI) [5 mg/l]	Ni [2 mg/l]	Zn [1mg/l]
Nf1	67,9	19,9	90,6	51,5	50,8
Nf2	65,2	30,2	59,9	24,5	76,4
Nf3	60,6	9,1	51,1	25,5	62,3
Nf4	96,5	22,8	71,1	53,5	93,0
x	72,5	20,5	68,2	38,7	70,6

Z hľadiska akumulácie ťažkých kovov sa kmene druhu *Neosartorya fischeri* uplatnili oveľa výraznejšie v samostatných roztokoch v porovnaní s obidvoma typmi zmesných roztokov (banská voda + zmes prvkov a zmes prvkov).

Pri sledovaní schopnosti druhu *N. fischeri* akumulovať vybrané kovy z modelových roztokov, v ktorých sa nachádzali samostatne, sa ukázali značné rozdiely medzi jednotlivými kmeňmi. Kmene Nf 1 a Nf 2, izolované z riečného sedimentu a z pôdy s prirodzeným obsahom As a Sb, vykázali pomerne vysoké hodnoty akumulácie skúmaných prvkov.

Najvyššie hodnoty akumulácie kmeňom Nf 1 sme zaznamenali u Cr(VI), v prípade kmeňa Nf 2 bol najviac akumulovaný Zn. Kmene Nf 1 a Nf 2 pochádzajú z prostredia negatívne ovplyvneného faktormi geogénneho (dlhodobá denudácia hornín) i antropogénneho (tradičná intenzívna ťažba a úprava rúd) pôvodu [6]. Primárne ekologické faktory, predovšetkým silne kyslé až veľmi silne kyslé prostredie

a vysoké množstvá As a Sb, výrazne ovplyvnili tak fenotyp ako aj genotyp mikroskopických húb [5].

Priemerne najnižšiu akumuláciu sme zistili u kmeňa Nf3. Najväčšie rozdiely sme zaznamenali medzi kmeňom Nf3 (z obrazu v SNM v Martine) a Nf4 (kontrolný kmeň zo záhradnej pôdy, kultivovaný *in vitro*). Prekvapujúcim výsledkom bolo zistenie najvyššej akumulácie kmeňom Nf4, ktorý predstavoval kontrolu. Možno hypoteticky uvažovať o nepripravenosti kmeňa reagovať adaptívne na podmienky, ktoré sú, pokiaľ ide o kontamináciu životného prostredia, pravdepodobne značne odlišné od doby, kedy bol kultivovaný v podmienkach *in vitro*. Kmeň Nf4 je deponovaný v zbierke CCF Praha od roku 1979, čo sa prejavilo na veľmi slabom raste mycélia v tekutom SAB médiu, kde vytvorilo iba prstencovité mycélium; u všetkých ostatných kmeňov bolo vytvorené kompaktné mycélium.

Porovnaním akumulácie schopnosti kmeňa Nf 1 s kmeňom druhu *Aspergillus niger*, pochádzajúcim z rovnakého environmentálneho zdroja, sme zistili mierne nižší stupeň akumulácie u kmeňa Nf 1. U týchto dvoch kmeňov sme pozorovali spoločnú tendenciu akumulovať ťažké kovy, klesajúcu v smere Cd > Zn > Ni. Výrazne najvyššiu hodnotu sme zaznamenali v prípade akumulácie Cr(VI) kmeňom Nf 1 (90,6 %) [5]. U kmeňa Nf 1 bol zistený vznik prchavej formy As [12].

Záver

Kmene druhu *Neosartorya fischeri* sa uplatnili oveľa výraznejšie v samostatných roztokoch v porovnaní s obidvoma typmi zmesných roztokov (banská voda + zmes prvkov a zmes prvkov). Zistili sme výraznú schopnosť zbierkového kmeňa *N. fischeri* (Nf 4) akumulovať ťažké kovy. U tohto kmeňa sme pozorovali najefektívnejšiu akumuláciu napriek tomu, že nevytvoril kompaktné mycélium pri slabej sporulácii. Keďže sa jedná o zbierkový kmeň, dlhodobo kultivovaný v podmienkach *in vitro*, nevystavený vplyvu negatívnych faktorov, predpokladali sme uňho práve nižší stupeň akumulácie v porovnaní s kmeňmi pochádzajúcimi z prostredia ovplyvneného negatívnymi geogénnymi i antropogénnymi faktormi. Môžeme predpokladať, že vysoká akumulácia ťažkých kovov týmto kmeňom bola spôsobená náhlou zmenou prostredia vyvolanou prítomnosťou ťažkých kovov, s ktorými sa daný kmeň predtým nedostal do interakcie.

K najnaliehavejším úlohám súčasnosti, vzhľadom na dopady starých environmentálnych záťaží aj na súčasnú negatívnu antropogénnu aktivitu, patrí riešenie problémov odpadových vôd v životnom prostredí. Vplyv ťažkých kovov na životné prostredie je zvýraznený ich sťaženou degradovateľnosťou. Ťažké kovy sú súčasťou globálneho ekologického cyklu, v ktorom hlavnú úlohu zohráva pôda a voda. Dopad ťažkých kovov je nevyhnutné posudzovať vo vzájomnej súvislosti s ich obsahom a pohybom vo všetkých sférach životného prostredia. Prostredníctvom potravinového reťazca majú kontaminanty dopad aj na ľudské zdravie.

Využitie biomasy mycélia mikroskopických húb je jednou z možností zníženia kontaminácie zložiek životného prostredia (voda, pôda) ťažkými kovmi. Možnosť ich aplikácie pri eliminácii množstva iónov chemických prvkov v odpadových vodách výrazne rozširuje diapazón biotechnológií úpravy a čistenia vôd.

PodĎakovanie.: Príspevok je súčasťou grantovej úlohy VEGA č. 1/0159/08.

Ďakujem mojej školiteľke doc. RNDr. Alexandre Šimonovičovej, CSc. a doc. RNDr. Márii Žemberyovej, CSc. z Katedry analytickej chémie PriF UK.

Zoznam použitej literatúry

- Bobáľová, P., Andráš, P., Ladomerský, J., Hroncová, E., Turišová, I. 2007: Možnosti eliminácie ťažkých kovov sorpciou na ílové minerály a zeolity na lokalite Richtárová. *Acta Universitatis Matthiae Belii*, 9, 1, p. 144-157.
- Čerňanský, S., Urik, M., Ševc, J., Littera, P., Hiller, E. 2007: Biosorption of arsenic and cadmium from aqueous solutions. *African Journal of Biotechnology* 6, 16, p. 1932-1934.
- Čerňanský, S., Urik, M., Ševc, J., Šimonovičová, A., Littera, P. 2006: Mikroskopické vlákňité huby v oblasti Pezinok-Kolársky vrch – ich druhové zastúpenie a schopnosť biovolatilizácie arzenu. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae (Bratislava)* 14, 2, p. 11-18.
- Fľaková, R., Ženišová, Z., Drozdová, Z., Milovská, S. 2005: Distribúcia arzenu v povrchových a podzemných vodách rudnej oblasti Kolársky vrch (Malé Karpaty). *Podzemné vody* XI, 1, p. 90-103.
- Janovová, Ľ. 2007: Pôdne mikromycéty v procese akumulácie vybraných ťažkých kovov. Diplomová práca, PriF UK Bratislava, 73 pp.
- Jurkovič, E., Ďurža, O., Veselský, J., Khun, M. 2004: Výsledky environmentálno-geochemického prieskumu pôd širšieho okolia ložísk Pezinok – Pernek v Malých Karpatoch. In: Stašík, L., Pomorský, F. (eds.): *Odpady 2004. Zborník prednášok z medzinárodnej konferencie. Spišská Nová Ves 4.–5. 11. 2004.* Copycenter s. r. o., Košice, p. 287-295.
- Kubátová, A., Váňová, M., Prášil, K. 2002: *CCF Catalogue of Filamentous Fungi*, 5-th edition, *Novitates Botanicae Universitatis Carolinae*, 16, Praha, 137 pp.
- Makovníková, J., Barančíková, G., Dlapa, P., Dercová, K., 2006: Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme. *Chemické listy*, 100, p. 424-432.
- Šimonovičová, A. 2004: Soil microscopic fungi of Slovakia and their occurrence in environment. I. Order Eurotiales, family *Trichocomaceae*. *Phytopedon, Monograph*, 3, 2. Gemini, Bratislava, 57 pp.
- Šimonovičová, A. 2008a: Mykologická analýza interiérov historických budov. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae (Bratislava)*, in press.
- Šimonovičová, A. 2008b: Use of mitosporic fungi for heavy metal removal from experimental water solutions. *Czasopismo Techniczne, Politechnika Krakowska*, in press.
- Šimonovičová, A., Piecková, E., Ševc, J. 2003: Termorezistentné mikroskopické vlákňité huby ako biosorbenty As. In: Prokšová, M., Seman, M. (eds.): *Mikrobiológia vody 2003. Zborník prednášok a posterov. Poprad 8.–10. 10. 2003.* Univerzita Komenského, Bratislava, p. 97-101.
- Šimonovičová, A., Hlinková, E., Žemberyová, M. 2007: Akumulácia vybraných chemických prvkov dvoma kmeňmi druhu *Aspergillus niger*. In: Záhora, J., Štroblová, M. (eds.): *Život v pôde VIII. Sborník příspěvků ze semináře. MZLU, Brno*, p. 140-145.
- Šimonovičová, A., Žemberyová, M., Janovová, Ľ. 2007: Mikroskopické huby v environmentálnych biotechnológiách. In: Fečko, P., Čablík, V. (eds.): *Recyklace odpadů XI. Zborník prednášok z medzinárodnej konferencie. Košice 6.–7. 12. 2007.* Ediční středisko VŠB-TU Ostrava, s. 27-31.

Frakcionácia tália v znečistených environmentálnych vzorkách použitím modifikovaného BCR troj-krokového sekvenčného extrakčného postupu a jeho stanovenie atómovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou

Milan KALIŠ, Ján MEDVEĎ, Peter MATÚŠ, Marek BUJDOŠ,
Ingrid HAGAROVÁ a Jana KUBOVÁ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava 4
kalismk@pobox.sk

Úvod

Za účelom zistenia distribúcie a mobility tália v environmentálnych vzorkách bol vybraný a optimalizovaný modifikovaný BCR (Community Bureau of Reference, Brussels) troj-krokový sekvenčný extrakčný postup (Rauret et al., 2000). Vypracovaný postup bol aplikovaný na frakcionáciu 14 acidifikovaných vzoriek zvetralín, pôd a sedimentov. Študovaná lokalita Šobov je výrazne postihnutá acidifikáciou. Zdroje acidifikácie v tomto regióne pochádzajú z lomovej ťažby kremenca rovnako ako z otvorenej ťažby kremeňa. Oxidáciou pyritu vzniká veľmi kyslá bankská voda, ktorá poškodzuje okolitú pôdu. Kyslá bankská voda atakuje ostatné minerály a spôsobuje vysokú migráciu rôznych toxických prvkov. Tálium je jeden z takýchto prvkov, pričom môže byť aktivizovaný rozložením pyritu a ostatných sulfidov. V súčasnosti má znečistená oblasť okolo 145 000 m².

Odber, charakterizácia, úprava vzoriek a pracovné podmienky stanovenia tália

Vzorky boli odobrané z hĺbky 0 – 20 cm, vysušené pri izbovej teplote, presiate cez 2 mm sito a homogenizované achátovým guľovým mlyne na jemnosť častíc 100 – 250 µm. Miesta odberu vzoriek v oblasti Banská Štiavnica – Šobov sú zobrazené na obr. 1.

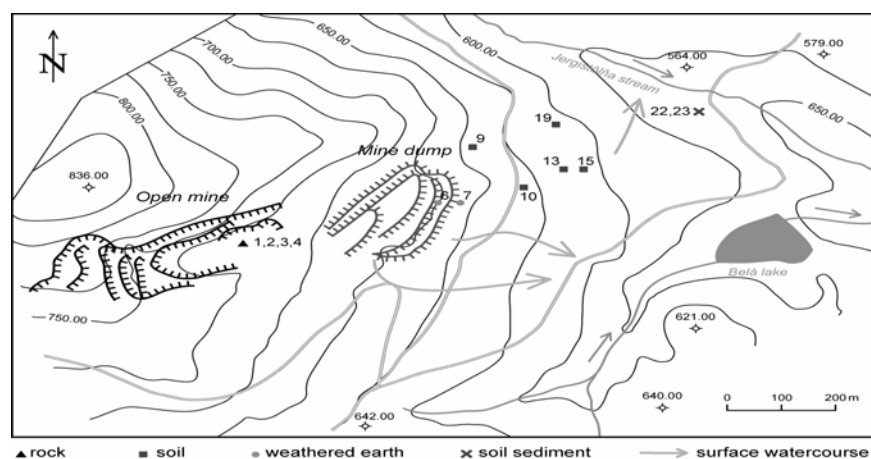
Základné minerálne zloženie vzoriek bolo charakterizované použitím RTG difrakcie. Hodnoty pH vzoriek boli stanovené v suspenzii po 2-hodinovom miešaní vzorky s redestilovanou vodou v pomere 1 : 2.5 (van Reeuwijk, 1995). Elektrická konduktivita (EC) vzoriek bola stanovená v suspenzii po 2-hodinovom miešaní vzorky s redestilovanou vodou v pomere 1 : 5 (van Reeuwijk, 1995). Obsahy celkovej síry vo vzorkách boli sta-

novené gravimetricky ako BaSO₄ po kyselinovom rozklade vzoriek.

Rozklad vzoriek pre stanovenie celkového a reziduálneho obsahu tália bol vykonaný z navážky 500 mg vzorky v PTFE miske zmesou kyselín – 15 ml HF + 1 ml HNO₃ + 1 ml HClO₄ na vodnom kúpeli pri 80 °C počas 2 h. Uvedená zmes bola ponechaná do druhého dňa. Na druhý deň bola vzorka odparovaná do vlhkých solí, pridal sa 5ml kys. HF a vzorka sa zahrieva až do dymov HClO₄. Potom sa do vzorky pridá 1 ml HNO₃, 1 ml HClO₄ a 10 ml H₃BO₃ a zahrieva sa do sucha, pridá sa 10 ml redestilovanej vody a znova sa zahrieva na vodnom kúpeli 1 – 2 h. Nakoniec sa pridá 3 ml HNO₃ a 3 – 5 kvapiek H₂O₂, roztok sa zhrieva na vodnom kúpeli až do rozpustenia vzorky. Roztok vzorky sa kvantitatívne preleje do 25 ml odmernej nádoby a je pripravený na analýzu (Medveď et al., 1998).

Na stanovenie celkových obsahov tália v sledovaných vzorkách, ich reziduách po frakcionácii ako aj obsahov tália v jednotlivých frakciách bola použitá metóda atómovej absorpcie s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS), ktorá poskytuje dostatočne spoľahlivé analytické výsledky s prijateľnou medzou stanoviteľnosti tália. Bola vykonaná optimalizácia prístrojových parametrov – z priebehu kriviek rozkladu a atomizácie sa určili optimálne teploty rozkladu a atomizácie. Za účelom eliminácie vplyvu variability makrochemického zloženia vzoriek a použitia rôznych extrakčných činidiel boli experimentálne vyskúšané a vybrané vhodné chemické modifikátory. Optimálne pracovné podmienky sú v tab. 1.

Pracovné podmienky frakcionácie vzoriek za použitia modifikovaného BCR troj-krokového sekvenčno-extrakčného postupu – SEP (Rauret, 2000) sú stručne opísané v tab. 2.



Obr. 1. Zobrazenie miest odberu vzoriek v oblasti Banská Štiavnica – Šobov

Vzorka č. 1 – kremenec, lom; vz. 2, 3, 3 - zvetrané ílovité horniny, lom (pyrofyilit+illit+pyrit); vz. 6, 7 - zvetraný materiál z haldy; vz. 9 – pôda z nekontaminovanej oblasti; vz. 10, 13, 15, 17, 19 – pôdy odobrané pod haldou; vz. 22, 23 – pôdné sedimenty z ryhy pod haldou.

Tab. 1 Optimálne pracovné podmienky stanovenia tália v študovaných tuhých vzorkách metódou ETAAS

Použité prístrojové parametre	
Atómový absorpčný spectrometer	Perkin_Elmer, model Zeeman 3030
Elektrotermický atomizátor	HGA 600
Autosampler	AS-60
Vlnová dĺžka čiary Tl	276,8 nm
Štrbina	0,7 nm
Lampa	Perkin-Elmer EDL system
Prúd lampy	7 W
Grafitová trubička	S pyrolytickou vrstvou a s platformou podľa Lvova
Objem vzorky	20 µl
Objem modifikátora I. (roztok Pd(NO ₃) ₂)	8 µl
Objem modifikátora II. (roztok kyseliny askorbovej)	5 µl

Teplotný program					
Krok	Teplota/°C	Stúpanie/s	Zadržanie/s	Prietok Ar /(cm ³ min ⁻¹)	Detekcia
Sušenie	90	10	20	250	
Sušenie	120	10	20	250	
Pyrolýza	800	20	10	250	
Atomizácia	2000	0	5	0	On
Čistenie	2 400	1	3	250	

Tab. 2 Podmienky modifikovanej BCR troj-krokovej extrakcie

Krok	Frakcia	Reagent	Upravovanie
1	Výmenná (napr. karbonáty)	20 cm ³ CH ₃ COOH (0,11 mol dm ⁻³)	Trepanie 16 h Pri 22 ± 5 °C
2	Redukčná (napr. Fe-Mn oxidy)	20 cm ³ NH ₂ OH.HCl 0,5 mol.dm ⁻³ (in 0,05 mol.dm ⁻³ HNO ₃)	Trepanie 16 h Pri 22 ± 5 °C
3	Oxidačná (napr. organické látky)	5 cm ³ H ₂ O ₂ (8.8 mol dm ⁻³) 5 cm ³ H ₂ O ₂ (8.8 mol dm ⁻³) 25 cm ³ CH ₃ COONH ₄ 1.0 mol dm ⁻³ adjusted to pH 2.0 by HNO ₃	Manuálne trepanie 1 h pri 25 °C Ukončenie rozkladu 1 h pri 85 ± 2 °C Trepanie 16 h at 22 ± 5 °C
	Reziduálna	HF, HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ O ₂	(Medved' et al., 1998)

Spôľahlivosť analytických výsledkov

Presnosť stanovenia analytických výsledkov vyjadrená relatívnou štandardnou odchýlkou (RSD) sa pohybovala v rozmedzí 2,5 % do 17 %. Spávnosť získaných výsledkov bola kontrolovaná metódou prídavku štandardu a analýzami štandardných referenčných materiálov pôd. Suma výsledkov jednotlivých krokov frakcionácie je v dobrej zhode s celkovými obsahmi tália, pričom hodnoty návratnosti sa pohybovali od 93,7 % do 99,5 %. Kalibračná krivka použitá pre stanovenie tália bola lineárna rezmedzí od 1 do 100 ng.l⁻¹. Medza dôkazu (LOD) a medza stanovenia (LOQ) vyjadrená v ng.l⁻¹ bola vypočítaná nasledovne:

$$\text{LOD} = x_{bl} + 3 SD_{bl}$$

$$\text{LOQ} = x_{bl} + 10SD_{bl}$$

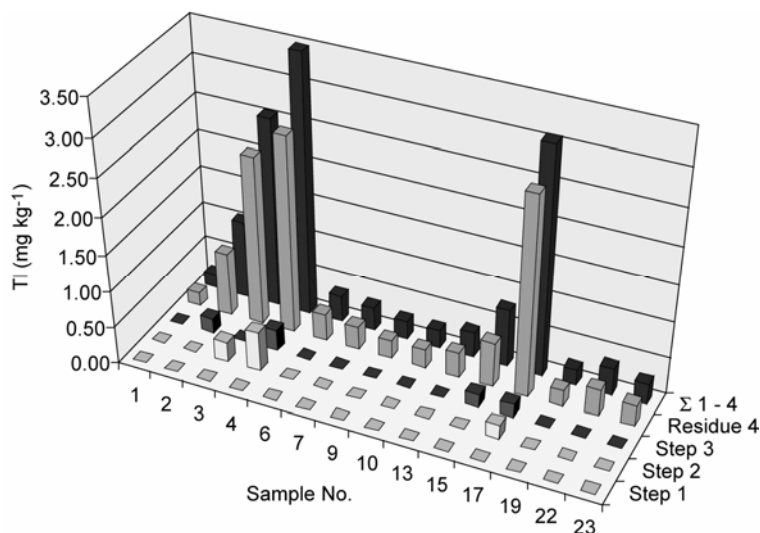
kde x_{bl} je priemerná hodnota meraní slepého pokusu a SD_{bl} štandardná odchýlka meraní slepého pokusu. Získané hodnoty LOD a LOQ pre jednotlivé sekvenčné extrakty a reziduum sú uvedené v tab. 3.

Tab. 3 Medza dôkazu (LOD) a medza stanovenia (LOQ) tália získaná pre jednotlivé sekvenčné extrakty a reziduum

Fraction	LOD		LOQ	
	ng.l ⁻¹	mg.kg ⁻¹	ng.l ⁻¹	mg.kg ⁻¹
Step I	0,83	0,04	2,22	0,11
Step II	0,64	0,03	1,83	0,09
Step III	0,66	0,03	2,01	0,10
Residue IV	1,02	0,05	3,04	0,15

Aplikácia vypracovaného postupu na reálne vzorky z oblasti Banská Štiavnica – Šobov

Vypracovaný analytický postup (úprava vzoriek, frakcionácia a detekcia) bol aplikovaný na stanovenie tália v environmentálnych vzorkách v oblasti postihnutej bývalou banskou činnosťou Banská Štiavnica – Šobov za účelom zistenia jeho distribúcie a mobility. Výsledky frakcionácie 14 vzoriek sú prezentované na obr. 2.



Obr. 2 Distribúcia tália v extraktoch a reziduu environmentálnych vzoriek zistená za použitia modifikovaného BCR troj-krokového SEP a ETAAS

Z obr. 2 vyplýva, že najvyššie koncentrácie tália vykazuje reziduálna frakcia (väzba na minerálnu mriežku), ktorá reprezentuje imobilnú frakciu. Naopak obsahy tália neboli stanovené v prvej frakcii (vymeniteľná spojená s karbonátmi a veľmi mobilná frakcia). Veľmi malé obsahy sa zistili v druhej frakcii (spojenej Fe, Mn oxyhydroxidmi) vo vzorkách 3, 4 a 17 (redukčné formy tália) a tretej frakcii (spojenej s organickým materiálom a sulfidmi) vo vzorkách 2, 4, 15, a 17 (oxidačné formy tália). Tieto malé obsahy nemôžu mať vplyv na kontamináciu životného prostredia táliom, spôsobenú jeho mobilitou. Všetky študované vzorky vykazovali vysoké obsahy síry. Ostatné vlastnosti vzoriek (pH, EC základné minerálne zloženie) nemajú vplyv na frakcionáciu tália.

Záver

Vypracovaný analytický postup (optimalizovaná ETAAS, modifikovaná frakcionácia) poskytuje spoľahlivé analytické údaje slúžiace na sledovanie distribúcie a mobility tália v environmentálnych vzorkách v oblasti postihnutej bývalou banskou činnosťou Banská Štiavnica – Šobov. Analýzami frakcií 14 environmentálnych vzoriek (pôdy, zvetralé horniny, sedimenty) ako i 5 vzoriek CRM pôd sa zistilo, že hlavná časť obsahov tália je viazaná na reziduálnu frakciu, čím sa potvrdzuje imobilita tália a jeho žiaden toxický vplyv na životné prostredie v danej oblasti. K takým istým výsledkom najnovšie dospeli aj ďalší autori vo svojich prácach týkajúcich sa

stanovenia tália vo frakciách náplavových pôd (Jakubowska et al., 2007), ako aj vo frakciách CRM pôdy – GBW 07401 (Jakubowska et al., 2006).

Pod'akovanie:

Táto práca bola finančne podporená grantom VEGA č. 1/3555/06.

Literatúra

Jakubowska, I., Stokinger, H.E., Gerrard, A., 2006: Thallium in soils, , John Wiley & Sons Ltd. New York, 284 p.
Jakubowska, I., Stokinger, H.E., Gerrard, A., 2007: Thallium. In: Clayton, G.D. & Clayton, F.E. (eds.): Patty's industrial hygiene and toxicology. Vol. 2A: Toxicology, 3rd ed. New

York, Chichester, Brisbane, Toronto, John Wiley & Sons. 1914-1931

Medved', J., Streško, V., Kubová, J., Polakovičová, J., 1998: Efficiency of decomposition procedures for the determination of some elements in soils by atomic spectroscopic methods. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 360, 219–224
Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Muntau, H., Quevauviller, Ph., 2000: Indicative values for extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment (CRM 601) following the modified BCR-sequential extraction (three-step) procedure. BCR Information. Reference Materials Report EUR 17554 EN
van Reeuwijk, 1995: The factsheets for the geochemist and environmental scientist. *Advanced inorganic chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 398 p.

Produkty sulfidickej oxidácie odkaliskového materiálu na opustenom antimonitovom ložisku Dúbrava v Nízkych Tatrách

Tomáš KLIMKO, Martin CHOVAN a Bronislava LALINSKÁ

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

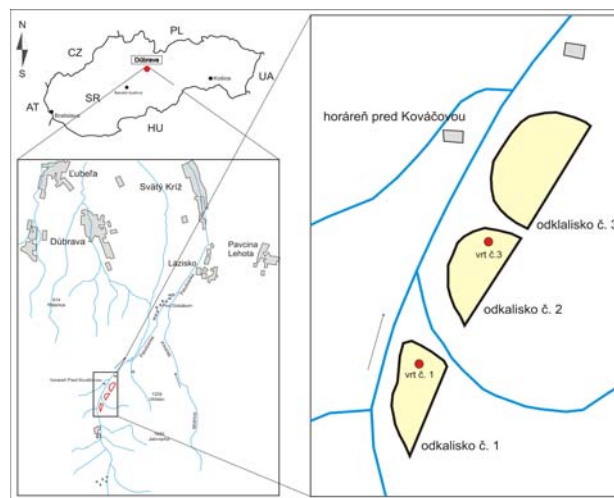
Úvod

Dúbravské rudné pole leží v d'umbierskej časti Nízkych Tatier, je značne rozsiahle a nachádza sa nielen v chotári obce Dúbrava, ale zasahuje aj do chotárov obcí Ľubela, Lazisko a Liptovské Kľačany. Vlastné ložisko leží asi 6–10 km južne od obce Dúbrava. Ťažba antimonitovej rudy sa uskutočňovala v úsekoch Predpekelná a Dechtárka. Úsek Dechtárka je spoločne s Ľubelskými baňami pravdepodobne najstarší, s prvým písomným záznamom z roku 1727 (Szombathy, 1969). Ťažba dosiahla najväčší rozsah v rokoch 1944 – 1991. Priemerná ročná produkcia antimonitového koncentrátu bola cca 450 ton a zarad'ovala d'ubravské ložisko k stredne veľkým antimonitovým ložiskám sveta. Ložisko bolo uzavreté v roku 1991. Ruda bola upravovaná niekoľkostupňovým drevením a následnou flotáciou. Odpad po flotácii, t. j. flotačné piesky a kaly s obsahom suflidických minerálov (pyrit, arzenopyrit, antimonit) do 1 % boli ukladané na tri veľké odkaliská (obr. 1), z ktorých najväčšie – odkalisko číslo 2 obsahuje až 1 223 216 t flotačných kalov. Vplyv týchto obrovských odkalísk na okolité životné prostredie je značne negatívny.

Geologicko-ložiskové pomery

Dúbravské rudné pole je rozdelené transversálnym zlomom do dvoch tektonických blokov. Severný blok predstavuje pravdepodobne plytký erózný zrez, čo dokazuje prítomnosť veľkého množstva leukokrátnych granitov, častých aplitových žíl a dominujúcej neskoršej suflidickej mineralizácie. Južný blok charakterizuje prítomnosť rúl a migmatitov a taktiež aj staršej kremeň-pyrit-sheelitovej mineralizácie (Chovan et al., 1995).

Na základe štúdia textúr a štruktúr rúd boli na ložisku vyčlenené dve etapy mineralizácie: sheelitová a sulfidická (Chovan, 1990), v rámci ktorých vznikali hydrotermálne žily odlišné vekom, štruktúrnym plánom a minerálnou výplňou. Žily prvej etapy sa nezistili na žilách druhej etapy, sú navzájom tektonicky oddelené a na všetkých výskytoch kríženia žíl sa potvrdil mladší vek druhej



Obr. 1 Situačná mapa troch veľkých odkalísk na lokalite Dúbrava v Nízkych Tatrách.

etapy (Chovan et al., 1996). Druhá etapa sa rozdeľuje do štyroch mineralizačných období: pyritovej, antimonitovej, tetradritovej a barytovej (Chovan et al., 1996).

Vplyv niekdajšej ťažby na okolie ložiska Dúbrava – kontamináciu okolitého ekosystému prevažne antimónom dokumentovali Arvensis et al. (1994). Obsah antimónu vo vodách v okolí ložiska: v prameni Brdáre dosiahol obsah Sb $150 \mu\text{g.l}^{-1}$, v Močidle $60 \mu\text{g.l}^{-1}$ a v Mošnici $12 \mu\text{g.l}^{-1}$. V povrchovom toku Krížianka bol stanovený obsah Sb $8 \mu\text{g.l}^{-1}$, vo výtokoch zo štôlní presahuje až $5 \mu\text{g.l}^{-1}$. V pôdnej sonde v Liptovskej kotline bol nameraný obsah Sb až 4270mg.kg^{-1} (Arvensis et al., 1994).

Problematika kontaminácie územia v okolí Sb-ložísk, spôsob migrácie tohto toxického prvku, väzba na Fe-oxyhydroxidy, či iné v prírode sa vyskytujúce sekundárne minerály je v porovnaní s arzénom i vo svete málo preskúmanou oblasťou. Antimón je prvok V. skupiny periodickej tabuľky prvkov, chemickými vlastnosťami a toxicitou veľmi podobný arzenu (Gurmani et al., 1994; WHO, 1996; Filella et al., 2002). Má schopnosť viazať sa na rastliny a môže byť fyto toxický (Foy et al., 1978). Vzhľadom na ľudské zdravie je výrazne karcinogénny (Uexküll et al., 2005). Preto už i malé množstvá antimónu

v pôdach, vodách a riečnych sedimentoch predstavuje nezanedbateľný environmentálny problém.

Mobilitou antimónu v okolí mezotermálneho ložiska Sb v Austrálii a na Novom Zélande sa zaoberali Ashley et al., (2003). Na základe experimentálnych prác zistili vysokú rozpustnosť antimonitu, rýchlu mobilitu antimónu a tiež popísali jednotlivé sekundárne oxidy Sb. U nás sa problematike mobility a hlavne väzby Sb na sekundárne minerály doposiaľ nevenovala veľká pozornosť.

Metodika

Odber a spracovanie tuhých vzoriek: materiál z odkalísk sa získaval v podobe vrtných jadier z prieskumných vrstiev zhotovených v telese odkaliska 1 (obr. 1 – vrt 1) a odkaliska 2 (obr. 1 – vrt 3). Vrty sú určené na sledovanie prúdenia podzemnej vody cez telesá odkalísk a tiež na monitoring chemického zloženia podzemných vôd v danej oblasti. Vrtné jadrá boli ovzorkované v 0,5 metrových intervaloch a materiál sa ďalej spracovával šlichovaním vo vodnom kúpeli, čím sa získala ťažká frakcia obsahujúca sulfidické minerály. Z vyšlichovaného materiálu boli zhotovené leštené výbrusy pre účely mikroskopického štúdia a analýzu pomocou mikrosondy.

Výsledky

Odkaliskový materiál (obr. 2) je tvorený striedajúcimi sa vrstvičkami piesčitého a ílovitého sedimentu rôznej farby (červená – pri povrchu, hnedá až sivá smerom do hĺbky). Mocnosť vrstiev sa nesystematicky mení v rozmedzí 0,5 – 100 cm. Taktiež sa mení minerálne zloženie sedimentu. Polohy najviac postihnuté oxidáciou sa spravidla nachádzajú vo vrchných častiach odkalísk (približne do hĺbky 2 m). Najhojnším sulfidom odkalísk na ložisku Dúbrava je pyrit, menej častým je arzenopyrit a antimonit tu vystupuje v najmenšom množstve.



Obr. 2 Odkaliskový kal na lokalite Dúbrava v Nízkyh Tatrách tvorený striedajúcimi sa vrstvičkami piesčitého (hrdzavo-hnedý) a ílovitého (sivý) sedimentu.

Zrná pyritu sú často deštruované a podliehajú oxidácii z pomedzi všetkých študovaných sulfidov najrýchlejšie. Časté je zatláčanie pyritu sekundárnymi minerálmi po drobných puklinkách, ale aj v podobe oxidačných lemov (obr. 3a) variabilného chemického zloženia. Lemy nie sú okolo zŕn pyritu, ale aj arzenopyritu (obr. 3b) vyvinuté v rovnomernej hrúbke a v niektorých miestach sa od pyritových a arzenopyritových zŕn oddeľujú (obr. 3a, b, c). Oxidačné lemy na pyrite sú tvorené prevažne Fe-oxidmi (oxyhydroxidmi?) s obsahom Fe do 62,72 hm.%, As do 2,66 hm% a Sb do 4,84 hm.%. Oxidačné lemy tvoriace sa na zrnách arzenopyritu obsahujú Fe do 49,77 hm.%, As do 25,69 hm.% a Sb do 7,01 hm.%. Obsah týchto chemických prvkov v lemoch systematicky rastie smerom od vnútorného okraja lemu k vonkajšiemu (obr. 3c).

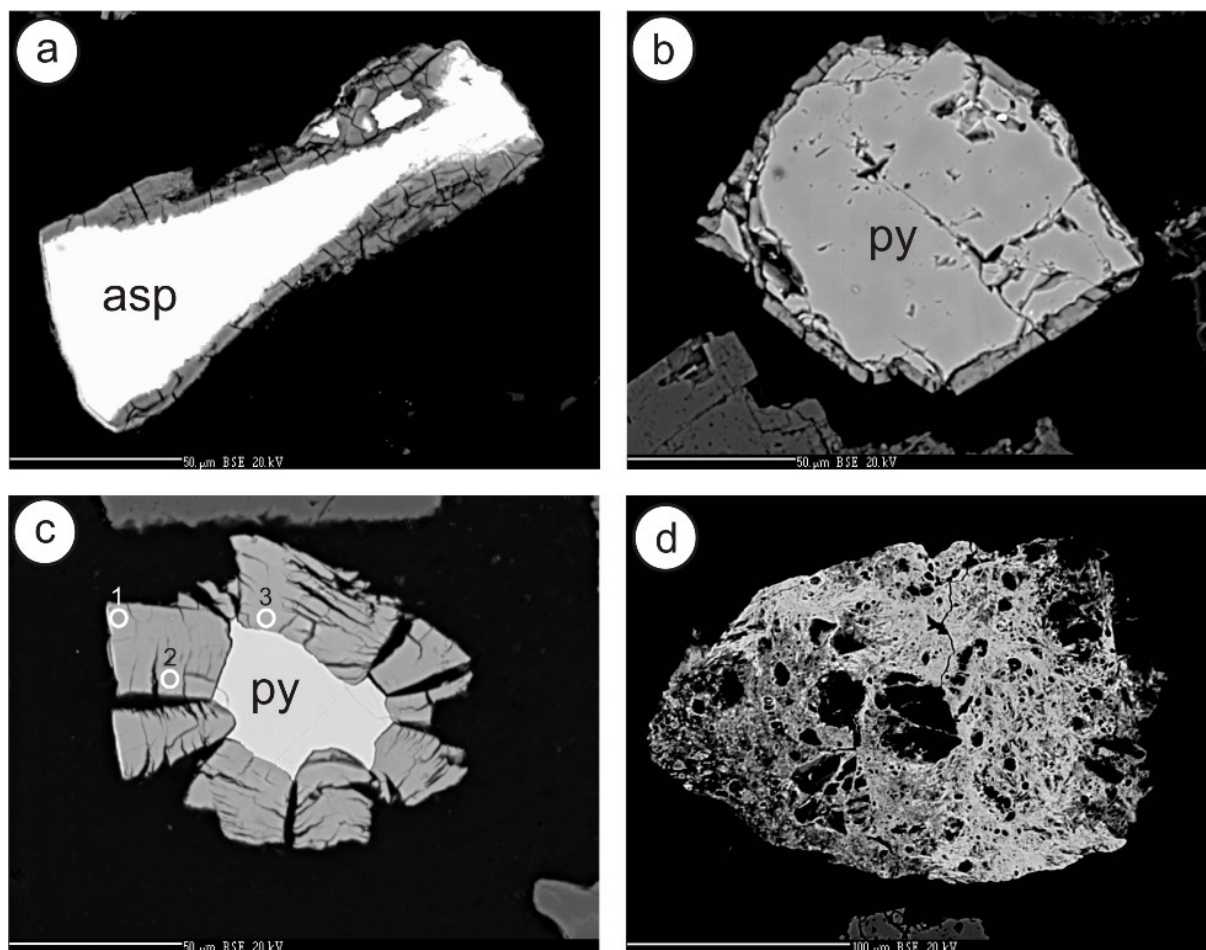
Zrná antimonitu sú často popukané a prestúpené veľkým množstvom trhlín, pričom sme pozorovali postupný rozpad antimonitových zŕn od okraja smerom k jadrú. Puklinky však nie sú vyplnené sekundárnymi minerálmi a ani po obvode zŕn sme nepozorovali zatláčanie antimonitu oxidačnými lemmi. Pravdepodobne z dôvodu rýchlej rozpustnosti antimonitu a následnej migrácie Sb (čo potvrdzuje zvýšený obsah Sb v pórových vodách odkalísk) do okolitého prostredia a následnej absorpcie na sekundárne oxidy a oxyhydroxidy, sme nepozorovali väčšie množstvo antimonitových zŕn v materiáli odkalísk.

Ďalším produktom oxidácie sulfidov na odkaliskách ložiska Dúbrava sú Fe a Sb-Fe oxidy a oxyhydroxidy? (obr. 3d). Veľmi časté sú pseudomorfozy goetitú po pyrite s dokonalým, takmer idiomorfým ohraničením zŕn. Fe oxidy obsahujú do 54,60 hm.% Fe, miestami s vysokým obsahom Sb do 5,07 hm.% a s obsahom As do 3,37 hm.%. Sb-Fe oxidy obsahujú do 42,94 hm.% Fe, do 64,29 hm.% Sb a do 1,50 hm.% As.

Vo všeobecnosti v materiáli odkalísk prevládajú sulfidické zrná, ktoré oxidáciou nie sú porušené nad oxidovanými zrnami.

Záver

Opustené antimonitové ložisko Dúbrava v Nízkyh Tatrách bolo v minulosti najväčším dodávateľom antimónu na Slovensku a radilo sa medzi stredne veľké ložiská tohto typu vo svete (1944 – 1991). Počas úpravy rudy vzniklo veľké množstvo odpadu v podobe flotačných kalov a pieskov, ktoré boli ukladané na tri veľké odkaliská. Tie sú silne kontaminované nebezpečnými chemickými prvkami, ktoré môžu v dôsledku oxidácie (najmä sulfidických minerálov) a iných procesov ľahko migrovať do okolitého prostredia. Podarilo sa nám identifikovať niektoré produkty sulfidickej oxidácie v materiáli odkalísk a na základe elektrónových mikroanalýz sme určili ich chemické zloženie. Pozorovali sme zvýšené obsahy niektorých potencionalne toxických prvkov, ale predovšet-



Obr. 3. Sekundárne lemy na zrnách arsenopyritu (a) s obsahom 36,58 hm.% Fe, 2,26 hm.% As a 0,56 hm.% Sb (vzorka: DU 1, hĺbka: 300 – 400 cm); pyritu (b, c) s obsahom 52,47 hm.% Fe, 1,10 hm.% As a 3,29 hm. Sb (1 - vonkajší okraj lemu), 51,13 hm.% Fe, 1,26 hm.% As a 1,40 hm. Sb (2 – stred lemu), 52,09 hm.% Fe, 0,30 hm.% As a 1,05 hm. Sb (3 – vnútorný okraj lemu) (DU 1, 510 – 530 cm); Sb-Fe oxid (d) s obsahom 12,63 hm.% Fe, 0,39 hm.% As a 52,73 hm.% Sb (DU 3, 0 – 100 cm). (DU 1 – odkalisko č. 1, DU 3 – odkalisko č. 2).

kým zvýšené obsahy Sb a As. Dúbravské odkaliská sú pri svojich obrovských rozmeroch a presýtenosti toxickými látkami nebezpečným environmentálnym problémom do ďalekej budúcnosti.

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

Literatúra

- Arvensis, M., Tupý, P., Kupcová, Z., Fodorová, V., Mudráková, M., Čechovská, K., Čamaj, P., Klačan, J., 1994: Dúbrava – odkaliská, orientačný prieskum. Geologický prieskum 1 diel., Spišská Nová Ves, 188 s.
- Ashley, P.M., Craw, D., Graham, B.P., Chappel, D.A., 2003: Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *Journal of Geochem. Exploration*, 77, 1-14
- Filella M., Belzile N., Chen Y.W., 2002: Antimony in the environment: a review focused on natural waters. I. Occurrence. *Earth-Sci. Rev.*, 57, 125–176
- Foy C.D., Chaney R.L., White M.C., 1978: The physiology of metal toxicity in plants. *Annu. Rev. Plant Physiol.*, 29, 511–566
- Gurnani N., Sharma A., Tulukder G., 1994: Effects of antimony on cellular systems in animals: a review. *Nucleus* 37, 71–96
- Chovan, M., 1990: Mineralogical – paragenetical Relations on the Dúbrava Sb deposit and their Significance Metallogenesis of the Nízke Tatry Mts. *Acta geologica et geografica. UC, Geol., Bratislava*, 45, 89 – 101
- Chovan, M., Hurai, V., Sachan, H. K., Kantor, J., 1995: Origin of the fluids associated with granodiorite – hosted, Sb-As-Au-W mineralisation At Dúbrava (Nízke Tatry Mts, Western Carpathians). *Mineralium Deposita*, 30, 48 – 54
- Chovan, M., Slavkay, M., Michalenko, J., 1996: Ore mineralization on the Ďumbierske Nízke Tatry Mts. *Geologica Carpatica*, 47, 6, 372 – 381
- Szombathy a kol., 1969: Správa o archívnom výskume antimónového ložiska Dúbrava a jeho širšieho okolia v Níz. Tatrách. *Archív GP SNV*
- Uexküll, O., Skerfving, S., Doyle, R., Braungart, M., 2005: Antimony in brake pads-a carcinogenic component?. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 13, Issue 1, 19-31
- WHO, 1996: Guidelines for Drinking Water Quality: Health Criteria and Other Supporting Information, vol. 2. World Health Organization, Geneva, 147–156

Genéza premien v ryolitovom komplexe jastrabskej formácie južne od Kremnice

P. KODĚRA^{1,6}, J. LEXA², I. KRAUS¹, M. GREGOR¹, A. E. FALLICK³,
A. BIRONĚ⁴ a J. MIKUŠOVÁ⁵

¹Katedra ložiskovej geológie, Prítodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

²Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava

³Scottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride, Glasgow, UK

⁴Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica

⁵Štátny geologický ústav D. Štúra, Regionálne centrum, Kynceľovská 10, 974 01 Banská Bystrica

⁶Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

Úvod

Oblasť ryolitového komplexu jastrabskej formácie južne od Kremnice je intenzívne postihnutá rôznymi typmi hydrotermálnych premien so zjavnou severo-južnou zonálnosťou. Ich genéza je už mnoho rokov objektom štúdií, keďže samotné premeny majú ekonomický význam vo forme ložiskových objektov nerastných surovín (bentonity, rektorit, zeolity, limnosilicity). Kombinácia štúdiá stabilných izotopov, štúdiá fluidných inklúzií a rtg analýz dáva výsledky, ktorých interpretácia v kontexte geologickej stavby a vývoja prináša nový pohľad na genézu premien v tejto oblasti.

Geologické pomery a typy premien

Ryolitový komplex jastrabskej formácie predstavuje v hrúbke 200–400 m vrchnú časť výplne Žiarskej tektonickej depresie (Lexa et al., 1998). Formácia vrchnosarmatskeho veku spočíva na sarmatských tufitických sedimentoch s výnimkou severného okraja, kde spočíva na andezitoch formácie Kremnického štítu vo výplni kremnického grabenu. Na stavbe formácie sa podieľajú ryodacitové a ryolitové extruzívne dómy, lávové prúdy, freatomagmatické pyroklastické brekcie a tufy, pemzové tufy erupcií plínianskeho typu, epiklastické vulkanické brekcie s prechodmi do pieskocov a konglomerátov v jej južnej časti a tufitické siltovce a íly s polohami limnosilicítov. Osobitým členom sú rozsiahle extruzívne dómy (plytké lakolity) situované v prostredí ryolitových vulkanoklastík. Materiál vulkanoklastík a okrajové časti ryolitových telies boli primárne sklovité.

Severne od ryolitového komplexu jastrabskej formácie vystupuje v strede kremnického grabenu vyzdvihnutý

blok kremnickej hraste. Budujú ho propylitizované andezity Zlatostudnianskej formácie (predgrábenové štádium). Najmä na východných okrajových zlomoch hraste je vyvinutý systém epitermálnych drahokovových žíl kremnického ložiska. Vzťah epitermálnych žíl a dajok ryolitov potvrdzuje súvekosť mineralizácie a ryolitového magmatizmu (Böhmer, 1961). Táto skutočnosť bola potvrdená aj rádiometrickým datovaním mineralizácie na 11.1 – 10.1 Ma (Kraus et al., 1999). V južnom pokračovaní epitermálneho systému sú horniny jastrabskej formácie postihnuté rozsiahlymi premenami.

V severnej časti študovaného územia sa nachádzajú oblasti s nevýraznou drahokovovou mineralizáciou. V oblasti Čertovho vrchu sú prítomné hydrotermálne brekcie a veľké bloky chalcedonového kremeňa s rumelkou, doprevádzané rozsiahlou kaolinizáciou a silicifikáciou. Mineralizácia je tu priradovaná k typu horúcich prameňov (Veľký, 1999). V okolí Hornej Vsi, Dolnej Vsi, Bartošovej Lehôtky a JV od Kopernice sa nachádzajú prevažne tenké, S-J orientované žilky s chalcedonickým kremeňom, s hojným markazitom, sporadickým antimonitom a so zvýšeným obsahom zlata. Lokalizované sú na zlomových štruktúrach, ktoré sú považované pravdepodobne za pokračovanie kremnického I. žilného systému (Veľký, 1997). Výskyty mineralizácie prevažne sprevádza silicifikácia a plošne rozsiahla kaolinizácia. Mohutnejší prejav mineralizácie pri Bartošovej Lehôtke je sprevádzaný aj adularizáciou, ktorá predchádzala kaolinizácii. Južne od Čertovho vrchu na ložisku Dolná Ves vystupuje už zmiešano-vrstevný illit/smektit (rektorit) (Kraus et al., 1994). Pôvodne sklovité ryolity a ryolitové tufy sú intenzívne premenené aj južnejšie v oblasti Jelšovho potoka až po Starú Kremničku a južne od Kopernice až po Lutilu. V produktoch argilizácie prevláda smektit, tvoriac ložis-

kové akumulácie bentonitu. Bentonitizované tufy asociujú tiež s polohami limnosilicítov. Severne od Jelšového potoka je bentonitizácia s narastajúcou hĺbkou a laterálne nahrádzaná zeolitizáciou s klinoptilolitom a mordenitom. Priestorový vzťah zeolitizácie k endogénnym extrúzióvnym dómom naznačuje možnú genetickú súvislosť – dómy mikrogranitických ryolitov sú považované za pravdepodobný zdroj tepla a mierne alkalických fluid (Lexa et al., 1998). Ryolity a ryolitové tufy V od Dolnej Vsi, JV od Bartošovej Lehôtky a V od Starej Kremničky ako aj JZ od Slaskej nie sú postihnuté premenami a zachovali si svoj pôvodný sklovitý charakter.

RTG analýzy ílových premien a limnosilicítov

Na základe rtg analýz sa zistilo, že expandibilita minerálov skupiny illit-smektit z oblasti Čertovho vrchu dosahuje 10–40 %, len južne od Čertovho vrchu v jednej vzorke dosahuje až 85 %. V oblasti ložiska Dolná Ves rastie v smere od severu na juh od 6 % do 45 % (Šucha et al., 1992) a v okolí žilných systémov pri B. Lehôtky dosahuje 30–38 %. Údaje o stupni expandibility zmiešanovrstevných minerálov skupiny illit-smektit sa využili na stanovenie približnej teploty vzniku pomocou geotermometra (Šucha et al., 1993), kde pre všetky študované lokality sa teploty pohybujú okolo 150 °C: Čertov vrch 138–187 °C, Dolná Ves 130–200 °C a B. Lehôtky 138 až 149 °C.

Rtg analýzy limnosilicítov boli využité na zistenie ich minerálneho zloženia a na výpočet indexu kryštalinity kremeňa (CI – Murata, Norman, 1976). Svetlé až svetlosivé variety limnosilicítov sú zložené výhradne z kremeňa, zatiaľ čo tmavosivé až čierne a ojedinele červené limnosilicity sú zložené z kremeňa a opálu-C. Tmavé limnosilicity sú bohaté na organickú hmotu a vznikali v anoxickom močaristom prostredí so stojatou vodou, zatiaľ čo svetlé variety vznikali v prostredí s tečúcou vodou, čo dokazujú usmernené fosílné zvyšky flóry. Index kryštalinity (CI) sa vyznačuje veľkou variabilitou v rámci dokumentovaných profilov i v rámci lokalít (<1,0 až 5,85). Zmeny CI indexu sú spôsobené jednak meniacou sa teplotou, ale výrazne ovplyvnené boli najmä obsahom organickej hmoty, ktorá zabraňuje rekryštalizácii amorfného SiO₂ na kryštalické modifikácie.

Stabilné izotopy a fluidné inklúzie

Mikrotermometrické štúdium fluidných inklúzií z oblasti Čertovho vrchu ukázalo prítomnosť najmä monofázových plynných inklúzií, asociujúcich s dvojfázovými plynno-kvapalnými inklúziami, čo je možné považovať za prejav heterogenizácie fluida. Zistili sa nízke hodnoty salinit 0,4–2,2 hm % NaCl ekv. a homogenizačných teplôt (Th) 130–207 °C primárnych inklúzií. Vzhľadom na prejavy heterogenizácie fluida treba za teplotu zachytá-

vania považovať spodnú hranicu rozsahu. Podobné typy inklúzií a prejavy heterogenizácie sa zistili aj v žilnom kremeňi z oblasti B. Lehôtky: salinity 0,5–1,1 hm % NaCl ekv. a Th 111–156 °C (maximum v rozsahu 130–140 °C). Obdobné hodnoty (140–157 °C) zistil Uhlík a Majzlan (2004) z kremeňa z ložiska illit-smektitu Dolná Ves. Hĺbka varu prepočítaná na hydrostatický tlak indikuje erózný zrez v rozpätí okolo 25 až 50 metrov.

Izotopové zloženie kremeňa z blokov silicítov z oblasti Čertovho vrchu sa zistilo v rozsahu 11,3–15,3 ‰, avšak žilky z vrtovej tu mali 9,3 a 10,1 ‰. Rozdiel možno vysvetliť erózióvnym zrezom hydrotermálneho centra, kde bloky silicítov na súčasnom povrchu reprezentujú reziduum na silne argilizovanom podloží. Žilné systémy paralelné so zlomom S–J orientácie ukázali systematické znižovanie izotopového zloženia kyslíka v smere od ložiska Dolná Ves (8,7 ‰) cez B. Lehôtky sever (9,8 až 10,7 ‰) až po B. Lehôtky juh (11,4 až 14,0 ‰). Obdobný pokles hodnôt δ¹⁸O bol pozorovaný na celom I. žilnom systéme v Kremnici (Koděra et al., 2007) a je zjavne dôsledkom poklesu teploty v S–J smere.

Izotopové zloženie kyslíka minerálov skupiny illit-smektit sa zistilo v rozsahu 2,8 až 7,6 ‰ a pomerne dobre koreluje s expandibilitou, čo je dôsledok závislosti frakcionácie medzi I/S a zdrojovým fluidom od teploty (Savin, Lee, 1988). Vypočítané izotopové zloženie kyslíka a vodíka fluid v rovnováhe s I/S dosahuje hodnoty, ktoré odpovedajú hydrotermálnemu pôvodu fluid (–2,1 až –5,1 ‰ δ¹⁸O_{fluid}, –59 až –83 ‰ δD_{fluid}) a prekrývajú sa s oblasťou izotopových dát fluid v rovnováhe so žilnými kremeňmi z oblasti Kremnice. Podobne ako pre nízkosulfidačný kremnický systém predpokladáme prevažne meteorický zdroj fluid, ktorého izotopové zloženie kyslíka bolo ovplyvnené reekvilibráciou s vulkanickými horninami pri ich hlbínnej cirkulácii.

Izotopové zloženie kaolinitov z okoložilnej premeny pri B. Lehôtky a z Čertovho vrchu prinieslo hodnoty 6,8 a 10,2 ‰ δ¹⁸O a –85 a –92 ‰ δD, čím ich možno priradiť ku kaolinitom hydrotermálneho pôvodu. Keďže kaolinity môžu vznikáť za rôznych teplôt, izotopové zloženie rovnovážneho fluida môže byť vypočítané pre rôzne teploty. Najlepšia zhoda s izotopovým zložením fluid v rovnováhe s illit-smektitom, resp. so žilným kremeňom bude okolo teplôt 100–130 °C, čo zjavne indikuje pôvod v paru prehriatych prostrediach nad vriacimi hydrotermálnymi systémami. Podobné izotopové zloženie kaolinitov sa zistilo aj na II. žilnom systéme v Kremnici (Koděra et al., 2007). Analyzované boli tiež vzorky kaolinitu z lokality Podháj na južnom okraji územia (12,7 až 17,7 ‰ δ¹⁸O a –95 ‰ δD), ktoré indikujú dominante zvetrávací pôvod kaolinitov.

Vzorky smektitov boli študované z oblasti Kopernice, Jelšového potoka a Starej Kremničky. Zistila sa systematická zmena izotopového zloženia kyslíka v smere od Kopernice (10,9 a 11,6 ‰), cez Jelšový potok (12,1 až

14,9 ‰) až po oblasť Starej Kremničky (16,4 až 18,0 ‰). Táto zmena pravdepodobne odráža rozdielnu teplotu vzniku smektitov, ktorá sa znižovala od severu k juhu a k východu. Izotopové zloženie kyslíka a vodíka fluíd v rovnováhe so smektitom dosahuje hodnoty, ktoré odpovedajú povrchovej meteorickej vode, pričom smektity zo Starej Kremničky museli vzniknúť pri teplote aspoň 20 °C, z Jelšového potoka 50 °C a z Kopernice 60 °C.

Izotopové zloženie kyslíka limnosilicítov bolo sledované na pomerne rozsiahlom súbore vzoriek najmä z južnej a západnej strany územia (Kopernica, Slaská, Lutila, Jelšov Potok, Stará Kremnička). Limnosilicity z jednotlivých oblastí ukázali rôzne rozsahy hodnôt, ale v rámci jednotlivých lokalít boli konzistentné (napr. Kopernica: 13,5–15,5 ‰, Jelšov potok: 13,9–16,4 ‰, Stará Kremnička: 18,5–22,2 ‰, Slaská: 19,5–29,3 ‰, Lutila sever: 22,5–25,1 ‰, Lutila juh: 18,2–19,9 ‰). Dôležité je zistiť, že izotopové zloženie nekoreluje s indexom kryštalinity limnosilicítov, ktoré sa výrazne mení aj v rámci jednotlivých lokalít v závislosti od stupňa rekryštalizácie jednotlivých vzoriek. Je preto možné, že izotopové zloženie kyslíka limnosilicítov si zachovalo pôvodné hodnoty získané pri ich vzniku a teda môžeme vylúčiť vplyv rekryštalizácie v dôsledku pochovania. Variabilita v izotopovom zložení by v takom prípade bola dôsledkom rozdielnej teploty vzniku v závislosti od teploty zdrojových fluíd. Pri predpoklade dominantne meteorického pôvodu fluíd v limnickom prostredí, bolo možné na základe izotopového zloženia fluíd vypočítať teploty vzniku, indikujúce smer prúdenia fluíd: Kopernica ~75–85 °C, Jelšov potok ~65–80 °C, Stará Kremnička ~40–60 °C, Slaská ~15–50 °C, Lutila sever ~25–40 °C, Lutila juh ~50–60 °C. Na druhej strane, pri súčasnom stave poznania, nemôžeme jednoznačne vylúčiť ani alternatívu, že zistené teploty sú odrazom druhotného preteplenia, na čo poukazuje napr. tiež stupeň degradácie organickej hmoty a korelácia údajov z limnosilicítov a priestorovo asociujúcich smektitov.

Diskusia

Nové údaje nám dovoľujú sa vyjadriť k možnému vzťahu premien v ryolitovom komplexe jastrabskej formácie k hydrotermálnym procesom v oblasti kremnickej hraste. Nedávne štúdium tu na základe fluidných inklúzií a stabilných izotopov (Koděra et al., 2007) dokázalo zjavný pokles teploty v smere od severu k juhu pozdĺž celého kremnického žilného systému. Južná časť 1. žilného systému v oblasti Šturca reprezentuje oblasť, kde hlavná časť fluíd dosiahla úroveň varu v dôsledku poklesu tlaku v závislosti od meniacej sa topografie a širokého otvárania sa hlavného zlomu. V podpovrchových oblastiach tu žilné systémy doprevádzali rozsiahle oblasti kyslých, parou prehriatych vôd, ktoré boli dôsledkom kondenzácie pár s H₂S a CO₂, uvoľnených varom v hĺbke, v podzemnej vode. Dnes sú tieto oblasti odstránené eró-

ziou, ale o ich existencii svedčí bežná prítomnosť kaolinitu na oboch žilných systémoch, ktorý vznikol pri spätnom prieniku kyslých fluíd do žilných štruktúr pri poklese hladiny podzemnej vody, prekrývajúcej staršie neutrálnejšie alterácie. V dôsledku paleotopografie s výrazným znižovaním reliéfu v smere od severu k juhu tieto kyslé fluída pravdepodobne prúdili laterálne smerom na juh, spôsobujúc rozsiahle premeny v prostredí ryolitov a najmä ryolitových vulkanoklastík. RTG analýzy premien, ich izotopové zloženie a prítomné fluidné inklúzie dokumentujú prítomnosť dynamického hydrotermálneho systému, pričom relikty premien typu horúcich prameňov v oblasti Čertovho vrchu pravdepodobne reprezentuje lokálny výtok na paleopovrchu. K prúdeniu dochádzalo jednak cez zvodnený horizont vo vulkanoklastikách, ale aj pozdĺž S–J orientovaných zlomov, ktoré ležia v pokračovaní 1. žilného systému a obdobne sú doprevádzané rozsiahlou kaolinizáciou. Pri pokračujúcom prúdení smerom k juhu a k východu fluída boli postupne neutralizované reakciou s horninami a mali za následok vznik premien s dominantným illit-smektitom. Rozklad vulkanického skla mal za následok obohatenie fluíd o kremík. Na južnom a východnom okraji systému fluída prenikali do jazerného prostredia, kde boli neutralizované a ochladzované. Alteráciou tufov dochádzalo k vzniku smektitov, pričom najkvalitnejší smektit vznikol na úkor perlitického okraja ryolitových dómov. Časť smektitu tu ale mohla vzniknúť aj autohydrotermálnou premenou. Smektity vo vulkanoklastikách sú často prevrstvené limnosilicítmi ako dôsledok epizodického prieniku hydrotermálnych fluíd bohatých na kremík. Diskutované trendy prúdenia fluíd sa opierajú najmä o získané dáta zo stabilných izotopov. Je nutné však zdôrazniť, že gradienty izotopového zloženia môžu byť aspoň čiastočne dôsledkom zvyšujúceho sa erozívneho zrezu v smere od juhu k severu a teda preteplenia v dôsledku pochovania pod mladšími produktami vulkanickej aktivity. Nie celkom tiež vieme zatiaľ oceniť vplyv lokálnych hydrotermálnych systémov, ktoré asociovali s umiestnením endogénnych extruzívnych dómov najmä v severnej časti územia.

PodĎakovanie. Príspevok bol realizovaný za podpory grantu VEGA č. 2/0171/08 a projektu č. 15 06 financovanom Ministerstvom životného prostredia SR.

Literatúra

- Böhmer, M., 1961: Relation between potassium trachytes, rhyolites and mineralization in the Kremnica orefield. Geol. práce, Zošit 60
- Koděra, P., Šucha, V., Lexa, J., Fallick, A.E., 2007: The Kremnica Au-Ag epithermal deposit: an example of laterally outflowing hydrothermal system? In: Digging deeper, Andrew et al. (eds). Proc. IX. SGA conf., 173-176
- Kraus, I., Šamajová, E., Šucha, V., Lexa, J., Hroncová, Z., 1994: Diagenetic and hydrothermal alterations of volcanic

-
- rocks into clay minerals and zeolites (Kremnické Vrchy Mts., the Western Carpathians): *Geol Carpath* 45, 151-158
- Kraus, I., Chernishev, I.V., Šucha, V., Kovalenker, V.A., Lebedev, V.A., Šamajová, E., 1999: Use of illite for K/Ar dating of hydrothermal precious and base metal mineralization in central slovak Neogene volcanic rocks. *Geol Carpath* 50, 353-364
- Lexa, J., Halouzka, R., Havrila, M., Hanzel, V., Kubeš, P., Liščák, P., Hojstričová, V., 1998: Explanation to the geological map of the Kremnické vrchy Mts. 1 : 50 000. *Geol Surv Slovak Rep, Bratislava*, 308 p.
- Murata, K.J., Norman, M.B., 1976: An index of crystalinity for quartz. *American Journal of Science*, 276, 1120 – 1130
- Savin, S.M., Lee, M., 1988: Isotopic studies of phyllosilicates. *Rev Mineral*, 19, 189-223
- Šucha, V., Kraus, I., Gerthofferová, H., Peteš, J., Sereková, M., 1992: Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak basin. *Clay Minerals*, 28, 243-253
- Šucha, V., Kraus, I., Mosser, Ch., Hroncová, Z., Soboleva, K.A., Širáňová, V., 1993: Mixed-layer illite/smectite from the Dolná Ves hydrothermal deposit, the Western Carpathians Kremnica Mts. *Geol. Carpath. – series Clays*, 1, 13-19
- Uhlík, P., Majzlan J., 2004: Podmienky vzniku zmiešanovrstveného illitu/smektitu na ložisku Dolná Ves na juhozápadnom okraji kremnického stratovulkánu. *Mineralia Slovaca*, 36, 331-338
- Veľký, P., 1997: Závěrečná správa s výpočtom zásob, Kremnica – Horná Ves, VP, Au-Ag. so stavom k 31.12.1997. Rukopis, archív EnviGeo, spol. s.r.o. Banská Bystrica, Geofond Bratislava, 96 s.
- Veľký, P., 1999: Výsledky vyhl'adávacieho prieskumu Au-Ag rúd v južnej časti kremnického rudného poľa. *Mineralia Slovaca*, 31, 269-274

Lítium v granitických horninách Západných Karpát

Milan KOHÚT¹, Tomáš MAGNA^{2,3} a Vojtěch JANOUŠEK³

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

²Institut für Mineralogie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, D-48149 Münster

³Česká geologická služba, Geologická 6, CZ-152 00 Praha 5

Úvod

Lítium je vo fluidnej fáze mobilný stopový prvok zo skupiny alkalických kovov s malou inkompatibilitou, má pomernú atómovú hmotnosť 6,940 a atómové číslo 3. V prírodných podmienkach sa vyskytuje v oxidačnom stupni ¹⁺. Lítium tvoria dva stabilné izotopy ⁶Li (približne 7,5 %) a ⁷Li (92,5 %). Nakoľko má malý iónový polomer (76 pm), jeho správanie v geochemických procesoch sa líši od ostatných alkalických kovov. Lítium v magmatických procesoch heterovalentne zastupuje Mg a Fe v pyroxénoch, amfiboloch a turmalíne, ako aj Mg a Al v sludách (lepidolite) a chlorite. Pre svoj malý iónový polomer sa väčšinou koncentruje vo zvyškových magmách. Remobilizácia Li v podmienkach regionálnej metamorfózy je limitovaná. V sedimentárnych horninách je najväčšia koncentrácia lítia v ílovitých sedimentoch, kde sa viaže na ílové minerály s vrstvovitou štruktúrou (hydrosľudy, kaolinit, montmorillonit atď.). Najnižšia koncentrácia Li v sedimentoch je v karbonátoch. Z magmatických hornín sú najbohatšie na lítium granitoidné horniny, hlavne však ich frakcionované typy a pegmatity. Dominantným nositeľom Li v kôrových magmatických horninách je biotit, avšak až 10 % celkového kôrového obsahu Li je viazané na plagioklasy. Ekonomicky významné je vystupovanie Li-minerálov v greizenovej paragenéze (lepidolit, zinwaldit) a v pegmatitoch (spodumen, amblygonit), aj keď dnes sa lítium ťaží hlavne zo soľaniek (Chile, Argentína, USA).

Výsledky

Lítium je dôležitý petrogénny prvok v zemskej kôre a jeho kvantitatívne zastúpenie vo felzických magmatitoch indikuje genetické procesy vzniku a vývoja (zdroj, asimilácia & frakcionácia) granitických hornín. Sumárny prehľad publikovaných a archivovaných údajov obsahov Li v granitických horninách Západných Karpát (ZK) z druhej polovice 20. storočia možno nájsť v Geochemickom atlase hornín SR (Marsina et al., 1999). Prekvapujúco najvyšší priemerný obsah Li bol paradoxne zazname-

naný v dioritoch ZK s priemernou hodnotou 40,3 mg.kg⁻¹ (udávaný je však iba v 8 vzorkách z 20 vzoriek databázy, pričom jednotlivé hodnoty varíujú od 17 do 94 mg.kg⁻¹). Relatívne zvýšený priemerný obsah Li v dioritoch (40 mg.kg⁻¹) je však dvojnásobok hodnoty, ktorú pre tento typ hornín udával Wedepohl (1969), čo však naznačuje skôr kôrové ovplyvnenie pri genéze týchto hornín, ako na vznik frakcionáciou primárnej plášťovej magmy. Zvýšené hodnoty obsahov Li vykazovali aj špecializované (rudonosné) gemeridné granity s priemernou hodnotou 37,1 mg.kg⁻¹ z 35 vzoriek databázy (rozpätie 12–84 mg.kg⁻¹). Podobne relatívne zvýšenú priemernú hodnotu obsahu Li sme ale zaznamenali aj v súbore ZK tonalitov [33,0 mg.kg⁻¹ – reprezentujúcu 99 vzoriek zo 152 záznamov databázy (Min. – 10 mg.kg⁻¹; Max. – 93 mg.kg⁻¹)], ako aj ZK granodioritov a granitov [31,8 mg.kg⁻¹ – zastupujúcu 268 vzoriek z 378 záznamov databázy (Min. – 6 mg.kg⁻¹; Max. – 88 mg.kg⁻¹)]. Na druhej strane frakcionované leukogranity ZK vykazovali iba priemernú hodnotu 17,9 mg.kg⁻¹ [reprezentuje 81 vzoriek zo 137 záznamov databázy (Min. – 3 mg.kg⁻¹; Max. – 46 mg.kg⁻¹)] a pegmatity+aplity ZK publikovaného atlasu mali priemernú hodnotu 12,1 mg.kg⁻¹ [reprezentuje 35 vzoriek zo 46 záznamov databázy (Min. – 1 mg.kg⁻¹; Max. – 42 mg.kg⁻¹)]. S výnimkou gemeridných granitov, však jednotlivé skupiny granitoidov Atlasu hornín SR boli vylúčené na základe petrografickej IUGS klasifikácie a nie genetickej príbuznosti a typológie.

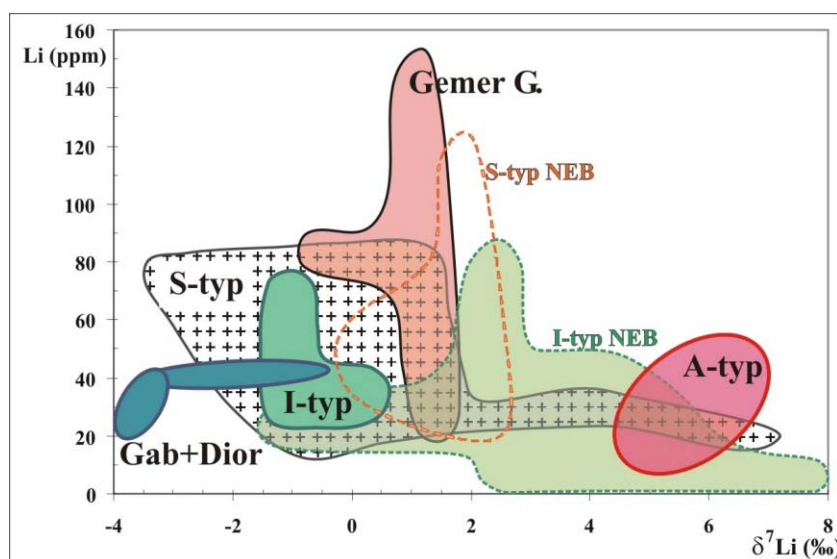
V rámci grantu GAČR № 205/07/0992 – „Aplikace netradičních izotopů na řešení petrogenese granitoidních hornin“ sme sa pokúsili jednotnou metodikou analyzovať reprezentatívne vzorky základných genetických typov granitoidov ZK. Celohorninové obsahy Li, separácia a meranie izotopov Li boli realizované zavedenou metodikou (Magna et al., 2004) na MC-ICP MS v laboratóriách ETH Zürich. Predbežne máme analyzovaných 24 vzoriek ZK, z čoho je 21 granitických hornín a 3 vzorky metamorfovaných gabroidných hornín a dioritu, asociujúcich s výskytmi granitov. Výsledky priemerných analýz celohorninového Li a izotopov Li v štandardnej forme ^δ⁷Li sú podané v tab. 1, ako aj v grafickej forme na obr. 1.

Tab. 1. Priemerné hodnoty a štandardná odchýlka obsahov Li ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a hodnôt $\delta^7\text{Li}$ (‰) v analyzovaných ZK horninách. (G+D = metagabrá a diorit)

Typ Gr.	S-typ	I-typ	A-typ	Gemer G.	G+D
n	9	5	4	3	3
Li ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
Priemer	39,0	43,0	31,3	87,3	34,9
Št. odch.	23,9	16,7	17,3	57,0	10,1
$\delta^7\text{Li}$ (‰)					
Priemer	0,56	-0,76	5,72	0,63	-2,53
Št. odch.	3,12	0,51	0,97	0,91	1,74

Na základe vyššie uvedeného, aj z limitovaného súboru nových dát, je možné povedať, že staršie dáta (obsahy Li v Atlase hornín SR) mali celkom uspokojivú výpovednú hodnotu. Aj keď vo všeobecnosti kôrové S-typové granity majú vyššie hodnoty obsahov Li, ako I-typové granitoidy, v rámci študovaných vzoriek sme nezaznamenali

výrazné rozdiely. Relatívne zvýšené hodnoty Li ukazujú len polohy granitov v blízkosti greizenov v rámci špecializovaných gemeridných granitov, označovaných ako S_s-typ, čo je v zhode s poznatkami Petrika et al. (2007). Prekvapujúco však dve vzorky muskovitických leukogranitov s granátom majú nižšie hodnoty obsahov Li a ťažšie izotopické zloženie ($\delta^7\text{Li} = 3 \sim 7$), čo odporuje predstavám o ich frakcionovanom charaktere z čisto kôrových S-typových granitov. Zo súboru ZK granitov sa svojim Li izotopickým zložením vysegregovali permské A-typové granity, včetně kriedového ročovského granitu, ktoré svojim zložením pripomínajú spodnokôrový zdroj (tonalitických rúl, amfibolitov, ako aj svetlých a tmavých granulitov) podľa Teng et al. (2008). Veľkým prekvapením je aj zloženie metamorfovaných gabroidných hornín ZK, ktoré svojim súčasným ťažkým Li izotopickým zložením stratili prepojenie na primárne plášťové horniny.



Obr. 1. Li vs. $\delta^7\text{Li}$ diagram granitických hornín ZK v porovnaní so zložením S- a I-typových hornín New England batolitu (NEB) podľa Bryant et al. (2004).

Diskusia a záver

Aj keď sú variské granitoidy ZK vo všeobecnosti považované za kolízne granitoidy, existujúce rozdiely v minerálnom, chemickom a izotopickom zložení umožňujú vyčleňovať viaceré suity granitických hornín, ako sú: a) staršie (kambro-ordovické) S-typové granity vo variskom orogéne zmenené na ortoruly, b) mladšie (spodnokarbónske) S-typové granity, c) vrchnokarbónske I-typové granitoidy, d) permské A-typové granity, e) špecializované (zrudnené) S_s-typové granity (Petrik, Kohút, 1997; Broska, Uher, 2000). Granitické horniny ZK sú viac-menej izotopicky heterogénne s varirujúcimi hodnotami $\delta^7\text{Li}$ od $-3,5$ do $+7,0$. Li izotopické zloženie väčšiny granitických hornín ZK (viď. tab. 1 a obr. 1) je blízke zloženiu kontinentálnej kôry $\delta^7\text{Li} = 0 \pm 2$ ‰ (Teng et al.,

2004), len v prípade A-typových granitov a leukogranitov odpovedá zloženiu felzických a mafických spodnokôrových metamorfítov, ktoré je však nerozlišiteľné od zloženia plášt'a $\delta^7\text{Li} = 3,5 \pm 0,5$ ‰ (Magna et al., 2006; Jeffcoate et al., 2007). Väčšina bežných typov granitov ZK má porovnateľné zloženie (Li vs. $\delta^7\text{Li}$) so zložením granitov New England batolitu (Bryant et al., 2004). Izotopicky ťažké zloženie časti analyzovaných leukogranitov ZK je obdobne príbuzné I-typovým leukogranitom NEB a ich litiové zloženie vylučuje, že by všetky leukogranity ZK mali byť len frakcionovanými diferenciátmi bežných kôrových S-typových granitov (Magna et al., v príprave).

Pod'akovanie: Predkladaný príspevok je súčasťou grantu GAČR grant No. 205/07/0992 a APVV-0557-06.

Literatúra

- Broska, I., Uher, P., 2001: Whole-rock chemistry and genetic typology of the West-Carpathian, Variscan Granites. *Geol. Carpath.* 52, 2, 79-90
- Bryant, C.J., Chappell, B.W., Bennett, V.C., McCulloch, M.T., 2004: Lithium isotopic compositions of the New England Batholith: correlations with inferred source rock compositions. *Trans. Royal Soc. Of Edinbourg: Earth. Sci.* 95, 199-214
- Jeffcoate, A., Elliot, T., Kasemann, S.A., Ionov, D.A., Cooper, K.M., Brooker, R.A., 2007: Lithium isotope fractionation in peridotites and mafic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 202-218
- Magna, T., Wiechert, U.H., Halliday, A.N., 2004: Low-blank isotope ratio measurement of small samples of lithium using multiple-collector ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 239, 67-76
- Magna, T., Wiechert, U., Grove, T.L., Halliday, A.N., 2006: Lithium isotope fractionation in the southern Cascadia subduction zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 250, 428-443
- Magna, T., Janoušek, V., Kohút, M., Oberli, F. (*v príprave*): Lithium isotopes in granitic rocks from the Western Carpathians: Fingerprinting of sources of individual granite types. Plánované publikovať v *Earth Planet. Sci. Lett.*
- Marsina, K., Bodiš, D., Havrila, M., Janák, M., Káčer, Š., Kohút, M., Lexa, J., Rapant, S., Vozárová, A., 1999: *Geochemical Atlas of Slovak Republic, Part III: Rocks*. Dionýz Štúr Publishers, Monograph., 135 p.
- Petrík, I., Kohút, M., 1997: The Evolution of Granitoid Magmatism During the Hercynian Orogen in the Western Carpathians. In: Grečula, P., Hovorka, D., Putiš, M. (Eds) *Geological evolution of the Western Carpathians*. Mineralia Slovaca, Monograph, 235-252
- Petrík, I., Broska, I., Kubiš, M., Malachovský, P., Dianiška, I., 2007: *Lítne granity gemerika: nové poznatky*. Mineralia Slovaca, *Geovestník*, 7
- Teng, F.Z., McDonough, W.F., Rudnick, R.L., Dalpé, C., Tomasčák, P.B., Chappell, B.W., Gao, S., 2004: Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 4167-4178
- Teng, F.Z., Rudnick, R.L., McDonough, W.F., Gao, S., Tomasčák, P.B., 2008: Lithium isotopic composition and concentration of deep continental crust. *Chemical Geology*, 255, 47-59
- Wedepohl, H.K., 1969: *Handbook of Geochemistry*, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York

Definovanie vzťahov a interakcií medzi mikroskopickými vláknitými hubami a vybranými kryštalickými fázami

Marek KOLENČÍK¹, Jaroslav ŠEVC¹, Martin URÍK², Slavomír ČERNĀNSKÝ², Pavol LITTERA²,
Andrea FRONCOVÁ² a Miloš GREGOR¹

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava
¹Geologický ústav, ²Katedra ekoszológie a fyziotaktiky, marekkolencik@post.sk

Úvod

Mikroskopické huby predstavujú významnú skupinu organizmov osídľujúcich okrem pôdneho a vodného prostredia i minerálne substráty (Burford et al., 2003). Biologické lúhovanie (biolúhovanie) možno definovať ako interakcie medzi (polo)kovmi a mikroorganizmami vedúce k solubilizácii (polo)kovov (Brandl et al., 1997). Podstatou lúhovania (polo)kovov z minerálnych substrátov mikroskopickými hubami sú oxidačno-redukčné reakcie, exkrécia komplexotvorných zlúčenín a organických kyselín (oxálová, citrónová a i.) (Aung, Ting, 2005). Z environmentálno-geochemického hľadiska predstavuje biolúhovanie (biosolubilizácia) spolu s biovolatilizáciou a bioakumuláciou (polo)kovov významný proces regulujúci zmeny špeciácie, mobilizácie a imobilizácie a toxicity mnohých chemických prvkov (Ochiai, 1997). Kvalitatívne aspekty biologického lúhovania sú relatívne uspokojivo preskúmané a opísané, avšak do akej miery sa biolúhovanie, bioakumulácia a biomineralizácia podieľa na biogeochemických cykloch chemických prvkov nie je doteraz jednoznačne definované.

Cieľom práce bolo zistiť schopnosť lúhovania vybraných prvkov (Cu a Fe) z kryštalických fáz mikroskopickou hubou *A. niger*. Zistiť bioakumulačnú schopnosť stanovením prvkov (Cu a Fe) v mikrobiálnej biomase. Vyhodnotením práškových difrakčných záznamov porovnať štruktúrne parametre získaných kryštalických fáz pred a po účinku biolúhovania druhom *A. niger*.

Materiál a metódy

Kryštalické fázy pre experimentálne sledovanie biolúhovania boli pripravené v laboratórnych podmienkach. Kryštalická fáza fosforečnanu libethenitu $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ bola pripravená zahrievaním pod spätným chladičom. Identifikačnú metódu na získanie fázy využili vo svojich prácach Braithwaite et al. (2005). Na identifikáciu fáz získaných z experimentov a na pozorovanie vzniku nových kryštalických fáz účinkom mikroskopickej huby *A. niger* bola použitá rtg difrakčná analýza. Mriežkové pa-

rametre boli vypočítané pomocou programu Unitcell (Holland a Redfern, 1997). Kvantifikácia biolúhovania a bioakumulácie chemických prvkov (Cu a Fe) v roztokoch a mycéliu sa použila metóda AAS.

Pri procesoch biolúhovania vybraných chemických prvkov bola použitá metodika, ktorú v prácach opisali Aung a Ting (2005). Do 50 ml Sabouraudovho tekutého živného média v 250 ml Erlenmeyerových bankách sa pridalo 0,05 g laboratórne získanej kryštalickej fázy. Následne bol systém inokulovaný mikroskopickou vláknitou hubou *A. niger*. Na zistenie množstva biovylúhovaných prvkov Cu a Fe z kryštalických fáz boli použité kontrolné pokusy, ktoré pozostávali z 50 ml destilovanej vody a 0,05 g laboratórne získanej kryštalickej fázy, libethenitu a goethitu. Experimenty, vrátane kontrolných systémov, prebiehali po dobu 54 dní. Každých šesť dní sa zmeralo pH (počiatočné pH upravené na hodnotu 5,6±0,1). Množstvá Cu a Fe v pôvodnej vzorke (0,05 g) boli vypočítané podľa mólovej hmotnosti a príslušného množstva kryštalickej fázy.

Výsledky

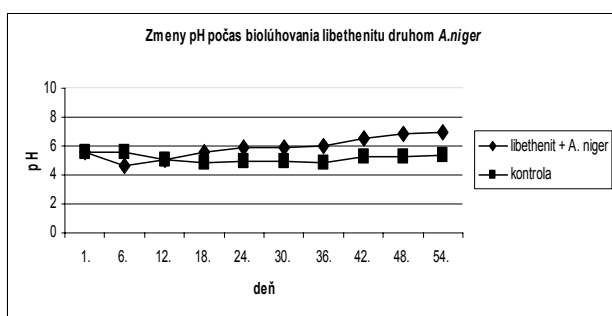
V Tab. 1 sú uvedené obsahy vylúhovaných prvkov Cu a Fe za prítomnosti druhu *A. niger* a z kontrolných pokusov s vodou. Množstvo Cu vylúhované do roztoku v systéme s druhom *A. niger* z kryštalickej fázy $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (libethenit) predstavuje 48,98 % (13,95 mg z 28,48 mg), do biomasy sa naakumulovalo 19,55 % (5,475 mg z 28,48 mg) pri kontrolnom pokuse sa do roztoku uvoľnilo len 0,35 % Cu (0,10 mg z 28,48 mg).

V jednotlivých systémoch boli vyhodnotené aj zmeny pH počas lúhovania. Na obr. 1 sú vidieť zmeny pH počas lúhovania libethenitu vodou a v prítomnosti mikroskopickej huby *A. niger*. Iničiálna hodnota pH sa počas priebehu experimentu menila v oboch systémoch (bez a za účasti *A. niger*). Počiatočná hodnota pH=5,6 v systéme s libethenitom a hubou po 6 dňoch kultivácie klesla na najnižšiu hodnotu (pH=4,5), najvyššia nameraná hodnota v tomto systéme bola zaznamenaná v 54. deň a mala hodnotu pH=7. Krivka systému bez *A. niger* (kontrola) má

Tab. 1. Výsledky analyzovaných prvkov Cu a Fe v roztoku a v biomase po 54 dňovej kultivácii

Názov vzorky	Libethenit	Goethit
Analyzovaný prvok	Cu	Fe
Celkový obsah prvku pred lúhovaním (mg) ^a	28,48	31,40
Celkový obsah prvku v roztoku po lúhovaní s vodou (mg)	0,10±0,03	0,08±0,03
Celkový obsah prvku v roztoku po lúhovaní s vodou (%)	0,35	0,25
Celkový obsah prvku v roztoku po biolúhovaní s <i>A. niger</i> (mg)	13,95±0,530	10,77±2,94
Celkový obsah prvku v roztoku po biolúhovaní (%)	48,98	34,29
Celkový obsah prvku v mycéliu po biolúhovaní s <i>A. niger</i> (mg)	5,475±0,364	5,405±0,915
Celkový obsah prvku v mycéliu po biolúhovaní (%)	19,55	17,21

^aTeoreticky vypočítané celkové množstvá prvkov.



Obr. 1 Zmeny pH počas lúhovania libethenitu $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ bez a za prítomnosti druhu *A. niger*.

miernejší priebeh. Najnižšia hodnota $\text{pH}=4,9$ bola nameraná po 36 dňoch kultivácie a najvyšším pH bola počiatočná hodnota.

Po biovylúhovaní experimentálne získanej homogénnej fázy $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (libethenit obr. 2) sa identifikovali na základe rtg analýz kryštalických fáz corneit $\text{Cu}^{2+}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$, bližšie neidentifikované kryštalické fázy a amorfná fáza (obr. 3).

Kryštalografická sústava libethenitu: romboická, mriežkové parametre: $a=8,214(2)$, $b=8.3147(2)$, $c=5,909(2)$ [Å] a objem základnej bunky (V) 403.59 Å. V zátvorkách sú uvedené štandardné odchýlky vzťahujúce sa na poslednú číslicu.

Z kryštalickej fázy FeOOH sa vylúhovalo do roztoku 34,29 % Fe (10,77 mg z 31,40 mg) a do biomasy naakumuloval 17 % Fe (5,405 mg z 31,40 mg). Pri kontrolnom pokuse sa do roztoku uvoľnilo 0,25 % Fe (0,08 mg z 31,40 mg).

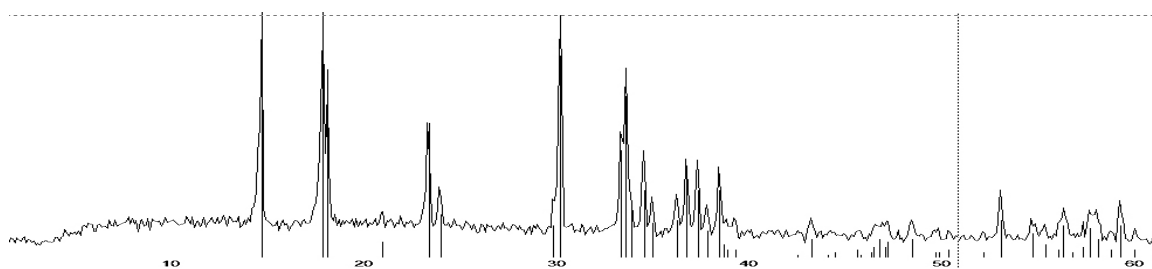
Na obr. 4 sú zmeny pH počas biolúhovania goethitu. Po 12 dňoch kultivácie sa zistilo najnižšie pH , ktoré dosiahlo hodnotu 4,8, najvyššia nameraná hodnota bola zaznamenaná v 30. deň predstavovala $\text{pH} = 7,3$. Krivka systému bez *A. niger* (kontrola) má miernejší priebeh. Najnižšia hodnota $\text{pH} 5,6$ predstavuje iniciálnu hodnotu a najvyššie pH dosiahla po 36 dňoch kultivácie $\text{pH} = 7,8$.

Kryštalografická sústava goethitu: romboická, mriežkové parametre $a=4,636$, $b=9,932(2)$, $c=2,993(2)$ [Å], objem základnej bunky (V)= 137.88 Å. V zátvorkách sú uvedené štandardné odchýlky vzťahujúce sa na poslednú

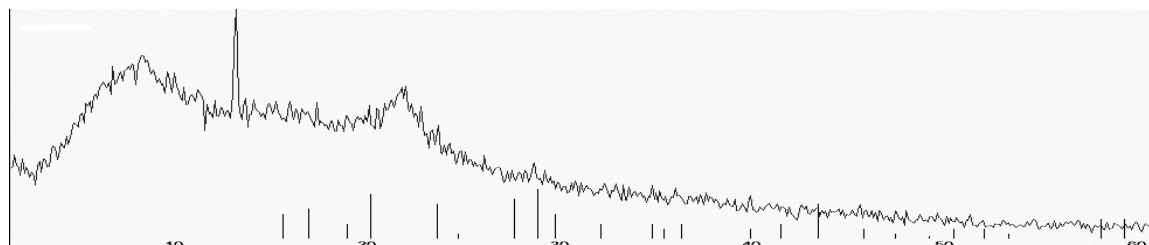
číslicu. Po biovylúhovaní experimentálne získanej kryštalickej fázy FeOOH (goethit) sa identifikovala na základe rtg analýz amorfná fáza.

Diskusia

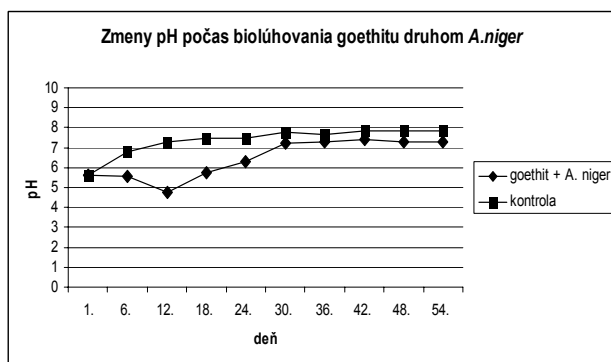
Schopnosťami lúhovania vybraných chemických prvkov z tuhých substrátov (haldového a odkliskového materiálu, antropogénne znečistených pôd a sedimentov, polymetalických rúd, hornín a minerálov s rôznym obsahom rudných zložiek, priemyselných odpadov a i.) mikroskopickými hubami sa zaoberali viacerí autori (Kiel, Schwartz 1980, Johnson et al. 1996, Fomina et al. 2005, Xu, Ting 2005). Groundev (1979) sledoval biolúhovanie karbonátov obohatené o Cu (1 %) aplikovaný druh *A. niger*, ktorý bol schopný vylúhovať významné obsahy Cu (od 4 % do 79 %), ktoré sú porovnateľné s našimi výsledkami (49 % Cu). Základnou príčinou biolúhovania boli metabolity produkované *A. niger* (k. citrónová, k. oxálová), ktoré boli schopné uvoľňovať meď z oxidovaných sulfidických rúd. Dave a Natarajan (1981) zistili synergický efekt rozpúšťania Cu-rúd druhmi *A. niger* a *Penicillium variotii*. Biolúhovaním sulfidických rúd s obsahom Cu (0,6 % Cu) sa zaoberali Hartmann a Kuhr (1974) a po 6 dňoch kultivácie *A. niger* vylúhoval do roztoku 59 % Cu. Podľa našich výsledkov lúhovania Cu kryštalických fáz $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ po 54 dňovej kultivácii *A. niger* sa uvoľnilo do roztoku 49 % Cu a do biomasy sa naakumulovalo cca. 20 % Cu. K podobným výsledkom biolúhovania kupritu a odkaliskových materiálov po ťažbe Cu a Zn rúd dospeli autori Dave a Natarajan (1981), Johnson et al. (1996) a Fomina et al. (2005). Munier-Lamy a Berhelin (1987) zistili, že spolupôsobenie viacerých organických kyselín počas doby 20 a 40 dní viedlo k zvyšovaniu rozpustnosti Cu. Autori bližšie určili aj špecie podieľajúce sa na lúhovaní. Hlavnou zložkou podieľajúcou sa na akcelerácii boli alifatické kyseliny. Podobnými pokusmi lúhovania laboratórne získaných kryštalických fáz oxidov medi druhom *A. niger* sa zaoberali Golab a Orłowska (1988) a po 24 hodinách mali až 90 % úspešnosť lúhovať čo pripisovali pôsobeniu organických kyselín.



Obr. 2 Rtg difrakčný záznam libethenitu



Obr. 3 Rtg difrakčný záznam zmesi cornetitu, bližšie neidentifikovanej kryštalickej fázy a amorfnej fázy



Obr. 4 Zmeny pH počas biolúhovania goethitu (FeOOH) bez a za prítomnosti druhu *A. niger*

Rovnaký mechanizmus ako pri meďi sa uplatňuje i pri biolúhovaní Fe mikroskopickými hubami napr. Xu a Ting (2005). Zistili, že existuje funkčná závislosť medzi časovým obdobím a schopnosťou lúhovať Fe. Počas 60 dní kultivácie sa uvoľnilo takmer 90 % Fe pričom v našich experimentoch sa uvoľnilo za prítomnosti *A. niger* z goethitu počas 54 dní 34 % Fe.

Naše výsledky v zhode s vyššie uvedenými autormi potvrdzujú, že mobilizácia Cu a Fe bola akcelerovaná účinkom organických kyselín a ďalších metabolitov druhu *A. niger*. Dôkazom je zníženie pH roztoku počas interakcie druhu *A. niger* s kryštalickými fázami a uvoľnenie značných množstiev Cu a Fe do roztoku. Veľmi zaujímavé je zistenie, že po 54 dňoch interakcii kultivácií mikroskopická huba-kryštalická fáza sa zaznamenal vznik bližšie neidentifikovanej fázy, cornetitu a amorfnej fázy, čo naznačuje, že počas experimentu prebehla i biokryštalizácia z uvoľnených chemických prvkov (biolúhovaním). Vznik nových kryštalických fáz pri pôsobení druhu *A. niger* zaznamenali napr. Sayer et al. (1999).

Záver

Na základe získaných výsledkov môžeme konštatovať, že mikroskopická huba druhu *A. niger* je schopná z tuhých substrátov efektívne lúhovať Cu a Fe do roztoku. Uvoľnené chemické prvky boli následne akumulované v biomase *A. niger* a časť opätovne precipitovala do kryštalických fáz. Získané výsledky potvrdzujú existenciu dôležitých bioprosesov, ktoré sú súčasťou biogeochemických cyklov potenciálne toxických chemických prvkov (biolúhovanie-mobilizácia, biokryštalizácia-imbilizácia).

Pod'akovanie: Príspevok vznikol za finančnej podpory grantov VEGA 1/3462/06, VEGA 1/4361/07, UK/191/2008 a UK/244/2008.

Literatúra

- Aung, K.M.M., Ting, Y.-P., 2005: Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalyst using *Aspergillus niger*. *J. Biotechnol.*, 116, 159-170
- Braithwaite, R.S.W., Pritchard R. G., Paar, W.H., Patrick R. A. D., 2005: A new mineral zincolibethenite, CuZnPO_4OH , a stoichiometric species of specific site occupancy. *Min. Mag.*, 69, 145-153
- Brandl, H., Krebs, W., Brombacher, C., Bosshard, P. P., Bachofen, R., 1997: Microbiological systems for metal recycling. In: *Proceedings of R'97-Recovery, Recycling, Re-Integration*, vol. IV, Geneva, 16-20
- Burford, E. P., Kierans, M., Gadd, G.M., 2003: Geomycology: fungi in mineral substrata, *Mycologist*, 17, 3, 98-107
- Dave, S.R., Natarajan, K.A., 1981: Leaching of copper and zinc from oxidised ores by fungi. *Hydrometallurgy* 7, 235-242
- Golab, Z., Orłowska, B., 1988: Effect of amino and organic acids produced by the selected microorganisms on metal leaching. *Acta Microbiol. Pol.* 37, 83-93

-
- Groundev, S.N., 1979: Microbial mutualism in leaching carbonate-rich copper ores. *Comptes-Rendus de l'Académie Bulgare des Sciences* 32, 943-945
- Fomina, M.A., Alexander, I.J., Colpaert, J.V., Gadd, G.M., 2005: Solubilization of toxic metal minerals and metal tolerance of mycorrhizal fungi. *Soil Biol. Biochem.*, 37, 851-866
- Hartmann, V., Kuhr, I., 1974: Laugen von armen Kupfererzen mit Hilfe niedriger Pilze. *Rudy* 22, 234-238
- Holand, T.J.B., Redfern, S.A.T., 1997: Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostic. *Min. Mag.*, 61, 65-77
- Johnson, C.A., Kersten, M., Ziegler, F., Moor, H.C., 1996: Leaching behaviour and solubility – controlling solid phases of heavy metals in municipal solid waste incinerator ash. *Waste Manag.*, 16, 129-134
- Kiel, H., Schwartz, W., 1980: Leaching of a silicate and carbonate copper ore with heterotrophic fungi and bacteria producing organic acids., *Z. Allg. Mikrobiol.* 20, 627-636.
- Munier-Lamy, C., Bethelin, J., 1987: Formation of polyelectrolyte complexes with the major elements Fe and Al and the trace elements U and Cu during heterotrophic microbial leaching of rocks. *Geomicrobiol. J.* 5, 119-147
- Ochiai, E.-I., 1997: Global metabolism of elements. *J. Chem. Educ.*, 74, 926-931
- Sayer, J. A., Cotter-Howells, J. D., Watson, C., Hillier, S., Gadd, G. M., 1999: Lead mineral transformation by fungi. *Curr. Biol.*, 9, 13, 691-694
- Xu, T.-J., Ting, Y.-P., 2005: A kinetic study on the bioleaching of incineration fly ash using *Aspergillus niger*, In: Harrison S.T.L., Rawling, D.E., Petersen, J. (Eds.), *Proceedings of International Biohydrometallurgy Symposium*, Cape Town, 309-318

Možnosti využitia baktérií izolovaných z pôd kontaminovaných ťažkými kovmi

¹Mária KOŠČOVÁ a ²Katarína KYSEĽOVÁ

¹Fakulta baníctva, ekológie, riadenia a geotechnológií, Ústav montánných vied a ochrany životného prostredia,
²Hutnícka fakulta Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, Košice, maria.koscova@tuke.sk,

Úvod

Nepriaznivý vplyv ťažkých kovov na živé organizmy a životné prostredie zvyšuje záujem o výskum a vývoj alternatívnych technológií na odstraňovanie týchto rizikových prvkov z prostredia. Využívanie remediačných postupov s použitím biologických systémov je perspektívnou ekonomickou a ekologickou alternatívou fyzikálno-chemických postupov. Výhodou tohto prístupu je nízka cena, minimálne množstvo sekundárnych odpadov a súčasne minimálne narušenie životného prostredia. Tieto technológie sú založené na využívaní schopností mikroorganizmov a rastlín kumulovať alebo transformovať znečisťujúce látky. Ich bunky dokážu využívať širokú paletu mechanizmov pre sorpciu a akumuláciu kovov (Dercová et al., 2005, Ahalya et al., 2003).

Biotechnologické metódy využívajú prirodzene vyskytujúce mikroorganizmy alebo geneticky upravené. Prirodzene vyskytujúce sa organizmy sú často získavané z dlhodobo kontaminovaných lokalít, keďže u nich sa predpokladá rezistencia k ťažkým kovom. Štúdiom vplyvu ťažkých kovov na mikrobiálnu biomasu v dlhodobo kontaminovaných pôdach sa zistilo, že počas dlhobovej, ako aj postupne zvyšujúcej sa kontaminácie pôd dochádza k určitej adaptácii pôdných mikroorganizmov na záťaž toxickými prvkami (Nies, 1999). V dôsledku toxického pôsobenia ťažkých kovov dochádza k zníženiu množstva, ale aj rôznorodosti druhov pôdných mikroorganizmov (Frostegard et al., 1996). Znížená diverzita je spôsobená odumieraním druhov, ktorým chýba dostatočná odolnosť k stresom. Ale na druhej strane dochádza k posilneniu určitých druhov, ktoré pri záťaži prežívajú a u ktorých došlo k zmene genetického vybavenia mikrobiálnej bunky, čo pravdepodobne vedie k získaniu väčšej rezistencie voči ťažkým kovom (Shakoori a Muneer, 2002). Pri dlhotrvajúcom selekčnom tlaku ťažkých kovov sa relatívne zastúpenie rezistentných pôdných mikroorganizmov v biocenóze zvyšuje (Duxbury et al., 1983).

Bakteriálne bunky sú pomerne ľahko dostupným prírodným materiálom, ktorý by mohol byť zaujímavý z hľadiska praktického využitia. Izolácia, identifikácia

a štúdium týchto mikroorganizmov dáva možnosť ich využitia na imobilizáciu a odstraňovanie kovov z kontaminovaného prostredia.

Materiál a metódy

V experimentoch boli využívané bakteriálne druhy izolované zo vzoriek pôd so zvýšenými obsahmi ťažkých kovov (Stredný Spiš, Bardejov, Michalovce). Z pôdy boli získané uvoľnením do fyziologického roztoku, následne centrifugované (5000 ot./min., 5 min.) a naočkované na agarové platne – živný agar č. 2 (Imuna, Šarišské Michalany).

Izolácia čistej kultúry bola vykonaná na selektívnych agarových platniach (G^+ fenylalkoholový agar a G^- MacConkeyho agar) v konštantných podmienkach pri 30 °C. Ako základné taxonomické kritérium pre rodovú identifikáciu baktérií bolo použité farbenie podľa Gramma. Morfológia izolátov bola sledovaná pomocou optického mikroskopu.

Bakteriálne izoláty boli identifikované pomocou BBL CRYSTAL Identification System (Becton-Dickinson, USA), ktorý je založený na biochemickom a enzýmovom rozklade špecifických substrátov testovanými baktériami, morfológii buniek a Gramovej reakcii.

Pre posúdenie schopnosti odstraňovať ťažké kovy z roztokov boli bakteriálne druhy kultivované v 1 mmol roztokoch ťažkých kovov: $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a $Cd(NO_3)_2$ počas 48 hodín pri teplote 30 °C. Experiment prebiehal v 50 ml roztokoch jednotlivých kovov, ku ktorým bolo pridaných 0,3 g (vlhkej váhy) baktérií. Po kultivácii boli vzorky centrifugované (12 000 otáčok/min., 10 minút) a zmeny koncentrácie sledovaných kovov v modelových roztokoch boli merané pomocou atómovej absorpčnej spektroskopie (Perkin-Elmer 3100). Výsledky experimentov boli matematicky vyhodnotené stanovením väzobnej kapacity testovaných bakteriálnych buniek (množstva polutantu naviazaného v priebehu experimentu na gram biomasy) a efektívnosti procesu (percentuálneho vyjadrenia množstva odstráneného kovu z roztoku).

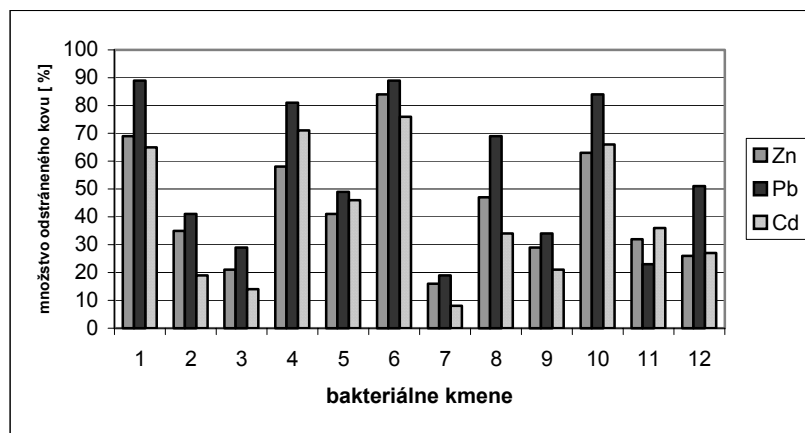
Prítomnosť ťažkých kovov na bakteriálnych povrchoch bola sledovaná pomocou energiodisperznej mikroanalýzy (EDS). Príprava preparátov spočívala v nanosení baktérií na medenú sieťku pokrytú pioloformovou blanou (1% roztok pioloformu) a farbení uranylacetátom (1 % roztok).

Výsledky a diskusia

V našich experimentoch sme študovali schopnosť bakteriálnych buniek viazať zinok, kadmium a olovo z roztokov. Jednotlivé bakteriálne kmene boli izolované z pôd dlhodobo kontaminovaných ťažkými kovmi, keďže sa u nich predpokladá rezistencia k vyšším koncentráciám týchto prvkov (Nies, 1999). Baktérie rezistentné na ťažké

kovy sú vhodné pre použitie na imobilizáciu a odstraňovanie kovov z kontaminovaného prostredia (Kim et al., 2007, Shakoori a Muneer, 2002, Congeevaram et al., 2007).

Bakteriálne izoláty boli testované v modelových roztokoch Zn, Cd a Pb. Získané výsledky, ktoré sú graficky prezentované na obr. 1, potvrdili vysokú schopnosť vyzolovaných bakteriálnych kmeňov viazať ťažké kovy, o čom svedčí aj dosiahnutá efektívnosť odstránenia Zn (16-82 %), Cd (8-75 %) a Pb (19-91 %). Porovnaním väzby Zn, Cd a Pb baktériami sme zistili, že bakteriálne kmene majú vysokú schopnosť viazať olovo a z modelových roztokov odstraňovali olovo s najvyššou účinnosťou (obr. 1, tab.1).



Obr.1 Efektívnosť odstránenia kovov z modelových roztokov bakteriálnymi kmeňmi izolovanými z kontaminovanej pôdy

Na základe experimentálnych výsledkov sme identifikovali druhy s najvyššou väzobnou kapacitou a účinnosťou: *Bacillus subtilis* (bakteriálny kmeň č. 1), *Bacillus licheniformis* (č.4), *Bacillus megaterium* (č.10), *Corynebacterium jeikeium* (č. 6). Identifikované baktérie sú grampozitívne druhy, ktoré sú všeobecne odolnejšie voči vyšším koncentráciám ťažkých kovov v prostredí oproti gramnegatívnym baktériám. Zároveň, štúdie mnohých autorov potvrdili (Gourdon et al., 1990, Al-Garni, 2005), že G^+ baktérie sa vyznačujú väčšou schopnosťou viazať ťažké kovy ako G^- druhy. Táto schopnosť je daná rozdielnym zložením bunkových povrchov G^+ a G^- druhov.

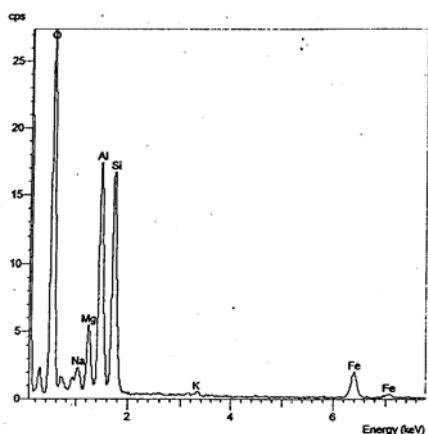
Sledované kovy boli najefektívnejšie odstraňované druhom *Corynebacterium jeikeium* (76-89 % účinnosť odstraňovania kovov). Tento druh vykazoval aj najvyššiu

väzobnú kapacitu buniek pre testované kovy (tab. 1). Všetky testované druhy preukazovali najlepšie výsledky v odstraňovaní olova. Kapacita buniek pre Pb a Zn a účinnosť procesu klesala v poradí *Corynebacterium jeikeium* > *Bacillus subtilis* > *Bacillus megaterium* > *Bacillus licheniformis*, pre kadmium v poradí *Corynebacterium jeikeium* > *Bacillus megaterium* > *Bacillus licheniformis* > *Bacillus subtilis*.

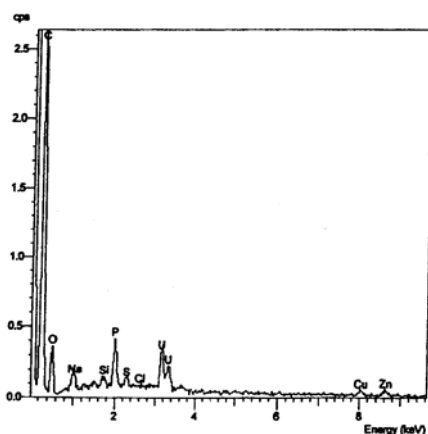
Väzbu kovov bakteriálnymi bunkami sme sledovali aj pomocou energiodisperznej analýzy (EDS). Sledované boli druhy kultivované v roztokoch testovaných kovov (obr. 3-5) a porovnané s druhmi, ktoré neboli vystavené pôsobeniu kovov (obr. 2). Výsledky potvrdili prítomnosť kovov na povrchoch baktérií kultivovaných v roztokoch kovov a tým aj schopnosť väzby ťažkých kovov bakteriálnymi bunkami.

Tab.1 Porovnanie efektívnosti a väzobnej kapacity bakteriálnych druhov v odstraňovaní Zn, Pb a Cd z modelových roztokov

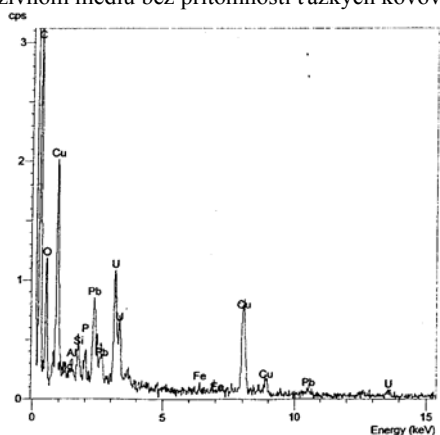
Bakteriálny druh	Množstvo odstráneného kovu [%]			Väzobná kapacita [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]		
	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd
<i>Bacillus subtilis</i>	69,13	88,68	65,38	6,91	28,08	9,81
<i>Bacillus licheniformis</i>	58,20	80,86	70,80	5,82	25,61	10,62
<i>Bacillus megaterium</i>	62,83	83,55	66,46	6,28	26,46	9,97
<i>Corynebacterium jeikeium</i>	83,65	89,16	75,84	8,37	28,23	11,38



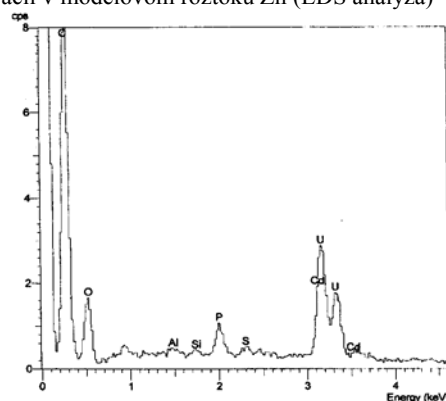
Obr. 2 EDS analýza povrchu bakteriálnych buniek kultivovaných v živnom médiu bez prítomnosti ťažkých kovov



Obr. 3 Detekcia Zn na povrchu bakteriálnych buniek po kultivácii v modelovom roztoku Zn (EDS analýza)



Obr. 4 Detekcia Pb na povrchu bakteriálnych buniek po kultivácii v modelovom roztoku Pb (EDS analýza)



Obr. 5 Detekcia Cd na povrchu bakteriálnych buniek po kultivácii v modelovom roztoku Cd (EDS analýza)

Záver

Experimenty boli zamerané na izoláciu a identifikáciu baktérií z kontaminovaného prostredia, ako aj na posúdenie ich schopnosti kumulovať ťažké kovy. Identifikované boli bakteriálne kmene, ktoré preukazovali najvyššiu schopnosť odstraňovať kovy z modelových roztokov a môžu byť využívané v praxi pri odstraňovaní kontaminantov zo znečistených vôd a pôd. Identifikované druhy *Bacillus megaterium*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Corynebacterium jeikeium* sa vyznačovali vysokou väzobnou kapacitou a efektivnosťou pre olovo, nižšou pre zinok a kadmium.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantovými úlohami Ministerstva školstva a SAV VEGA 1/0764/08 a VEGA 1/0461/08.

Literatúra

- Ahalya, N., Ramachandra, T.V., Kanamadi, R.D., 2003: Biosorption of heavy metals. *Res.J.Chem.Envirion.*, 7 (4), 71 - 79
- Al-Garni, S.M., 2005: Biosorption of lead by Gram-ve capsulated and non-capsulated bacteria. *Water SA*, 3, 345 – 349
- Dercová, K., Makovníková, J., Barančíková, G., Žuffa, J., 2005: Bioremediácia toxických kovov kontaminujúcich vody a pôdy. *Chem. Listy* 99, 682-693
- Duxbury, T., Bicknell, B., 1983: Metal – tolerant bacterial populations from natural and metal – polluted soil. *Soil Biol. Biochem.*, 15, 243 – 250
- Frostegard, A., Tunlid, A., Baath, E., 1996: Changes in microbial community structure during long – term incubation in two soils experimental contaminated with metals soil. *Biol. Biochem.*, 28, 55 – 63
- Gourdon R., Bhende S., Rus E., Sofer S.S., 1990: Comparison of cadmium biosorption by Gram-positive and gram-negative bacteria from activated sludge. *Biotechnology Letters*, 12 (11), 839-842
- Congeevaram S., Dhanarani S., Park J., Dexilin M., Thamaraiselvi K., 2007: Biosorption of chromium and nickel by heavy metal resistant fungal and bacterial isolates. *J. of Hazardous Materials*, 146, 270-277
- Kim S.U., Cheong Y.H., Seo D.C., Hur J.S., Heo J.S., Cho J.S., 2007: Characterisation of heavy metal tolerance and biosorption capacity of bacterium strain CPB4 (*Bacillus* spp.). *WaterSA&Technology*, 55 (1), 105-111
- Nies,D.H., 1999: Microbial heavy-metal resistance. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 253, 1-21
- Shakoori A.R., Muneer B., 2002: Copper-resistant bacteria from industrial effluents and their role in remediation of heavy metals in wastewater. *Folia Microbiol.*, 47 (1), 43-50

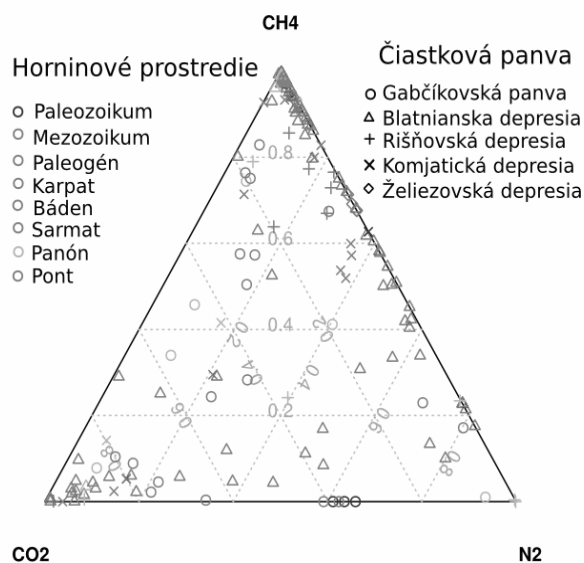
Geochémia podzemných vôd a plynov neogénnej výplne Dunajskej panvy: súvislosti a priestorové vzťahy

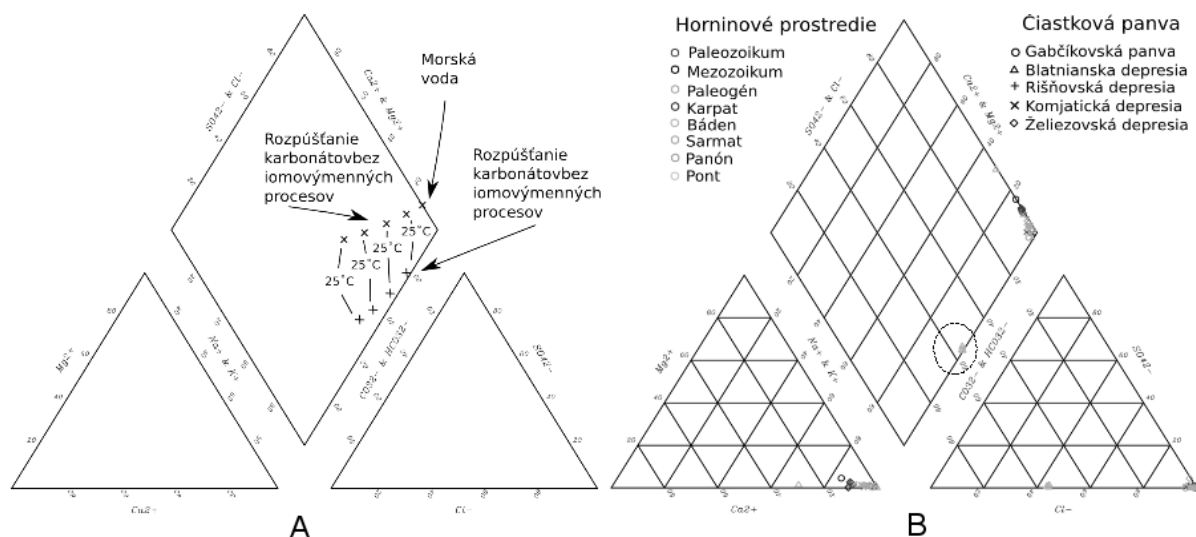
TOMÁŠ LÁNCZOS a JÁN MILIČKA

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; lanczos@fns.uniba.sk

V predloženom príspevku je prezentované geochemické zhodnotenie analýz vzoriek plynov a podzemných vôd terciérnej výplne Dunajskej panvy a jeho podložia odobratých najmä v rámci ropného prieskumu v rozpätí rokov 1953 až 1980. Hodnotenie bolo zamerané na skúmanie vzájomných vzťahov plynov a podzemných vôd hlbokých štruktúr Dunajskej panvy. Všeobecné vyhodnotenie týchto súborov analýz bolo prezentovaných vo viacerých publikáciách, napr. Lánzos et al. (2004), Milička et al. (2005), Lánzos & Milička (2007) a ďalších.

Parciálny tlak plynov pôsobiaci na vodné roztoky – prírodné vody je dôležitým fyzikálno-chemickým parametrom pôsobiacim na interakcie vody s jej prostredím. Z prírodných plynov majú na tieto procesy najvýraznejší vplyv kyslík a oxid uhličitý. V študovanom súbore analýz môžeme vplyv kyslíku vylúčiť, čiže ako s najdôležitejším plynom ako vplyvným faktorom vývoja chemického zloženia vôd môžeme uvažovať s CO_2 . Zastúpenie troch z hľadiska výskytu najvýznamnejších plynov uvádzame v ternárnom diagrame na obr. 1. Z obrázku je zrejmé, že najčastejšie sa vyskytujúci dominantný plyn vo vzorkách je metán, druhý v poradí je oxid uhličitý.





Obr. 2A Výsledok modelu vývoja chemického zloženia marinogénnej vody za podmienok $P_{CO_2} = 10^7 \text{ N.m}^{-2} (10^2 \text{ atm})$ a teplôt 25°C až 100°C

Obr. 2B Známenie chemického zloženia podzemných vôd s celkovou mineralizáciou $M > 35 \text{ g.l}^{-1}$. Zvýraznená oblasť predstavuje vody pravdepodobne ovplyvnené procesmi prebiehajúcimi za vysokých parciálnych tlakov CO_2 .

4, 6 a 7, ktoré sa umiestnili medzi Na-HCO₃ a Na-Cl rohy grafu (viď zakružkovaná oblasť v Piperovom grafe na obr. 2A). Podľa Palmer-Gazdovej klasifikácie tieto vzorky možno klasifikovať ako základný nevýrazný Na-HCO₃ typ. Priestorové umiestnenie týchto vzoriek uvádzame na obr. 3.

Na obr. 2B sme uviedli pozície vzoriek vôd s celkovou mineralizáciou vyššou ako 35 g.l^{-1} , teda s podobnou a vyššou ako je celková mineralizácia morskej vody a u ktorých možno predpokladať marinogénny pôvod, čo sa podľa ich pozície v Na-Cl rohu Piperovho grafu (podľa Palmer – Gazdovej klasifikácie tieto boli klasifikované ako základný výrazný Na-Cl typ) aj potvrdilo vo väčšine prípadov okrem vzoriek vôd z vrtoch Ábrahám – 1a Sereď 4, 6 a 7, ktoré sa umiestnili medzi Na-HCO₃ a Na-Cl rohy grafu (viď zakružkovaná oblasť v Piperovom grafe na obr. 2A). Podľa Palmer-Gazdovej klasifikácie tieto vzorky možno klasifikovať ako základný nevýrazný Na-HCO₃ typ. Priestorové umiestnenie týchto vzoriek uvádzame na obr. 3.

Predpoklad pôsobenia vysokých parciálnych tlakov CO_2 možno podoprieť výskytom hlbokých plynov s dominanciou CO_2 práve v týchto miestach. Priestorovú distribúciu obsahov CO_2 vo vzorkách uvádzame na obr. 4, so zvýraznenou oblasťou, kde tieto plyny boli identifikované vo vrtoch Ábrahám-1, 2 a Sereď-3, 5, 6 a 9. Oblasť výskytu s plynov s dominanciou CO_2 v okolí Sereďe bola popísaná prvýkrát Pagáčom (1966) ako „ložisko kyslíčnika uhličitého“.

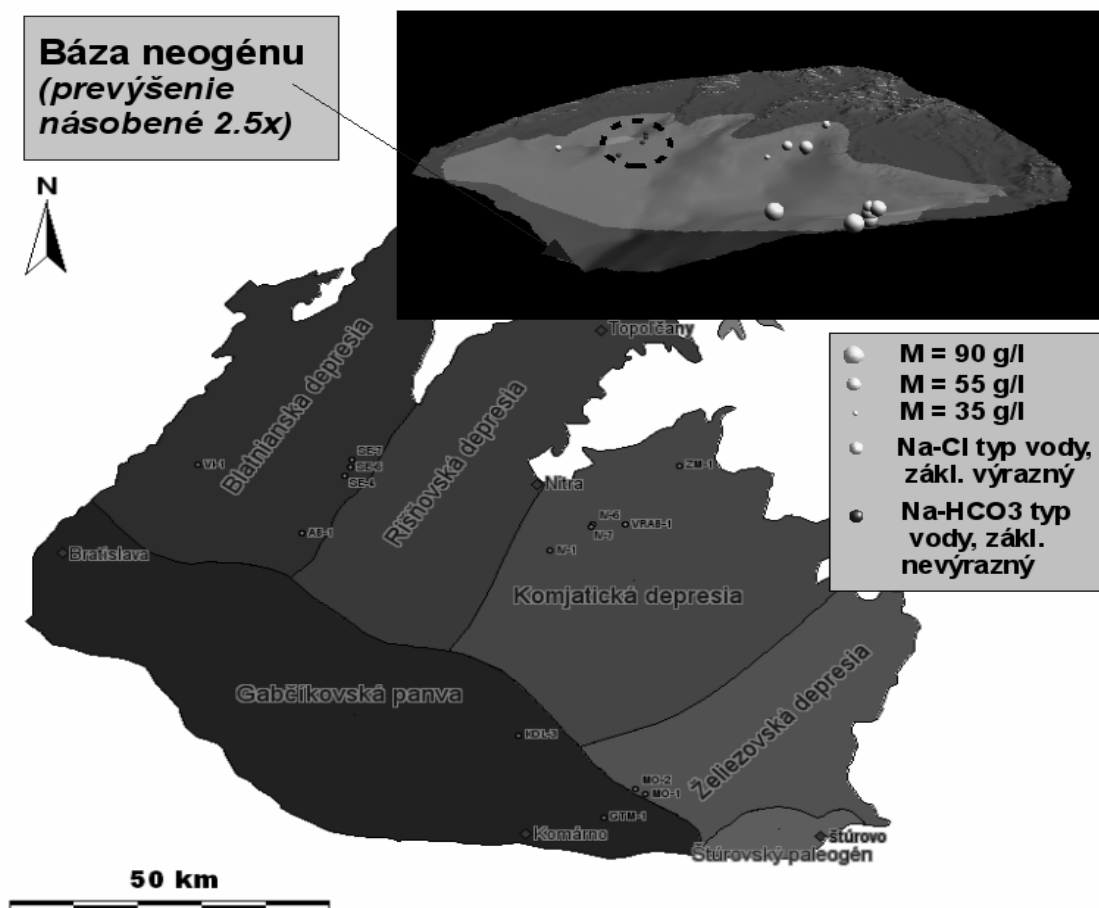
Význam úvah o vplyve CO_2 na zmeny chemického zloženia podzemných vôd hlbokých štruktúr tkvie okrem iného aj v možnosti ich využitia pri hodnotení ich uzavretosti. Pre tento účel sa často používa charakterizačný koeficient $rHCO_3/rCl$ podľa Franka et al. (1975), ktorý vychádza z predpokladu pôvodu HCO_3^- aniónu prínosom

infiltrujúcimi litogénnymi meteorickými vodami. Tento koeficient má pre horeuvedené vzorky vôd z vrtoch oblasti Ábrahám a Sereď hodnoty blízke 1.25, čo by mohlo byť podľa Franka et al. (1975) znakom poloopených štruktúr, čo však v tomto prípade nemusí zodpovedať skutočnosti.

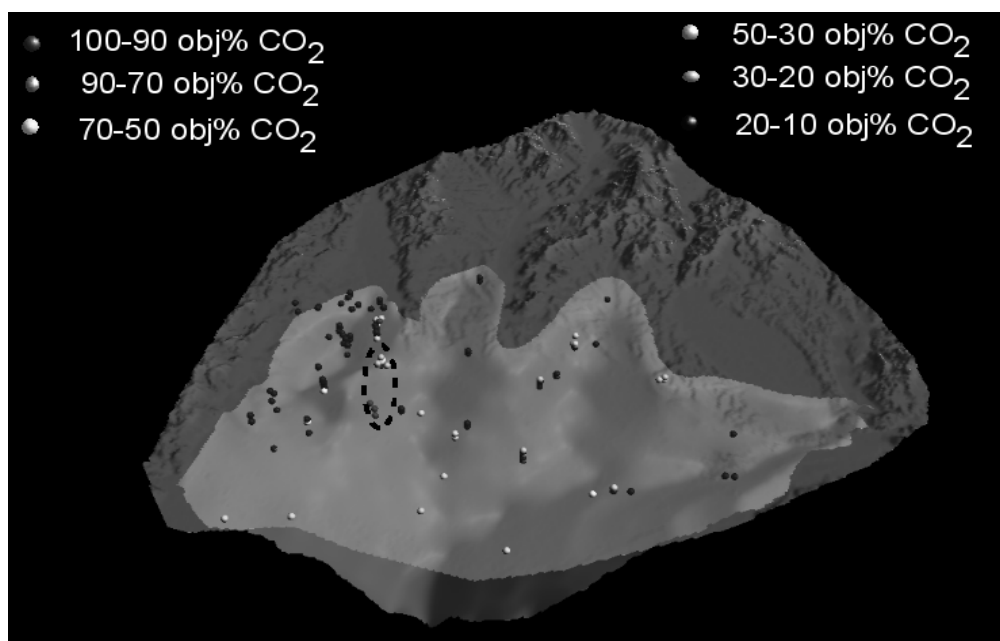
Pod'akovanie. Tento príspevok vznikol s podporou grantovej úlohy VEGA 1/4047/07.

Literatúra

- Appelo, C.A.J., Parkhurst, D.L. 1999: User's Guide to PHREEQC (Version 2)—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, 312 p.
- Franko, O., Gazda S., Michalíček, M. 1975: Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát. Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 230 s.
- Jenden, P.D., Hilton, D.R., Kaplan, I.R., Craig, H. 1993: Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields. In: D.G. Howell (ed.), The Future of Energy Gases - U.S. Geological Survey Professional Paper 1570, Washington, United States Government Printing Office, 31-56
- Lánczos, T., Milička, J., Molnárová, H. 2004: Hydrogeochemické zhodnotenie chemických analýz podzemných vôd z vrtoch ropného prieskumu v Dunajskej panve, časť I. Podzemná voda, 10, 2, 18-31
- Lánczos, T. & Milička, J. 2007: Geochémia plynov Dunajskej panvy. In: E. Jurkovič (ed.) Cambelove dni 2007: Geochémia v súčasných geologických vedách. Univerzita Komenského Bratislava, 69-72
- Milička, J., Pereszlényi, M., Lánczos, T. 2005: Hydrogeochemické zhodnotenie chemických analýz podzemných vôd z vrtoch ropného prieskumu v Dunajskej panve, časť II. Podzemná voda, 11, 1, 78-89
- Pagáč, I. 1965: Ložisko kyslíčnika uhličitého pri Sereďi. Geol. Průzkum, 7, 325-327



Obr. 3 Priestorová distribúcia vzoriek vôd s celkovou mineralizáciou $M > 35 \text{ g.l}^{-1}$. Zakrúžkovaná oblasť predstavuje lokalizáciu vrtovej Ábrahám-1 a Sereď 4, 6 a 7.



Obr. 4 Priestorová distribúcia obsahov CO₂ vo vzorkách plynu. Zakrúžkovaná je oblasť lokalizácií skupín vrtovej Ábrahám a Sereď.

Geochémia a provenienciaci mladopaleozoických pieskovcov gemerika

Dušan LAURINC

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

Úvod

Chemická a petrologická analýza mladopaleozoických pieskovcov gemerika bola použitá na stanovenie proveniencie a tektonickej pozície zdrojovej oblasti. Analyzované boli dve súvrstvia severného gemerika (petrovohorské a hamorské) a jedno súvrstvie južného gemerika (štítnické). Sedimenty štítnického súvrstvia lemuju spolu s podložným rožňavským súvrstvom južnú časť výskytov staršieho paleozoika gelnickej skupiny. K ich najrozšírenejším výskytom patrí oblasť medzi obcami Štítnik – Rozložná – Jelšava. Vystupujú v zložitej geologickej štruktúre, so staropaleozoickým komplexom v podloží a horninovými komplexami jednotiek príkrovu Bôrky a turnaika v tektonickom nadloží. Prvýkrát bol tento súbor samostatne vyčlenený Bystrickým a Fusanom (1955), ktorí ho označili ako „morský vývoj permu“. Neskôr, v prácach Vozárová a Reichwalder (in Bajanič et al. 1981) a Vozárová a Vozár (1981) je považované toto súvrstvie za kontinentálne, aluvialno – lakustrálne, s prechodom lagunárno – pobrežných facií vo vrchných častiach. *Hámorské* súvrstvie sa vplyvom predpermskej erózie a alpínskej redukcie zachovalo iba reliktné. Najkompletnejšie sledy sa vyskytujú v oblasti západne od Dobšinej. Maška (1957) ich definoval a podrobnejšie popísal ako hámorské súvrstvie. Východne od Dobšinej je zachované len sporadicky medzi Mlynkami a Rudňanmi a severne od Margecian. *Petrovohorské* súvrstvie sa vyznačuje pestrým zastúpením klastických sedimentov s variabilnou veľkosťou zrna od zlepcov až po aleurit – pelit. V petrovohorskom súvrství sú prítomné vulkanity a vulkanoklastická bimodálnej ryolitovo–bazaltovej asociácie. Vek vrchnej časti súvrstvia (severne a južne od Košickej Belej) bol stanovený na základe nálezov spoločenstva mikroflóry a určený ako rozhranie vrchného a spodného permu (Planderová in Bajanič et al., 1979). Na základe superpozičných vzťahov, biostratigrafie a rádiometrie bol vek súvrstvia určený ako saxon (Vozárová a Vozár, 1988).

Petrografická a petrofaciálna charakteristika

Mladopaleozoické pieskovce gemerika boli na základe modálneho zloženia definované ako litické droby

(v zmysle Pettijohn et al., 1972). Výnimku tvorí tenký pás arkóz v petrovohorskom súvrství. Modálne zloženie bolo stanovené formou počítania 500 zrn z každého výbrusu (Tab. 1).

Základom pre klasifikáciu pieskovcov bolo percentuálne zastúpenie kremeňa (Qp, Qm), živcov (Kfs, Plg) a litických úlomkov (Lmag, Lmet, sludy a i.; Tab. 1). Štítnické súvrstvie je výrazne obohatené o monokryštalický kremeň, plagioklasy v porovnaní s draselnými živcami a o úlomky magmatických hornín. Naopak, obsah klastickej sludy je oproti mladopaleozoickým súvrstviám severného gemerika nižší. Vysoký obsah klastickej sludy je najmarkantnejší v hámorskom súvrství. Medzi klastickými sludami výrazne prevláda muskovit. Základná hmota je všetkých analyzovaných pieskovcov tvorená jemnozrnným agregátom svetlej sludy a kremeňa, ktorý vznikol metamorfnou premenou pôvodne aleurit–pelitového materiálu.

Asociácia metamorfných minerálov je tvorená spoločenstvom: muskovit (sericit) + chlorit + albit + kalcit v asociácii s kremeňom, čo predstavuje nízky stupeň. Na základe petrofaciálnych parametrov Qm-F-Lt (tab. č. 1) bola pre mladopaleozoické pieskovce definovaná zdrojová oblasť recyklovaný orogén (Dickinson, 1985).

Chemická charakteristika

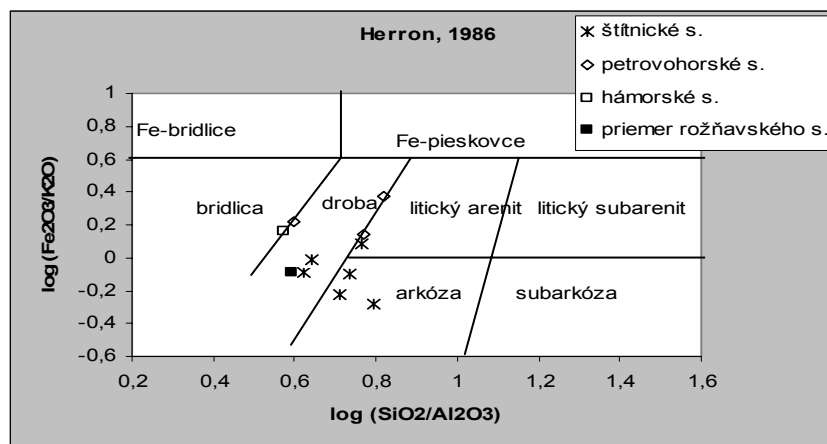
Na základe distribúcie základných oxidov (Herron, 1988) patria mladopaleozoické pieskovce gemerika do skupiny drôb, litických arenitov až arkóz, s výraznejším prevládaním arkóz v porovnaní s výsledkami petrografickej analýzy (obr. 1). Toto môže byť spôsobené intenzívnym chemickým zvetrávaním materskej horniny (Nesbitt a Young, 1982) a výraznou premenou živcov (Fedo et al., 1995). Túto hypotézu podporujú aj petrografické pozorovania, pomerne nízke percento zachovaných živcov a ich variabilná premena (sericitizácia, karbonatizácia). Pôvodné klastické minerály napríklad sludy a živce sú diageneticky premenené, čo dokazuje prítomnosť karbonátov (kalcit, dolomit), jemno–šupinatej sludy – sericitu a chloritu, ktorý nahradzoval klastické sludy.

Problematike zloženia protolitu pieskovcov na báze ich chemického zloženia sa venovalo mnoho zahranič-

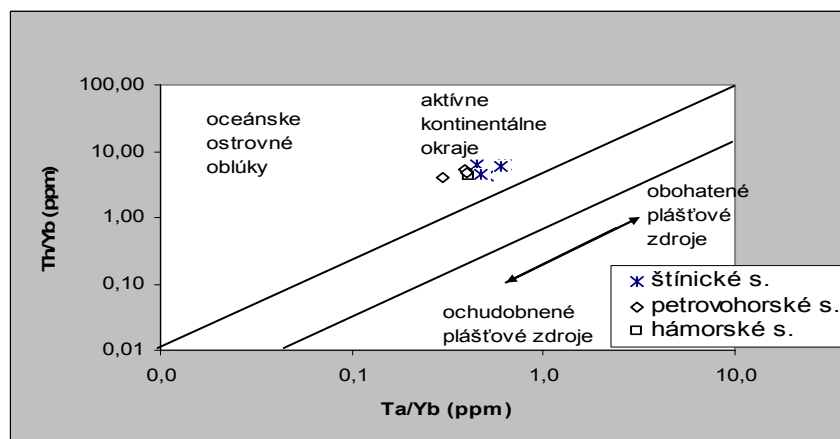
Tab. 1 Priemerne modálne zloženie a petrofaciálne parametre mladopaleozoických pieskovcov.

modálne zloženie v %	Q-F-L	Qm-F-Lt	Qm/Qp	Plg/Kfs	Lmag/Lmet	Mica	Matrix
štítnické s.	74,6 - 6,7 - 18,7	34,1 - 3,8 - 62,1	14,3	4,13	17,8	7,8	42,3
petrovohorské s.	60,1 - 8,3 - 31,6	44 - 7,5 - 48,5	6,5	1,25	0,4	12,3	27,9
hámorské s.	66,8 - 5,2 - 28	42,3 - 5,2 - 52,5	3,2	1,73	0,08	14,53	28,4

Vysvetlivky: Q-kremeň, F-živce, L-litické úlomky, Qm-monokryštalický kremeň, Qp-polykryštalický kremeň, Plg-plagioklas, Kfs-draselný živce, Lmag-úlomky magmatických hornín, Lmet-úlomky sedimentárnych a metasedimentárnych hornin, Mica-sľuda



Obr. 1 Klasifikácia mladopaleozoických pieskovcov gemerika na základe chemického zloženia (Herron, 1988)



Obr. 2 Graf geotektonickej pozície (Bhatia a Crook, 1986)

ných autorov (Floyd et al., 1989; McLennan et al., 1993; Cullers a Berendsen, 1998 a i.). Na základe pomerov vybraných oxidov a stopových prvkov ako aj distribúcie vzácnych zemín protolit mladopaleozoických pieskovcov gemerika zodpovedá zloženiu acidnej až intermediárnej horniny. Znamená to, že zdrojovou oblasťou týchto hornín je vrchná kontinentálna kôra. Distribúcia prvkov REE mladopaleozoických pieskovcov gemerika, normalizovaná na chondrit (Boynton, 1985), zaznamenáva negatívnu Eu anomáliu, čo potvrdzuje vrchnokôrový pôvod. Normalizácia na NASC B ukazuje homogénny priebeh krivky a anomáliu Eu nezaznamenáva.

Na určenie geotektonickej pozície sedimentačných bazénov boli použité diskriminačné diagramy pomerov majoritných a stopových prvkov (Bhatia, 1983; Bhatia a Crook, 1986). Mladopaleozoické pieskovce gemerika obsadzujú v geotektonických diagramoch oblasť aktívnych kontinentálnych okrajov (obr. 2) až pasívnych okrajov, čo generálne zodpovedá zdrojovej oblasti recyklovaného orogénu.

Diskusia a závery

Mladopaleozoické pieskovce gemerika patria na základe ich modálneho zloženia v prevažnej miere ku litickým

drobám. Len ojedinele boli v petrovohorskom súvrství klasifikované arkózove arenity.

Na základe petrofaciálnej analýzy bola zdrojová oblasť mladopaleozoických pieskovcov definovaná ako recyklovaný orogén. Iba jedna vzorka z petrovohorského súvrstvia indikuje vplyv proveniencie zo zrezaného magmatického oblúka. Na základe celohorninovej chemickej analýzy patria mladopaleozoické pieskovce gernerika do skupiny drôb, litických arenitov až arkóz, čo je generálne v súlade s ich minerálnym zložením. Hodnoty chemického indexu alterácie CIA dosahujú hodnoty v rozsahu 75 – 85, čo hovorí o strednom až intenzívnom chemickom zvetrávaní. Hodnoty indexu PIA, s hodnotami nad 80, indikujú intenzívnu a takmer totálnu premenu živcov. Geochemické analýzy oxidov a prvkov zaradili zdrojovú oblasť mladopaleozoických pieskovcov gernerika do vrchnej kôry a ich tektonickú pozíciu sedimentačných bazénov spájajú s aktívnymi až pasívnymi kontinentálnymi okrajmi. Toto indikuje extenzný typ sedimentačných bazénov, ktorý sa vytvoril na kontinentálnej kôre bezprostredne po vzniku varískej kolíznej sutury.

Podakovanie: Táto práca vznikla vďaka podpore Agentúry na podporu výskumu a vývoja, projektu č. APVV-0438-06.

Literatúra

- Bajaník, Š., Vozárová, A., 1979: Litofaciálna spätosť severogemeridného permu a spodného triasu v oblasti Margecian. *Geol. Práce, Správy* 73, GÚDŠ Bratislava, 34–49
- Bajaník, Š., Vozárová, A., Reichwalder, P., 1981: Litostratigrafická klasifikácia rakoveckej skupiny a mladšieho paleozoika v Spišsko-gemerskom rudohorí. *Geol. Práce, Správy* 75, GÚDŠ Bratislava, 27–56
- Bhatia, M.R., 1983: Plate tectonic and geochemical composition of sandstones. *Journal of Geology*. 611–627
- Bhatia, M.R., Crook, K.A.W., 1986: Trace element characteristics of greywackes and tectonic settings discrimination of sedimentary basin. *Cont. Miner. Petrol.*, 92, 181–193
- Bystrický, J., Fusan, O., 1955: O veku pieskovcového súvrstvia v okolí Štítnika. *Věstn. ÚÚG*, 30, Praha, 135–153
- Boynton, W. V., 1985: Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies, In: Henderson P. (ed.): *Rare Earth Element Geochemistry*, (Developments in Geochemistry 2), Elsevier, Amsterdam, 115–1522
- Cullers, L. R., Berendsen, P., 1998: The provenance and chemical variation of sandstones associated with the Mid – continent Rift system. U.S.A., *European Journal of Mineralogy*, 10, 987–1002
- Dickinson, R.W., 1985: Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones. In: Zuffa, G.G. (ed.): *Provenance of Arenites*. Reidel, Dordrecht, 333–361
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., Young, G.M. 1995: Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23, 921–924
- Floyd, E. A., Winchester, J. A., Park, R. G., 1989: Geochemistry and tectonic setting of Lewisian clastic metasediments from early proterozoic Loch Maree group of Gair Loch. *N. W. Scotland Precambrium Res.*, 4: 203–214
- Herron, M., 1988: Chemical classification of terrigenous sands and shales from core of log data. *J. Sed. Petrolog.*, 58, 5, 820–829
- McLennan, S.M., Hemming, S., McDaniel, D.K., Hanson, G.N. 1993: Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. In: Johnsson, M.J., Basu A., (Eds.): *Proces controlling the Composition of Clastic sediments*. Geological Society of America, Special Paper 284, 21–24
- Maška, M., 1957: Správa o výskume paleozoika Spišsko – gemerského Rudohoria (I. perm). *Zpr. Geol. Výzk. ÚÚG v r. 1956*, Praha, 113–120
- Nesbitt, H.W., Young, G. M., 1982: Early Earth Element in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin, McKay (Eds.): *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, Review in *Mineralogy*, 21, Min.Soc. Amer., 169–200.
- Pettijohn, F. J., Potter, P. E., Siever, R., 1972: *Sand and sandstones*, New York Springer-Verlag, 1–618
- Vozárová, A., Vozár, J., 1988: Late Paleozoic in West Carpathians. *Mladšie paleozoikum v Západných Karpatoch*. Bratislava, GÚDŠ, 314 s.

Viazanie arzénu z prírodných kontaminovaných vôd rôznymi typmi (bio)sorbentov

¹Pavol LITTERA, ²Martin URÍK, ²Jaroslav ŠEVC, ²Marek KOLENČÍK,
¹Roman ANTOŠKA a ¹Slavomír ČERNĀNSKÝ

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ekososológie a fyziotaktiky,
²Geologický ústav, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; littera@fns.uniba.sk

Úvod

Kontaminácia vôd arzénom predstavuje pre životné prostredie vážnu záťaž. V dôsledku dlhodoberj konzumácie vody kontaminovanej arzénom vznikajú chronické otravy. Ich prejavmi sú najmä hyperkeratózy a poruchy pigmentácie kože, ktoré môžu viesť až ku vzniku vredov a gangrén (Tseng, 2005). K ďalším prejavom chronickej otravy patria gastrointestinálne a kardiovaskulárne choroby (Chang et al., 2004). Predpokladá sa, že arzén má aj karcinogénne účinky. Dôkazom sú viaceré epidemiologické štúdie, ktoré potvrdili zvýšený výskyt rakoviny močového mechúra, obličiek, pľúc a kože u obyvateľov oblastí zaťažených arzénom (Bates et al., 1992).

K antropogénnej kontaminácii vôd arzénom dochádza najmä v dôsledku banskej činnosti, spaľovania uhlia a aplikácie pesticídov s obsahom arzénu v poľnohospodárstve (Hudak, 2006; Slaninka et al., 2006; Majzlan et al., 2007). V týchto prípadoch však ide skôr o problémy lokálneho, prípadne regionálneho charakteru. Oveľa závažnejšie problémy sú spôsobené kontamináciou prírodného charakteru (Smedley a Kinniburgh, 2002). V tomto prípade ide často o územia s rozlohou desiatok tisíc kilometrov štvorcových, pričom postihnuté sú státisíce ľudí (len v Bangladéši je podľa najnižších odhadov riziku chronickej otravy arzénom z kontaminovanej vody vystavených 35 000 000 ľudí). Ďalším problémom je, že veľká časť týchto oblastí sa nachádza v chudobných krajinách a ich osídlenie má väčšinou vidiecky charakter. Z toho vyplýva snaha vyvinúť dostatočne efektívnu, ale zároveň jednoduchú a nenákladnú technológiu na odstránenie arzénu z vody.

Jednou z perspektívnych metód je využitie biosorpcie, ktorá je založená na viazaní arzénu z vodného prostredia na biomasu (Volesky, 1990). Na rozdiel od kationov ťažkých kovov je biosorpcia arzénu pomerne málo preskúmaná. Dôvodom bol zrejme predpoklad odpudivých elektrostatických síl, ktoré by bránili viazaniu oxyaniónov arzénu na povrch biomasy, ktorý je nabitý záporne. Viacerým autorom sa však po úprave biomasy napr. metylá-

ciu karboxylových skupín (Seki et al., 2005), úpravou polyelektrolytmi a kationovými surfaktantmi (Loukidou et al., 2003, Deng a Ting, 2007) podarilo dosiahnuť veľmi uspokojivé výsledky. Podobne uspokojivé výsledky boli dosiahnuté po úprave biomasy železom, resp. oxyhydroxidmi železa (Murugesan et al., 2006; Pokhrel a Viraraghavan, 2006).

Cieľom predkladaných experimentov je porovnanie sorbentov biologického (rastlinná a mikrobiálna biomasa) a anorganického charakteru (zeolit a oxyhydroxidy železa) z hľadiska ich potenciálu pre odstraňovanie arzénu z kontaminovanej vody pochádzajúcej z odkaliska Poša na Východnom Slovensku. Hodnotený bol aj účinok modifikácie týchto sorbentov močovinou a povrchovou úpravou oxyhydroxidmi železa.

Materiál a metódy

Príprava sorbentov

1. **Biomasa mikroskopickej huby *Aspergillus niger*** bola kultivovaná staticky v 100 ml SAB tekutého živného média inokulovaného suspenziou spór tohto kmeňa. Po 7 dňoch bola biomasa od živného média oddelená a premytá destilovanou vodou. Následne bola vysušená (120 °C, 48 hod.) a podrvená na frakciu pod 0,13 mm.

2. **Drevná biomasa (piliny)** pochádzajúce z chemickej neupraveného smrekového dreva. Boli získané od Slovenskej firmy spracúvajúcej drevo. Piliny boli premyté v destilovanej vode, vysušené. Na experimenty bola využitá frakcia pod 0,13 mm.

3. **Zeolit (klinoptilolit)** bol získaný z priemyselne využívaného ložiska pri Nižnom Hrabovci. Pred použitím v experimentoch bol podrvený na frakciu pod 0,13 mm.

4. **Oxyhydroxid železa** bol pripravený vyzrážaním 100 ml 10 % roztoku FeCl₃ s 10 M roztokom NaOH pri laboratórnej teplote. Zrazenina bola vysušená (180 °C, 24 hod.) a po vysušení boli dekantáciou odstránené rozpustné soli. Následne bol sorbent opäť vysušený, podrvený na frakciu pod 0,13 mm.

Chemická úprava sorbentov

1. **Úprava močovinou.** Do 100 ml Erlenmeyerových baniek bolo pridané 50 ml destilovanej vody, 10 g močoviny (Merck, Nemecko) a 1 g požadovaného sorbentu. Banky boli umiestnené na trepačku a udržované 24 hod pri 150 ot.min⁻¹. Následne boli sorbenty od roztoku oddelené filtráciou, premyté deionizovanou vodou, vysušené a preosiate.

2. **Úprava oxyhydroxidmi železa** bola vykonaná podľa postupu publikovaného autormi Pokhrel a Viraraghavan (2006). Do roztoku FeCl₃ (80 ml, 5 mol.l⁻¹) bol pridaný roztok NaOH (1 ml, 10 mol.l⁻¹), a 10 g požadovaného sorbentu (okrem oxyhydroxidu železa, ktorý týmto spôsobom nebol upravovaný). Zmes bola dobre premiešaná a následne vysušená (110 °C, 24 hod.). Po vysušení boli zvyšky rozpustných solí odstránené dekantáciou. Potom boli sorbenty opäť vysušené, podrvené a preosiate.

Sorpčia arzénu z prírodnej kontaminovanej vody

Prírodná voda kontaminovaná arzénom bola odobratá z odkaliska Poša (vých. Slovensko). Nerozpustné zložky boli z vody odstránené filtráciou. Okrem toho nebola voda pred experimentmi nijako upravovaná. Obsah As vo vode po filtrácii bol 330 µg.l⁻¹, pH bolo 7,17.

Do 250 ml kadičiek bolo pridané 100 ml kontaminovanej vody a 2 g určitého sorbentu. Kadičky boli umiestnené na trepačku a udržované 24 hod. pri 150 ot.min⁻¹. Následne boli sorbenty oddelené od vody filtráciou, premyté deionizovanou vodou a vysušené pri 105 C. Celkový obsah zbytkového arzénu vo filtráte bol stanovený metódou HG-AAS.

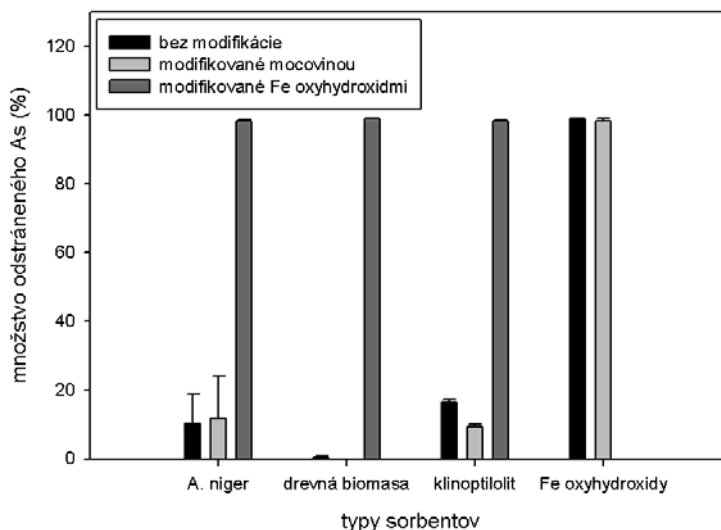
Výsledky a diskusia

V grafe 1 je uvedené množstvo arzénu odstráneného z vody jednotlivými sorbentami (v %). Z grafu vyplýva, že jednoznačne najúčinnnejšie boli sorbenty upravené oxy-

hydroxidmi železa. Toto zistenie je v súlade so zisteniami iných autorov. Pokhrel a Viraraghavan (2006) uvádzajú veľmi vysokú účinnosť viazania As(III) a As(V) z vodných roztokov na biomasu huby *Aspergillus niger* upravenú oxyhydroxidmi železa (75% odstráneného As(III) a 95 % odstráneného As(V)). Podobne aj Ghimire et al. (2003) uvádzajú vysokú účinnosť sorpcie As(III) a As(V) na drevené piliny upravené železom. V oboch prácach však bolo množstvo naviazaného As výrazne ovplyvnené hodnotou pH. Aj v prípade zeolitov bolo pozorované výrazné zvýšenie sorpčnej kapacity pre As po úprave oxyhydroxidmi železa (Šiljeg et al., 2008; Dávila-Jiménez et al., 2008). Oxyanióny arzénu vytvárajú s oxyhydroxidmi železa veľmi stabilné komplexy (Doušová et al. 2006). V záveroch týchto experimentov možno tiež nájsť istú analógiu so sorpciou arzénu na oxyhydroxidy železa v prírodných podmienkach, keďže tento proces zohráva kľúčovú úlohu pri kontrole mobility arzénu v prírodnom prostredí (Smedley a Kinniburgh, 2002).

U sorbentov upravených močovinou nebolo pozorované žiadne významné zvýšenie množstva odstráneného arzénu. Množstvo arzénu odstráneného z vody sorbentami bez modifikácie bolo pomerne nízke (do 20 %). V prípade zeolitu možno nájsť zhodu s prácami iných autorov (Šiljeg et al., 2008; Dávila-Jiménez et al., 2008). V prípade neupravenej biomasy mikroskopickej huby je však náš výsledok od zistenia iných autorov odlišný. Murugesan et al. (2006), podobne ako v našom prípade, sledovali viazanie As z prírodnej kontaminovanej vody na autoklavovanú biomasu mikroskopických húb, pričom množstvo naviazaného As bolo vysoké (100 % odstráneného As(III) a 75 % As(V)).

V prípade neupravenej drevnej biomasy (piliny) bolo množstvo As odstráneného z vody minimálne. To môže súvisieť s odlišnou stavbou bunkovej steny rastlín a húb. U rastlín je základnou stavebnou zložkou bunkovej steny celulóza, pričom u húb je to chitín, prípadne chitosan. Chitín a chitosan sa od celulózy odlišujú prítomnosťou



Graf 1 Množstvo As odstráneného z kontaminovanej vody jednotlivými typmi sorbentov

zásaditej amido, resp. amino skupiny, ktoré podľa viacerých autorov predstavujú dôležité väzbové miesta pre oxyanióny arzénu (Loukidou et al., 2003; Seki et al., 2005; Deng a Ting, 2006).

Záver

Najvyššia účinnosť viazania As z kontaminovanej prírodnej vody bola dosiahnutá pri použití sorbentov upravených oxyhydroxidmi železa (takmer 100 %). Po úprave močovinou nebolo zaznamenané významné zvýšenie sorpčnej účinnosti. Množstvo arzénu odstráneného z vody neupravenými sorbentami na mikrobiálnej a rastlinnej báze a klinoptilolitom bolo pomerne malé (do 20 %), pričom najnižšie bolo v prípade neupravenej drevnej biomasy (blízko 0 %).

PodĎakovanie: Príspevok vznikol za finančnej podpory grantov VEGA 1/3462/06, VEGA 1/4361/07, UK/191/2008 a UK/244/2008.

Literatúra

- Bates M.N., Smith A.H., Hopenhayn-Rich C., 1992: Arsenic ingestion and internal cancers: A review. *Am. J. Epidemiol.* 135, 462-476
- Dávila-Jiménez, M.M., Elizalde-González, M.P., Mattusch, J., Morgenstern, P., Pérez-Cruz, M.A., Reyes-Ortega, Y., Wernrich, R., Yee-Madeira, H., 2008: In situ and ex situ study of the enhanced modification with iron of clinoptilolite-rich zeolitic tuff for arsenic sorption from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 322, 527-536
- Deng S., Ting Y.P., 2007: Removal of As(V) and As(III) from water with a PEI-modified fungal biomass. *Water Sci. Tech.* 55, 177-185
- Doušová, B., Grygar, T., Martaus, A., Fuitová, L., Koloušek, D., Machovič V., 2006: Sorption of AsV on aluminosilicates treated with FeII nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.*, 302, 424-431
- Ghimire K.N., Inoue K., Yamaguchi H., Makino K., Miyajima T., 2003: Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. *Water Res.* 37, 4945-4953
- Hudak P.F., 2006: Spatial and temporal patterns of arsenic concentration in the High Plains Aquifer of Texas, USA. *Int. J. Environ. Stud.* 63, 201-209
- Chang C.-C., Ho S.-C., Tsai S.-S., Yang C.-Y., 2004: Ischemic heart disease mortality reduction in an arseniasis-endemic area in southwestern Taiwan after a switch in the tap-water supply system. *J. Toxicol. Environ. Health* 67, 1353-1361
- Loukidou M.X., Matis K.A., Zouboulis A.I., Liakopoulou-Kyriakidou M., 2003: Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass. *Water Res.* 37, 4544-4552
- Majzlan J., Lalinská B., Chovan M., Jurkovič L., Milovská S., Göttlicher J., 2007: The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4206-4220
- Murugesan G.S., Sathishkumar M., Swaminathan K., 2006: Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass. *Bioresource Technology* 97, 483-487
- Pokhrel D., Viraraghavan T., 2006: Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass. *Water Res.* 40, 549 - 552
- Seki H., Suzuki A., Maruyama H., 2005: Biosorption of chromium(VI) and arsenic(V) onto methylated yeast biomass. *J. Colloid. Interface. Sci.* 281, 261-266
- Slaninka, I., Jurkovič, L., Kordík, J., 2006: Ekologická záťaž vodného ekosystému arzénom v oblasti odkalisky Poša (Východné Slovensko). *Vodní hospodářství*, 11, 275-277
- Smedley P.L., Kinniburgh D. G., 2002: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, 517-568
- Šiljeg, M., Cerjan Stefanovič, Š., Mazaj, M., Novak Tušar, N., Arčon, I., Kovač, J., Margeta, K., Kaučič, V., Zabukovec Logar, N., 2008: Structure investigation of As(III)- and As(V)-species bound to Fe-modified clinoptilolite tuffs. *Microporous and Mesoporous Materials*, doi: 10. 1016/ j. micromeso. 2008.09.009.
- Tseng C.-H., 2005: Blackfoot disease and arsenic: A never-ending story. *J. Environ. Sci. Health* 23, 55-74.
- Volesky, B., 1990: Biosorption of heavy metals. CRC Press, Boca Raton, 396 p.

Využitie extrakcie tuhou fázou na skoncentrovanie a špeciáciu vanádu a chrómu vo vodách a ich stanovenie metódou atómovej absorpčnej spektrometrie

Lenka MACHÁČKOVÁ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra analytickej chémie,
Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava, machackoval@fns.uniba.sk

Úvod

Zvyšujúce sa množstvá toxických prvkov v zložkách životného prostredia (v ovzduší, vode a pôde) predstavujú čoraz vážnejší celosvetový problém. Činnosťou pôdných a vodných mikroorganizmov dochádza u organických látok, ktoré kontaminujú životné prostredie, k ich chemickému rozkladu. Rozdielna situácia je u kovov, ktoré nepodliehajú chemickej degradácii a majú kumulatívny charakter. Zvýšený záujem o problematiku ťažkých kovov v posledných rokoch podnietil vypracovanie spoľahlivých, selektívnych a citlivých postupov ich stanovenia. Často je však potrebné stanoviť ich stopové koncentrácie, ktoré sú pod medzou detekcie danej inštrumentálnej techniky. Ich priama analýza tak nie je možná, a preto sa musia skoncentrovať. Práve extrakcia tuhou fázou (Solid phase extraction, SPE) je v súčasnosti široko používanou prekoncentračno/separačnou metódou v analytickej chémii.

Podstatou SPE je zachytenie analytu na tuhom sorbente, cez ktorý vzorka preteká na základe rôznych molekulárných interakcií medzi analytom a sorbentom (Klouďa, 2003). Metóda pozostáva zo štyroch za sebou nasledujúcich krokov, kondicionovania pevného sorbentu, aplikácie vzorky, premytia tuhého sorbentu a elúcie cieľných analytov. Súčasným trendom je syntetizovanie nových sorbentov modifikovaním povrchu sorbenta vhodnými funkčnými skupinami za účelom zvýšenia selektivity extrakcie a použitia biologických substrátov (Camel, 2003).

V stopových množstvách je vanád esenciálny pre normálny rast bunky, ale pri vyšších koncentráciách môže pôsobiť toxicky. Z dvoch prevládajúcich chemických foriem vanádu, a to V(IV) a V(V), bolo zistené, že V(V) ako vanadičnan je toxickjší než V(IV) vyskytujúci sa vo forme vanadylového iónu (Pyrzyńska, Wierzbicki, 2004a). Pre selektívnu separáciu skoncentrovanie špecií vanádu boli použité viaceré konvenčné aniónymenné živice (Nukatsuka et al., 2002; Pyrzyńska, Wierzbicki, 2005), funkcionalizované celulózo-
vými sorbentami (Pyrzyńska, Wierzbicki, 2004b; Perényi et al., 2000) a modifikovaný silikagél (Ekinici, Köklü, 2000).

Chróm patrí medzi esenciálne mikroprvky. Z možných oxidačných stupňov chrómu sa v environmentálnych vzorkách vyskytujú predovšetkým dva, a to Cr (III) a Cr (VI). Zatiaľ čo Cr (III) je esenciálny (podieľa sa na regulácii hladiny glukózy v krvi a na syntéze nukleových kyselín), Cr (VI) je vysoko karcinogénny, má genotoxické a mutagénne účinky. Z uvedených dôvodov je teda dôležité vypracovať analytické metódy, ktoré umožňujú analýzu chrómu v jeho rôznych oxidačných stavoch (Camel, 2003). Na selektívnu prekoncentráciu Cr (III) bola použitá neutrálna alumina (Sahayam, 2002) a tiež typicky organický sorbent celulóza (Shemirani et al., 2001). Často sa používajú iónovýmenné sorbenty, ako napr. Lichrolut SAX (silný anex trimetylamínopropylchlorid) (Žemberyová et al., 2007), Amberlit LA-2 (Melaku et al., 2005) alebo Amberlit IRA-910 (Cordero et al., 2004). Amónium pyrolidín ditiokarbamát (APDC) je známe chelatačné činidlo, ktoré bolo aplikované pri extrakcii a separácii Cr (III) a Cr (VI) (Chwastowska et al., 2005).

Predkladaná práca sa zameriava na skoncentrovanie a špeciáciu V(IV) a V(V) a Cr(III) a Cr(VI) vo vzorkách vôd s využitím extrakcie tuhou fázou. Selektívna extrakcia V(V) bola dosiahnutá prídavkom komplexotvorného činidla Alizarinu Red S. Použitie boli kolónky Chromabond® NH₂. Na stanovenie vanádu metódou AAS bola použitá technika elektrotermickej atomizácie (ETAAS) a na stanovenie chrómu technika plameňovej atomizácie (FAAS).

Predkladaná práca sa zameriava na skoncentrovanie a špeciáciu V(IV) a V(V) a Cr(III) a Cr(VI) vo vzorkách vôd s využitím extrakcie tuhou fázou. Selektívna extrakcia V(V) bola dosiahnutá prídavkom komplexotvorného činidla Alizarinu Red S. Použitie boli kolónky Chromabond® NH₂. Na stanovenie vanádu metódou AAS bola použitá technika elektrotermickej atomizácie (ETAAS) a na stanovenie chrómu technika plameňovej atomizácie (FAAS).

Experimentálna časť

Použité prístroje a pracovné podmienky

Na stanovenie vanádu bol použitý atómový absorpčný spektrometer firmy Perkin-Elmer® model 5100 PC (Norwalk, USA) s elektrotermickým atomizátorom 5100 ZL v spojení s automatickým podávačom vzoriek AS-71

a tlačiarňou LQ-860 tej istej firmy. Pre odstránenie špecifickej absorpcie bola použitá Zeemanovská korekcia pozadia. Ako ochranný plyn bol použitý argón. Merania boli robené na priečne vyhrievaných pyrolytických grafitových kvetách s vloženou platformou od firmy Perkin-

Elmer®. Vyhodnotenia boli robené z integrovaných hodnôt absorpcie. Pracovné podmienky a teplotný program pre stanovenie vanádu vo vodách metódou ETAAS sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Pracovné podmienky a teplotný program pece použité pre stanovenie vanádu metódou ETAAS

Pracovné podmienky				
Zdroj žiarenia	výbojka s dutou katódou			
Vlnová dĺžka	318,4 nm			
Šírka štrbiny	0,7 nm			
Napájací prúd lampy	40 mA			
Teplotný program pece				
Krok	Teplota (°C)	Čas nárastu teploty (s)	Čas zotrvania teploty (s)	Prietok argónu (ml/min)
Sušenie 1	110	10	20	250
Sušenie 2	130	10	30	250
Pyrolýza	1500	10	20	250
Atomizácia	2500	0	5	0
Čistenie	2600	1	2	250

Na stanovenie chrómu bol použitý atómový absorpčný spektrometer firmy Perkin-Elmer® model 1100 B (Norwalk, USA) s plameňovou atomizáciou a s deutériovým korektorom pozadia. Ako zdroj žiarenia bola použitá výbojka s dutou katódou, napájací prúd výbojky 25 mA, vlnová dĺžka 357,8 nm, šírka štrbiny 0,7 nm a plameň zmes acetylén vzduch (prietok acetylénu 2,5 l/min, prietok vzduchu 5 ml/min).

Na skoncentrovanie a špeciáciu V(V) a Cr(VI) metódou SPE boli použité polypropylénové kolónky Chromabond® NH₂ obsahujúce slabý polárny aniónmienič s naviazanou aminopropylou skupinou, 500 mg/3ml (Macherey-Nagel, Germany). Ďalej boli použité analytické váhy firmy Sartorius 1702 (SRN), pH meter firmy Radex model OP 211/1 (Maďarsko) a zariadenie používané na extrakciu tuhú fázu (Merck, SRN).

Chemikálie, roztoky a vzorky

Pri práci sa používali chemikálie definovanej čistoty a deionizovaná voda (Water Pro PS, Labconco, USA). HNO₃ p.a., CH₃COOH p.a., CH₃COONa.5H₂O p.a. a Alizarin Red S p.a. (Merck, SRN).

Modelová riečna voda bola pripravená rozpustením adekvátnych množstiev CaCl₂.2H₂O p.a., NaCl p.a., MgSO₄.7H₂O p.a., KCl p.a. a (NH₄)₂HPO₄ čistý (Lachema, ČR) v 1 l deionizovanej vody. Vzorka vodovodnej vody bola odobratá po 10–minútovom odtekaní studenej vody do vopred vylúhovanej nádoby s 10 % (v/v) HNO₃.

Kalibračné roztoky na stanovenie vanádu (20–160 µg/l) boli pripravené postupným riedením základných roztokov V (V) (NH₄VO₃ v 1 mol/l HNO₃ (Bernd Kraft

GmbH, SRN)) a V (IV) (VOSO₄.5H₂O v 0,5 mol/l H₂SO₄ (Merck, SRN)) s koncentráciou 1000 mg/l v 0,2 % (v/v) HNO₃. Kalibračné roztoky na stanovenie chrómu (1–5 mg/l) boli pripravené postupným riedením základných roztokov Cr (VI) (pripravený z K₂CrO₄ v deionizovanej vode) a Cr (III) (Cr(NO₃)₃ v 0,5 mol/l HNO₃ (Merck, SRN)) s koncentráciou 1000 mg/l v 1 % (v/v) HNO₃.

Výsledky a diskusia

Skoncentrovanie vanádu (V) vo vodách technikou SPE a stanovenie metódou ETAAS

Princípom selektívnej extrakcie je tvorba chelátu medzi V (V) a Alizarínom Red S, ktorý je následne zadržovaný na sorbente, eluovaný a obsah vanádu je stanovený metódou ETAAS. V rámci optimalizácie experimentálnych podmienok SPE boli študované vplyvy viacerých experimentálnych parametrov, napr. pH vzorky, koncentrácia komplexotvorného činidla, koncentrácia elučného činidla a objem elučného činidla. Pri optimalizácii boli použité syntetické roztoky V (V), príp. V (IV) pri optimalizácii pH, v deionizovanej vode s koncentráciou 60 µg/l a objemom 50 ml. Pridávaný objem komplexotvorného činidla pre 50 ml vzorky bol 2,5 ml. pH vzorky bolo upravované na požadovanú hodnotu prídavkom octanu sodného a/alebo kyseliny octovej.

Optimálne podmienky boli dosiahnuté pri hodnote pH 5,5, koncentracii Alizarínu Red S 0,001 g/100 ml, a elúcii 5 ml 2 mol/l HNO₃. Rýchlosť prietoku vzoriek a elučných roztokov sa pohybovala v rozmedzí od 3 do 4 ml/min.

Jedným z najvýznamnejších parametrov ovplyvňujúcim účinnosť SPE je pH vzorky. Keďže komplex V (V) –ARS je stabilný v rozmedzí pH 3,0–6,5, bola v tomto prípade voľba optimálneho pH veľmi dôležitá. Sledovaný bol rozsah pH od 2 do 6,5. Pri pH vyššom ako 2 bola pozorovaná pozvoľná oxidácia V (IV) na V (V) spôso-

bená značne obmedzenou stabilitou V (IV) (je stabilný len pri pH < 2), čo znemožnilo špeciáciu vanádu. Maximálny absorpčný signál pre V (V) bol dosiahnutý pri pH 5,5. Stanovené obsahy V (V) v rôznych typoch vôd sú uvedené v tabuľke 2.

Tab. 2 Priemerné stanovené koncentrácie V (V) vo vzorkách pitnej a modelovej riečnej vody po skoncentrovaní extrakciou tuhou fázou.

Typ vody	Faktor skoncentrovania	Pridaný V (V) [µg/l]	Stanovená koncentrácia V (V)*	
			$x \pm s^{**}$ [µg/l]	výtťažnosť [%]
pitná voda	20	5	$95,8 \pm 2,43$	95,8
modelová riečna voda	20	5	$102 \pm 2,22$	102

* Vyhodnotená metódou kalibračnej krivky pre V (V) po SPE; ** priemerná koncentrácia \pm štandardná odchýlka, n = 8

Skoncentrovanie chrómu (VI) vo vodách technikou SPE a stanovenie metódou FAAS

Princípom selektívnej extrakcie Cr (VI) je sorpcia iónov Cr (VI) na sorbente pri optimálnom pH (pri ktorom nedochádza k sorpcii Cr (III)). Zachytený Cr (VI) je potom eluovaný a jeho obsah stanovený metódou FAAS. Pri optimalizácii experimentálnych podmienok SPE bol študovaný vplyv pH, koncentrácie elučného činidla a objemu elučného činidla. Pri optimalizácii boli použité

syntetické roztoky Cr (VI), príp. Cr (III) pri optimalizácii pH, v deionizovanej vode s koncentráciou 4 mg/l a objemom 25 ml. pH vzorky bolo upravované na požadovanú hodnotu prídavkom octanu sodného a/alebo kyseliny octovej. Rýchlosť prietoku vzoriek a elučných roztokov sa pohybovala v rozmedzí od 3 do 4 ml/min.

Optimálne podmienky extrakcie boli dosiahnuté pri hodnote pH 5,5 a elúcii 11 ml 3 mol/l HNO₃. Stanovené obsahy Cr (VI) po skoncentrovaní v rôznych typoch vôd sú uvedené v tabuľke 3.

Tab. 3 Priemerné stanovené koncentrácie Cr (VI) vo vzorkách pitnej a modelovej riečnej vody po skoncentrovaní extrakciou tuhou fázou.

Typ vody	Faktor skoncentrovania	Pridaný Cr (VI) [mg/l]	Stanovená koncentrácia Cr (VI)*	
			$x \pm s^{**}$ [mg/l]	výtťažnosť [%]
pitná voda	20	0.1	$1,92 \pm 0,10$	95,9
modelová riečna voda	20	0.1	$1,94 \pm 0,11$	96,8

* Vyhodnotená metódou kalibračnej krivky pre Cr (VI) po SPE; ** priemerná koncentrácia \pm štandardná odchýlka, n = 6

Záver

Techniku extrakcie tuhou fázou je možné použiť nielen na skoncentrovanie analytu, odseparovanie mnohých nežiaducich doprevádzajúcich zložiek matrice, ale aj na špeciáciu rôznych foriem sledovaných analytov. V uvedenej práci bola technika SPE použitá na skoncentrovanie V (V) pred jeho stanovením technikou ETAAS a na skoncentrovanie a špeciáciu Cr (VI) pred jeho stanovením technikou FAAS. V práci boli použité kolónky Chromabond NH₂. Navrhnuté a zoptimalizované postupy poskytovali kvantitatívne výsledky, je možné ich použiť na špeciáciu Cr (III) a Cr (VI) a na skoncentrovanie V (V) a Cr (VI) v rôznych typoch reálnych vodných vzoriek.

Ďakovanie. Práca bola vypracovaná za podpory Grantu Univerzity Komenského (grant č. UK/324/2008) a Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied (grant VEGA č. 1/0430/08).

Literatúra

- Camel, V., 2003: Solid phase extraction of trace elements, Spectrochim. Acta Part B, 58, 1177–1233
- Cordero, M.T.S., Vereda Alonso, E.I., García de Torres, A., Cano Pavón, J.M., 2004: Development of a new system for the speciation of chromium in natural waters and human urine samples by combining ion exchange and ETA-AAS, J. Anal. At. Spectrom., 19, 398–403
- Ekinçi, C., Köklü, Ü., 2000: Determination of vanadium, manganese, silver and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica-gel modi-

-
- fied with 3-aminopropyltriethoxysilane, *Spectrochim. Acta Part B*, 55, 1491–1495
- Chwastowska, J., Skwara, W., Sterlińska, E., Pszonicki, L., 2005: Speciation of chromium in mineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 66, 1345–1349
- Klouda, P., 2003: *Moderní analytické metody*, Nakladatelství P. Klouda, Ostrava, s. 46
- Melaku, S., Cornelis, R., Vanhaeck, F., Dams, R., Moens, L., 2005: Method development for the speciation of chromium in river and industrial wastewater using GFAAS, *Microchim. Acta.*, 150, 225–231
- Nukatsuka, I., Shimidzu, Y., Ohzeki, K., 2002: Determination of V(IV) and V(V) by electrothermal atomic absorption spectrometry following selective solid-phase extraction and the study on the change in the oxidation state of vanadium species in seawater during the sample storage, *Analytical Sciences*, 18, 1009–1014
- Perényi, K.Z., Lásztity, A., Lévai, Á.K., 2000: On-line preconcentration and GFAAS determination of trace metals in waters, *Microchem. J.*, 67, 181–185
- Pyrzyńska, K., Wierzbicki, T., 2004a: Determination of vanadium species in environmental samples, *Talanta*, 64, 823–829
- Pyrzyńska, K., Wierzbicki, T., 2004b: Solid-phase extraction for preconcentration and separation of vanadium species in natural waters, *Microchim. Acta*, 147, 59–64
- Pyrzyńska, K., Wierzbicki, T., 2005: Pre-concentration and separation of vanadium on Amberlite IRA-904 resin functionalized with porphyrin ligands, *Anal. Chim. Acta*, 540, 91–94
- Sahayam, A.C., 2002: Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in potable waters by using activated neutral alumina as collector and ET-AAS for determination, *Anal. Bioanal. Chem.*, 372, 840–842
- Shemirani, F., Rajabi, M., 2001: Preconcentration of chromium(III) and speciation of chromium by electrothermal atomic absorption spectrometry using cellulose adsorbent, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 371, 1037–1040
- Žemberyová, M., Chromá, O., Shearman, A., Hagarová, I., 2007: Špeciácia chrómu a anorganických foriem arzénu vo vodách s využitím extrakcie tuhú fázou a atómovej absorpčnej spektrometrie, *Chemické listy*, 101, 303–309.

Aké sú a čo vypovedajú monazity z fylitov príkrovu Bôrky?

Štefan MÉRES¹, Patrik KONEČNÝ², Peter IVAN¹, Milan SÝKORA³
a Roman AUBRECHT³

¹Katedra gechémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave,
Mlynská dolina, 842 15, Bratislava, meres@fns.uniba.sk

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

³Katedra geológie a paleontológie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava.

What are and which predicate the monazites from phyllites of the Bôrka Nappe (Meliatic Unit, Slovakia)?

Zonal monazite in the form of plentiful postectonic porphyroblasts have been identified in the sericite phyllites of the Hačava Fm. of the Bôrka Nappe between Honca and Štítnik villages. Results of dating by CHIME method indicate monazite the resulting age 111 ± 4.1 Ma. This is age of the retrogressive metamorphism in the greenschist facies conditions connected with exhumation of the HP/LT metamorphosed mélangé which was created in the accretionary prism during the subduction of the Meliatic Ocean in the Upper Jurassic time.

Key words: monazite microprobe dating; phyllites, Bôrka nappe, Meliaticum, Slovakia

Úvod

Príkrov Bôrky je zachovalý reliktný akrečnej prizmy spojenej so subdukciou triasovo-jurského Meliatského oceánu. V príkrove Bôrky bolo vyčlenených šesť formácií (Ivan 2007): (1) nižnoslanská, (2) jasovská, (3) bučinská, (4) hačavská, (5) kobeliarovská a (6) steinbergská. V tejto práci prezentujeme predbežné výsledky zo štúdiá monazitov, ktoré sme zistili v sericitických fylitoch z hačavskej formácie.

Rozšírenie a litológia Hačavskej formácie

Hačavská formácia vystupuje najmä medzi Kobeliarovom a Dobšinou a pravdepodobne k nej patrí aj oblasť na JZ od obce Honca. Táto formácia prevláda vo východnej časti príkrovu Bôrky a jej látkovú náplň tvoria rôzne typy pelagických metasedimentov a metabazity. Hačavská formácia ako celok podľahla progresívnej subdukčnej metamorfóze v podmienkach vysokých tlakov a nízkych teplôt (HP/LT). Znaky retrogresie v nízkotlakových a v nízkoteplotných podmienkach (LP/LT) boli pozorované iba v matrici melánže.

Pelagické metasedimenty hačavskej formácie predstavujú také petrografické typy ako: metaprachovce, albitické fylity, chloritoidové bridlice, radiolarity s glaukofánom, metasilicity s fosfátmi, metasilicity s prímiesou bázičného vulkanogénneho materiálu a metakarbonáty (Mérés et al., 2008). Metaprachovce tvorí najmä albit, menej je zastúpený sericit a kremeň. Metaprachovce sa často striedajú s polohami sericitických fylitov aj v mikroskopickej škále. V sericitických fylitoch prevláda sericit, kremeň a albit (Obr. 1). Často sú v nich zachované prechodné typy svetlej slúdy medzi mladším muskovitom a starším paragonitom. Albitické fylity sú charakteristické syntektonickými albitmi, ktoré sa vyskytujú v prevažne kremeň-albitickej matrix a striedajú sa s polohami s prevahou sericitu. Chloritoidové bridlice sú nápadné sin- a post-tektonickými porfyroblastami chloritoidu, po ktorom sú často prítomné iba pseudomorfózy minerálov fácie zelených bridlíc. Radiolarity s glaukofánom sú tiež intenzívne diagneticky a metamorfne rekryštalizované. Metasilicity s fosfátmi tvoria tenké polohy v HP/LT metamorfovaných radiolaritoch a často sa striedajú aj s polohami glaukofánitov a s polohami tvorenými metasilicitymi s glaukofánom a so zhlukmi fosfátových minerálov. Metasilicity s prímiesou bázičného vulkanogénneho materiálu sú charakteristické významným zastúpením modrých, opticky zonálnych amfibolov a rudným pigmentom. Z karbonátov v skúmanej oblasti prevládajú biele kryštalické vápence označované ako hončianske vápence (Mello et al., 1997).

Monazity v sericitických fylitoch Hačavskej formácie

V sericitických fylitoch s reliktnými paragonitmi sme zistili početný výskyt monazitov. Monazity reprezentujú väčšinou idiomorfne, zriedkavejšie alotriomorfne porfyroblasty veľké od 30 μm do 500 μm . Monazity sú evidentne post-tektonické (obr. 1 a 2). Charakteristická, najmä pre najväčšie monazity, je ich výrazná oscilačná zonálnosť (obr. 3 a 4). Pre skúmané monazity je tiež typické, že uzatvárajú početné inklúzie SiO_2 .

Datovanie monazitov

Študované monazity boli za účelom datovania analyzované pomocou elektrón-optického mikroanalyzátoru Cameca SX-100 na oddelení elektrónovej mikroanalýzy na ŠGÚDŠ v Bratislave. Analýzy sa vykonávali pri urýchľovacom napätí 15 KV, vzorkovom prúde 100 nA s defokusaným elektrónovým lúčom 5–10 μm . Na dosiahnutie potrebnej presnosti merania prvkov bol volený dlhý merací čas, Pb 180 s, U 80 s Y 40 s a ostatné prvky 15-30 s. Na kalibrovanie mikroanalyzátoru boli využité prírodné aj syntetické minerály a materiály: Al-Al₂O₃, Si-SiO₂, P-apatite, Ca-wollastonite, Y-YPO₄, La-LaPO₄, Ce-CePO₄, Gd-GdPO₄, Yb-YbPO₄, Sm-SmPO₄, Pr-PrPO₄, Er-ErPO₄, Nd-NdPO₄, Lu-LuPO₄, Ho-HoPO₄, Dy-DyPO₄, Tb-TbPO₄, Pb-PbS, U-UO₂ a Th-ThO₂.

V chemickom zložení sa pozorovaná oscilačná zonalnosť monazitov prejavuje relatívne nižšími obsahmi Ce₂O₃ (27 %) a vyššími obsahmi Nd₂O₃ (19,2 %), Sm₂O₃ (3,7 %) a ThO₂ (4,8 %) v centrách študovaných monazitov a nižšími obsahmi Nd₂O₃ (16 %) Sm₂O₃ (0,7 %) a ThO₂ (0,1 %) a vyššími obsahmi Ce₂O₃ (36,6 %) na okrajoch porfyroblastov monazitu.

Z chemických analýz post-tektonických monazitov zo sericitických fylitov, metamorfovaných pôvodne v HP/LT podmienkach (relikty paragonitu, pseudomorfózy po staršom amfibole - glaukofáne?), ktoré sme zistili v hačavskej formácii príkrovu Bôrky, bol vypočítaný monazitový výsledný vek $111 \pm 4,1$ Ma. Na výpočet veku sme využili program MONDAT, ktorý zahŕňa štatistickú metodiku podľa Montela (1996). Výsledný vek bol vypočítaný váženým priemerom individuálnych (zdanlivých) vekov, kde váhou bola chyba stanovenia individuálneho veku.

Diskusia

V orogéne Západných Karpát je meliatikum megajednotkou typickou výskytom mezozoických pelagických metasedimentov a metabazaltov, ktoré sú považované za súčasť rozčlenených ofiolitov mezozoického veku. Príkrov Bôrky reprezentuje relikť metamorfovej akrečnej prizmy subdukovaného triasovo-jurského Meliatského oceánu. Spoločným znakom všetkých jeho formácií staropaleozoického (?) až mezozoického veku (nižnoslanskej, jasovskej, bučinskej, hačavskej, kobeliarovskej, steinbergskej) je uplatnenie sa HP/LT metamorfózy. Táto metamorfóza bola priamo spätá so subdukciou a jej vek bol určený na 160-150 Ma (Faryad & Henjes-Kunst, 1997, Dallmeyer et al., 2008). Následná exhumácia príkrovu Bôrky a jeho štruktúrna transformácia do sústavy čiastkových príkrovov bola sprevádzaná retrográdnou metamorfózou až do podmienok fácie zelených bridlíc.

V sericitických fylitoch mezozoickej hačavskej formácie, sme preukázateľne identifikovali aj relikty HP/LT metamorfózy (paragonit, pseudomorfované pôvodné amfiboly - glaukofány?) a pozorovali sme aj následnú inten-

zívnu rekrystalizáciu pôvodnej HP/LT metamorfnej paragenézy v podmienkach fácie zelených bridlíc. V takýchto fylitoch sa vyskytujú aj post-tektonické, porfyroblastické, zonálne monazity. Zo štruktúrnej pozície monazitov v sericitických fylitoch je zrejme, že začiatok ich blastézy a teda aj zistený monazitový výsledný vek zodpovedá tejto metamorfnej udalosti. Vypočítaný monazitový výsledný vek $111 \pm 4,1$ Ma preto považujeme za vek, ktorý zodpovedá retrográdnej metamorfóze pelagických metasedimentov vo fácií zelených bridlíc. Tento vek teda vymedzuje aj vek exhumácie melánže hačavskej formácie ako aj ostatných jednotiek príkrovu Bôrky a vek ich transformácie do sústavy čiastkových príkrovov. Podobný vek bol zaznamenaný ⁴⁰Ar/³⁹Ar celohorninovým datovaním z fylitov pripisovaných gemerickému permu v podloží príkrovu Bôrky ($105,8 \pm 1,5$ Ma, Dallmeyer et al. 2008), ktorý bol interpretovaný ako plató veku vzniku svetlej sľudy v sericitických fylitoch počas nízkostupňovej metamorfózy a koexistujúcej deformácie a za vek redepozície meliatika do komplexu vnútorných karpatských príkrovov.

Záver

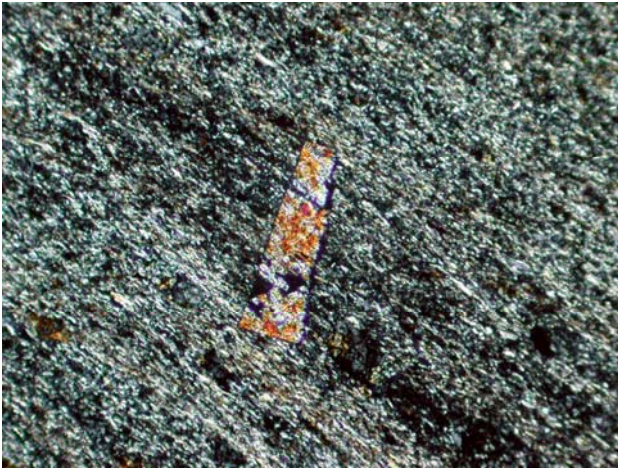
V sericitických fylitoch z hačavskej formácie príkrovu Bôrky medzi Honcami a Štítnikom sme identifikovali početné porfyroblasty post-tektonických zonálnych monazitov. Výsledky datovania metódou CHIME udávajú monazitový výsledný vek $111 \pm 4,1$ Ma. Tento spodnokarbonský vek (apt-alb) priradujeme retrográdnej metamorfóze pelagických metasedimentov vo fácií zelených bridlíc spojenej s exhumáciou príkrovu Bôrky a tektonickej transformácie jeho jednotiek do sústavy čiastkových príkrovov.

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

Literatúra

- Bajaník, Š., Hanzel, V., Ivanička, J., Mello, J., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vozár, J., Vozárová, A., 1983: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria – východná časť v mierke 1:50 000. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 1-223.
- Dallmeyer, R.D., Neubauer, F., Fritz, H. 2008: The Meliata suture in the Carpathians: Regional significance and implications for the evolution of high-pressure wedges within collisional orogens. Geological Society Special Publication. 298, 101-115.
- Faryad, S. W., 1988: Glaucofanized amphibolites and gneisses near Rudník (Slovenské rudohorie Mts.). Geol. Zbor. Geologica carpath., 39, 747-763.
- Faryad, S. W., 1998: Vysokotlakové metamorfované horniny meliatskej jednotky versus príkrov Bôrky; ich korelácia s obliakmi modrých bridlíc v zlepenoch klapskej jednotky bradlového pásma – diskusia. Mineralia slov., 30, 235-240.

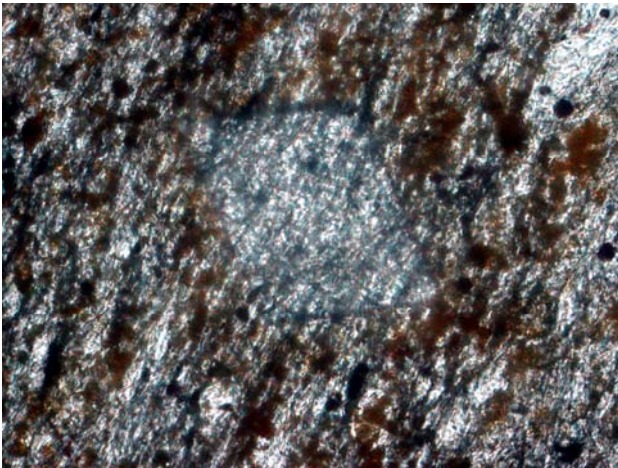
-
- Faryad, S.W. & Henjes-Kunst, F., 1997: Petrologic and geochronologic constraints on the tectonometamorphic evolution of the Meliata unit blueschists, Western Carpathians (Slovakia). In: Grecula, P., Hovorka D. & Putiš M. (eds.), Geological evolution of the Western Carpathians, Geol. Survey Slovak Rep., Bratislava, 145-154.
- Faryad, S.W., 1995: Petrology and phase relations of low-grade high-pressure metasediments from the Meliata unit, Western Carpathians, Slovakia. *Eur. J. Mineral.*, 7, 71-87.
- Fusán, O., 1959: Poznámky k mladšiemu paleozoiku gmeríd. *Geol. Práce, Zoš.*, 55, 171-181
- Hanzel, V., Hók, J., Kováč, P., Slavkay, M., Steiner, A., 1997: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského krasu 1: 50 000. Bratislava, Vyd. D. Štúra, 1-255.
- Ivan, P., 1999: Vysokotlakovo-nízokoteplotne metamorfované vápenato-alkalické bazalty príkrovu Bôrky: významný horninový typ k poznaniu mechanizmov subdukcie a tektonického vývoja Západných Karpát. In: Ďurža O. & Rapant S. (eds.): *Geochémia 1999. Konf. Symp. Sem.*, Bratislava, Geol. Služba Slov. Rep., 49-52.
- Ivan, P., 2002: Relics of the Meliata Ocean crust: Geodynamic implications of mineralogical, petrological and geochemical proxies. *Geologica carpath.*, 53, 245-256.
- Ivan, P., 2007: Litostratigrafické jednotky príkrovu Bôrky: ich stručná charakteristika a možný pôvod. In: Zborník príspevkov z konferencie Cambelove dni 2007 „Geochémia v súčasných geologických vedách“, Remata, 18. - 20. máj 2007, L. Jurkovič edit., 42-48.
- Mello, J., Elečko, M., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vass, D., Vozárová, A., Gaál, L., Montel, J.M., Foret, S., Veschambre, M., Nicollet, C., Provost, A., 1996: Electron microprobe dating of monazite. *Chemical Geology*, 131, 37-53.
- Mello, J., Reichwalder, P., Vozárová, A., 1998: Bôrka Nappe: high-pressure relic from the subduction-accretion prism of the Meliata ocean (Inner Western Carpathians, Slovakia). *Slovak geol. Mag.*, 4, 261-273.
- Méres, Š., Ivan, P., Aubrecht, R., Sýkora, M. 2008: Litológia príkrovu Bôrky medzi Honcami a Štítnikom - metasedimenty. Zbor. príspevkov z konferencie Cambelove dni 2008 "Geochémia základná a aplikovaná veda". Remata, 30. máj – 1. jún 2008, L. Jurkovič edit., 69-72.



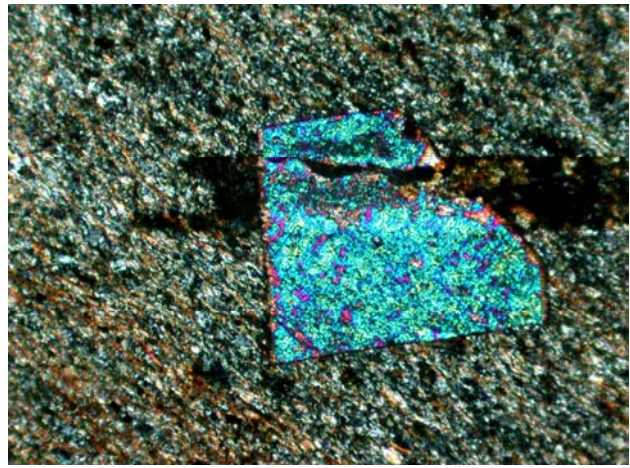
Obr. 1 Sericitický fylit s reliktnými paragonitmi a s post-tektonickým monazitom. Hačavská formácia, príkrov Bôrky, SZ od obce Honce. X pol.



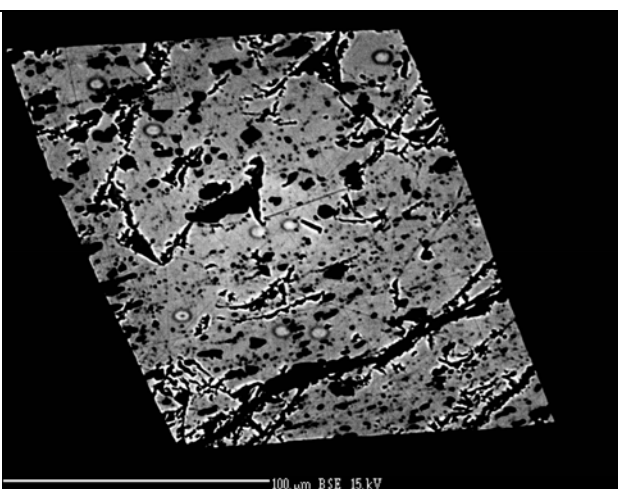
Obr. 2 Pseudomorovaný amfíbol (pôvodne glaukofán?) v sericitickom fylite. Hačavská formácia, príkrov Bôrky, SZ od obce Honce. X pol.



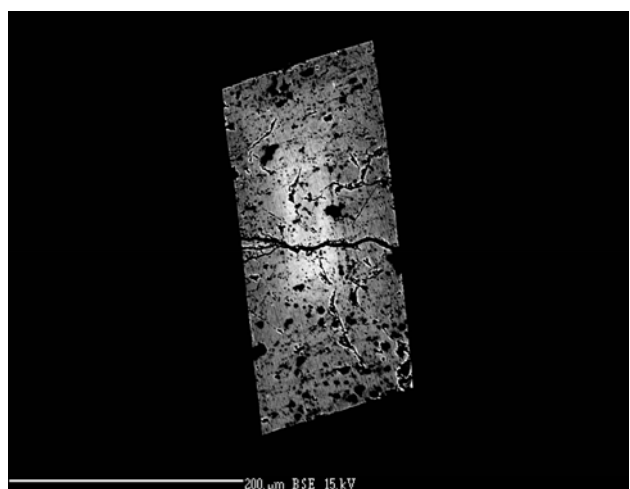
Obr. 3 Posttektonický idiomorfny porfyroblast monazitu v sericitickom fylite z príkrovu Bôrky, SZ od obce Honce. II pol.



Obr. 4 Posttektonický idiomorfny porfyroblast monazitu v sericitickom fylite z hačavskej formácie. Príkrov Bôrky, SZ od obce Honce. X pol.



Obr. 5 BSE obraz idiomorfneho zonálneho porfyroblastu monazitu v sericitickom fylite z hačavskej formácie. Príkrov Bôrky, SZ od obce Honce.



Obr. 6 BSE obraz idiomorfneho zonálneho porfyroblastu monazitu v sericitickom fylite z hačavskej formácie. Príkrov Bôrky, SZ od obce Honce.

Lantanoidy v pelagických sedimentoch Západných Karpát – prvé výsledky a predbežné závery

Štefan MÉRES¹, Dušan PLAŠIENKA², Jozef MICHALÍK³ a Štefan JÓZSA²

¹Katedra geochemie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, meres@fns.uniba.sk

²Katedra geológie a paleontológie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina – G, 842 15 Bratislava

³Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, P.O. Box 106, 840 05 Bratislava

Úvod

V mezozoických sukcesiách Západných Karpát sú hlbokovodné sedimenty zastúpené v mnohých stratigrafických profiloch. Geochemickej analýze sme podrobili pelagické sedimenty z troch profilov, ktoré majú odlišnú litológiu a sedimentovali v rôznych prostrediach. Cieľom štúdie bolo overiť výpovednú hodnotu geochemických údajov a ich kompatibilitu/nekompabilitu s výsledkami starších analýz týchto panví založených na biostratigrafických, paleoekologických a paleoklimatologických údajoch.

Geológia a litológia

Ždiarske súvrstvie. Ako prvý bol študovaný typový profil vrchnotriasovou až spodnokriedovou sekvenciou zo zliechovskej panvy v záreze cesty Zliechov-Čičmany (Borza et al. 1980, Michalík 1985, 2007). Študované vzorky kremito-karbonátových kalových sedimentov sú zaraďované do stredno-vrchnojurského ždiarskeho súvrstvia. Toto súvrstvie predstavuje produkty dna extenznej panvy so stenčujúcou sa kôrou, submarinnými (hydrotermálnymi ?) exhaláciami (Jach, 2003, 2005) a sedimentáciou blízko úrovne CCD. V súvrství bolo zistených sedem horizontov surčiteľnou mikrofaunou radiolárií (bajok- kimeridž). Po tomto období nastalo postupné zvyšovanie obsahu CaCO₃ v sedimente. Jaseninské súvrstvie, ktoré zastupuje vrchnojurskú sedimentáciu, naznačuje pozíciu v oblasti osovej časti panvy, so stálym substratálnym rozpúšťaním časti planktogénnych karbonátov a s akumuláciou jemného terrigénneho materiálu. Analyzovaná časť sukcesie zaznamenáva náhle prehĺbenie panvy od hemipelagických spodnojurských vápencov cez kondenzované toarské-adnetské vápence, aalénske kremité vápence k eupelagickému ždiarskemu súvrstviu.

Tissalské a lalinocké súvrstvie. Ako druhý bol študovaný profil súvrstvia ílovito-kremito-karbonátových kalových sedimentov v kameňolome pri obci Kamienska (*tissalské súvrstvie*, Muratov & Maslakova, 1950 a *lali-*

nocké súvrstvie, Scheibner & Scheibnerová, 1958, *Kapušnica Fm., Rudina mb. a Jaworki Fm., Brynczkova Mb.* podľa Birkenmajer, 1977). Toto súvrstvie je tvorené pestrými sivastými, žltkastými až krémovými fľakatými slieňmi, silicitmi a vápencami s polohami čiernych vápencov. Na základe mikrofauny planktonických foraminifer radíme študované súvrstvia do vrchného albu-vrchného cenomanu. Súvrstvia týchto pestrých slieňov predstavujú čisté pelagické sedimenty usadené nad CCD, iba vzácne sa v nich vyskytuje terigénna prímes. V slieňoch sú hojne zastúpené radiolárie, čo je typické pre pelagické usadeniny tohoto veku v pieninskom bradlovom pásme (Bak, 1995, Scheibner, 1958). Stratigraficky staršie usadeniny sú často bohato bioturbované, čo poukazuje na dobre vetranú panvu s množstvom infauny. V stratigraficky mladších sedimentoch sa bioturbácie neobjavujú alebo objavujú len sporadicky. V analyzovaných súvrstviach môžeme pozorovať postupné zmeny v asociáciách mikro a makrofauny, závislých na paleo-podmienkach v panve.

Lazianske súvrstvie belickej jednotky. V treťom profile boli študované vrchnojurské ílovito-kremité pelagické sedimenty s Mn-mineralizáciou z lazianskeho súvrstvia belickej jednotky, ktoré vystupujú na sz. hrebeni Humienca nad oblasťou nazvanou Rázová (Soták et al., 1993) a v oblasti nazývanej Lazy (Plašienka et al., 1994, Plašienka & Ožvoldová, 1996). Podľa biostratigrafického vyhodnotenia radiolárií z červených doskovitých, úplne nevápnitých radiolaritov v hornej (najstaršej) časti profilu sú tieto v diapazóne vrchný oxford – spodný berias (Peterčáková in Plašienka et al., 1994), resp. vrchný kelovej – vrchný titón (Plašienka & Ožvoldová, 1996). Vo výbrusoch študovaných vzoriek radiolaritov možno pozorovať rozptýlenú Mn-mineralizáciu vo forme submikroskopického pigmentu. V diageneticky rekryštalizovaných radiolaritoch/silicitoch je Mn-mineralizácia remobilizovaná do SiO₂ žiliek. V komplexe tmavosivých nevápnitých ílovo-kremitých bridlic boli ojedinele pozorované spodnokriedové silicifikované foraminifery (Kullmanová & Gašpariková, 1982; Soták in Plašienka et al.,

1994; Putiš et al., 2006, 2008). V študovaných pelagických íloch sme pozorovali, tak ako v prípade radiolaritov, drobný rozptýlený pigment Mn-mineralizácie, ktorý podmieňuje ich tmavú farbu. Dôležitým faktom sú aj synsedimentárne prechody medzi radiolaritmi a ílmi v mikroskopickej škále. V pozíčne najnižšej, ale stratigraficky najmladšej časti profilu, sú v takýchto tmavých briliách tenké laminy distálnych siliciklastických turbiditov, ktoré naznačujú prechod do senónskeho flyšového hornobelického súvrstvia.

Chemické zloženie pelagických sedimentov

Rôzna litológia a sedimentačné prostredie pelagických sedimentov z jednotlivých mezozoických sukcesí je očividná už na základe analýzy obsahov hlavných prvkov.

Hlbokovodné sedimenty zo ždiarskeho súvrstvia vytvárajú trend, ktorý je typický stabilnými a nízkymi hodnotami Al_2O_3 (< 5 hm. %; obr. 1), variabilnými obsahmi SiO_2 (20-50 hm. %) a variabilnými obsahmi CaO (25-40 hm. %; obr. 2).

Pelagické sedimenty tissalského a lalinockého súvrstvia vytvárajú trend (Obr. 1 a 2), ktorý je charakterizovaný rastom obsahov Al_2O_3 (3-11 hm. %), rastom obsahov SiO_2 (15-50 hm. %) za súčasného poklesu obsahov CaO (45-15 hm. %). Typická pre tieto sedimenty je pozitívna korelácia Fe_2O_3 a K_2O vs. Al_2O_3 (obr. 3 a 4).

Pelagické sedimenty lazianskeho súvrstvia belickej jednotky vytvárajú trend, ktorý sa prejavuje negatívnou koreláciou SiO_2 vs. Al_2O_3 (obr. 1) a pozitívnou koreláciou Fe_2O_3 a K_2O vs. Al_2O_3 (obr. 3 a 4). Absenciu karbonátov a plagioklasov v týchto hlbokovodných sedimentoch dokladajú aj veľmi nízke obsahy CaO a Na_2O (< 0,1 hm. %).

Obrazy PAAS normalizovaných REE (obr. 6-10) veľmi dobre dokladajú rôznu litológiu a prostredie sedimentácie študovaných pelagických sedimentov z jednotlivých profilov.

Hlbokovodné sedimenty zo ždiarskeho súvrstvia majú nižšie ΣREE , ako sú v PAAS, a majú výraznú negatívnu Ce-anomáliu (Ce/Ce^*). ΣREE sú najnižšie vo vzorkách s najvyššími obsahmi CaCO_3 (obr. 6). Pelagické sedimenty tissalského a lalinockého súvrstvia majú podobné charakteristiky REE ako predošlé sedimenty. Rozdiel je najmä v nižšej hodnote negatívnej Ce/Ce^* a v relatívne vyšších obsahoch LREE (obr. 7).

Distribúcie REE pelagických ílov lazianskeho súvrstvia belickej jednotky (LSBJ) majú ploché obrazy normalizovaných REE, typy s vyšším obsahom SiO_2 majú najnižšie ΣREE a tieto vzorky nemajú žiadnu alebo majú slabú pozitívnu Ce/Ce^* . V porovnaní so silicitmi a radiolaritmi majú pelagické íly relatívne najvyššie ΣREE , ktoré sú však nižšie ako v PAAS (obr. 8).

Radiolarity a silicity LSBJ vytvárajú dve skupiny:

1. skupina má ploché obrazy REE bez Ce/Ce^* resp. niekedy s malou pozitívnou Ce/Ce^* , tieto obrazy sú veľmi

podobné obrazom REE z pelagických ílov (obr. 9); 2. skupina je charakterizovaná negatívnou Ce/Ce^* a plochými navzájom paralelnými obrazmi normalizovaných REE (obr. 10).

Diskusia a závery

V prípade sedimentárnych hornín všeobecne, a u hlbokovodných sedimentov zvlášť, je veľmi málo pravdepodobné očakávať, že budú jednozložkové. Pri interpretácii chemického zloženia takýchto hornín je preto nutná dôsledná komplexná analýza študovaného materiálu. Takejto analýze sme podrobili vybrané hlbokovodné sedimenty z troch rôznych sukcesí. Rôzne sedimentačné prostredie a rôzne kvantitatívne zastúpenie hlavných zložiek v študovaných pelagických sedimentoch vyjadrujú tri rôzne trendy v zmene ich chemického zloženia (obr. 1). *Hlbokovodné sedimenty zo ždiarskeho súvrstvia* tvoria trend typický pre miešanie sa dvoch zložiek v sedimente: (1) organogénneho SiO_2 (radiolárie) a (2) chemogénneho/organogénneho? CaCO_3 . *Pelagické sedimenty tissalského a lalinockého súvrstvia* vytvárajú trend zmeny obsahov hlavných prvkov typický pre miešanie sa troch zložiek v sedimente: (1) organogénneho SiO_2 (radiolárie), (2) chemogénneho/organogénneho? CaCO_3 a (3) siliciklastického materiálu. *Pelagické sedimenty lazianskeho súvrstvia belickej jednotky* charakterizuje trend zmeny hlavných prvkov typický pre miešanie sa troch zložiek v sedimente: (1) organogénneho SiO_2 (radiolárie) a (2) siliciklastického materiálu (pelagických ílov) a (3) Mn-rozptýlenej mineralizácie.

Výsledná distribúcia lantanoidov v pelagických sedimentoch je všeobecne kontrolovaná detritickým materiálom (eolický, vulkanický, siliciklastický), v prípade chemogénnych a organogénnych sedimentov najmä chemickým zložením vody, obsahom SiO_2 , obsahom CaCO_3 , oxidačno-redukčnými podmienkami v sedimentačnom prostredí, prítomnosťou C_{org} . a pod. (Elderfield et al. 1981, DeBaar 1985, Elderfield 1988, Murray et al. 1990, Holser 1997).

Distribúcia REE v pelagických sedimentoch zo ždiarskeho súvrstvia je evidentne kontrolovaná najmä zložením oceánskej vody a rôznym kvantitatívnym zastúpením SiO_2 a CaCO_3 . Z oceánskej vody "zdedili" tieto sedimenty negatívnu Ce/Ce^* , čo je v súlade s ich organogénnym/chemogénnym? pôvodom. Z distribúcie REE (obr. 6) je zrejvý zried'ovací efekt CaCO_3 na cekovú ΣREE (nižšia ΣREE s rastom obsahu CaCO_3). Spoločné prostredie sedimentácie vyjadrujú skoro ideálne paralelné obrazy PAAS normalizovaných REE. Absencia resp. bezvýznamné zastúpenie siliciklastického materiálu je doložené aj nízkymi obsahmi K_2O a Al_2O_3 (obr. 2).

Distribúcia REE v pelagických sedimentoch tissalského a lalinockého súvrstvia je okrem tých istých faktorov, ako v prípade pelagických sedimentov zo ždiarskeho

súvrstvia, ovplyvnená aj prítomnosťou siliciklastického materiálu, na ktorý poukazuje pozitívna korelácia Fe_2O_3 a K_2O vs. Al_2O_3 (obr. 1, 3 a 4). Prítomnosť siliciklastického materiálu má za následok relatívne vyššie ΣREE v porovnaní so sedimentami ždiarskeho súvrstvia. Nižšia hodnota negatívnej Ce/Ce^* poukazuje na relatívne menšiu hĺbku sedimentačného bazéna. Paralelné obrazy PAAS normalizovaných REE potvrdzujú spoločné a stabilizované sedimentačné prostredie aj v prípade tejto skupiny pelagických sedimentov.

Distribúcia REE vo vrchnojurských ílovito-kremitych pelagických sedimentoch s Mn-mineralizáciou lazianskeho súvrstvia belickej jednotky (LSBJ) je evidentne kontrolovaná obsahmi REE v jednotlivých zložkách týchto sedimentov: (1) v organogénnom SiO_2 (radiolárie), (2) v siliciklastickom materiáli (pelagické íly) a (3) v Mn-mineralizácii. Ploché obrazy PAAS normalizovaných REE pelagických ílov bez, prípadne s miernou pozitívnou Ce/Ce^* , poukazujú na ich detritický pôvod, na prítomnosť Mn-mineralizácie a na oxidačné podmienky v pôvodnom sedimentačnom prostredí (obr. 8).

Identická distribúcia REE v 1. skupine radiolaritov a diagenetických silicítov je v prípade (a) radiolaritov výsledkom "prekrytia" charakteristík REE v dôsledku ich značne vyšších obsahov v pelagických íloch a (b) v prípade silicítov poukazuje na ich diagenetickú remobilizáciu z pelagických ílov (obr. 9). Nízke ΣREE sú výsledkom vysokých obsahov SiO_2 v tejto skupine radiolaritov a diagenetických silicítov (obr. 1).

Paralelné a negatívnu Ce/Ce^* nápadné obrazy PAAS normalizovaných REE 2. skupiny radiolaritov a diagenetických silicítov zasa poukazujú na diagenetickú remobilizáciu silicítov tejto skupiny z radiolaritov. Mn-mineralizácia má komplementárne charakteristiky REE v porovnaní s oceánskou vodou (typická je pozitívna Ce/Ce^*) a preto je pravdepodobne hodnota pôvodnej negatívnej Ce/Ce^* radiolaritov skreslená (nižšia). Chemické zloženie pelagických sedimentov LSBJ tak poukazuje na typické oceánske podmienky.

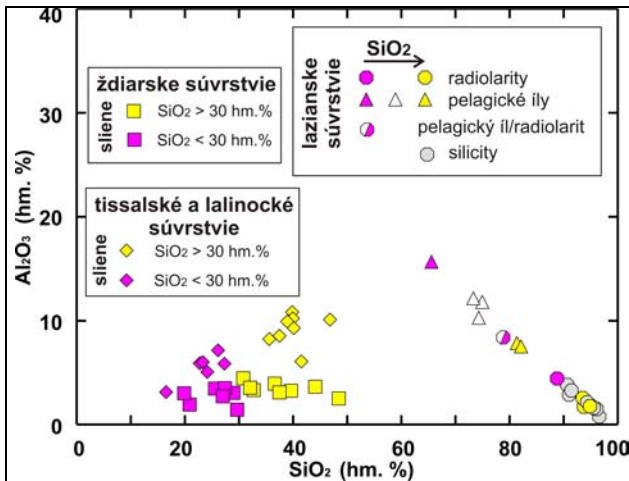
Prvé výsledky analýzy distribúcie lantanoidov v pelagických sedimentoch poukazujú na perspektívu takýchto štúdií pre paleoceanografiu mezozoických sukcesii Západných Karpát.

PodĎakovanie: „Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0571-06“ a grantom VEGA 1/4035/07 a VEGA č. 1/4039/07.

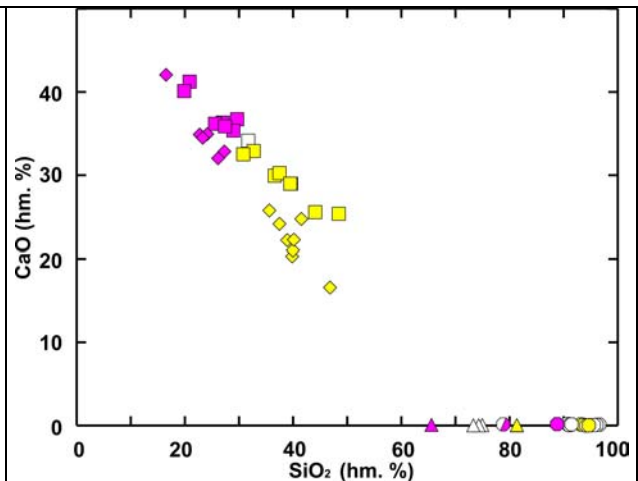
Literatúra

Bąk, M., 1995: Mid Cretaceous Radiolaria from the Pieniny Klippen Belt, Carpathians. Poland, Cretaceous Research, 16, 1 - 23.
 Birkenmajer, K., 1977: Jurassic and Cretaceous lithostratigraphic units of the Pieniny Klippen Belt, Carpathians, Poland. Studia Geologica Polonica, Warszawa, 45, 1 - 158.
 Borza, K., Gašpariková, V., Michalík, J. & Vašíček, Z., 1980: An Upper Jurassic-Lower Cretaceous sequence of the Kríž-

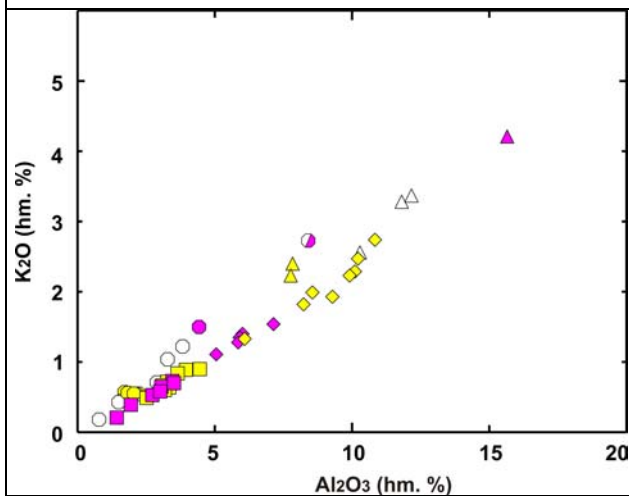
na Nappe (Fatric), Strážovské vrchy Mts. Geol. Zbor. Geol. Carpath. 31, 4, 541—562.
 DeBaar, H.J.W., Bacon, M.P., Brewer, P.G. & Bruland, K.W., 1985: Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 1943-1959.
 Elderfield, H., 1988: The oceanic chemistry of the rare-earth elements. Philos. Trans. R. Soc. London A, 325, 105-126.
 Elderfield, H., Hawkesworth, C.J., Greaves, M.J. & Calvert, S.E., 1981: Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 513-528.
 Holser, W.T., 1997: Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. Palaeogeogr. Palaeoclimatol., 132, 309-324.
 Jach, R., 2003: Lower Jurassic spiculite series from the Krížna Unit in the Western Tatra Mts, Western Carpathians, Poland. Ann. Soc. Geol. Polon., 72, 131 - 144.
 Jach, R., 2005: Storm-dominated deposition of the Lower Jurassic crinoidal limestones in the Krížna Unit, Western Tatra Mountains, Poland. Facies, 50, 561 - 572.
 Kullmanová, A. & Gašpariková, V., 1982: Vrchnokriedové sedimenty v severnej časti pohoria Považský Inovec. Geol. Práce, Spr., 78, 85 - 95.
 Michalík, J., 1985: Locality 4: Čičmany—Strážovce. In: Samuel O. & Franko O. (Eds.): Excursion Guide of the 25th Congress of the Slovak Geological Society, Žilina 1985. Dionýz Štúr's Geol. Inst., Bratislava, 156—157 (in Slovak).
 Michalík, J., 2007: Sedimentary rock record and microfacies indicators of the latest Triassic to mid-Cretaceous tectonic development of the Zliechov Basin (Central Western Carpathians). Geologica Carpathica, 58, 5, 443 - 453.
 Muratov, M.V. & Maslakova, N.I., 1950: Stratigrafiya mjelovyh i paleogenovyh otloženij Vostočnyh Karpát. Trudy MGRI 25, Gasgeolizdat, Moskva, 94 - 112.
 Murray, R.W., Buchholz ten Brink, M.R., Jones, D.L., Gerlach, D.C. & Russ, G.P., 1990: Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. Geology, 18, 268-271.
 Plašienka, D., Marschalko, R., Soták, J., Uher, P. a Peterčáková, M., 1994: Pôvod a štruktúrne postavenie vrchnokriedových sedimentov v severnej časti Považského Inovca. Prvá časť: Litostratigrafia a sedimentológia. Mineralia Slov., 26, 311 - 334.
 Plašienka, D. & Ožvoldová, L., 1996: New data about the age of radiolarites from the Belice Unit (Považský Inovec Mts., Central Western Carpathians). Slov. Geol. Mag., 1/96, 21 - 26.
 Putiš, M., Gawlick, H.-J., Frisch, W. & Sulák, M., 2008: Cretaceous transformation from passive to active continental margin in the Western Carpathians as indicated by the sedimentary record in the Infratatic unit. Internat. Jour. Earth Sci., 97, 799 - 819.
 Putiš, M., Sulák, M., Gawlick, H.-J. & Bojar, A.-V., 2006: Infratatrikum Považského Inovca (Západné Karpaty) – geodynamická evolúcia kontinentálneho svahu v susedstve oceánskeho penninika. Mineralia Slov., 38, 7 - 28.
 Scheibner, E., 1958: O výskyte tzv. „globigerínovo-radioláriových vrstiev“ v kysuckom vývine pieninskej série vnútorného bradlového pásma Západných Karpát. Geologický sborník, 9, 2, 339 - 349.
 Scheibner, E., & Scheibnerová, 1958: Kysucé a snežnické vrstvy – nové členy kriedy pieninskej série v kysuckom vývine. Geologický Zborník, Bratislava, 9, 178 - 181.
 Soták, J., Plašienka, D., Spišiak, J. & Uher, P., 1993: Neptunické dajky karbonátov v bazických vulkanitoch Považského Inovca (Neptunian carbonate dykes hosted by basic volcanic rocks in the Považský Inovec Mts.). Mineralia Slov., 25, 193 - 201.
 Taylor, S.R. & McLennan, S.M., 1985: The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 1-312.



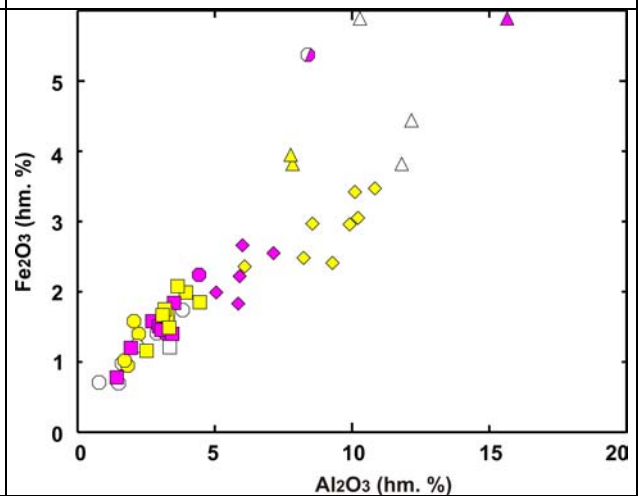
Obr. 1 Pelagické sedimenty z troch rôznych mezozoických sukcesí Západných Karpát v diagrame SiO_2 vs. Al_2O_3 .



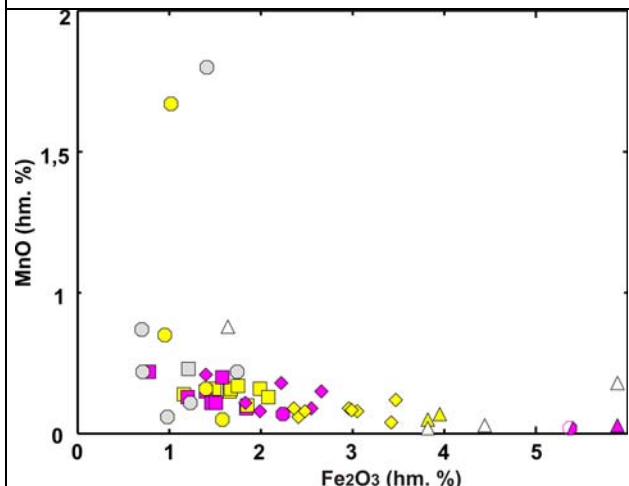
Obr. 2 Pelagické sedimenty z troch rôznych mezozoických sukcesí Západných Karpát v diagrame SiO_2 vs. CaO . Vysvetlivky ako v obr. 1.



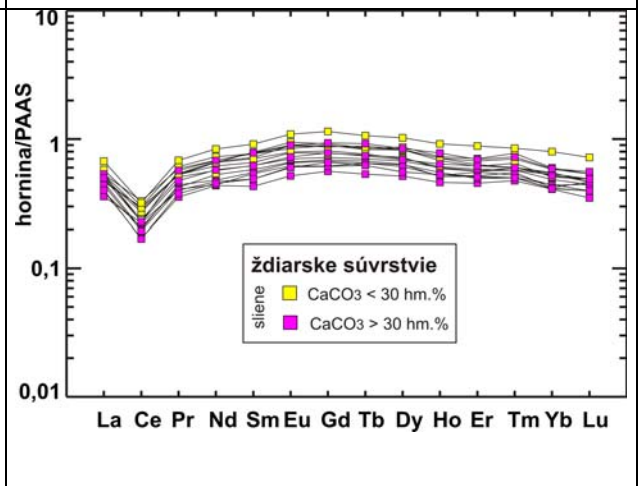
Obr. 3 Pelagické sedimenty z troch rôznych mezozoických sukcesí Západných Karpát v diagrame SiO_2 vs. K_2O . Vysvetlivky ako v obr. 1.



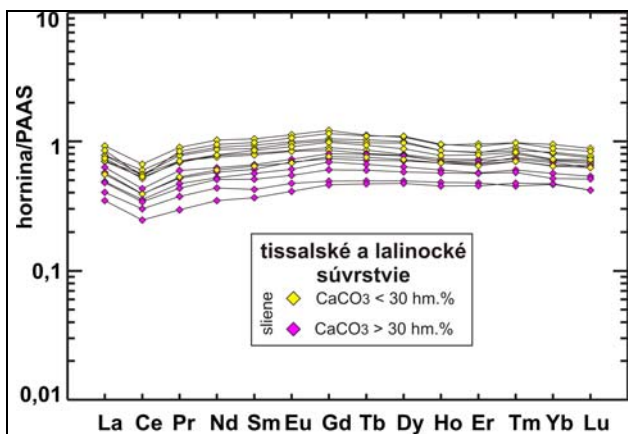
Obr. 4 Pelagické sedimenty z troch rôznych mezozoických sukcesí Západných Karpát v diagrame Al_2O_3 vs. Fe_2O_3 . Vysvetlivky ako v obr. 1.



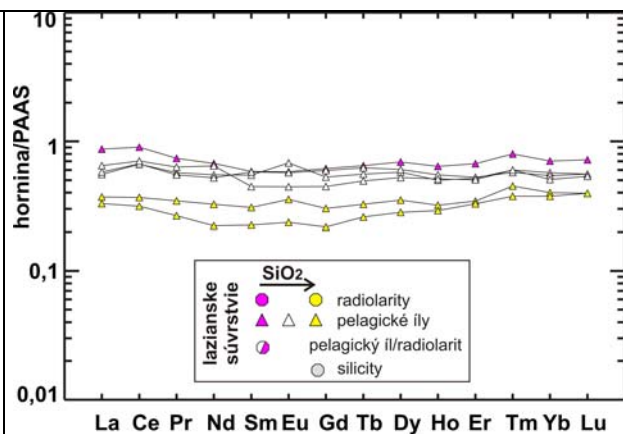
Obr. 5 Pelagické sedimenty z troch rôznych mezozoických sukcesí Západných Karpát v diagrame Fe_2O_3 vs. MnO . Vysvetlivky ako v obr. 1.



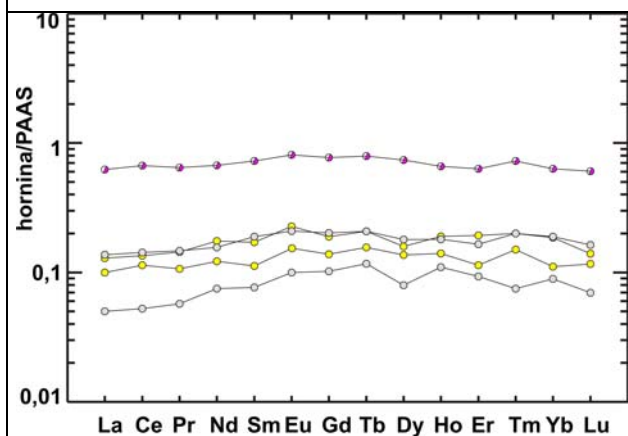
Obr. 6 Obrazy PAAS normalizovaných REE pelagických sedimentov z profilu vrchnotriasovou až spodnokriedovou sekenciou zo zliechovskej pany v záreze cesty Zliechov-Čičmany. PAAS = priemerná austrálska bridlica (Taylor & McLennan 1985)



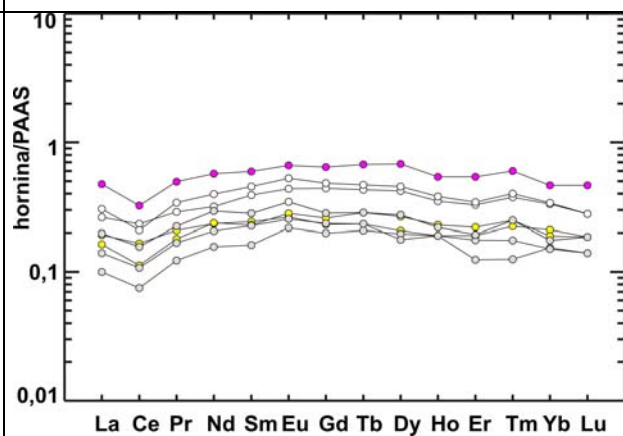
Obr. 7 Obrazy PAAS normalizovaných REE pelagických sedimentov z profilu súvrstvia pestrých slieňov s hojne zastúpenými radiolármi z kameňolomu pri obci Kamienska.



Obr. 8 Obrazy PAAS normalizovaných REE pelagických ílov z lazianskeho súvrstvia belickej jednotky.



Obr. 9 Obrazy PAAS normalizovaných REE 1. skupiny radiolaritov a silicitov z lazianskeho súvrstvia belickej jednotky. Silicity zdedili záznam distribúcie REE z pelagických ílov.



Obr. 10 Obrazy PAAS normalizovaných REE 2. skupiny radiolaritov a silicitov z lazianskeho súvrstvia belickej jednotky. Silicity zdedili záznam distribúcie REE z radiolaritov.

Poznámky ku genéze rohovcov v kalových vápencoch na lokalite Bralo pri Zázrivej (tatrikum, malm – krieda)

Štefan MÉRES¹, Milan SÝKORA² a Roman AUBRECHT²

¹Katedra geochemie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina – G, 84215 Bratislava, meres@fns.uniba.sk

²Katedra geológie a paleontológie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina – G, 84215 Bratislava.

Úvod

Rohovce sa vo vápencoch (anis-alb) v Západných Karpatoch vyskytujú často. V pelagických vápencoch boli ich zdrojom radiolárie a v plytkovodných vápencoch zasa silicispongie. Rohovce majú pestré formy a štruktúry. V minulosti sa výskumu rohovcov intenzívne venoval najmä Mišík (1973, 2001). V kameňolome Bralo pri Zázrivej, v lučivnianskom súvrství, v lúčkovskom súvrství a v súvrství Osobitej, sa v pelagických vápencoch vyskytujú rohovce, ktoré sú stredobodom nášho výskumu. V tejto etape štúdia týchto rohovcov podávame prehľad názorov na ich genézu a prehľad našich terénnych a petrografických poznatkov. Konečným cieľom následného výskumu bude otázka mobility/nemobility lantanoidov počas diagenézy, ktorej produktom sú rohovce.

Geológia a litológia

Kameňolom Bralo v Zázrivskej doline (SZ od obce Párnica na Orave) je typovou lokalitou sedimentov spodnej kriedy v tatrídnych jednotkách jadrových pohorí Západných Karpát. Polák a Bujnovský (1979) tu vyčlenili lučivnianske súvrstvie, ktoré je tvorené slaboslienitými vrstevnatými vápencami v ktorých sa vyskytujú *tmavosivé až čiernosivé rohovce*. Rohovce sú zložené z chalcedónu, ktorého primárnym zdrojom sú schránky radiolárií a ihlice silicispongií (Mišík, 1973). Vápence (mudstony a wackestony) okrem základnej hmoty obsahujú mikrofaunu – radiolárie, kalpionelidy, články echinodermát, ostrakódy, zoospóry, foraminifery a iné bioklasty. Makrofauna sa vyskytuje len zriedkavo – aptychy, belemnity a amonity. Podľa Poláka a Bujnovského (l.c.) stratigrafický rozsah súvrstvia je vrchný berias až spodný apt. Podľa Michalíka et al. (1990) je lučivnianske súvrstvie veku hoteriv–spodný barém podľa analógií a radiolárií zóny *Cecrops septemparatus*.

Michalík et al. (l.c.) vyčlenili v spodnokriedovom súvrství v kameňolome Bralo v nadloží lučivnianskeho súvrstvia lúčkovské súvrstvie a tzv. rytmické súvrstvie

Osobitej s fluxoturbiditmi. Prvé z nich tvorí komplex hrubodoskovitých na žltasto vetrajúciach vápencov. Vápence tvorí nanokónový biomikrit. Okrem nanokónov boli vo vápencoch identifikované fragmenty článkov echinodermát, bentózne a planktonické foraminifery, zoospóry, ostrakódy, radiolárie a dinoflageláta. Vo vyššej časti sa vyskytujú vo vrstvách aj *tmavé rohovce*. V suti tejto sekvencie boli nájdené belemnity a amonit vrchného barému, preto autori predpokladajú že stratigrafický rozsah súvrstvia je spodný až vrchný barém. Najvyššia časť vrstevného sledu v kameňolome Bralo je tvorená najmä sivými biomikritmi – packstonmi, ktoré sú zložené najmä z planktonických foraminifer „hedbergel“ a nanokónov. Súčasťou sekvencie sú tiež vrstvy škvrnitých vápencov, detritických – jemnozrnných vápencov a vrstiev tmavosivých až čiernosivých bridlic. V najvyšších častiach odkryvu sú vrstvy čiernosivých lavicovitých nevýrazne slienitých jemnozrnných vápencov v ktorých sa vyskytujú *čiernosivé rohovce*. Súvrstvie Osobitej podľa určenia mikrofosílií rodu *Colomiella* a foraminifer má v kameňolome Bralo stratigrafický rozsah apt až spodný alb. Za okrajom lomovej steny pokračuje súvrstvie spodnej kriedy vo faciách najmä čiernosivých bridlic s vložkami čiernosivých ílovito piesčitých vápencov a silicítov. Vyššie prechádza opísaný súbor sedimentov do pieskovcov ílovcového flyšového súvrstvia gravitačných tokov veku alb až cenoman, známeho ako porubské súvrstvie (Jablonský, 1986).

Genetické znaky rohovcov na lokalite Bralo

Mišík (1973, 2001) vyčlenil na základe foriem a štruktúr také typy rohovcov ako napr. nedorobené rohovce, obrysovité rohovce, brekciové rohovce, rohovce s drevozrnnou štruktúrou, rohovce so sitovitou štruktúrou a pod. Mišík (l. c.) opísal aj predrohovcové synsedimentárne deformácie (obr. 1), ktoré poukazujú na to, že rohovce sa vo vápenci tvorili po vzniku sklzových vrás. Pozorované porohovcové deformácie charakterizujú synsedimentárne vápencové brekcie obsahujúce úlomky ro-

hovcov (obr. 2). Ďalším významným znakom v rohovcoch je zriedkavá prítomnosť predrohovcových žiliek veľmi ranného pôvodu. V rohovcoch z lokality Bralo sme identifikovali karbonátové predrohovcové žilky (obr. 4). Častejšie sa vyskytujú dehydratačné žilky, ktoré sú syngenetické s tvorbou rohovcov a bývajú na ne koncentrované kalcitové klence, ktoré vznikli ešte v tzv. reaktívnom štádiu vzniku rohovca, ktoré bolo bohaté na vodu (Obr. 5). Väčšina porohovcových puklín je tektonického pôvodu. Výskyt extenzných žiliek je častejší v rohovcoch ako vo vápencoch, čo súvisí s odlišnou rigiditou silicitov a plasticitou vápencov (Mišík 1973, 2001).

Postupnosť vzniku rohovcov z kalových vápencov je dokumentovaná niekoľkými vývojovými zónami (Mišík, 1973). Zónu „A“ reprezentuje okolná hornina rohovca – kalový vápenec (obr. 3 a 7). Prechodná zóna „AB“ je tvorená silicifikovaným karbonátom (obr. 7, 8, 9, 12). V tejto zóne sú často prítomné fantomy schránok mikroorganizmov (obr. 6). Zóna „V“ je tvorená kalcitom, ktorý sa koncentruje okolo rohovca (obr. 7, 8, 9, 12). Zóna „C₁“ tvorí externú zónu rohovca a je v nej prítomný mikrokremeň, drobné klence karbonátu a sporadiky aj fantomy mikroorganizmov (obr. 7, 8, 9, 12). Zóna C₂ je interná časť rohovca a je tvorená prevažne mikrokremeňom, žilkami SiO₂ a žilkami karbonátu, v okolí ktorých sa koncentrujú klence kalcitu (obr. 11, 12).

Podľa Mišíka (2001) ranodiagenetický vznik rohovcových hľúz dokazuje veľa faktov (výskyt brekciovitých rohovcov, bežne zachované chitiózne mikroorganizmy ktoré chýbajú v okolitom vápenci, to že dutinky po rozpustených radioláriách boli počas tvorby rohovcovej hľuzy zväčša ešte prázdne...).

Počas rannej diagenézy bol rohovec vo vysokoreaktívnom stave. Kryštalizácii mikrokremeňa predchádzal opál CT, na čo poukazujú často prítomné reliktové lepšféry. Roztok SiO₂ niekedy zatlačal kalcit procesom ión za ión, čo dokazujú fantómy pórovitej štruktúry krinoidových článkov. V zriedkavejších prípadoch sa najprv vyluhovali väčšie časti a potom ich vyplnil agregát mikrokremeňa. Roztok SiO₂ spôsobil rekryštalizáciu reliktov mikritu na charakteristické karbonátové klence, prípadne na hrubo-

zrnný kalcitový agregát. Počas tohoto štádia sa chemické podmienky viackrát zmenili. Poukazujú na to zistenia, (1) že sa kalcitové klence často korodovali a opäť syntaxiálne dorastali, (2) niekedy sa celkom rozpustili, (3) dutiny po nich vyplnil mikrokremeň a (4) dehydratačné pukliny vyplnené chalcedónom a kalcitom sa vzájomne nahrádzali obidvoma minerálmi. V reaktívnom štádiu sa tvorili aj ďalšie autigénne minerály – apatit a turmalín. Pri neskoršej diagenéze boli rohovce už stabilizované a spomenuté procesy ustali. Namiesto dehydratačných sa tvorili len extenzné (tektonické) žilky.

Záver

Rôzne vývojové štádiá zachované v rohovcoch, ktoré sa vyskytujú v pelagických vápencoch lučivnianskeho a lúčkovského súvrstvia, a v súvrství Osobitej na lokalite Bralo, poskytujú veľmi dobrý študijný materiál pre geochemické testovanie mobility/nemobility lantanoidov počas diagenézy.

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

Literatúra

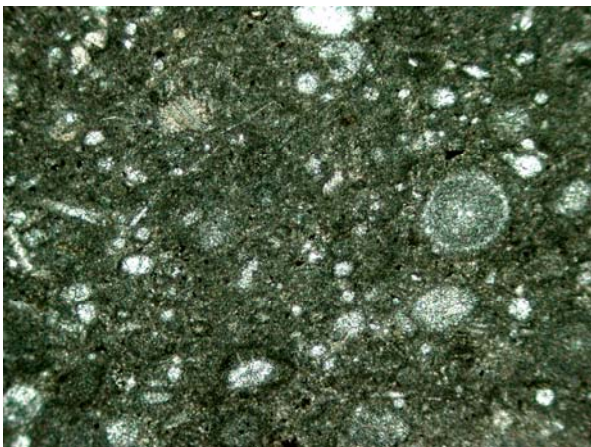
- Jablonský, J., 1986: Sedimentologické štúdium porubského súvrstvia (alb- cenoman) tatrika a zliechovskej sekvencie. Kandidátska dizertačná práca (manuskript), 1-210, Archív katedry geológie a paleontológie Prif. UK, Bratislava.
- Michalík, J., Vašíček, Z., Peterčáková, M., Soták, J., 1990: Ku spodnokriedovej bio- a litostratigrafii tatrickej spodnokriedovej sekvencie v Zázrivskej doline (Bralo pri Párnici, Malá Fatra). Knih. Zem. plyn. A nafty, sv. 9b, 7-22.
- Mišík, M., 1973: Structures of the chert concentrations from the limestones of tithonian and neocomian, West Carpathians Mts. Geol. zborn., geol. carpath., XXIV, 1, 141-162.
- Mišík, M., 2001: Anatomy of chert nodules in Mesozoic limestones (Western Carpathians). Miner., slov., 33, 313-342.
- Polák, M. & Bujnovský, A., 1979: The Lučivná formation (New designation of a Formal lithostratigraphical unit of the Lower Cretaceous of envelope groups in the West Carpathians). Geologické práce, Správy 73, 61-70.



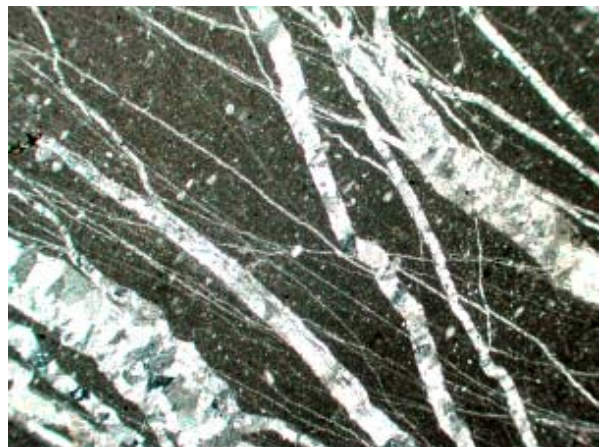
Obr. 1 Rohovec vyplňa predrohovcovú synsedimentárnu deformáciu v kalovom vápenci.



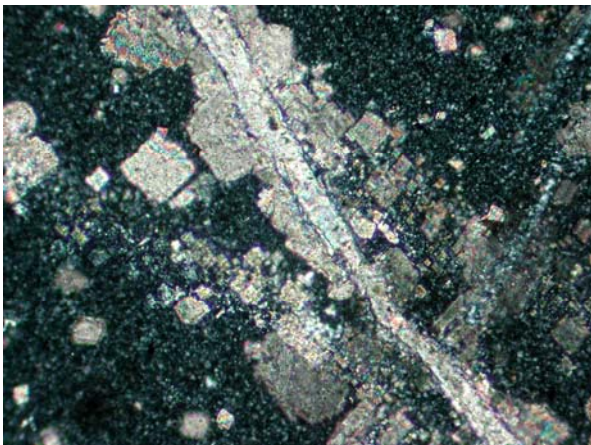
Obr. 2 Porohovcová deformácia rohovca v kalovom vápenci na lokalite Bralo.



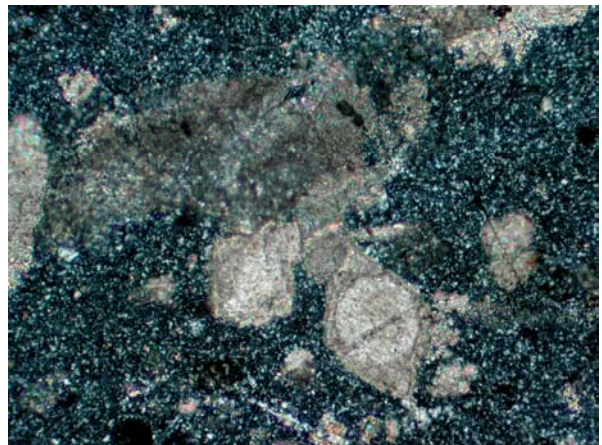
Obr. 3 Diagenézou nepostihnutý kalový vápenec z lokality Bralo.



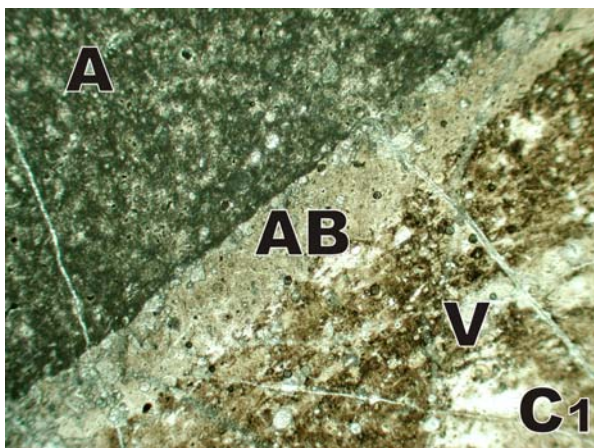
Obr. 4 Predrohovcové karbonátové žilky v kalovom vápenci z lokality Bralo.



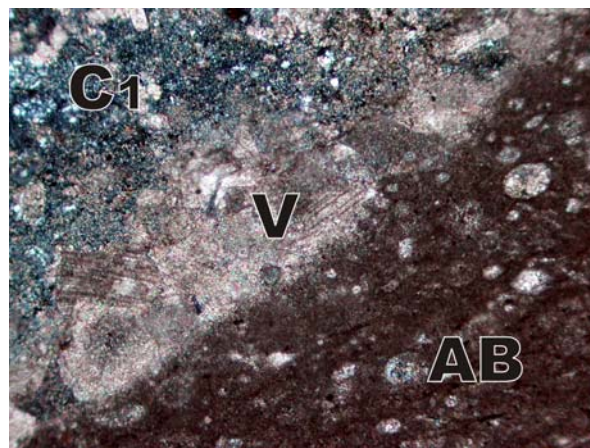
Obr. 5 Dehydratačná žilka ktorá je syngenetická s tvorbou rohovca.



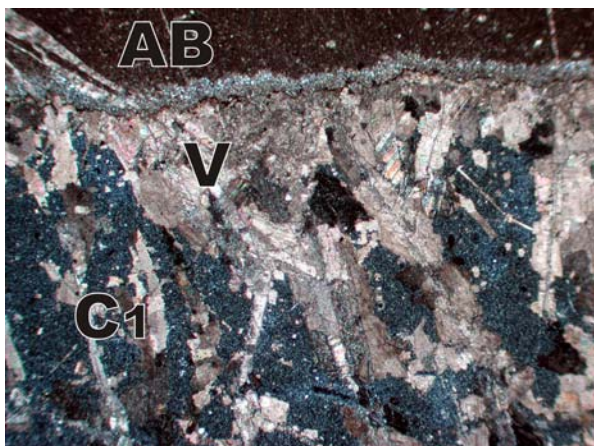
Obr. 6 Fantóm radiolárie v rohovci z lokality Bralo.



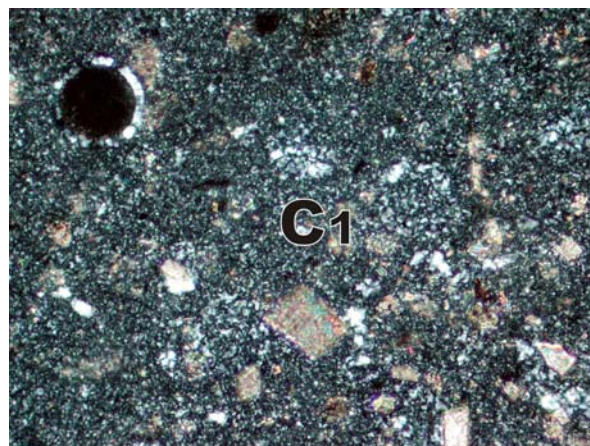
Obr. 7 Vývojové zóny rohovca v kalovom vápenci z lokality Bralo. Vysvetlenie v texte.



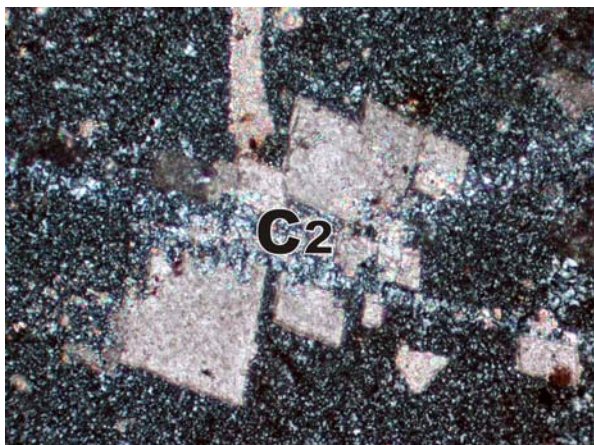
Obr. 8 Vývojové zóny rohovca v kalovom vápenci z lokality Bralo.



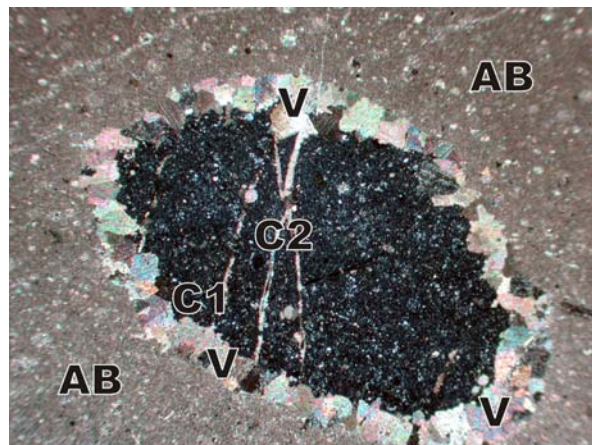
Obr. 9 Vývojové zóny rohovca v kalovom vápenci z lokality Bralo. Zóna V je tvorená kalcitom a zóna C₁ mikrokremeňom, žilkami a klencami kalcitu.



Obr. 10 Vývojová zóna C₁ rohovca tvorená mikrokremeňom, fantomami schránok organizmov a klencami kalcitu.



Obr. 11 Vývojová zóna C₂ rohovca tvorená mikrokremeňom, žilkami SiO₂ a žilkami a klencami kalcitu.



Obr. 12 Vývojové zóny rohovca v kalovom vápenci z lokality Bralo. Vysvetlenie v texte.

Metasomatické premeny akcesorických minerálov: príklady z granitoidov Západných Karpát

Igor PETRÍK

Geologický ústav SAV, Dúbravská 9, 84005 Bratislava

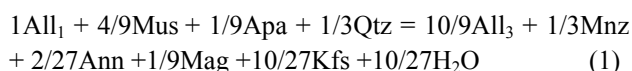
Úvod

Procesy nahradenia v pevnom stave – metasomatizmus (Putnis 2002) sú bežné nielen v horninotvorných, ale aj v rozličných akcesorických mineráloch. Tu prezentujeme tri charakteristické príklady z troch rozdielnych granitoidných typov: allanit z tonalitu I-typu (veporikum), monazit z granátického granitu S-typu typu (tatrikum) a vzácne fosfáty z Li-F-P špecializovaného granitového porfýru (gemerikum).

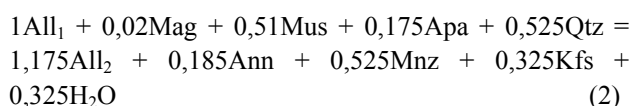
Metasomatické premeny allanitu

Granitoidy I-typu z veporika a tatrika Západných Karpát sú charakteristické asociáciou allanit + magnetit. Veľké allanity majú v BSE zobrazení často komplikovanú vnútornú štruktúru tvorenú doménami rôznej šedivosti. Tmavšie domény indikujú stratu LREE kompenzovanú nahradením Fe^{3+} za Fe^{2+} . Variácie zloženia allanitu definujú tri teoretické substitúcie (Petřík et al. 1995): all – ferriall (AlFe^{3+}_{-1}), epi – all ($\text{CaFe}^{3+}\text{RE}_{-1}\text{Fe}^{2+}_{-1}$) a epi – ferriall ($\text{CaAlRE}_{-1}\text{Fe}^{2+}_{-1}$). Zloženie minerálov použité v reakciách (1 – 4) je uvedené v Tab. 1.

Reálne allanity však nesledujú len jednu z nich, ale majú komplexnejšie zloženie. U allanitov z veporicých tonalitov I-typu pozorovať trend fixného pomeru $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$ alebo trend jeho zvyšovania zo svetlých k tmavším doménam. Reakcia (1) zachováva pufrovaný pomer $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}) = 0.4$ v peralumíniovom prostredí. Fe^{2+} aj Fe^{3+} sú uvoľnené z All_1 do magnetitu a annitu, pričom vzniká Al-obohatený allanit (All_3):

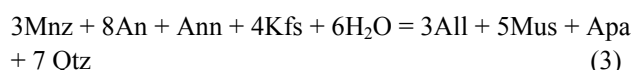


Odlišná reakcia (2) vyjadruje oxidáciu allanitu All_1 na All_2 pričom pomer $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$ vzrastie z 0,4 na 0,6 a Al sa zvýši z 1,33 na 2 podobne ako v reakcii (1):

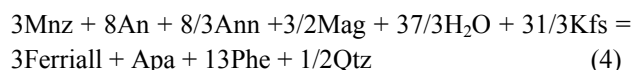


V tomto prípade ten istý skorý allanit All_1 reaguje s muskovitom a apatitom pričom vzniká oxidovaný allanit All_3 , Fe-biotit, monazit a voda. Oxidácia sa dosahuje prostredníctvom magnetitu, pričom nie je potrebný vstup externého kyslíka do systému. Textúrne vzťahy naznačujú smer reakcie zľava doprava pričom dehydratácia mohla nastať ako dôsledok alpínskeho metamorfného prepracovania.

Ak v produktoch vynecháme sekundárny allanit dostaneme rozpadovú reakciu allanitu na monazit a naopak. Rozpad monazitu dáva:



Použitie fengitu miesto čistého muskovitu, a pravdepodobnejšej prítomnosti ferriallanitu si vyžaduje vstup magnetitu:

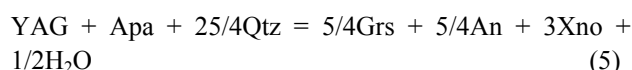


Značné množstvo vody vyžadované reakciou naznačuje retrogresívnu, hydratačnú povahu reakcie zľava doprava.

Metasomatické nahradenie monazitu

Granátický granit, ktorý sa vyskytuje v ortorulovom komplexe Nízkych Tatier, obsahuje relatívne veľké zrná monazitu (dlhé až 250 μm), ktoré majú na BSE obrázkoch nepravidelné tmavé domény interpretované ako výsledok metasomatického nahradenia monazitu prostredníctvom Y+U bohatých fluidov.

Katiónová výmena (CeY_{-1}) si vyžaduje vstup Y. Za pravdepodobný zdroj Y považujeme granát hojne prítomný v granite. Jadrá granátu, ktoré považujeme za peritektické, sú obrastené volumetricky významnejšími Mn-bohatými magmatickými lemami. Príslušnú reakciu vzniku xenotímu xenotime z granátu a apatitu (bez monazitu) navrhli Pyle et al. (2001):



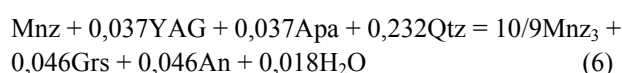
Tab. 1. Zloženie minerálov použité v reakciách (1–4)

Minerál	Ca	RE	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Al	Si	Fe ³⁺ /(Fe ³⁺ +Fe ²⁺)
Allanit	1	1	0	1	2	3	0
Ferriallanit	1	1	1	1	1	3	0.5
All ₁	1	1	0.667	1	1.333	3	0.4
All ₂	1.6	0.4	0.6	0.4	2	3	0.6
All ₃	1.4	0.6	0.4	0.6	2	3	0.4
Fengit	0	0	0	0.5	2	3.5	0

Tab. 2. Zloženie minerálov v reakciách 7–10

	Fosfát	Vzorec	Poznámka
1	Lacroixit	NaAl(PO ₄)(F,OH)	V asociácii alebo nahradzuje arrojadit
2	Arrojadit	KNa ₄ Ca(Fe,Mn) ₁₄ Al(PO ₄) ₁₂ (F,OH) ₂	Dominantný v UST
3	Viitaniemiit	Na(Ca,Mn)Al(PO ₄)(F,OH) ₃	Idiomorfny
4	Goyazit	SrAl ₃ (PO ₄) ₂ (F,OH) ₅ .H ₂ O	Neskory, asociuje s apatitom
5	Gorceixit	BaAl ₃ (PO ₄) ₂ (F,OH) ₅ .H ₂ O	Neskory, asociuje s apatitom
6	Plumbogummit	PbAl ₃ (PO ₄) ₂ (F,OH) ₅ .H ₂ O	Prechodny ku goyazitu a gorceixitu
7	Fe-ph	(Fe,Mn) ₃ Al(PO ₄)(F,OH) ₆ ¹	¹ Empiricky vzorec, neidentifikovany
8	Dickinsonit	KNa ₄ Ca(Mn) ₁₄ Al(PO ₄) ₁₂ (F,OH) ₂	Len vnútri Mn-apatitu
9	Apatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH)	Väčšinou matrice a kremenných žilkách

kde YAG je yttriový člen granátu. Pre vznik Y-obohateného monazitu s ca. 4,9 %Y₂O₃ [Mnz₃: Ce_{0,9}Y_{0,1}(PO₄)] navrhujeme reakciu s Y granátom (YAG):

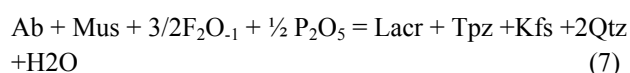


Táto reakcia dobre vysvetľuje pozorovanú minerálnu asociáciu aj štruktúru monazitu (Petrík et al. 2006).

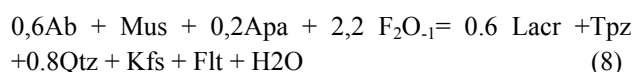
Metasomatické nahradenie vzácnych fosfátov z Li-F-P granitu

Najzaujímavejší spomedzi permských gemerických špecializovaných granitoidov, topásový Li-F granitový porfýr zo Surovca (oblasť Hnilca, západné gemerikum) je saturovaný fosforom, pričom má veľmi nízky Ca a, v porovnaní s inými Li granitmi, pomerne nízke koncentrácie Li a (Fe+Mn). Tieto geochemické črty spôsobili vznik neobvykle bohatej asociácie aluminofosfátov: arrojaditu, lacroixitu, viitaniemiitu s menšími zrnami goyazitu, gorceixitu, plumbogummitu and dickinsonitu. V lokálnych doménach so zvýšenou aktivitou Ca je prítomný aj apatit. Zloženie minerálov použité v reakciách (7–10) je uvedené v Tab. 2.

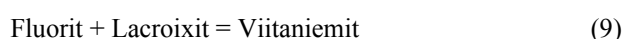
Nasledovné reakcie sú navrhnuté na základe textúrnych vzťahov. Pre vznik *lacroixitu*



Alternatívne, v Ca-obohatených doménach so stabilným apatitom:

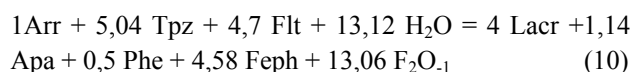


Vzrastajúci pomer F/OH teda podporuje stabilizáciu lacroixitu. Ďalší fosfát *viitaniemiit* je pravdepodobne stabilizovaný v doménach so zvýšenými aktivitami Ca a F:



Veľké kryštály idiomorfneho zonálneho viitaniemiitu podliehajú nízkoteplotnej retrogresívnej premene, pričom vzniká ílový minerál (kaolinit?) a apatit.

Najkomplexnejší spomedzi fosfátov, *arrojadit*, je chemický charakterizovaný ako arrojadit-(Sr, Na) a arrojadit-(Ba, Na) podľa Chopina et al. (2006). Vyskytuje sa v tenkých prúžkoch v Li-F granitovom porfýre, ktoré pripomínajú počiatočnú UST (unidirectional solidification texture UST). Veľké hypidiomorfne zrná sú čiastočne nahradené neidentifikovaným Fe-bohatým fosfátom (Fe-ph) s empirickým vzorcom (Fe,Mn)₃Al(PO₄)(OH,F)₆. Pre metasomatické nahradenie je navrhnutá komplexná reakcia (odvodená regresiou):



Reakcia ukazuje, že sú potrebné veľké množstvá vody, pričom sa uvoľní rovnaké množstvo fluóru.

Záver

Uvedené príklady nahradenia minerálov allanitu, monazitu a vzácnych fosfátov v pevnom stave naznačujú, že všetky minerálne premeny možno vysvetliť reakciami, do ktorých vstupujú bežné minerálne fázy reálne prítomné v materských horninách. Je zaujímavé, že oxidácia allanitu (vzrast pomeru Fe³⁺/Fe²⁺) sa dosahuje poklesom dvojmočného a nie vzrastom trojmočného železa a nevyžaduje si preto zvýšenie fugacity kyslíka. Reakcie si vyžadujú

prítomnosť monazitu, ktorý obyčajne nie je prítomný vo výbrusoch granitoidov I-typu, ale takmer vždy sa vyskytuje v ťažkých frakciách.

Minerálne reakcie v Li-F-P granitovom porfýre si vyžadujú dodatočný fosfor na stabilizáciu lacroxitu a viitaniemiitu. Peralumíniové a Ca-chudobné taveniny sú výrazne obohatené o fosfor (London et al. 1999). Reakcie 7–10 spotrebúvajú alebo produkujú H₂O a F v závislosti na smere reakcie. Fluidy (H₂O a F) potrebné do reakcií, sa uvoľňujú pravdepodobne v procese druhého varu magmy spôsobeného kryštalizáciou bezvodých fáz (Candela 1997).

PodĎakovanie: Práca bola financovaná z projektu APVV-51-013604. Vzorku granátického granitu z Jasenia mi poskytol prof. D. Hovorka.

Literatúra

- Candela, P.A., 1997: A review of shallow, ore-related granites: textures, volatiles and ore metals. *Journal of Petrology* 38, 1619-1633.
- Chopin, C., Oberti, R., Cámara, F., 2006: The arrojadite enigma: II. Compositional space, new members, and nomenclature of the group. *American Mineralogist*, 91, 1260-1270
- London, D., Wolf, M.B., Morgan, G.B., Garrido, M.G., 1999: Experimental silicate-phosphate equilibria in peraluminous granitic magmas, with a case study of the Albuquerque Batholith at Tres Arroyos, Badajoz, Spain. *Journal of Petrology* 40, 215-240
- Petrík, I., Broska, I., Lipka, J., Šiman, P., 1995: Granitoid allanite-(Ce): substitution relations, redox conditions and REE distributions (on an example of I-type granitoids, Western Carpathians, Slovakia). *Geologica carpathica* 46, 79-94.
- Petrík, I., Konečný, P., Hovorka, D. 2006: Zdedený a rekryštalizovaný monazit z granátického leukogranitu z Nízkyh Tatier – doklad nerovnovážneho tavenia a termálnej udalosti pred 330 mil. rokov. In: Ďurža, O., Rapant, S. (Eds.) *Geochémia 2006*, ŠGÚDŠ Bratislava, 71-73
- Putnis, A. 2002: Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralogical Magazine* 66, 689-708
- Pyle, J.M., Spear, F.S., Rudnick, R.L., McDonough, W.F. 2001: Monazite-xenotime-garnet equilibrium in metapelites and a new monazite –garnet thermometer. *Journal of Petrology* 42, 2083-2107

Evolution of the West-Carpathian basement (Slovakia) from the viewpoint of geochronological (SHRIMP) and geochemical data

¹Marián PUTIŠ, ¹Peter IVAN, ²Milan KOHÚT, ³Ján SPIŠIAK, ⁴Pavol SIMAN, ⁵Sergey SERGEEV,
⁵Aton ANTONOV, ²Martin RADVANEC, ¹Pavel UHER, ¹Štefan MÉRES,
¹Martin ONDREJKA a ²Rastislav DEMKO

¹Comenius University of Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Dept. of Mineralogy and Petrology,
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, putis@fns.uniba.sk

²Dionýz Štúr State Institute of Geology, Mlynská dolina 1, Bratislava, Slovak Republic,

³Matej Bel University, Natural Science Faculty, Banská Bystrica, Slovak Republic,

⁴Slovak Academy of Sciences, Geological Institute, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, Slovak Republic,

⁵All-Russian Geological Research Institute (VSEGEI), Sredny Prospekt 74, 199106 St.-Petersburg, Russia

Key words: Pre-Alpine basement, Proterozoic, Palaeozoic, Western Carpathians, Gondwana margin, SHRIMP, geochemistry

Abstract: The paper reviews U/Pb SHRIMP concordia ages on zircon from the main West-Carpathian Pre-Alpine basement complexes. Cambrian to Ordovician magmatic ages predominate in a layered amphibolite complex (LAC), originally fractionated upper mantle gabbros to diorites. Similar magmatic ages show calcalkaline, rarely subalkaline to alkaline orthogneisses of the Jarabá complex, or the orthogneisses associated to the LAC. These rocks were incorporated into the Upper Variscan structural Unit or the Tatra Nappe in the Tatric and Veporic basement. The micaschist to gneisses of the Middle Variscan structural Unit or the Hron Nappe contain tectonically emplaced bodies of the Neoproterozoic orthogneisses with lenses of HP metabasics in the North-Veporic basement. The hosting micaschists to gneisses are a good example of a polyphase recycling of at least Proterozoic protoliths, showing Proterozoic and Early Palaeozoic ages. The Lower Variscan structural unit is represented by the Gemic basement complexes. Layered metabasics of the Klátov Nappe show Ordovician magmatic ages and a strong Early Devonian metamorphic overprint. The Gelnica Group metarhyolites and the Rakovec Group metadacites suggest Early Ordovician ages. The Zlatník complex metaophiolites of the Late Devonian age are contemporaneous with Late Devonian metaophiolites of the Pernek Nappe in the Tatric basement, the latter crosscut by veins of Modra I-type tonalites dated to 352±2 and/or 343±2 Ma by SHRIMP.

The Cambrian to Ordovician mostly calcalkaline basic to acidic magmatic suites could indicate a magmatic immature back arc setting (no indications after an oceanic crust), coeval with the suprasubduction extension in the northern Gondwana margin. Silurian to Early Devonian MP/HP metamorphic event occurred in the LAC and associated orthogneisses due to closure of the Medio-European Basin. Thus a distal Gondwana continental ribbon north of this basin could be an eastward lateral pendant of Armorica, derived from a more

easterly located Galatian terrane. Metaophiolites of the Pernek Group in the Tatric basement, analogous to island-arc tholeiites and back-arc basin basalts, formed to the north of a northward dipping subduction/collision zone dividing the northward drifting western Galatian terrane microplate from the Gondwana margin. The opening of a peri-Gondwanan Palaeotethyan Basin might be indicated by some Late Devonian to Mississippian metabasics of the Gemic basement – a remelted metagabbro from the Klátov gneiss-amphibolite complex, porphyritic metabasite of the Zlatník ophiolite complex, as well as a HP metabasite as tectonic fragment within the Rakovec Group. The closure of Devonian-Mississippian basins, accompanied by medium-pressure (the Pernek Group) to high-pressure (blueschist to eclogitic tectonic fragments in greenschist facies rocks of the Rakovec Group) metamorphism, occurred in late Carboniferous to early Permian, when Palaeotethyan realm complexes accreted to a Galatian terrane microplate, the latter represented by older and the higher-grade Tatric and Veporic basement complexes.

Introduction and geological setting

Published isotopic ages as the result of multi-grain zircon U-Pb conventional dating from the West-Carpathian basement complexes brought already some indications of the Early Palaeozoic processes (see data in Cambel et al., 1990). Recently published in-situ U-Pb (SHRIMP) age data (Putiš et al., 2006, 2007, 2008) exhibit that the West-Carpathian basement derived from the terranes of the northern Gondwana margin during the Neoproterozoic and Early Palaeozoic times. Neoproterozoic orthogneisses we mentioned from the North-Veporic basement. The widespread Cambrian to Ordovician ages were considered to be related to the extension of the Avalonian/Armorican terranes, while the ages of 430-390 Ma to the closure of a South-Armorican or Medio-European Ocean (Faure et al.,

2008) and/or the opening of back-arc basins on the detached Armorican microplate. Indications on the contemporaneous opening of a Palaeotethyan Basin along the northern Gondwana margin, inferred mainly from the Gemic basement complexes, shift these palaeotectonic reconstructions further to east, at least to western Galatia (von Raumer, Stampfli, 2008).

The Central Western Carpathians basement is incorporated into the Cretaceous Tatric, Veporic and Gemic structural Superunits (Plašienka et al., 1997), analogous to the Austroalpine units in the Eastern Alps (Putiš, 1992; von Raumer & Neubauer, 1993). The Variscan basement structure is crosscut by Alpine shear zones. Geological and petrological data on the West-Carpathian crystalline basement were compiled by Krist et al. (1992). The basement consists of medium- to high-grade crystalline complexes mainly present in the Tatric and Veporic Superunits (with minor extent of low-grade Early Palaeozoic rocks in the Tatric Malé Karpaty Mts. and the South-Veporic domain), or predominant low-grade Early Palaeozoic complexes in the Gemic Superunit.

Origin, concordia ages and evolution of the West-Carpathian basement

First evidence on the presence of Pre-Cambrian rocks – orthogneisses and hosting gneisses in the West-Carpathian basement can be documented from the North-Veporic domain. Neoproterozoic concordia ages of inherited zircons or zircon cores from source igneous rocks of some Ordovician orthogneisses from the Nízke Tatry Mts. (617±11 Ma in sample SAM-16; 577±8 Ma in SAM-12; 551±19 Ma in SAM-15) revealed a possibility of findings primary Neoproterozoic felsic (meta)igneous rocks in the West-Carpathian basement. They occur as tectonic fragments within micaschists to gneisses of the Middle Variscan structural Unit north of Hefpa, in the North-Veporic basement. They show magmatic concordia ages of 607±10 Ma (sample KO-1), 589±19 Ma (KO-1A), ca. 630 Ma (VV33Bo, medium to fine-grained part) or 558±7 Ma (VV33Bo, coarse-grained anatectic part), with rare Cadomian (550-540 Ma spots), Cambrian-Ordovician (525-455 Ma spots) and younger (358±14 Ma) thermal overprints (the spots measured in outer zircon zones, with a decreased Th/U). The associated Cambrian to Ordovician orthogneiss bodies were dated to 469±2 Ma (KO-2) or 492±8 (KO-3). The associated Ky/Andl-Grt gneisses show three distinct concordia ages: 565±28, 496±8, and/or 355±11 Ma (DED-1). The hosting micaschist gneisses of the orthogneisses within the Middle Variscan structural Unit are a good example of crustal recycling, providing concordia ages of 736±29, 588±12, 543±21, 477±9 and/or 344±11 Ma (SPI-1).

The layered amphibolite complex (LAC) occurs in the Tatric, Veporic and Gemic basement with the magmatic concordia ages spanning from ca. 515 to 450 Ma. It seems to be an indicator of the inferred magmatic underplating, or a magmatic immature back arc setting.

The granitic/tonalitic orthogneisses of the Tatric and Veporic basement mainly show calcalkaline, less A-type character, typical of an active (Gondwanan) continental margin. Magmatic concordia ages are spanning from 515 to 440 Ma.

The (Cambrian-)Ordovician active margin setting is also well documented by the calcalkaline acidic volcanics of the Gelnica and Rakovec Groups in the Gemic basement, dated at ca. 482 and 476 Ma respectively (Putiš et al., *l.c.*). They are associated with turbiditic (“flysch”) deepwater sediments, metamorphosed under greenschist facies.

Today’s missing traces after a Cambrian or Ordovician oceanic crust that have not been found in the West-Carpathian basement suggest that the extension was obviously bound to the thinned continental crust of the inferred Medio-European Basin and formation of a distal continental ribbon, probably derived from the Galatian and not Armorican terrane (missing Armorican-type Ordovician quartzites in Early Palaeozoic sequences).

The ages of 430-390 Ma, found in Cambrian to Ordovician layered amphibolites and associated orthogneisses could indicate an Early Variscan (eo-Variscan) metamorphic subduction/collision event recognizable in the Tatric, Veporic and Gemic basement, coeval with the closing of a Medio-European Ocean (Faure et al., *l.c.*) further to west, or a Medio-European Basin in the Galatian terrane. We call it as an Early Variscan (eo-Variscan) event, when tectonically juxtaposed the Upper Variscan structural Unit, or the Tatra Nappe (inferred Early Paleozoic active continental margin) including the LAC (inferred magmatic immature back-arc complex), and a Proterozoic-Cambrian Gondwana passive continental margin flyschoid metasediments (micaschists to gneisses with a lower intercept zircon ages up to 500 Ma (Kohút et al., 2008, *in press*) in the Middle Variscan structural Unit.

The previously described event could initiate a Devonian extension/rifting and formation of a back-arc basin located on the northward drifting western Galatian terrane microplate, and/or the opening of the Palaeotethys Oceanic Basin on the Gondwana side. We document the remnants of the oceanic crust corroborating the extension in the Palaeotethyan Realm *s.l.* in Late Devonian (to Mississippian?) times by the Pernek Group back-arc basin ophiolites dated to 371±4 Ma (crosscut by veins of I-type Modra tonalite dated to 352±2 and/or 343±2 Ma by SHRIMP) in the Tatric basement, and the Zlatník Complex ophiolites (388-382 Ma in ZL-1, spot magmatic ages) in the Gemic basement, as well as other meta-

igneous rocks dated to 390-350 Ma (e.g. remelted metagabbro of the Klátov complex with magmatic age of ca. 482 and 475 Ma and metamorphic/anatectic age of 430 and 412 Ma respectively).

Northward subduction/accretion of the Devonian-Carboniferous volcano-sedimentary complexes of the northern Gondwana margin to the inferred western Galatian terrane microplate (at 350-300 Ma) predated the late Variscan postcollisional collapse and plutonic/volcanic activity (at ca. 300-270 Ma) in the late-Variscan orogenic wedge. There, Permian specialized (ore-bearing) S-type granites (275-260 Ma) and overheating are related to the late-Variscan orogenic collapse, while A-type granites (265-250 Ma) to the early Alpine continental rifting/metamorphic-melting event and opening the Neotethys realm.

Conclusion

1. The West-Carpathian basement preserves Neoproterozoic (meta)igneous rocks in form of felsic to darker gneisses within the hosting micaschists to paragneisses of the Middle Variscan structural Unit, both recording a polyphase crust recycling on dated zircons.

2. Layered amphibolites, granitic orthogneisses, and locally volcano-sedimentary complexes suggest Cambrian to Ordovician extension/rifting-breakup events probably within a magmatic immature back-arc setting of an active (Gondwana) continental margin. This event led to northward drifting of a distal continental ribbon (microplate) derived from the Galatian terrane due to opening of the Prototethyan Rheic and Medio-European Basins.

3. The ages of 430-390 Ma, found in Cambrian to Ordovician layered amphibolites and associated orthogneisses could indicate an Early Variscan (eo-Variscan) subduction/collision event due to closure of the Medio-European Basin.

4. Magmatic age at 371 ± 4 Ma of a metagabbro-dolerite from the Pernek Group ophiolites in the Tatric basement seems to be related to a back-arc basin setting developed on the western Galatian terrane microplate due to northward subduction of former Cambrian-Ordovician magmatic back-arc complexes below this microplate.

5. Late Devonian to Mississippian ages, found from normal middle ocean ridge type porphyritic metabasites of the Zlatník complex, or from remelted metagabbros of the Klátov complex, as well as some HP metabasites as tectonic fragments within the Rakovec Group, could indicate the opening of the Palaeotethyan oceanic basin along the northern Gondwana.

6. The closure of Devonian-Carboniferous basins was accompanied by a HP metamorphic event dated from a gabbro-eclogite (with magmatic age of 350 ± 5 Ma) at 304 Ma, tectonically emplaced into the greenschists of the

Rakovec Group in the Gemeric basement. The Pernek Group ophiolites of the Tatric basement experienced a Mississippian MP metamorphism. These complexes accreted to the medium/high-grade complexes of the present-day Tatric and Veporic basement, representing a western Galatian terrane microplate.

Acknowledgements: Support from Slovak Research and Development Agency (No. APVT: 20-016104; APVV 0279-07, 12504 and 0557-06) and VEGA Agency (No. 1/4038/07) is greatly acknowledged.

References

- Cambel, B., Král J., Burchart J. 1990: Isotopic Geochronology of the Western Carpathian Crystalline Complex with catalogue of data. VEDA Bratislava, 183 p. (in Slovak, English summary)
- Faure, M., Mézème, E.B., Coucherie, A., Rossi, Ph., Chemenda, A., Boutelier, D. 2008: Devonian geodynamic evolution of the Variscan Belt, insights from the French Massif Central and Massif Armoricain. *Tectonics*, 27, in press
- Hovorka, D., Méres, Š. 1993: Leptyno-amphibolite complex of the Western Carpathians: occurrences and lithology. *Mineralia Slovaca*, 25, 1-9 (in Slovak, English abstract).
- Ivan, P. 1997: Rakovec and Zlatník Formations: two different relics of the pre-Alpine back-arc basin crust in the inner Western Carpathians. In: P. Grecula, D. Hovorka, M. Putiš, (Eds.): *Geological Evolution of the Western Carpathians*. Mineralia Slovaca - Monograph, Bratislava, 281-288
- Ivan, P., Méres, Š., Putiš, M., Kohút M. 2001: Early Paleozoic metabasalts and metasedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians): evidence for rift basin and ancient oceanic crust. *Geol. Carpath.*, 52, 1-10
- Kohút, M., Poller, U., Gurk Ch., Todt, W. (2008). – Geochemistry and U-Pb detrital zircon ages of metasedimentary rocks of the Lower Unit, Western Tatra Mountains (Slovakia) - Gondwanan/Pan-African roots of the Alpine Neo-Europa. *Acta Geologica Polonica*, in press.
- Krist, E., Korikovsky, S.P., Putiš, M., Janák, M. & Faryad S.W. 1992: Geology and petrology of metamorphic rocks of the Western Carpathian crystalline complexes. Comenius University Press, Bratislava, 324 p.
- Plašienka, D., Grecula, P., Putiš, M., Kováč, M., Hovorka, D. 1997: Evolution and structure of the Western Carpathians: an overview. In: P. Grecula, D. Hovorka, M. Putiš, (Eds.), *Geological Evolution of the Western Carpathians*. Mineralia Slovaca – Monograph, Bratislava, 1-248
- Putiš, M. 1992. - Variscan and Alpidic nappe structures of the Western Carpathian crystalline basement. *Geol. Carpath.*, 43, 369-380
- Putiš M., Ondrejka M., Siman P., Spišiak J., Uher P., Larionov A., Paderin I. 2006: The first SHRIMP age-data on magmatic-metamorphic events in the Western Carpathians basement. Conf., Symp. Sem., D. Štúr State Geological Institute Press, Bratislava, Conf. Geochemistry 2006, 91-93 (in Slovak, English abstract).

-
- Putiš, M., Sergeev, S., Larionov, A., Radvanec, M., Siman, P., Spišiak, J., Kohút, M., Uher, P., Ondrejka, M., Filová, I., Paderin I. 2007:- Evolution and origin of the West-Carpathian pre-Mesozoic basement, dated by SHRIMP. International Symposium on Mechanics of Variscan Orogeny: a modern view on orogenic research. Orleans, September 2007, Abstracts. Géol. France, 2, 147
- Putiš M., Sergeev, S., Ondrejka, M., Larionov, A., Siman, P., Spišiak, J., Uher, P., Paderin, I. 2008.: Cambrian-Ordovician metaigneous rocks associated with Cadomian fragments in the West-Carpathian basement dated by SHRIMP on zircons: a record from the Gondwana active margin setting. *Geol. Carpath.*, 59, 3-18
- von Raumer J.F., Neubauer, F. 1993: Late Precambrian and Palaeozoic evolution of the Alpine basement: an overview. In: von J.F. Raumer, F. Neubauer (Eds.), *The Pre-Mesozoic Geology in the Alps*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 625-640
- von Raumer, J.F., Stampfli, G.M. 2008: The birth of the Rheic Ocean – Early Palaeozoic subsidence patterns and subsequent tectonic plate scenarios. *Tectonophysics*, in press.

Geochémia metakarbonátov federatskej skupiny južného veporika Západných Karpát

Peter RUŽIČKA

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie,
Mlynská dolina G, 842 15, ruzicka@fns.uniba.sk

Úvod

Obal juhoveporického kryštalinika vyčlenil v doline Dobšinského potoka Rozložník (1935) ako „föderata“ séria, podľa huty Föderata pri Dobšinej. Pri zostavovaní geologickej mapy východnej časti Slovenského rudohoria Vozár (in Bajaník et al., 1983) redefinoval „föderata“ sériu ako federatskú skupinu, do ktorej zaradil metapieskovce, kremence, bridlice a karbonáty stratigrafického rozpätia spodného až vrchného triasu. Medzi jednotlivými výskytmi federatskej skupiny sú litologické rozdiely, pričom generálny sled stredného a vrchného triasu tvoria dolomity (rauvaky), tmavé a svetlé kryštalické vápence, ílovité a kremité rohovcové vápence, ílovité piesčité a vápnité bridlice so šošovkami tmavých rohovcových vápencov spolu s nadložnými dolomitmi (Biely et al., 1996). Triasový vek metasedimentov federatskej skupiny bol stanovený na základe biostratigrafických datovaní palinoflóry (Biely a Planderová, 1975) a konodontovej fauny (Straka, 1981). Po akceptovaní názorov o mezozoickom veku federatskej skupiny bol podobný model stavby aplikovaný aj v oblasti tzv. tuhárskeho mezozoika (Fusán 1962). Plašienka (1983) sa prikláňa k strednotriasovému veku karbonátov federatskej skupiny, pričom ich zaraďuje do viacerých sukcesí, čiastočne sa odlišujúcich svojou litostratigrafickou náplňou.

Metodika

Na geochemické celohorninové analýzy bolo vybratých 20 vzoriek metakarbonátov. Odber čerstvých, nezvetraných vzoriek bol realizovaný in situ v kameňolomoch pri Tuhári (T-1 až 8), Ružinej (R-1 a 2) a 10 vzoriek z odkryvov po obidvoch stranách Dobšinského potoka (DP). Reprezentatívne vzorky boli technicky upravené (ručné drvenie, roztieranie v trecej miske, presitovanie a kvartovanie) na analytické spracovanie. Pripravené mramorové prášky boli navážené na požadovanú hmotnosť vzorky 10 g. Geochemické celohorninové analýzy hlavných, stopových prvkov a prvkov skupiny vzácnych zemín boli realizované v AcmeLabs (Analytical Labora-

tories Ltd., Vancouver, Kanada) metódami ICP-ES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry) a ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou boli analyzované hlavné oxidy. Detekčné limity pre SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O sú stanovené na 0,01 hm. %. Fe_2O_3 má detekčný limit 0,04 hm. %, P_2O_5 0,001 hm. % a Cr_2O_3 0,002 hm. %. Pri jednotlivých vzorkách sa stanovovala aj strata žíhaním. Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou bola aplikovaná na analýzy stopových prvkov a prvkov skupiny vzácnych zemín – REE (rare earth elements). Metódou ICP-MS bolo celkovo analyzovaných 32 stopových prvkov a kompletná skupina ľahkých (LREE od La po Eu) a ťažkých (HREE od Gd do Lu) prvkov vzácnych zemín. Koncentrácie analyzovaných stopových prvkov a REE sú uvedené v jednotkách $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, pričom platí prevodný vzťah 1 % = 10 000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Hodnoty detekčných limitov vybraných stopových prvkov a REE sú vo výsledkovej časti.

Výsledky

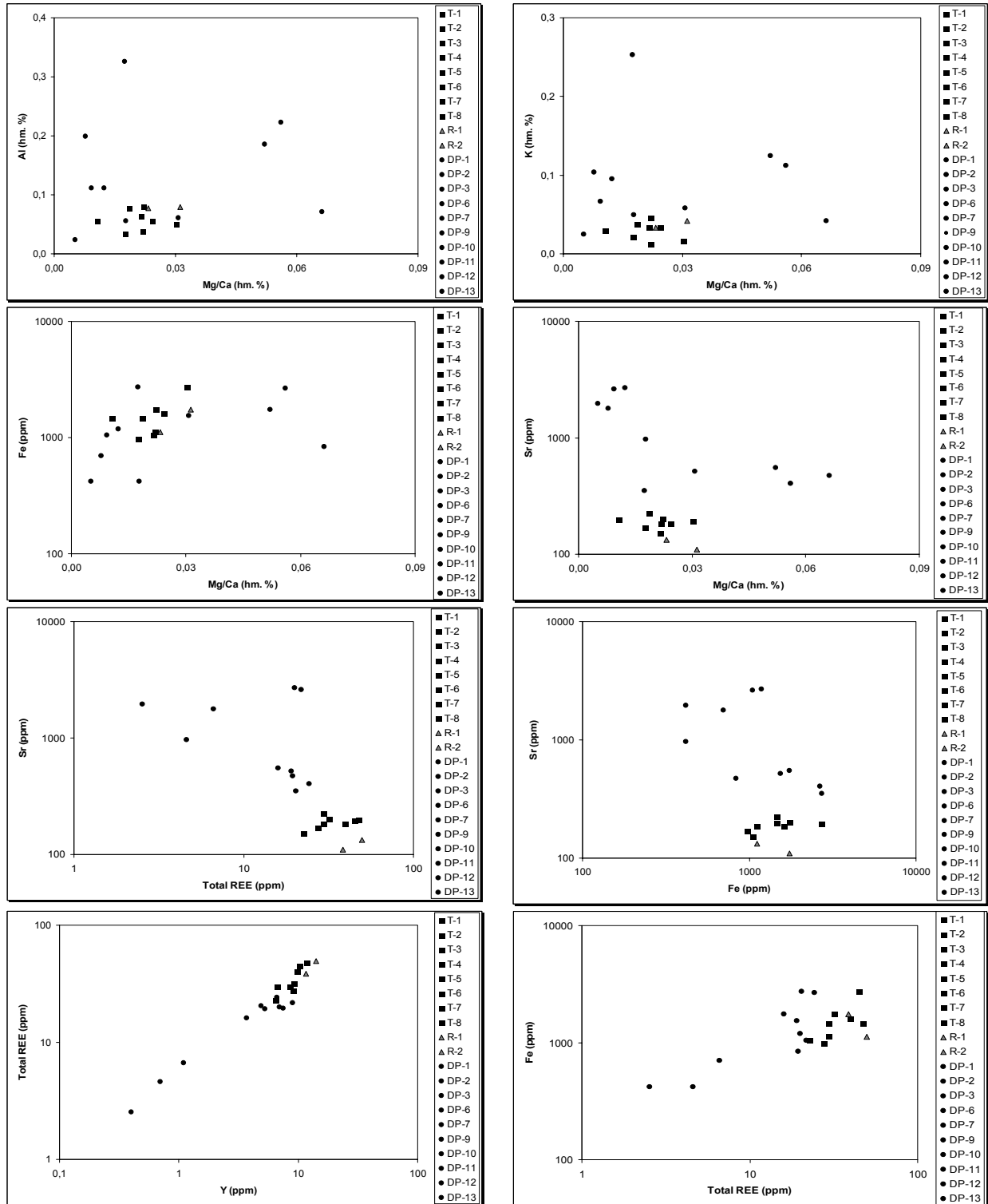
Geochémia hlavných prvkov

Uvedené číselné hodnoty pri jednotlivých prvkoch boli získané prepočtom oxidov z geochemických analýz metakarbonátov. Minimálne hodnoty Si (0,13 hm. %) dosahuje vzorka T-7, maximum Si (13,97 hm. %) bolo namerané vo vzorke R-1.

Obsahy Ti vo väčšine vzoriek sú pod hranicou detekcie. Minimálne hodnoty Ti (0,01 hm. %) dosahujú vzorky T-3 a 6, R-2, DP-9 a 13. Maximálny obsah Ti (0,03 hm. %) bol nameraný vo vzorke DP-3. Vypočítané hodnoty Al sa pohybujú v rozsahu od 0,02 hm. % (DP-11) do 0,33 hm. % (DP-3). Obsahy Cr sú vo všetkých vzorkách pod hranicou detekčného limitu. Hodnoty celkového Fe vypočítané z geochemických analýz sa pohybujú v rozsahu od 0,04 hm. % (DP-11 a 12) do 0,27 hm. % (T-5, DP-3). Vo vzorkách DP-1 až 3, DP-7, DP-9 až 13 sú obsahy Mn pod limitom detekcie. Minimálne hodnoty Mn (0,01 hm. %) boli namerané vo vzorkách T-2, T-4 a DP-6. Maximálne

obsahy Mn (0,02 hm. %) boli stanovené vo vzorkách T-1 a 3, T-5 až 8, R-1 a 2. Vypočítaná minimálna hodnota Mg (0,21 hm. %) bola zistená vo vzorke DP-11, maximum Mg (2,39 hm. %) dosahuje vzorka DP-9. Obsahy Ca sú vo všetkých vzorkách štandardne vysoké (34,30 až 39,68 hm. %), okrem vzorky R-1, v ktorej bola vypočítaná hodnota na úrovni 26,65 hm. %. Vo vzorkách T-1 až 8, R-1

a 2, DP-3 a 7, DP-9 až 12 je Na pod hranicou detekcie. Maximálny obsah Na (0,01 hm. %) dosahuje len vzorka DP-13. Najvyšší obsah K (0,25 hm. %) bol zistený vo vzorke DP-3. Minimálna hodnota K (0,02 hm. %) bola vypočítaná zo vzorky T-5. Obsah P vo vzorke DP-11 bol pod detekčným limitom. Maximum P (0,02 hm. %) dosahuje vzorka DP-3.



Obr. 1 Grafy korelačných vzťahov obsahov prvkov v metakarbonátoch federatskej skupiny južného veporika

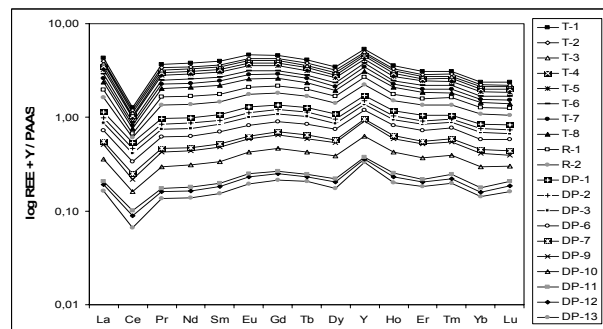
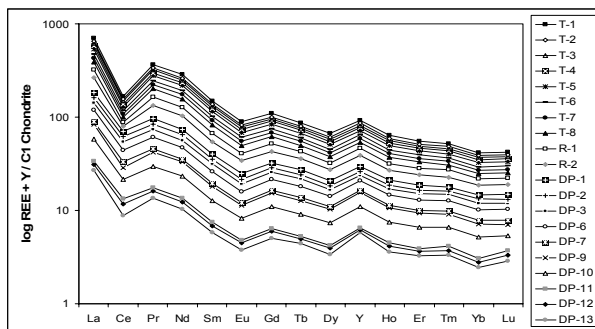
Geochemia stopových prvkov

Z analyzovaných stopových prvkov sa výraznejšie hodnoty prejavili (v zátvorkách sú uvedené detekčné limity jednotlivých prvkov) pri As (0,5 mg.kg⁻¹), Ba (1 mg.kg⁻¹), Ni (0,1 mg.kg⁻¹), Pb (0,1 mg.kg⁻¹), Rb (0,1 mg.kg⁻¹), Sr (0,5 mg.kg⁻¹), Y (0,1 mg.kg⁻¹), Zn (1 mg.kg⁻¹) a Zr (0,1 mg.kg⁻¹). Maximálne obsahy As (4,8 mg.kg⁻¹), Ba (26 mg.kg⁻¹), Rb (19 mg.kg⁻¹) a Zr (12,7 mg.kg⁻¹) dosahuje vzorka DP-3. Vzorka T-6 obsahuje maximum Ni (5,8 mg.kg⁻¹). Vo vzorke DP-6 bol zistený maximálny obsah Pb (7,6 mg.kg⁻¹) a Zn (8 mg.kg⁻¹). Rovnakú hodnotu maxima Zn (8 mg.kg⁻¹) obsahuje aj vzorka R-2. Obsahy Rb, Sr a Y sú pomerne vysoké vo všetkých vzorkách. Hodnoty Rb sa pohybujú v rozsahu od 0,8 mg.kg⁻¹ (T-7) do 19 mg.kg⁻¹ (DP-3). Stronciová koncentrácia v metakarbonátoch sa pohybuje od 109,4 mg.kg⁻¹ (R-1) do 2683 mg.kg⁻¹ (DP-10). Maximum Y (14,2 mg.kg⁻¹) bolo stanovené vo vzorke R-2. Korelačné grafy Al, K, Sr, Fe vs. Mg/Ca, Sr vs. Fe, Sr, Fe a Y vs. REE sú uvedené na obr. 1.

Geochemia REE

Detekčné limity stanovené pre REE sa pohybujú v rozsahu od 0,01 mg.kg⁻¹ (Tb, Tm, Lu), 0,02 mg.kg⁻¹ (Pr, Eu, Ho), 0,03 mg.kg⁻¹ (Er), 0,05 mg.kg⁻¹ (Sm, Gd,

Dy, Yb), 0,1 mg.kg⁻¹ (La, Ce) po 0,3 mg.kg⁻¹ (Nd). Najvyššie hodnoty La (18,9 mg.kg⁻¹), Eu (0,52 mg.kg⁻¹), Gd (2,13 mg.kg⁻¹), Tb (0,31 mg.kg⁻¹), Dy (1,55 mg.kg⁻¹), Ho (0,34 mg.kg⁻¹), Er (0,87 mg.kg⁻¹), Tm (0,12 mg.kg⁻¹), Yb (0,65 mg.kg⁻¹) a Lu (0,10 mg.kg⁻¹) boli namerané vo vzorke R-2. Vzorka T-8 obsahuje maximum Pr (3,46 mg.kg⁻¹), Nd (13,7 mg.kg⁻¹) a Sm (2,38 mg.kg⁻¹). Maximálny obsah Ce (7,6 mg.kg⁻¹) bol stanovený vo vzorke T-5. Obsahy REE boli normalizované na C1-Chondrity (Anders a Grevesse, 1989) a PAAS (Post Archean Australian Shale) podľa McLennan (1989). Normalizovaná distribúcia REE je zobrazená na obr. 2. Hodnota Ce-anómálie (Ce/Ce*) bola vypočítaná pre chondritovú a PAAS normalizáciu podľa vzťahu (Elderfield a Greaves, 1982): $Ce_{an} = 3Ce_n / (2La_n + Nd_n)$. Z analyzovaných vzoriek boli vypočítané nižšie hodnoty Ce-anómálie ako 1, čím sa potvrdila negatívna Ce-anómália, ktorá sa na obr. 2 prejavuje negatívnymi Ce píkmi. Zhodné výsledky negatívnej Ce-anómálie boli vypočítané vo vzorkách T-1 (0,24), T-3 (0,40), T-4 (0,21), T-6 (0,27), T-7 (0,25) a R-2 (0,15). Vo vzorkách T-2, T-5, T-8, R-1, DP-6 a DP-9 bol vypočítaný rozdiel negatívnej Ce-anómálie z chondritovej a PAAS normalizácie na úrovni 0,02. Ostatné vzorky mali vypočítaný rozdiel negatívnej Ce-anómálie v rozsahu od 0,01 (DP-10), 0,03 (DP-2 a 3), 0,05 (DP-13), 0,06 (DP-1) do 0,2 (DP-7, DP-11 a 12).



Obr. 2 Negatívna Ce-anómália v metakarbonátoch federatskej skupiny južného veporika.

Záver

Na základe výsledkov geochemických analýz v metakarbonátoch, tvoriacich súčasť obalovej federatskej skupiny juhoveporického kryštalinika, bolo zistené:

1. Z korelačných grafov (obr. 1) sú výraznejšie viditeľné rozdiely v obsahoch prvkov vo vzorkách z Dobšinského potoka. Rozdiely v metakarbonátoch sú ovplyvnené prítomnosťou slúd (muskovit, flogopit) a živcov (K-živec, albit). Lineárne trendy boli pozorované pri porovnávaní Y a REE, čiastočne aj pri Al a K versus Mg/Ca (vzorky DP-2, 3, 6, 7 a 9).

2. Výrazný prejav negatívnej Ce-anómálie (obr. 2), ktorá je typická pre morské karbonáty (Liu et al., 1988), vzniká počas oxidácie Ce³⁺ na Ce⁴⁺ prebiehajúcej v morskej vode (Cullers, 2002).

Pod'akovanie: Práca vznikla za finančnej podpory grantových úloh VEGA 1/4040/07 a APVV-0438-06.

Literatúra

- Anders, E., Grevesse, N., 1989: Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 197-214
- Bajaník, Š., Hanzel, V., Ivanička, J., Mello, J., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vozár, J., Vozárová, A., 1983: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria - východná časť, 1 : 50 000. ŠGUDŠ, Bratislava, 223 s.
- Biely, A., Planderová, E., 1975: O triasovom veku vápencov obalovej série veporid (oblasť Struženika). *Geol. Práce, Spr.*, 63, Bratislava, 91-93
- Biely, A., Bezák, V., Elečko, M., Gross, P., Kalinčiak, M., Konečný, V., Lexa, J., Mello, J., Nemčok, J., Portfaj, M., Rakús, M., Vass, D., Vozár, J., Vozárová, A., 1996: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenska 1 : 500 000. MŽP SR, ŠGUDŠ, Bratislava, 77 s.

-
- Cullers, R. L. 2002: Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chemical Geology* 191, 305-327
- Elderfield, H., Greaves, M. J., 1982: The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296, 214-219
- Fusán, O., 196 : Stratigrafické postavenie karbonátového súvrstvia medzi Tuhárom a Ružinou severne od Lučenca. *Geol. Práce, Zoš.*, 62, Bratislava, 219-222
- Liu, Y. G., Miah, M.R.U., Schmitt, R.A., 1988: Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1361-1371
- McLennam, S. M., 1989: Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin, McKay (Eds.) *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth elements*. *Rev. Mineral.*, 21, 1209-1264
- Plašienka, D., 1983: Geologická stavba tuhárskeho mezozoika, *Min. Slov.*, 15, Bratislava, 49-58
- Rozložník, P., 1935: Die geologischen Verhältnisse der Umgebung von Dobsina. *Geol. Hung. Ser. Geol.* 5, Budapest, 2-24
- Straka, P., 1981: O veku série foederata. *Geol. Práce, Spr.*, 75, Bratislava, 57-62

Sekvestrácia iónov na multifunkčných biopolymérnych alginát-zeolitových peletách

Lenka SABOVÁ, Eva CHMIELEWSKÁ a *Herwig PETERLIK

Katedra ekoszológie a fyziotaktiky, PriF UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

*Fakulta fyziky, Viedenská univerzita, 1090 Viedeň

Úvod

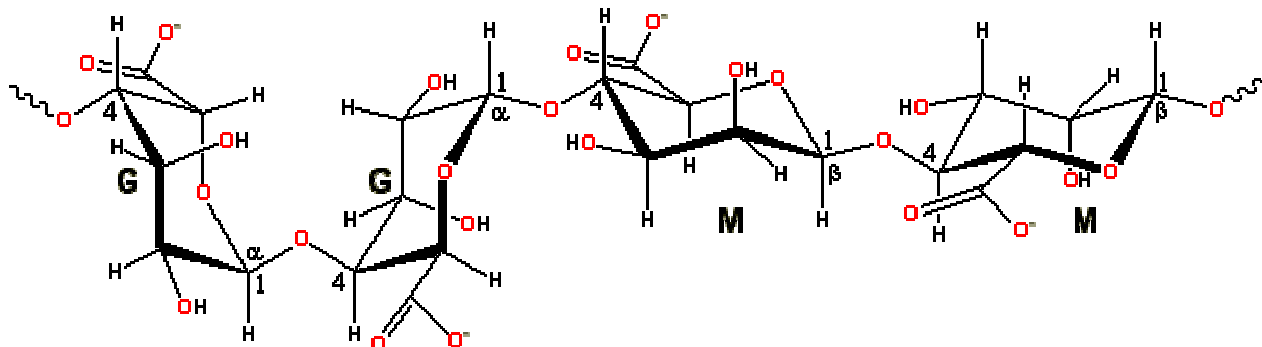
Biopolyméry sú biodegradovateľné polymérne látky produkované v živých organizmoch. Vznik týchto látok v prírode je často veľmi zložitý a špecifický. Dodnes sa nepodarilo úplne objasniť mechanizmy prebiehajúce pri ich vzniku. Významnú skupinu biopolymérov tvoria polysacharidy, ktoré sa vyznačujú vlastnosťami ako je biokompatibilita, biodegradovateľnosť, polyfunkčnosť a vysoká chemická reaktivita. Výborné adsorpčné schopnosti polysacharidov väčšinou vychádzajú z vysokej hydrofilnosti polymérov vďaka hydroxylovým skupinám a prítomnosti ďalších funkčných skupín (acetoamidových a aminových).

Na základe spomínaných vlastností sa dá predpokladať ich využitie aj pri príprave adsorpčných materiálov, ktoré by mohli predstavovať skupinu alternatívnych adsorbentov. Rozvoju lacných adsorbentov využívajúcich tieto prírodné polyméry sa venovali viacerí autori (Phan et al., 2002; Crini a Morcellet, 2002; Park et al., 2007). Podľa Baileyho et al. (1999) môže byť adsorbent považovaný za cenovo prijateľný, keď nevyžaduje náročné

spracovanie, je dostupný v prírode, alebo je vedľajší produkt (odpadový materiál) z priemyselnej alebo poľnohospodárskej činnosti.

Adsorbenty na báze polysacharidov sa na základe dostupnej literatúry dajú pripraviť dvomi základnými spôsobmi: (1) zosieťovaním, ku ktorému dochádza prostredníctvom chemických reakcií medzi hydroxylovými alebo amino skupinami reťazcov so sieťovacím činidlom, pričom sa formuje vo vode nerozpustná gélovitá sieť alebo (2) imobilizáciou polysacharidov na tuhý nosič (Crini, 2005). Takto modifikované materiály sa nazývajú aj kompozitné alebo hybridné adsorbenty.

Spojením anorganickej zeolitovej matrice s organickým biopolymérnym substrátom alginátom je možné pripraviť nový adsorbent, ktorý spája vlastnosti oboch komponentov. Algináty sú jedny z najrozšírenejších biopolymérnych látok, ktoré tvoria skupinu lineárnych polysacharidov a komerčne sa získavajú extrakciou z hnedých rias *Phaeophyta* (Sutherland, 1991). Tieto vo vode rozpustné polysacharidy sú zložené zo striedajúcich sa blokov β -D-manurónových (M) a α -L-glukurónových zvyškov kyselín (G), spojených α 1–4 väzbami (obr. 1).



Obr. 1 Chemická štruktúra manurónových (M) a glukuronových (G) zvyškov kyselín viazaných v algináte.

Najdôležitejšia vlastnosť alginátov je ich schopnosť formovať vo vode nerozpustné gély v prítomnosti dvojmocných kationov napr. Ca^{2+} . Tvorba gélov a zosieťovanie polymérov sa väčšinou dosiahne substitúciou sodného kationu z glukuronových blokov vápenatým kationom, čím dochádza ku vzniku charakteristickej

štruktúry tzv. „egg-box“ (Avella et al., 2007). Prepojenie medzi mikropórovitou štruktúrou zeolitu a alginátom pri príprave kombinovaného adsorbentu sa zabezpečuje aj vymeniteľnými kationmi zo štruktúry zeolitu, ktoré predstavujú sieťovacie činidlo resp. pojivo.

Cieľom práce bolo pripraviť nový kombinovaný adsorbent na báze prírodného zeolitu klinoptilolitu a polysacharidu alginátu a odskúšať jeho účinnosť pri odstraňovaní anorganických polutantov (NO_3^- , SO_4^{2-} a Zn^{2+}) z vodných roztokov.

Materiál a metódy

V práci bol použitý prírodný zeolit typu klinoptilolit v práškovej forme (zrnitostnej frakcie pod 0,2 mm) z nášho najvýznamnejšieho ložiska pri Nižnom Hrabovci (ZEOCEM a.s., Bystré) a komerčný polysacharid alginát (holandský produkt PROTANAL XLRB). Z vodného roztoku alginátu sodného (A) a práškoveho zeolitu (Z) sa pripravila homogénna zmes (v pomere 1A : 1Z a 1A : 2Z). Pri kontaktovaní alginátvej soli s kationmi Ca^{2+} sa vyzrážali alginát-zeolitové pelety, ktoré boli pre dosiahnutie vyššej adsorpčnej účinnosti dodatočne dopované kationmi Fe^{3+} .

Adsorpčnú účinnosť pripravených alginát-zeolitových vzoriek sme testovali v modelových roztokoch dusičnanov (KNO_3) a síranov ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) v stacionárnom (vsádzkovom) a dynamickom režime. Na overenie amfotérnych vlastností adsorbentu sme účinnosť otestovali aj v roztoku zinočnatej soli (ZnSO_4). Pri vsádzkovom režime sme použili 0,5 g alginát-zeolitových peliet a 50 ml modelového roztoku.

Štruktúru pripravených vzoriek sme charakterizovali pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) a difrakčnej metódy SAXS (Small Angle X-ray Scattering). Aniónové polutanty (dusičnany a sírany) a ťažké kovy (vo forme Zn^{2+}) sme stanovili vo vodných roztokoch na izotachoforetickom analyzátore ZKI 02 (Villa Labeco, Spišská Nová Ves).

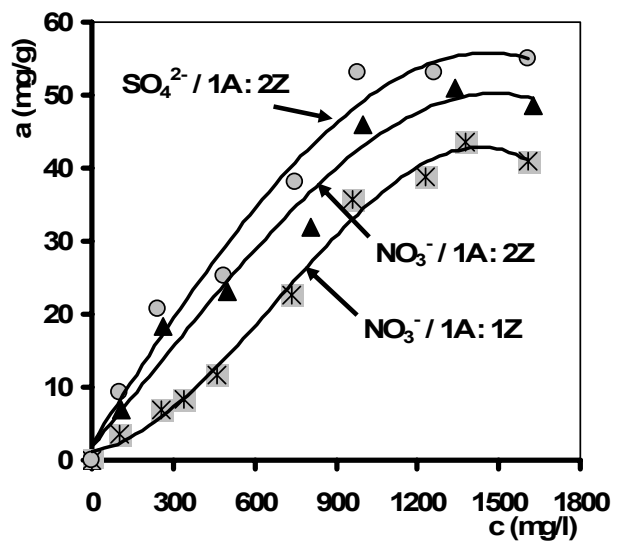
Výsledky a diskusia

Problematika znečisťovania životného prostredia, predovšetkým prírodných vôd, je vysoko aktuálna. Kontaminácia a distribúcia ťažkých kovov, organických farbív alebo anorganických polutantov predstavuje vážny problém, ktorému je potrebné venovať pozornosť. Tento stav podmieňuje neustály výskum v oblasti prípravy nových adsorpčných materiálov pre procesy úpravy vôd a ich dočisťovania.

Kombináciou práškoveho zeolitu a vo vode rozpustnej alginátvej soli sa v prítomnosti dvojmocných kationov podarilo pripraviť hydrogél ovú fázu v podobe pravidelných granúl, ktoré preukázali schopnosť adsorbovať dusičnany a sírany z vôd. Ich zvýšená koncentrácia v prírodných vodách zohráva dôležitú úlohu v prírodných procesoch ako je acidifikácia a eutrofizácia vôd, ktorých negatívne následky majú dopad nielen na vodné ekosystémy, ale aj na človeka.

Účinnosť adsorpcie zvolených aniónových polutantov na pripravených alginát-zeolitových pelietách sme

testovali v koncentračnom rozsah 100 – 1000 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Na základe kinetických závislostí bola stanovená doba ustálenia rovnováhy v systéme na 4 hodiny. Výsledky adsorpcie polutantov v stacionárnom režime boli vyhodnotené pomocou adsorpčných izoteriem. Tie poukazujú na vyššiu adsorpciu síranov v porovnaní s dusičnanmi (obr.2). Ako je vidieť z obrázka, vyšší obsah zeolitu mal okrem zlepšenia mechanických vlastností adsorbenta aj pozitívny vplyv na adsorpčnú schopnosť. Tá istá trendovosť odstraňovania aniónov na Fe-alginát-zeolitových pelietách (t.j. vyššia adsorpčná účinnosť spomínaných peliet voči síranom) bola nameraná aj pri dynamickom režime, ktorého priebeh sme vyjadrili prienikovými krivkami.



Obr. 2 Adsorpčné izotermy dusičnanov a síranov na Fe(III)-alginátových pelietách, $T = 23 \pm 0,2$ °C.

Významnú úlohu pri adsorpcii zvolených polutantov zohráva aj dopovanie pripravených alginát-zeolitových peliet železom (Fe^{3+}). Prítomné železité kationy, ktoré substituujú časť vápenatých kationov v kombinovanom adsorbente, predstavujú aktívne centrá pre väzbu s aniónmi. Experimentálne výsledky potvrdili vyššiu adsorpčnú kapacitu Fe(III)-alginát-zeolitových peliet voči aniónovým polutantom ako pri použití adsorbenta bez dodatočnej úpravy (železitými kationmi). Pozitívny vplyv prítomnosti Fe^{3+} v alginátových hydrogélových pelietách potvrdili pri sorpčných procesoch viacerí autori (Min a Hering, 1998; Peretz a Cinteza, 2008).

Iný trend sa pozoroval pri kinetickej závislosti adsorpcie Zn^{2+} . Vyššia adsorpčná kapacita bola pozorovaná pri Ca-alginátovom zeolite v porovnaní so vzorkami dopovanými kationmi Fe(III). Možno predpokladať, že pri trojmocnom katione dochádza k vyššiemu sieťovaciemu účinku alginátových reťazcov. Na základe toho sa zmení štruktúra hydrogélu, čo spôsobí zablokovanie niektorých aktívnych centier s voľne vymeniteľnými kationmi, ktoré zohrávajú významnú úlohu pri adsorpcii zinočnatých kationov.

V materiálovej chémii, pri štúdiu biologických štruktúr, polymérnych a koloidných látok, u ktorých sa nejedná o jednoznačne kryštalové látky, sa využíva röntgenová difrakcia malých uhlov so submikroskopickým rozlíšením. Spomedzi doposiaľ študovaných kombinovaných prírodných adsorbentov nám SAXS metóda potvrdila zvýšenie mezoštruktúry u alginát-zeolitových peliet o cca 20 %. Topografiu povrchov pripravených vzoriek sme tiež študovali a zdokumentovali pomocou rastrovej elektrónovej mikroskopie (SEM). U vzoriek Fe-alginátového zeolitu bolo pozorované intenzívne zvrásnenie alginátových reťazcov, ktoré pokryli pôvodnú tabličkovitú štruktúru prírodného zeolitu, čo naznačuje vysoký stupeň retikulácie a zároveň prepojenie reťazcov polysacharidu zo zeolitovou štruktúrou.

Záver

Na základe uvedených výsledkov možno konštatovať, že pripravené alginát-zeolitové pelety potvrdili amfotérny charakter t.j. adsorbent bol schopný odstraňovať aj aniónové aj kationóne zložky (resp. polutanty) z vôd. Adsorpcia síranov a dusičnanov bola zabezpečená pravdepodobne prostredníctvom elektrostatických interakcií, pričom dôležitú funkciu v sorpčnom procese zohrala prítomnosť Fe(III) iónov v biopolymérnej matici. Experimentálne výsledky sorpcie Zn(II) na alginát-zeolitových peletách naznačili, že prítomnosť Fe(III) je v danom adsorpčnom systéme nežiadúca.

Vysoká aktuálnosť vývoja nových adsorbentov na prírodnej báze obsahujúcich biopolyméry vychádza predovšetkým z ich environmentálnej akceptovateľnosti. Treba však zdôrazniť, že vývoj adsorpčných materiálov je dlhodobý proces, ktorému predchádza intenzívny experimentálny výskum.

PodĎakovanie: Práca vznikla za finančnej podpory grantu Univerzity Komenského v Bratislave č. UK/292/2008.

Literatúra

- Avella, M., Di Pace, E., Immirzi, B., Impallomeni, G., Malinconico, M., Santagata, G., 2007: Addition of glycerol plasticizer to seaweeds derived alginates: Influence of microstructure on chemical-physical properties. *Carbohydrate Polymers*, 69, 503–511
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., 1999: A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33, 2469-2479
- Crini, G., 2005: Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30, 38-70
- Crini, G., Morcellet M., 2002: Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins. *Journal of Separation Science*, 25, 789-813
- Min, J.H., Hering, J.G., 1998: Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels. *Water Research*, 32, 1544-1552
- Park, H.G., Kim, T.W., Chae, M.Y., Yoo, I.K., 2007: Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics. *Process Biochemistry*, 42, 1371-1377
- Phan, T.N.T., Bacqueut, M., Morcellet, M., 2002: The removal of organic pollutants from water using new silica supported β -cyclodextrin derivatives. *Reactive and Functional Polymers*, 52, 117-125
- Peretz, S., Cinteza, O., 2008: Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 319, 165-172
- Sutherland, I.W., 1991: Alginates. In: Byrom D. (Ed.), *Biomaterials; Novel Materials from Biological Sources*, Stockton, NewYork, p. 309-331

Vplyv prídavkov montmorillonitu, drewných pilín a drewného popola na sorpciu fenolu v dnových sedimentoch

Maroš SIROTIK a Veronika KUPKOVÁ

Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva, Katedra environmentálneho inžinierstva, Materiálovotechnologická fakulta STU v Bratislave so sídlom v Trnave, Botanická 49, 917 24 Trnava

Úvod

Fenol patrí medzi východiskové látky používané v priemysle živíc, plastov, mazív, farieb ale aj farmaceutík a agrochemikálií (Gruško, 1983). Z týchto zdrojov sa ďalej môže dostávať do okolitého prostredia. Fenol patrí medzi nebezpečné látky. Pri práci s ním dochádza k vdychovaniu pár alebo sa absorbuje cez kožu, kde potom pôsobí toxicky. Boli popísané prípady, kedy došlo k intoxikácii organizmov pri kontakte s kontaminovanou pôdou (Rahman et al., 2006). V prípade sedimentov sú rizikové predovšetkým výluhy, ktoré vznikajú pri kontakte sedimentu s okolitým vodným prostredím. Z odpadových vôd (a aj výluhov) sa fenol odstraňuje rôznymi metódami ako sú napr. sorpcia (Juang et al., 2004), biodegradácia (Haghighi-Podeh et al., 1995), oxidácia (Soldán 2007) alebo extrakcia (Ashuntosh, Sharma 1998). Všetky tieto metódy, ktoré predstavujú urýchlené a zvýraznené prírodné procesy na prírodných zložkách, sú využiteľné aj pre remediáciu dnových sedimentov. Ekonomicky najvýhodnejšia je však jeho stabilizácia

v pôdach/sedimentoch, kde po určitom čase dôjde k odbúraníu fenolu mikroorganizmami. Ako sorpčné materiály sa využívajú najmä priemyselné (sadze, popolček) a poľnohospodárske odpady (kaly, piliny, jemne nasekaná biomasa), ktoré nahrádzajú účinný, ale pomerne drahý sorbent – aktívne uhlie (Uddin, 2007). Na odstránenie fenolu z vôd/stabilizáciu v pôdach a dnových sedimentoch je možné použiť aj ílové minerály, predovšetkým ich monominerálne alebo organicky modifikované formy (Isaacson, Sawhney, 1983). V predkladanom príspevku sa venujeme vplyvu prídavkov ílového minerálu – montmorillonitu, drewných pilín a popola z drewných pilín na sorpciu fenolu dnovými sedimentmi z VD Ružín (na prítoku Hornádu a Hnilca), VD Zemplínska Širava a VD Veľké Kozmálovce.

Materiál a metódy

V práci sa použil fenol s analytickou čistotou (p.a.). Základné fyzikálnochemické vlastnosti fenolu sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Základné fyzikálno-chemické vlastnosti fenolu (ChemDAT, 2006)

CAS č.	108-95-2	Tlak nas. pár (20 °C)	0,2 hPa
Molekulová hmotnosť	94,11 g mol ⁻¹	Rozp. v H ₂ O (15 °C)	82 g l ⁻¹
Teplota topenia [°C]	40,9	pKa	9,95
Teplota varu [°C]	181,7	Log K _{ow} (BCF)	1,46

Ako skúmané sorbenty boli použité vzorky priehradných sedimentov (S1 – VD Ružín na prítoku rieky Hnilca, S2 – VD Ružín na prítoku rieky Hornád, S3 – VD Zemplínska Širava, S4 – VD Veľké Kozmálovce). Vybrané vlastnosti študovaných materiálov sa nachádzajú v tab. 2. Montmorillonit (frakcia pod 10 µm) sa získal úpravou bentonitu z ložiska Stará Kremnička – Jelšový potok postupom uvedeným v Jasenák et al. (1997). Drewné piliny sa získali brúsením bukoveho dreva a sitovaním prachu na frakciu pod 0,5 mm. Drewný popol sa získal pálením drewných pilín pri 560 °C v Muflovej peci po dobu 4 hod.

Stanovenie sorpčných závislostí sa vykonávalo rovnáznymi nádobkovými, tzv. „batch“ experimentmi. Do série zábrusových Erlenmayerových baniek (100 ml) sa navázilo po 4 g danej, štandardne upravenej vzorky sedimentu resp. pôdy (sušenie pri laboratórnej teplote, drvenie pod frakciu 2 mm a homogenizácia) a prídavok 0,02 resp. 0,04 g skúmaného adsorbentu (piliny, popol, montmorillonit). Obsah prímеси tak predstavuje 0,5, resp. 1 % z hmotnosti vzorky.

Zmes sa zaliala 40 ml 0,01 mol dm⁻³ vodného roztoku CaCl₂ s presne známou počiatočnou koncentráciou fenolu a s prídavkom NaNO₃ pre zabránenie biologickej aktivity

Tab. 2 Základné agrochemické vlastnosti študovaných sorbentov

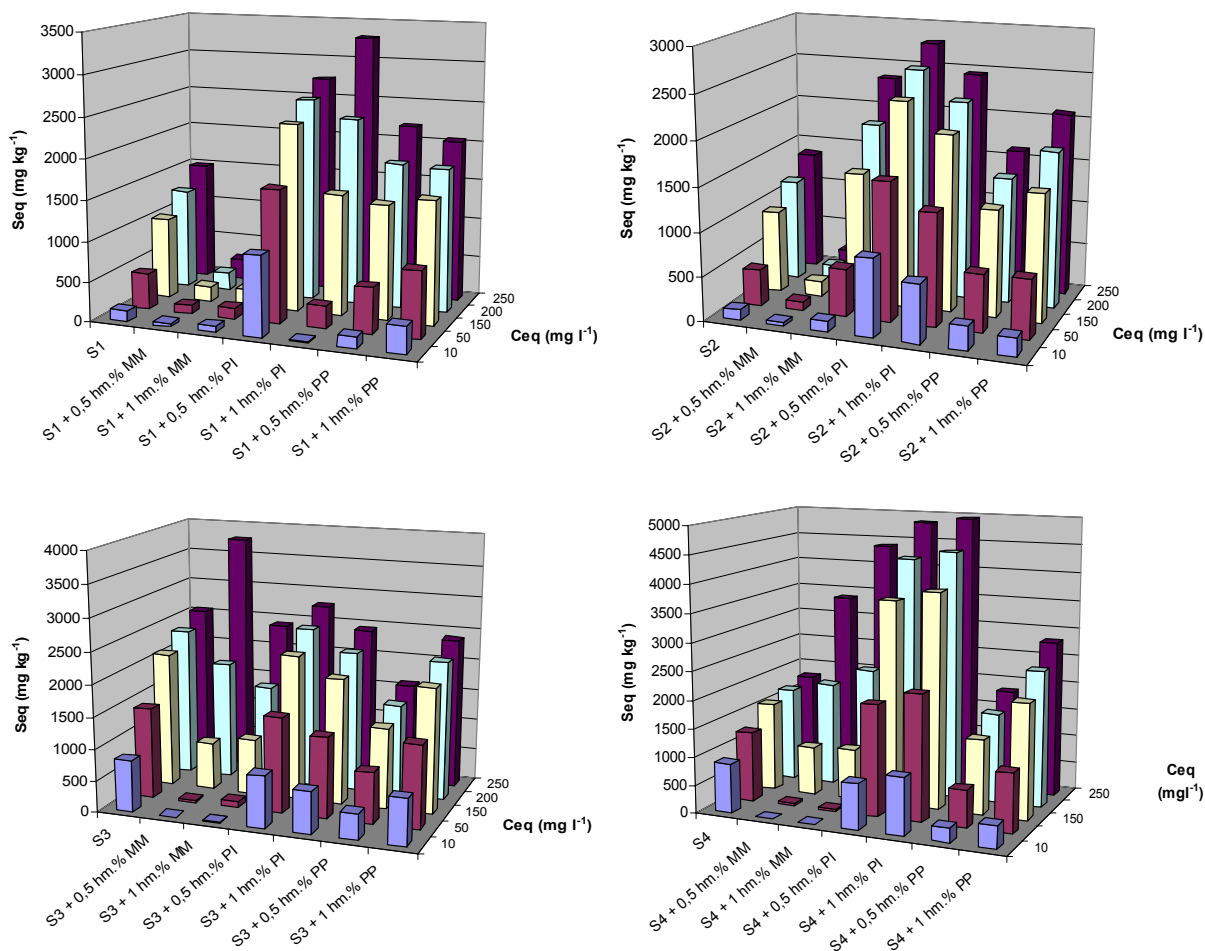
	AKTÍVNA PÔDNA REAKCIA pH H ₂ O	VÝMENNÁ PÔDNA REAKCIA pH KCl	CaCO ₃ (%)	NASÝTENIE SORP. KOMPLEXU V (%)	C _{ox} (%)	HUMUS (%)
S1	6,08	5,28	0	86,94	4,902	8,451
S2	7,56	6,44	3,8	99,08	3,05	5,258
S3	7,46	6,51	2,2	94,76	1,64	2,827
S4	6,45	5,68	0	92,7	6,385	11,01

(tak, aby sa dosiahla koncentrácia azidu 0,0001 mol dm⁻³). Erlenmayerove banky sa uzavreli a premiešavali 48 hodín na horizontálnej trepačke rýchlosťou 120 kmito/minútu pri laboratórnej teplote 22±2 °C. Po uplynutí času kontaktu sa suspenzia zliala do centrifugačných nádobiek, centrifugovalo sa (2000 ot.min⁻¹) a v čírom roztoku sa stanovila rovnovážna koncentrácia fenolu (C_{eq}) spektrofotometricky s 4-aminoantipyrínom ako činidlom vo viditeľnej oblasti. Postup analytického stanovenia je v zhode s STN ISO 6439. Od stanovenej hodnoty bol vždy odčítaný prevádzkový blank. Všetky realizované

experimenty sa vykonávali v dvoch, najčastejšie však v troch paralelných meraniach. Sorbované množstvo (S_{eq} v mg.kg⁻¹) sa vypočítalo z rozdielu počiatkovej C₀ (mg.kg⁻¹) a rovnovážnej C_{eq} (mg.kg⁻¹) koncentrácie v roztoku podľa vzťahu:

$$S_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m}$$

kde V (dm³) je použitý objem vodného roztoku a m (kg) je hmotnosť pôdy. Závislosť sorbovaného množstva (S_{eq}) od rovnovážnej koncentrácie fenolu v roztoku sa vyhodnotila Freundlichovou adsorpčnou izotermou.



Obr. 1 Vplyv prídavkov montmorillonitu (MM), drevných pilín (PI) a popola (PP) na sorpciu fenolu v dnových sedimentoch.

Výsledky a diskusia

Najvyššiu sorpčnú kapacitu v študovanom rozsahu rovnovážnych koncentrácií (C_{eq}) spomedzi všetkých študovaných sorbentov vykazuje sediment S3 (VD Zemplínska Šírava). V prípade sedimentu S1 (VD Ružín na prítoku Hnilca) sa prídavok montmorillonitu na sorpčnú kapacitu prejavil negatívne. Naopak, prídavky pilín (neprepracovanej organickej hmoty) a popola (tzv. „black carbon“) sa prejavili zvýšením sorpčnej kapacity. Sediment S2 (VD Ružín na prítoku Hornádu) podobne ako sediment S1 vykazuje zníženie sorpčnej kapacity pri prídavku 0,5 hm. % montmorillonitu, no pri prídavku 1 hm. % dochádza k jej zvýšeniu. Vplyv prídavkov pilín a popola je pozitívny. Prídavok montmorillonitu v prípade sedimentov S3 (VD Zemplínska Šírava) a S4 (VD Veľké Kozmálovce) sa pri nízkych rovnovážnych koncentráciách fenolu prejavuje negatívne a naopak pri vyšších rovnovážnych koncentráciách fenolu pozitívne. Pozitívny vplyv prídavkov pilín na sorpčnú kapacitu je viditeľný najmä v prípade sedimentu S4.

Záver

Experimentálnym štúdiom vplyvu prídavkov rôznych, v prírode sa vyskytujúcich, materiálov na sorpciu fenolu dnovými sedimentmi sa potvrdil predpoklad preferencie sorpcie tohto hydrofilného organického polutantu do „neprepracovanej“ organickej hmoty (drevných pilín). Vplyv prídavku montmorillonitu na sorpčnú kapacitu dnových sedimentov závisí nielen od jeho obsahu, ale aj od rovnovážnej koncentrácie fenolu v okolitom prostredí. Ukazuje sa, že tento adsorbent je účinný najmä pri

vyšších rovnovážnych koncentráciách fenolu. Pozitívny vplyv prídavku popola na sorpčnú kapacitu sa prejavuje v celom rozsahu študovaných koncentrácií fenolu.

PodĎakovanie. Príspevok bol čiastočne podporený grantom VEGA 1/0312/08.

Literatúra

- Ashuntosh, D. a Sharma, D.K., 1998: Adsorption of phenol from aqueous solutions by oxidized and solvent-extracted residual coal. *Energy res.*, 20, 821-830
- Gruško, J.M., 1983: Škodlivé organické látky v priemyslových odpadných vodách. STNL Praha,
- Haghighi-Podeh, M.R., Battacharya, S.K., Qu, M., 1995: Effects of nitrophenols on acetate utilizing methanogenic systems. *Water Res.*, 29, 391 – 399
- Isaacson, P.I., Sawhney, B.L., 1983: Sorption and transformation of phenols on clay surfaces: effect of exchangeable cations. *Clay Minerals*, 18, 253-265
- Jasenák, K., Kuchta, L., Guller, L., Fúsková, J., 1997: Physico-Chemical Properties of Bentonite „Stará Kremnička – Jelšový Potok“ I. *Mineralia Slovaca*, 29, 439 – 442
- Juang, R.S., Su-Hsia, L, Kung-Hsuen, 2004: Sorption of phenols from water in column systems using surfactant – modified montmorillonite. *J. Colloid and Interface Sci.*, 269, 46 – 52
- Rahman, M.A., Skowronski, G.A., Turkall, R.M., 2006: Impact of Aging Time on the Dermal Penetration of Phenol in Soil. *Soil & Sediment Contamination*, 15, 47 – 60,
- Soldán, M. 2007: Nebezpečné vlastnosti fenolu a jeho derivátov, ich monitorovanie a odstraňovanie zo zložiek životného prostredia. *AlumniPress Trnava*, 71 s.
- Uddin, M.T., Islam, M.S., Abedin, M.Z., 2007: Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash. *ARPN Journal of Engeneering and Applied Sciences*, 2, 11 – 17

Geochemické mapovanie Európy v rámci EGS – význam, výsledky a perspektívy

Igor SLANINKA a Peter ŠEFČÍK

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

Úvod

Prostredníctvom národných programov environmentálno-geochemického mapovania abiotickéj zložky životného prostredia (napr. Rapant et al., 1999) získavajú jednotlivé štáty nepostrádateľné objektívne informácie o kvalite najvrchnejšej vrstvy geosféry. Dané programy zabezpečujú na národnej úrovni geologické inštitúcie jednotlivých krajín. Popri národných programoch sa táto činnosť od 80-tich uskutočňuje kontinuálne aj na medzinárodnej úrovni. V rokoch 1984 až 1993 pôsobila v rámci združenia západoeurópskych geologických služieb (WEGS) samostatná pracovná skupina pre regionálne geochemické mapovanie. Na jej aktivity nadviazala činnosť geochemickej skupiny ("FOREGS Geochemistry Task Group") pri FOREGS-e ("Forum of European Geological Surveys" – Združenie európskych geologických služieb). V celosvetovom merítku geochemici spolupracujú s európskymi na programe geochemického mapovania sveta od roku 1988, a to spočiatku v rámci projektu IGCP (Medzinárodný geologický korelačný program) č. 259 "International geochemical Mapping" (1988–1995), vedenom A. Darnleym z Kanady (Darnley, 1990). V rámci daného projektu sa spracovali odporúčania pre medzinárodné geochemické mapovanie, zahŕňajúce podrobné metodické pokyny pre odber a analýzu vzoriek jednotlivých médií, ako aj pre hodnotenie výsledkov. Odporúčania boli publikované pod záštitou UNESCO (Darnley et al., 1995). Nadväzujúci medzinárodný projekt IGCP č. 360 "Global Geochemical Baselines" (1995–1997) presadzoval vytvorenie globálnej geochemickej databázy. Po skončení projektu IGCP č. 360 sa vytvorila geochemická pracovná skupina pri IUGS (International Union of Geosciences – Medzinárodný zväz geovied), ktorá ďalej rozvíjala myšlienku zostavenia svetového geochemického atlasu. Hlavným problémom je však nedostatok financií. Daná skutočnosť spôsobila, že európsky geochemici, združení vo FOREGS-e (neskôr transformovaný do Asociácie európskych geologických služieb – EGS) sa podujali v prvej etape zostaviť Geochemický atlas Európy za použitia finančných prostriedkov najmä z národných zdrojov.

Význam medzinárodného prístupu k geochemickému mapovaniu

Vo viacerých krajinách sa koncom 20-teho storočia publikovali národné geochemické atlasy, resp. geochemické mapovanie (Garet et al., 2008). Problémom vzájomného porovnávania výsledkov jednotlivých atlasov v európskom, resp. svetovom meradle je však nejednotnosť v sledovaných geochemických médiách, vo výbere analyzovaných prvkov/zložiek, v metodike odberu vzoriek, v použitých analytických postupov a laboratórií a nakoniec aj v rozdieloch spracovania výsledkov. V európskom meradle sa vplyvom rozširovania Európskej Únie a posilňovania európskej integrity dostala do popredia potreba poznania distribúcie prvkov/zložiek v zložkách životného prostredia v nadnárodnom zmysle. Takto získané informácie môžu napomáhať pri rozhodovaní európskych inštitúcií, príp. pri tvorbe európskej legislatívy (v rámci ochrany ŽP). V rámci dostupných možností bolo možné realizovať dva základné postupy tvorby nadnárodných európskych geochemických informácií a to:

1) spájanie existujúcich výsledkov národných geochemických databáz

2) vytvorenie jednotnej geochemickej európskej databázy z novo odobratých a analyzovaných vzoriek

Každý z vyššie uvedených prístupov má svoje výhody aj nevýhody. Pri spájaní existujúcich výsledkov národných geochemických databáz narazíme na problém nejednotnosti, ako aj to, že nie všetky krajiny disponujú takýmito informáciami. Na druhej strane v poväčšine prípadoch existujúcich národných databáz ide o rozsiahle a kvalitné geochemické informácie s veľkou hustotou vzorkovania (rádovo 1vz. na jednotky až stovky km²). V prípade druhého prístupu, to znamená vytvorenie geochemickej databázy informácií z novo odobratých vzoriek, je však veľkým problémom koordinácia prác (časové a logistické zvládnutie) a najmä finančné problémy. Projekty takéhoto typu sú dobrou príležitosťou pre celoeurópske združenia/asociácie, ako je napr. EuroGeoSurvey, ktoré disponujú možnosťou koordinácie aktivít svojich členov prostredníctvom pracovných skupín (napr. Geochemistry Working Group). Vzhľadom na finančné

možnosti (a iné problémy, napr. logistické), sa však často realizujú mapovania s nižšou hustotou vzorkovania (1vz. na rádo vo stovky až tisícky km²), čo predstavuje počet miest rádo vo v tisíckach na oblasť celej Európy (napr. projekt Geochemický Atlas Európy – cca 900 miest, prebiehajúci projekt GEMAS – cca 2000 miest).

Význam a reprezentatívnosť výsledkov geochemického mapovania v nižšej hustote je často diskutovanou témou na medzinárodnej geochemickej scéne (napr. Darnley et al, 1995; Reiman, 2005; Smith & Reiman, 2008). V rámci svetovej geochemickej komunity je však využiteľnosť projektov s nižšou hustotou vzorkovania prevažne akceptovaná (Smith & Reiman, 2008; Xie & Cheng 1997, 2001), avšak s podmienkou správneho a reprezentatívneho dizajnu vzorkovania vzhľadom k účelu geochemického mapovania a typu sledovaného média (povrchová voda, riečny sediment, pôda, atď.). Veľmi dôležitým aspektom takýchto projektov je vysoká miera jednotnosti prístupu k vzorkovaniu, analytickému spracovaniu a spoločnej interpretácii výsledkov. Vzorky sú odoberané v približne v rovnakom čase, za použitia rovnakých prostriedkov a metodík, analyzované sú v jednom laboratóriu, čo zvyšuje homogenitu a porovnateľnosť výsledkov na maximálne možnú mieru. Z tohoto hľadiska k takémuto súboru dát pristupujú európske inštitúcie s väčšou dôverou. Samozrejme nie je možné interpretovať lokálne variácie v distribúcií prvok/zložiek, ale skôr sa určuje distribúcia sledovaných ukazovateľov v kontinentálnej mierke.

Zaujímavou možnosťou je prepojenie a porovnanie získaných informácií z subkontinentálneho/nadnárodného vzorkovania s nízkou hustotou a vzoriek získaných z národných prieskumov s vysokou hustotou vzorkovania. Prepojenie týchto informácií umožňuje pochopiť a stanoviť lokálne variácie a zároveň rešpektovať globálnejšie zákonitosti distribúcie v kontinentálnej mierke.

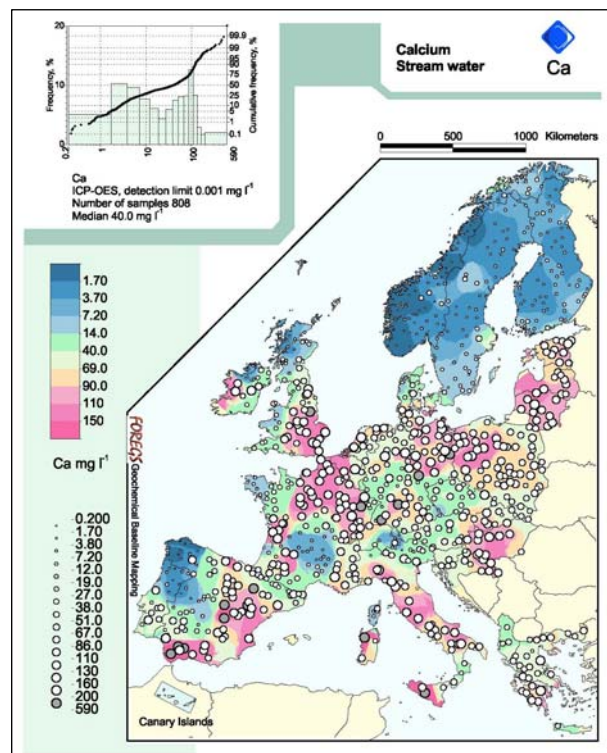
Geochemický Atlas Európy

V rámci tohto projektu boli publikované dva diely atlasu. V prvej časti (Salminen et al., 2005) boli publikované mapy, metodika a základná štatistika. V druhej časti (De Vos et al., 2006) sú publikované interpretácie a doplnujúce mapy a tabuľky. V európskom atlase sú publikované údaje o distribúcií viac ako 50 prvkov v nasledovných geochemických médiách – povrchová voda, riečny sediment, povodňový sediment, pôda (vrchný a spodný horizont) a humusový horizont.

V rámci projektu bola vypracovaná jednotná metodika odberu vzoriek uvedených médií, ktorá predstavuje výsledok spoločného úsilia celej pracovnej skupiny (Salminen et al., 1998). Výsledky Atlasu predstavujú veľmi dobrý základ pre porovnanie distribúcie prvok/zložiek v jednotlivých častiach Európy, napríklad obsah vápnika v povrchových vodách Európy (obr. 1). Z hľadiska Slo-

venska je cenné aj to, že v jednotlivých geochemických médiách boli stanovované aj prvky/zložky, ktorých obsahy sa v bežných prieskumoch na Slovensku nestanovujú, pre povrchové vody sú to napr.: germárium, holmium (ako príklad – tab. 1), tálium, zirkonium, atď. To si umožňuje urobiť prvú predstavu o distribúcií týchto prvkov na Slovensku (Marsina et al., 2003) a prípadne porovnať ich obsahy s obsahmi v iných častiach Európy.

Vysoko možno hodnotiť aj to, že výsledky Európskeho geochemického atlasu sú voľne prístupné na internete (<http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/>). Priamo je možné získať nielen plnú textovú verziu atlasov, ale aj grafickú a najmä primárne dátové údaje, ktoré je možné využiť pri ďalšom interpretovaní (samozrejme pri zachovaní etických princípov citovania zdroja).



Obr. 1 Distribúcia vápnika v povrchových vodách Európy – zdroj Geochemický atlas Európy

GEMAS

V rámci aktivít EGS, presnejšie pracovnej skupiny „Geochemistry working group“ sa v tomto roku spustil ďalší celoeurópsky geochemický projekt „Geochemical Mapping of Agricultural Soils and Grazing Lands in Europe – GEMAS“. Cieľom projektu je hodnotenie vplyvu prirodzenej variability geologických a geochemických vlastností podložia na poľnohospodárske pôdy a pasienky. Vplyvom rôznych geologických podmienok môže dochádzať k ovplyvneniu kvality pôdy a životného prostredia a následne transformáciou cez potravinový reťazec aj k vplyvu na ľudskú populáciu. Vzhľadom k neustále prebiehajúcej implementácii európskej legisla-

Tab. 1 Základné štatistické údaje obsahu Holmia rôznych geochemických médiách Európy

Media	Parameter	Unit	Count	Minimum	Median	Mean	Standard deviation	Percentile 90	Maximum
Ho - Holmium									
Subsoil	Ho	mg/kg	790	<0.02	0.74	0.754	0.369	1.19	2.58
Topsoil	Ho	mg/kg	843	0.03	0.68	0.716	0.482	1.15	9.16
Water	Ho	µg/l	807	<0.002	0.002	0.008	0.029	0.017	0.71
Stream sediment	Ho	mg/kg	848	0.04	0.92	1.09	0.967	1.82	16.7
Floodplain sediment	Ho	mg/kg	743	0.05	0.68	0.735	0.388	1.18	4.47

tívy (napr. EU Soil Protection Directive) je dôležité poznať variabilitu prirodzených geologických podmienok v celoeurópskej mierke, čo umožní korektnšie uplatňovanie princípov celoeurópskej ochrany životného prostredia.

Realizácia projektu GEMAS nadväzuje na úspešný projekt Geochemického Atlasu Európy, ktorého výsledky vzbudili výrazný záujem nielen odbornej verejnosti, ale boli úspešne prezentované aj pred Európskou Komisiou. Do projektu GEMAS sa zapojili prakticky všetky geologické služby Európy, ale aj mimo nej (napr. Ukrajina). Celkovo to predstavuje cca 34 krajín. V rámci projektu budú odobrané pôdne geochemické vzorky z poľnohospodárskych pôd a pasienkov podľa jednotnej metodiky (EuroGeoSurveys Geochemistry Working Group, 2008). Ďalej budú spracované geologické a geochemické charakteristiky podložia a interpretované geochemické vlastnosti odobratých vzoriek z národného aj európskeho hľadiska.

Hustota vzorkovania predstavuje 1 vz./2500 km², čo je 2 x 2000 vzoriek (1. sada pre poľnohospodárske pôdy a 2. sada pasienky) plus kontrolné vzorky (10%). Vzorky budú presušené a sitované pod 2 mm. Analyzované budú celkové obsahy pre viac ako 50 prvkov, stanovené zrnitostné charakteristiky, extrahovateľnosť vybraných prvkov a hodnoty K_d. Výsledky budú podporené rozsiahlym dokumentačným terénnym materiálom, uľahčujúcim následnú interpretáciu a hodnotu záverov. Prípravou vzoriek pre celú Európu bolo, na základe medzinárodnej súťaže, poverené laboratórium ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi.

Ostatné perspektívne aktivity Geochemickej pracovnej skupiny pri EGS

V rámci aktivít skupiny sú uvažované aj ďalšie projekty na medzinárodnej úrovni. Medzi najperspektívnejšie patrí iniciatíva geochemického výskumu mestských prostredí – „Assessment of the urban environmental quality by geochemical methods“, ale aj geochemia podzemných vôd – „Groundwater geochemistry“ alebo geochemické hodnotenie opustených banských miest – „Geochemical inventory of the environmental risk of abandoned mining sites“. Realizácia projektov je však problematická najmä kvôli finančnej náročnosti projektov.

Záver

Vzhľadom na pokračujúcu integráciu Slovenskej republiky v rámci Európy je nevyhnutné intenzívnejšie pristupovať k medzinárodnej vedecko-odbornej spolupráci. Vhodnou príležitosťou je zapojenie sa do aktivít rôznych medzinárodných asociácií/združení, resp. vedeckých sietí. Príkladom môže byť aktivita pracovných skupín (napr. Geochemická pracovná skupina) pracujúcich pri Asociácii európskych geologických služieb – EuroGeoSurveys, ktorých aktívnym členom je aj Štátny geologický ústav Dionýza Štúra.

Výsledky nadnárodných projektov v celoeurópskej mierke môžu byť využité na európskej úrovni pri rozhodovaní a hodnotení európskych inštitúcií. Príkladom je Geochemický atlas Európy, alebo projekt GEMAS. Výhodou týchto výsledkov je vysoká miera konzistentnosti vyplývajúca z jednotného prístupu k vzorkovaniu, analytickému procesu a spoločnej interpretácii širokým kolektívom odborníkov z jednotlivých krajín. Výsledky sú následne dobre akceptovateľné v celoeurópskom meradle.

Literatúra

- Darnley, A.G., 1990: International geochemical mapping: a new global project. *Journal of Geochemical Exploration* 39, 1-14.
- Darnley, A.G., Björklund, A., Bolviken, B., Gustavsson, N., Koval, P.V., Plant, J.A., Steenfelt, A., Tauchid, M. and Xie Xuejing, 1995. A global geochemical database for environmental and resource management. *Earth science* 19, UNESCO Publishing, 122 p.
- De Vos W. - Tarvainen T. - Salminen R. - Reeder S. - De Vivo B. - Demetriades A. - Pirce S. - Batista M.J. - Marsina K. - Ottesen R.-T. - O'Connor P.J. - Bidovec M. - Lima A. - Siewers U. - Smith B. - Taylor H. -, Shaw R. - Salpeteur I. - Gregorauskiene V. - Halamic J. - Slaninka I. - Lax K. - Gravesen P. - Birke M. - Breward N. - Ander E.L. - Jordan G. - Duris M. - Klein P. - Locutura J. - Bel-lan A. - Pasieczna A. - Lis J. - Mazreku A. - Gilucis A. - Heitzmann P. - Klaver G. - Petersell V., 2006: *Geochemical Atlas of Europe. Part 2 - Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications*, Geological Survey of Finland, Espoo, 692 p.
- Marsina, K., Slaninka, I., Mackovych, D. 2003: *Geochemický atlas Európy – FOREGS, podporný projekt pre slovenskú časť*, manuskript, záverečná správa geologickej úlohy, ŠGÚDŠ Bratislava, 55s.
- Rapant, S. – Rapošová, M. – Bodiš, D. – Marsina, K. – Slaninka, I. 1999: *Environmental-geochemical mapping program*

-
- in the Slovak Republic, *Journal of Geochemical Exploration* 66 (1999), Elsevier, p. 151-158
- Reiman, C., 2005: Sub-continental-scale geochemical mapping: sampling, quality control and data analysis issues, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, Vol. 5 2005, pp. 311–323
- EuroGeoSurveys Geochemistry Working Group, 2008: Geochemical mapping of agricultural and grazing land soil of Europe (GEMAS) - Field manual, NGU Report 2008.038, Trondheim, Geological Survey of Norway
- Salminen, R., Tarvainen, T., Demetriades, A., Ďuriš, M., Fordyce, F., Gregorauskiene, V., Kahelin, H., Kivisilla, L., Klaver, G., Klein, H., Larson, J. O., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mjartanová, H., Mouvet, C., O Connor, P., Ódor, L., Ottonello, G., Paukola, T., Plant, J., Reimann, C., Schermann, O., Siewers, U., Van der Sluys, J. and Steenfelt, A., Van der Sluys, J., Williams, L., 1998: FOREGS Geochemical Mapping. Field Manual. Geologian Tutkimuskeskus, Opas - Geological Survey of Finland, Guide 47. 36 s.
- Salminen R. (Chief-editor), Batista M.J., Bidovec M., Demetriades A., De Vivo B., De Vos W., Duris M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'Connor P.J., Olsson S.Å., Ottesen R.-T., Petersell V., Plant J.A., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U., Steenfelt A., Tarvainen T. 2005.: *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 - Background Information, Methodology and Maps.*, Geological Survey of Finland, Espoo, 526 p.
- Smith, D.B. – Reiman, C. 2008: Low-density geochemical mapping and the robustness of geochemical patterns, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, Vol. 8 2008, pp. 219–227
- XIE, X. & CHENG, H. 1997. The suitability of floodplain sediment as a global sampling medium: evidence from China. *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 51–62.
- XIE, X. & CHENG, H. 2001. Global geochemical mapping and its implementation in the Asia-Pacific region. *Applied Geochemistry*, 16, 1309–1321.

Ba a Sr-bohaté fázy v kriedových alkalických vulkanitoch Externých Západných Karpát

Ján SPIŠIAK¹ a Tomáš MIKUŠ²

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

²Geologický ústav, SAV, Severná 5, 974 01 Banská Bystrica

Úvod

Alkalické vulkanické horniny Externých Západných Karpát sa priestorove viažu na vrchnú časť tešínsko-hradištského súvrstvia. Je to klasická oblasť vystupovania hornín tešinitovej, resp. tešinit-pikritovej asociácie. Vulkanická aktivita mala pravdepodobne viacfázový priebeh s maximom vulkanickej činnosti v baréme až albe. Pre celú asociáciu je charakteristická prevaha plytkopodpovrchových sillov a žíl nad efuzívmi, resp. nad vulkanoklastitmi. Maximum vulkanickej aktivity je koncentrované vo vrchných tešínskych vrstvách a pieskovcoch až zlepencoch hradištského typu. Názory na vek vulkanickej aktivity sa rôznia, avšak väčšina autorov akceptuje spodno- až strednokriedový vek. Tento vek potvrdzujú aj novšie geochronologické údaje ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 122 Ma – Lucinska-Anczkiewicz et al., 2002; K/Ar; 110 Ma – Grabowski et al., 2003). Produktmi vulkanickej aktivity sú rôzne typy intruzívnych, efuzívnych, ale aj extruzívnych hornín (pikrity, bazalty-bazality, tešinity a monchiquity). Tieto sa na základe minerálneho zloženia členia na ďalšie podradne zastúpené typy (fourchity, ouachity a pod., detailnejšie pozri Pacák, 1926, Šmíd, 1962, Menčík et al., 1982, Hovorka & Spišiak, 1988, Spišiak & Hovorka, 2004). Predtektonický, synsedimentárny charakter magmatickej aktivity v spodnej kriede sedimentačného bazénu sliezkej jednotky je dokázaný. Typ sedimentov spodnej kriedy v sliezkej jednotke ale aj magurskej jednotke vonkajších ZK poukazuje na ich sedimentáciu v bazénoch, ktorého substrátom bola kôra kontinentálneho, resp. subkontinentálneho typu. Dokazuje to aj turbiditná sedimentácia, ktorá poukazuje na existenciu zrelej pánvy. Prevaha sillov a dajok nad výlevmi na dne bazénu je odrazom batymetrie sedimentačného bazénu sliezkej jednotky.

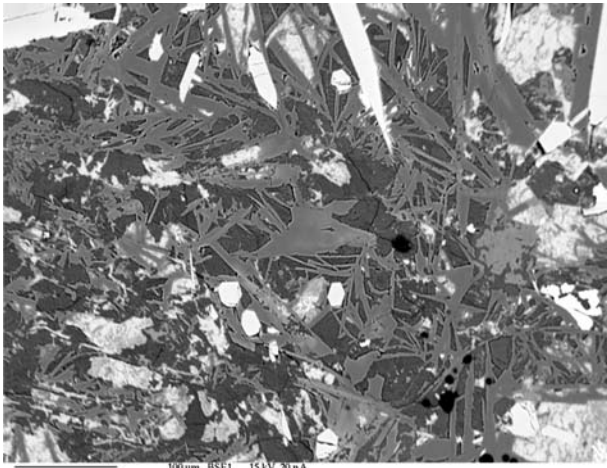
Minerály boli analyzované na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX 100 (ŠGÚDŠ Bratislava) za štandardných podmienok pre analýzu základných horninotvorných minerálov (analytik RNDr. Ivan Holický)

Mineralógia a geochemia

Z mineralogického hľadiska sú horniny tešinitovej asociácie charakterizované ako bezkremenné pyroxenické horniny z rôznym modálnym zastúpením olivínu, amfibolov, tmavých sl'úd, analcimu a alkalických živcov. Zloženie jednotlivých horninotvorných minerálov bolo študované viacerými autormi (Mahmood, 1973, Šmíd, 1978, Kudělásková, 1982, Dostál & Owen 1998, a ďalší), avšak moderné metódy štúdia za použitia elektrónového mikroanalýzátora a pod. boli skôr zriedkavé. V tejto práci sa venujeme hlavne tektosilikátom (živcom a zeolitom). Hoci tieto minerály nepatria medzi podstatne zastúpené ich štúdium dáva nové informácie potrebné pre pochopenie genézy týchto hornín.

Živce sú charakteristické pre niektoré variety leukokrátnych hornín (nefelinické syenity, kremité syenity a pod.), v ostatných typoch sú zriedkavé. Najčastejšie tvoria xenomorfné zrná v základnej hmote. K-živce majú podobné vystupovanie ako alkalické živce. Plagioklasy sú pomerne zriedkavé. V závislosti od genézy a typu hornín sa ich bazicita pohybuje od albitu až po labrador. Okrem výraznej variability bazicity sa plagioklasy vyznačujú aj premenlivou morfológiou. Majú charakter tenkých lištovitých kryštálov (spilily, bazalty) až po hrubotabul'kovité až izometrické zrná v hrubších silloch tešinitov. Pomerne časté sú mikroprerastania albitu a K-živca v devitrifikovanej matrix. Charakteristickým minerálom kriedových alkalických vulkanitov sú alkalické živce. Tieto často tvoria vejárovité útvary v matrix a je pre ne charakteristická zonálna stavba. Zložitá zonalita poukazuje na nerovnovážne podmienky počas ich vzniku. Pre alkalické živce sú typické vysoké obsahy BaO a SrO. Pozorovať pozitívnu koreláciu medzi týmito dvoma kyslíčkami. So zvyšovaním obsahov BaO sa zvyšujú aj obsahy SrO. K pomerne zriedkavým minerálom patria barnaté živce – celzián. Barnaté živce vystupujú ako nepravidelné zrnká v matrix horniny spolu s Cpx a biotitom. Obsah SrO v čistom celziáne je nižší ako v prípade Ba bohatých alkalických živcov.

Pomerne špecifickou skupinou minerálov sú týchto hornín sú živce. Tieto sú charakteristické pre niektoré variety leukokrátnych hornín (nefelinické syenity, kremité syenity a pod.), v ostatných typoch sú zriedkavejšie. Najčastejšie tvoria xenomorfné zrná v základnej hmote. K-živce majú podobné vystupovanie ako alkalické živce. Plagioklasy sú pomerne zriedkavé. V závislosti od genézy a typu hornín sa ich bazicita pohybuje od albitu až po labrador. Okrem výraznej variability bazicity sa plagioklasy vyznačujú aj premenlivou morfológiou. Majú cha-



Obr. 1 Živce (šedé) a foidy (tmavé) v matrix



Obr. 2 Zonálne alkalické živce, čísla analýz odpovedajú číslam v tab. 1

Zonálna stavba je spôsobená hlavne zvýšeným obsahom Ba a Sr v svetlejších častiach. Detailná analýza plošnej distribúcie Ba a Sr poukazuje na to, že zvýšené obsahy týchto prvkov sú v centrálnych častiach „vejárov“, t.j. postupne k okrajom sa znižuje obsah Ba a Sr. Pozorovať pozitívnu koreláciu medzi týmito dvoma kyslíkmi. So zvyšovaním obsahov BaO sa zvyšujú aj obsahy SrO (maximálne obsahy BaO, resp SrO sú 7,19, resp 2,12 hm. %).

K pomerne zriedkavým minerálom patria draselnobarnaté živce – hyalofán. Barnaté živce vystupujú ako nepravidelné zrnká v matrix horniny spolu s Cpx a biotitom (Obr. 3). Tvoria nepravidelné zrnká veľkosti cca 40 μm . Obsah SrO v hyalofáne je nižší ako v prípade Ba bohatých alkalických živcov. Barnaté živce sú nezonálne a majú pomerne homogénne zloženie. Obsah BaO je cca 20 hm. % a obsah K_2O je cca 5,5 hm. % (tab. 1).

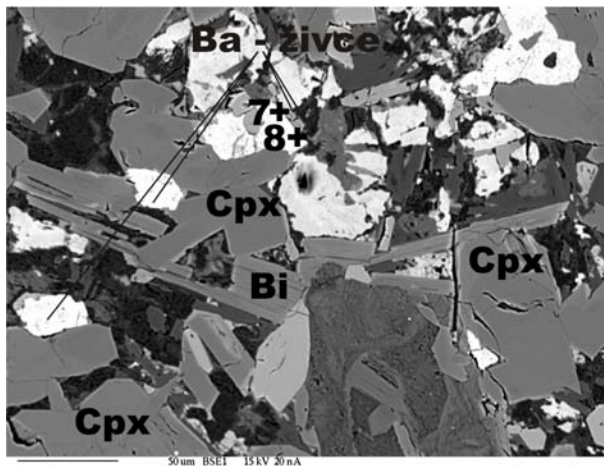
Medzi pomerne raritné minerály posledného štádia vývoja horniny patrí barnatý zeolit – harmotóm (obr. 4). Tento minerál nebol dosiaľ z týchto hornín opísaný. Je pomerne zriedkavý a jeho vystupovanie je nejasné. Lokálne sa zdá, že vznikol v poslednom štádiu chladnutia magmy, resp. zatláča alkalické živce.

Podakovanie. Táto práca bola vypracovaná za finančnej podpory grantového projektu APVT 51-012504, APVT-20-016104, APVV-0279-07 a projektu VEGA 2/0104/08

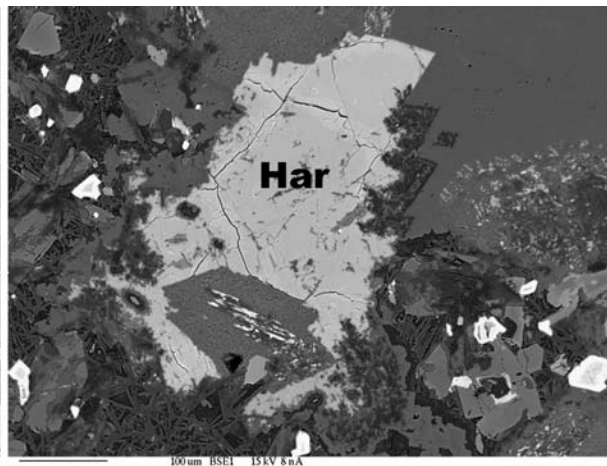
Tab. 1 Vybrané analýzy živcov

Lokalita	Hončova Hurka			Straník	
	4	5tm	6sv	7	8
č. anal.					
SiO ₂	58,71	65,81	56,28	42,32	43,77
Al ₂ O ₃	21,25	19,43	22,44	26,84	26,04
FeO	0,16	0,19	0,23	1,22	0,72
CaO	0,96	0,41	1,72	0,11	0,10
Na ₂ O	3,82	3,64	3,76	0,56	0,48
K ₂ O	7,48	11,70	6,14	5,16	5,84
BaO	6,48	0,01	7,19	20,25	21,56
SrO	1,60	0,16	2,12	0,20	0,16
Total	100,45	101,35	99,87	96,64	98,69
Vzorec prepočet na 8 kyslíkov					
Si	2,79	2,96	2,71	2,33	2,38
Al	1,19	1,03	1,28	1,74	1,67
Fe	0,01	0,01	0,01	0,06	0,03
Ca	0,05	0,02	0,09	0,01	0,01
Na	0,35	0,32	0,35	0,06	0,05
K	0,45	0,67	0,38	0,36	0,41
Ba	0,12	0,00	0,14	0,44	0,46
Sr	0,04	0,00	0,06	0,01	0,01
Ab	36,11	31,46	36,83	6,88	5,50
An	5,03	1,94	9,31	0,75	0,66
Or	46,49	66,58	39,61	41,89	43,98
Ba	12,37	0,02	14,24	50,49	49,85

analýzy č. 4, 5, 6 sú z obr 2; analýzy č. 7, 8 z obr. 3



Obr. 3 Ba-živce, biotit a Cpx v bazanite



Obr. 4 Ba-zeolit – harmotóm, šedé alk. živce a albit

Literatúra

- Dostál, J., Owen, J.V., 1998: Cretaceous alkaline lamprophyres from northeastern Czech Republic: geochemistry and petrogenesis. *Geol. Rundsch.*, 87, 67-77
- Grabowski, J., Krzeminski, L., Nestieruk, P., Szydło, A., Paszkowski, M., Pécskay, Z., Wojtowicz, A., 2003: Geochronology of teschenitic intrusion in the Outer Western Carpathians of Poland – constrains from $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ ages and biostratigraphy. *Geologica Carpathica*, 54, 6, 385-393
- Hovorka, D., Spišiak, J., 1988: Vulkanizmus mezozoika Západných Karpát. Veda, Bratislava, 263 s.
- Kudělásková, J., 1982: Petrology and geochemistry of selected rock types of teschenite association, outer Western Carpathians. *Geologica Carpath.*, 38, 545-573.
- Lucinska-Anczkiewicz, A., Villa, I.M., Anczkiewicz, R., Slaczka, A., 2002: $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ dating of the alkaline lamprophyres from the Polish Western Carpathians. *Geologica Carpathica*, 53, 1, 45-52
- Mahmood, A., 1973: Petrology of the teschenitic rocks series from the type area Cieszyn (Teschen) in the Polish Carpathians. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 43, 2, Kraków, 153 – 212.
- Menčík, E., Adamová, M., Dvořák, J., Dudek, A., Jetel, J., Jurková, A., Hanzlíková, E., Houša, V., Peslová, H., Rybářová, L., Šmíd, B., Šebesta, J., Tyráček, J., Vašíček, Z., 1983: Geologie Moravskoslezských Beskyd a Podbeskydské pahorkatiny. UUG, Academia, Praha, 309 s.
- Pacák, O., 1926: Sopečné horniny na severním úpatí Beskyd moravských. *Čs. akad. věd a umění, tř. matem.-přírod. věd.*, 27, Praha, 98 s.
- Spišiak, J., Hovorka, D., 2004: Teschenite clan rocks and their possible analogues in the Western Carpathians. *Po. Tow. Mineral. Práce Spec. Zeszyt* 24, 32-36
- Šmíd, B., 1962: Přehled geologie a petrografie hornin těšinitové asociace na severním úpatí Beskyd. *Geol. práce, Zoš.* 63, Bratislava, 53 – 60
- Šmíd, B. 1978: Výzkum vyvřelých hornin těšinitové asociace. *Kand. diz. práce; Ústřed. úst. geol., Praha*

Význam izotopov Sm a Nd pre štúdium morských sedimentov

Adam STRAKA a Štefan MÉRES

Katedra geochemie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina – G, 84215 Bratislava

Úvod

V súčasnej geológii, vďaka pokroku v analytických metódach, je konjunkúra v skúmaní izotopového zloženia hornín Zeme prostredníctvom izotopov mnohých chemických prvkov. Veľmi dobre sú preskúmané izotopy H, O, C, S, či rádioaktívne rozpadové rady U, Th, Pb atď. a ich aplikácie pri paleorekonštrukciách. Stále sa však skúmajú rôzne rozpadové rady, nové prvky, a preto sa aj stále objavujú nové aplikácie, či už stabilných, rádioaktívnych, alebo rádiogénnych izotopov v geologických rekonštrukciách horninovej minulosti. Izotopmi sa vo všeobecnosti označujú atómy toho istého prvku, ktoré sa odlišujú rôznymi pomernými atómovými hmotnosťami a rôznym počtom neutrónov v jadre. Podľa rozdielov v atómových hmotnostiach jednotlivých izotopov, môžeme tieto rozdeliť na *ťažké izotopy* (ich väzby sú pevnejšie, a chemické reakcie prebiehajú pomalšie) a *ľahké izotopy*.

Všeobecná klasifikácia izotopov je založená na stabilite ich atómových jadier. Z tohto pohľadu rozoznávame *stabilné a rádioaktívne izotopy*.

Stabilné izotopy sú tie, pri ktorých nenastáva deštrukcia atómového jadra a jeho následná stabilizácia v poli dcérskeho prvku. Sú to ľahké prvky ako H, C, N, O. Rozdiely v izotopovom zložení týchto prvkov v zemskom telese spôsobuje ich izotopická frakcionácia, t. j. rozdeľovanie izotopov medzi zlúčeniny a rôzne fázy, v ktorých sa prvok vyskytuje. Rozdeľovanie prebieha, najmä, pri rovnovážnych izotopických výmenných reakciách, pričom k redistribúcii izotopov medzi rôzne zlúčeniny dochádza bez zmien koncentrácií reagujúcich zložiek, ďalej sú to kinetické reakcie alebo fyzikálno-chemické reakcie (vyparovanie, kondenzácia, difúzia atď.) – tieto reakcie sú prevažne jednosmerné, nerovnovážne.

Okrem viac ako 300 stabilných izotopov poznáme v súčasnosti aj vyše 1200 *rádioaktívnych izotopov*. Rádioaktívne prvky v chronologickej škále vývoja Zeme kontinuálne ubúdajú v závislosti na ich polčase rozpadu sa ich záznam sa v zemskom telese postupne vytesňuje až do konečnej straty prvku a jeho nahradenia stabilným dcérske izotopom. V geochemii je preto veľmi efektívne porovnávať rýchlosti rádioaktívnej premeny rôznych

prírodných izotopov v závislosti od geologickej časovej škály. Pomocou tohto porovnávania vytvoril Polanski (1978) typickú klasifikáciu izotopov, pre ktorú platí jedno základné pravidlo: čím nižšia je hodnota polčasu rozpadu, tým rýchlejší je úbytok daných izotopov v materiáloch zemského telesa.

1. skupina - *izotopy s vysokou hodnotou polčasu rozpadu* - zanikajú vcelku pomaly, to znamená, že sú relatívne stabilné a v celkovej geologickej časovej škále je ich úbytok takmer nepovšimnuteľný. Konvenčnou hranicou polčasu rozpadu tejto skupiny je $T = 1,10^{12}$ rokov. K týmto geochemicky stálym izotopom môžeme zaradiť ^{123}Te ($1,2 \times 10^{13}$ rokov), ^{148}Sm ($1,2 \times 10^{13}$ rokov), ^{152}Gd ($1,1 \times 10^{14}$), ^{142}Ce (5×10^{15}), ^{156}Dy (2×10^{14}), ^{115}In (5×10^{14}), ^{144}Nd ($2,4 \times 10^{15}$), ^{50}V ($\approx 6 \times 10^{15}$), ^{204}Pb ($1,4 \times 10^{17}$).

2. skupina - *izotopy so strednou hodnotou polčasu rozpadu* - má polčas rozpadu dostatočne krátky na to, aby bol ich úbytok v geologickej časovej škále Zeme badaateľný. Dĺžka polčasu rozpadu je však dosť dlhá, takže umožňuje prvkom svojej skupiny existenciu od počiatku Zeme bez toho, aby celkom zanikli. Za konvenčnú hranicu polčasu rozpadu týchto geochemicky nestálych izotopov sa považuje interval $1 \times 10^8 < T < 1 \times 10^{12}$ rokov. Do tejto skupiny izotopov patrí aj trojica ťažkých rádioaktívnych prírodných izotopových radov: urániového, aktíniového a thóriového (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th) s polčasmi rozpadu $10^8 - 10^{10}$ rokov.

3. skupina - *izotopy s krátkym alebo veľmi krátkym polčasom rozpadu* - rýchlosť rozpadu týchto prvkov je taká veľká, že ich počiatkové obsahy na Zemi v geologickom čase zanikli na takmer nezistiteľné stopy. Sú to izotopy veľmi nestabilné, ktorých existencia je podmienená iba ich neustálym vznikom. Ich konvenčný polčas rozpadu je menší ako 10^8 rokov. Do tejto skupiny patria napríklad: ^7Be ($T = 53$ dni), ^{14}C ($T = 5730$ rokov), T ($T = 12,26$ rokov), ^{36}Cl ($T = 3,1 \times 10^5$ r.), ^{10}B ($T = 2,5 \times 10^6$ r.), a krátko existujúce izotopy prírodných rádioaktívnych radov: ^{230}Th ($T = 76000$ r.), ^{234}U ($T = 248000$ r.), ^{226}Ra ($T = 1620$ r.), ^{210}Po ($T = 138,4$ dni), ^{223}Fr (22 min), ^{218}At (1,3 s.)

Ďalším kritériom pri klasifikácii izotopov, je okrem stálosti ich atómových jadier, aj pôvod, ktorý môže byť (a) *primárny* alebo (b) *rádiogénne*. (a) *Primárne izotopy*

sú tie, ktorých výskyt na Zemi sa spája s procesom nukleogenézy, teda sa stali jej súčasťou v období jej vzniku, existovali na nej od počiatku (napr. ^{60}Ni , ^{87}Sr , 206 , 207 , ^{208}Pb , ^4He , ^{40}Ca). (b) *Rádiogénne izotopy* sú tie, ktorých množstvo na Zemi sa zvyšuje prebiehajúcim rádioaktívnym rozpadom ich materských izotopov (napr. 206 , 207 , ^{208}Pb). Do tejto skupiny patria aj stále izotopy, ktoré sú konečnými stabilnými produktmi rozpadových premien rádioaktívnych izotopov – nazývajú sa rádiogénne izotopy (napr. ^{40}Ar je konečným produktom ^{40}K). Za sekundárne môžeme považovať aj izotopy, tretej skupiny, s krátkym polčasom rozpadu, pretože môžu vznikáť ako produkty rádioaktívnej premeny a vstupovať do rádioaktívnych radov, alebo môžu vznikáť pri jadrových reakciách (T, ^{14}C z rádioaktívnych premien v atmosfére, Polanski, 1978).

Všeobecná charakteristika Sm a Nd

Samárium (Sm), podobne ako neodým, patria do skupiny ľahkých vzácnych zemín (LREE, skupiny IIIB periodickej tabuľky) a v Goldschidtovej klasifikácii im prináleží miesto medzi litofilnými prvkami, ktoré sa prednostne hromadia v silikátových taveninách a silikátovej časti Zeme. V prírode sa vyskytuje jeho sedem, ako rádiogénnych, tak i rádioaktívnych izotopov Nd s dlhým polčasom rozpadu, s hmotami: ^{142}Nd (27,13 %), ^{143}Nd (12,18 %), ^{144}Nd (23,80 %), ^{146}Nd (17,19 %), ^{148}Nd (5,76 %), ^{150}Nd (5,64 %). K rádioaktívnym patrí napríklad ^{144}Nd , ktorý sa počas veľmi dlhého geologického času ($T_{1/2} = 2,29 \times 10^{15}$ rokov) mení na ^{140}Ce . Táto doba je príliš dlhá na to, aby bolo geologicky zaujímavé takéto meranie a datovanie. ^{144}Nd je teda považovaný za relatívne stabilný, v systéme Sm-Nd sa používa ako normalizačná jednotka. K rádiogénnym patria napríklad ^{142}Nd z rozpadu ^{146}Sm ($T_{1/2} = 103$ mil. rokov) – tento systém sa používa pri rekonštrukcii vývoja kontinentálnej kôry v prvých niekoľko sto rokov histórie Zeme. ^{143}Nd , ako produkt rozpadu ^{147}Sm , je asi v geochronológii, v geochemii a kozmogeochemii najvyužívanejší systém datovania a paleorekonštrukčných hodnotení.

Neodým (Nd) je imobilný, nekompatibilný prvok, čo sa dá veľmi dobre využiť pri analyzovaní jeho izotopového zastúpenia v magmatických, metamorfovaných ako aj v sedimentárnych horninách. Ako zväčša trojmocný patrí medzi stopové prvky s najstabilnejšími vlastnosťami v širokom poli podmienok, je pilierom pre základné vlastnosti celej skupiny. Nd patrí k typickým stopovým prvkom vyskytujúcim sa vo väčšine minerálov a hornín. Vďaka relatívne veľkému iónovému polomeru, podobným s Ca^{2+} , Th^{4+} , ktoré často zastupuje v kryštalografických mriežkach, býva počas magmatických procesov relatívne hojne zastúpený v minerálnych fázach. Zastupovanie trojmocných iónov s iným nábojom je zvyčajne sprevádzané kompenzáciou náboja alebo prítomnosťou vakancií v mriež-

kach kryštálov (Clark, 1984; Burt, 1989). V rôznych minerálnych fázach je Nd zastúpený: (1) ako stopová zložka, (2) ako minoritná zložka v akcesorických mineráloch – napr. zirkón, titanit, (3) ako hlavný prvok v mineráloch REE – alanit, xenotit, monazit, bastnázit a pod. Najdôležitejšiu úlohu pri distribúcii Nd hrá zdroj magmy. V plášťových magmatických horninách je napr. distribúcia Nd kontrolovaná zložením magmy, no vo viac diferencovaných kôrových alebo zmiešaných magmatických horninách je určujúci vznik jednotlivých minerálnych fáz.

Samárium (Sm) má týchto sedem prirodzených izotopov (s percentuálnym hmotnostným vyjadrením): ^{144}Sm (3,075%), ^{147}Sm (15,00 %), ^{148}Sm (11,24 %), ^{149}Sm (13,82 %), ^{150}Sm (7,38 %), ^{152}Sm (26,74 %), ^{154}Sm (22,75 %). Tri izotopy sú rádioaktívne – ^{147}Sm ($T_{1/2} = 1,06 \times 10^{11}$ rokov), ^{148}Sm ($T_{1/2} = 8 \times 10^{15}$ rokov), ^{149}Sm ($T_{1/2} > 10^{16}$ rokov). Samárium sa vyskytuje v horninách alebo minerálnych fázach predovšetkým v stopových koncentráciách, je relatívne stabilné a odolné, vo väčšine prípadov je litofilné, takisto ako Nd a trojmocné ako aj ostatné prvky REE. Sm, ako prvok stredných trojmocných vzácnych zemín, je veľmi dôležité v geochemických aplikáciách. Najdôležitejším aspektom pri skúmaní Sm je najmä jeho vzťah k Nd. V aplikovanej geochemii sa pre posudzovanie vývoja kontinentálnej kôry v ranných štádiách vývoja Zeme najviac využíva rozpadový systém $^{146}\text{Sm}/^{142}\text{Nd}$ a systém $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$.

Systém Sm-Nd a systém Nd-Nd v geológii

Polčasy rozpadu rádioaktívneho Sm i Nd presahujú hodnoty 10^{12} rokov. Ich úbytok je takmer zanedbateľný a práve preto sa využívajú hlavne na hodnotenie tých najstarších geologických a petrogenetických procesov (vek kryštalizácie hornín, vek priemerného zdroja sedimentárnych hornín, vek metamorfózy). Materský izotop ^{147}Sm sa α -rozpadom mení na ^{143}Nd . Aj keď je tento proces veľmi pomalý (prijímaná hodnota rozpadovej konštanty $^{147}\text{Sm} = 6,54 \times 10^{-12}$, čo zodpovedá polčasu rozpadu približne 106 miliárd rokov; Lugmair & Marti, 1978), vedie k rozdielom izotopického zloženia Nd v rôznych geologických materiáloch, ktoré sa sledujú meraním pomeru $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ t.j. rádiogénneho izotopu voči relatívne stabilnému. Skúmanie izotopového zloženia Sm/Nd v horninách pri určovaní ich veku znamená v podstate hľadanie istej časovej hranice, kedy boli oba prvky uzatvorené to systému. Vek, ktorý sa meria, zodpovedá dobe, kedy sa teplota a aktivita fluid ustálili na úrovni, pri ktorej už ďalej nedochádzalo k redistribúcii Sm a Nd, alebo narušeniu izotopovej rovnováhy Nd difúziou Sm a Nd a prestalo dochádzať k ich výmene medzi minerálnymi fázami alebo minerálom a horninou (Košler et al., 1997). Za uzatvárajúcu teplotu tohoto systému sa považuje teplotné rozptátie 500–700°C (Cliff et al., 1983). V dôsledku prebiehajúceho rozpadu ^{147}Sm neustále dochádza v zemskom

telese k zvyšovaniu množstva rádiogénneho ^{143}Nd a hodnôt pomeru $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Tieto zmeny závislé od času sú rôzne pre jednotlivé rezervoáre s rôznymi pomermi Sm/Nd alebo $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ v iniciálnom štádiu. Na to, aby sa dali tieto zmeny nejakým spôsobom klasifikovať, boli stanovené počiatočné hodnoty $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ (0,1967), $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (0,512638). Tieto vychádzajú zo súčasných hodnôt pre Zem ako celok vzhľadom na stanovený modelový vývoj podľa chondritických meteoritov. Voči týmto hodnotám sa prepočítava relatívna odchýlka izotopového Nd (ϵ_{Nd}) v konkrétnom horninovom telese, pričom sa berie do úvahy čas vzniku tohto telesa. ϵ_{Nd} vzhľadom na celozemskú, alebo chondritickú normu CHUR, varíruje v rozmedzí (-20) do (+ 20) okolo stanovenej hodnoty $\epsilon_{\text{Nd}} = 0$. Tieto odchýlky Nd okolo CHUR majú svoju výpočtovú hodnotu pre skúmané geologické objekty. Horniny, ktoré prevládajú v kôre majú negatívnejšie hodnoty Sm/Nd ako plášťové a rozdiel je aj napríklad v zložení kontinentálnych plátó bazaltov a bazaltov stredoocéánskych chrbtov (MORB), lebo tieto ako typické plášťové horniny, majú pozitívne hodnoty ϵ_{Nd} .

Pomer Nd a Sm v horninotvorných a akcesorických mineráloch sa v magmatických horninách je rôzny: nízky pomer Sm/Nd vykazujú živce, apatit, monazit, naopak, veľmi vysoké hodnoty sú v mineráloch typických pre mafické horniny ako pyroxény, granáty, titanity, zirkóny či amfiboly. Tieto poznatky tiež svedčia o fakte, že meranie pomerov Sm a Nd sú vysoko neefektívne v granitických horninách, kým v mafitoch sú veľmi efektívne.

Sm a Nd, a predovšetkým pomer $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, sú dobrými kronikármi genézy hornín, pretože pri zvetrávaní, transporte a sedimentácii nedochádza k ich frakcionácii. Sú teda veľmi vhodným parametrom pri rekonštrukciách pôvodu sedimentárnych hornín. Namerané pomery Sm/Nd poukazujú na typ horniny a na rezervoár magmy, z ktorej hornina vznikla. Pomocou nich a je teda možné zistiť vek stabilizácie kontinentálnej kôry, keď sa v procese erózie stala zdrojom pre sedimenty.

Sm a Nd v terestrálnych a v morských sedimentoch

Prvky vzácnych zemín sa pri skúmaní genézy sedimentov považujú za veľmi perspektívne kvôli ich relatívnej stabilite a spoľahlivosti v postmagmatických procesoch tvoriacich sedimentárnu časť vrchnej kontinentálnej kôry. Sú to najmä systémy Lu/Hf a Sm/Nd. Už počas magmatickej diferenciácii dochádza k relatívnemu zníženiu obsahov Sm a Lu v porovnaní s Hf a Nd a v postupne sa vyvíjajúcej kontinentálnej kôre aj pre $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$, či $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$. Zloženie sedimentárnych hornín monitoruje zloženie zemskej kôry a predstavuje súhrn zmien, ktoré sa odohrávali od najstarších období. Sedimenty predstavujú výsledok zvetrávacích procesov zemskej kôry, a preto obsahujú isté pomery chemických prvkov izotopového zloženia, z ktorých (pokiaľ je zastú-

pené napr. Sm a Nd) je možné analyzovať magmatický zdroj hornín a detrit prinesený riečnymi a eolickými činiteľmi do sedimentačného bazéna a v konečnom dôsledku posúdiť vek a celkovú genézu vzniku stabilizovanej matérie zemskej kôry. REE a obzvlášť Nd sú tak dobrým zdrojom informácií o genéze sedimentov. Pomery $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ rôznych plášťových a kôrových hornín môžu byť rozdielne a takéto izotopové zloženie Nd poskytuje informácie pre rekonštrukcie pôvodu sedimentárnych hornín. Výskyt Nd v sedimentárnych horninách závisí od typu horniny, je nízky v súčasných karbonátoch a fosfátoch (Shaw & Wasserburg, 1985), a je napr. oveľa hojnejší v klastických sedimentoch, typické sú hodnoty 10 až 25 ppm pre pieskovce a 30–40 ppm pre bridlice (McLennan et al., 1990; Frost & Coombs, 1989). Množstvo Nd stúpa spravidla s rastom zrnitosti diferenciacie, vyššie hodnoty sú typické pre jemnozrnné sedimenty.

Štúdium Nd a celkového izotopového zloženia v sedimentárnych horninách prebieha na dvoch úrovniach, je to štúdiu: (1) pôvodu sedimentov a (2) vývoja kôry. (1) *Pôvod sedimentov* je možné určiť porovnávaním vzoriek s obsahmi REE a Nd izotopového zloženia s ich potenciálnymi zdrojmi: vzorky obohatené o LREE, s nízkymi pomermi $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ indikujú staré, geochemicky vyvinuté zdroje, kým vzorky s distribúciou REE pripomínajúcou chondritickú a vysokými pomermi $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sú typické pre plášť a mladú mafickú kôru (McLennan et al., 1990; Frost & Coombs, 1989). (2) *Štúdium vývoja kôry* sa opiera predovšetkým o štúdium izotopického a chemického zloženia bridlíc, ktoré majú pozoruhodne rovnomerné zloženie REE, a preto je z neho odvodená teória o tom, že sedimenty dobre odrážajú zloženie vrchnej kontinentálnej kôry.

V súčasnosti sa intenzívny výskum REE a izotopov Nd zameriava na hodnotenie pohybu morskej vody. Kým napríklad morské Sr, je obzvlášť užitočné vo vymedzení globálneho charakteru zemskej kôry, najmä v prekambriu, s izotopmi Nd je to trochu inak. Pomery $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ nie sú stabilné a jednotné v morskej vode, preto sa nedajú využívať na hodnotenie celkového stavu sedimentačných bazénov a datovanie ako $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Rezistentný čas prvkov vzácnych zemín je v morskej vode krátky, v porovnaní s dlhými obdobiami vymedzenia jednotlivých menších oceánov prostredníctvom hraníc vznikajúcej a znikajúcej pevninskej kôry. Preto nie je možné využiť ich hodnoty na všeobecné globálne zhodnotenie vývoja morských sedimentov.

Charakteristiku izotopového zloženia morskej vody v geologickej minulosti je možné aplikovať iba pre obdobie, kedy nebola cirkulácia morskej vody relatívne obmedzená, ako tomu bolo napr. v čase pred rozpadom Pangei.

Pomery izotopov Nd sú však užitočné napríklad aj pri identifikácii rôznych vodných mäs a prúdenia vody. Aj izotopové zloženie Nd v morskej vode v geologickej minulosti je skôr vhodnejšie na identifikáciu miešania sa

vôd oceánov, než pre stanovenie celosvetových izotopových Nd zmien v sedimentoch. Aj súčasné pomery $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ podstatne kolíšu od oceánu k oceánu, čo robí stanovenie celkového izotopového zloženia sedimentov opäť náročným (Piepgras et al., 1979), no má uplatnenie pri sledovaní prúdov. Pri porovnávaní Atlantického a Tichého oceánu sa napríklad zistilo, že Atlantik má v komparácii s Pacifikom nižšie pomery $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, čím sa dá určiť smer prúdenia hlbokomorských prúdov zo Severného Atlantiku do Tichého oceánu využitím práve tieto pomery (White, 2005).

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

Literatúra

- Burt, D.M., 1989: Compositional and phase relations among rare earth element minerals. *Rev. Mineral.*, 21,259-302.
- Clark, A.M., 1984: Mineralogy of rare Earth elements, in *Rare Earth Element Geochemistry* (ed. P. Henderson). Amsterdam: Elsevier, 33-62.
- Cliff, R.A., Gray C.M. & Huhma H., 1983: A Sm-Nd isotopic study of the South Harris igneous complex, the Outer Hebrides. – *Contrib.Mineral.Petrol.*, 82, 91-98.
- Frost, C.D. & Coombs, D.S., 1989: Nd isotope character of New Zealand sediments: implications for terrane concepts and crustal evolution. *Am.J.Sci.*, 289, 744-70
- McLennan, S.M., Taylor S.R., McCulloch, M.T. & Maynard, J.B., 1990: Geochemical and Sm-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: crustal evolution and plate tectonic associations. *Geochim.Cosmochim. Acta*, 54, 2015-2050.
- Piepgras, D.J., Wasserburg, G.J., Dasch, E.J., 1979: The isotopic composition of Nd in different ocean masses. *Earth planet. Sci. Lett.*, 45, 223-236.
- Polanski, A. & Smulikowski, K., 1978: *Geochémia*. SPN, Bratislava, 1-607.
- Shaw, H.F. & Wasserburg, G.J., 1985: Sm-Nd in marine carbonates and phosphates: implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages. *Geochim.Cosmochim.Acta*, 49, 503-18
- White, W. M., 2005: *Geochemistry*. 1-701. Cornell University, On-Line textbook, <http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/Chapters>

Nový nález konglomerátov gosauskej skupiny (?) na Kurtovej skale

Milan SÝKORA¹, Štefan MÉRES² a Ján KOBULSKÝ³

¹Katedra geológie a paleontológie, ²Katedra geochémie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, Bratislava.

³Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, reg. centrum Košice, Jesenského 8, Košice

Úvod

V spodnej etáži kameňolomu na Kurtovej Skale pri Jaklovciach boli pri ťažbe odkryté klastické sedimenty, v ktorých výrazne prevládajú zlepenec nad pieskovecami a siltovcami. Uvedené horniny vystupujú v stene lomu ako nedokonale litifikované strmo uložené teleso. Predpokladáme, že tvoria výplň paleokrasovej dutiny, ktorá bola vytvorená v sivobielych kryštalických vápencoch meliatika. Charakteristickým znakom zlepenecov je ich hnedočervená farba a prevaha valúnov serpentinitov a bazaltov, čím javia látkovú afinitu k zlepencom gosauskej skupiny, ktoré sú známe zo zárezu železnice SZ od Ostrej Skaly pri Dobšinskej Ľadovej Jaskyni.

Petrografická charakteristika sedimentov

Zlepenec tvoria valúny oválneho až dokonale oválneho tvaru. Vzhľadom k absencii fosílií, predpokladáme, že boli opracované a transportované v sladkovodnom – riečnom prostredí. Zistená veľkosť psefitických úlomkov je 2 mm až 8 cm (ojedinele aj viac). Charakteristickým znakom konglomerátov je horninová pestrosť klastov a veľkostná nevytriedenosť. Dominantné zastúpenie majú valúny ultramafických hornín najmä serpentinitov, časté sú tiež jemnozrnné sivozelené bazalty. Menej časté sú valúny pelitických hornín, kvarcítov, kremeňa (niektoré pochádzajú z vyššie metamorfovaných hornín), fylitov, acidných vulkanických hornín a metamorfovaných vápencov. Základná hmota zlepenecov je pieskovcová, v miestach, kde klastická matrix chýba priestor medzi valúnmi vyplňa karbonátový tmel. Zlepenec má hnedočervenkastú farbu, ktorá vyplýva z oxidácie povrchových častí valúnov serpentinitov a sfarbenia karbonátových tmelov, ktorých farba bola spôsobená roztokmi Fe^{3+} .

V **pieskovcovej fácií** výplne paleokrasovej dutiny majú najväčšie zastúpenie litoklasty (až 60 %). Osobitne bola vyhodnocovaná početnosť zrn serpentinitov. Vzhľadom k ich nízkej mechanickej odolnosti v procesoch transportu nie sú dominantnou zložkou pieskovcovej fácie (len okolo 10% z celkového objemu). Nepriamym

dôkazom ich pôvodne väčšieho objemu sú zrná Cr spineľov, ktoré sa podľa planimetrickej analýzy podieľajú na zložení horniny až 7 %. Významnejšie zastúpenie v analyzovanej vzorke pieskovca má kremeň (> 10 %). Zistený objem jednotlivých typov litoklastov nedosahuje 10 % – vápence a metamorfované vápence, bazalty, acidne vulkanity, kvarcity, metapelity, silicity a opakné zrná. Súčasťou ťažkej frakcie je tiež klastický granát. Podobne ako v zlepencoch aj v pieskovcoch nie sú zrná veľkostne vytriedené, majú rozmer jemnozrnného až hrubozrnného piesku a prítomná je siltová frakcia.

Siltovce, jemnozrnné klastické sedimenty, sú zastúpené v malom objeme. Na ich zložení sa podieľajú hlavne úlomky produktov premien ultrabázických hornín (napr. serpentín), karbonátové zrná, hlavne vo forme tmelu. Zriedkavejšie bol identifikovaný klastický kremeň.

Diskusia

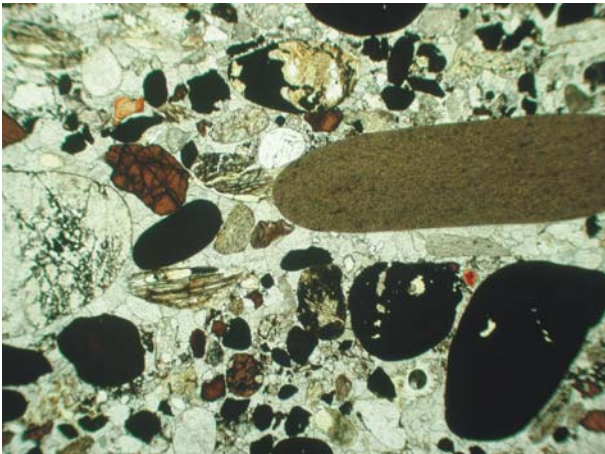
Konglomeráty podobného petrografického zloženia, aké sa vyskytujú v kameňolome na Kurtovej Skale pri Jaklovciach, sú známe zo zárezu železnice JZ od kóty Ostrá Skala pri osade Dobšinská Ľadová Jaskyňa ako jedna z dvoch facií psefitických hornín (Hovorka et al. 1990, Ivan 1998). Spolu s podložnými sladkovodnými vápencami santonu až kampanu reprezentujú post tektonické sedimenty gosauskej skupiny ležiace na karbonátoch triasu silicika a reliktov hornín meliatika (Havrila in Mello et al., 2000). Prevláda názor, že zlepenec spolu s pieskovecami a siltovcami pri Dobšinskej Ľadovej jaskyni sedimentovali v sladkovodnej panve malého rozsahu, pričom prínos horninového materiálu do nej zabezpečovala riečna sieť z okolitých oblastí. Predpokladaný vek súvrstvia predmetných klastík v uvedenej oblasti je maastricht – paleocén (Havrila l.c.).

Ako bolo vyššie uvedené teleso klastických hornín v kameňolome Kurtova Skala sedimentovalo v inom prostredí – tvorí výplň krasovej strmo uklonenej dutiny v kryštalických – metamorfovaných hončianskych vápencoch meliatika. Podľa Gaála (1984) je vrchol Kurtovej Skaly (spolu s telesom analyzovaného zlepenca) tvorený

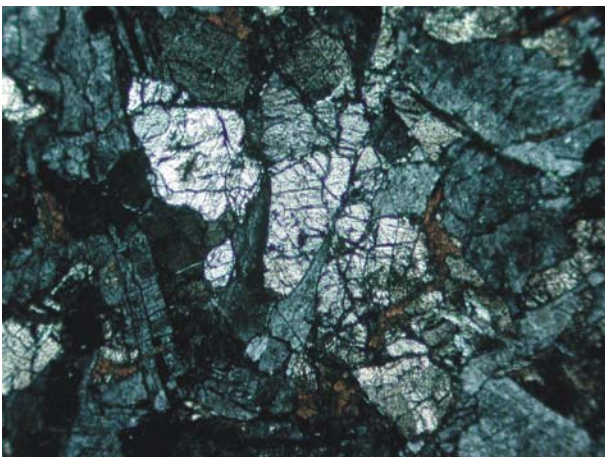
troškou silického príkrovu. Podľa Mocka et al. (1998) je Kurtova Skala megablok svetlosivého kryštalického vápenca pelsonu v tzv. severnom pruhu meliatika. Ako je všeobecne známe počas kriedového obdobia nastalo krasovatenie hornín silicika a následná sedimentácia prevažne sladkovodných, terestrických, hornín vrchnej kriedy (Mello & Snopková, 1973, Mišík & Sýkora, 1980, Marchalko & Mello, 1993, Čílek & Svobodová, 1999, Gaál et al., 2007, 2008).



Obr. 1 Zlepenec z výplne krasovej dutiny z lomu na Kurtovej skale.

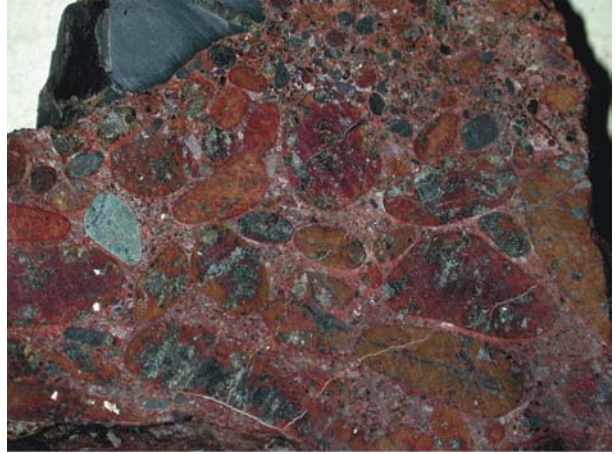


Obr. 3 Psefitická štruktúra zlepenca z lomu na Kurtovej skale.

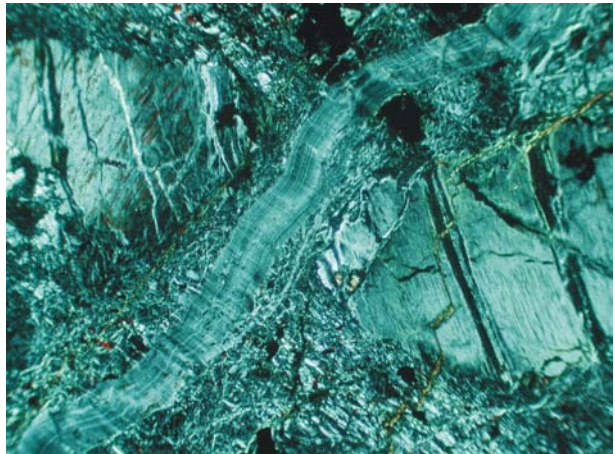


Obr. 5 Klinopyroxény spolu s minerálmi serpentínovej skupiny ako produktami premien ultrabázickej horniny.

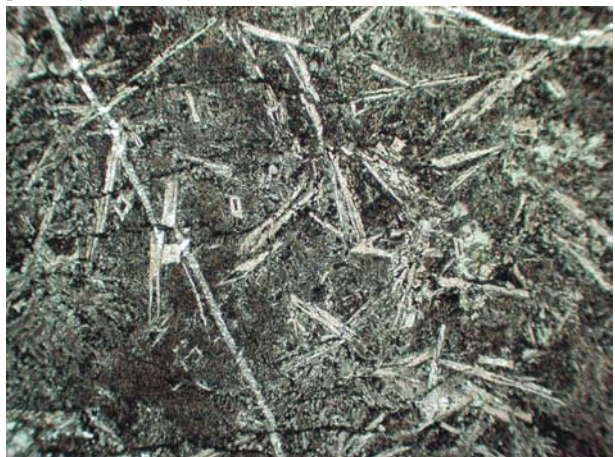
Komplex hornín meliatika po období vrchnojurskej kompresie bol čiastočne obdukovaný a následne severo-vergentne prekrytý silickým príkrovom (Hók et al., 1995). Uvedené prekrytie však dokázateľne absentovalo v okolí Dobšinskej Ladovej Jaskyne počas najvrchnejšej kriedy, resp. paleocénu, lebo sedimenty gosauskej skupiny obsahujú značný podiel hornín meliatika. Podobná situácia je v oblasti Jakloviec, kde bolo meliatikum identifikované Kozurom a Mockom (1985). Predpokladáme,



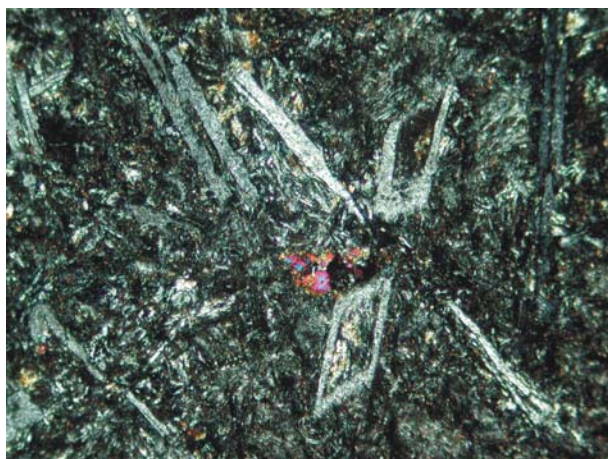
Obr. 2 Prevaha valúnov serpentinitov v zlepenci z lomu na Kurtovej skale.



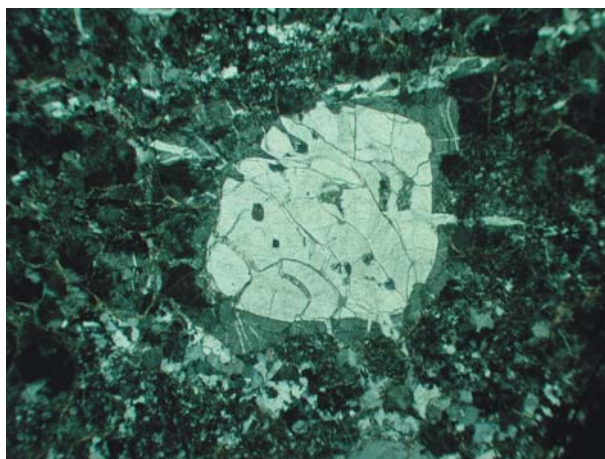
Obr. 4 Pseudomorfózy minerálov serpentínovej skupiny po pôvodných mafických mineráloch ultrabazitu. Kurtova skala.



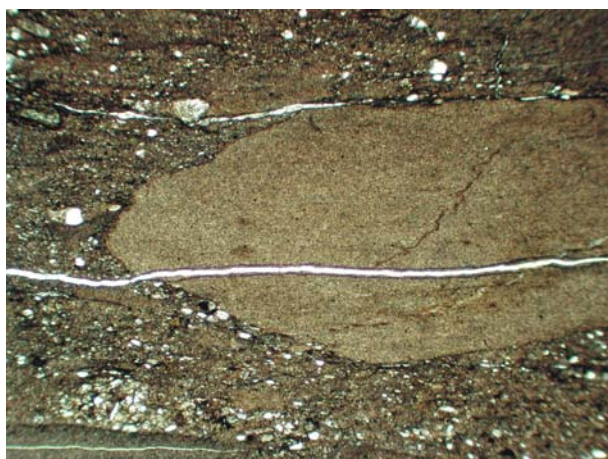
Obr. 6 Výrastlice plagioklasov vo valúne bazaltu. Kurtova skala.



Obr. 7 Kostrová štruktúra tvorená porfyriickými plagioklasmi z valúna bazaltu. Kurtova skala.



Obr. 8 Magmaticky korodovaný porfyriický kremeň vo valúne paleooryolitu zo zlepenca na Kurtovej skale.



Obr. 9 Nedokonane vytriedený pelít s litoklastom flovcia vo valúne. Kurtova skala.



Obr. 10 Klastický spinel v základnej hmote zlepenca. Kurtova skala.

že aj blok kryštalických metavápencov s dajkami červených karbonatických brekcií a opísanými klastickými horninami v kameňolome na Kurtovej Skale bol vystavený suberickým podmienkam – krasovateniu pravdepodobne počas vrchnej kriedy a následne bola krasová depresia vyplnená klastickými horninami. Priame paleontologické dôkazy o veku výplne krasovej dutiny zatiaľ chýbajú. Litoklasy v zlepencoch zrejme pochádzajú z okolia Jakloviec najmä serpentinity a bazalty. Niektoré ultramafity s minimálnym stupňom prepracovania (serpentinitizácia) pripomínajú horniny ultramafického telesa v Sedliciach.

Záver

Klastické sedimenty v kameňolome na Kurtovej skale, ktoré vyplňajú krasovú dutinu v kryštalických vápencoch stredného triasu (pelson) sú zložené z konglomerátov, pieskocov a siltocov. Látkové zloženie konglomerátov má spoločné znaky s konglomerátmi gosauskej skupiny v oblasti výskytu sedimentov pri Dobšinskej Ľadovej Jaskyni. (ultramafity, serpentinity, bazalty, metamorfované vápence). Doteraz sme nezistili prítomnosť rádiolaritov a vápencov silicika. V pieskocovej fácií sme identifikovali podobné litoklasy a detritické minerály. Na

základe mnohých podobných petrografických a litologických znakov (napriek absencii paleontologických dôkazov) predpokladáme, že sedimentácia skúmaných klastických sedimentov prebiehala v najvrchnejšej kriede resp. bazálnom paleogéne a teda ich predbežne zaradujeme do gosauskej skupiny.

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

Literatúra

- Cílek, V. & Svobodová, M. 1999: Svrchnokřídové výplně závrtů v lomu Hostovce a Gombasek ve Slovenském krasu. In Šmíd (ed.). Výskum a ochrana prírody Slovenského krasu, zbor. referátov, 41 – 48.
- Gaál, L., 2008: Alpínsky geodynamický vývoj Slovenského krasu a jeho vplyv na formovanie krasového fenoménu. PhD. tézy, manuskript, 1 – 132, archív Katedry geológie a paleontológie, Prif UK, Bratislava.
- Gaál, L., Vaněková, H. & Sýkora, M. 2007: Nový nález vrchnokriedovej výplne krasových dutín v Slovenskom krase (lokalita Včeláre). Slovenský Kras (Acta Carstologica Slovaca), XLV, 143 – 149.
- Hók, J., Kováč, P. & Rakús, M., 1995: Výsledky štruktúrneho výskumu Vnútorých Karpát a ich interpretácia. Miner. Slov., 27, 231 – 235.

-
- Hovorka, D., Ivan, P., Mock, R., Rozložník, L. & Spišiak, J., 1990: Sedimenty gosauského typu pri Dobšinskej Ľadovej Jaskyni: námety na netradičnú interpretáciu. *Miner. Slov.*, 22, 519 – 525.
- Ivan, P., 1998: Vysokotlakovo metamorfované bazalty v okolí Dobšinej a predpokladané rozšírenie príkrovu Bôrky v tejto oblasti. Správa za úlohu 15-97-110, Manuskript, archív ŠGÚDŠ, 1 – 18, Bratislava.
- Kozur, H. & Mock, R., 1985: Erster Nachweis von Jura in der Meliata- Einheit der südlichen Westkarpaten. *Geol. Paläont. Mitt.*, 3, 2, 1 – 4.
- Marschalko, R. & Mello, J., 1993: Turbidites as a filling of cavities in Triassic limestones of the Silica Nappe (Western Carpathians, Plešivec Karst Plateau). *Geologica Carpathica*, 44, 1, 35 – 42.
- Mello, J. & Snopková, P., 1973: Vrchnokriedový vek výplní v dutinách triasových vápencov gombaseckého lomu. *Geol. práce, Správy*, 61, 239 – 253.
- Mello, J., Filo, I., Havrila, M., Ivan, P., Ivanička, J., Madarás, J., Németh, Z., Polák, M., Pristaš, J., Vozár, J., Vozárová, A., Liščák, P., Kubeš, P., Scherer, S., Siráňová, Z., Szalaiová V., & Žáková, E., 2000: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského Raja, Galmusu a Hornádskej kotliny 1: 50 000. Vyd. ŠGÚDŠ, 1 – 303.
- Mišík, M. & Sýkora, M., 1980: Jura der Silica – Einheit, rekonstruiert aus Geröllern, und Oberkretazische Süßwasserkalke des Gemerikums. *Geol. Zborn. Geol. Carpath.* 31, 3, 239–261.

Kontaminácia riečnych sedimentov a pôd na lokalitách Dúbrava a Poproč ovplyvnených ťažbou Sb rúd

Peter ŠOTTNÍK, Ľubomír JURKOVIČ a Bronislava LALINSKÁ

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

Úvod

Dúbravské rudné pole bolo jedno z najvýznamnejších na Slovensku a svojou produkciou predstavovalo najväčšie ložisko v bývalom Československu. Začiatky baníctva zamerané pôvodne na vyhľadávanie zlata sa datujú od 13. storočia. Koncom 17. storočia, ale najmä v 18. storočí nastáva oživenie a rozkvet baníctva v celej oblasti NT, vyhľadávanie a ťažba antimonitových rúd. Rudné pole má charakter mohutnej rudonosnej zóny so smerom SSZ-JJV, širokej od 700–800 m do 1500 m, 4–5 km dlhej s generálnym sklonom na V. Hlavný ložiskový pás je líniou Ťubel'ského prešmyku rozčlenený na dva tektonické bloky: 1. Ťubel'ský blok v severnej časti ložiska zasahujúci až po styk s obalovým mezozoikom, 2. centrálny blok tvorený exploatačnými revírmi (od S k J): Dechtárka, Rakytová, Predpekelná, Matošovec a Ostredok. Vertikálny rozsah banských prác je cca 370 m, od 1300 do 930 m.n.m.. Najkvalitnejšie masívne Sb rudy sa nachádzajú v miestach prieniku hlavných žilných štruktúr s diagonálnymi a sperenými žilami. Na pásy migmatitov VZ smeru sa viažu žily so scheelitovou mineralizáciou. Hlavné minerály v kremenných žilách sú antimonit a pyrit. Spreádzajú ich arzenopyrit, Pb-Sb-Bi sulfosoli, sfalerit, tetraedrit, bournonit, chalkostibit, zlato, scheelit, Fe dolomit a baryt. Obsahy Sb v rude kôlišu od 1,5 do 5,0 % (Arvensis, 1994, Chovan et al., 1995).

Na geologickej stavbe ložiska Poproč sa podieľajú horniny staršieho paleozoika gemerika (gelnická skupina) s telesom granitu, izolovaný výskyt permu, sedimenty neogénu a kvartéru. Žily s rudnou mineralizáciou sa vyskytujú v zelených kremeňovo-chloritických fylitoch a v acidných metatufoch staršieho paleozoika a v blízkosti okraja popročského telesa granitu. 7 subvertikálnych žíl sa viaže na zlomy V-Z smeru, ktoré sú zhodné s bridličnatosťou. Na najvýznamnejšej žilnej štruktúre Anna-Agneška bolo známe zrudnenie v dĺžke 600 m. Šošovky kremeňa s antimonitom dosahujú hrúbky do 20 m. V území je známych 6 žíl: Anna-Agnes, Borovičná hôrka, Barbora, Lazy, Ferdinand a Libórius, ktoré sa nachádzajú pozdĺž strmých tektonických plôch (Kalinčiaková,

1996). Celkové množstvo vytťaženej a spracovanej rudy v rokoch 1939 – 1965, kedy bola prevádzka zastavená a likvidovaná, bolo cca 259 kt.

Metodika

Na oboch študovaných lokalitách boli počas terénneho výskumu odobrané sady vzoriek pôd (A a C horizont) a riečnych sedimentov. Na lokalite Dúbrava bolo odobraných 30 vzoriek riečnych sedimentov a 40 vzoriek pôd, na lokalite Poproč 13 vzoriek riečnych sedimentov a 20 vzoriek pôd. Odbery a laboratórne spracovanie vzoriek pôd a riečnych sedimentov bolo realizované štandardným postupom, vzorky boli vysušené pri laboratórnej teplote a presitované na frakciu pod 1 mm. Základné charakteristiky riečnych sedimentov a pôd (pH, vodivosť) boli zmerané vo vodných a 1M KCl výluhoch, pričom sa použila metodika pre pôdy a zeminy (podľa Borden 2001, Van-Reeuwijk 1995). Následne bolo vybraných 5 reprezentatívnych vzoriek z každej lokality na celohorninovú analýzu v akreditovaných laboratóriách ACME Analytical Laboratories LTD, Vancouver, Kanada.

Výsledky

Riečne sedimenty

Vo vzorkách z lokality Poproč, ktoré boli odobrané postupne po smere toku v Petrovej doline, bolo namerané pH v rozpätí od 6,85 do 7,9, pričom možno pozorovať trend postupného zvyšovania pH v smere toku. Výnimku tvorí vzorka POS-9, v ktorej bolo namerané pH 5,83, resp. 5,35 v 1M KCl. Podobné výsledky možno pozorovať aj pri vymeniteľnom pH v 1M KCl. Hodnoty sa pohybovali od 5,94 do 7,36. Riečne sedimenty z lokality Dúbrava, ktoré boli odoberané v smere toku potokov Krížňanka a Paludžanka až po ich prítok do vodnej nádrže Liptovská Mara, vykazovali stabilné hodnoty pH v rozmedzí 6,56–7,55, resp. 5,57–6,81 v 1M KCl. Hodnoty meraní vodivosti sa pohybovali pri riečnych sedimentoch z Dúbravy v rozsahu 67–331 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, pre riečne sedimenty z Poproča v rozsahu 152–275 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Vyššiu

vodivosť preukázali sedimenty odobrané pod prítokom zo štólne Agnes (POS-2) a pod opustenou baňou Rúfus (POS-9). Táto vzorka vykazovala aj nižšie hodnoty pH.

Celohorninové analýzy riečnych sedimentov z lokality Poproč ukazujú, že v miestach výskytu priamych zdrojov znečistenia (haldy, opustené štólne, odkalisko) dochádza ku kumulácii kovov (tab. 1). Na lokalite Poproč dochádza k ďalšiemu šíreniu kontaminácie vo forme suspenzie, tvorenej prevažne oxyhydroxidmi Fe, ktorá sa do

potoka dostáva vo vode vytekajúcej zo štólne Agnes. V riečnych sedimentoch možno pozorovať vysoké obsahy As a Sb (ale aj Co, a Pb) v hornej časti toku pod prítokom zo štólne Agnes a pod odkaliskom. Obzvlášť vysokú kontamináciu As (<5 500 mg.kg⁻¹) a Sb (<1 200 mg.kg⁻¹) možno pozorovať v riečnych sedimentoch nachádzajúcich sa v potoku pod prítokom zo štólne Agnes, ktorá sa ukazuje ako hlavný zdroj kontaminácie na lokalite, ktorý dlhodobo dotuje prostredie kovmi.

Tab. 1. Obsahy stopových prvkov vybraných vzoriek riečnych sedimentov z lokality Poproč (mg.kg⁻¹).

Vzorka	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Sb	Hg
POS-1	0.1	13.9	11.0	29	26.2	44	51.9	372.7	0.04
POS-2	1.9	69.7	15.9	43	44.2	609	5559.6	1243.6	0.09
POS-4	1.2	40.5	15.4	40	128.8	338	633.7	1359.8	0.10
POS-7	0.5	24.0	30.2	35	45.8	212	292.0	245.2	0.70
POS-9	1.0	22.9	28.6	39	58.0	291	170.6	214.5	0.80

Pôdy

Výsledky chemických analýz pôdných vzoriek z oblasti opusteného ložiska Poproč dokumentujú významné zaťaženie pôd toxickými prvkami As a Sb, najmä v bezprostrednom okolí bývalých štôlní a hald. Na celkovej kontaminácii pôd v lokalite sa významnou mierou podieľa aj

prítomnosť neriadených odkalísk v Petrovej doline, ktoré sú dlhodobo zdrojom rozpustných foriem toxických prvkov ako aj pevných minerálnych fáz vymývaných do prostredia. V tab. 2 sú uvedené obsahy vybraných stopových prvkov v analyzovaných vzorkách pôd z Poproča.

Tab. 2. Obsahy vybraných stopových prvkov v pôdach lokality Poproč (A-horizont, v mg.kg⁻¹)

	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Sb	Hg
POP-1	1.0	14.7	21.0	21.0	109.3	85	539.6	>2000.0	0.19
POP-2	0.2	11.6	14.9	25.2	26.0	60	36.7	13.4	0.15
POP-3	0.4	1.9	12.1	0.8	683.0	11	2484.4	>2000.0	0.19
POP-4	1.1	21.3	30.5	26.6	92.3	407	315.5	693.6	0.15
POP-5	0.3	3.4	7.8	4.3	52.8	65	107.5	143.0	0.10
POP-6	0.2	5.4	5.2	4.4	31.3	31	27.8	33.0	0.11
POP-7	0.2	7.8	22.7	15.9	24.9	45	57.2	40.1	0.13
POP-8	0.4	7.8	15.1	15.0	203.2	40	154.5	1989.3	0.41
POP-9	0.3	11.4	20.4	25.2	34.0	65	65.2	50.6	0.12

Tab. 3. Obsahy vybraných stopových prvkov v pôdach lokality Dúbrava (A-horizont, v mg.kg⁻¹)

Vzorka	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Sb	Hg
DUP 02	0.3	3.0	10.5	7.1	66.5	32	25.2	29.2	0.22
DUP 03	1.3	2.2	10.3	4.0	61.9	55	27.5	224.0	0.16
DUP 04	0.5	8.6	29.4	14.8	128.0	71	187.1	1248.6	0.16
DUP 05	0.3	3.6	13.5	6.4	42.0	28	65.5	88.7	0.13
DUP 07	0.4	3.3	12.4	8.3	73.2	38	40.1	68.2	0.24
DUP 08	0.7	1.0	12.3	4.5	65.3	54	8.9	18.8	0.32
DUP 13	0.3	4.2	18.5	10.9	27.5	65	9.8	9.0	0.09
DUP 16	0.3	3.9	6.1	7.9	26.0	33	16.8	9.8	0.06
DUP 18	0.5	5.0	21.5	14.8	39.0	49	9.1	10.5	0.11
DUP 19	0.5	8.0	32.3	13.7	275.4	69	844.9	>2000.0	0.26
DUP 20	0.2	5.3	14.2	9.3	75.0	60	146.2	525.3	0.12

Pre hodnotenie zaťaženia pôd v lokalite Dúbrava bol zvolený systém odberov v profiloch naprieč dolinou toku Palúdzanky. Realizované boli 2 profily odberov vzoriek – Profil 1 pod bankskými dielami a haldami v lokalite Pred-

pekelná a Profil 2 pod sústavou odkalísk. Cieľom realizovaných profilov bolo zachytiť smer a rozsah kontaminácie v povodí toku Palúdzanka s ohľadom na potenciálny vplyv vyplavovania znečisťujúcich látok z deponovaných

odpadov na odkaliskách. Chemické analýzy vybraných pôdnych vzoriek (Tab. 3) poukazujú na maximálne zaťaženie fluviálnych pôd v alúviu toku Palúdzanka (DUP 04 – profil 1 resp. DUP 19 – profil 2). Zdrojom vysokých obsahov As a Sb v fluviálnych pôdach toku je kombinácia rozptylu znečisťujúcich látok do prostredia z banskej činnosti v dúbravskom rudnom poli (výtoky v banských diel, zvetrávanie haldového materiálu, mechanický znos rudných minerálov do alúvia) a uvoľňovania znečisťujúcich látok z deponovaných materiálov na odkaliskách. Uvedené zistenia potvrdzujú výsledky starších experimentálnych prác realizovaných na lokalite Dúbrava, kde bola popísaná rýchla rozpustnosť antimonitu v podmienkach sedimentov odkalísk na ložisku Dúbrava (Maruška et al., 2000).

Záver

Výsledky prvej etapy výskumu okolia vybraných opustených Sb-ložísk predstavujú vstupné informácie pre ďalší podrobný výskum. Základné zistenia možno zhrnúť do nasledovných bodov:

- riečne sedimenty a pôdy na lokalitách Dúbrava a Poproč vykazujú priame ovplyvnenie bodovými zdrojmi znečistenia – haldy, odkaliská, opustené štôlny
- riečne sedimenty nevykazujú ovplyvnenie kyslými bankskými vodami, aj keď na niektorých miestach možno pozorovať lokálne zníženia pH spôsobené výtokmi zo starých banských diel
- hlavnými kontaminantmi na oboch lokalitách sú arzén a antimón, na základe chemických analýz možno pozorovať aj zvýšené obsahy Pb, Zn, Cu. Zaujímavé zistenie prinášajú stanovené zvýšené obsahy Au v pôdnych vzorkách fluviálnych pôd na lokalite Dúbrava (DUP 19 – 0,553 mg_{Au}.kg⁻¹).

Pre zhodnotenie celkového potenciálu kontaminácie jednotlivých zložiek životného prostredia v predmetných lokalitách je nevyhnutné poznať nielen celkové obsahy znečisťujúcich látok, ale najmä stanoviť experimentálne podiel rozpustnej a mobilizovateľnej frakcie sledovaných stopových prvkov. Za uvedeným účelom v súčasnej etape riešenia projektu sú realizované na vybraných vzorkách rôznych materiálov (pôdy, riečne sedimenty, odkaliskový materiál) jednoduché resp. sekvenčné extrakčné analýzy

a dynamické kolónové experimenty podľa rôznych metód (Rauret et al., 1999, Lintnerová et al., 2006, Hiller a Šutriepka, 2008). Výsledky statických a dynamických experimentov slúžia na pochopenie fyzikálno-chemických procesov fixácie, mobility a transportu kovov a následne umožňujú definovať potenciál uvoľňovania rizikových prvkov do životného prostredia.

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

Literatúra

- Arvensis M., Tupý P., Kupcová Z., Fodorová V., Mudráková M., Čechovská K., Čamaj P., Klačan J., 1994.: Dúbrava - odkaliská, orientačný prieskum. Spišská Nová Ves, Geologický prieskum, 1994, 1 diel., 188 s.
- Borden R., 2001: Geochemical evolution of sulphide-bearing waste rock soils at the Bingham Canyon Mine, Utah, *Geochemistry, Exploration, Environment Analyses*, 1, 15-22
- Hiller E., Šutriepka M., 2008: Effect of drying on the sorption and desorption of copper in bottom sediments from water reservoirs and geochemical partitioning of heavy metals and arsenic. *J. Hydrol. Hydromech.*, 56, 1, 45–58
- Chovan M., Hurai V., Sachan H.K., Kantor J., 1995: Origin of the fluids associated with granodiorite-hosted, Sb-As-Au-W mineralisation at Dúbrava (Nízke Tatry Mts., Western Carpathians). *Mineralium deposita*. 30, 48 - 54
- Kalinčiaková E., Pacindová N., Rapčiak M., Seliga J., Volko P., 1996: Záverečná správa POPROČ – haldy, skládky, odkaliská – VP životné prostredie, výtlačok 1, stav k 31. 1. 1994, Geofond, Bratislava
- Lintnerová O., Šottník P., Šoltes S., 2006: Dissolved matter and suspended solids in the Smolník Creek polluted by acid mine drainage (Slovakia). *Geol. Carpath.* 57, 311-324
- Maruška M., Chovan M., Ševc J., 2000: Mineralogical and Environmental Evaluation of the Settling Ponds at the Deposit Dúbrava in Nízke Tatry Mts. *Slovak Geol. Mag.*, 6, 1, 61-69
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999: Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.*, 1, 57-61
- VanReeuwijk L.P., 1995: Procedures for soil analysis, Technical paper. ISRIC, FAO, Netherland.

Priame stanovenie As, Sb a Se v pôdach metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s elektrotermickou atomizáciou

Péter TÖRÖK

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra analytickej chémie,
Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava 4, e-mail:torokpetike@gmail.com

Úvod

Rozsiahla industrializácia spôsobila, že analýza vzoriek súvisiacich so životným prostredím nadobúda v súčasnosti čoraz väčší význam. Na analýzu uvedených vzoriek sa úspešne používa atómová absorpčná spektrometria elektrotermickou atomizáciou (ETAAS), ktorá je v posledných rokoch veľmi populárnou analytickou technikou, hlavne pre svoju vysokú citlivosť. Pri analýze konvenčnou ETAAS sa pracuje s roztokmi, teda kvapalnú vzorku sa môžu analyzovať priamo, po skoncentrovaní alebo zriedení. Pevné vzorky sa musia previesť do roztoku najčastejšie pomocou rozkladu kyselinami. (Karansiou et al, 2005).

Na analýzu pevných vzoriek je možné využiť aj alternatívnu techniku – priame dávkovanie pevných vzoriek do elektrotermického atomizátora (Direct Solid Sampling ETAAS). Výhoda tejto metódy v porovnaní s konvenčnou ETAAS je možnosť analýzy tuhých vzoriek bez predchádzajúceho rozkladu, čo vedie k značnému skráteniu celkového času analýzy a k minimalizácii rizika kontaminácie (Korn et al, 2008; Nomura et al., 2008). Hlavnou nevýhodou tejto metódy je značný matricový efekt (nerozložená matrica pevnej vzorky značne ovplyvňuje atomizáciu analytu) a preto je nutná optimalizácia analytických parametrov a výber vhodných modifikátorov. Zvolením optimálnych pracovných podmienok je možné dosiahnuť nezávislosť kinetiky atomizácie od matricových zložiek a za daných podmienok je tak možné kvantifikovať analyt metódou kalibračnej krivky na vodné štandardy (Araujo et al., 2008).

Arzén, antimón a selén patria medzi analyticky významné a zaujímavé prvky, kvôli ich výskytu v prostredí a kvôli problémom obvykle spojených s ich stanovením. Vypracovanie analytickej metodiky pre stanovenie uvedených prvkov v pôdnych vzorkách metódou DSS–ETAAS je zaujímavé z hľadiska značného skrátenia a skvalitnenia celého analytického postupu. Tiež nie je

zanedbateľná potenciálna možnosť využitia DSS–ETAAS ako alternatívnej techniky ku konvenčnej ETAAS využívajúcej rozklad vzorky pri analýze pôd pre kontrolu kvality výsledkov a hodnotenia homogenity vzorky.

Experimentálna časť

Použité chemikálie a roztoky

Všetky roztoky použité v tejto štúdiu boli pripravené s deionizovanou vodou zo zariadenia Water PRO-PS (Labconco, Kansas City, USA). Na prípravu kalibračných roztokov a roztokov modifikátorov bola použitá 1 % v/v kyselina dusičná od firmy Merck. Kalibračné roztoky a roztoky modifikátorov boli pripravené vhodným zriedením štandardných jednoprvkových roztokov (Merck) s koncentráciou prvku 1.000 g.l⁻¹ (v prípade As, Sb, Se, Ir, Ru) alebo 10.00 g.l⁻¹ (v prípade Mg a Pd).

Použité prístroje a zariadenia

Na stanovenie arzénu, antimónu a selénu bol použitý atómový absorpčný spektrometer AAS 5EA firmy Analytik Jena (Jena, Nemecko) s priečne vyhrievanou grafítovou trubicou a deutériovou korekciou nešpecifickéj absorpcie. Pôdne vzorky pred analýzou sa vážili na mikrováhach M500P s rozlíšením 1 µg (Sartorius, Göttingen, Nemecko). Ako ochranný plyn bol použitý vysokočistý argón (Messer Tatragas a.s., Bratislava).

Charakterizácia analyzovaných referenčných materiálov a príprava vzoriek

Analyzované pôdne CRM boli dodané Ústavom rádioekológie a využitia jadrovej techniky v Košiciach sú uvedené v tab. 1

Pred samotnou analýzou sa približne 5 až 10 g z každého CRM odobralo zo zásobnej fľaše a odobratý podiel sa zhomogenizoval a sušil pri teplote 105 °C po dobu 15 min. Po vysušení sa vzorky uchovávali v polyetylénových nádobách.

Tab. 1 Analyzované pôdne certifikované referenčné materiály

Pôdny referenčný materiál	Typ pôdy	Miesto	Hĺbka odberu [cm]
S-MS č. 12-01-08	ORTHIC LUVISOLS	Šarišské podolie	0–5
S-SP č. 12-01-09	RENDZINA	Silická planina	0–5
S-VM č. 12-01-04	EUTRIC CAMBISOL	Medzevská pahorkatina	0–5

Pracovné podmienky pre priame stanovenie arzénu, antimónu a selénu v pôdach metódou ETAAS

Pracovné podmienky	Prvok		
	As	Sb	Se
<i>Inštrumentálne parametre</i>			
Rezonančná čiara [nm]	197,2	206,8	196,0
Citlivosť [%]	52	77	100
Štrbina [nm]	0,5	0,2	0,5
Napájací prúd [mA]	7,5	10,0	12,0
<i>Teplotný program^{a,b}</i>			
<u>Pyrolýza/depozícia^c</u>			
Teplota (°C)	300/500/850	400/800	800°
Nárast teploty (°C.s ⁻¹)	20/50/100	50/100	50
Držanie teploty (s)	20/20/20	20/20	60
Prietok Ar (L.min ⁻¹)	1,2	1,2	0,0
<u>Atomizácia</u>			
Teplota (°C)	2450	2400	2400
Nárast teploty (°C.s ⁻¹)	3000	3000	3000
Držanie teploty (s)	4	4	3
Prietok Ar (l.min ⁻¹)	0,1	0,1	0,0
Optimálny modifikátor	20 µg Pd + 10 µg Mg + 1000 µg Ir	50 µg Pd + 5 µg Mg + 1000 µg Ru	2000 µg Ru
Kalibrovaný rozsah	0,5–12,0 ng	0,5–10,0 ng	0,2–1,0 ng
Návažok vzoriek	0,15–0,45 mg	0,30–1,50 mg	0,50–2,00 mg

^a – sušenie vzoriek prebiehalo v 2 krokoch: pri 110 a 150 °C s nárastom teploty 20 °C.s⁻¹ v trvaní 20 a 40 s^b – po atomizácii kvjeta bola vyčistená ohrevom na teplotu 2450 °C (Se) alebo 2700 °C (As, Sb) na dobu 3 s s maximálnym prietokom argónu (1,2 l.min⁻¹)^c – po depozícii Se nasledovala fáza ochladenia na 200 °C, pričom bol použitý maximálny prietok argónu

Výsledky a diskusia

Výber rezonančnej čiary

Optimalizácia inštrumentálnych podmienok pre zaistenie vhodnej citlivosti merania je nutná pre úspešnú aplikáciu metódy DSS-ETAAS. Presnosť merania pri priamej analýze najviac závisí od množstva vzorky nadávkovaného do atomizátora. Z tohto dôvodu je pre meranie dôležité vybrať takú rezonančnú čiaru, ktorá umožňuje získať absorpčný signál spadajúci do lineárneho dynamického rozsahu prístroja analýzou dostatočne veľkého množstva vzorky (typicky 0,15 až 2,0 mg) (Vale et al., 2001).

Pre stanovenie As metódou ETAAS sa používa najčastejšie čiara 193,7 nm, pričom meranie pri tejto vlnovej dĺžke je zaťažené spektrálnou interferenciou hliníka. Alternatívna analytická čiara, ktorá disponuje 53 %-nou

citlivosťou, je odporúčaná pre stanovenia arzénu v hliníkovej matrici za použitia deutériovej korekcie pozadia. Je vysoko pravdepodobné, že vyparovanie pevnej vzorky pri podmienkach merania vyvolá značnú nešpecifickú absorpciu, ktorá pri použití rezonančnej čiary 197,2 nm bude najmenšia. Kvôli jeho spomenutým kladným analytickým vlastnostiam posledne zmienenu analytickú čiaru sme vybrali pre stanovenie arzénu v pôdach.

Hlavná analytická čiara antimónu (217,6 nm) je zaťažovaná interferenciou fosforu a disponuje vysokou citlivosťou a preto pre naše účely nie je vhodná. Alternatívne rezonančné čiary 206,8 a 231,1 nm nie sú zaťažované interferenciou pochádzajúcou od makrozložiek pôdy, pričom analytická čiara 206,8 nm disponuje vhodnými vlastnosťami pre stanovenie Sb v pôdach.

Vzhľadom na citlivosť hlavnej analytickej čiary selénu (196,0 nm) pre získanie signálu v dynamickom rozsahu

hu kalibračnej krivky je nutné nadávkovat' väčšie množstvo pôdy (nakoľko obsah selénu v analyzovaných pôdnych CRM bol nízky), ktoré ale vyvoláva vysokú nešpecifickú absorpciu. Hlavným interferentom pri stanovení Se na hlavnej rezonančnej čiare je železo, pričom jeho vplyv sa nedá eliminovať žiadnym modifikátorom. Kvôli uvedeným problémom sme sa rozhodli pre stanovenie Se v pôdach využiť techniku atom trapping, pri ktorej využívame zachytenie prchavého analytu na stenách modifikovaného atomizátora a následnej atomizácii zo steny (Flores et al., 2001). Dosiahneme tak in situ separáciu analytu od matrice (Maia et al., 2002).

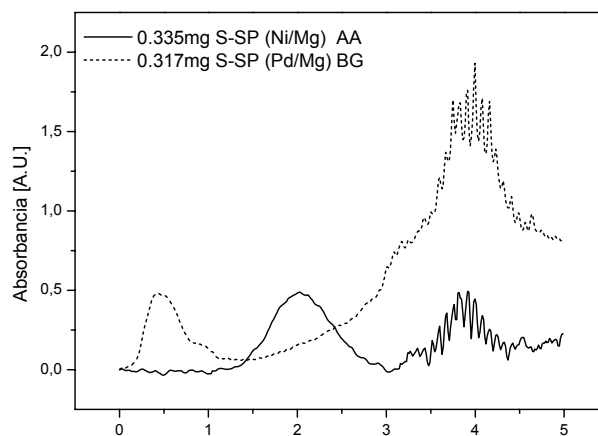
Optimalizácia teplotného programu a výber vhodných modifikátorov

Pre spoľahlivé stanovenie prvkov metódou ETAAS je jedným z kľúčových krokov optimalizácia teplotného programu. Tento krok zahŕňa nameranie krivky termického rozkladu, ako aj krivky atomizácie pre čistý kalibračný roztok pripravený v odporúčanom médiu (v našom prípade 1 % v/v HNO₃), ale aj krivky termického rozkladu a krivky atomizácie pre reálne vzorky pôd.

Pri stanovení As sme zistili, že počas atomizácie vyparovanie tuhej matrice vyvolalo extrémne vysoké pozadie, ktoré malo rýchly nárast (až 12 A.U.s⁻¹) a preto ho korekčný systém nami použitého spektrometra nevedel vykompenzovať (obr. 1). Museli sme nájsť vhodný spôsob zabrzdenia vysokého nárastu pozadia na takú mieru, ktorú už korekčný systém je schopný vykompenzovať. Uvažovalo sa o použití niektorého ťažkého platinového kovu ako permanentného modifikátora. Po štúdiu literatúry zaoberajúcej sa použitím permanentných modifikátorov (Tsalev et al., 2000) sme sa rozhodli pre náš účel použiť irídium (v množstve 500 µg pre pokrytie platformy).

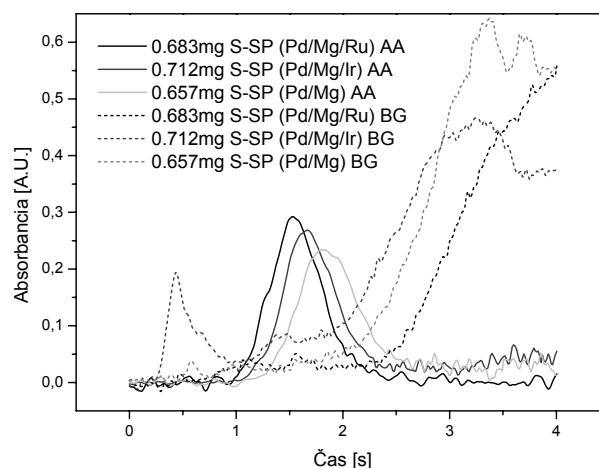
Použitie permanentného modifikátora na jednej strane prinieslo očakávané zníženie nárastu a tiež aj celkovej hodnoty nešpecifickej absorpcie, pritom však permanentný modifikátor nevedel zaistiť dostatočnú stabilitu analytu (pravdepodobne kvôli obmedzenému kontaktu medzi modifikátorom a pevnou vzorkou). Uvedený fakt nás viedol k nameraniu kriviek termického rozkladu pre dve vybrané pôdne CRM za použitia permanentného modifikátora a tiež pri kombinácii permanentného modifikátora so zmesným modifikátorom Pd/Mg(NO₃)₂. Atomizačná teplota (2450 °C) bola zvolená na základe dosiahnutia čo najlepšieho oddelenia absorpčného signálu analytu od signálu nešpecifickej absorpcie.

Pre dosiahnutie dostatočnej termickej stability a eliminácie rýchleho nárastu nešpecifickej absorpcie je vhodné preto použiť kombináciu kvapalného modifikátora s permanentným. Kvapalný modifikátor zaistí stabilizáciu analytu a permanentný zabrzdí zložky matrice vytvárajúce rýchly nárast nešpecifickej absorpcie.



Obr. 1 Záznamy absorpčných signálov As z pôdneho CRM S-SP (AA—atómová absorpcia; BG—nešpecifická absorpcia)

Pri optimalizácii analytických parametrov pri stanovení Sb v pôdnych vzorkách sme postupovali podobne ako pri stanovení As. Vhodný výber rezonančnej čiar nám zaistilo pomerne nízku nešpecifickú absorpciu pri atomizácii, ale pri použití zmesného modifikátora Pd/Mg(NO₃)₂ bol spozorovaný nedobrá doba signálu (obr. 2), to isté platí aj pri použití kombinácie Pd/Mg(NO₃)₂/Ir. Problém sa vyriešil iba použitím kombinácie Pd/Mg(NO₃)₂/Ru. Ďalej sme zistili, že horčík má na signál Sb nezanedbateľný vplyv, optimálne množstvo bolo 5 µg Mg(NO₃)₂ na jednu analýzu, nad touto hmotnosťou už Mg pôsobil ako interferent a znižoval absorpčný signál analytu.



Obr. 2 Záznamy absorpčných signálov Sb z pôdneho CRM S-SP (AA—atómová absorpcia; BG—nešpecifická absorpcia)

Pri stanovení selénu bolo nutné najprv vybrať vhodný modifikátor pre pokrytie steny grafitovej piecky a ďalej optimalizovať teplotu, čas a nárast teploty depozície analyzu. Ako permanentný modifikátor sme vybrali ruténium, kvôli výborným výsledkom dosiahnutých s týmto kovom pri stanovení Se roztokovou ETAAS (Freschi et al., 2006). Optimálnu teplotu a čas depozície analytu sme zistili vyhodnotením závislostí signálu selénu od teploty resp. času depozície ako pre vodný štandard tak aj pre pôdnu vzorku.

Porovnanie stanovených obsahov prvkov s certifikovanými hodnotami

Prvok	Vzorka	Certifikovaný obsah [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Stanovený obsah prvku	
			Metódou kal. krivky [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]	Metódou prídavku štandardu [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
As	S-MS	9,36±0,49	8,98±0,75	9,01±0,92
	S-VM	13,6±2,3	12,6±1,8	12,8±2,5
	S-SP	14,0±1,4	13,1±1,8	13,2±1,9
Sb	S-MS	1,92±0,07	1,89±0,28	1,80±0,34
	S-VM	4,58±0,23	4,62±0,42	4,60±0,50
	S-SP	2,11±0,08	1,96±0,22	1,91±0,24
Se	S-MS	0,229	0,215±0,023	0,210±0,028
	S-VM	0,263	0,278±0,031	0,271±0,037
	S-SP	0,283	0,279±0,035	0,289±0,040

Záver

Priama analýza pevných vzoriek metódou ETAAS predstavuje vhodnú analytickú metódu na stanovenie hydridotvorných prvkov vo vzorkách pôd. Pri stanovení všetkých prvkov bolo nutné použiť chemickú modifikáciu – vo všeobecnosti na tento účel sa osvedčilo použitie paládia. Na základe kriviek pyrolýzy a atomizácie boli optimalizované teplotné programy pre všetky analyzované pôdne CRM. Na stanovenie prvkov s relatívne vyšším obsahom vo vzorkách boli použité alternatívne rezonančné čiary, poskytujúce nižšiu citlivosť. Značne nízky obsah selénu v analyzovaných CRM si vyžiadalo využitie hlavnej rezonančnej čiary analytu. Spektrálna interferencia generovaná železom bola eliminovaná použitím techniky atom trapping (využívanej pri spojení hydridovej techniky s ETAAS pre zvýšenie citlivosti), pričom sa dosiahlo skoncentrovanie a in situ separácia analytu od matrice. Pri stanovení arzénu a antimónu v pôdnych CRM bola úspešne použitá kombinácia permanentného modifikátora (irídium alebo ruténium) s konvenčným kvapalným modifikátorom (paládium), pričom Pd stabilizoval analyt počas pyrolýzy a permanentný modifikátor zabrzdil rýchly nástup nešpecifickej absorpcie počas atomizácie.

Kvantitatívne vyhodnotenie stanovení pre väčšinu analyzovaných vzoriek bolo uskutočnené metódou kalibračnej krivky na vodné štandardy, metódou kalibračnej krivky na CRM a metódou prídavku štandardu. Po dôslednej optimalizácii teplotného programu a použitia vhodných modifikátorov bolo možné obsah všetkých stanovených prvkov vo všetkých analyzovaných CRM spoľahlivo vyhodnotiť metódou kalibračnej krivky na vodné štandardy. Dosiahli sa teda také parametre analýzy, pri ktorých veľkosť absorpčného signálu analytu len málo závisela od zloženia matrice.

Na záver môžeme skonštatovať, že v porovnaní s konvenčnými metódami atómovej spektrometrie vyžaduje metóda priamej analýzy pevných vzoriek ETAAS najkratší čas analýzy pri zachovaní spoľahlivosti získaných výsledkov. Kvôli uvedeným kladným vlastnostiam DSS-ETAAS je atraktívnou alternatívou ku konvenčným metódam aj pri analýze vzoriek životného prostredia.

PodĎakovanie. Práca bola podporovaná grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied VEGA /1/0430/08.

Literatúra

- Araujo, R.G.O., Oleszczuk, N., Rampazzo, R.T., Costa, P.A., Silva, M.M., Vale, M.G.R., Welz, B., Ferreira, S.L.C. 2008: Comparison of direct solid sampling and slurry sampling for the determination of cadmium in wheat flour by electrothermal atomic absorption spectrometry *Talanta*, 77, 400-406
- Flores, É.M.M., Welz, B., Curtius, A.J., 2001: Determination of mercury in mineral coal using cold vapor generation directly from slurries, trapping in a graphite tube, and electrothermal atomization. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56, 1605-1614
- Freschi, G.P.G., Freschi, C.D., Neto, J.A.G., 2006: Evaluation of Ir, Ru and W as permanent modifiers for the simultaneous determination of As, Bi, Pb, Sb and Se in natural water by electrothermal atomic absorption spectrometry *Atomic Spectroscopy*, 27, 1-6
- Karanasiou, A.A., Thomaidis, N.S., Eleftheriadis, K., Siskos, P.A., 2005: Comparative study of pretreatment methods for the determination of metals in atmospheric aerosol by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 65, 1196-1202
- Korn, M.G.A., 2008: Sample Preparation for the Determination of Metals in Food Samples Using Spectroanalytical Methods—A Review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43, 67-92
- Maia, S.M., Welz, B., Ganzarolli, E., Curtius, A.J., 2002: Feasibility of eliminating interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry using analyte transfer to the permanently modified graphite tube surface. Feasibility of eliminating interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry using analyte transfer to the permanently modified graphite tube surface. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57, 473-484
- Nomura, C.S., da Silva, C.S., Oliveira, P.V. 2008: Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica. *Química Nova*, 31, 104-113
- Tsalev, D.L., Slaveykova, V.I., Lampugnani, L., D'Ulivo, A., Georgieva, R., 2000: Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry—advances, anticipations and reality. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55, 473-490
- Vale, M.G.R., Silva, M.M., Welz, B., Lima, É.C., 2001: Determination of cadmium, copper and lead in mineral coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56, 1859-1873

Vzácnoprvková Zr-REE-Nb mineralizácia v metatrachytoch rakoveckej skupiny pri Hnilčíku: produkt interakcie granitových fluíd a okolitých hornín

Pavel UHER¹, Pavol MALACHOVSKÝ², Jaroslav PRŠEK³,
Martin ONDREJKA³ a Peter CHUDÍK¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta Katedra ložiskovej geológie,
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; puher@fns.uniba.sk

²KERKO, a.s., Tomášikova 35, 043 22 Košice

³Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie,
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

Úvod

V rámci komplexného mineralogicko-petrologicko-geochemického výskumu vzácnoprvkových mineralizácií na území Západných Karpát bola venovaná zvýšená pozornosť aj dávnejšie známemu výskytu Zr-REE-Nb mineralizácie v metamorfovaných vulkanitoch rakoveckej skupiny na lokalite Hnilčík – Ráztoky (Roztoky), ktorá bola pôvodne zistená gamaspektrometrickým prieskumom ako jedna z Th-U anomálií v rakoveckej skupine gemerika (Tréger et al., 1977). Neskorší mineralogicko-geochemický výskum týchto Th-U anomálií zistil neobvykle vysoké koncentrácie najmä Zr, prvkov vzácnych zemín (REE), Nb a Ta v týchto horninách, dosahujúce rádovo až stovky a tisíce mg.kg⁻¹, ako aj prítomnosť niektorých minerálov Zr, REE a Nb – nositeľov vzácnych prvkov (Malachovský et al., 1987; Repčiak et al., 1997).

Treba však konštatovať, že išlo len o predbežný výskum a obsahy stopových prvkov, ako aj identifikácia vzácnoprvkových minerálov nebola urobená s dostatočnou analytickou presnosťou. Náš príspevok stručne sumarizuje nové výsledky chemického zloženia hornín a minerálov – koncentrátorov Zr, REE a Nb.

Geologická pozícia a petrografická charakteristika horniny

Vzácnoprvková Zr-REE-Nb mineralizácia sa nachádza v skalných odkryvoch metavulkanitov na SSV svahu Mraznice, cca 1 km od obce Hnilčík, časť Ráztoky (Roztoky). Geologicky patria horniny do rakoveckej skupiny

gemerika, kde popri výrazne dominantných bázičných metavulkanitoch sú známe aj menšie vulkanické telesá acídneho zloženia (Bajaník, 1969). Na základe petrografického štúdia a starších aj nových chemických analýz možno vulkanické horniny pri Hnilčíku označiť ako metatrachyty až metatrachyandezity.

Metatrachyty až metatrachyandezity možno charakterizovať ako veľmi jemnozrnné, masívne, relatívne nezvetrané horniny bez znakov metamorfnej foliácie. Sú tvorené jemnokryštalickou až mikrokryštalickou základnou hmotou s drobnými porfyrickými výrastlicami kremeňa a K-živca. Hornina v malom množstve obsahuje žilky tvorené kremeňom a plagioklasom, lokálne sa v žilkách vyskytujú drobné kryštály fialového fluoritu. Základnú hmotu horniny tvorí kremeň, K-živec (Or₉₈₋₉₉Ab₀₁₋₀₂An₀₀), albit (Ab₉₉An₀₀Or₀₁) a slúda (muskovit-aluminoseladonit). Pomerne hojné sú idiomorfne kryštály magnetitu, lokálne bol identifikovaný pyrit.

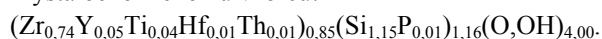
Chemické analýzy metatrachytov až metatrachyandezitov ukazujú vysoké obsahy Fe, Na a K, a naopak nízke obsahy Mg, Ca a P (tab. 1). V rámci stopových prvkov už na prvý pohľad zaujmú mimoriadne vysoké obsahy vzácnych litofilných prvkov v hornine, najmä Zr (2200 až 2700 mg.kg⁻¹), Hf (50–70 mg.kg⁻¹), Nb (460–640 mg.kg⁻¹), Ta (30–40 mg.kg⁻¹), REE (napr. 350–470 mg.kg⁻¹, Ce, 230–270 mg.kg⁻¹ Y), ale aj zvýšené obsahy Ga, Sn, W, Th a U; a naopak znížené obsahy najmä Sr, Ba, Sc a V (tab. 1). Distribúcia normalizovaných obsahov REE v hornine vykazuje miernu prevahu prvkov ľahkých vzácnych zemín (LREE) oproti ťažkým vzácnym zeminám (HREE) a výraznú negatívnu Eu anomáliu (obr. 1).

Tab. 1 Chemické zloženie metatrachytov až metatrachyandezitov na lokalite Hnilčík – Ráztky. Stanovené metódou XRF (hlavné prvky, v hmot. %) a ICP-MS (stopové prvky, v mg.kg⁻¹). Analyzované v ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver (Kanada)

	RHN-1A	RHN-1B	RHN-1C		RHN-1A	RHN-1B	RHN-1C
SiO₂	67.01	64.70	68.96	La	206	235	167
TiO₂	0.18	0.16	0.13	Ce	418	471	349
Al₂O₃	15.54	16.59	15.38	Pr	41.6	47.7	33.8
Cr₂O₃	0.03	0.01	0.02	Nd	148	174	117
Fe₂O₃	4.87	5.42	2.75	Sm	26.4	31.4	20.9
MnO	0.04	0.08	0.07	Eu	1.37	1.60	1.20
MgO	0.29	0.41	0.14	Gd	29.4	31.5	23.6
CaO	0.12	0.04	0.05	Tb	6.65	6.58	5.40
Na₂O	5.16	5.74	5.30	Dy	41.2	39.8	34.3
K₂O	5.29	4.79	5.23	Ho	9.24	8.46	7.39
P₂O₅	0.04	0.05	0.04	Er	29.7	26.9	23.4
LOI	0.90	1.40	1.40	Tm	4.73	4.07	3.65
C	0.09	0.11	0.10	Yb	31.8	26.6	24.6
S	0.01	<0.01	<0.01	Lu	4.11	3.57	3.28
Suma	99.57	99.50	99.57	Y	273	255	225
Rb	178	174	118	Co	4.6	2.7	3.6
Cs	1.2	2.0	1.2	V	<5	<5	<5
Sr	12.1	11.3	10.7	Ni	88.7	39.4	47.6
Ba	78.5	104	85.6	Sc	<1	<1	<1
Be	9.0	8.0	4.0	Mo	3.9	1.5	1.8
Ga	52	54	44	Cu	7.6	8.2	7.4
Zr	2745	2307	2162	Pb	5.6	13.4	3.8
Hf	68	60	56	Zn	30	36	25
Nb	639	633	461	As	2.8	2.5	2.3
Ta	37	37	30	Cd	<0.1	0.1	0.1
Sn	26	27	16	Sb	2.3	1.7	1.9
W	32	17	27	Bi	0.3	0.2	0.2
Th	68	63	54	Ag	<0.1	<0.1	<0.1
U	18	25	16	Au	0.0054	0.0066	0.0034
Rb/Sr	14.7	15.4	11.0	Hg	0.10	0.11	0.08
Zr/Hf	40.4	38.7	39.0	Tl	0.1	<0.1	<0.1
Nb/Ta	17.5	17.3	15.4	Se	<0.5	<0.5	<0.5

Minerály Zr, REE a Nb

Pomocou WDS elektrónovej mikroanalýzy (Cameca SX-100, ŠGÚDŠ Bratislava) boli identifikované hlavné minerály – nositelia vzácnych prvkov: zirkón, bastnäsit-(Ce), synchyzit-(Ce) a ytrobetafit-(Y) (?). Hoci obsahy Zr sú najvyššie spomedzi stopových prvkov, identifikácia minerálu Zr sa ukázala ako problematická vzhľadom na veľmi malé rozmery fázy s dominantným obsahom Zr. Len v jednom prípade sa podarilo analyzovať zirkón, vytvárajúci nepravidelné zrná a zhluky intergranulárach horninotvorných minerálov. Zloženie zirkónu zodpovedá kryštalochemickému vzorcu:

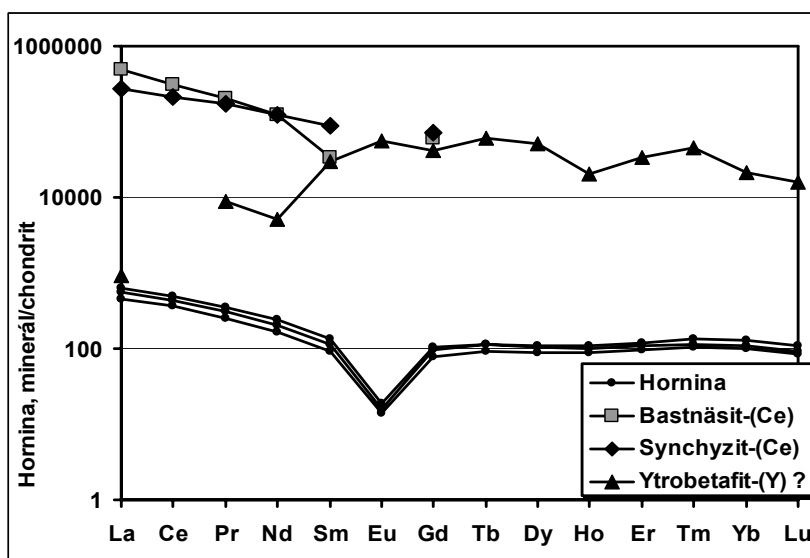


Relatívne výrazný odklon od ideálnej stechiometrie, ako aj nízka suma analýzy (86,4 %) a forma vystupova-

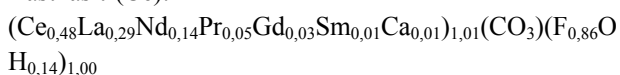
nia, poukazujú na prítomnosť silne hydratovaného zirkónu s 1,2 % HfO₂ a zvýšenými obsahmi P, Ti, Th, U a najmä Y (2,7 % Y₂O₃).

Prvky ľahkých vzácnych zemín (LREE) na lokalite Hnilčík – Ráztky vstupujú najmä do štruktúry fluórokarbonátov REE: bastnäsitu-(Ce) a synchyzitu-(Ce). Oba minerály sa vyskytujú v podobe nepravidelných zŕn a zhlukov veľkosti do 10 μm, rozptýlené v intergranulárach horninotvorných minerálov. Lokálne boli pozorované prerastania oboch fáz. Bastnäsit-(Ce) aj synchyzit-(Ce) sa vyznačujú jednoznačnou dominanciou LREE and HREE (obr. 1), pričom Ce>La>Nd>Pr (apfu). Synchyzit-(Ce) má oproti bastnäsitu-(Ce) nižšie celkové obsahy REE, kompenzované vstupom Ca, ako aj vyššie obsahy Y. Priemerné kryštalochemické vzorce fluóro-karbonátov REE sú nasledovné:

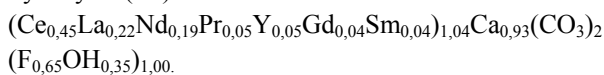
Obr. 1 Distribúcia REE v hornine (metatrachyte až metatrachyandezite) a vzácno-prvkových mineráloch na lokalite Hnilčik – Ráztoky (obsahy normalizované na chondrit, hodnoty chondritu podľa Taylor a McLennan 1985).



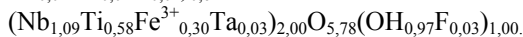
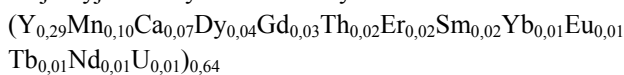
Bastnäsit-(Ce):



Synchyzit-(Ce):



Fáza s dominantným zastúpením Nb a Y bola identifikovaná v podobe veľmi drobných (cca 1 μm) nepravidelných zrn v základnej hmote. Malé rozmery mohli mať vplyv na nižšiu kvalitu analýz Nb-Y fázy, ktorej stechiometria sa najlepšie zhoduje so zložením vakantného člena pyrochlórovej skupiny, blízkeho ytrobetafitu-(Y), a možno ju vyjadriť kryštalochemickým vzorcom:



Ytrobetafit-(Y) (?) sa vyznačuje dominantným zastúpením Y oproti ostatným REE, výraznou prevahou Nb nad Ta ($\text{Ta}/(\text{Ta} + \text{Nb}) = 0.03$) a zvýšenými obsahmi Fe, Mn a Th. Nízka suma analýz (okolo 90 %) je spôsobená zrejme malými rozmermi minerálu a jeho hydrataciou (alteráciou). Chondritom normalizovaná distribúcia REE vykazuje mierne obohatenie HREE v ytrobetafite-(Y) (obr. 1).

Diskusia a záver

Vzácno-prvková Zr-REE-Nb mineralizácia v metavulkanitoch pri Hnilčíku predstavuje osobitný typ v rámci Západných Karpát, hoci podobné asociácie možno predpokladať aj na iných lokalitách rakoveckej skupiny gemerika (Tréger et al., 1977; Malachovský et al., 1987; Repčiak et al., 1997). Výrazné zastúpenie Zr, REE, Nb a ďalších vzácnych litofilných prvkov v hornine, ako aj ich minerálna paragenéza indikujú procesy sekundárneho obohatenia týmito prvkami, ich migráciu a následnú kryštalizáciu v metatrachytoch. Najefektívnejším mecha-

nizmom rozpustenia a prenosu týchto relatívne nízko migrovateľných prvkov je pôsobenie fluíd obohatených fluórom, kde dochádza k naviazaniu a migráciám vzácnych litofilných prvkov v podobe komplexných zlúčenín. Lokalita Hnilčik – Ráztoky, ako aj ďalšie známe výskyty vzácno-prvkovej mineralizácie v rakoveckej skupine sa nachádzajú v širšom alebo užšom exokontakte gemerických granitov (Tréger et al., 1977), ktoré sú primárne obohatené o F, ale aj Sn, Nb, Ta, W a ďalšie stopové prvky. Zdrojom Zr a REE mohli byť najmä okolité metamorfované horniny. Práve interakciu granitových, fluórom obohatených fluíd s okolitými horninami možno považovať za pravdepodobný mechanizmus vzniku vzácno-prvkovej Zr-REE-Nb mineralizácie na lokalite Hnilčik – Ráztoky.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0557-06. Autori ďakujú P. Konečnému a D. Ozdínovi za asistenciu pri práci na elektrónovom mikroanalýzátore.

Literatúra

- Bajaník, Š., 1969: Kyslé diferenciáty bázičského vulkanizmu v rakoveckej sérii. Geol. Práce Správy, 48, 71-80
- Malachovský, P., Tréger, M., Potančok, V., 1987: Th-U anomálie – indikátory vzácno-prvkovej mineralizácie v rakoveckej skupine (Spišsko-gemerské rudohorie). In: Mineralógia uránových a s nimi súvisiacich nerastných surovín spojených s uránom. Celoštátny mineralogický seminár, Spišská Nová Ves – Čingov, 149-158
- Repčiak, M., Nemetu, Z., Návesňák, D., Očenáš, D., Čechovská, K., Kovaničová, L., Dercó, J., Komoň, J., 1997: Rejdová, Hnilčik – vzácne zeminy. Záverečná správa. Manuskript, Geologická služba SR, Regionálne centrum Košice, 1-95
- Taylor, S.R., McLennan, S. M., 1985: The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1-307
- Tréger, M., Drnzíková, L., Mandátová, K., 1977: Interpretácia Th-U anomálií v rakoveckej sérii v Spišsko-gemerskom rudohorí. Mineralia Slov., 9, 33-42

Mineralógia a chemické zloženie pelagických sedimentov so zvýšenými koncentraciami mangánu

Radoslav VAVERČÁK

Nafta a. s., Naftárska 965, 908 45 Gbely, Slovenská republika, radoslav.vavercak@nafta.sk

Abstract. Mineralogy and chemical composition of pelagic sediments with increased concentration of manganese.

Mn – Fe sediments are formed by one or more of four processes: (1) hydrogenetic precipitation from cold ambient seawater, (2) precipitation from hydrothermal fluids, (3) precipitation from sediment pore waters that have been modified from bottom water compositions by diagenetic reactions, (4) replacement of rocks and sediment. Seafloor iron and manganese sediments show a wide range of compositions. Fe/Mn ratio varies from about 24 000 for hydrothermal ironstones to about 0.001 for hydrothermal stratabound Mn oxides from active volcanic arc. Ferromanganese crusts consist of iron and manganese oxide layers deposited on hard rock substrates of seamounts, ridges, and plateaus in areas where sediment deposits for at least millions of years. The major manganese oxide phase found in ferromanganese crust and nodules are todorokite, birnessite and vernadite. The high capacity of manganese oxides for the sorption of cations leads to an enrichment of manganese-rich sediments in a number of economically valuable transition metals, particularly copper, nickel, and cobalt.

Key words: pelagic sediments, manganese, mineralogy, chemistry,

Úvod

Goldberg et al. (1986) klasifikujú jednotlivé zložky morských sedimentov na základe ich pôvodu ako kozmogénne (napr. FeNi), biogénne (napr. kalcit, aragonit, opál), litogénne (napr. kremeň, plagioklas, ílové minerály) a hydrogénne (napr. Fe-Mn oxidy a oxihydroxidy, goethit, zeolity, baryt). Rozmanitosť mangánovej mineralizácie v sedimentoch je výsledkom rôznej genézy, mineralógie, geochemie (napr. oxidačno-redukčné podmienky) a foriem výskytu mangánu. Zmeny týchto faktorov podmieňujú odlišnosti v sedimentačnom prostredí a teda aj v procesoch formovania Mn- mineralizácie, ktoré citlivo reagujú na zmeny v systéme pevnina – oceán – atmosféra (Nicholson et al. 1997). V tejto práci sme sa zamerali iba

na pelagické sedimenty so zvýšenými koncentraciami oxidov a oxihydroxidov Fe-Mn.

Mangán má podobné geochemické vlastnosti ako železo. V redukčných podmienkach sa však lepšie rozpúšťa, čo je impulz pre mechanizmus rozdelenia pôvodnej geochemickej spätosti týchto dvoch prvkov. Pri nízkom Eh a vysokom obsahu síry, čo je typické v redukčných morských sedimentoch, je Fe fixované v sulfidoch. Sulfidy Mn (alabandit $Mn^{2+}S$, hauerit MnS_2) majú na rozdiel od FeS alebo FeS_2 pomerne úzke pole stability, preto je geochemia mangánu v redukčných podmienkach kontrolovaná hlavne karbonátovými minerálmi a geochemia železa je kontrolovaná viac sulfidmi (Maynard in Holland & Turekian 2003). Geochemia týchto prvkov teda úzko súvisí s procesmi oxidácie a redukcie (Frakes & Bolton, 1984).

Fe, Mn a Fe-Mn sedimenty, ktoré sa vyskytujú takmer vo všetkých geomorfologických a tektonických prostrediach oceánskych bazénov formoval jeden, ale väčšinou kombinácia viacerých z týchto štyroch procesov: (1) hydrogénna precipitácia zo studenej okolitej morskej vody, (2) precipitácia z hydrotermálnych fluid lúhujúcich sedimenty a oceánsku kôru, (3) precipitácia z pórových vôd, ktoré sa modifikujú zo spodnej vody diagenézou, (4) metasomatóza hornín a sedimentov (Hein et al., 1997).

Stručná geochemická charakteristika

Mn sedimenty rôznych genetických typov boli produkované sedimentačnými procesmi, hydrotermálnou aktivitou a kontinentálnym zvetrávaním (Roy in Nicholson et al., 1997). Stredoocéánska hydrotermálna aktivita je hlavným zdrojom Mn v recentných pelagických oblastiach. Hydrotermálnou činnosťou a pôsobením oceánskej vody dochádza k vyluhovaniu mangánu a železa z oceánskej kôry v oblastiach rozťahovania stredoocéánskeho chrbáta a následnému uvoľňovaniu do nadložných vôd. Fe reaguje veľmi rýchlo s kyslíkom a produkuje oxidy, Mn je ale rozptýlený omnoho ďalej. Toto spôsobuje rozdielne hodnoty v pomeroch Mn/Fe (Cronan, 1997). Oxi-

Todorokit, neželezný vodnatý Mn oxid je často zamieňaný za 10Å manganit alebo za birnessit. Moderné analytické metódy odhalili tunelovú štruktúru todorokitu, do ktorej sa zmestia niektoré katióny alebo voda (Post, 1999). Konkrécie, ktorých hlavnou zložkou je todorokit, majú často vysoký pomer Mn/Fe (priemer 3,37) a vysokým obsahom Cu+Ni+Co (priemer 2,25 %, Bolton et al., 1992). Vernadit je vodnatý minerál a pre-

cipituje v podobe kôr a konkrécií pri vysoko oxidačných podmienkach (Bolton et al., 1992). Typická je jeho vrstevnatá štruktúra (Post, 1999). Mn konkrécie často obsahujú vernadit ako dominantnú fázu spolu so sekundárnym todorokitom. Konkrécie bohaté na vernadit obsahujú relatívne nízky pomer Mn/Fe (1,37) a nízke koncentrácie Cu+Ni+Co (1,02 %; Bolton et al., 1992, tab.1).

Tab. 1 Mn minerály v morských konkréciách a kôrach. Upravené podľa Li&Schoonmaker in Holland&Turekian (2003)

Minerál	Iný názov	Vzorec	Poznámka
birnesit	7Å manganit	$\text{Na}_4\text{Mn}^{+3}\text{Mn}^{+4}_8\text{O}_{27}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Hydrotermálne ložiská a konkrécie s nízkym obsahom kovov
chalkofanit		$(\text{Zn}, \text{Fe}^{+2}, \text{Mn}^{+2})\text{Mn}^{+4}_3\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Raritný v morských sedimentoch, produkt zvetrávania
manjiroït		$(\text{Na}, \text{K})(\text{Mn}^{+2}, \text{Mn}^{+4})_8\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	Raritná zložka železomangánových kôr
todorokit	10Å manganát	$(\text{Mn}^{+2}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Mn}^{+4}_3\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$	Bežný v Mn konkréciách
vernadit	$\delta\text{-MnO}_2$	$(\delta\text{-MnO}_2)(\text{Mn}^{+4}, \text{Fe}^{+3}, \text{Ca}, \text{Na})(\text{O}, \text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	Najbežnejšia fáza železomangánových kôr, nájdený tiež v Mn konkréciách.

Záver

Sedimenty so zvýšenými koncentraciami mangánu vznikajú viacerými procesmi v takmer všetkých geotektonických prostrediach pričom mangán má pôvod v kontinentálnom zvetrávaní a hydrotermálnej aktivite. Recentne vznikajúce mangánové sedimenty pomáhajú pochopiť kľúčové faktory kontrolujúce ich vznik. Z doterajších výsledkov sa zdá, že hlavný geochemický rozdiel medzi rôznymi genetickými typmi Mn sedimentov je v pomere mangán/železo a v obsahu niektorých kovov a REE. Geochemia týchto prvkov úzko súvisí s procesmi oxidácie a redukcie v morskom prostredí. Hydrotermálnou činnosťou a pôsobením oceánskej vody dochádza k vyluhovaniu mangánu a železa z oceánskej kôry v oblastiach rozťahovania stredoceánskeho chrbta a následnému uvoľňovaniu do nadložných vôd. Fe reaguje veľmi rýchlo s kyslíkom a produkuje oxidy, Mn je rozptýlený ďalej. Sedimenty oceánskeho dna vzdialené od hydrotermálneho vplyvu vykazujú oproti hydrotermálnym 10 a viacnásobné obohatenie o ťažké kovy, REE a pozitívnu Ce anomáliu. Prisdudzuje sa to pomalej sedimentácii oproti náhlemu ochladeniu a usadeniu hydrotermálnych fluid.

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

Literatúra

Baturin, G. N., 1988: The Geochemistry of Manganese and Manganese Nodules in the Ocean. Kluwer, Dordrecht, Berlin.
 Bolton, B. R., Frakes, L. A., Cook I. R., 1988: Petrography and origin of inversely graded manganese pisolite from Groote Eylandt, Australia. Ore Geology Rev. No. 4. 47-69.
 Bolton B. R., Borji J., Cronan D. S., 1992: Geochemistry and mineralogy of ferromanganese nodules from the Kiribati re-

gion of the eastern central Pacific Basin. In: Keating B. H., & Bolton B. R., (Eds.): Geology and Offshore Mineral Resources of the Central Pacific Basin, Circum – Pacific Council for Energy and Mineral Resources Earth Science Series, Springer, NY, No. 14, 247–260.
 Burns, R. G. & Burns, V. M., 1979: Manganese oxides. In: Burns R. G., (Eds.): Reviews in Mineralogy. marine minerals. Mineralogical society of America, Washington, DC, No. 6, 1-46.
 Cowen, J.P., DeCarlo, E.H., McGee, D.L., 1993: Calcareous nanofossil biostratigraphic dating of a ferromanganese crust from Scumann Seamount. Mar. Geol. 115, 289-306.
 Crerar, D. A., Cormick, R. K., Barnes, H. L., 1980: Geochemistry of manganese: an overview. In: Varentsov I. M. & Grasely G., (Eds.): Geology and Geochemistry of Manganese. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Publ., Stuttgart, No. 1, 293-334.
 Cronan, D.S., 1997: Some controls on the geochemical variability of manganese nodules with particular reference to the tropical South Pacific. In: Nicholson K., Hein J. R., Bühn B., & Dasgupta S., (Eds.): Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits, Special publication No. 119, 139–152.
 Corliss, J.B., Lyle, M., Dymond, J., Crane, K., 1978: The geochemistry of hydrothermal sediment mounds near the Galapagos rift. Earth Planet. Sci. Lett. No. 40, 12-24.
 DeCarlo, E. H., McMurtry, G. M., Kim, K. H., 1987: Geochemistry of ferromanganese crust from the Hawaiian Archipelago. I. Northern survey areas, Deep-Sea Res., No. 34, 441-467.
 Frakes, L. A. & Bolton, B. R., 1984: Origin of manganese giants: sea level change and anoxic - oxic history. Geology 12,83- 86.
 Goldberg E. D., Hodge V. F., Kay P., Stallard M., Koide M., 1986: Some comparative marine chemistries of platinum and iridium. Appl. Geochem. No. 1, 227-232.
 Hein J. R., Koschinsky A., Halbach P., Manheim F. T., Bau M., Kang J.-K., Lubick N., 1997: Iron and manganese oxide

- mineralization in the Pacific. In: Nicholson K., Hein J. R., Böhn B., & Dasgupta S., (Eds.): *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*, Special publication No. 119, 123–138.
- Hein R. J., Böhn B., Dasgupta S., (Eds.): *Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits*, Geological Society special publications No. 119, 5-29.
- Hein, J.R., Schulz, M.S., Gein, L.M., 1992: Central pacific cobalt-rich ferromanganese crust: historical perspective and regional variability. In: Keating B.H. & Bolton B.R., (Eds.): *Geology and Offshore Mineral*
- Koschinsky, A. & Halbach, P., 1995: Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59. 5113–5132.
- Resources of the Central Pacific Basin, Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources Earth Science Series, Springer, NY, No. 14, 261-283.
- Li, Y. H. & Schoonmaker J. E., 2003: Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments. In Holland H. D. & Turekian K.K.,(Eds): *Treatise on Geochemistry*.
www.sciencedirect.com/science/referenceworks
- Maynard, J. B., 2003: Manganiferous sediments, rocks and ores. In Holland H.D. & Turekian K.K., (Eds): *Treatise on Geochemistry*.
<http://www.sciencedirect.com/science/referenceworks>
- Nicholson,, K., 1992: Contrasting mineralogical–geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis. *Econ. Geol.* 87, 1253–1264.
- Nicholson, K., Hein, R.J., Böhn B., Dasgupta S., 1997: Precambrian to modern manganese mineralization: changes in ore type and depositional environment. In: Nicholson K., Hein R. J., Böhn B., & Dasgupta S., (Eds.): *Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits*, Geological Society special publications No. 119, 1-3 .
- Post J. E., 1999: Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, No. 96, 3447-3454.
- Roy S., 1997: Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record. In: Nicholson K., Hein R. J., Böhn B. & Dasgupta S., (Eds.): *Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits*, Geological Society special publications No. 119, 5-29.
- Stumm W., Morgan J. J., 1996: *Aquatic chemistry*. 3rd ed. Wiley. New York.
- Varentsov I. M., Drits V. A., Groshkov A. I., Sivtsov A. V., Sakharov B. A., 1991: Mn-Fe oxyhydroxide crusts from Krylov Seamount (Eastern Atlantic): Mineralogy, geochemistry and genesis. *Mar. Geol.* No. 96. 53-70.

Využitie prvkov skupiny vzácnych zemín pri výskume oceánskych sedimentov

Marek VĎAČNÝ

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

Úvod

Prvky vzácnych zemín (REE) sú skupina pätnástich chemických prvkov od $_{57}\text{La}$ po $_{71}\text{Lu}$, ktoré sa prejavujú podobným chemickým správaním. Vzhľadom na ich elektrónové konfigurácie, tieto prvky utvárajú ióny, ktoré sú takmer všetky trivalentné, s plynule klesajúcim iónovým polomerom. Pozoruhodné výnimky sú stabilizácia Ce^{4+} a Eu^{2+} za prítomnosti primeraných oxidačných a redukčných podmienok. Všeobecne vyššia prírodná prevaha párných atómových čísel je zreteľná vďaka stúpajúcim pomerom v smere postupnosti magnitúdy medzi susediacimi pármami prvkov. Následkom toho sú porovnania medzi REE uľahčené normalizovaním analytických hodnôt na vhodný štandard (napríklad chondrit). Pre sedimentárne horniny je preferovaným štandardom štandard ílovej bridlice Severnej Ameriky, ako predstaviteľ priemernej vrchnej kôry (NASC = North American Shale Composite; Gromet et al., 1984). V porovnaní s týmto štandardom, niektoré frakcionačné efekty môžu relatívne zvýšiť ľahké REE (LREE) alebo ťažké REE (HREE). Tieto efekty môžu byť kvantifikované pomocou pomeru normalizovaného $\text{La}_n/\text{Lu}_n > 1$ ($\text{La}/\text{Lu} > 9,63$) alebo $\text{La}_n/\text{Lu}_n < 1$. Zakrivenie môže na REE diagrame dokumentovať zvýšenie stredných REE (MREE), čo sa týka tak LREE ako aj HREE. Výsledný “klobúkovito-tvarovaný” REE diagram môže byť kvantifikovaný pomocou pomeru, napr. $2\text{Gd}_n/(\text{La}_n + \text{Lu}_n) > 1$.

Najtypickejšie odchýlky od obvyklého správania REE sú “anomálne” úrovne Ce a Eu. Vychýlenie Ce môže byť kvantifikované ako pomer voči Ce^* , hodnota očakávaná pre trivalentný Ce^{3+} , interpoláciou susednej trojmočnej REE: $\text{Ce}_{\text{an}} = \text{Ce}_n/\text{Ce}^*$. Nanešťastie algoritmus pre kalkuláciu anomálie nebol štandardizovaný; väčšina výskumníkov používa formu, ktorá je v tomto súpise uvedená ako prvá:

$\text{Ce}_{\text{an}} = 3\text{Ce}_n/(2\text{La}_n + \text{Nd}_n)$ (Elderfield & Greaves, 1982);
alebo $\log[3\text{Ce}_n/(2\text{La}_n + \text{Nd}_n)]$ (Wright et al., 1987);
alebo $5\text{Ce}_n/(4\text{La}_n + \text{Sm}_n)$ (Toyoda et al., 1990);
alebo $\text{Ce}_n/(\text{La}_n^{2/3}/\text{Nd}_n^{1/3}) - 1$ (Grandjean-Lécuyer et al., 1993);
alebo $\text{La}_n/\text{Ce}_n = 2,61\text{La}/\text{Ce}$ (Murray, 1994).

Recentné oceány preukazujú výrazné ochudobnenie o Ce (klesajúca Ce_{an}), vzhľadom na prevládajúcu oxidáciu Ce^{3+} na Ce^{4+} . Ce anomália, akokoľvek vypočítaná, sa nazýva “negatívna”. V protiklade s tým, na lokálnej redoxklíne, aká je napríklad v Čiernom mori, je Ce^{4+} redukované na Ce^{3+} a Ce_{an} sa stráca: hovoríme, že voda nemá “žiadnu Ce anomáliu”.

Silne negatívne až nulové Ce anomálie a vzácnejšie slabšie pozitívne Ce_{an} sú prominentné črty REE distribúcie v rozľahlej paleo-paleta súčasnej a starých sedimentárnych prostredí. Pravdepodobnosť, že takéto Ce anomálie boli konzistentným indikátorom redoxných podmienok v prírodných vodných masách a ich asociovaných sedimentov, a že takéto sedimenty boli zachované ako spoľahlivý indikátor paleoredoxie v starých oceánoch, priťahovala značnú časť pozornosti na začiatku osemdesiatych rokov. Wrightová a jej spolupracovníci (napr. Wright et al., 1987) preverovali túto pravdepodobnosť, pričom analyzovali niekoľko stoviek vzoriek konodontov a ďalších apatitických fosilií z rozmanitých pre-kriedových horizontov. Ich záver bol optimistický: že Ce_{an} zaznamenala redoxné podmienky nadložného stĺpca morskej vody, a že táto signatúra sa zachovala napriek ďalšiemu pochovaniu a neskoršej diagenéze. Následne Wrightovej výsledky neprestávali byť hodne citované (napr. Wignall, 1994) a REE dáta boli používané na interpretáciu obširnej mnohotvárnosti situácií: devónsky konodontový apatit (Grandjean-Lécuyer et al., 1993) a celohorninové vzorky pohybujúce sa v rozmedzí veku od staršieho paleozoika (Wang et al., 1993) do kenozoika (Liu et al., 1988). Zatiaľ dvadsaťročné časové obdobie výskumu v oblasti geochemie REE demaskovalo veľmi spleťtý systém (napr. Elderfield, 1988) a stále viac skeptickú evaluáciu Wrightovej jednoduchého modelu (napr. German & Elderfield, 1990).

REE v súčasnom oceáne

Exogénny cyklus REE nemôže byť reprezentovaný pomocou jediného dobre-mixovaného rezervoáru v stacionárnom stave, ale skôr prostredníctvom heterogénneho

častočne zmiešaného pseudo-rezervoáru. Tento je kontrolovaný časovo-variačnými vstupmi a výstupmi: hydrotermálnej cirkulácie stredoocéánskych chrbátov (Olivarez & Owen, 1991), atmosferického alebo vulkanického prachu (Jones & Manning, 1994), riečnej vody a precipitačných/adsorpčných procesov (napr. Sholkovitz, 1992). Doba zdržania jednotlivých REE komponent je kvalitatívne krátka – snáď stovky rokov – v porovnaní s dlhšou dobou (10^4 roka) pre mechanický mixing hlbokého oceánu.

Napriek tomu je užitočné zvážiť niektoré typické dáta pre súčasnú morskú vodu. Profily trivalentných REE v oceáne dokazujú ich ochudobnenie v povrchovej vode a ich graduálne obohatenie prostredníctvom uvoľnenia do hlbokaj vody (Elderfield, 1988). Kontrastný profil Ce, uniformný pri oveľa nižšej koncentrácii, je kontrolovaný oxidáciou a premiestnením (vyplachovaním) Ce^{4+} , (Sholkovitz, 1992). Najvýznamnejšie generálne charakteristiky REE distribúcie pri skoro ktorejkoľvek hĺbke v súčasnom oceáne sú (Piepgras & Jacobsen, 1992): (1) ostro negatívna Ce anomália, vzhľadom na oxidáciu Ce na kvadivalentný stav; a (2) zreteľné obohatenie HREE, vzhľadom na zvýšenú stabilitu komplexov s hydroxylom, karbonátom alebo fosfátom (Byrne & Kim, 1990). Oxidácia Ce môže byť sprostredkovaná aj mikrobiálne (Sholkovitz, 1993). Počas toho, ako hlboká voda prúdi zo svojho pôvodného zdroja ponárania povrchových vôd v Severnom Atlantiku, cez Južný Atlantik, Indický a Pacifický oceán, sa prihodí niekoľko zmien: Ce anomália sa stáva negatívnejšou, vzrastá frakcionácia HREE a izotopový pomer ϵ_{Nd} sa mení na menej rádiogénny (menej negatívny) (Piepgras & Jacobsen, 1992; Bertram & Elderfield, 1993).

Tieto profily morských REE sú kvalitatívne podobné profilom ich korešpondujúceho estuáriového/riečneho vstupu (Sholkovitz, 1993). V estuáriách je premiestnená značná časť REE, prevažne cez vyplachovanie častíc a koloidov asociovaných s Fe- a Mn-hydroxidmi alebo s organickou hmotou, potom tieto koloidy koagulujú v mixing s morskou vodou (Sholkovitz, 1993). Napriek dominancii premiestňovacích procesov, rieky zostávajú principiálnym zdrojom REE v morskej vode, zatiaľ čo sa ďalšie potenciálne zdroje nezďajú byť čo do množstva signifikantné: (a) hydrotermálny vstup zo stredoocéánskych chrbátov alebo iný oceánsky vulkanizmus pridáva len lokálne a marginálne do REE zásoby (Olivarez & Owen, 1991); (b) pri vulkanickom popole z ostrovných oblúkov, ako aj pri sprašovom alebo inom eolickom prachu, bolo taktiež preukázané, že má len lokálny význam (Jones et al., 1994); a (c) REE v redukčných alebo v acidných sedimentoch môžu byť diageneticky rozpustené a rozptýlené späť do nadložnej morskej vody, odkiaľ sa ihneď vrátia do koloidnej alebo časticovej fázy (Elderfield & Sholkovitz, 1987).

REE v sedimentoch

Súbory dát o prírodnej distribúcii REE v sedimentoch boli publikované pre súčasné hlboko-oceánske sedimenty, karbonátové horniny, karbonátové fosílie, rohovec a apatitické fosílie (napr. Wang et al., 1986; Wright et al., 1987; Liu et al., 1988; Toyoda et al., 1990; Murray et al., 1991a,b; Jones et al., 1994; Murray, 1994). Podobne bola tiež uverejnená aj plodná literatúra o REE (a ϵ_{Nd}) v železných a mangánových kôrach a hľúzach (napr. Glasby, 1977).

Otázky, ktoré upútávajú pozornosť mnohých z týchto autorov, sú: „Plní REE distribúcia v týchto morských sedimentoch úlohu dôveryhodného zástupcu pre REE distribúciu v morskej vode?“, a ak je tomu tak, „Ktorá morská voda — nadložná dnová voda, voda povrchovej zóny primárnej produktivity, alebo nejaká zmiešaná z celého vodného stĺpca?“. Predovšetkým, „Zaznamenáva Ce_{an} v týchto dnových sedimentoch oxidačné *versus* redukčné podmienky v súbežnej morskej vode?“ „Alebo je redoxný záznam v sedimentoch prekrytý neskoršou diagenézou?“

Dôležitým obmedzením pri pôvode a dráhe REE je, že zuby a kosti žijúcej ryby obsahujú len stopy REE (2–10 ppm La), naopak svoju plnú koncentráciu REE (napr. stovky ppm La) nadobudnú veľmi skoro po smrti a usadzovaním sa na morské dno (Wright et al., 1987). Očividne prevažná časť REE, ktorá je zistená v sedimentárnych horninách — prinajmenšom komponenta v apatitických fosíliách — bola prilnutá počas ranej diagenézy. Široký okruh dôkazov, zahrňujúci analýzy sedimentu zachyteného pri rôznych úrovniach v hlbokom mori, naznačuje, že REE sú priberané na časticovú hmotu, tak biogénnu (karbonátová, opálová alebo organická hmotu) ako aj detritickú (precipitáty Mn- a Fe-oxyhydroxidov) (Sholkovitz et al., 1994), a sú prenesené do apatitického fosilného materiálu na morskom dne. Koprecipitácia REE fosfátov môže taktiež hrať úlohu v depozícii a redepozícii REE (Byrne & Kim, 1990).

Toyoda et al. (1990) analyzovali značné množstvo pelagických ílov z vrcholov vrtných jadier rozmiestnených po celom Tichom oceáne a objavili, že vápnité hlbokomorské kaly mali negatívnu Ce_{an} , prevažne prenášanú fosfátovými rybími úlomkami. Avšak v (pravdepodobne hlbších) červených kremitých íloch boli niektoré hodnoty Ce_{an} negatívne a iné, najmä pri vysokých zemepisných šírkach, boli buď nulové alebo pozitívne. Musashino (1990) a Murray et al. (1991a), každý previedli prieskum širokej selekcie vzoriek, s podobne spoločnými výsledkami. V troch častiach v Japonskom mori Murray zistil, že Ce anomálie vzrastajú monotónne s hĺbkou a spozoroval tiež záznam progresívnej diagenetickej LREE frakcionácie. Pozorovaný záznam nezodpovedá zmenám v stave oxidácie nadložnej vody, a Ce anomália koreluje trochu lepšie s hĺbkou ako s vekom (Murray et al., 1991b).

Záver

Anomálne odchýlky prvkov skupiny vzácnych zemín od podobnosti chemického správania sú v najväčšej miere badateľné v porovnávaní Ce s jeho susednými prvkami. Za prítomnosti redukčných podmienok sa Ce^{3+} správa ako ostatné REE, ale oxidovaný Ce^{4+} je adsorbovaný na Mn-, Fe-oxyhydroxidy, alebo na organické partikuly, a preto zvyšný roztok bude mať tendenciu prejavovať negatívnu Ce anomáliu. Obraz REE môže byť zaznamenaný pomocou bezprostrednej diagenézy na vhodnom chemickom substráte, ako je napríklad apatit (rybie úlomky, konodonty), karbonát alebo rohovec. O tomto zázname sa pôvodne myslelo, že odráža paleoredoxné podmienky primárnej depozície. Avšak ktorýkoľvek takýto primárny záznam môže byť prepísaný neskoršou diagenetickou alteráciou. Rané analýzy REE v konodontoch zo širokej škály sedimentov poukazujú na prevahu redukčných podmienok (žiadna Ce anomália) v prekarbónskych oceánoch, a na bežnejšiu oxidáciu (negatívna Ce anomália) v mladšom paleozoiku.

Relatívne a absolútne koncentrácie prvkov vzácnych zemín sú v autigénnych a biogénnych sedimentárnych fázach hlbokomorských sedimentov celkom odlišné. Čo sa týka REE, konkurencia medzi týmito fázami mala za následok frakcionáciu z materského materiálu, tento materiál je prevažne zložený z terigénneho materiálu, ale s príspevkom z marinného vulkanizmu. Najvýraznejšia črta tejto frakcionácie je ochudobnenie o Ce, relatívne k La, v $CaCO_3$, opálovom kremeň, phillipsite, fosforite, baryte a v montmorillonitických íloch; a Ce obohatenie v Fe/Mn konkréciách.

Distribúcia REE v rôznych masách morskej vody nápadne odráža ich frakcionáciu v sedimentoch. Zatiaľ čo sa relatívna koncentrácia REE v riekach podobá koncentracii v ílovej bridlici, ich odstránenie z morskej vody pomocou autigénnych a biogénnych fáz má za následok: (1) úbytok ich totálnej koncentrácie; (2) ochudobnenie o Ce; a (3) obohatenie ťažkých REE relatívne k ľahkým REE.

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

Literatúra

- Bertram, C.J., Elderfield, H., 1993. The geochemical balance of the rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1957–1986.
- Byrne, R.H., Kim, K.-H., 1990. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2645–2656.
- Elderfield, H., 1988. The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 325, 105–126.
- Elderfield, H., Greaves, M.J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature (London)* 296, 214–219.
- Elderfield, H., Sholkovitz, E.R., 1987. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 82, 280–288.
- German, C.R., Elderfield, H., 1990. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules. *Paleoceanography* 5, 823–833.
- Glasby, G.P. (Ed.), 1977. *Marine Manganese Deposits*. Elsevier, Amsterdam, 523 pp.
- Grandjean-Lécuyer, P., Feist, R., Albarède, F., 1993. Rare earth elements in old biogenic apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2507–2514.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L., 1984. The “North American Shale Composite”: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2469–2482.
- Jones, B., Manning, D.A.C., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.* 111, 111–129.
- Jones, C.K., Halliday, A.N., Rea, D.K., Owen, R.M., 1994. Neodymium isotope variations in North Pacific modern silicate sediments and the insignificance of detrital REE contributions to seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 120, 55–66.
- Liu, Y.-G., Miah, M.R.U., Schmitt, R.A., 1988. Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1361–1371.
- Murray, R.W., 1994. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: General principles and applications. *Sediment. Geol.* 90, 213–232.
- Murray, R.W., Buchholtz ten Brink, M.R., Gerlach, D.C., Russ III, G.P., Jones, D.L., 1991a. Rare earth, major, and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1875–1895.
- Murray, R.W., Buchholtz ten Brink, M.R., Brumsack, H.J., Gerlach, D.C., Russ III, G.P., 1991b. Rare earth elements in Japan Sea sediments and diagenetic behaviour of Ce/Ce*: Results from ODP Leg 127. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2453–2466.
- Musashino, M., 1990. The Panthalassa — a cerium-rich Atlantic-type ocean: Sedimentary environments of the Tamba Group, southwest Japan. *Geochem. J.* 181, 167–177.
- Olivarez, A.M., Owen, R.M., 1991. The europium anomaly of seawater: Implications for fluvial versus hydrothermal REE input to the oceans. *Chem. Geol.* 92, 317–328.
- Pieprgras, D.J., Jacobsen, S.B., 1992. The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1851–1862.
- Sholkovitz, E.R., 1992. Chemical evolution of rare earth elements: Fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.* 114, 77–84.
- Sholkovitz, E.R., 1993. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2181–2190.
- Sholkovitz, E.R., Landing, W.M., Lewis, B.L., 1994. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1567–1579.

-
- Toyoda, K., Nakamura, Y., Masuda, A., 1990. Rare earth elements of Pacific pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1093–1103.
- Wang, K., Chatterton, B.D.E., Attrep Jr., M., Orth, C.J., 1993. Late Ordovician mass extinction in the Selwyn Basin, north-western Canada: geochemical, sedimentological, and paleontological evidence. *Can. J. Earth Sci.* 30, 1870–1893.
- Wang, Y.L., Liu, Y.G., Schmitt, R.A., 1986. Rare earth element geochemistry of South Atlantic deep sea sediments: Ce anomaly change at ~ 54 My. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1337–1355.
- Wignall, P.B., 1994. *Black Shales*. Pergamon, Oxford, 127 pp.
- Wright, J., Schrader, H., Holser, W.T., 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 631–644.

Experimentálne hodnotenie uvoľňovania As z antropogénnych sedimentov v oblasti Zemianskych Kostolian

Veronika VESELSKÁ, Ľubomír JURKOVIČ, Michal JANKULÁR a Jana FRANKOVSKÁ*

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

* Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Oddelenie inžinierskej geológie, Bratislava

Úvod

Modelové územie – lokalita Zemianskej Kostolany – bolo v roku 2007 zaradené medzi monitorované lokality širšieho rozsahu v rámci úlohy MŽP SR „Čiastkové monitorovacie systémy – Geologické faktory“ v podsysteme „03 – Antropogénne sedimenty zakryté charakteru starých environmentálnych záťaží“. Predmetom monitorovania sú zmeny vo vlastnostiach antropogénnych sedimentov elektrárenských popolových odkalísk (Pôvodné odkalisko, Definitívne odkalisko Chalmová, skládka inertného odpadu – Dočasné odkalisko), sledovaním ktorých sa upresňujú poznatky o dlhodobej stabilite odkalísk. Tým sa predchádza ekologickým katastrofám, akou bolo pretrhnutie hrádze Pôvodného odkaliska v Zemianskych Kostolanoch v r. 1965, kedy uniklo 2,5 mil. m³ popolčeka a spôsobilo znečistenie životného prostredia alúvia rieky Nitry do vzdialenosti 100 km. Dôsledkom havárie je kontaminácia pôd toxickým prvkom arzénom v katastri obce Zemianske Kostolany (MŽP SR, 2006).

Oblasť odberu vzoriek je tvorená kvartérnymi holocénnymi fluvialnými sedimentmi rieky Nitry charakteru piesčitých až štrkovitých nívnych hĺn. Pôdy prirodzene sa nachádzajúce v inundačnom území rieky Nitry sú prevažne fluvizeme všetkých subtypov (Čurlík, Šefčík, 1999), ktoré však boli po pretrhnutí hrádze odkaliska prekryté rozplaveným popolčekom. Popol ako priepustný materiál predstavuje riziko z hľadiska mobilizácie PTP (potenciálne toxických prvkov) vďaka infiltrácii zrážok do pôd a podzemných vôd. V rámci sanačných prác sa na kontaminovanom území popol lokálne prekryval nehomogénnou antropozemou z rôznych zdrojov. V dôsledku orby prichádzalo k následnému premiešavaniu navezenej zeminy s popolom. Uvedené výsledky prinášajú pilotné experimentálne informácie o potenciáli kontaminovaných sedimentov v študovanej oblasti znečisťovať alúvium rieky Nitry.

Metodika práce

Na laboratórne štúdium mobilizácie As boli odoberané vzorky antropogénnych sedimentov v alúviu rieky

Nitra, lokalizované pod Pôvodným odkaliskom v obci Zemianske Kostolany. Použité vzorky – vzorka riečného sedimentu (ZKs) z kanálu, ktorý odvádza odpadové vody z odkaliska, vzorka „antropozeme“ (ZKp) odobratá z hĺbky 0–30 cm z nivnej terasy približne 500 m pod odkaliskom – boli spracované štandardným spôsobom (sušenie pri laboratórnej teplote, homogenizácia a sitovanie na frakciu 1 mm). Hodnoty aktívnej a výmennej pôdnej reakcie boli stanovené podľa metodiky Fiala et al. (1999) potenciometricky vo vodnej suspenzii (pomer pôdy k vode 1 : 2,5) a v suspenzii pôda/1M KCl, vyjadrené ako pH vzoriek.

Extrakčné experimenty na stanovenie extrahovateľného podielu As boli vykonané na Katedre geochemie PRIF UK na základe metodiky Rauret et al. (1999) podľa modifikovanej BCR metódy (Mackových et al., 2003) s pridaním prvého kroku pre prvky extrahovateľné vo vodnom roztoku. Extrakcia v každom kroku bola uskutočnená v 3 meraniach pre vzorku pôdy a duplicitne pre riečny sediment na laboratórnom multirotátoře po dobu 16 hodín, počet výkyvov – 30/min (vychýlenie tuby 90°, „end to end“), pri laboratórnej teplote 20±2 °C. Po ukončení extrakcie bol roztok odstredený pri otáčkach 3 000 otáčok/ min počas 20 minút. Analytické stanovenie vybraných parametrov vo vzorkách bolo realizované v Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ Spišská Nová Ves, chemické analýzy ekstrakčných výluhov boli realizované v akreditovaných laboratóriách EL, s.r.o. Spišská Nová Ves.

Výsledky a diskusia

V tab. 1 sú uvedené analytické hodnoty pre vybrané stanovené parametre vo vzorkách z lokality Zemianske Kostolany.

Analytickým stanovením boli zistené vysoké obsahy celkového As vo vzorke riečného sedimentu v kanáli z odkaliska – 1231 mg . kg⁻¹ a vo vzorke pôdy – 389 mg . kg⁻¹ v horizonte 0–30 cm resp. 942 mg.kg⁻¹ v hĺbke 60–80 cm, ktoré niekoľkonásobne prevyšujú limitnú C hodnotu 50 mg . kg⁻¹ podľa MP SR č. 531/ 1994 – 540.

Tab. 1 Obsahy vybraných parametrov v použitých vzorkách

parameter	ZK s	ZK p1	ZK p2
	riečny sediment	pôda 0–30 cm	pôda 60–80 cm
	mg/kg		
Cd	0.2	<0.1	<0.1
Co	18	14	14
Hg	0.14	0.48	0.89
Cr	55	74	77
Zn	124	89	81
As	1 231	389	942
Pb	28	22	25

V tab. 2 sú uvedené vyextrahované množstvá As v mg.l^{-1} po jednotlivých krokoch sekvenčnej extrakcie prepočítané na obsah As v suchej hmote ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) a percentuálne zastúpenie As z celkového množstva v jednotlivých frakciách.

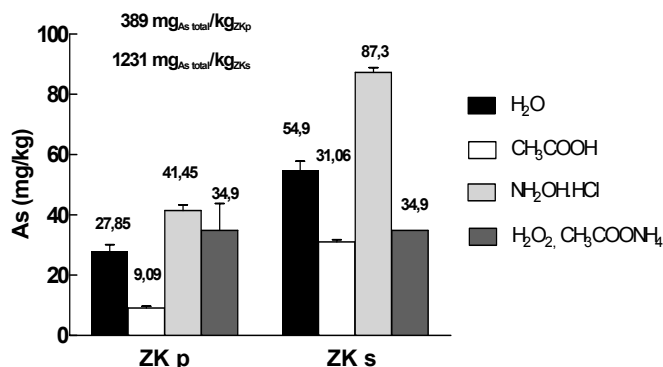
Pretože vo frakcii č. IV pri vzorke ZKs sme zaznamenali pri druhom meraní nereálnu hodnotu vyextrahovaného As 5 mg.l^{-1} , pracovali sme ďalej len s reálnou hodnotou z prvého merania t. j. $0,698 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ As. Frakcie sú označené číslicami I, II, III, IV podľa metodiky Mackových et al. (2003).

Tab. 2 Výsledky sekvenčných extrakcií pre As z lokality Zemianske Kostolany

vzorka	frakcia	por. číslo	As total	As (mg/l)	As (mg/kg)	As %
ZK p pôda 0–30 cm	I.	1.	389 mg/kg	0.609	30.45	7.83
		2.		0.529	26.45	6.80
		3.		0.533	26.65	6.85
	II.	1.		0.219	8.76	2.25
		2.		0.244	9.76	2.51
		3.		0.219	8.76	2.25
	III.	1.		1.063	42.52	10.93
		2.		0.98	39.2	10.08
		3.		1.066	42.64	10.96
	IV.	1.		0.898	44.9	11.54
		2.		0.558	27.9	7.17
		3.		0.638	31.9	8.20
ZK s riečny sediment	I.	1.	1231 mg/kg	1.057	52.85	4.29
		2.		1.139	56.95	4.63
	II.	1.		0.789	31.56	2.56
		2.		0.764	30.56	2.48
	III.	1.		2.155	86.2	7.00
		2.		2.21	88.4	7.18
	IV.	1.		0.698	34.9	2.84
		2.		5	250	20.31

Celkovo sa väčšie množstvo As uvoľnilo z viac kontaminovanej vzorky riečného sedimentu, hoci v prípade frakcie I, frakcie III a frakcie IV toto množstvo predstavuje menšie percentuálne zastúpenie As z jeho celkového množstva v porovnaní so vzorkou pôdy (obr. 1).

Extrahovateľný podiel As vo frakcii I po prepočte na celkový obsah v suchej hmote vo vzorke pôdy ZKp ($27,85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) predstavuje približne 7 % z celkového množstva As v pôde, pričom $54,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ v riečnom se-



Obr. 1 Množstvo As (mg.kg^{-1}) uvoľneného v jednotlivých extrakčných krokoch z celkového množstva As vo vzorkách.

sedimente len 4,5 %. Hodnoty extrahovateľného As vo frakcii II sú v porovnaní s frakciou I znížené v oboch vzorkách a predstavujú len okolo 2,5 % uvoľneného As.

Najväčšie množstvo As sa vyextrahovalo v redukovateľnej frakcii ($41,45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ t. j. 10,7 % As pre ZKp; $87,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ t. j. 7,1 % pre ZKs) a predstavuje množstvo As prednostne viazaného na povrchy minerálov zo skupiny oxidov Fe a Mn a Al v súvislosti s ich oxidačno-redukčnými premenami. Redukčné rozpúšťanie oxohydroxidov Fe a Mn má za následok uvoľňovanie naviazaného As do roztoku, čo vysvetľuje zistené vysoké obsahy As v extraktach. Redukčnú desorpciu As^{3+} z povrchov oxohydroxidov v redukčných a anaeróbných podmienkach súvisiacu s rozpúšťaním Fe, Mn oxidov potvrdili viacerí autori (Deuel, Swoboda, 1972; McGeehan, Naylor, 1994 a iní). Metódou BCR sekvenčných extrakcií však nie je možné v tomto kroku rozlíšiť medzi As adsorbovaným na povrchoch oxidov a As koprecipitovaným s oxidmi a hydroxidmi. Pri hodnotách $\text{pH} > 10$ však nebola pozorovaná adsorpcia As^{3+} a As^{5+} na povrchy oxidov, a preto by následná extrakcia s NaOH mala umožniť stanovenie As adsorbovaného na povrchoch oxidov (Van Herreweghe et al., 2003).

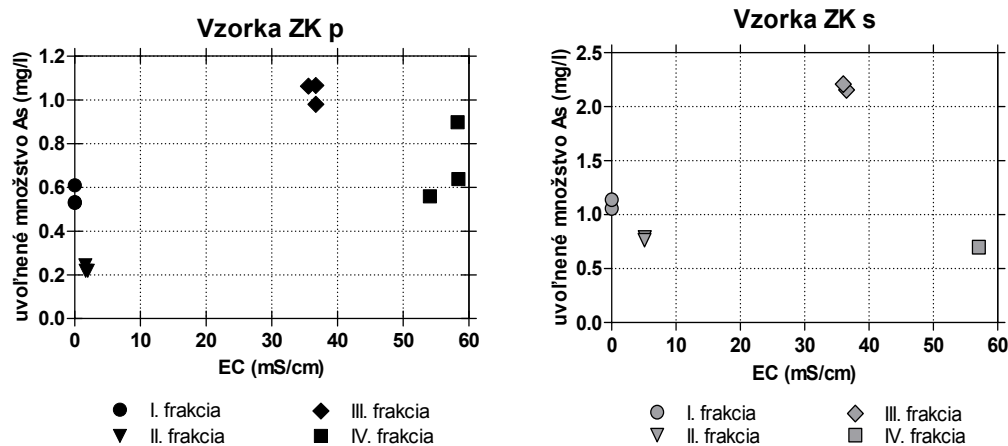
Vo frakcii IV sa pri oboch vzorkách uvoľnilo rovnaké množstvo As t.j. $34,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, ale treba poznamenať, že v prípade ZKp ide o priemernú hodnotu troch meraní a v prípade ZKs je to hodnota prislúchajúca jedinému konkrétnemu meraniu. V prípade ZKp toto množstvo As viazaného na organickú hmotu a sulfidy predstavuje 8,97 %, pri vzorke ZKs len 2,84 %.

Zmeny pH hodnôt (vyjadrené ako ΔpH) merané po každom extrakčnom kroku poskytujú informácie o vplyve pH na rozpúšťanie jednotlivých frakcií (Pueyo et al., 2003). Koncové pH extrakčných roztokov bolo merané pre každú vzorku po jednotlivých extrakčných krokoch. Hodnoty pH klesali počas doby trvania celého experimentu s výnimkou I. extrakčného kroku, kedy prišlo k miernemu nárastu pH v prípade vzorky ZKp.

Pre vzorku pôdy s pôvodným $\text{pH} = 7,765$ vo vodnej suspenzii preto môžeme predpokladať vysoký obsah As vo forme vodorozpustných anorganických solí, ktoré sa čiastočne rozpúšťajú v I. frakcii, čo má za následok zvý-

šenie pH. V alkalickom prostredí sú prevládajúcimi formami výskytu arzenitany/arzeničnany Ca, ktoré sú rozpustné, mobilné a migrujú (Fergusson, 1990), čo dokazuje aj vyššie percento uvoľneného As z jeho celkového obsahu vo vzorke v I. frakcii (tab. 2). Postupné znižovanie pH je dôsledkom prebiehajúceho rozkladu sulfidov v kyslých extrakčných činidlách za vzniku síranov a rôznych foriem oxohydroxidov Fe. Rastúca vodivosť extrak-

čných výluhov, najvyššia nameraná v poslednej frakcii, súvisí s rastúcim množstvom rozpustených solí v dôsledku sulfidického zvetrávania (obr. 2). Oxidácia sulfidov na sírany je spojená s poklesom pH v dôsledku protónového vyrovnania reakcie. Pri nízkych hodnotách pH sa spoľahlivo rozpúšťajú prítomné oxidy Fe a Mn a Al, na ktoré je As viazaný (tab. 2).



Obr. 2 Vodivosť EC vo výluhoch odobratých v priebehu sekvenčných extrakcií v závislosti od vyextrahovaného množstva As v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ po jednotlivých extrakčných krokoch

Záver

Napriek skutočnosti, že len 16,91 % z celkového množstva As sa uvoľnilo zo vzorky riečného sedimentu ZKs počas celého experimentu, toto percento predstavuje $208,16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ako celkové množstvo uvoľneného As. Uvedené zistenie o pomerne malom kvantitatívnom rozsahu uvoľňovania As z prírodných médií je plne v súlade s mnohými publikovanými prácami (napr. Hiller, Šutriepka, 2008). V prípade vzorky pôdy ZKp sa uvoľnilo percentuálne viac As (29,12 %), čo je však skoro 2-násobne menšie množstvo uvoľneného As ($113,29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) v porovnaní so vzorkou ZKs.

Pozorovaná mobilizácia As zo zdrojového materiálu riečného sedimentu a vzorky pôdy v laboratórnych podmienkach umožňuje identifikovať pochované antropogénne sedimenty ako možný zdroj znečistenia povrchových a podzemných vôd v povodí rieky Nitra s potenciálom ohrozenia zdravia obyvateľstva (Rapant, Krčmová, 2007), čo dokazujú zistené vysoké koncentrácie As v extraktoch z frakcie I. (tab. 2), výrazne prevyšujúce limitnú hodnotu pre As v povrchových vodách ($0,03 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, Nariadenie vlády SR č.296/2005 Z. z.). Podiel relatívne ľahko mobilizovateľného As (frakcie I, II) poukazuje na vysoký potenciál ohrozenia životného prostredia As v povodí rieky Nitry. Pre ďalšie smerovanie práce bude dôležité doplniť mineralogickú identifikáciu pochovaného antropogénneho sedimentu a získať exaktné informácie o rôznych formách sorpcie/desorpcie a uvoľňovania rizikového prvku As do životného prostredia. Mnohými autormi popísané procesy biosorpcie resp. biovolatilizácie

As (napr. Čerňanský et al., 2007) môžu výrazným spôsobom meniť bilanciú arzenových zlúčenín v zložkách životného prostredia.

PodĎakovanie: Uvedená štúdia vznikla vďaka finančnej podpore grantového projektu VEGA 1/0312/08 a UK/253/2008.

Literatúra

- Čerňanský, S., Urik, M., Ševc, J., Littera, P., Hiller, E., 2007: Biosorption of arsenic and cadmium from aqueous solutions. *African Journal of Biotechnology* 6 (16), 1932-1934
- Čurlík, J., Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. MŽP SR, Bratislava, 99 s.
- Deuel, L.E. & Swoboda, A.R., 1972: Arsenic solubility in a reduced environment. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36, 276-278
- Fergusson, J. E., 1990: The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press, Oxford, 614
- Fiala, K., Kobza, J., Matúšková, L., Brečková, V., Makovníková, J., Barančíková, G., Búrik, V., Litavec, T., Houšková, B., Chromaničová, A., Váradiová, D., Pechová, B., 1999: Závazné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém – pôda. VÚPOP, Bratislava, 142 s.
- Hiller, E., Šutriepka, M., 2008: Effect of drying on the sorption and desorption of copper in bottom sediments from water reservoirs and geochemical partitioning of heavy metals and arsenic. *J. Hydrol. Hydromech.*, 56, 2008, 1, 45-58
- Mackových, D., Cicmanová, S., Pramuka, S., 2003: Formy výskytu vybraných toxických prvkov. Čiastková záverečná správa geologickej úlohy: Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko-gemerského rudohoria. ŠGÚDŠ, Bratislava, 65 s.

-
- McGeehan, S.L., Naylor, D.V., 1994: Sorption and redox transformations of arsenite and arsenate in two flooded soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58, 337-342
- MŽP SR, 2006: Čiastkový monitorovací systém – Geologické faktory. Informácia o stave monitorovania geologických faktorov životného prostredia s poukázaním na hroziace havárie a možnosti predchádzania týmto haváriám. Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, ŠGÚDŠ, Bratislava. 12 s.
- Pueyo, M., Sastre, J., Hernández, E., Vidal, M., López-Sánchez, J. F., Rauret, G., 2003: Heavy metals in the environment. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. *J. Environ. Qual.*, 32, 2054-2066.
- Rapant, S., Krčmová, K., 2007: Health risk assessment maps for arsenic groundwater content: application of national geochemical databases. *Environ. Geochem. Health*, 29, 131-141
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, Ph., 1999: Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.*, 1, 57-61.
- Van Herreweghe, S., Swennen, R., Vandecasteele, C. & Cappuyns, V., 2003: Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples. *Environ. Pollut.*, 122, 323-342.

Porovnanie sorpčného správania herbicídov MCPA a acetochlóru pomocou štatistických metód

Lenka ZEMANOVÁ

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochemie, Mlynská dolina,
842 15 Bratislava, Slovenská republika (e-mail: zemanoval@fns.uniba.sk)

Úvod

MCPA a acetochlór patria k herbicídum, ktoré sú v poľnohospodárstve intenzívne využívané. Faktory determinujúce správanie polárnych a disociovatelných látok ako je MCPA však stále nie sú dostatočne prebádané. Nízka účinnosť sorpcie MCPA v pôdach je pravdepodobne príčinou jeho častého výskytu v podzemných vodách, ktorý bol potvrdený monitoringom vo viacerých európskych krajinách (Carter 2000; Sørensen et al. 2006). Nedostatok informácií o správaní sa v prostredí po aplikácii sa ešte výraznejšie týka acetochlóru, keďže ide o relatívne novú látku a faktorom vplývajúcim na jeho mobilitu v pôdach sa zatiaľ venovalo pomerne málo prác (Baran et al. 2004). Ide pritom o herbicíd, ktorý US EPA klasifikovala ako látku s pravdepodobnými karcinogénnymi účinkami vo vzťahu k človeku (Zheng a Ye 2002).

Cieľom tohto príspevku je s pomocou štatistických metód poukázať na tie vlastnosti pôd/sedimentov, od ktorých významne závisí miera viazania dvoch sledovaných herbicídov v prostredí.

Materiál a metódy

Skúmané boli herbicidy MCPA a acetochlór s analytickou čistotou. Ich základné fyzikálno-chemické vlastnosti sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Základné fyzikálno-chemické vlastnosti použitých herbicídov

Herbicíd	Molekulová hmotnosť	Rozpustnosť vo vode	pK_a
MCPA	200,62 g.mol ⁻¹	825 mg.l ⁻¹ (pri 25 °C)	3,07
acetochlór	269,8 g.mol ⁻¹	223 mg.l ⁻¹ (pri 20 °C)	–

Podľa Tomlin (2001)

Sorpcia acetochlóru bola študovaná na vzorkách 8 pôd (označené ako A1-8) odobratých z horizontu A, 1 vzorke pôdy odobratej z C horizontu pôdneho typu fluvizeme, z hĺbky 2 metrov (SS), 3 vzorkách dnových sedimentov (S1-3) a 2 vzorkách riečnych sedimentov z rieky Laborec (L1-2). Sorpcia MCPA bola sledovaná na tom istom súbore sorbentov, s výnimkou vzorky A8. Základné vlastnosti použitých pôd a sedimentov sú uvedené v tab. 2.

Laboratórne štúdium sorpcie sledovaných herbicídov bolo realizované metódou nádobkových experimentov pri použití dvoch počiatočných koncentrácií herbicidu v roztoku (1 a 10 mg.l⁻¹ pre acetochlór; 0,5 a 10 mg.l⁻¹ pre MCPA).

Výsledky a diskusia

Sorpčné správanie je charakterizované rozdeľovacími koeficientami K_D , získanými vydelením naviazaného množstva príslušnou hodnotou rovnovážnej koncentrácie, a koeficientom K_{OC} , ktorý je definovaný ako rozdeľovací koeficient K_D normalizovaný na podiel organického uhlíka v príslušnom sorbente. Pozorované hodnoty K_D a K_{OC} sú znázornené na obr. 1.

Na prvý pohľad je zrejmé, že sorpcia acetochlóru bola vo všetkých sledovaných vzorkách účinnejšia ako sorpcia MCPA. Táto skutočnosť môže byť spôsobená aniónovou povahou MCPA, ktorá je diskutovaná nižšie.

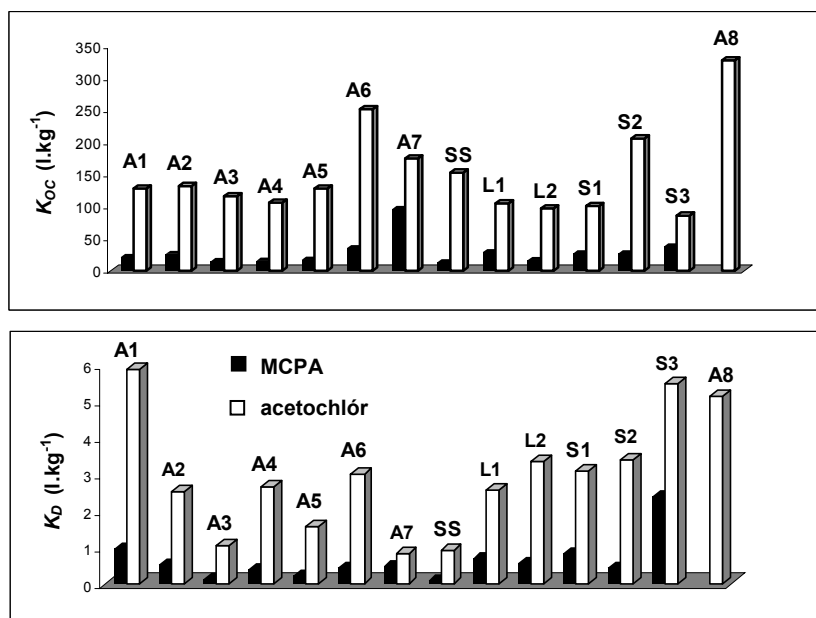
Pred uskutočnením korelačnej a regresnej analýzy boli dáta analyzované metódou hlavných komponentov. Vzorka A8 (pôda smonica) bola pomocou nej identifikovaná ako výrazne špecifická. Analýza naznačila, že osobitné sorpčné správanie vo vzťahu k sledovanému herbicidu je pravdepodobne spôsobené vysokým podielom ílových minerálov v tejto pôde. Výrazne vyššia sorpčná kapacita smonice bola už v minulosti pripísaná relatívne vysokému podielu smektitov (Hiller et al., 2006). Pre dodržanie predpokladu o relatívnej homogenite analyzovaných dát nebola vzorka A8 zaradená do ďalšej analýzy.

Sorpcia oboch herbicídov najvýznamnejšie koreluje s organickou zložkou pôdy, a to ako s celkovým podielom organického uhlíka ($r = 0,902^{***}$ pre acetochlór; $r = 0,893^{***}$ pre MCPA), tak aj s podielom uhlíka humínových kyselín ($r = 0,905^{***}$ pre acetochlór; $r = 0,698^{**}$ pre MCPA) a fulvokyselín ($r = 0,84^{***}$ pre acetochlór; $r = 0,83^{***}$ pre MCPA). Korelačné koeficienty poukazujú na vyššiu afinitu acetochlóru k humínovej zložke organickej hmoty, zatiaľ čo pre MCPA bola zistená vyššia korelácia s podielom uhlíka fulvokyselín. Toto zistenie pravdepodobne súvisí s odlišnými fyzikálno-chemickými vlastnosťami molekúl oboch herbicídov.

Tab. 2 Základné vlastnosti použitých pôd a sedimentov.

ID	Pôdny typ	Miesto odberu	OC ¹ [%]	C _{HK} ² [%]	C _{FK} ² [%]	pH ³ (H ₂ O)	Íl < 1 μm ⁴ [%]	CaCO ₃ ⁵ [%]	Smektit [%]	C _{HK} /C _{FK}
A1	rendzina	povodie Laborca	4,586	0,868	0,796	6,93	11,13	1,4	< 1,0	1,09
A2	fluvizem	povodie Laborca	1,922	0,301	0,269	7,99	15,32	2	< 1,0	1,119
A3	kambizem	povodie Laborca	0,893	0,152	0,21	6,76	22,08	0,3	6,72	0,724
A4	pararendzina	povodie Laborca	2,486	0,351	0,328	7,86	9,08	12,2	< 1,0	1,07
A5	luzizem	povodie Laborca	1,212	0,304	0,262	6,32	5,75	0	< 1,0	1,16
A6	čiernica	Záhorie	1,19	0,184	0,12	7,96	11	2,74	< 1,0	1,531
A7	regozem	Záhorie	0,48	0,093	0,103	5,76	0,6	0,2	< 1,0	0,903
A8	smonica	Záhorie	1,57	0,326	0,291	6,11	37,2	0	21,6	1,12
SS	podpovrchová pôda	okolie letiska M. R. Štefánika	0,6	0,071	0,075	8,2	4,05	NM	NM	0,95
S1	dnový sediment	VD Ružín	3,05	0,44	0,494	7,56	6,41	3,8	< 1,0	0,891
S2	dnový sediment	VD Zemplínska Šírava	1,64	0,294	0,182	7,46	7,85	2,2	< 1,0	1,615
S3	dnový sediment	VD Veľké Koz- málovce	6,385	0,673	0,867	6,45	2,03	0	< 1,0	0,776
L1	riečny sediment	rieka Laborec	2,456	0,235	0,557	7,17	2,16	0,3	< 1,0	0,422
L2	riečny sediment	rieka Laborec	3,457	0,276	0,316	7,22	1,89	3,6	< 1,0	0,873

¹ – organický uhlík stanovený Ťjurinovou metódou v modifikácii Nikitina; ² – obsah uhlíka humínových kyselín a fulvokyselín stanovený metódou Kononovej-Beľčíkovej; ³ – pôdna reakcia stanovená potenciometricky; ⁴ – ílovitá frakcia stanovená pipetovacou metódou; ⁵ – obsah CaCO₃ stanovený Jankovym vápnomerom



Obr. 1 Hodnoty koeficientov K_D a K_{OC} namerané pre acetochlór a MCPA pri počiatkovej koncentrácii herbicidu v roztoku 10 mg.l⁻¹.

Úlohu tu pravdepodobne zohráva najmä relatívne nepolárny charakter molekuly acetochlóru v porovnaní s disociovatelnou molekulou MCPA, obsahujúcou karboxylovú skupinu. Chiou et al. (1986) zistili vyššiu afinitu nepolárnych organických látok k humínovým kyseli-

nám, polárnejšie fulvokyseliny boli pre látky s vysokým K_{OW} menej účinným sorbentom. Vyššiu účinnosť sorpcie relatívne polárneho MCPA v organickej hmote obsahujúcej väčší podiel polárnych funkčných skupín pozorovali aj Haberhauer et al. (2001). O tom, že kvalita pôdnej or-

ganickej hmoty ovplyvňuje jej sorpčnú kapacitu vo vzťahu k sledovanej látke, svedčí aj štatisticky významná korelácia zistená medzi K_{OC} acetochlóru a pomerom C_{HK}/C_{FK} ($r = 0,755^{**}$).

V prípade herbicídu MCPA boli zistené relatívne vysoké hodnoty K_{OC} pre vzorku A7 (pôda regozem) v porovnaní s ostatnými sorbentami (obr. 1). Spomedzi študovaných vzoriek sa regozem vyznačuje najnižším podielom organického uhlíka, nie však najnižšou sorpciou. Analýza hlavných komponentov naznačila, že možným vysvetlením je nízka hodnota pH nameraná v tejto pôde (tab. 2). Zároveň bola zistená štatisticky významná korelácia medzi pôdnou reakciou a K_{OC} MCPA ($r = -0,565^{*}$). Takéto zistenie je v súlade s výskumom sorpčného správania ionizovateľných látok, realizovaným vo svete. Pre MCPA (Thorstensen et al. 2001), ako aj pre ďalšie kyslé herbicidy (Baskaran et al. 1996; Boivin et al. 2005), bol už v minulosti pozorovaný trend poklesu účinnosti sorpcie so stúpajúcou hodnotou pH. S rastúcim pH stúpa

podiel aniónových foriem, ktorých sorpcia je v porovnaní s viazaním neutrálnych molekúl herbicídu menej účinná (Boivin et al. 2005; Thorstensen et al. 2001). V prípade acetochlóru nebola zistená významná závislosť sorpčného správania od pôdnej reakcie a analýza hlavných komponentov ničím nepokázala na prípadné špecifické správanie vzorky A7.

Pre získanie informácie o miere vplyvu jednotlivých vlastností pôd a sedimentov na sorpciu sledovaných herbicídov bola zvolená metóda spätnej krokovej viacnásobnej lineárnej regresie. Výsledkom sú regresné rovnice slúžiace na predikciu K_D z vlastností sorbentu vytvorené s použitím údajov získaných pre dve rozdielne počiatočné koncentrácie (tab. 3). Regresné rovnice potvrdili výsledky korelačnej analýzy. Organická hmota je rozhodujúcim parametrom ovplyvňujúcim mieru viazania obidvoch sledovaných herbicídov v pôdach/sedimentoch. Vplyv ostatných vlastností sorbentov sa neprejavil ako štatisticky významný.

Tab. 3 Regresné vzťahy určené na predikciu K_D MCPA a acetochlóru, vytvorené s použitím údajov získaných pre dve rozdielne počiatočné koncentrácie.

			R^2	N	P
MCPA	$C_0 = 0,5 \text{ mg.l}^{-1}$	$K_D = 2,02C_{HK} / C_{FK} + 10,406(C_{FK} \%) - 8,624(C_{HK} \%) - 1,967$	0,944	13	< 0,001
	$C_0 = 10 \text{ mg.l}^{-1}$	$K_D = 0,308(OC\%) - 0,1$	0,797	13	< 0,001
Acetochlór	$C_0 = 1 \text{ mg.l}^{-1}$	$K_D = 1,066(OC\%) + 1,777(C_{HK} / C_{FK}) - 0,916$	0,900	13	< 0,001
	$C_0 = 10 \text{ mg.l}^{-1}$	$K_D = 0,904(OC\%) + 1,752(C_{HK} / C_{FK}) - 1,089$	0,923	13	< 0,001

Záver

Štúdium sorpcie dvoch intenzívne využívaných herbicídov ukázalo spoločné i odlišné črty ich správania v prostredí. MCPA predstavuje v dôsledku nižšej miery imobilizácie v pôdach a sedimentoch vyššie riziko ohrozenia kvality podzemných vôd. V prípade obidvoch látok výskum ukázal významnú závislosť sorpcie od podielu organického uhlíka v sorbente. Dôležitú úlohu však popri kvantite zohráva aj kvalita organickej hmoty. Analýza poukázala aj na závislosť sorpcie MCPA od pôdnej reakcie, v prípade nedisociovateľného acetochlóru sa podobný vplyv neprejavil. Príspevok ílových minerálov k celkovej sorpcii bol štatisticky významný iba ak do analýzy bola zahrnutá vzorka A8, špecifická svojim vysokým podielom smektitov.

PodĎakovanie: Práca vznikla vďaka podpore grantových úloh VEGA 1/4036/07 a 1/4047/07. PodĎakovanie patrí aj Výskumnému ústavu vodného hospodárstva Bratislava.

Použitá literatúra

Baran N., Mouvet C., Dagnac T., Jeannot R., 2004: Infiltration of acetochlor and two of its metabolites in two contrasting soils. *J. Environ. Qual.*, 33, 241-249
 Baskaran S., Bolan N. S., Rahman A., Tillman R. W., 1996: Pesticide sorption by allophanic and non-allophanic soils of New Zealand. *New Zealand J. Agric. Res.*, 39, 297-310

Boivin A., Cherrier R., Schiavon M., 2005: A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting soils. *Chemosphere*, 61, 668-676
 Carter A. D., 2000: Herbicide movement in soils: Principles, pathways and processes. *Weed Res.*, 40, 113-122
 Chiou C. T., Malcolm R. L., Brinton T. I., Kile D. E., 1986: Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 502-508
 Haberhauer G., Pfeiffer L., Gerzabek M. H., Kirchmann H., Aquino A. J. A., Tunega D., Lischka H., 2001: Response of sorption processes of MCPA to the amount and origin of organic matter in a long-term field experiment. *European J. Soil Sci.*, 52, 279-286
 Hiller E., Kúttnik P., Sirotiak M., Bartal M., Jurkovič E., 2006: Sorpcia a desorpcia kyslého herbicídu MCPA v pôdach a jej možný dopad na kvalitu podzemných vôd. *Vodohospodársky spravodajca*, 49, 44-46
 Sørensen S. R., Schultz A., Jacobsen O. S., Aamand J., 2006: Sorption, desorption and mineralisation of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. *Environ. Pollut.*, 141, 184-194.
 Thorstensen C. W., Lode O., Eklo O. M., Christiansen A., 2001: Sorption of bentazone, dichlorprop, MCPA, and propiconazole in reference soils from Norway. *J. Environ. Qual.*, 30, 2046-2052.
 Tomlin C. D. S., 2001: The e-pesticide manual, 12th ed. CD-ROM form, Version 2.0. British Crop Protection Council.
 Zheng H., Ye C., 2002: Adsorption and mobility of acetochlor and butachlor on soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 68, 509-516.

GEOCHÉMIA 2008

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2008

Vedúca redakcie: Gabriela Šipošová

Technické spracovanie: Gabriela Šipošová

Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský

Náklad: 110 kusov

Rukopis neprešiel jazykovou úpravou

Tlač a knihárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra

ISBN 978-80-89343-19-5

ISBN 978-80-89343-19-5