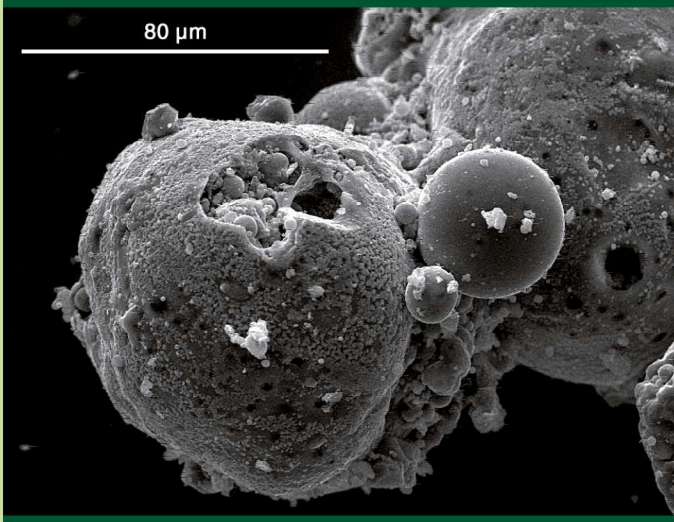
KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Oddelenie geochémie životného prostredia

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochémie

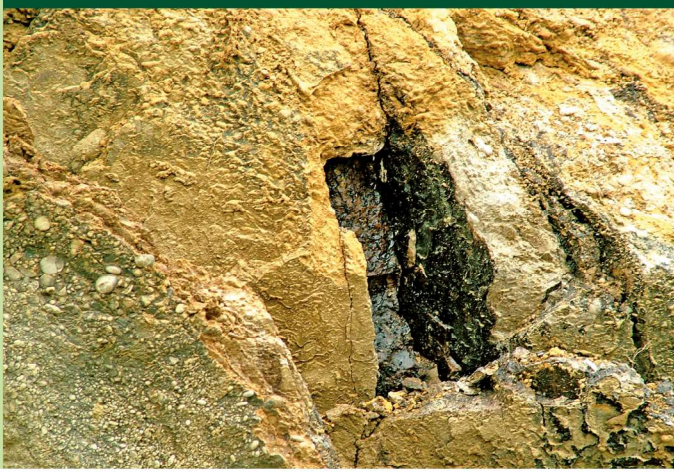
Slovenská asociácia geochemikov



GEOCHÉMIA 2010

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

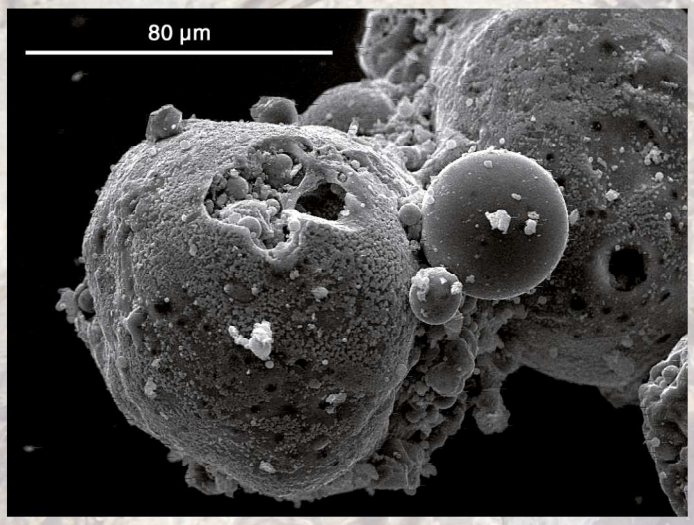
Bratislava
2. december 2010



Editori:
Igor Slaninka, Ľubomír Jurkovič a Ondrej Ďurža

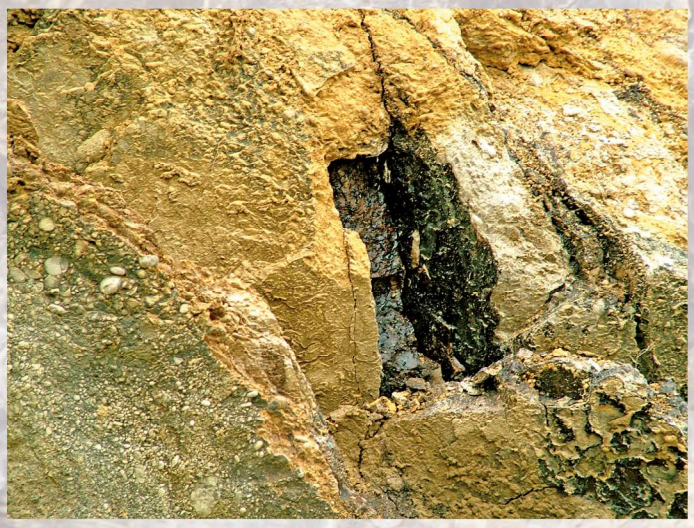
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2010

Odkalisko Slovinky – odber vzoriek deponovaných sedimentov.
Foto: Ľubomír Jurkovič



Snímka elektrárenskeho popola, Posa (SE image).
Foto: Róbert Hovorič

Stanovenie pH a konduktivity skvapovej vody z agregátu lateritu (tzv. "barro rojo"), jaskyňa Cueva Juliana, masív Chimantá, Venezuela.
Foto: Tomáš Lánczos



Náteky asfaltov na puklinách dolomitov Chočského príkrovu, lokalita Nezbúdska Lúčka, degradačné produkty ropy pochádzajúce (v tomto prípade) zo sedimentov centrálno-karpatského paleogénu.
Foto: Ján Milička

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava
Oddelenie geochémie životného prostredia
Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta
Katedra geochémie
Slovenská asociácia geochemikov

GEOCHÉMIA 2010

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Bratislava
2. decembra 2010

Editori

I. Slaninka, Ľ. Jurkovič a O. Ďurža

Odborní garanti:

DOC. RNDR. P. ANDRÁŠ, CSC. (GÚ SAV, Banská Bystrica)
DOC. RNDR. E. HILLER, PHD. (PriF UK, Bratislava)

Čestné predsedníctvo:

RNDR. V. JÁNOVÁ , PHD. (MŽP SR, Bratislava)
ING. B. ŽEC, CSC. (ŠGÚDŠ, Bratislava)
PROF. A. GÁPLOVSKÝ, DRSC. (PriF UK, Bratislava)

Organizačný výbor:

RNDR. I. BROSKA, CSC. (GÚ SAV, Bratislava)
DOC. RNDR. O. ĎURŽA, CSC. (PriF UK, Bratislava)
RNDR. Ľ. JURKOVIČ, PHD. (PriF UK, Bratislava)
RNDR. J. KORDÍK, PHD. (ŠGÚDŠ, Bratislava)
DOC. RNDR. P. MÜLLER, CSC. (ČGS, Brno)
RNDR. I. SLANINKA, PHD. (ŠGÚDŠ, Bratislava)
MGR. V. VESELSKÁ (PriF UK, Bratislava)

© Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2010

ISBN 978-80-89343-40-9

Predslov

Vážené kolegyne, vážení kolegovia,

predkladaný zborník predstavuje zhrnutie výsledkov základného a aplikovaného geochemického výskumu a prieskumu pripravených na prezentovanie na odbornom seminári „*GEOCHÉMIA 2010",* ktorý sa bude konať 2. 12. 2010 v Bratislave. Organizácia tohto seminára má už dlhodobú tradíciu a v tomto roku sa teší-me už na jeho trinásty ročník. Veríme, že napriek „13-tke" bude jeho priebeh úspešný a podnetný pre všetkých zúčastnených.

Seminár je usporiadaný v rámci činnosti Slovenskej asociácie geochemikov v spolupráci s oddelením Geochémie životného prostredia ŠGÚDŠ, Katedrou geochémie PriF UK a s ďalšími organizáciami a odborníkmi už tradične koncom kalendárneho roka.

Hlavným cieľom seminára je umožniť všetkým členom Slovenskej asociácie geochemikov, absolventom, učiteľom a vedeckým pracovníkom PriF UK v Bratislave, domácim i zahraničným spolupracovníkom ako aj širokej geochemickej odbornej verejnosti prezentovať dosiahnuté vedecké výsledky formou prednášok a posterov.

Po deviaty raz sa uskutoční aj súťaž mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov - o najlepšiu prednášku (cena B. Cambela) a o najlepší poster (cena S. Gazdu). Aj týmto chceme napomôcť mladým vedeckým pracovníkom v ich súčasnom úsilí o zapojenie sa do vedeckej práce v rámci geochémie, čo ako dúfame, napomôže ďalšiemu úspešnému rozvoju geochémie aj vo vzdialenejšej budúcnosti.

Ďakujeme všetkým, ktorí prispeli k vzniku a naplneniu tohto zborníka, ako aj k celkovému zorganizovaniu semináru „Geochémia 2010". Sú to predovšetkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborný garanti, členovia čestného predsedníctva a organizačného výboru, samozrejme vrátane sponzorov.

V Bratislave 23. novembra 2010 *I. Slaninka, Ľ. Jurkovič, O. Ďurža*

Sponzori:
ŠGÚDŠ Bratislava
GEOPRODUKT Banská Bystrica
EL spol. s r.o. Ekologické a veterinárne laboratóriá, Spišská Nová Ves
HYDEKO-KV Bratislava

OBSAH

ANDRÁŠ, P. a LICHÝ, A.: Riziko toxicity As a Sb v oblasti Ľubietovej 9

ANDRÁŠ, J. a KRNÁČ, J.: Rádioaktivita hornín v okolí Pezinka ako kritérium možnosti ich využitia v stavebníctve 13

BABČAN, J.: Závery dvadsaťpäťročného štúdia globálnych javov 17

BAČÍK, P., UHER, P., OZDÍN, D. a ŠTEVKO, M.: Kryštalochémia a genéza silikátových minerálov obohatených o V, Cr a Mn na lokalite Čierna Lehota, Strážovské vrchy 21

BAČOVÁ, N.: Chloridy a bromidy v prírodných vodách s celkovým obsahom rozpustených látok vyšším ako 5 $g.l^{-1}$ u nás a vo svete 25

BODIŠ, D., CVEČKOVÁ, V., GREGOR, M., GROLMUSOVÁ, Z., KORDÍK, J., KOVÁČOVÁ, E. a SLANINKA, I.: Metodika vyhľadávania náhradných zdrojov pitných podzemných vôd v podmienkach Bratislavského samosprávneho kraja 27

BÓNOVÁ, K., BÓNA, J., KOVÁČIK, M., SIRÁŇOVÁ, Z.: Detritické granáty, turmalíny a zirkóny sedimentov strihovského súvrstvia krynickej jednotky (magurský príkrov): ich chemické zloženie a možný pôvod 29

BORIOVÁ, K., ŠIMKOVÁ, L., ČERŇANSKÝ, S., MATÚŠ, P., ČANECKÁ, L., BUJDOŠ, M. a ŠIMONOVIČOVÁ, A.: Biosorpcia a bioakumulácia hliníka druhom *Aspergillus niger* 33

BROSKA, I. a KUBIŠ, M.: Kompozitné granitové systémy v Spišsko-gemerskom Rudohorí 35

ČANECKÁ, L., BUJDOŠ, M., MATÚŠ, P., HAGAROVÁ, I., ŠIMKOVÁ, L. a ČERŇANSKÝ, S.: Štúdium sorpcie oxoaniónov As(V), Sb(V) a P(V) v systéme goethit – hematit 37

ČURLÍK, J., HODOSSYOVÁ, R., ĎURŽA, O., JURKOVIČ, Ľ.: Serpentinické“ pôdy na flyšových komplexoch centrálno-karpatského paleogénu Východného Slovenska 39

DEMKO, R. a BAZARNIK, J.: Priestorové rozmiestnenie petrogenetických skupín ryolitov Jastrabskej formácie stredoslovenských neovulkanitov 43

DODOK, R. a KUSÝ, D.: Monitoring procesov salinizácie a sodifikácie pôd územia dotknutého výstavbou a prevádzkou vodného diela Gabčíkovo 47

DUBIEL, J., ASCHENBRENNER, Š a ŠTRBA, T.: Kontaminácia haldových polí ťažkými kovmi v okolí Španej Doliny 49

DUDÁŠOVÁ, H., LUKÁČOVÁ, L., ZORÁDOVÁ, S., DERCOVÁ, K., LOVECKÁ, P., UHLÍK, O. a BREŽNÁ, B.: Identifikácia mikroorganizmov degradujúcich PCB z kontaminovaných sedimentov 53

HAGAROVÁ, I., ČANECKÁ, L., BUJDOŠ, M., ŠIMKOVÁ, L. a MATÚŠ, P.: Štúdium sorpcie labilných špécií hliníka na goethit 55

HALAS, J. a NOVÁKOVÁ, M.: Priestorová variabilita pôdneho organického uhlíka (POC) a posúdenie jeho vývoja pod vplyvom antropických aktivít na pôdach Podunajskej nížiny a Flyšového pásma severovýchodného Slovenska 57

IVAN, P. a MÉRES, Š.: Geochémia metabazitov zo Suchého a Malej Magury (tatrikum, Západné Karpaty) a ich význam pre interpretáciu geologickej stavby SZ okraja kryštalinika centrálnych Západných Karpát 59

JANOVOVÁ, Ľ., ŠIMONOVIČOVÁ, A., HLINKOVÁ, H.: Stanovenie rozpustných extracelulárnych proteínov mikromycét kultivovaných v experimentálnych médiách a v AMD so zvýšeným obsahom Ca, Fe a Mg 63

KALIŠ, M., KOŘENKOVÁ, L., BUJDOŠ, M., ČANECKÁ, L., HAGAROVÁ, I., DLAPA, P., MEDVEĎ, J., ČERŇANSKÝ, S., URÍK, M., ŠIMKOVÁ, L. a MATÚŠ, P.: Zhodnotenie toxicity tália na lokalite Pezinok, Kolársky vrch 65

KLIMKO, T.: Oxidácia primárnych Sb minerálov v prostredí banských háld a kontaminovaných pôd na Sb ložisku Poproč (Spišsko-gemerské rudohorie) 69

KOHÚT, M.: Vývoj kontinentálnej kôry Západných Karpát 73

KOLENČÍK, M., ČERŇANSKÝ, S., URÍK, M., LITTERA, P., ŠEVC, J., MOLNÁROVÁ, M., GARDOŠOVÁ, K. a BAČÍK, P.: Heterotrofné lúhovanie arzénu viazaného na oxid mangánu 77

KOMANICKÁ, E.: Transfer potenciálne toxických prvkov v systéme pôda-rastlina v oblasti východného Slovenska 79

KUČEROVÁ, G.: Mineralogické a geochemické štúdium zdrojov kontaminácie na území opusteného Sb ložiska Čučma 81

KÚŠIK, D.: Registre ložísk a starých banských diel - východiskový bod pre identifikáciu miest s potenciálnym výskytom ťažobných odpadov 85

LALINSKÁ, B., KLIMKO, T., MAJZLAN, J. a MICHŇOVÁ, J.: Sekundárne minerálne fázy vo vzťahu ku sorpcii As, Cu a Sb v odkaliskových sedimentoch 89

LÁNCZOS, T., AUBDRECHT, R., GREGOR, M., SCHLÖGL, J.:Jaskyne venezuelských stolových hôr – kras alebo pseudokras? 91

LAURINC, D.: Mladopaleozoické pieskovce severného gemerika: petrofaciálne parametre a chemické zloženie 95

LUKÁČOVÁ, L., DUDÁŠOVÁ, H., ZORÁDOVÁ, S., DERCOVÁ, K., TÓTHOVÁ, L., MIKULÁŠOVÁ, M. a HUCKO, P.: Zhodnotenie ekotoxicity a genotoxicity sedimentov kontaminovaných polychlórovanými bifenylmi (PCB) 99

MICHÁLEK, M.: Geothermobarometry of Ky-St-Grt gneisses from Polinik complex, Kreuzeck Massif, Eastern Alps, Austria 101

MILIČKA, J. a PERESZLÉNYI, M.: Zóny zrelosti kerogénu sedimentárnej výplne a podložia Bánovskej a Hornonitrianskej kotliny 105

MIŠKOLCZI, J. a ADAMCOVÁ, R.: Vlastnosti dnových sedimentov Slnečných jazier v Senci vyťažených pri ich čistení 107

PEŤKOVÁ, K. a VESELSKÁ, V.: Geochemicko-mineralogické štúdium antropogénnych sedimentov z lokality Zemianske Kostoľany 111

PETRÁK, M. a TOMAŠKOVIČOVÁ, S.: Prvotné výsledky systematickej geochemickej štúdie antropogénnych sedimentov (odkalisko, Rudňany) 113

SLIVKOVÁ, K., TLUČÁKOVÁ, A. a MALÝ, V.: Hodnotenie kvality podzemných vôd z hľadiska obsahu dusíkatých látok v monitorovacej sieti VÚVH 115

SPIŠIAK, J., BALOGH, K., BUČOVÁ, J., Plašienka, D. a SÝKORA, M.: Kriedové alkalické vulkanity bradlového pásma – geochémia a geochronológia 117

SPIŠIAK, J., SIMAN, P.: Páskované amfibolické horniny z oblasti Jasenia – geochémia a geochronológia 121

TATARKOVÁ, V., HILLER, E., BARTAĽ, M.: Vplyv rezidenčného času na sorpciu a desorpciu organických látok v pôde 125

TÓTH, R., HILLER, E.: Sorpcia antimónu a arzénu modifikovanými zeolitmy, aplikácia na vody, ovplyvnené banskou činnosťou 129

UHER, P., GIULIANI, G., STRUNGA, V., GADAS, P., VACULOVIČ, T., OZDÍN, D., GREGÁŇOVÁ, M.: Zafír z Hajnáčky (Cerová vrchovina): vnútorná stavba, chemické zloženie a evolúcia 131

VACULÍK, M.: Príjem a akumulácia arzénu vo vyšších rastlinách – riziko starých banských záťaží 135

VĎAČNÝ, M. a VOZÁR, J.: Interpretácia proveniencie sedimentov malužinského súvrstvia na základe ich geochemického zloženia 139

VESELSKÁ, V., CVEKOVÁ, D., ĎURŽA, O.: Využitie magnetickej susceptibility pri hodnotení kontaminácie antropogénnych sedimentov (lokalita Zemianske Kostoľany) 143

ZEMAN, J.: Geochemický model mokřadního systému 145

ZORÁDOVÁ, S., DERCOVÁ, K., ČERTÍK, M., DUDÁŠOVÁ, H. a LUKÁČOVÁ, L.:Vplyv PCB ako kontaminantov pôd a sedimentov na fluiditu membrány bakteriálnych degradérov počas bioremediácie 149

BÓNOVÁ, K., KOVÁČIK, M., BÓNA, J., SIRÁŇOVÁ, Z.: Príspevok k poznaniu proveniencie klastík malcovského súvrstvia (magurský príkrov, východné Slovensko) na základe štúdia detritických ťažkých minerálov 151

MANGOVÁ, K., LINTNEROVÁ, O.: Vzťah medzi merným povrchom a procesom pedogénezy na príklade rekultivovaného odkaliska 153

MATEJKOVIČ, P., JANKULÁR, M. a KLIMKO, T.: Hodnotenie kontaminácie antropogénnych sedimentov z hľadiska bioprístupnosti v okolí opusteného Sb-ložiska Pernek 155

MÉRES, Š., ČURLÍK, J., ĎURŽA, O.: Lantanoidy v pôdach centrálnokarpatského paleogénu východného Slovenska 159

MÉRES, Š. a SÝKORA, M.: Lantanoidy v pelitických sedimentoch fatranského a kopieneckého súvrstvia fatrika 163

MICHŇOVÁ, J.: Minerlógia, geochémia a genéza mineralizácie na ložiskách v Ľubietovej a Španej Doline1 165

RIZIKO TOXICITY AS A SB V OBLASTI ĽUBIETOVEJ

Peter ANDRÁŠ[1,2] a Adam LICHÝ [1]

[1]Fakulta prírodných vied, UMB, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica
[2]Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, andras@savbb.sk

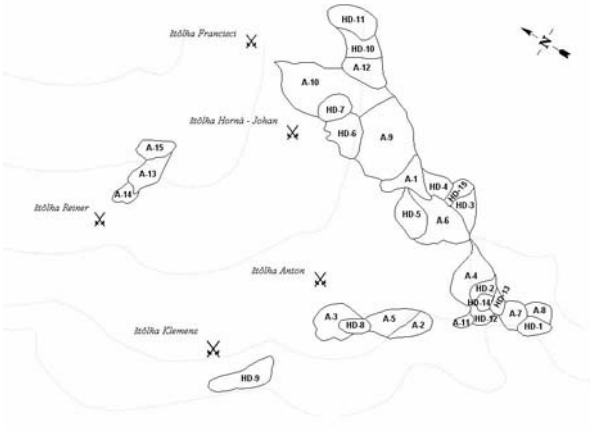
Pokles pH a zmeny Eh v sedimentoch banských depónií Cu-Ag ložiska Ľubietová spôsobujú uvoľnenie toxických kovov z tuhej fázy alebo zo sorpčného komplexu do podzemnej a povrchovej vody. Z hľadiska environmentálneho rizika sú na lokalite najdôležitejšími toxickými kovmi As a Sb (Andráš et al., 2009).

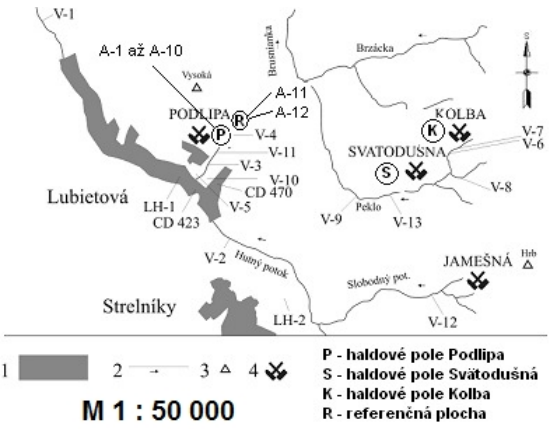
Arzén patrí medzi nervové jedy kumulatívneho charakteru. Jeho toxicita vzrastá v poradí: organické zlúčeniny As^{5+} – arzeničnany, anorganické zlúčeniny obsahujúce As^{5+}, organické zlúčeniny As^{3+} – arzenitany, anorganické zlúčeniny As^{3+} – arzány, pričom zlúčeniny As^{3+} sú asi päťkrát až desaťkrát toxickejšie ako zlúčeniny As^{5+} (Lin a Puls, 2000). As^{3+} i As^{5+} môžu tvoriť metylované zlúčeniny, čím prechádzajú na menej toxické formy (Smichowskia, 2008). Hlavným zdrojom As sú na študovanej lokalite tetraedrit a arzenopyrit. Pri zvetrávaní sa ľahko oxidujú a arzén prechádza z foriem s nižším oxidačným stupňom na As^{5+}, tvoriac zlúčeniny kyseliny arzeničnej. Táto len zriedka migruje na väčšie vzdialenosti, pretože ľahko reaguje s katiónmi kovov a As sa viaže vo forme arzeničnanov (Lin a Puls, 2000). Elementárny Sb je toxickejší ako jeho soli. Antimonité zlúčeniny Sb^{3+} sú desaťkrát toxickejšie ako antimoničné zlúčeniny Sb^{5+} a metylované formy Sb sú menej toxické ako jeho anorganické soli (Smichowskia, 2008). Antimón vystupuje vo vodách obvykle ako Sb^{3+}, Sb^{5+}, $CH_3SbO(OH)_2$ a $(CH_3)_2Sb(OH)$. Oxidácia Sb^{3+} na Sb^{5+} je kontrolovaná pH. Sb^{3+} môže byť stabilizovaný aj v dôsledku vzniku komplexných zlúčenín (Leus et al., 2006).

Experimentálna časť

Technogénne sedimenty a vody (lokalizácia vzoriek je vyznačená na obr. 1, 2) sa analyzovali v ACME Analytical Laboratories Vancouver, Kanada ICP/MS analýzou. Obsah As a Sb (a špeciácia As v niektorých vzorkách) s použitím hydridovej metódy - HGASS (Hagarová et al., 2004) analyzovala Ing. Adriana Shearman, CSc.

pH sedimentov sa stanovilo vo vodnom a 1M KCl výluhu podľa metodiky, opísanej Sobekom et al. (1978).





Obr. 1 Haldové pole Podlipa – lokalizácia vzoriek technogénnych sedimentov a pôdy
Obr. 2 Okolie ložiska Ľubietová – lokalizácia odberných miest vzoriek vody

Výsledky

Distribúcia As a Sb na haldovom poli je nerovnomerná. Je odrazom ich primárnej koncentrácie v jednotlivých častiach haldového poľa ako aj geochemických zákonitostí v prvom rade ich migračných schopnosti (Andráš et al., 2009). Koncentrácie teoreticky vyextrahovateľného As (7 - 289 ppm) a Sb (7,1 - 61,6 ppm) sú pomerne vysoké (tab. 1).

Tab. 1 pH a Eh a obsah Fe, As a Sb v technogénnych sedimentoch

Vzorka	H_2O		%	mg.kg^{-1}	
	pH	Eh (mV)	Fe	Sb	As
A-1	5,14	77	1,31	162	62
A-2	5,89	34	1,42	10	7
A-3	4,87	94	1,94	71	22
A-4	5,46	59	2,64	169	59
A-5	5,77	42	1,71	60	17
A-6	5,17	74	2,06	134	49
A-7	7,93	84	1,32	16	12
A-8	5,42	36	0,91	61	18
A-9	5,03	83	1,84	130	28
A-10	5,25	71	1,12	32	17
A-11	6,11	22	2,37	206	36
A-12	4,21	133	1,38	7	10

Tab. 2 ICP-MS analýzy podzemnej vody

Vzorka	pH	Eh (mV)	µg.l^{-1}		
			Fe	As	Sb
T-1	6.55	-4	11	<1	<1
T-1c	6.63	-10	17	<1	<1
LH-8	6.40	+1	200	58	<1
LH-9	6.95	-27	120	61	<1
ČD 423	6.72	-14	366	<1	<1
ČD 423c	6.71	-14	210	<1	<1
ČD 470	6.85	-21	146	5	1.42
ČD 470c	6.84	-20	120	1.5	1.21
LH-1a	6.40	+4	380		<1
LH-1	6.51	-3	381		<1
LH-1b	6.48	-2	2260	2.5	<1

Upresniť špeciáciu As a Sb umožňujú stabilitné pH-Eh diagramy. Naznačujú, že As je v technogénnych sedimentoch a v pôde prítomné ako menej toxické As^{5+} vo forme $H_2AsO_4^{2-}$ (obr. 3A, 4B). Vo vzorkách podzemnej vody spadá hlavne do poľa stability As^{3+}. Vystupuje vo forme H_3AsO_3, prípadne aj vo forme As_2S_3 a $HAsO_4^{2-}$. V povrchovej vode sa vyskytuje ako $As^{3+}_{(aq)}$ vo forme dispergovaného arzenopyritu alebo ako H_3AsO_3, As_2S_3, $HAsO_4^{2-}$, H_3AsO_3, AsS^{2-}, prípadne ako elementárny (obr. 3A, 4B).

Vzorky sedimentov a pôdy spadajú do polí stability vodného roztoku iónu SbO_3^- a do poľa senarmontitu. Podzemná voda odpovedá poľu Sb_4O_6 a Sb_2O_3, kde Sb vystupuje v toxickejšej forme Sb^{3+}. Aj v povrchovej vode je prevládajúcou formou vystupovania antimónu Sb_4O_6. Formy SbO_3^- a elementárny Sb sú len okrajovo zastúpené (obr. 4).

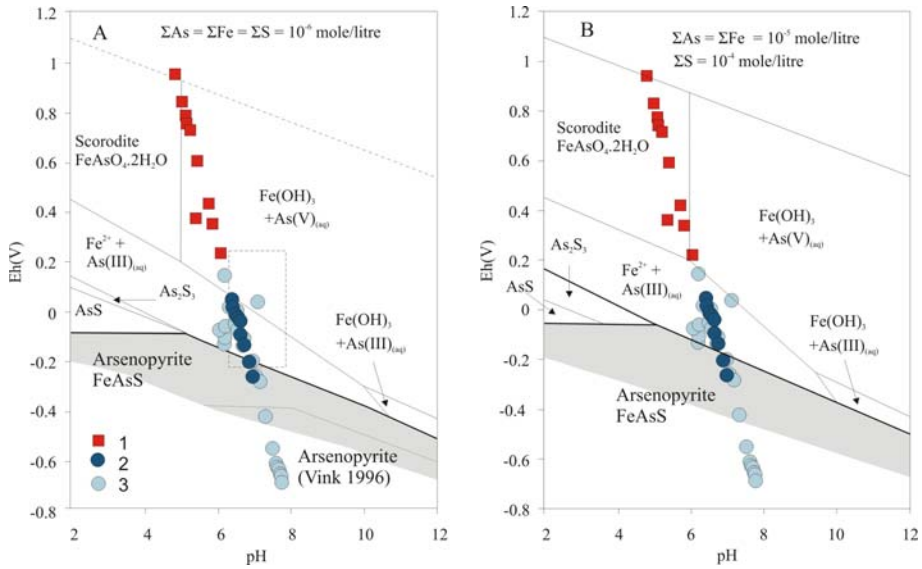
Vysoký obsah As vo vode súvisí s dekompozíciou tetraedritu a arzenopyritu. Najčastejšie vystupuje vo forme: $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ a $HAsO_2^0$, pričom As^{3+} je v oxidačnej zóne zvetrávania omnoho mobilnejší ako As^{5+} (Wallschläger a Stadey, 2007). V redukčných podmienkach je mobilita As daná hlavne väzbou arzeničnanov a arzenitanov na povrch Fe-oxidov a oxyhydroxidov. V systémoch obsahujúcich sulfidy sa značná časť As vyskytuje vo forme As-S zlúčenín (Mohapatra et al., 2008).

Tab. 3. ICP-MS analýzy povrchovej vody

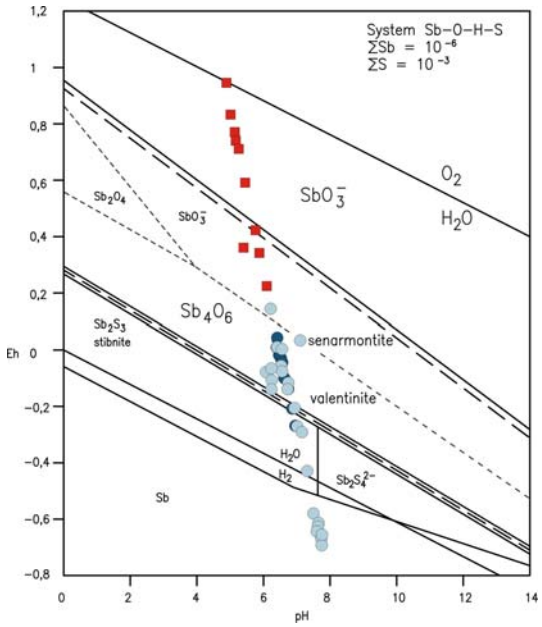
Vzorka	pH	Eh (mV)	µg.l^{-1}		
			Fe	Sb	As
V-1a	7.7	-69	390	2.10	7.05
V-1c	7.7	-66	215	<1.00	<1.00
V-2a	7.6	-62	270	2.00	6.02
V-3a	6.7	-12	86	1.12	<1.00
V-3b	6.2	14	101	1.88	3.41
V-3c	6.5	0	45	2.35	1.14
V-4a	6.5	-6	26	0.74	<1.0
V-4b	7.5	-58	73	<1.00	<1.0
V-4c	6.54	-8	94	1,03	<1.0
V-5a	6.2	-11	170	1.66	2.79
V5b	6.1	-8	210	2.21	3.21
V-6a	6.4	1	200	3.38	58.5
V-6d	7.1	3	57	3.25	37.9
V-7a	7.0	-27	120	3.44	61.5
V-7b	7.1	-29	8	4.38	38.5
V-8a	7.7	-66	540	1.13	5.03
V-8b	7.3	-43	466	1.20	38.5
V-9a	7.6	-64	260	5.10	52.0
V-9a	7.7	-67	250	4.98	48.4
V-10a	6.7	-14	263	1.72	<1.0
V-10b	6.2	14	274	1.57	1.21
V-11b	6.7	-14	584	<1.00	1.69
V-11c	6.9	-21			
V-12a	7.6	-63	140	1.10	5.0
V-13a	7.6	-64	260	5.10	49.0

Na rozdiel od vyššie uvedených výsledkov špeciácie za využitia pH-Eh a pH-pe diagramov ukázalo stanovenie špeciácie As metódou HGAAS (Hagarová et al., 2004), že arzén sa v hypergénnych podmienkach v povrchových vodách (napr. vzorky V-1 a V-3) vyskytuje prevažne vo forme As^{5+}. Aj tu však tvorí As^{3+} často až približne 30 % celkového obsahu As. V banských vodách máva prevahu As^{3+} (napr. vzorky V-6 a V-7).

Sb^{3+} aj Sb^{5+} existujú v prírodných podmienkach v rozpustných formách: Sb^{5+} ako $Sb(OH)_6^-$ a Sb^{3+} vo forme $Sb(OH)_3$ (Fillela et al., 2002). Sb^{3+}i Sb^{5+} vytvárajú na povrchu Fe-hydroxidov komplexné



Obr. 3 Eh-Ph stabilitné diagramy systému As-H_2O-S: A – Ryu et al. (2002); B – Ferguson a Gavis (1972); 1 – technogénne sedimenty a pôdy, 2 – podzemná voda, 3 – povrchová voda



Obr. 4 pH – Eh diagram polí stability Sb špeciácií (Vink, 1996)

zlúčeniny. Možno predpokladať, že časť Sb je vo vodnom roztoku v oblasti Malých Karpát prítomná vo forme Sb_4O_6 a SbO_3^- častíc < 0,4 µm, čomu odpovedá aj pomerne vysoký stupeň korelácie Fe : Sb (tab. 1 – 3).

Závery

Sedimenty i voda na lokalite Ľubietová sú kontaminované arzénom a antimónom. V sedimentoch prevláda arzén v menej toxickom oxidačnom stupni As^{5+} vo forme $FeAsO_4.2H_2O$, prípadne vo formách H_2AsO_4 a $HAsO_4^{2-}$. Štúdium špeciácie antimónu poukázalo na výskyt SbO^{3-} formy, zodpovedajúcej minerálom senarmontitu a tripuhyitu.

V podzemnej, hlavne banskej vode prevláda As^{3+} vo viacerých formách: H_3AsO_30, $HAsO_4^{2-}$, As_2S_3 a antimón ako Sb_4O_6, totožný s valentinitom. V povrchovej vode bol As zistený v obidvoch oxidačných stupňoch, ako As^{3+} a As^{5+}. Prevládajú formy H_3AsO_30, As_2S_2. Využitie pH-Eh diagramov je potrebné konfrontovať s klasickým stanovením špeciácie As a Sb HGAAS metódou.

Poďakovanie: Práca vznikla v rámci projektov APVV-VVCE-0033-07 a APVV-51-015605

Literatúra

Andráš, P. Lichý, A., Rusková, J., Matúšková, L., 2009: Heavy metal contamination of the landscape at the Ľubietová deposit. International Journal of Environmental Science and Engineering. 2, 2, 67-71.

Ferguson, J. F., Gavis, J., 1972: A review of the arsenic cycle in natural waters. Water Resources, 6, 1259-1274.

Filella, M., Belzile, N., Chen, Y. W., 2002: Antimony in the environment: a review focused on natural waters. Earth Science Reviews, 59, 1-4, 265-285.

Hagarova, I., Žemberyova, M., Shearman. A., Chroma, O., 2004: Stanovenie a špeciacia arzénu vo vodách metódou HG AAS. In: Hydrochemia, VUVH Bratislava, 88-95.

Leus, A. K., Mönch, H., Johnson, C. A., 2006: Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: influence on Sb(III) oxidation and mobilization. Environmental Science & Technology, 40, 23, 7277-7282.

Lin, Z., Puls, R. V., 2000: Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. Environ. Geology, 39, *7*, ISBN 1432-0495. 753-759.

Mohapatra, D., Mishra, D., Chaudhury, G. R., Prasad, R., 2008: Das Removal of Arsenic from Arsenic Rich Sludge. Soil and Sediment Contamination. 17, *3*, 301 – 311.

Ryu, J., Gao, S., Dahlgren, R. A., Ziernberg, R. A., 2002: Arsenic distribution, speciation and solubility in shallow groundwater of Owens Dry Lake. Geochimoca et Cosmochimica Acta, 66, *I7*, 2981-2994.

Smichowskia, P., 2008: Antimony in the environment as a global pollutant: A review on Anal. Methodologies for its Determination in Atmospheric Aerosols, 75, 1, 2-14.

Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., Smith, R. M., 1978: Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils, U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Protection Technology, EPA 600/2-78-054, 203 p.

Vink, B. W., 1966: Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. Chemical Geology, 130. 21-30.

Wallschläger, D., Stadey, C., J., 2007: Determination of oxythioarsenates in sulfidic waters, Analytical Chemistry, 79, 3873–3880.

RÁDIOAKTIVITA HORNÍN V OKOLÍ PEZINKA AKO KRITÉRIUM MOŽNOSTI ICH VYUŽITIA V STAVEBNÍCTVE

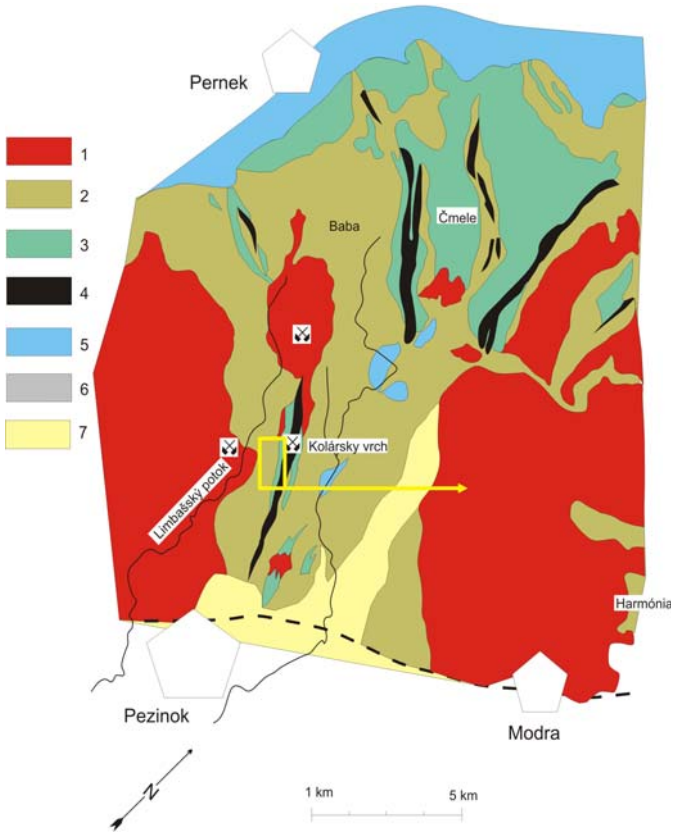
Peter ANDRÁŠ[1,2] – Jozef KRNÁČ[1]

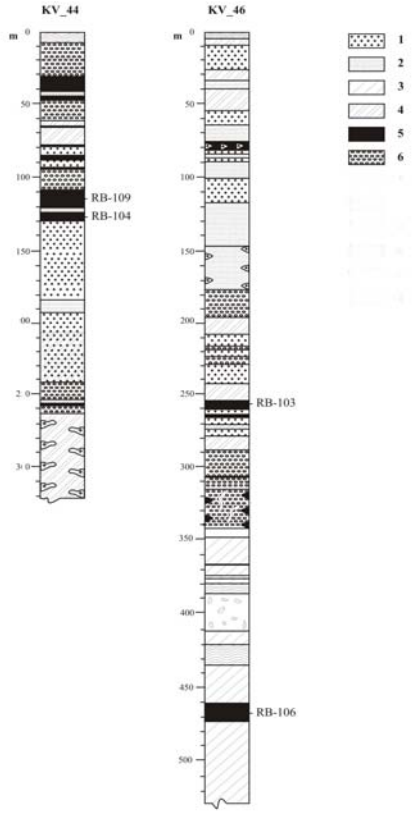
[1] Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystria; krny@fpv.umb.sk
[2] Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica; andras@savbb.sk

Horniny Malých Karpát boli v minulosti i v súčasnosti často využívané na rôzne technické a stavebné práce. Rádioaktivitou týchto hornín ako kritériom pre ich využitie na stavebné účely sa dosiaľ nikto nezaoberal. ^{238}U a ^{232}Th patria v zmysle klasifikácie Tölgyessyho (1998) k veľmi toxickým prvkom a preto je štúdium ich distribúcie mimoriadne dôležité. Základné údaje o obsahoch U a Th uvádzajú Cambel a Vilinovič (1987). Zistili, že obsahy U a Th (X – X0 ppm) v granitoidoch Modranského masívu sú v porovnaní s granito-idmi Bratislavského masívu nižšie. Ostatným horninovým typom nevenovali pozornosť.

Metodika práce

Študovaná oblasť (obr. 1) sa nachádza nad Pezinkom, asi 400 m severne od rybníka pri kasárňach (asi 200 m od vinohradov).





Obr. 1 Okolie ložiska Kolársky vrch a lokalizácia vrtov KV-44 a KV-46
1 – granitoidné horniny, 2 – bridličnaté súvrstvie (fylity až ruly), 3 – amfibolit, 4 – čierne bridlice so zdrudnením (tzv. produktívne zóny), 5 – karbonáty, 6 – bridlice s polohami čiernych bridlíc, 7 – kvartérne sedimenty
Obr. 2 Vrty KV-44 a KV-46
1 – granitoidy, 2 – fylit až rula, 3 – amfibolit, 4 – zelené bridlice, 5 – čierne bridlice, 6 – hydrotermálne alterované horniny

V práci sa použili vzorky z povrchových vrtov KV-44 a KV-46 (obr. 1, 2), ktoré reprezentujú dôležité horninové typy kryštalinika Malých Karpát (granitoidy, amfibolity, kryštalické bridlice, čierne bridlice). Obsahy ^{238}U, ^{232}Th, ^{40}K (a Ra) boli stanovené gamaspektroskopicky na analyzátore 1024 NTA-512B, rtg-fluorescenčná analýza hlavných zložiek horniny ako aj AAS analýza na prvky Ba, Pb, Cu, Zr, Co, Ni, V, Ca, Cr, Sr, La a B v laboratóriách Geologického ústavu SAV. Korelácie medzi jednotlivými prvkami sa vypočítali podľa Hudeca (2005):

$$r = \frac{\sum x_i y_i - n \cdot \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sqrt{\left(\sum x_i^2 - n \cdot \bar{x}^2\right) \cdot \left(\sum y_i^2 - n \cdot \bar{y}^2\right)}}$$

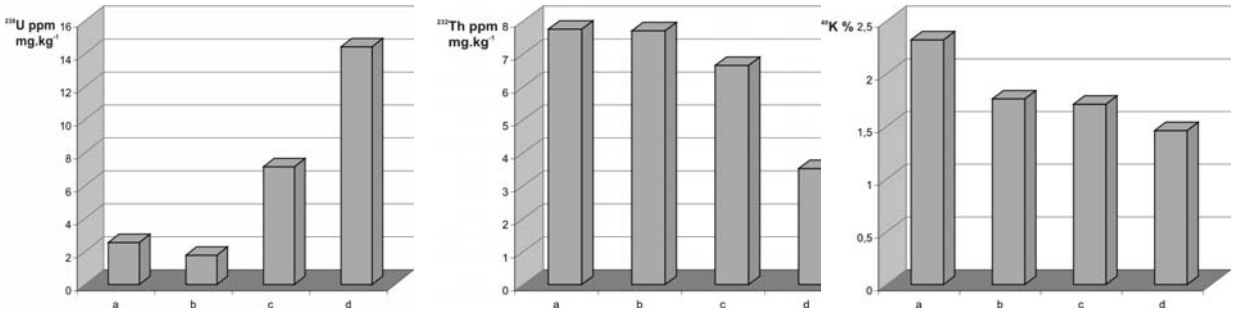
Koncentrácie ^{238}U, ^{232}Th a ^{40}K sa na aktivity Bq .kg-^{1} prepočítali podľa metodiky uvádzanej Ramlim et al. (2005) a Yousefom et al. (2007):

^{238}U mg kg^{-1} (ppm) = Bq.kg^{-1}.80,33.10^{-3}
^{232}Th mg kg^{-1} (ppm) = Bq.kg^{-1}.247.10^{-3}
^{40}K mg kg^{-1} (ppm) = Bq.kg^{-1}.3,862.10^{-3}

Výsledky

Priemerné hodnoty ^{238}U, ^{232}Th a ^{40}K v jednotlivých horninách prezentuje tab. 1. Najvyššie priemerné obsahy ^{238}U sa zistili v čiernej bridlici (14,43 mg.kg^{-1}) a najnižšie v amfibolite (1,78 mg.kg^{-1}). V prípade ^{232}Th možno pozorovať opačný trend: najnižšie priemerné hodnoty sa namerali v čiernej bridlici (3,52 mg.kg^{-1}) a najvyššie v granodiorite (7,75 mg.kg^{-1}; obr. 3). Obsah ^{232}Th v granodiorite je 2 až 3-násobne vyšší ako obsah ^{238}U.

Ďalším spomedzi rádioaktívnych zložiek študovaných hornín je izotop ^{40}K. Najvyššie hodnoty obsahov ^{40}K sa namerali v granodiorite (5,162 %) a v biotitickej rule (2,822 %), najnižšie obsahy boli v čiernych bridliciach (0,116 – 2,146 %) (obr. 3).



Obr. 3 Priemerné obsahy ^{238}U, ^{232}Th a ^{40}K v jednotlivých typoch hornín:
a) granitoidy, b) amfibolity, c) biotitické ruly, d) čierne bridlice

Tab. 1 Priemerné hodnoty uránu, tória a draslíka v jednotlivých horninách

hornina	n	x ^{238}U (mg.kg^{-1})	x ^{232}Th (mg.kg^{-1})	x ^{40}K (%)
amfibolit	2	1,78	7,70	1,757
biotitická rula	10	7,14	6,56	1,7082
čierna bridlica	3	14,43	3,52	1,463
granodiorit	11	2,55	7,75	2,319

Priemerné obsahy ^{40}K klesajú v rade granodiorit (2,319 %) → amfibolit (1,757 %)→ biotitická rula (1,7082 %) → čierna bridlica (1,463 %).

Korelácia (r) medzi obsahmi ^{238}U/^{232}Th (r -0,30705), ^{238}U/Cu (r -0,43582) a ^{238}U/Ni (r -0,13461) je negatívna. Podobne aj korelačné vzťahy ^{232}Th/Ni (r -0,21663) a ^{232}Th/Cu (r -0,54757) sú negatívne. Tieto zistenia naznačujú, že neexistuje priamy pozitívny korelačný vzťah ani medzi ^{238}U a ^{232}Th, ani medzi kovovými prvkami (Ni, Cu), ktoré doprevádzajú hydrotermálnu Sb-mineralizáciu a medzi ^{238}U a ^{232}Th. Korelácia medzi obsahmi ^{238}U/K (r – 0,258) je negatívna, naopak, medzi ^{40}K a ^{232}Th sa zistila korelačná závislosť (r 0,4842).

Prednostná väzba ^{232}Th na granodiorit svedčí o tom, že prínos ^{232}Th súvisí s intrúziou granodioritu do kryštalických bridlíc. U sa síce vyskytuje v čiernych bridliciach spolu s Sb-mineralizáciou, jeho obsahy však nevykazujú pozitívnu koreláciu s kovmi (Cu, Ni) hydrotermálnej mineralizácie. Tento jav je pravdepodobne dôsledkom mobilizácie ^{238}U z granitoidov. Keďže Th^{4+} je podstatne menej mobilný ako U^{6+} (Rollinson, 1998), došlo k následnej mobilizácii U^{6+}a k jeho redukcii a stabilizácii v geochemickej bariére, ktorú tvorili čierne bridlice so syngenetickou pyrit-pyrotitovou mineralizáciou.

Tab. 2 Prepočet koncentrácií ^{238}U, ^{232}Th a ^{40}K na aktivitu $Bq.kg^{-1}$

hornina	^{238}U $mg.kg^{-1}$	$Bq.kg^{-1}$	^{232}Th $mg.kg^{-1}$	$Bq.kg^{-1}$	^{40}K %	$Bq.kg^{-1}$	Σ $Bq.kg^{-1}$
granodiorit	2,968	**35,616**	9,738	**38,952**	1,576	**420,256**	**494,824**
	4,080	**48,960**	9,596	**39,343**	5,123	**1366,099**	**1454,402**
	2,953	**35,436**	7,505	**30,771**	2,813	**750,115**	**816,349**
	2,539	**30,468**	8,143	**33,386**	5,162	**1376,499**	**1440,353**
	3,110	**37,320**	10,913	**44,743**	1,545	**411,990**	**494,053**
	2,324	**27,880**	5,980	**24,518**	1,538	**410,123**	**462,521**
	1,463	**17,556**	4,702	**19,278**	1,801	**480,255**	**517,089**
	2,147	**25,764**	6,543	**26,826**	1,562	**416,523**	**469,113**
	2,545	**30,540**	8,090	**33,169**	1,355	**361,324**	**425,033**
	1,646	**19,752**	8,511	**34,895**	1,304	**347,725**	**402,372**
	2,274	**27,288**	5,563	**22,808**	1,734	**462,388**	**512,484**
biotitická rula	2,440	**29,280**	7,275	**29,828**	2,072	**552,519**	**611,627**
	3,088	**37,056**	8,497	**34,838**	1,144	**305,059**	**376,953**
	2,831	**33,972**	9,649	**39,561**	1,557	**415,190**	**488,723**
	0,231	**2,772**	0,534	**2,189**	0,283	**75,465**	**80,426**
	0,091	**1,092**	0,777	**3,186**	0,561	**149,596**	**153,874**
	2,274	**27,288**	5,563	**22,808**	1,700	**453,322**	**503,418**
	2,097	**25,164**	8,690	**35,629**	2,822	**752,514**	**813,307**
	2,813	**33,756**	8,788	**36,031**	2,466	**657,584**	**727,371**
	3,341	**40,092**	7,637	**31,311**	1,776	**473,588**	**544,992**
	2,219	**26,628**	8,208	**33,653**	2,701	**720,249**	**780,53**
amfibolit	1,806	**21,672**	8,151	**33,419**	1,765	**470,665**	**525,756**
	1,746	**20,952**	7,251	**29,729**	1,752	**467,199**	**517,880**
čierna bridlica	2,290	**27,480**	10,801	**44,284**	2,146	**566,853**	**638,617**
	3,188	**38,256**	13,234	**54,259**	2,125	**566,665**	**659,180**
	37,800	**453,600**	1,524	**6,248**	0,116	**30,933**	**490,781**

Napriek tomu, že obsahy ^{238}U a obsahy kovov Sb-mineralizácie nevykazujú pozitívnu koreláciu, je zrejmé, že prínos ^{238}U a ^{232}Th súvisel s intrúziou granitoidov, ktorá bola aj mobilizátorom rudonosných hydrotermálnych roztokov a rovnako aj mobilizátorom U^{6+}.

Najvyšší obsah ^{238}U i ^{232}Th sa zistil v čiernych bridliciach, ktoré sa v staviteľstve nevyužívajú. V ďalšom preto možno uvažovať s obsahmi max. do 4,080 $mg.kg^{-1}$ ^{238}U a 7,75 $mg.kg^{-1}$ ^{232}Th, nameranými v granodiorite. Obsahy ^{40}K kolísali v rozmedzí 0,116 – 5,162 %.

Aktivita *A rádionuklidu* udáva počet rozpadov rádioaktívnych jadier za 1 sekundu (Greenwood a Earnshaw, 1990; Yousef et al., 2007).

Ak prepočítame radiačný účinok na najvyššie namerané hodnoty v oblasti Pezinka (37,8 $mg.kg^{-1}$ v čiernej bridlici), dostaneme intenzitu žiarenia, odpovedajúcu 453,6 $Bq.kg^{-1}$ (tab. 2) voči najčastejšie sa uplatňujúceho limitu noriem platných v EU (150 $Bq.kg^{-1}$), vyhlášky č. 406/1992 Zb., ako aj stavebného zákona č. 50/1976 Zb (120 $Bq.kg^{-1}$). Pokiaľ vylúčime ojedinelú anomálnu hodnotu, aktivity ^{238}U v čiernej bridlici kolíše v rozmedzí 1,092 – 48,960 $Bq.kg^{-1}$. Analogický prepočet obsahov ^{232}Th po vylúčení obsahov ^{232}Th v čiernych bridliciach, vykazuje, že aktivita ^{232}Th kolíše v rozpätí 2,189 – 44,743 $Bq.kg^{-1}$. Vysoká je len aktivita ^{40}K (30,933 – 1376,499 $Bq.kg^{-1}$).

Prírodné stavebné materiály, ako napr. stavebný kameň, kamenivo, štrk, piesok, íly, cement, vápno a popolček obsahujú vždy isté množstvo rádioaktívnych nuklidov (hlavne ^{40}K, ^{232}Th a ^{226}Ra), ktoré vznikajú rádioaktívnym rozpadom ^{238}U. Hmotnostné aktivity ^{232}Th a ^{226}Ra v stavebných materiáloch sú obvykle na úrovni desiatok $Bq.kg^{-1}$; v prípade nuklidu ^{40}K stoviek $Bq.kg^{-1}$. Plynosilikáty s radiačným účinkom používané k občianskej výstavbe pred rokom 1985 mali aktivitu vyššiu ako 400 $Bq.kg^{-1}$ (Klicpera, 2003), kým norma pre stavebné materiály je dnes 150 $Bq.kg^{-1}$ (Philippe, 2007). Kritérium vhodnosti použitia stavebných materiálov z hľadiska obsahu prírodných rádionuklidov stanovuje Vyhláška č. 406/1992 Zb., ako aj stavebný zákon SR.

Závery

Najvyššie obsahy ^{238}U sa zistili v čiernych bridliciach a najnižšie v amfibolite. Najnižšie obsahy ^{232}Th boli stanovené v čiernych bridliciach a najvyššie

v granodiorite. Medzi obsahmi ^{238}U a ^{232}Th sa nezistila žiadna pozitívna korelácia. Podobne sa nepotvrdila ani korelácia medzi ^{238}U a ^{232}Th na jednej strane a vybranými rudnými prvkami súvisiacimi s hydrotermálnou Sb-mineralizáciou.

Zdroj ^{232}Th aj ^{238}U je v granodioritovej intrúzii, ^{238}U však bolo z granodioritu mobilizované v procese metamorfózy a akumulovalo sa spolu so synsedimentárnym pyrit-pyrotitovým a hydrotermálnym Sb-zrudnením v čiernych bridliciach, ktoré tvorili geochemickú bariéru, na ktorej došlo k precipitácii rúd.

Obsahy ^{238}U a ^{232}Th sú mimoriadne nízke (^{238}U 0,091 – 37,800; ^{232}Th 0,534 – 10,913 mg.kg^{-1}). Intenzita ich žiarenia odpovedá maximálne hodnotám ^{238}U = 37,800 Bq.kg^{-1} (spravidla však < 3,000 Bq.kg^{-1}) a ^{232}Th = 13,234 Bq.kg^{-1}.

Obsahy ^{238}U a ^{232}Th sú veľmi nízke (^{238}U 0,09 až 3,34; ^{232}Th 0,53 – 9,65 mg.kg^{-1}) a nepredstavujú pre krajinu a ľudské aktivity environmentálne riziko. Neprevyšujú ani povolené limity pre stavebné materiály (150 Bq.kg^{-1}; 120 Bq.kg^{-1}). Riziko pre stavebné aktivity znamená až úhrnná aktivita ^{238}U, ^{232}Th a ^{40}K (80,426 – 1454,402 Bq.kg^{-1}). Využívanie študovaných hornín ako stavebného materiálu pre budovy je nevyhovujúce, na druhej strane, ich využitie pre cestné stavby a podobné exteriérové diela neznamená žiadne riziko.

Poďakovanie: Práca vznikla za podpory grantovej agentúry APVV v rámci projektov APVV-VVCE-0033-07 a APVV-51-015605

Literatúra

Cambel, B., Vilinovič, V., 1987: Geochémia a petrológia granitoidných hornín Malých Karpát. Veda, Bratislava, 247 p.

Greenwood, N. N., Earnshaw, A., 1990: Chemie der Elemente. Würzburg, 1707 p.

Hudec, O. 2005: *Pravdepodobnosť a induktívna štatistika*. Košice: ELFA, s.r.o., 2005, 200 p.

Klicpera, J., 2003: Jak je to s uranem, bombami a životním prostředím. http://www.humanisti.cz/php/zobrazit_clanek.php3?id=248

Philippe, P. 2007: Radon. In: *International Radon Project*. Geneva, Svetová zdravotnícka organizácia, 428 p.

Ramli, A. T., Hussein, A. W. M. A., Wood, A. K., 2005: Environmental ^{238}U and ^{232}Th concentration measurements in an area of high level natural background radiation at Palong, Johor, Malaysia. Journal of Environmental, Radioactivity. 80(3), 287-304

Rollinson, H., 1998: Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Publ., 352 p.

Tölgyessy, J., Piatrik, M., Čik, G. et al. 1998: *Technológia životného prostredia.* STU, Bratislava, 184 s.

Yousef, M. I., El-Ela, A. A., Yousef, H. A. 2007: Natural radioactivity levels in surface soil of Kitchener drain in the Nile delta of Egypt. In *Journal of Nuclear and Radiation Physics*, 2007, roč. 2, č. 1, s. 61 – 68.

ZÁVERY DVADSAŤPÄŤROČNÉHO ŠTÚDIA GLOBÁLNYCH JAVOV

Ján BABČAN

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Bratislava, Mlynská dolina G
babcan@mail.t-com.sk

Úvod

Podľa pôvodnej predstavy astronóma Wildta (1940) vysokú teplotu atmosféry a povrchu Venuše spôsobuje skleníkový efekt na báze CO_2. Mechanizmus vzniku vysvetlil napr. ďalší astronóm Whipple (1981) tak, že oxid uhličitý pohlcuje tepelné žiarenie Slnka, ktoré potom daný priestor ohrieva.

Pri overovaní týchto údajov s vtedajšími znalosťami vlastností CO_2 sorpcia slnečného žiarenia nebola potvrdená a naopak sa uvádza (Grygar et al., 1979), že spodná vrstva atmosféry Venuše je pre slnečné žiarenie, s výnimkou RTG a UV žiarenia, úplne transparetná (priepustná). Veľkým problémom vtedajšej doby bola rôzna interpretácia obsahu pojmu skleníkový efekt.

Čo je a čo nie je skleníkový efekt

Prototypom pre pochopenie princípu skleníkového efektu je záhradnícky skleník, respektíve to, čo sa v ňom odohráva. V ňom prebiehajú veľmi zložité procesy. Optimálny záhradnícky skleník je zvyčajne malá stavba, od podlahy až po strechu samé sklo, aby sa do stavby dostalo čo najviac slnečného žiarenia. Bez jeho prístupu žiadny skleník očakávanú funkciu, t.j. výrobu tepla, nesplní. Žiadny skleník vlastnú energiu (teplo) nevyrába, len participuje na transformácii slnečného žiarenia, takže sám od seba nemôže napríklad vyvolávať globálne otepľovanie.

Tie zložité procesy začínajú už v stenách skleníka a už na nich začínajú transformačné premeny slnečného žiarenia na iné druhy žiarenia, ktoré produkujú tepelné žiarenie. Podstatou transformačných procesov je odobranie energie fotónom slnečného žiarenia. Túto schopnosť nemajú všetky látky, napríklad ju nemá molekula N_2, veľmi malú schopnosť majú molekuly CO_2. Tie majú schopnosť odobrať energiu len fotónom s vysokým obsahom energie, napríklad fotónom UV žiarenia, avšak len v oblasti vlnových dĺžok 4 a 14 nm(Grygar et al., 1983). Veľkú schopnosť odoberať energiu fotónom má sklo, molekuly vody všetkých skupenských stavov, ďalej minerály, horniny, rastliny a pod.

Látky, atómy a molekuly, ktoré odoberú fotónom slnečného žiarenia časť energie, prejdú do vzbudeného stavu – napríklad ionizujú sa, disociujú, vytvárajú radikály a pod. Vzbudený stav trvá len krátku dobu, potom sa tieto objekty vracajú do pôvodného stavu, za súčasného uvoľnenia tepelnej energie, tepla, ktoré ohrieva vnútorné prostredie skleníka. Transformácia slnečného žiarenia neprebieha len v skleníkových systémoch, ale všade, na povrchu planét, v atmosfére, vo vodných nádržiach a pod., všade tam, kde dochádza k styku slnečného žiarenia s látkami, ktoré majú schopnosť energiu fotónom žiarenia odoberať.

Je určitým paradoxom, že za staročia, kedy sa skleníky využívali, sa nenašiel nikto, kto by tieto stavby vedecky preskúmal. Začiatkom 19. storočia sa o to pokúsil francúzsky matematik, fyzik a filozof Fourier (1768 – 1830). Zaoberal sa hlavne problematikou šírenia tepla (v roku 1822 vydal knihu Theorie analytique de la chaleur). Fourier preskúmal účinnosť viacerých skleníkových stavieb. Výsledky označené ako greenhouse efekty sa stali základom pomenovania novej pracovnej metódy a dokonca sú považované za objav nového javu pomenovaného „skleníkový efekt“ (cit. Wikipedia 12.11.2007). Názov neodpovedá podstate javov, ktoré prebiehajú v skleníkoch, ale vyjadrujú len ich účinnosť v porovnaní jedného skleníku s druhým. Fourier vo svojej dobe nemohol objaviť podstatu javov prebiehajúcich v skleníkoch, pretože ešte neboli známe príslušné vlastnosti svetla (fotóny, transformácia slnečného žiarenia a pod.).

Podstatu toho, čo tvorí funkciu záhradníckeho skleníka a na čo sa používa, vždy tvorí sústava, zložená zo Slnka (prípadne iného energetického zdroja) a z objektov, ktoré jednak preberajú časť slnečného žiarenia a jednak spätnými reakciami uvoľňujú teplo pre ohrievanie skleníka. Súčasťou systému je aj jeho ohraničenie, oddeľujúce daný systém od iných

systémov. Pre názov tohto systému sa najlepšie osvedčuje termín „skleníkový systém“. Ako to ešte v ďalšom zdôrazníme, účinok skleníkových systémov závisí od aktivity Slnka a od charakteru zložiek, ktoré tento systém utvárajú. K tomu ešte patrí dôležitá poznámka, že systém musí byť uzavretý, prípadne čo najviac uzavretý, aby sa kreované teplo v systéme čo najdlhšie udržalo. Ak sa systém otvorí, tak teplo nenávratne uniká do vesmírneho priestoru. Participáciu jednotlivých súčastí systému označujeme ako skleníkový jav.

V ďalšom texte si priblížime, okrem už popísaného záhradníckeho skleníka, dva dôležité prírodné systémy – skleníkový systém Venuše a skleníkové systémy Zeme.

Skleníkový systém Venuše a pozemské skleníkové systémy

Skleníkový systém Venuše zahrňuje Slnko, látky ktoré systém ohraničujú – súčasti oblačnej atmosféry a povrch planéty. Veľmi dôležité sú uzavreté súčasti systému, v podstate sú to súčasti atmosféry (CO_2, CO, N_2, H_2O, HCl, HF, H_2SO_4 a ďalšie súčasti väčšinou stopo-vého obsahu). Rozhodujúce zložky, ktoré sa zúčastňujú fyzikálnochemických reakcií s produkciou tepla sú kyselina sírová v oblačných mrakoch, minerály a horniny povrchu planéty a vo veľmi obmedzenej produkcii tepla i molekuly CO_2.

Krivka teplotného gradientu (TG) prechádzajúca hore vymedzenou oblasťou atmosféry ukazuje na transformácie slnečného žiarenia v oblačnej atmosfére, na nárast teploty v transparentnej vrstve CO_2 atmosféry, do ktorej sa teplo dostáva konvekciou, tak z oblačnej atmosféry ako i z povrchu planéty, kde sa transformácia slnečného žiarenia končí minerálmi a horninami v povrchovej vrstve planéty. Po premietnutí tejto oblasti na celú atmosféru Venuše sa ukazuje, že existuje uzavretý celoplanetárny skleníkový systém, v ktorom sa permanentne hromadí teplo. Z fyzikálnych zákonov vyplýva, že tieto procesy zákonite vedú k prehriatiu atmosféry a k jej následnému výbuchu, ako sa to bežne stáva parným kotlom. Nie je vylúčené, že takáto udalosť už Venušu postihla, keďže povrch planéty podľa pozorovaní amerického astronóma Grinspoona (1997) nesie znaky veľkej klimatickej katastrofy neznámeho pôvodu niekedy pred 500-600 miliónmi rokov. Dodávam ešte, že výbuch atmosféry mohol spôsobiť aj retrogradnú rotáciu Venuše.

V pozemských podmienkach k obdobnej situácii ako na Venuši nemôže dôjsť, pretože pozemské skleníkové systémy sú neuzavreté, vždy nejaká časť akumulovaného tepla uniká do svetového priestoru, ako to vyplýva zo zákonov žiarenia. Avšak tak jednoduché to nie je.

Skleníkovú sústavu na Zemi tvorí Slnko, oblaky, atmosféra a zemským povrch. Z hľadiska definície skleníkového systému sú tieto sústavy na Zemi len kvázi skleníkovými systémami, pretože systému chýbajú zvislé ohraničenia, takže udržanie tepla v takýchto systémoch je nemožné a pozitívne môže byť len v prípade obrovských aktívnych mrakov, ktoré časť tepla môžu zadržať. To vysvetľuje podstatu teplotných rozdielov venušianského a pozemských skleníkových systémov, tak v histórii ako i v súčasnosti.

Globálne otepľovanie

Termín globálne otepľovanie je jedným z najfrekventovanejších termínov životného prostredia. Už viac ako polstoročia je postrachom pre ľudí v spojení so záplavami, teraz už i so zmenou vegetačných podmienok, keď sa ekosystémy južných oblastí presúvajú na sever so všetkými negatívami pre faunu a flóru.

V názoroch na príčiny týchto javov sú veľké rozdiely, od absolútneho popierania až po presvedčenie, že ho zaviňujú ľudia používaním technológií spôsobujúcich skleníkové efekty. V stati o podstate skleníkových javov sme túto alternatívu vylúčili a zároveň sme naznačili možný solárny pôvod energie, ktorá globálne otepľovanie podmieňuje. Proti solárnemu pôvodu globálneho otepľovania je postavený argument, že mohutná slnečná radiácia postupuje medziplanetárnym priestorom a nedokáže ho ohriať, takže nemôže ohriať ani zemský povrch. Tu však pôsobí „patent“ prírody – transformácia slnečného žiarenia, ako sme to vysvetlili.

Iným protiargumentom je skutočnosť, že v histórii Zeme boli zaznamenané prípady, keď obdobie otepľovania vystriedalo obdobie ochladzovania, čo by muselo byť spôsobené poklesom slnečnej aktivity spojenej so znížením slnečnej radiácie. Uznávalo sa, že slnečná aktivita má určité cykly kolísania, napríklad známe 11-ročné cykly, ktoré sa v takej pravidelnosti na Zemi neprejavovali. Určitý záznam súvislosti týchto javov sa však predsa len prejavil v období, ktoré sa nazýva ***malá doba ľadová*** a na Zemi sa prejavila poklesom teplôt o 4 až 7 °C. Pre obyvateľov Zeme to bolo veľkým postihnutím, neúrodou, hladomorom a pod. Najväčšou senzáciou bolo zistenie, že táto doba korešpondovala s absenciou čiernych škvŕn na Slnku. Tie mali byť dôkazom zníženej slnečnej aktivity a zníženia slnečnej radiácie. V astronomických záznamoch toto obdobie trvalo v rokoch 1645 až 1715 a pomenované Maunderovo

minimum. Je zaujímavé, že znížená aktivita Slnka, resp. absencia čiernych škvŕn bola zistená v roku 2009 (Rybanský), ktorá sa však v znížených teplotách zemského povrchu neprejavila.

Príčiny závažného zníženia aktivity Slnka už začali študovať fyzici. Dikpatiová z Coloradskej univerzity pokles aktivity Slnka dáva do súvislosti so zmenou trasy pásového prepravníka plazmy po povrchu Slnka (citované z Novinky.cz/veda-skoly 208690). To však je vysvetlenie len momentálnej situácie, keďže sa znížená aktivita Slnka začala prejavovať už v roku 1985.

Globálne ochladzovanie

Z poznatkov historickej geológie vyplýva, že teplé obdobia na zemskom povrchu, reprezentované globálnym otepľovaním sa striedali s chladným obdobím predstavovaným zaľadnením. Tieto obdobia nemali rovnakú dĺžku, napríklad paleozoické zaľadnenie trvalo 100 miliónov rokov, čiže tak dlho by mala trvať aj znížená aktivita Slnka. Potom musíme pripustiť, že príčina výpadku tvorby energie na Slnku musí byť hlbšia než nejaký povrchový proces. Termojadrové procesy, ako napríklad aj niektoré chemické procesy, vyžadujú presne vymedzené podmienky. Na Slnku sú to zrejme procesy jeho vnútra, zatiaľ málo známe, ale bude ich treba poznať, aby bolo možné poznať vývoj slnečnej aktivity, aby sa dali zavčas robiť opatrenia na ochranu živých organizmov. Súčasná situácia v poznaní aktivity Slnka je tak problematická, že žiadny výhľad sa nedá matematicky zvládnuť.

Globálne klimatické zmeny

Je zrejmé, že každý z nás si uvedomuje, že globálne podnebie či klíma na Zemi sa zákonite mení s teplotnými podmienkami. Teplotné podmienky, bez ohľadu na to, či odpovedajú globálnemu otepľovaniu alebo ochladzovaniu, závisia od energetických zdrojov, ktoré majú v danej etape k dispozícii. Napríklad globálne otepľovanie môže nastať len vtedy, keď sa na príslušnú oblasť zemského povrchu dostane dostatočné množstvo energie vo forme slnečného žiarenia a keď sa transformuje na tepelné žiarenie.

Naše firmy, ktoré sa špecializujú na využitie solárnej energie (Energy Centrum, Bratislava, 2006 a Solar Energy System, Košice, 2009) vypočítali, že na povrch Zeme dopadá že na povrch $1{,}8.10^{14}$ kW slnečnej energie. Celková potreba energie na Zemi sa odhaduje na 13 TW (13.10^{12} wattov). Z toho vychádza, že dopad slnečnej energie je 14. 000 krát väčší než je spotreba pozemských spotrebiteľov a spotrebičov.

Ak by sme chceli globálne otepľovanie zastaviť, museli by sme mať k dispozícii 14 000 viac energie ako je energia, ktorú nám posiela Slnko. Je jasné, že takéto množstvá energie nie sú na Zemi k dispozícii, takže v „boji so Slnkom“ nemôžeme uspieť a jediným východiskom je danej situácii sa podrobiť a hľadať cesty, ako sa „otvorenému súboju“ vyhnúť.

Závery záverov

V originálnom elaboráte každá kapitola má svoje závery. Z ich zhrnutia ako záveru všetkých záverov vychádza konštatovanie, že vo všetkých procesoch danej problematiky – globálneho otepľovania a ochladzovania, globálnych klimatických zmien, skleníkových javov a systémov – o ktorých sa v príslušných textoch hovorí, je hlavným a prakticky jediným aktívnym činiteľom **SLNKO**, resp. jeho žiarenie. Teda nie skleníkové systémy, nie skleníkové efekty, nie oxid uhličitý, nie emisie továrenských komínov atď., ale len a len slnečná aktivita. To však znamená, že si musíme uvedomiť obrovskú energetickú presilu, ktorú nám Slnko vo svojom žiarení posiela, proti ktorej nemáme nádej na úspech. To ďalej znamená, že musíme podstatne zmeniť doterajšiu taktiku a stratégiu boja na ochranu ľudí a všetkého tvorstva pri pôsobení globálneho otepľovania atď. Treba podstatne rozšíriť výskum základných vlastností Slnka, aby sa proti náhlym a nečakaným zvratom jeho činnosti mohli zavčasu pripraviť a urobiť účinne opatrenia.

Literatúra

Cowie, J. 2007: Climate Change. Cambridge Univ. Press, 2007.

Grygar, J., Horsky, Z., Mayer, P. 1983: Vesmír. M. F. Praha.

Němeček, F. 1974: Plínius starší - Kapitoly o přírodě. Svoboda, Praha.

Parker, L.A.: „Sun“ in The Solar System, W.H. Freeman and com., San Francisco, 1975; Planck, M. 1901: On the Law of Distribution of Energy. Annalen der Physics.

Rybanský, M. 2009: Slnečná aktivita jún – júl, 2009, Kozmos, 40, 35.

Wild, R.A. 1940: The Geochemistry of the Atmosphere. Univ. Press, Princeton.

Young, E.L. 1975: Venus in the Solar Systemn. W. H. Freeman, San Francisco.

KRYŠTALOCHÉMIA A GENÉZA SILIKÁTOVÝCH MINERÁLOV OBOHATENÝCH O V, CR A MN NA LOKALITE ČIERNA LEHOTA, STRÁŽOVSKÉ VRCHY

*Peter BAČÍK, Pavel UHER, Daniel OZDÍN a Martin ŠTEVKO

Katedra mineralógie a petrológie, PriF UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; *bacikp@fns.uniba.sk

Na lokalite Čierna Lehota v Strážovských vrchoch bol v prostredí spodnopaleozoických amfibolických metamorfovaných hlbokomorských bázických vulkanitov so sedimentárnou prímesou v rámci metamorfovanej pyritovo-pyrotitovej mineralizácie skúmaný výskyt silikátových minerálov obohatených o V a Cr. Silikátová minerálna asociácia je reprezentovaná amfibolmi (tremolit, magnezio-hornblend), granátmi (grosulár, goldmanit), minerálmi epidotovej skupiny (klinozoisit až muchinit), titanitom, živcami – plagioklasmi (čistý albit a intermediárny plagioklas) a Ba-K živcami (hyalofán) a chloritom (chamosit).

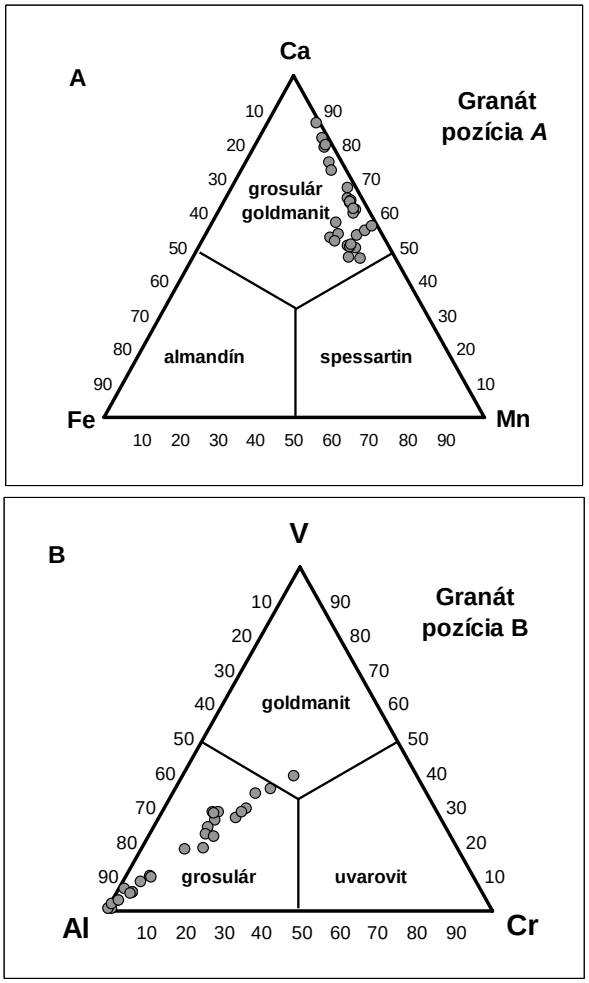
Výskyt syngenetickej metamorfovanej pyritovo-pyrotitovej mineralizácie sa nachádza ~ 2 km na JJV od obce Čierna Lehota v Strážovských vrchoch, približne 150 m na Z od kóty 776 m. n. m., v nadmorskej výške 680 m. n. m. Mineralizácia bola v minulosti predmetom banského prieskumu, o čom svedčia pozostatky po pingách a malé haldy. Okolie výskytu je budované kryštalinikom masívu Suchého, ktoré je predstavované predovšetkým granitoidmi, kremitými biotitickými pararulami, amfibolitmi a migmatitmi (Maheľ, 1985). Syngenetická metamorfovaná pyritovo-pyrotitová mineralizácia je viazaná na úzku zónu tvorenú amfibolitmi, čiernych bridlíc a intenzívne grafitizovaných hornín (grafitické biotitické ruly, grafitické metakvarcity), ktorá je vyvinutá v kremeňovo-bitotitických pararulách. Na túto zónu je viazaná aj mladšia hydrotermálna Ni-Bi-As mineralizácia (Mikuš et al., 2002). Čierne bridlice, ako hosťujúce horniny oboch typov mineralizácie sú charakteristické zvýšenými obsahmi Mo, V, Cr a Ba (Pršek et al., 2005).

Výsledky

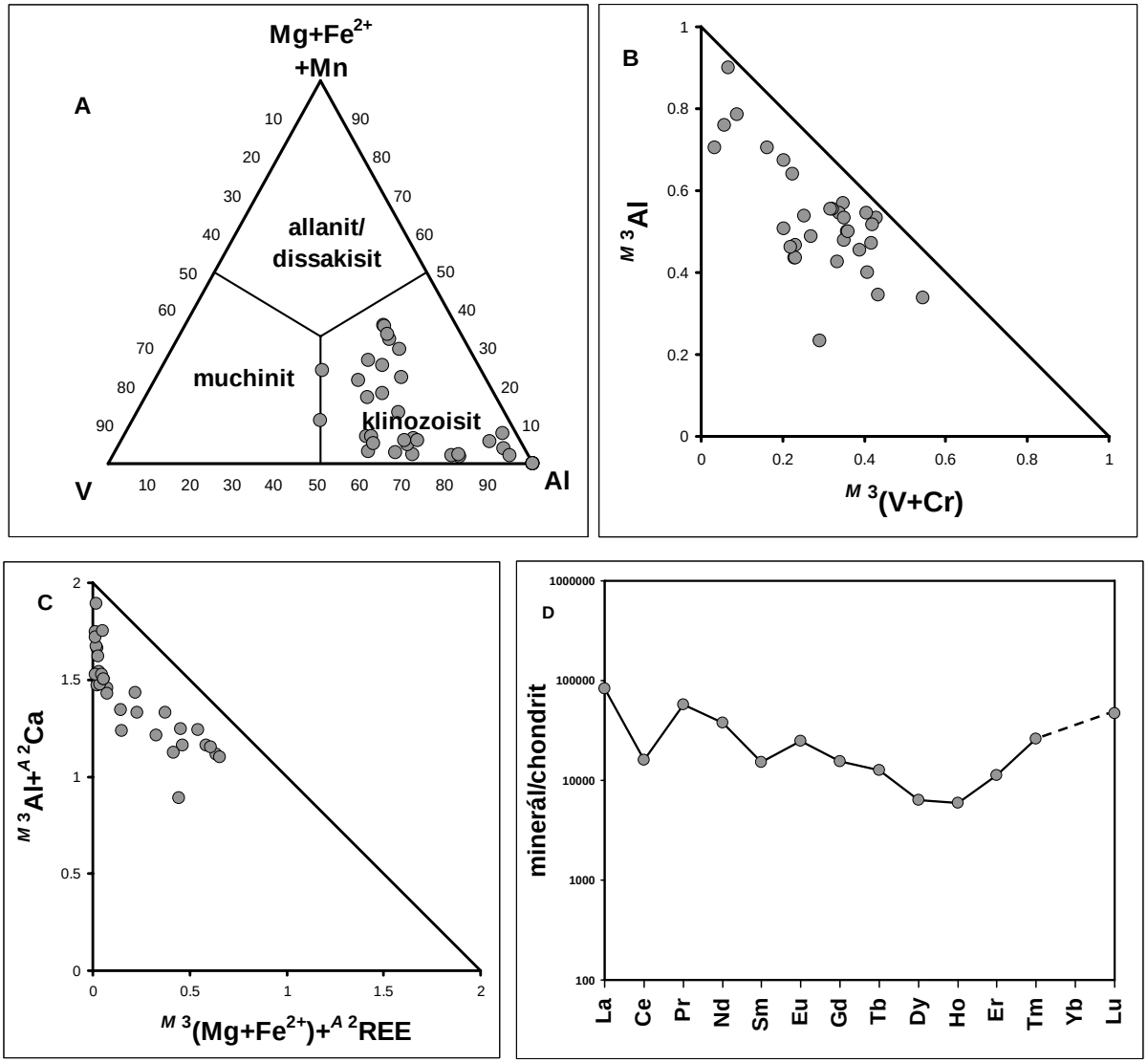
Chemické zloženie skúmaných minerálov bolo analyzované na elektrónovom mikroanalyzátore CAMECA SX100 (ŠGÚDŠ Bratislava) vo vlnovodisperznom režime pri urýchľovacom napätí 15 kV, prúde 20 nA, s priemerom lúča v rozmedzí 2 až 5 μm.

Granáty sú zastúpené grosulárom, ktorý prechádza so zvyšujúcim sa obsahom V (do 12,02 hm.%, 0,794 *apfu*) do goldmanitu (Obr. 1), pomerne výrazný je však obsah Mn (spessartinový komponent) a Cr (uvarovitový komponent). V pozícii *A* vzájomne korelujú Ca a Mn (obr. 1A), v pozícii *B* vanád a chróm spoločne substituujú za Al (obr. 1B).

Minerály epidotovej skupiny sú zastúpené klinozositom, ktorý sa so stúpajúcim obsahom V do 5,28 hm.% V_2O_3, 0,338 *apfu*) posúva až k muchinitu



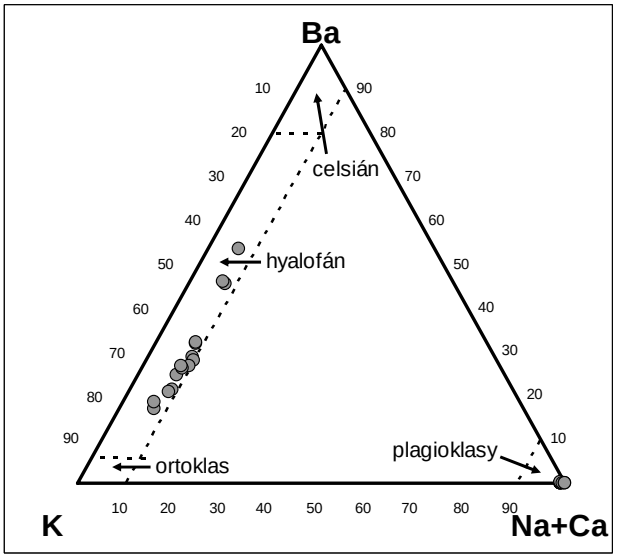
Obr. 1: Klasifikačné diagramy granátov: A) klasifikácia podľa obsadenia pozície A; B) klasifikácia podľa obsadenia pozície B.



Obr. 2: Diagramy minerálov epidotovej skupiny: A) klasifikačný diagram podľa obsadenia pozície *M*3; B) diagram substitúcie $(VCr)Al_{-1}$; C) diagram substitúcie $MgREEAl_{-1}Ca_{-1}$; D) diagram obsahov REE normalizovaných na chondrit podľa Anders & Gravesse (1989).

(obr. 2A). Obsahy V a Cr spolu pozitívne korelujú, pričom tieto prvky spoločne substituujú za Al v pozícii *M*3 (obr. 2B). Lokálne sú zvýšené aj obsahy REE, ktoré substituujú za Ca v pozícii *A*2 prostredníctvom substitúcie $MgREEAl_{-1}Ca_{-1}$ (obr. 2C) a posúvajú zloženie k disakisitu (obr. 2A). Z obsahov vzácnych zemín normalizovaných na chondrit je viditeľná negatívna Ce anomália a mierne pozitívna Eu anomália (obr. 2D).

Živce sú na lokalite Čierna Lehota reprezentované dvoma typmi plagioklasov a báriovo-draselnými živcami. Intermediárny plagioklas má obsah $An_{0.30-0.52}$. Druhý typ predstavuje čistý albit s $An_{<0.01}$. Báriovo-draselné živce sú reprezentované tiež dvoma typmi, vysoko báriový hyalofán s obsahom Ba medzi 0,45 a 0,54 *apfu* je lemovaný hyalofánom s obsahom Ba do 0,32 *apfu* (obr. 3).



Obr. 3: Klasifikačný diagram živcov

Diskusia a závery

Výskyty silikátových minerálov obohatených o V a Cr v prostredí paleozoických amfibolických metamorfovaných hlbokomorských bázických vulkanitov so sedimentárnou prímesou a zvýšenými obsahmi pyritu, pyrotitu a organického uhlíka sú známe z viacerých lokalít v Západných Karpatoch. Najznámejšie výskyty sa nachádzajú v Malých Karpatoch v okolí Pezinka – napr. lokality Rybníček, Augustín, kde boli opísané s V-Cr granátom (goldmanit–grossulár–uvarovit s.s.), V-Cr muskovitom (Uher et al., 2008) a minerálmi epidotovej skupiny obohatenými o V, Cr a REE – muchinit a disakisit-(La) (Bačík a Uher, 2010). Vanádom obohatený turmalín v podobnom type hornín bol opísaný aj na lokalite Chvojnica (Bačík et al., *in press*) spolu s vanádom obohatenými sľudami – muskovitom až roscoelitom (Méres & Ivan 2007). Podobný typ mineralizácie s amfibolmi, granátmi a muskovitom obohatenými o V je opísaný aj z lokality Heľpa (napr. Cambel a Jarkovský, 1967). Všetky tieto výskyty majú veľa spoločných čŕt (metamorfované bázické vulkanity, prítomnosť pyritu, pyrotitu a organickej hmoty, komplikovaný metamorfný vývoj), ale súčasne každá z nich má svoje špecifiká.

Skúmaná lokalita Čierna Lehota je špecifická zložením granátu, minerálov epidotovej skupiny a výrazne zvýšeným zastúpením báriových živcov. Granáty na lokalite Pezinok - Rybníček majú výrazne vyšší obsah V (do 19 hm.%; 1,26 *apfu*), nejednoznačnú koreláciu V a Cr, ale tiež nižší obsah Mn pod 4,5 hm.% (Uher et al., 2008) ako granáty z Čiernej Lehoty. Minerály epidotovej skupiny sú na lokalite Pezinok - Rybníček zastúpené aj disakisitom-(La) s vysokým obsahom REE (Bačík a Uher, 2010), ktorý na lokalite Čierna Lehota pozorovaný zatiaľ nebol, hoci substitučný trend $MgREEAl_{-1}Ca_{-1}$ je prítomný aj v klinozoisitoch z Čiernej Lehoty. Lokality Pezinok-Rybníček a Čierna Lehota sú však podobné vo viacerých detailoch, či už je to výrazne vysoký pomer Mg k Fe (okrem geneticky mladšieho chamositu), negatívna Ce anomália a mierne pozitívna Eu anomália v mineráloch epidotovej skupiny. To signalizuje, že aj protolit na oboch lokalitách bol veľmi podobný a líši sa len v detailoch a najmä v neskoršom metamorfnom vývoji.

Poďakovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-0571-06 a VVCE-0033-07.

Literatúra:

Anders, E. & Grevesse, N., 1989: Abundances of the elements: Meteoritic and solar. Geoch. Cosmoch. Acta, 53, 197-214.

Bačík P. & Uher P., 2010: Dissakisite-(La), mukhinite, and clinozoisite: V, Cr, REE-rich members of the epidote group in amphibole – pyrite – pyrrhotite metabasic rocks from Pezinok, Rybníček mine, Western Carpathians, Slovakia. Can. Mineral., 48, 523-536.

Bačík P., Méres Š. & Uher P., *in press*.: Vanadium-rich tourmaline of dravite – vanadiumdravite series in the metacherts from Chvojnica, Slovakia: Crystal chemistry and multi-stage evolution. Can. Mineral.

Cambel, B., Jarkovský, J. (1967): Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslowakei. – Vydavateľstvo SAV, Bratislava, 496.

Maheľ, M., 1985: Geologická stavba Strážovských vrchov. ŠGÚDŠ, Bratislava, 221.

Mikuš, T., Pršek, J., Chovan, M., Makovicky, M., 2002: New type of hydrothermal mineralization in the Tatric Unit (Western Carpathians): Ni-Bi-As assembalge in the black shales. Geol. Carpath., 53, special issue. Proceedings of the XVIIth Congress of CBGA, Bratislava.

Méres, Š. & Ivan, P., 2007: New findings of vanadium-bearing minerals in the Late Paleozoic crystalline complex of the Tatric Unit (Western Carpathians, Slovakia) and their petrogenetic significance. Mineralogia Polonica – Special Papers 31, 211-214.

Pršek, J., Mikuš, T., Makovicky, E., Chovan, M., 2005: Cuprobismutite, kupčíkite, hodrushite and associated sulfosalts from the black shale hosted Ni-Bi-As mineralization at Čierna Lehota, Slovakia. Eur. J. Mineral., 17, 1, 155-162.

Uher, P., Kováčik, M., Kubiš, M., Shtukenberg, A., Ozdín, 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.

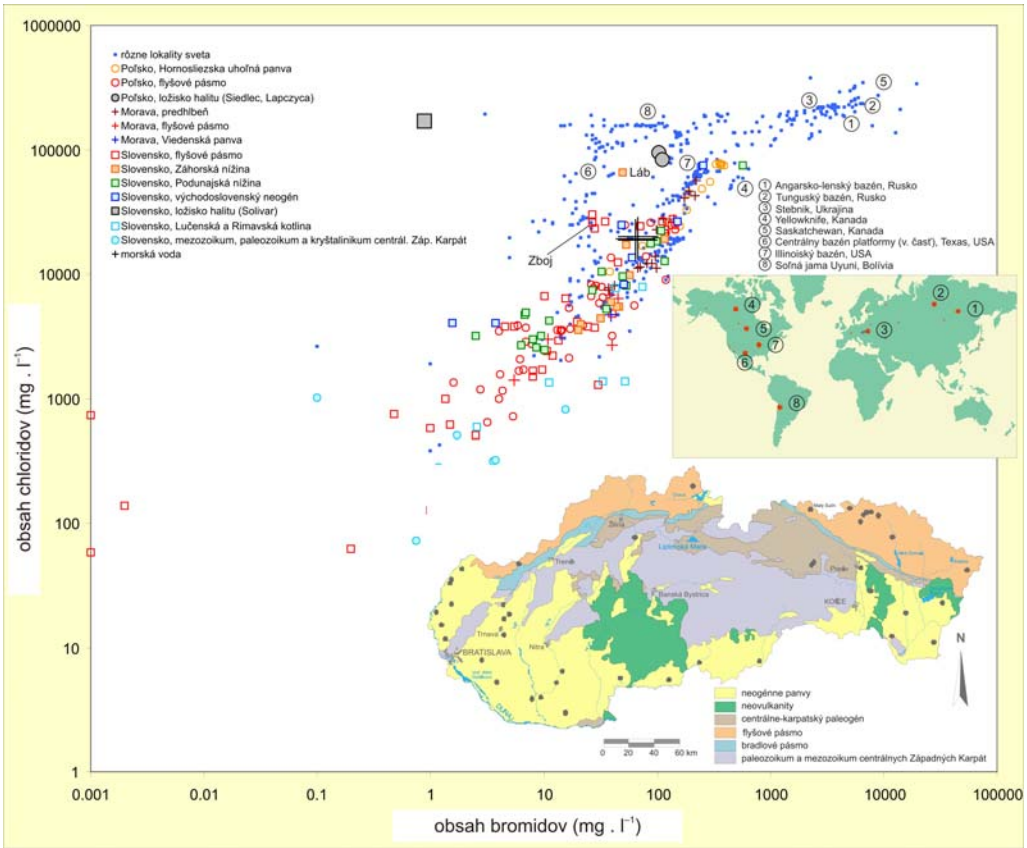
CHLORIDY A BROMIDY V PRÍRODNÝCH VODÁCH S CELKOVÝM OBSAHOM ROZPUSTENÝCH LÁTOK VYŠŠÍM AKO 5 G.L^{-1} U NÁS A VO SVETE

Natália BAČOVÁ

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Košice, Jesenského 8

Vyhodnocovanie a interpretovanie obsahu chloridov a bromidov v minerálnych vodách zohráva veľmi dôležitú úlohu pri skúmaní ich pôvodu. Obidva halogenidy sú záporne jednomocné s takmer rovnakým iónovým polomerom. Napriek tomu chloridy prednostne participujú na zrážaní sa halogénových solí (sodných, draselných, či horečnatých). V počiatočnom štádiu odparovania morskej vody rastú obsahy chloridov a bromidov rovnomerne. Iba nepatrná časť bromidov je začlenená do mriežky halitu, preto po jeho zrážaní pomer Cl/Br v zostatkovej soľanke klesá s ďalším odparovaním. Po dosiahnutí nasýtenia voči K-Mg-Cl pomer Cl/Br znova rastie.

V grafe vzťahu medzi obsahmi chloridov a bromidov (Obr. 1) je ilustrovaná pozícia vôd vybratých lokalít Slovenska (a Západných Karpát) s mineralizáciou nad 5 g.l^{-1} na pozadí vôd rôznych častí sveta. Pri jeho zostavovaní boli použité údaje z nasledujúcich zdrojov: Franka et al. (1976); Franka et al. (1982), Bondarenkovej et al. (1988); Čermáka a Gažu (1973); Dzúrika a Tomanu (2007) a prác ďalších autorov citovaných v publikácii Bačovej (2009).



Obr. 1: Vzťah medzi obsahom bromidov a chloridov v prírodných vodách s celkovou mineralizáciou vyššou ako 5 g.l^{-1} (schematická geologická mapa SR z podkladov Pereszlényi a Pereszlényiová, 2004 in Szalaiová et al., 2004).

Najvyššie koncentrácie bromidov (až niekoľko gramov v litri) sú typické pre sedimentačné vody (podľa genetickej klasifikácie podzemných vôd Švarceva, 1996). Vysoké obsahy sú charakteristické pre vody späté s ložiskami ropy (napríklad Tunguský bazén, Rusko – Bukaty, 1999). Soľanky sformované v dôsledku rozpúšťania halitu majú nízke obsahy bromidov. V grafe na obrázku 1 sa takéto soľanky a tiež soľanky týmto procesom významne ovplyvnené ukladajú vľavo od línie odparovania morskej vody. Takýto pôvod má soľanka zo Solivaru ale napríklad aj vody soľnej jamy Uyuni v Bolívii (Rettig et al., 1980). Soľanky z vrtu Zboj-1 (Zakovič in Ďurkovič, 1982) a Láb 90 (Franko a Michalíček, 1975) sa polohou v grafe približujú k vysoko mineralizovaným vodám permského bazénu v Texase (Stueber et al., 1989). V oboch prípadoch je nesporne evidentný podiel soľaniek vylúhovania ložísk halitu na výslednom chemickom zložení týchto vôd.

Do pravého horného rohu grafu sa premietajú soľanky najvyšších štádií odparovania morskej vody (kedy dochádza k zrážaniu sylvínu a karnallitu). Sem patria vody významných ložísk draselných solí (Stebnik, Ukrajina – Garret, 1996; Saskatchewan, USA – Jensen et al., 2006).

Poznanie zmien chemického zloženia morskej vody v rôznych štádiách jej odparovania a tiež skúmanie zákonitostí výskytu chloridov a bromidov v prírodných vodách je veľmi dôležité. Jeho význam pri štúdiu soľaniek dokumentuje množstvo publikácií významných odborníkov rôznych krajín sveta a je nepochybne opodstatnené aj pri štúdiu a ochrane zdrojov minerálnych vôd konkrétnych lokalít Slovenska. U nás však niekedy – hlavne v starších archívnych materiáloch – údaje o obsahu bromidov vo vodách absentujú. V záujme hodnovernej interpretácie existujúcich údajov je potrebné overiť ich korektnosť (metodiku a presnosť vykonaných analytických stanovení).

Literatúra

Bačová, N., 2009: Význam grafickej interpretácie hydrogeochemických dát pri opise pôvodu minerálnych vôd flyšového pásma a predhlbne Západných Karpát. Mineralia Slov., 41, 225–242.

Bondarenková, Z., Kertész, A., Michalič, J., Pelikán, V., Sokola, K., Vika, K., Král, M., Janči, J., 1988: Zlaté Klasy – Trnávka – výpočet zásob termálnej vody, stav k 31.12.1988. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 107.

Čermák, D., Gaža, B., 1973: Záverečná správa o hlbokej termálnej studni Podhájska-1. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 13.

Bukaty, M. B., 1999: Ravnovesie podzemnych rassolov Tunguzskogo bassejna (Sibirskaja platforma) s mineralami evaporitovych i terrigennych facij. Geologija i geofyzika, T. 40, N. 5, 750–763.

Ďurkovič, T., Koráb, T., Rudinec, R., Gašparíková, V., Snopková, P., Köhler, E., Zakovič, M., 1982: Hlboký štruktúrny vrt ZBOJ-1. Regionálna geológia Západných Karpát. GÚDŠ Bratislava, 76 s.

Dzúrik, J., Tomana, J., 2007: Rapovce geotermálny vrt GTL-2. Záverečná správa. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 63.

Franko, O., Michalíček, M., 1975: Štúdia o jódobrómových vodách. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava.

Franko, O., Mateovič, Ľ., 1976: Hydrodynamický výskum geotermálneho vrtu DS-1 Dunajská Streda. Čiastková záverečná správa. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 12.

Franko, O., Bodiš, D., Brestenská, E., Ondrejičková, A., Priechodská, Z., Remšík, A., Vass, D., 1982: Správa o výskumnom geotermálnom vrte FGDŽ-1 Dvory nad Žitavou. Čiastková záverečná správa za rok 1982. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 312.

Garrett, D. E., 1996: Potash: deposits, processing, properties and uses. Chapman & Hall, UK, 734p.

Jensen, G. K. S., Rostron, B. J., Duke, M. J. M., Holmden, C., 2006: Chemical profiles of formation waters from potash mine shafts, Saskatchewan; in Summary of Investigations 2006, Vol. 1, Saskatchewan Geological Survey, Sask. Industry Resources, Misc. Rep. 2006-4.1, CD-ROM, Paper A-7, 8p.

Rettig, S. L., Jones, B. F., Risacher, F., 1980: Geochemical evolution of brines in the Salar of Uyuni, Bolivia. Chem. Geol., 30, 57–79.

Stueber, A. M., Saller, A. H., Ishida H., 1998: Origin, migration and mixing of brines in the Permian basin: Geochemical evidence from the eastern central basin platform, Texas. AAPG Bulletin, 82, 9, 1652–1672.

Szalaiová, V., Bielik, M., Halászová, E., Katona, M., Novomestská, P., Šefara, J., Tkáčová, H., Zahorec, P., Potfaj, M., Vozár, J., 2004: Štruktúrno geologické pomery stavby Západných Karpát v prihraničných územiach severného Slovenska a ich interpretácia na základe geofyzikálnych meraní. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 132.

Švarcev, S. L., 1996: Obščaja gidrogeologija. Nedra, Moskva, 423.

METODIKA VYHĽADÁVANIA NÁHRADNÝCH ZDROJOV PITNÝCH PODZEMNÝCH VÔD V PODMIENKACH BRATISLAVSKÉHO SAMOSPRÁVNEHO KRAJA

Dušan BODIŠ[1], Veronika CVEČKOVÁ[1], Miloš GREGOR[1], Zuzana GROLMUSOVÁ[1,2], Jozef KORDÍK[1], Erika KOVÁČOVÁ[1] a Igor SLANINKA[1]

[1]Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 81704 Bratislava
[2]Fakulta matematiky, fyziky a informatiky UK, Mlynská dolina, 842 48 Bratislava

Náhle kvantitatívne a kvalitatívne zmeny stavu podzemnej vody môžu spôsobiť závažné problémy v zásobovaní obyvateľstva pitnou vodou. V súčasnosti je problematika analýzy rôznych scenárov týchto zmien sústredená najmä na hľadanie alternatívnych zdrojov podzemných pitných vôd, hydrogeologické a hydrogeochemické kritériá ich identifikácie vrátane štúdie environmentálnych izotopov, zhromažďovanie informácií a ich sprístupnenie v GIS, problematiku ekonomiky, manažmentu a iné aspekty.

Z uvedeného vyplýva v prvom kroku potreba vypracovania ako kvantitatívnych, tak aj kvalitatívnych kritérií pre vyhľadávanie potenciálnych náhradných zdrojov podzemných vôd. Vo všeobecnosti možno povedať, že náhradné zdroje podzemných vôd by mali byť situované v nízko zraniteľných kolektoroch, resp. podzemná voda by mala mať nízku zraniteľnosť, čo zohľadňuje kvantitatívne aj kvalitatívne kritériá.

V akčnom pláne pre životné prostredie a zdravie obyvateľov SR, schválenom vládou SR v roku 2000 sa v prioritnej oblasti zabezpečovania obyvateľstva pitnou vodou špecifikuje ako jeden z cieľov aj zabezpečenie ochrany vodného potenciálu v SR vzhľadom na trvalo udržateľný život.

Koncept kvantitatívneho hodnotenia, ktorý bude aplikovaný na území Bratislavského samosprávneho kraja (BSK), spočíva na modeli „pôvod – cesta (pôsobenie)– cieľ (receptor, ovplyvnená oblasť)“, používanom v environmentálnom manažmente.

V danej schéme v rámci hydrogeologických systémov a hydrogeologických procesov odpovedá pojmu „cesta“, resp. „pôsobenie“ vlastný transport znečisťujúcej látky od zdroja znečistenia k cieľu (ovplyvnenej oblasti). Relatívna „ľahkosť“ alebo „namáhavosť“, s akou sa tento transport v konkrétnom hydrogeologickom prostredí odohráva potom určuje zraniteľnosť podzemnej vody v danom prostredí. Pôsobenie hazardu (cesty šírenia sa kontaminantu) je teda v závislosti od zraniteľnosti, resp. je definované zraniteľnosťou podzemnej vody:

hazardy (rôzne zdroje znečistenia)	□□	transport ovplyvnený zraniteľnosťou	□ □	podzemná voda, zvodeň, (využívané) pramene alebo studne

Hlavné kvalitatívne kritériá pre vyhľadávanie a využívanie strategických zdrojov podzemnej vody pre účely ich vyhľadávania a využívania sú nasledovné:

- biologická a mikrobiologická nezávadnosť vody
- dobrý chemický stav
- obsah stabilných izotopov kyslíka, vodíka, dusíka a rádionuklidu trícia

Medzi dôležité kvalitatívne kritériá, vyplývajúc z využitia strategických zdrojov podzemnej vody na pitné účely patrí biologická a mikrobiologická nezávadnosť vody.

Hodnotenie chemického stavu bolo urobené v roku 2009 pre všetky vyčlenené kvartérne aj predkvartérne útvary podzemnej vody (ÚPV) na Slovensku. Základom, z ktorého sa vychádzalo, boli výsledky monitoringu kvality podzemných vôd z roku 2007, združených z priemerných bodových do plošnej informácie a hodnotenie rizikovosti ÚPV z roku 2004. Stanovené prahové hodnoty sa dajú použiť ako optimálne kritérium kvality pre všetky ÚPV v BSK ako hodnotiace kritérium kvality podzemnej vody.

Obsah stabilných izotopov kyslíka, vodíka, dusíka a rádionuklidu trícia má pri vyhľadávaní strategických zdrojov podzemných vôd najvýznamnejšiu úlohu. Stabilné nuklidy deutérium a kyslík sú prírodnými zložkami prírodnej vody. Tvoria súčasť jej molekulového zloženia, pričom ich množstvo je

pomerne malé. Izotopovými analýzami vody z rôznych lokalít sveta sa zistilo, že hranice, v ktorých kolíšu koncentrácie deutéria, prevyšujú o rád prípadne viac hranice, v ktorých sa pohybujú koncentrácie ťažkého kyslíka. Uvedená skutočnosť sa vysvetľuje tým, že deutérium a vodík sa delia prírodnými procesmi efektívnejšie ako ľubovoľný iný pár stabilných nuklidov v dôsledku veľkého rozdielu v atómových hmotnostiach. Deutérium sa preto považuje za jeden z najzaujímavejších nuklidov z hľadiska procesov, ktorými voda prechádza v hydrologickom cykle a najmä podzemná voda v geologickom prostredí.

Uvedené skutočnosti sa dajú významne uplatniť ako kritériá genézy podzemnej vody, pre charakteristiku kolektorov a pri monitoringu týchto stabilných izotopov na zistenie retardácie podzemnej vody za iniciálnou vodou, ktorou sú spravidla zrážky, alebo voda povrchového toku.

Interpretácia obsahov stabilného izotopu dusíka v prírodných vodách je významná z hľadiska zistenia jeho pôvodu (zdroja), pretože znečistenie dusičnanmi je na Slovensku možno povedať najrozšírenejším v nížinných oblastiach. Geochemický osud dusíka v prírodných systémoch je veľmi komplikovaný s významnými sezónnymi zmenami, ktoré je možné pomocou izotopovej analýzy dešifrovať. Z tohto pohľadu je dôležitou súčasťou vyhľadávania a hodnotenia strategických zdrojov podzemnej vody.

Rádionuklid trícia sa používa na určenie veku vody, pričom sa využíva jeho dynamická rovnovážna koncentrácia v zrážkach. Odhliadnuc od sezónnych variácií, celoročné priemerné tríciové aktivity zrážok do roku 1952 ostávali na úrovni približne 5 TU. Zrážková voda, izolovaná od mladších a starších vôd, stráca svoju tríciovú aktivitu v súlade so zákonitosťami rádioaktívnej premeny. Polčas rozpadu trícia je $T_{1/2}$=12,262±0,004 rokov. Tríciová aktivita po roku 1952 mnohonásobne prevýšila pôvodnú prirodzenú hodnotu vplyvom umelého zavedenia trícia do kolobehu vody v prírode. V prípadoch, kedy je možné vylúčiť kontamináciu, dá sa určovať vek vôd do 50 až 60 rokov.

Tieto vlastnosti môžu byť použité ako kritérium vplyvu mladších vôd s potenciálnou kontamináciou, ktorá je nepriaznivým faktorom pre strategický zdroj podzemnej vody.

Uvedené kvalitatívne kritériá pre vyhľadávanie a využívanie strategických zdrojov podzemnej vody budú použité v konkrétnych vytypovaných oblastiach v BSK. Ich aplikácia, resp. vhodnosť použitia bude závisieť od špecifických prírodných a antropogénnych pomerov daných oblastí.

Poďakovanie. Tento článok bol vytvorený v rámci realizácie projektu „Ekotechnológia vyhľadania a hodnotenia náhradných zdrojov pitných podzemných vôd, pilotné územie BSK“ 26240220003, realizovaného na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

DETRITICKÉ GRANÁTY, TURMALÍNY A ZIRKÓNY SEDIMENTOV STRIHOVSKÉHO SÚVRSTVIA KRYNICKEJ JEDNOTKY (MAGURSKÝ PRÍKROV): ICH CHEMICKÉ ZLOŽENIE A MOŽNÝ PÔVOD

Katarína BÓNOVÁ[1], Ján BÓNA[2], Martin KOVÁČIK[2], Zuzana SIRÁŇOVÁ[3]

[1]Ústav geografie, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Jesenná 5, 040 01 Košice, katarina.bonova@upjs.sk
[2]Štátny geologický ústav D. Štúra – RC Košice, Jesenského 8, 040 01 Košice
[3]Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

Úvod

Strihovské súvrstvie (starší–mladší eocén) je súčasťou krynickej jednotky magurského príkrovu na východnom Slovensku. V predkladanom príspevku prinášame stručnú petrografickú charakteristiku a predbežné výsledky mikrochemickej analýzy vybraných ťažkých minerálov (granát, turmalín) ako aj CL štúdia zirkónov pochádzajúcich z klastických sedimentov jednotlivých litotypov súvrstvia. Študovali sa ťažké minerály z pieskovcov a mikrokonglomerátov (strihovské pieskovce s.s.) z lokalít Kamenica n/Cirochou a Košarovce (vz. KNC-1, 4; KOS-1), z pieskovcov tzv. „flyšového vývoja“ z lokality Giraltovce (vz. BZK-209) a z matrixu polymiktných zlepencov („pebbly sandstone“) z lokality Udavské (vz. UD-1). Na tomto základe je komentovaný možný zdrojový materiál študovaných sedimentov a s podporou údajov získaných paleoprúdovou analýzou je diskutovaná ich možná proveniencia.

Výsledky

Petrografia. Strihovské pieskovce reprezentované subarkózami, sublitarenitmi, menej (kalk)litickými arenitmi sú zväčša stredno- až hrubozrnné (miestami jemnozrnné), kremenno-drobové sivej farby. Obsahujú klasty silicitov, granitoidov, metamorfitov, bázických vulkanitov a karbonátov. V rámci „flyšového vývoja“ dominujú jemno- až strednozrnné karbonatické často laminované pieskovce sivej až sivomodrej farby. Predstavujú subarkózy a (kalk)litické arenity. Z litického materiálu sa v nich zaznamenali metamorfity. V zmysle Dickinsona (1985) možno zdrojovú zónu študovaných pieskovcov priradiť k typu proveniencie recyklovaného orogénu.

Ťažké minerály. **Granáty** tvoria ostrohranné nepravidelné fragmenty bez zachovania pôvodného tvaru zrna, menej často sa vyskytujú izometrické sčasti opracované zrná. Bývajú ružové, sporadicky oranžovočervené obyčajne bez inklúzií. Chemické zloženie detritických granátov pochádzajúcich **z pieskovcov a mikrokonglomerátov** (vz. KNC-1, 4; KOS-1) poukazuje na relatívne pestré horninové prostredie, v ktorom dochádzalo k ich vzniku. Vyskytujú sa najmä prp-alm granáty ($Alm_{73}Prp_{20}Grs_4Sps_3$), ďalej grs-prp-alm granáty ($Alm_{56}Prp_{27}Grs_{16}Sps_1$), prípadne sps-prp-alm granáty ($Alm_{77}Prp_{13}Sps_7Grs_3$), prítomné sú tiež takmer čisté almandíny (87 % Alm). Chemické zloženie väčšiny granátov indikuje metamorfózu vo fácii zelených bridlíc až nižšej amfibolitovej fácii. Vyšší obsah prp a grs komponentu súčasne môže poukazovať na zdroj granátu v mafickom granulite. Sporadickejšie sa vyskytujú sps-alm granáty s variabilným obsahom prp molekuly; grs-alm granáty, u ktorých sa chemické zloženie v smere centrálna zóna – periféria takmer nemení, sú vzácne. V prípade detritických granátov **z matrixu polymiktných zlepencov** (vz. UD-1) výrazne prevládajú grs-alm granáty (obsah alm sa pohybuje v intervale 60-78 %, podiel grs v rozmedzí 12 až 29 %). Variabilnejší je prp komponent (5 – 15 %). Chemické zloženie poukazuje na pôvod granátov v bázických metamorfovaných horninách – amfibolitoch. Menej sú zastúpené prp-alm granáty s významným podielom grs zložky ($Alm_{58}Prp_{26}Grs_{15}Sps_1And_1$), ktoré mohli vzniknúť v podmienkach granulitovej fácie; vyskytujú sa tiež prp-alm granáty ($Alm_{80}Prp_{17}Grs_2Sps_1$). Granáty obsahujú minimum inklúzií, vzácne sa vyskytuje Rt a Qtz. V sedimentoch “**flyšového vývoja**” (vz. BZK-209) sú z populácie granátov zastúpené sps-alm granáty s vyšším obsahom prp komponentu ($Alm_{63}Sps_{19}Prp_{14}Grs_3And_1$), prítomné sú tiež grs-alm granáty ($Alm_{66}Grs_{25}Prp_7Sps_2$). Vzácnejšie sa vyskytujú prp-alm granáty, ktoré v porovnaní s hrubodetritickým vývojom súvrstvia majú iba minoritné zastúpenie. Z uvedeného vyplýva, že hlavným zdrojovým materiálom granátov mohli byť metasedimenty najmä stredného stupňa metamorfózy (svory, ruly) a amfibolity. Takmer nezonálne sps-alm graná-

ty pravdepodobne pochádzajú z granitov resp. kyslých diferenciátov.

Turmalíny sú zastúpené krátkymi často ulomenými stĺpčekovitými zrnami s typickým ditrigonálnym obmedzením a vertikálnym ryhovaním. Menej často sa vyskytujú turmalíny ihličkovitého habitu. Iba ojedinele sa vyskytujú zaoblené zrná. Bývajú prehľadné až priesvitné so sklovitým leskom obyčajne hnedej až tmavohnedej farby. Vo väčšine prípadov ide o alkalické turmalíny, iba v jednom prípade (vz. KOS-1) sa zaznamenala prítomnosť vápenatého turmalínu (jadro). Turmalíny pochádzajúce **z pieskovcov a mikrokonglomerátov** (vz. KNC-1, 4; KOS-1) na základe rastovej (chemickej) zonálnosti možno rozdeliť do troch kategórií. Vyskytujú sa 1) zonálne zrná s detritickým jadrom a vyvinutým vnútorným aj vonkajším lemom resp. okrajovou zónou, 2) zonálne zrná bez detritického jadra a 3) nezonálne zrná. Jadrá i centrálne časti zonálnych zŕn sú najčastejšie reprezentované skorylom-dravitom, smerom k okrajovým zónam prechádzajú do dravitov. Vo vz. KOS-1 sa zaznamenali jadrá čiste dravitového zloženia (do 11,72 hm. % MgO); jedno detritické jadro odpovedalo skorylu (21,04 hm. % FeO, vz. KNC-1). Podľa diagramu indikujúceho prostredie vzniku turmalínov (Henry a Guidotti, 1985) študované zrná (detritické jadrá) pochádzajú z metapelitov a metapsamitov koexistujúcich i nekoexistujúcich s Al saturačnou fázou, časť turmalínov môže pochádzať z granitoidov (pegmatitov, aplitov) chudobných na Li. Takmer čisté dravity indikujú pôvod v metakarbonátoch a metapyroxenitoch, tiež v nízkovápenatých metaultramafitoch príp. metasedimentoch bohatých na Cr a V (sensu l. c.). Vnútorné i vonkajšie lemy (okrajové časti) ako aj nezonálne zrná indikujú vznik najmä v metapelitoch a metapsamitoch. Zrná koexistujúce s Al-saturačnou fázou vykazujú nízky až stredný obsah Ca a Ti - môžu pochádzať zo svorov a rúl. Turmalíny **z matrixu polymiktných zlepencov** (vz. UD-1) ako aj z klastík "**flyšového vývoja**" strihovského súvrstvia (vz. BZK-209) majú podobný charakter. Sú zonálne (obyčajne bez detritického jadra) a ich chemické zloženie poukazuje na vznik v metasedimentoch s alebo bez Al-saturačnej fázy. Nezonálne turmalíny typické pre vz. UD-1 indikujú vznik najmä v metasedimentoch bohatých na Al-saturačnú fázu. Z klasifikačného hľadiska ide o skoryly-dravity, ich chemické zloženie sa v profile centrálna zóna – okraj mení iba minimálne. Vo vzorke pochádzajúcej z „flyšového vývoja" sa identifikovalo nezonálne detritické zrno pôvodom z Ca-ultramafitov a Cr-bohatých metasedimentov (sensu Henry a Guidotti, 1985).

V rámci **zirkónovej populácie** možno v študovanom materiáli **(pieskovce a mikrokonglomeráty** - vz. KNC-1, 4; KOS-1) odlíšiť niekoľko samostatných skupín zirkónov: 1) zirkóny magmatického pôvodu, tzn. nesú znaky kryštalizácie priamo z taveniny prejavujúce sa pravidelným oscilačným zónovaním v celom profile zrna s minimálnymi prejavmi lokálnej rekryštalizácie. Oproti ostatným skupinám sú v minorite. 2) Ďalšiu skupinu tvoria zirkóny s mierne opracovaným habitom a koncentrickým zónovaním obyčajne vyvinutým okolo zdedeného jadra. 3) Zirkóny obsahujúce obyčajne nezonálne jadrá čiastočne resorbované, do ktorých prenikajú „zálivy" novej fázy narastajúceho zirkónu. Táto býva čiastočne resorbovaná a zatláčaná vo finálnom štádiu vývoja zirkónu zónou s nepravidelným oscilačným zónovaním. 4) Zirkóny s jadrom s výrazne rekryštalizovanou vnútornou štruktúrou, na ktoré dorastá zóna s koncentrickým až oscilačným zónovaním. Týmto trom skupinám pripisujeme metasedimentárny pôvod. Zirkóny z **matrixu polymiktných zlepencov** (vz. UD-1) majú charakter magmatických zirkónov 1) s pravidelným oscilačným zónovaním, obyčajne s dokonalým euhedrálnym obmedzením a často bez prejavov lokálnej rekryštalizácie, alebo 2) s vyvinutým sektorovým zónovaním v centre zrna často v kombinácii s oscilačným zónovaním. 3) Samostatnú skupinu tvoria nezonálne zrná indikujúce jednoštadiálnu rýchlu kryštalizáciu. 4) Zrná úplne prepracované zónami rekryštalizácie, u ktorých predpokladáme metamorfný pôvod. V sedimentoch "**flyšového vývoja**" (vz. BZK-209) možno pozorovať zirkóny magmatického i metamorfného pôvodu. Zirkóny, u ktorých predpokladáme pôvod v metamorfitoch vyššieho stupňa metamorfózy, sa vyznačujú zaobleným habitom a konvolútnym zónovaním až chaotickou vnútornou stavbou vyvinutou v celom profile zrna. Zirkóny magmatického pôvodu charakterizuje koncentrické až pravidelné oscilačné zónovanie, ktoré býva často vyvinuté okolo nezonálneho stredu zirkónu. Generálne možno konštatovať prevahu zirkónových zŕn pochádzajúcich z metasedimentov, vo vz. BZK-209 dominujú magmatické zirkóny (vzhľadom na počet študovaných zŕn).

Paleoprúdová analýza. Paleoprúdová analýza potvrdila paleotransport materiálu generálne z JV na SZ, resp. z J na S.

Diskusia a záver

Predbežné výsledky CL štúdia zirkónov a chemického zloženia vybraných ťažkých minerálov poukázali na heterogénne pôvodné horninové zloženie

klastického materiálu v sedimentoch. Pomerne pestrá asociácia granátov indikuje pôvod v rulách, menej v amfibolitoch. V hrubodetritickom vývoji strihovského súvrstvia sú však hojné aj prp-alm granáty, ktoré môžu pochádzať z granulitov. Almandíny s vysokým obsahom sps molekuly pochádzajú zrejme z granitov (pegmatitov). Analogické zloženie detritických granátov sa zaznamenalo v stratigraficky ekvivalentných súvrstviach na poľskej strane krynickej jednotky (Salata, 2004). Dominantná časť turmalínov pochádza z metasedimentov. Turmalíny pôvodne z metaultramafitov, metakarbonátov príp. Cr-bohatých metasedimentov sa v západnej časti flyšového pásma – v bielokarpatskej jednotke, o ktorej Potfaj in Bezák et al. (2004) predpokladá, že je paleogeografickým a v istom zmysle aj tektonickým ekvivalentom tzv. strihovského príkrovu (východná flyšová zóna), zatiaľ neidentifikovali (cf. Bačo et al., 2004). Zaujímavosťou je minimum zŕn pôvodne z granitov. CL štúdium zirkónov potvrdilo pôvod časti zirkónov v metamorfovaných horninách. Významný podiel na zirkónovej populácii v sedimentoch strihovského súvrstvia majú zirkóny z granitoidov a/alebo vulkanických hornín. Granitoidy a vulkanity v obliakovom materiáli konglomerátov a pieskovcov strihovského súvrstvia sa potvrdili aj petrograficky (napr. Nemčok et al., 1968; Mišík et al., 1991), tiež na poľskej strane krynickej jednotky (Wieser, 1967; Osczcypko et al., 2006). Štúdium obliakového materiálu (najmä kryštalinického charakteru) strihovských zlepencov poukázalo na prítomnosť červených ortorúl, červených a ružových granitov, ojedinele melafýrov resp. bázických vulkanitov a limburgitov, svorov a rúl, ryolitov resp. kremenných porfýrov (Marschalko et al., 1976; Mišík et al., 1991).

Mišík et al. (1991) považujú za hlavnú zdrojovú oblasť materiálu pre súčasnú krynickú jednotku tzv. juhomagurskú kordilieru, ktorá sa prejavila najmä v období eocénu. O existencii juhomagurskej kordiliery zásobujúcej materiálom magurský žľab uvažuje už Marschalko (1975), pričom predpokladá jej pohltenie v období oligocénu. Podľa Potfaja (1998) juhomagurská kordiliera existovala len do obdobia stredného eocénu. Osczcypko et al. (2006) uvažuje o možnej eocénnej exhumácii basementu maguského bazénu alebo oblasti vnútorných Karpát (resp. vnútorné Dacidy a/alebo terán Tisie) ako o hlavnom zdroji exotických obliakov kryštalinických hornín v krynickej jednotke. Litologická náplň megajednotky Tisie podstatne odpovedá predpokladaným zdrojovým horninám študovaných klastík – bežné sú ruly, svory, granitoidy aj amfibolity. Súčasťou kryštalického fundamentu (Baksa Complex) sú serpentinity a eklogity generálne identické s eklogitmi moldanubika Českého masívu, granulity však chýbajú (Horváth et al., 2003). Pozícia megajednotky Tisie v období vrchnej kriedy (cf. Haas & Péró, 2004) až eocénu (cf. Csontos & Vörös, 2004) poukazuje na možnú zdrojovú oblasť. Paleotransport materiálu vyplývajúci z paleoprúdovej analýzy tento predpoklad nevylučuje. Okrem segmentov kontinentálnej kôry je súčasťou zdrojového materiálu klastických sedimentov krynickej jednotky aj materiál plášťového pôvodu – ultrabázické horniny, ktorý vyplýva z pomerne hojného výskytu Cr-spinelov. Cr-spinely ako súčasť turbiditných pieskovcov strihovských vrstiev opísali Mišík et al. (1991); prítomné sú i v ekvivalentnom súvrství na poľskej strane krynickej jednotky (Oszczypko & Salata, 2005).

Literatúra

Bačo, P., Dzurenda, Š., Hvožďara, P., Potfaj, M., Repčiak, M., Abrham, M., Žáček, M., Veleba, B., 2004: Vonkajšie flyšové pásmo Západných Karpát – zhodnotenie z pohľadu šlichovej prospekcie, Reinterpretácia šlichového prieskumu na území Slovenska. *Čiastková ZS, Manuskript, Archív ŠGÚDŠ Bratislava, 206 s.*

Bezák, V. (ed.), 2004: Vysvetlivky k tektonickej mape Slovenskej republiky 1 : 500 000. *MŽP SR, ŠGÚDŠ, Bratislava, 71 s.*

Csontos, L. & Vörös, A., 2004: Mesozoic plate tectonic reconstruction of the Carpathian region. *Palaeogeogr. Palaoclim. Palaeoecology, 210, 1-56.*

Dickinson, W. R., 1985: Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones. In: Zuffa, G. G. (Ed.): Provenance of Arenites. *Reidel, Dordrecht, 333-363.*

Haas, J., Péró, C., 2004: Mesozoic evolution of the Tisza Mega-unit. *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch), 93, 297-313.*

Henry, D. J. & Guidotti, C. V., 1985: Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: An example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *Amer. Mineralogist, 70, 1-15.*

Horváth, P., Kovács, G., Szakmány, G., 2003: Eclogite and garnet amphibolite pebbles from miocene conglomerates (Pannonian basin, Hungary): Implications for the Variscan metamorphic evolution of the Tisza Megaunit. *Geol. Carpath., 54, 6, 355-366.*

Marschalko, R., 1975: Sedimentologický výskum paleogénnych zlepencov bradlového pásma a priľahlých tektonických jednotiek a prostredie ich vzniku. *Náuka o zemi, IX, séria Geol., 148 s.*

Marschalko, R., Mišík, M., Kamenický, L., 1976: Petrographie der Flysch-Konglomerate und Rekonstruktion ihrer Ursprungszonen (Paläogen der Klippenzone und der angrenzenden tektonischen Einheiten der Ostslowakei). *Západné Karpaty, séria geológia 1, 7-124.*

Mišík, M., Sýkora, M., Jablonský, J., 1991: Strihovské zlepence a juhomagurská kordiléra. *Západné Karpaty, sér. geológia, 14, 7-72.*

Nemčok, J., Koráb, T., Ďurkovič, T., 1968: Lithological investigation of conglomerate of Magura Flysch in East Slovakia. *Geol. práce, Zprávy, 44-45, 105-118.*

Oszczypko, N. & Salata, D., 2005: Provenance analyses of the Late Cretaceous – Palaeocene depisits of the Magura Basin (Polish Western Carpathians) – evidence from a study of the heavy minerals. *Acta Geol. Polonica, 55, 237-267.*

Oszczypko, N., Oszczypko-Clowes, M. & Salata, D., 2006: Exotic rocks of the Krynica Zone (Magura nappe) and their palaeogeographic significance. *Geologia, 32, 21-45.*

Potfaj, M., 1998: Geodynamics of the Klippen Belt and Flysch belt of the Western Carpathians. *In: Rakús, M. (Ed.): Geodynamic development of the Western Carpathians. GS SR, Bratislava, 143-154.*

Salata, D., 2004: Detrital garnets from the Upper Cretaceous-Paleogene sandstones of the Polish part of the Magura nappe and the Pieniny Klippen Belt: Chemical constrains. *Ann. Soc. Geol. Pol., 74, 351-364.*

Wieser, T., 1967: The crystalline basement complex of the Polish Flysch Carpathians. *Acta Geol. Acad. Scien. Hun., 11, 15-21.*

BIOSORPCIA A BIOAKUMULÁCIA HLINÍKA DRUHOM *ASPERGILLUS NIGER*

Katarína BORIOVÁ, Lenka ŠIMKOVÁ, Slavomír ČERŇANSKÝ, Peter MATÚŠ, Lucia ČANECKÁ, Marek BUJDOŠ a Alexandra ŠIMONOVIČOVÁ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina 1, 842 15, Bratislava, cernanskys@fns.uniba.sk

Úvod

Hliník je tretím najrozšírenejším prvkom v zemskej kôre. Je široko rozšírený v prírode a distribuovaný najmä vo vzduchu, vode, rastlinách a vyšších trofických úrovniach. Okrem prirodzeného výskytu hliníka má na jeho obsah v prostredí veľký vplyv aj ľudská činnosť. Je významnou súčasťou potravinárskych technológií najmä ako obalový materiál (fólie, plechovice) a taktiež je časté využitie jeho schopnosti odolávať korózii v rôznych priemyselných odvetviach (Turhan, 2006). Hliník je neesenciálny a toxický chemický prvok so schopnosťou akumulovať sa v živých organizmoch. Z tohto dôvodu je potrebné zabraňovať šíreniu zlúčenín hliníka v prostredí a tým i v potravových reťazcoch. V súčasnosti sú konvenčné metódy odstraňovania kovov a polokovov stále viac nahradzované alternatívnymi, vysoko efektívnymi, neagresívnymi a environmentálne "priateľskými" metódami, ku ktorým patrí aj biosorpcia a bioakumulácia kovov a polokovov mikroorganizmami, najmä baktériami, mikroskopickými hubami a riasami (Tuzen a Soylak, 2008).

Cieľom predkladaného príspevku je kvantifikovať schopnosť biosorpcie a bioakumulácie trojmocného hliníka biomasou mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger*.

Metodika

V biosorpčných a bioakumulačných experimentoch sme použili kmeň *Aspergillus niger*, ktorý bol pôvodne izolovaný z banskej oblasti (Banská Štiavnica - Šobov) (Šimonovičová, 2009). Sledovanie bioakumulácie i biosorpcie hliníka sme realizovali pomocou nádobkových experimentov.

V experimentoch zameraných na sledovanie bioakumulácie hliníka sme pripravili nasledovné systémy: do 100 ml Erlenmeyerových baniek sme pridali 40 ml Czapekovho-Doxovho živného média, 5 ml suspenzie spór *A. niger* kultivovaného na šikmom Sabouraudovom agare a 5 ml roztoku hliníka vo forme $Al_2(NO_3)_3$. Vytvorili sme systémy s rôznymi koncentráciami hliníka a to 1, 5, 10, 50, 100 a 1000 $mg.l^{-1}$ hliníka. Takto pripravené systémy sme kultivovali v tme pri laboratórnej teplote počas 30 dní. Následne sme oddelili biomasu od živného roztoku. Stanovili sme koncentráciu hliníka po bioakumulácii v živnom médiu pomocou metódy atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS). Ako kontrola slúžili systémy bez pridania hliníka. Všetky pokusy sme previedli v troch paralelných opakovaniach.

Pri sledovaní biosorpcie hliníka sme použili biomasu *A. niger* vo forme peliet, ktoré sme si pripravili pred samotnými biosorpčnými pokusmi v 250 ml Erlenmeyerových bankách, do ktorých sme pridali 150 ml Sabouraudovho živného média a 5 ml suspenzie spór *A. niger*. Takto pripravené systémy sme kultivovali v dynamických podmienkach na trepačke Heidolph Unimax 2010 pri 130 otáčkach za min. počas 2 dní. Filtráciou a premývaním veľkým množstvom destilovanej vody sme oddelili hubové pelety od živného média. V ďalších experimentoch sme použili mokrú peletizovanú biomasu v množstve 1 g alebo 5 g. Do 250 ml Erlenmeyerových baniek sme pridali 45 ml redestilovanej vody, 1 alebo 5 g hubových peliet, 5 ml roztoku hliníka vo forme $Al_2(NO_3)_3$ a 3 ml konc. HNO_3, aby sme predišli vyzrážaniu hliníka z roztoku. Koncentrácia hliníka v systémoch bola 1, 5, 10, 50 alebo 100 $mg.l^{-1}$. Takto pripravené systémy sme nechali 10 min. na trepačke pri 130 otáčkach za min. Potom sme roztoky prefiltrovali a v roztoku stanovili množstvo hliníka pomocou AAS. Ako kontrolu sme použili systémy bez pridania hliníka. Všetky experimenty prebiehali v dvoch paralelných opakovaniach.

Výsledky a diskusia

V Tab. 1 sú uvedené výsledky bioakumulácie hliníka živou biomasou *A. niger*. Vo všetkých systémoch sa po 30 dňoch kultivácie významne znížila koncentrácia hliníka o cca. 60-70 %, dokonca i pri

Tab. 1 Bioakumulácia Al biomasou *A. niger* po 30 dňovej kultivácii

Koncentrácia Al	**mg.l^{-1}**					
Koncentrácia Al v živnom médiu pred kultiváciou	0,93	4,66	9,32	46,60	93,20	989,40
Koncentrácia Al v živnom médiu po kultivácii	0,29	1,51	3,39	17,57	34,57	416,47

Pozn. Hodnoty koncentrácií Al po kultivácii sú priemernými hodnotami troch paralelných opakovaní

Tab. 2 Biosorpcia Al peletizovanou biomasou *A. niger*

Koncentrácia Al	**mg.l^{-1}**				
Počiatočná koncentrácia Al v roztoku	0,93	4,66	9,32	46,60	93,20
Koncentrácia Al v roztoku po biosorpcii (1 g biomasy)	0,23	1,95	4,25	22,59	46,55
Koncentrácia Al v roztoku po biosorpcii (5 g biomasy)	0,21	1,71	3,90	22,32	45,55

Pozn. Výsledky sú priemernými hodnotami dvoch paralelných opakovaní. Čas interakcie biomasy s roztokom hliníka bol 10 min. Hmotnosť biomasy bola 1 alebo 5 g.

tak vysokých počiatočných koncentráciách ako je 100 a 1000 mg.l^{-1} hliníka. Modus hmotnosti biomasy pri všetkých sledovaných koncentráciách bol 0,21 g.

Výsledky biosorpcie hliníka po 10 minútovej interakcii peletizovanej biomasy *A. niger* s roztokmi hliníka s rôznymi počiatočnými koncentráciami sú uvedené v Tab. 2. Podobne ako pri bioakumulácii, aj v prípade biosorpcie sa významne znížila koncentrácia hliníka v roztoku. Zníženie koncentrácie hliníka vo všetkých systémoch bolo 40 – 60 %. Rozdiel pri použití 1 alebo 5 g biomasy je na základe výsledkov zanedbateľný. Viacerí autori potvrdili, že vyššia hustota biomasy v roztoku znižuje biosorpciu kovov na biomasu (Luef et al., 1991; Pons a Fuste, 1993). Biosorpcia a bioakumulácia hliníka mikroskopickými vláknitými hubami neboli doposiaľ prezentované v domácej či zahraničnej literatúre.

Použitá literatúra

Luef, E., Prey, T., Kubicek, C.P., 1991: Biosorption of zinc by fungal mycelial wastes. Appl. Microbiol. Biotechnol., 34, 688-692.

Pons, M.P., Fuste, C.M., 1993: Uranium uptake by immobilized cells of *Pseudomonas* strain EPS 5028. Appl. Microbiol. Biotechnol., 39, 661-665.

Šimonovičová, A., 2009: Soil microscopic fungi of Slovakia II. Letter of alphabet from O to Z. Tlačiareň Kežmarok, Kežmarok, 124 s.

Turhan, S., 2006: Aluminium contents in baked meats wrapped in aluminium foil. Meat Sci., 74, 644-647.

Tuzen, M., Soylak, M., 2008: Biosorption of aluminium on *Pseudomonas aeruginosa* loaded on Chromosorb 106 prior to its graphite furnace atomic absorption spectrometric determination. J. Hazard. Mater., 154, 519-524.

Poďakovanie. Príspevok vznikol za finančnej podpory grantov APVT-20-010204, LPP-0038-06, VEGA 1/0272/08, VEGA/0159/08 a UK/163/2010.

KOMPOZITNÉ GRANITOVÉ SYSTÉMY V SPIŠSKO-GEMERSKOM RUDOHORÍ

Igor BROSKA[1] a Michal KUBIŠ[2]

[1]Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, P.O. Box 106, SK-840 05 Bratislava
[2]Geofos a.s.., Veľký diel 3323, SK- 010 08 Žilina

Úvod

Pekný príklad kompozitného granitového systému je vyvinutý v oblasti Betliara (Slovenské Rudohorie). Granitový komplex patrí ku špecializovaným granitom typu S a je odkrytý ako teleso o priemere 600 m. Tvoria ho (1) porfyrické a (2) equigranulárne granity umiestnené v slabo metamorfovaných paleozoických vulkanosedimentárnych horninách. V príspevku je prezentovaný model vzniku kompozitného granitového systému v Betliari, ako príklad genézy aj iných granitických telies v Spišsko-gemerskom Rudohorí.

Mineralogická a geochemická charakteristika granitových telies v Betliari

Rozšírenejšie porfyrické granity v Betliarskom telese obsahujú megakrysty alkalických živcov (1–4 cm) a kremeňa (0,5–3 cm), biotit a stredno až jemnozrnnú základnú hmotu. Základná hmota v podobných proporciách obsahuje podobne veľké zrná K-živca, albitu a kremeňa. Medzi akcesorickými minerálmi dominuje viditeľný turmalín. Equigranulárne alebo jemnozrnné a strednozrnné granity s priemerom zrna 0,1–2,0 mm obsahujú K-živce, kremeň, albit, a bielu sľudu. Porfyrický granit je silne peraluminózny s hliníkovým saturačným indexom ASI 1,2 až 1,6, equigranulárny granit vyvinutý na severnom okraji betliarskeho telesa má ASI až 1,4 do 2,4. V porovnaní s porfyrickým granitom je podstatne lepšie frakcionovaný. Je obohatený o fosfor (0,37 až 0,47 váh. % P_2O_5), má vysoký obsah Rb (553 až 697 $mg.kg^{-1}$) a zvýšený obsah inkompatibelných vzácnych kovov Nb (47–73 $mg.kg^{-1}$), Ta (14,3–18,2 $mg.kg^{-1}$) a W (21–38 $mg.kg^{-1}$) (Kubiš a Broska, 2010).

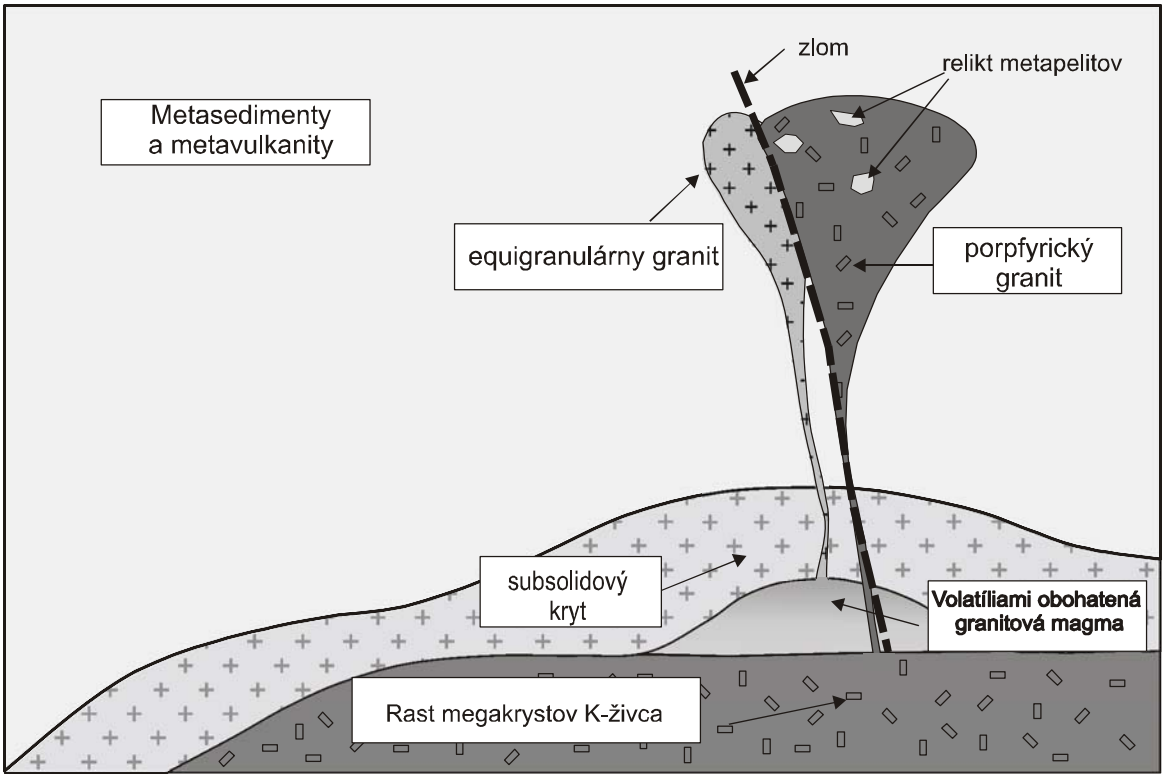
Mikrosondové datovanie monazitu porfyrických granitov indikuje vek 273 ± 13 Ma a in situ U–Pb SHRIMP zirkónové datovanie poskytlo vek 277,2 ± 1,9 Ma (Radvanec et al., 2009).

Vznik a evolúcia kompozitných granitových sytémov

Počas evolúcie granitového telesa v Betliari nešlo len o diferenciáciu magiem v magmatickom krbe a následnú tvorbu rôznych petrografických typov granitov, ale minimálne o dvojštadiálne umiestňovanie granitovej taveniny do vrchnej kôry (obr. 1).

Počas 1. štádia tvorby kompozitného granitového systému v oblasti Betliara intenzívne diferencovaná magma intrudovala do otvoreného zlomového sytému vo forme silov, ktoré vykryštalizovali ako rovnomernozrnité resp. equigranulárne jemno a strednozrnné granity. Diferencované taveniny boli pôvodne pravdepodobne generované pod krytom jemnozrnných nadložných granitov, ktoré v dôsledku tektonických udalostí po ich roztrhnutí uvoľnili cestu pre únik podložnej taveniny bohatej na volatílie. Následné granity po umiestnení do úrovne vrchnej kôry účinkom vlastných volatílii prekonali silné postmagmatické alterácie vedúce až k tvorbe greisenov so zvýšeným množstvom Nb-Ta-W-Th minerálnych fáz. Počas 2. štádia tvorby kompozitného granitového systému sa granity umiestňovali po tých istých tektonických ruptúrach ako equigranulárne, len v tomto prípade išlo o magmy z hlbšieho podložného rezervoára, kde bola vyvinutá kaša K-živcov, albitu, sľúd a kremeňa. Z tejto magmy potom vykryštalizoval hrubozrnný porfyrický granit resp. granitporfýr. Počas jeho umiestnenia a dekompresie celého systému došlo k natavovaniu resp. korózii fenokrystov, pričom zbytková tavenina rýchlo utuhla ako kremeň-albit-K-živcový matrix. Najmarkatnejší fenomén matrixu je prítomnosť viditeľného turmalínu. Tu treba zdôrazniť, že kryštalizácia turmalínu časovo nesúvisí s prítomným biotitom v granitporfýre, ale turmalín vznikal až po umiestnení granitovej intrúzie (Kubiš a Broska, 2010).

Zreteľné veľké rozdiely v obsahu prvkov s veľkým nábojom (HFSE) a prvkov vzácnych zemín (REE) medzi porfyrickým a equigranulárnym grani-



Obr. 1. Skica ilustrujúca následnosť evolúcie intruzívnych udalostí, ktoré formovali kompozitný granitový systém v Betliari (Kubiš a Broska, 2010).

tom granitom sa dajú doložiť aj v telese granitu v oblasti Dlhej doliny, na Hnilci pri Surovci, ale i inde v Slovenskom Rudohorí. Všade tu equigranulárne granity dosiahli vysoký stupeň frakcionácie, pričom sa znížil obsah Ti, Fe a Co, a naopak výrazne obohatili o inkompatibilné prvky Ta, Nb, Rb a Cs. V oblasti Dlhej doliny boli granity dokumentované vo vrtoch počas prieskumu na Sn (Malachovský et al., 1992). Na jednej strane sú tu v hĺbke cca 700 m v tzv. spodnom komplexe dvojsľudové monzogranity a biotitické porfyrické granity, na druhej strane vo vrchnom komplexe v hĺbke vrtu cca 500 m sú protolítionitové granity a vzácnokovové Li-F granity podobné Sn-W granitom z Čiech z oblasti Krásna alebo Cínovca. Najvyššie časti granitovej kupoly sú intenzívne alterované. Sú tu albitity resp. kremité albitity a po puklinách sú prejavy greisenizácie (Dianiška et al., 2002). Hranica medzi týmtito dvomi komplexami je ostrá, ale dá sa pochopiť v rámci modelu kompozitného granitového systému.

Poďakovanie: Práca vznikla vďaka podpore agentúry VEGA 0031.

Literatúra:

DIANIŠKA I., BREITER K., BROSKA, I., KUBIŠ M., MALACHOVSKÝ P., 2002: First phosphorus-rich Nb-Ta-Sn specialised granite from the Carpathians – Dlhá dolina valley granite pluton, Gemeric suoperunit, Slovakia. Geol. Carpathica, 53, spec. issue.

KUBIŠ, M., BROSKA, I., 2010: The granite system near Betliar village (Gemeric Superunit, Western Carpathians): evolution of a composite silicic reservoir. J. Geosci., *55*, 131–148.

MALACHOVSKÝ, P. ET AL. 1992: Záverečná správa, Gemerská Poloma Sn. Manuscript Geofond.

RADVANEC, M., KONEČNÝ, P., ONDREJKA, M., PUTIŠ, M., UHER, P., NÉMETH, Z., 2009: The Gemeric granites as an indicator of the crustal extension above the Late-Variscan subduction zone and during the Early Alpine riftogenesis (Western Carpathians): an interpretation from the monazite and zircon ages dated by CHIME and SHRIMP methods. Miner. Slov. *41*, 381–394.

ŠTÚDIUM SORPCIE OXOANIÓNOV AS(V), SB(V) A P(V) V SYSTÉME GOETHIT - HEMATIT

Lucia ČANECKÁ, Marek BUJDOŠ, Peter MATÚŠ, Ingrid HAGAROVÁ, Lenka ŠIMKOVÁ a Slavomír ČERŇANSKÝ

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

Úvod

Goethit (oxo-hydroxid železitý α-FeOOH) je jeden z najrozšírenejších a najstabilnejších oxidov železa v prírode. Kladný povrchový náboj robí z neho efektívny sorbent pre mnohé prvky (Schwertmann, 2000). Goethit sa môže mechanizmom dehydroxilácie transformovať na hematit, a to buď vplyvom ohrievania alebo mechanického tlaku (rovnica 1) (Cornell, 2003).

$$2\alpha - FeOOH \rightarrow \alpha - Fe_2O_3 + H_2O$$

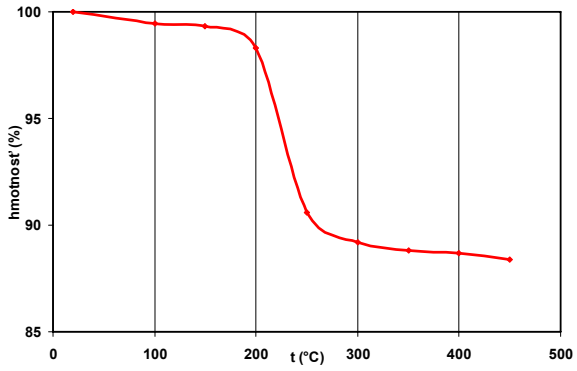
Hematit získaný ohrievaním pri nižších teplotách si zachováva ihlicovitú morfológiu jeho predchodcu-goethitu. Dochádza k vývinu mikropórov spôsobenému vylúčením vody. So zvyšujúcou sa teplotou 250-300°C rastú kryštály hematitu paralelne so zlučovaním sa mikropórov do mezopórov, čo je sprevádzané zvýšením sorpčnej kapacity sorbentu. Ihlicovité kryštály sú spočiatku neúplne usporiadané, ale pri opätovnom zvýšení teploty na viac ako 600°C dochádza k úplnému usporiadaniu kryštálov a vzniku čisto kryštalického materiálu (Cornell, 2003). Študované prvky, sú predmetom výskumu mnohých štúdií a predstavujú celosvetový problém, keďže arzén a antimón má vysoko toxické resp. karcinogénne účinky. Fosfor je dôležitý pre správny rast a vývin rastlín, jeho nadbytok však spôsobuje, že sa stáva nežiaducim. Postupy umožňujúce ich odstránenie z prostredia sú často založené na sorpcii, preto je nevyhnutné poznať sorpčné chovanie týchto prvkov voči dôležitým prírodným sorbentom (Chitrakar, 2006).

Metódy

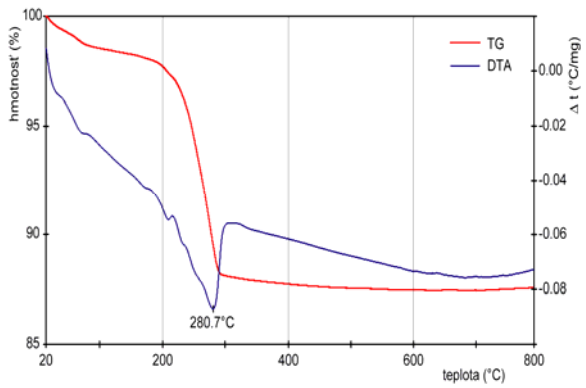
Goethit bol pripravený metódou podľa Böhma (Schwertmann, 2000). Zásobné roztoky aniónov boli pripravené z As_2O_5 (p.a., Lachema), $KSb(OH)_6$ (p.a., FLUKA) a KH_2PO_4 (p.a., Lachema) s použitím RDV. Na určenie čistoty a štruktúry vzoriek goethitu bola vykonaná termická analýza (DTA-TGA). Merný povrch goethitu S_{BET} bol stanovený metódou BET (analyzátor ASAP 2400, Micromeritics). Počiatočné koncentrácie študovaných analytov boli 250 µmol/g As(V), 550 µmol/g Sb(V) a 250 µmol/g k 0,025 g goethitu v 50 ml roztoku. Ako pozaďový elektrolyt bol použitý 0,1 mol/l KNO_3, pH roztokov bolo upravené na hodnotu pH=3,0 pomocou 1 mol/l HNO_3. Roztoky boli premiešavané na laboratórnej trepačke 24h a následne centrifugované a analyzované. Koncentrácie analytov boli v roztokoch stanovené metódou ICP-OES (ICP spektrometer Jobin-Yvon 70 Plus) pri vlnových dĺžkach As 193,690 nm, Sb 206,833 nm a P 213,618 nm. Goethit bol žíhaný v muflovej peci po dobu 3 hodín pri teplotách 100-450 °C.

Výsledky a diskusia

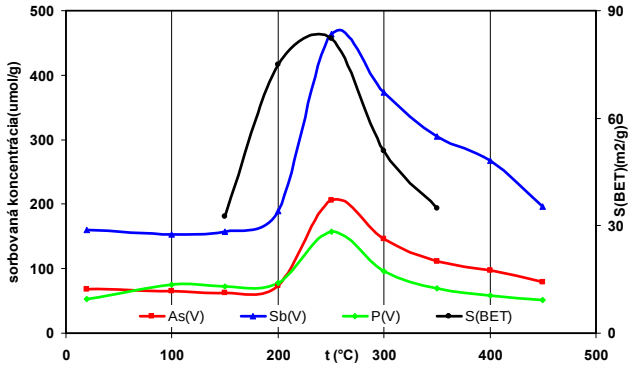
V experimente bol sledovaný vplyv zmeny povrchu goethitu, resp. hematitu na sorpciu analytov. Zmeny fyzikálnych vlastností goethitu modifikovaného pri rôznych teplotách boli sledované metódou DTA-TGA, ktorá bola vykonaná v rozsahu 20-800 °C. Zistený bol úbytok hmotnosti goethitu do 0,6 % pri 100 °C, až po 11,6 % pri 450 °C (Obr. 1), čo korešponduje aj s DTA-TGA záznamom (Obr. 2), ktorý ukazuje výrazný pokles hmotnosti goethitu pri teplote 200-300 °C, čo je teplota pri ktorej sa goethit (α-FeOOH) transformuje na hematit (α-Fe_2O_3).



Obr. 1: Úbytok hmotnosti goethitu pri jeho tepelnej úprave



Obr. 2: Termická analýza (DTA-TGA) goethit



Obr. 3: Priebeh sorpcie analytov na tepelne upravený goethit (hematit)

Pred samotným uskutočnením experimentu bol goethit ohrievaný pri rôznych teplotách, a zaujímala nás jeho sorpčná kapacita, resp. priebeh sorpcie študovaných oxoaniónov v systéme goethit - hematit. Na Obr. 3 sú prezentované výsledky, z ktorých vidieť, že so zvyšujúcou sa teplotou sa zvyšuje aj množstvo nasorbovaných iónov pričom najvýraznejší vplyv tepelnej modifikácie je pri 200-300 °C, keď sa množstvá sorbovaných iónov zvýšili o viac ako 200 %. Je to spôsobené stratou -OH skupín z povrchu sorbentu procesom dehydroxylácie. Pri opätovnom zvýšení teploty pozorujeme pokles sorpčnej kapacity sorbentu, a to až na úroveň tepelne neupraveného goethitu (pri 450 °C). Naše zistenia korešpondujú s výsledkami získanými metódou BET pomocou adsorpcie dusíka pri teplote kvapalného dusíka po aktivácii pri teplotách 150-350 °C (obr. 3).

Záver

Výsledky poukazujú na to, že jedným z aspektov sorpcie oxoaniónov na goethit resp. hematit je štruktúra povrchu adsorbentu. Pri zahrievaní goetitu dochádza k jeho premene na hematit, pričom táto transformácia výrazne ovplyvňuje priebeh sorpcie, a to jej počiatočným zvýšením o viac ako 200 % v rozmedzí teplôt 200 - 300 °C a opätovným znížením (t > 350°C) až na pôvodnú úroveň, ktorú sme namerali pri tepelne neupravenom sorbente. Je to spôsobené štrukturálnym zmenám hematitu, ku ktorým dochádza počas ohrievania.

Poďakovanie. Práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. LPP-0188-06, LPP-0038-06 a grantom VEGA č. 1/0272/0

Literatúra

Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000: Iron oxides in the laboratory. Wiley-VCH, Weinheim, s. 67

Cornell, R.M. , Schwertmann, U., 2003: The iron oxides. 2. vyd. Wiley-VCH, Weinheim, 365s.

Chitrkar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., Hirotsu, T., 2006: Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. J. Colloid Interface Sci., 298, 602-608

„SERPENTINICKÉ“ PÔDY NA FLYŠOVÝCH KOMPLEXOCH CENTRÁLNO-KARPATSKÉHO PALEOGÉNU VÝCHODNÉHO SLOVENSKA

Ján ČURLÍK, Renáta HODOSSYOVÁ, Ondrej ĎURŽA, Ľubomír JURKOVIČ

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

Úvod

Pôdy vyvinuté na ultrabázických horninách (serpentinitoch) sú často predmetom osobitného štúdia. Typické serpentinické pôdy sa nachádzajú v mnohých krajinách sveta (Taliansko, Kamerun, Francúzsko, Grécko, Turecko, Portugalsko, Česko, Poľsko ai.). Tieto pôdy sa vyznačujú anomálnymi obsahmi niektorých potenciálne toxických stopových prvkov ako *sú chróm a nikel*, v menšej miere kobalt, vanád, molybdén a arzén, vysokým podielom horčíka a železa, nízkym podielom vápnika a draslíka. Majú neutrálnu až silne alkalickú reakciu. Nízky pomer Ca/Mg je zapríčinený vysokým zastúpením horčíka. Stopové prvky ako Cr a Ni môžu byť v bioprístupnej forme, čo sa môže odraziť endemickou flórou, alebo prejavmi toxicity na biotu a na jednotlivé zložky životného prostredia (Brooks,1987; Oze et al., 2004; Quantin et al., 2008).

V posledných rokoch sme sa v rámci projektu APVV „Biogeochemické aspekty transférov potenciálne toxických stopových prvkov vo flyšových pôdach Východného Slovenska a ich environmentálne dôsledky“ zaoberali pôdami, ktoré vykazovali rozdielne, niekedy vysoké koncentrácie Cr a Ni (Co, Mo, V), ktoré často významne prekračujú limity pre pôdu. (Čurlík a Ďurža, 2008; Ďurža et al., 2008). Geogénna povaha ich kontaminácie bola potvrdená profilovými trendmi obsahov prvkov aj výsledkami niektorých geochemických štúdií hornín (ílovcov, pieskovcov a zlepencov), v ktorých boli zistené anomálne koncentrácie Cr a Ni, ako aj úlomky ultrabázik (Soták et al., 1990, 1991; Soták a Bebej, 1996; Hrnčárová et al., 1999; Spišiak et al., 2001). Autori týchto štúdii vyslovili názory o možnej derivácii týchto sedimentárnych hornín zo substrátov vrchnej kôry.

Predmetné pôdy, ktoré sme označili ako „serpentinické“, neboli doteraz v našej literatúre podrobnejšie opísané. Cieľom predkladanej štúdie je poukázať na profilovú dynamiku Cr a Ni (Co, Mo, V) v závislosti od pedogenézy a prispieť tak k poznaniu genézy tejto zaujímavej skupiny pôd, poukázať na potrebu ich klasifikačného zatriedenia, ktoré nie je doteraz riešené. Podobné pôdy na zmiešaných redeponovaných periglaciálnych sedimentoch v znosových oblastiach Szklarského ultrabázického masívu v Poľsku popísal Kierczak et al. (2007).

Materiál a metódy

„Serpentinické“ pôdy boli sledované v pomerne dlhom pásme medzi Vranovom n/Topľou – Petrovcami – Sabinovom – Šambronom až Zamagurím. Podľa geologických podkladov sú ich výskyty medzi Sabinovom až Starou Ľubovňou viazané na hutianske súvrstvie (najmä na tzv. šambronske vrstvy), ktore ležia nad bázou hutianskeho súvrstvia (spodný priabón). V oblasti medzi Vranovom n/Topľou a Pavlovcami sú viazané na zuberecké súvrstvie, ktoré ktoré je zaradené do vrchného priabónu. Pretože stratigrafická pozícia hornín bohatých na Cr a Ni nie je dostatočne vysvetlená a samotné šambronské vrstvy sú rôzne interpretované (Gros et al., 1999), podkladom pri terénnom výskume boli dostupné údaje o obsahu Cr a Ni a nie stratigrafická príslušnosť. Terénny výskum bol orientovaný najmä na pôdy s menším prekryvom kvartérnych sedimentov, ktoré odrážajú zloženie podložných hornín.

V tomto pásme bolo odobratých a analyzovaných cca 80 zmesných vzoriek z humusových horizontov pôd. Na základe výsledkov chemických analýz boli vybraté charakteristické lokality, na ktorých boli vykopané pôdoznalecké sondy do hĺbky 120 až 150 cm. Pôdy boli popísané a z jednotlivých genetických horizontov boli odobraté pôdne vzorky v objeme 4 – 5 kg. Odobraté vzorky boli vysušené pri laboratórnej teplote, mierne predrvené v porcelánových miskách a preosiate za sucha na získanie frakcie pod 2 mm. Táto frakcia po kvartovaní bola použitá na pôdne a chemické analýzy. Celkové chemické analýzy pôd boli realizované v akreditovaných laboratório-

riách ACME labs (Vancouver) Kanada. Pôdne analýzy (zrnitosť, CEC, obsah karbonátov, obsah humusu, nasýtenie bázami) boli robené v certifikovaných laboratóriách VÚPOP Bratislava. Hodnoty aktívnej a výmennej reakcie (pH), elektrická vodivosť (EC) boli merané v laboratóriu Katedry geochémie PriF UK v Bratislave podľa zaužívaných metodík.

Morfologická charakteristika pôd

Flyšové horniny sú najčastejšie prekryté eluviálno-deluviálnymi kvartérnymi pokryvmi, ktoré boli derivované (zvetrávaním) z podložných materských hornín. História ich zvetrávania, ako aj následný transport zvetranín svahovými pohybmi a ich pedogénna transformácia, závisia od charakteru hornín, reliéfu, klimatických vplyvov a lokálneho zamokrenia. Preto aj charakter pôdneho krytu sa často mení. Na konvexných formách reliéfu, ktorý je (často) zmladzovaný eróziou sú vyvinuté ako najrozšírenejší pôdny typ kambizeme, najmä na typickom flyši (striedanie pieskovcov a ílovcov). V konkávnych formách reliéfu, so súčasným či bývalým zamokrením, sú prítomné najčastejšie kambizeme pseudoglejové a na hlbších bezskeletnatých prekryvoch pseudogleje. Menej často, najmä na karbonátových členoch flyša, sú vyvinuté kambizeme rendzinové až pararendziny. V študovanom území sú však zriedkavé. Tieto pedogenetické procesy sa odrážajú aj vo vlastnostiach pôd a v ich chemickom zložení. Pre potreby tohto príspevku bol vybraný príklad - *kambizem luvizemná* a jej morfologické charakteristiky.

Kambizem luvická

Lokalita: Šarišské Sokolovce

Rastlinný kryt: pôvodne orná- teraz spustnutá pôda

Pôdotvorný substrát: delúvium na flyši (Šambronské vrsty)

Morfologický popis:

0 - 34cm Ao: ochrický humusový, biopóry, dobré prekorenenie, hnedá až hnedošedá, ílovohlinitá, drobnohrudkovitá, nevýrazné železité povlaky a škvrny, drobný skelet do 5 cm, pieskovce

34 - 67cm Bvl: luvický horizont, lokálne korienky, výrazné znaky laterálnej iluviácie po svahu, humusoílovité povlaky a výplne, hnedá, škvrnitá, hlinitá, hrudkovitá až prizmatická, rozpadavá, škvrnitosť podmienená humusoílovitými zátekmi, hrubozrnnejší skelet 5-15cm, málo opracovaný až neopracovaný, Fe, Mn škvrny a povlaky

Pod 67cm: substrát-zmiešané deluviálne sedimenty s úlomkami ostrohranných pieskovcov (3- 25cm) flyš (šambronské vrstvy), na skelete povlaky ílu. Tento horizont je slabo uľahnutý a vzhľadom na pomerne dobrý odkryv sú evidentné znaky laterálnej iluviácie kolodidov po svahu (Obr. 1).

Obr. 1. Kambizem luvizemná (KMl) Šarišské Sokolovce, na deluviálnych sedimentoch flyša (šambronské vrsty). Vpravo výrazné humuso- ílovité povlaky na štruktúrnom agregáte v B-horizonte.

Základné chemické charakteristiky „serpentinických“ pôd flyša

Základné pôdne charakteristiky a chemické zloženie vybratých pôd sú uvedené v Tab. 1. Okrem vyššie uvedených profilov sú v nich zahrnuté aj niektoré iné ďalšie príklady geochemicky anomálnych pôd (kambizem pseudoglejová z lokalít Petrovce Stráne a Radvanovce, kambizem typická - Petrovce za Baniskom).

Pôdna reakcia (pH_{H2O}) skúmaných pôd je slabo kyslá až neutrálna vo vrchných horizontoch, do hĺbky hodnoty stúpajú a lokálne dosahujú až limit zasolených pôd (pH > 8,5) Je to pravdepodobne spôsobené vyššími obsahmi Mg a iných elekrolytov v sorpčnom komplexe, o čom svedčí aj nárast mernej elektrickej vodivosti s hĺbkou. Podobné trendy hodnôt pH sa vyskytujú v niektorých českých serpentinických pôdach (Quantin et al., 2008).

Charakteristickým znakom študovaných pôd vysoké obsahy MgO a Fe_2O_3, ktoré rastú s hĺbkou. Samozrejme tento trend v jednotlivých pôdach v závislosti od pedogenézy sa hĺbkovo môže meniť. Naproti tomu obsahy Ca sú podstatne nižšie ako Mg, čo určuje aj nízky pomer Ca/Mg, ktorý je charakteristický pre serpentinické pôdy a niektorí autori ho používajú na zistenie pôvodu substrátov pôd z ultrabázických hornín (Shaw et al., 2001).

Tab.1: Zakladné pôdne charakteristiky a chemické zloženie vybratých pôd.

Vzorka	P.Typ	Hĺbka	pH/ H_2O	EC/H_2O	TOT/C	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	CaO/MgO	Cr	Ni
		cm			%							$mg.kg^{-1}$	
Šariš. Sokolovce	KM m	10-15	5,97	93	1,4	5,04	1,19	2,08	1,48	0,43	0,34	164,2	61
	KM m	30-40	6,71	57	0,7	5,47	1,09	2,44	1,6	0,51	0,38	150,5	65
	KM m	60-70	7,15	64	0,34	6,11	1	2,47	1,88	0,58	0,37	143,6	71
	KM m	70-90	7,47	80	0,31	6,99	1,11	2,43	2,46	0,76	0,37	171,0	99
Petrovce Breziny	PG m	6-12	5,71	118	1,55	5,45	1,04	2,63	1,53	0,59	0,46	177,8	90
	PG m	30-37	6,03	35	0,85	5,61	0,98	2,67	1,63	0,44	0,32	205,2	111
	PG m	50-60	5,81	72	0,36	7,41	0,8	2,96	2,19	0,41	0,22	198,4	125
	PG m	80-90	5,84	117	0,22	7,60	0,55	3,19	2,52	0,5	0,24	143,6	95
	PG m	100-120	6,12	118	0,19	7,40	0,69	3,26	2,53	0,47	0,22	143,6	85
Pavlovce Hôrka	KM m	5-15	6,18	81	1,4	4,61	0,87	2,24	3,84	0,33	0,10	649,9	269
	KM m	50-60	6,89	61	0,57	6,47	0,73	2,25	6,82	0,46	0,08	738,9	517
	KM m	90-110	8,25	85	0,73	5,67	0,63	2,14	8,61	1,61	0,22	807,3	617
Petrovce Stráne	KM g	0-20	5,25	150	2,17	6,40	1,02	2,92	1,92	0,4	0,25	171,0	91
	KM g	40-50	5,59	75	0,8	6,67	1,01	2,91	2,03	0,4	0,23	164,2	96
	KM g	70-80	6,14	44	0,37	7,06	0,94	3,11	2,24	0,47	0,25	164,2	102
Petrovce za Baniskom	KM m	0-20	5,42	77	1,22	5,25	1,06	2,76	2,03	0,37	0,22	239,4	125
	KM m	40-60	5,79	35	0,61	5,60	1,01	2,75	2,17	0,33	0,18	232,6	135
	KM m	70-90	6,05	42	0,4	6,47	0,89	2,84	2,48	0,37	0,18	239,4	149
Radvanovce	KM g	0-20	7,17	219	1,57	5,76	0,71	2,75	1,97	0,8	0,48	184,7	114
	Km g	50-60	7,42	103	0,37	6,74	0,74	2,71	2,18	0,63	0,34	253,1	146

Študované pôdy sa nevyznačujú vyrovnanými chemickými vlastnosťami, čo odráža rozdiely v zložení substrátov pôd a v pedogenetickom vývoji, ktorý sa odráža v rozdielnych pôdnych typoch, ale aj v samotnej dynamike flyšovej oblasti, ktorá je charakteristická prejavmi erózie a zosuvov, na jednej strane a akumuláciou materiálu v znosových oblastiach, čo narúša profilovú dynamiku zmien.

Takéto geogénne kontaminované pôdy nemajú v súčasnosti v našej klasifikácii svoje postavenie. Stupeň ich geogénnej kontaminácie by sa mal odraziť aspoň na úrovni foriem, prívlastkom *kontaminovaná* (napr. kambizem kultizemná, kontaminovaná).

Závery

Pôdy podobné serpentinickým sú bohaté Cr, Ni (Co, Mo, V). Ich obsahy kolíšu pri Cr v rozsahu od 82 do 807 $mg.kg^{-1}$ s priemerom 222 $mg.kg^{-1}$ a u Ni od 20 do 617 $mg.kg^{-1}$ s priemerom 89 $mg.kg^{-1}$. Tendencie zvýšovania ich obsahov do hĺbky, najmä u kambizemí, súvisí s pribúdaním nezvetetraných úlomkov hornín. Naproti tomu pseudoglej ukazuje tendenciu obohatenia v pseudoglejovom horizonte, čo je už výsledok pedogenézy, pri ktorej sa obohacujú sekundárne oxidy železa o Cr a Ni.

Študované pôdy sú tiež charakteristické vysokým podielom horčíka a železa s nárastom obsahov do hĺbky, nízkym podielom Ca a Na a slabo kyslou až alkalickou reakciou. Pomer Ca/Mg je nízky, čo poukazuje na to, že materské substráty týchto pôd - flyšové sedimentárne horniny - boli derivované z ultrabázických hornín.

Tieto geogénne kontaminované pôdy, u ktorých sú možnosti prechodu potenciálne toxických stopových prvkov (Cr a Ni) z pôd do rastlín, by sa mali mať svoje miesto aj v klasifikačnom systéme, najmenej na úrovní foriem.

Poďakovanie: Príspevok vznikol vďaka podpore projektov APVV-0231-07 a VEGA 1/0238/08.

Literatúra

Brooks, R, 1987: Serpentine and its vegetation: A multidisciplinary approach, Dioscorides Press, Portland, Oregon, 454 p.

Čurlík, J. a Ďurža, O., 2008: Geogénna kontaminácia pôd vo východoslovenskom flyši: niektoré environmentálne implikácie. In: Jurkovič L. (Ed.) Cambelove dni, 2008 - Geochémia – základná a aplikovaná geoveda. Remata, UK Bratislava, s. 55-59

Ďurža, O., Čurlík, J., Jurkovič, Ľ., 2008: Geogénna kontaminácia pôd vo flyšovej oblasti Východného Slo-

venska: Vzťah k horninovému prostrediu. In: Jurkovič L. (Ed.) Cambelove dni, 2008 - Geochémia – základná a aplikovaná geoveda. Remata, UK Bratislava, s. 3-7

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

Kierczak, J., Neel, C., Bril, H., Puziewicz, J., 2007: Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. Geoderma, Vol. 14, 165 – 177

Oze, Ch., Fendorf, S., Bird, K., Robert,D., Coleman, G., 2004: Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the Franciscan complex of California. American Journal of Science, Vol. 304, 67-101

Shaw, J. N., West, L. T. & Hajek, B. F. 2001. Ca-Mg ratios for evaluating pedogenesis in the piedmont province of the southeastern United States of America. Can. J. Soil Sci. 81: 415 – 421.

Soták, J. a Bebej 1996: Serpentinic sandstone from the Šambron – 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. Comenianea, Geologica, 45, 117 - 125

Soták, J., Križáni, I., Spišiak, J., 1991: Stratigrafická pozícia a sedimentológia merníckych zlepencov. Geol. Práce, Spr., 92, 53 – 69

Spišiak, J., Soták, J., Biroň, A., Mikuš, T. 2001: Cr spinely zo serpentinických pieskovcov šambronskej zóny. Mineralia Slov., 33, 5, 499 – 504

PRIESTOROVÉ ROZMIESTNENIE PETROGENETICKÝCH SKUPÍN RYOLITOV JASTRABSKEJ FORMÁCIE STREDOSLOVENSKÝCH NEOVULKANITOV

Rastislav DEMKO[1] a Jakub BAZARNIK[2]

[1]Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava 817 04, SR
[2]Institute of Geological Sciences, Polish Academy of Sciences, Krakow Research Centre, Senacka 1, 31-002 Krakow, Poland

Vulkanická činnosť v oblasti stredného Slovenska bola dôsledkom kolízie bloku Západných Karpát so stabilizovanou európskou platformou v neogéne. Ryolitový vulkanizmus nastúpil ako samostatná vulkanická fáza vo vrchnom sarmate po predchádzajúcej mohutnej fáze andezitového vulkanizmu. Po vyznení ryolitového vulkanizmu nastúpil samostatný subalkalický bázický vulkanizmus nasledovaný v závere produkciou alkalických bazaltov.

Zložením ryolitov stredného Slovenska sa v minulosti zaoberal Fiala (1957, 1962), Karolus (1964) a Forgáč (1970). Procesy K-metasomatózy spätej s ryolitovým vulkanizmom opisuje Fiala (1952), Šalát (1953), Hojstričová (1975), Forgáč (1975), Brlay (1965), Fiala (1962), / všetci v Forgáč (1981), Böhmer (1961) a Forgáč et al. (1985). Detailnej geochémii sa venuje práca Forgáča (1970). Následne geochémiu a petrológiu hornín štiavnického stratovulkánu vrátane ryolitov jastrabskej formácie spracovali Lexa et al. (1997, 1998). Geochémia ryolitov jastrabskej formácie (RJF) bola komentovaná tiež v rámci geochemického atlasu (Marsina et al., 1999).

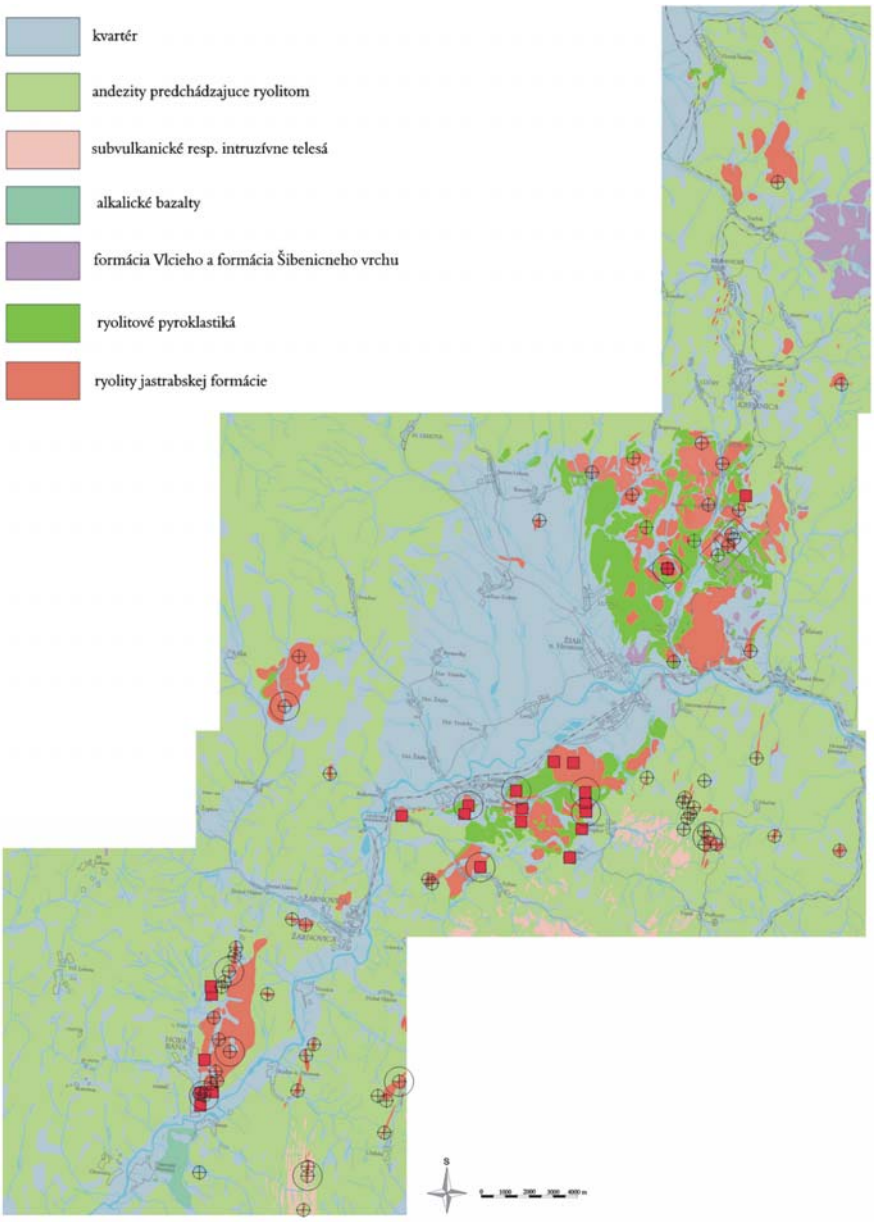
V minulosti sa viacero prác dotklo priestorovej distribúcie RJF a petrografickej a geochemickej variability. Na previazanosť eruptívnych centier ryolitového vulkanizmu na výrazné tektonické zlomové štruktúry upozorňujú a diskutujú mnohí autori: Karolus (1967); Fiala (1952, 1957, 1960); Rozložník (1966); Forgáč & Karolus (1968); Forgáč, Zbořil & Bodnár (1969); všetci v Forgáč (1970). Tektonický vývoj týchto štruktúr neskôr rozoberajú Konečný et al., (2003), resp. Lexa et al., (1998) a Konečný et al., (1998).

Petrografické rozdiely spočívajúce najme na prítomnosti sanidínu v asociácii porfyrických výrastlíc, tzv. plagioklasové a sanidínové ryolity, diskutuje Forgáč (1970), neskôr Hojstričová (1982). Priestorové rozmiestnenie petrografických typov aplikujú pri regionálnych geologických mapách Lexa et al., (1998) a Konečný et al., (1998). Ako uvádza Forgáč (1970), plagioklasové a sanidínové ryolity sa nachádzajú často spolu. Priestorovým rozšírením a väzbou na tektonické línie sa prekrývajú a miestami vzájomne prestupujú. Plagioklasové a sanidínové ryolity nie je možné hodnotiť ako geneticky odlišné typy hornín, ktoré vystúpili na povrch z rôznych magmatických rezervoárov. Rozdiely v ich petrografickom a chemickom zložení závisia od stupňa kryštalizácie magmy pod povrchom pred erupciami (Forgáč, 1970). Pretože spoločná prítomnosť ryolitov plagioklasového a sanidínového typu je potvrdená v rámci jednotlivých vulkanických centier (napr. lok. Jelšový potok, Bartošova Lehôtka), sú petrografické rozdiely výsledkom erupcií ryolitovej magmy z rôznych hĺbok zonálnych magmatických rezervoárov. Tento koncept podporuje aj častá chemická nerovnováha medzi plagioklasmi a sanidínom v plagioklas sanidínových ryolitoch (synerupčné miešanie rôzne diferencovaných zonálne stratifikovaných ryolitových magiem).

Lexa (1969) na základe distribúcie Si,-Na-K a normatívneho Qtz/Kfs rozdelil ryolity na petrogenetické nezávislé skupiny, kde odlíšil skupinu tzv. *Hlinícke ryolity*, ktoré môžu byť produktom diferenciácie andezitovej magmy, a tzv. *Kremnické ryolity*, ktoré nemôžu byť produktom tejto diferenciácie, a majú preto byť nezávislé. Toto rozdelenie neskôr kritizuje Forgáč (1981) kvôli alteračnej redistribúcii alkálií, ale rôzny vplyv stupňa magmatickej diferenciácie na osobitosti K_2O/Na_2O diskutuje skôr (Forgáč, 1970). Lexa et al. (1997, 1998) odstúpili od myšlienky dvoch nezávislých skupín ryolitov, ale trvajú na relatívnej nezávislosti od andezitového vulkanizmu keď predpokladajú dominantne anatektický pôvod ryolitov.

Geochemická charakteristika ryolitových hornín

Chemicky, vzhľadom na osobitý peraluminózny „S-typový“ charakter, vysoký obsah K_2O a nízky obsah CaO 1,66-0,09 hmot.%, ktorý je primárnou



Obr. 1. Mapa petrogenetických skupín ryolitov jastrabskej formácie. Vyčlenené skupiny G1 ⌖ diferencované ryolity s Kfs ± Qtz, G2 △ intermediálna, G3 ■ primitívna s Amf + Pl ± Kfs ± Qtz. Izotopové hodnoty $^{143/144}$Nd sú znázornené ○ εNd (-1,57; -1,41); ◇ εNd (-3,9; -3,33). Graficky spracoval Šesták, 2010.

magmatickou črtou RJF sa jedná o *subalkalické vysokodraselné peraluminózne ryolity s normatívnym kremeňom a korundom*. Chemické zloženie ryolitov diktuje na úrovni hlavnej silikátovej analýzy % obsah a kvalita porfyrických výrastlíc Amf-Bt-Pl-Kfs-Qtz. Variabilita zastúpenia porfyrických výrastlíc je dôsledkom rôzneho stupňa magmatickej diferenciácie, o ktorej ako príčine uvažuje už Forgáč (1970) - plagioklasové a sanidínové ryolity. Úloha vplyvu P-T-H_2O na rozmanitosť asociácie kryštalizujúcich fáz je doložená termodynamickým modelovaním (Demko & Biroň, 2009). Distribúcia LILE, HFSE, REE je výrazne dynamická a kontroluje ju súbor magmatických procesov - tavenie, kryštalizácia, asimilácia, mixing.

Pre výrazne peraluminózny charakter RJF sa uvažovalo o anatexnom tavení metasedimentov (Marsina et al., 1999) účinkom tepla generovaného z blízkych kôrových intrúzií bázických magiem (Demko et al., 2008). Avšak nové izotopové dáta ^{87}Sr/^{86}Sr a ^{143}Nd/^{144}Nd ukazujú priame prekrytie izotopového zloženia RJF a priestorovo a časovo blízkych andezitov, čím je doložená ich petrogenetická príbuznosť. Ryolity JF sú potom produktom pretavenia bázických vysoko solidifikovaných magiem s amfibolom, ktoré pre svoju vysokú viskozitu a skeletizáciu ostali umiestnené v kôre bez možnosti erupčného prejavu. Príkon nových injekcií bázických tavenín s vysokou teplotou generoval novú etapu tavenia a produkciu materskej ryolitovej

magmy, ktorá sa vzhľadom na rôzny stupeň diferenciácie prejavovala na povrchu erupciami ryolitových magiem niekoľkých petrogenetických skupín G1, G2, G3, ktoré boli identifikované na základe distribúcie Nb-Zr-Y-Ti-La (Demko et al., 2008). Prostredníctvom korelácii na úrovni silikátových analýz a stopových prvkov boli identifikované výrazné súvislosti hlavne medzi Al/Ti-Zr a REE, ktoré dokladajú významnú úlohu amfibolu a zirkónu ako fáz kontrolujúcich zloženie RJF a relatívny stupeň diferenciácie RJF. Tieto faktory majú priamy vplyv na determináciu petrogenetických skupín G1-G3. Ďalšou nespornou výhodou je silná rezistencia Al/Ti, Zr, REE voči procesom hydrotermálnej alterácie, ktorá sa prejavuje permanentnou remobilizáciou alkálii, konkrétne K-metasomatózou.

Analýza nového súboru geochemických dát v geografickom priestore naznačila významné priestorové súvislosti medzi erupčnými centrami ryolitov G1-G2-G3. Na overenie tejto teórie bol použitý ďalší geochemický súbor analýz Lexu v Marsina et al. (1999). Slabšia kvalita týchto starších analýz bola reštaurovaná na základe identifikácie systematickej analytickej chyby Zr, ktorá umožnila spätnú korekciu a rekonštrukciu petrogenetického charakteru G1-G3 u väčšieho dátového súboru a tým aj presnejšiu identifikáciu priestorovej variability.

V geografickom znázornení (Obr.1) geochemické skupiny G1-G3 (Demko et al., 2008) vytvárajú systematické geografické variácie v rámci priestorového rozmiestnenia RJF a naznačujú petrogenetickú podobnosť a rozdiely medzi rôznymi erupčnými centrami. Skupina G3 vykazuje nižší stupeň diferenciácie v porovnaní so skupinou G1 alebo G2, ktorá je v tomto ohľade intermediálna. V koncepte zonálneho usporiadania rôzne diferencovaných magiem v spoločných stratifikovaných magmatických rezervoároch sú tieto magmy eruptované z rôznej hĺbky rezervoárov. V prípade časového faktoru diktujúceho stupeň diferenciácie ryolitových magiem sú ryolity G3 relatívne skoršie a menej diferencované.

Geochemické rozdelenie, najme u skupín G1 a G3, výrazne koreluje aj s petrografickým charakterom. Zatiaľ čo u menej diferencovanej skupiny G3 v asociácii porfyrických výrastlíc často vystupuje Amf a Pl bez San, u skupiny G1 pozorovať asociáciu Pl + San ± Qtz alebo San + Qtz. Pozorované sú výnimky a nejedná sa preto a deskriptívne pravidlo, pretože túto zákonitosť kontroluje miešanie magiem z jednotlivých stratifikovaných zón.

Prepojenie medzi jednotlivými skupinami G1-G2-G3 je možné odvodiť rôznym stupňom diferenciácie alebo diferenciáciou v rôznych P-X podmienkach. Aplikácia rádiogénnych izotopov $^{143/144}$Nd ale identifikuje dva samostatné regióny, ktoré sa úplne prekrývajú v rámci predchádzajúcich charakteristík. Vysvetlenie je možné hľadať v dvoch izotopovo odlišných protolitoch bázických „vysoko“ solidifikovaných plutónov uväznených v kontinentálnej kôre, ktoré podľahli sérii udalostí pretavenia, segregácie anatexnej taveniny a následných procesov diferenciácie.

Závery

Systematická priestorová heterogenita RJF sa prekrýva v dvoch samostatných faktoroch, ktoré odzrkadľujú heterogenitu protolitu ryolitových magiem ($^{143/144}$Nd) a stupňa a spôsobu ich diferenciácie (Al-Nb-Ti-Zr-Y-REE systematika, petrografia: plagioklasové a sanidínové ryolity). Väzba vulkanických centier ryolitov na okraj pull-apartovej zlomovej tektoniky dokumentuje kontrolu tektonickej aktivity a jej intenzity na ryolitový vulkanizmus jastrabskej formácie.

Poďakovanie: 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

Böhmer M., 1961: Relations between trachytes, rhyolites and mineralization in the Kremnica ore-field. Geol. Práce, 60, 319-333.

Demko R., Mikušová J., Smolka J. & Janega A., 2008: Geochémia a petrológia ryolitov jastrabskej formácie stredoslovenských neovulkanitov Západných Karpát. In: Jurkovič Ľ., Ďurža O. & Slaninka I. (Eds.): Geochémia 2008. Konf. Symp. Sem., ŠGÚDŠ, Bratislava, 29–31 (in Slovak).

Demko R. & Biroň A., 2009: Asociácie intratelurických fáz v neogénnych ryolitoch jastrabskej formácie stredoslovenských neovulkanitov. Petros, zb. abst., Katedra mineralógie a petrológie PriF UK, Bratislava, 26-30.

Forgáč J., 1966: Petrografia a geochémia premenených hornín v štiavnicko-hodrušskom rudnom obvode. Zbor. Geol. Vied, rad ZK, 5, 103-150.

Forgáč J., 1970: Geochémia ryolitov na Slovensku. Zbor. Geol. Vied, rad ZK, 12, 137-192.

Forgáč J., 1981: O dvoch typoch ryolitov v Žiarskej kotline. Mineralia Slov., 13, 249-262.

Forgáč J., Kupčo G. & Veligová M., 1985: Alkali metals (K, Na, Rb, Li) and Mg in the process of potassium metasomatism of late Cenozoic volcanic rocks from Middle Slovakia. Acta Geol. Et Geograph. Univ. Comenianae. 39, 3-12.

Hojstričová V., 1982: Mineralogicko-petrografická charakteristika ryolitov stredného Slovenska. Kandidátska diz. Práca. Archív GS SR, Bratislava.

Konečný, V., Lexa, J., Halouzka, R., Hók, J., Vozár, J., Dublan, L., Nagy, A., Šimon, L., Havrila, M., Ivanič-

ka, 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.

Konečný V., Lexa J. & Šimon L., 2003: Geologic structure and evolution of intravolcanic depressions in the area of Neogene volcanism in Central Slovakia. Mineralia Slovaca, 35, 255-290.

Lexa J., 1969: Dva typy ryolitov v oblasti Žiaru nad Hronom. Mineralia Slov., 3-4, 220-226.

Lexa J., Konečný V., Kaličiak M. & Hojstričová V., 1993: Distribúcia vulkanitov karpatsko-panónskeho regiónu v priestore a čase. In: Rakús M. & Vozár J. (ed.): 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.

Lexa J., Konečný P., Hojstričová V., Konečný V. & Köhlerová M., 1997: Petrologický model štiavnického stratovulkánu. Rukopis, archív ŠGÚDŠ, 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.

MONITORING PROCESOV SALINIZÁCIE A SODIFIKÁCIE PÔD ÚZEMIA DOTKNUTÉHO VÝSTAVBOU A PREVÁDZKOU VODNÉHO DIELA GABČÍKOVO

Rastislav DODOK a Dalibor KUSÝ

Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy, Gagarinova 10, 827 13 Bratislava

Čiastkový monitoring poľnohospodárskych pôd, v rámci ktorého sledujeme aj procesy salinizácie a sodifikácie, je súčasťou monitoringu prírodného prostredia územia ovplyvňovaného výstavbou a prevádzkou Vodného diela Gabčíkovo uskutočňovaného na základe medzivládnej dohody vlád Slovenskej a Maďarskej republiky zo dňa 15.apríla 1995.

Monitorovaním procesov salinizácie a sodifikácie zaznamenávame *obsah vodorozpustných solí sodíka* a *obsah výmenného sodíka v pôde*, ktoré sa hromadia v pôdnom profile ako dôsledok prítomnosti týchto procesov. Pretože vývoj týchto procesov prebieha pomaly a postupne vývojovými štádiami, cieľom monitoringu je sledovať jednak ich počiatočné štádiá, v ktorých obsah výmenného sodíka a jeho solí v pôde je na úrovni hodnôt indikujúcich začínajúce soľné procesy, ako aj štádia rozvinutejšie, v ktorých zvýšený obsah solí a výmenného sodíka už potvrdzuje prítomnosť soľných procesov vyššej intenzity. K pôdam s uvedenými vývojovými štádiami patria lokality stredného a dolného Žitného ostrova s označením Mp-5 (Horný Bar), Mp-6 (Horný Bar), Mp-9 (Gabčíkovo), Mp-10 (Gabčíkovo), Mp-12 (Čiližská Radvaň), Mp-14 (Trávnik), Mp-16 (Zlatná na Ostrove) a Mp–18 (Komárno-Hadovce). Vývoj soľných procesov sledujeme v ročných intervaloch v jarných mesiacoch apríl – máj, čo nám umožňuje stanoviť ten obsah solí a sodíka, ktorý ostal v pôde po jesenných, zimných a skorých jarných dažďoch, resp. tie soli, ktoré neboli vyplavené do spodných horizontov prípadne až do podzemnej vody a ostávajú v pôde v priebehu nastupujúceho vegetačného obdobia. Vzorky pôdy sa odoberajú z jednotlivých horizontov celého pôdneho profilu. Analýzy pôdnych vzoriek zahŕňajú:

1. *rozbor vodného výluhu* (Hraško a kol., 1962), ktorý poskytuje údaje o pH/H_2O pôdy, celkovom obsahu solí v pôde (odparok) a údaje o obsahu jednotlivých aniónov umožnujúci posúdiť charakter prebiehajúcej salinizácie

2. *rozbor nasýteného pôdneho extraktu* (Sotáková a kol., 1988) zahrňuje stanovenie mernej elektrickej vodivosti nasýteného extraktu pôdy (ECe) ako kritéria stupňa salinizácie pôdy, stanovenie obsahu výmenného sodíka v sorpčnom komplexe pôdy (ESP %) ako kritéria pôdnej sodifikácie a obsah katiónov Na^+, Ca^{2+} a Mg^{2+}.

Ako podporné analýzy pre posúdenie rizika vzniku a vývoja procesov salinizácie a sodifikácie sa monitoruje aj *chemické zloženie podzemných vôd*, ktoré je hlavnou príčinou výskytu salinizácie a sodifikácie na danom území. Vzorky podzemnej vody sa odoberajú 2x ročne (koncom jari - máj a koncom leta - september) z vrchnej zóny podzemnej vody, ktorá je v priamom kontakte s pôdnym profilom. V rámci chemického rozboru podzemných vôd sa stanovuje ich chemické zloženie a chemické vlastnosti, ktoré sú rizikové pre vznik a vývoj soľných pôd. Sú to: pH, EC (merná elektrická vodivosť), RL_1 (rozpustné látky po sušení pri 105 °C), RL_2 (rozpustné látky po sušení pri 600 °C) , Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, SAR (sodíková adsorpčný pomer).

Merná elektrická vodivosť podzemných vôd, ako hlavný ukazovateľ obsahu sodných solí a rizika rozširovania soľných pôd, sa v mesačných intervaloch meria aj priamo v teréne v hydrogeologickej sonde, a to na hladine podzemnej vody a pod jej hladinou vo fixných metrových hĺbkach pôdneho profilu. Súčasne s vodivosťou sa meria aj teplota vody a počíta sa mineralizácia.

Z analýzy vývoja salinizácie pôd za roky 1999 – 2009 sme zistili, že najrozvinutejšie prebieha tento proces v profiloch pôd Mp-9, 14, 16 a 18, v ktorých zvýšený obsah solí je prítomný prevažne v celom profile za uvedené roky monitoringu. Nepravidelne zaznamenávame zvýšený obsah solí v profiloch pôd Mp-5, 6, 10 a 12. Z hľadiska rozvrstvenia jednotlivých iónov prítomných solí v pôdnom profile, ktoré vyjadruje charakter salinizácie, môžeme konštatovať, že hydrogénuhličita-

nové ióny (HCO_3^-) sú v značnom množstve prítomné v humusovom horizonte, resp. v jeho prechodnom subhorizonte. Chloridové ióny (Cl^-), síranové ióny (SO_4^{2-}) a ióny sodíka (Na^+) ako hlavného prvku soľných pôd sú v pôdnom profile monitorovaných pôd vo zvýšenej miere zastúpené v hlbších horizontoch a v substrátoch. Merná elektrická vodivosť nasýteného extraktu pôdy (ECe) ako ďalšie kritérium hodnotenia salinizácie pôd je celkovo nízka a s celkovým obsahom solí koreluje veľmi slabo. Hodnoty ECe 200 – 400 $mS.m^{-1}$, ktoré indikujú slabú salinizáciu nepravidelne zaznamenávame v profiloch pôd Mp-9, 14 a 18, v ostatných pôdach len sporadicky.

Proces slabej sodifikácie pôd, ktorý nám indikuje obsah výmenného sodíka v pôde ESP v rozmedzí 5-10 % je každoročne prítomný v pôdach lokalít Mp-14, 16 a 18, v pôdach Mp-5, 6, 9 a 12 je tento proces sporadický. Keďže je prítomný v spodných substrátových horizontoch, klasifikujú sa tieto pôdy ako hlboko slancované. V posledných rokoch pozorujeme zvýšenú intenzitu sodifikácie hlavne v pôdach Mp-16 a 18, kde obsah výmenného sodíka prekročil v niektorých rokoch limitnú hodnotu 10 %, čo vyjadruje zmenu slabo slancovej pôdy na slancovú, čo je už stredný stupeň vývoja slancových pôd. Sodifikácia pôd je spojená s alkalickou pôdnou reakciou, definovanou hodnotou pH nad 7,3. Pôdna reakcia väčšiny monitorovaných pôd a ich pôdnych horizontov sa dlhodobo nachádza v intervale pH 7,3 – 8,0, časté sú aj hodnoty pH = 8,0 – 8,4. Hodnoty nad pH 8,4 sú v monitorovaných pôdach zriedkavé. Pôdna reakcia v intervale 7,3 – 8,0 potvrdzuje, že v pôdnom výluhu je prevaha iónov vápnika (Ca^{2+}), pri pH 8,0 – 8,4 je v pôdnom výluhu významné zastúpenie iónov sodíka (Na^+) a pri pH > 8,4 sú ióny sodíka v prevahe.

Na základe chemického zloženia podzemných vôd môžeme monitorované územie rozdeliť na 2 oblasti. Je to oblasť prívodného kanála, odpadového kanála a územie s ochrannými tesniacimi stenami (Mp 5, 6, 9, 10, 12 a 14) kde salinizácia podzemných vôd je väčšinou nízka. Druhú oblasť tvorí územie dolného Žitného ostrova (Mp-16 a 18), ktoré sa každoročne vyznačuje vysokými hodnotami mernej elektrickej vodivosti, vysokou mineralizáciou a zvýšenými hodnotami SAR (sodíkový adsorpčný pomer). Tie údaje potvrdzujú, že riziko rozširovania soľných pôd je v tejto oblasti reálne a vysoké.

Literatúra

Fulajtár, E., 1996: Prognóza zasoľovania pôd Podunajskej roviny. VÚPU, Bratislava, 19 s.

Hraško, J., Červenka, L., Facek Z., Němeček, J., Pospíšil, J., Syrový, F., 1962: Rozbory pôd. Slovenské vydavateľstvo pôdohospodárskej literatúry, Bratislava, 342 s.

Sotáková, S., Hanes, J.,1988: Návody na cvičenie z pôdoznalectva. Príroda, Bratislava, 187 s.

Valla, M., Kozák, J., Drbal, J., 1983: Cvičení z půdoznalství II., SPN, Praha, 280 s.

KONTAMINÁCIA HALDOVÝCH POLÍ ŤAŽKÝMI KOVMI V OKOLÍ ŠPANEJ DOLINY

Ján DUBIEL[1], Štefan ASCHENBRENNER[1] a Tomáš ŠTRBA[1]

[1] Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica; jdubiel236@gmail.com

Okolie Banskej Bystrice patrilo v minulosti medzi najvýznamnejšie strediská ťažby medi. Niekoľko storočná exploatácia a spracovanie medených a strieborných rúd v revíre Špania Dolina mali významný vplyv na prírodné prostredie oblasti i na zdravotný stav miestneho obyvateľstva. Pre danú lokalitu sú charakteristické predovšetkým odvaly, haldy a skládky naakumulovaného hlušinového materiálu miestami tvoriace až niekoľkoetážové rady nad sebou. Výskyt tohto ťažobného odpadu v podobe háld a depónií predstavujú hroziace skryté nebezpečenstvo v podobe zvetrávania minerálov a horninového materiálu a prechodu mikroprvkov do povrchových a podzemných vôd, ktoré často krát bývajú zásobárňou zdrojov pitnej vody (Rusko, 2003).

Metodika práce

Vzorky technogénych sedimentov haldového materiálu boli odoberané na lokalitách Richtárová (R1 - R3) a v okolí Špania Dolina (SD1 – SD8) (Obr. 1), ktoré sa po vysušení zhomogenizovali a rozkvartovali. Sediment bol pulverizovaný na analytickú jemnosť, rozložený v platinových miskách za pomoci HF a H_3BO_3 a jednotlivé ťažké kovy sa stanovili atómovou absorpčnou spektrometrickou analýzou na modely AVANTA Σ (ďalej AAS).

Takisto sme sa venovali aj identifikácii nerudných surovín pomocou röntgenovej práškovej difrakčnej analýzy. Vyhodnocovanie rtg difrakčných záznamov má dve základné úrovne a to kvalitatívne a kvantitatívne. V našej práci sme sa zamerali len na kvalitatívne hodnotenie vzoriek, pretože to bolo účelné. Grafické vyhodnocovanie sa vykonávalo priamo pomocou počítačového zobrazenia. Ďalším krokom pri identifikácii minerálov je práca s tabuľkami, ktoré nám pomôžu priradiť k jednotlivým reflexom prislúchajúce minerálne fázy (Križáni a Andráš, 1997). Získané hodnoty rtg – difrakčného záznamu sa využili na pokus, ktorý mal potvrdiť existenciu voľnej sorpčnej kapacity prírodných sorbentov - ílových minerálov.

Výsledky

Najvyššie koncentrácie v okolí Španej Doliny predstavovalo Fe (až 164,49 mg.kg^{-1} vo vzorke R3; Tab. 1). Ďalším prvkom, ktorý kontaminuje technogénne sedimenty v danej oblasti je meď, ktorá bola aj predmetom tunajších ťažobných aktivít. Najvyššie koncentrácie Cu sa opäť zistili vo vzorke z haldy Richtárová (vzorka R-3; 31,54 mg.kg^{-1}). V sedimentoch z ostatných lokalít nepresahujú koncentrácie Cu jednotky mg.kg^{-1}. Najvyššie koncentrácie Sb sa zistili vo vzorkách SD1 a SD2. Rozdiel v obsahu ťažkých kovov je často až o dva rády. Pb vykazovalo najvyššie hodnoty len v jednom prípade (lokalita SD1; 1,92 mg.kg^{-1}).

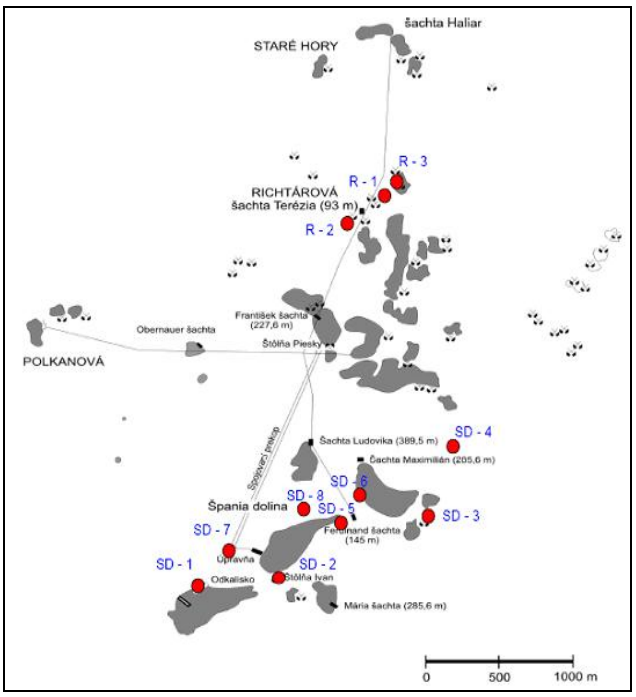
Tab. 1 Koncentrácie ťažkých kovov v sedimentoch

Vzorka	mg.kg^{-1}			
	Fe	Sb	Cu	Pb
SD1	4,435	0,814	0,227	1,921
SD2	2,775	0,837	5,176	0,515
SD3	4,593	0,567	0,285	0,525
R3	164,49	0,049	31,544	0,423

Vysvetlivky: SD1 – vrch haldy pred štôlňou Mann Kukel; SD2 – sediment z potoka, vytekajúceho zo štôlne Mann Kukel; SD3 – sediment z vtoku do jazierka pod kostolom; R3 – halda Richtárová

V našej práci sme študovali úlohu autochtónnych ílových minerálov. Takéto ílové minerály tvoria geochemické bariéry. Pretože ílové minerály majú záporné povrchové náboje, môžu sorbovať katióny ťažkých kovov, niektoré oxidy s pozitívnym nábojom. Všetky študované vzorky obsahujú prevažne illit, v menšej miere kaolinit a smektit (Obr. 2).

Ak porovnáme obsah Fe v ílových mineráloch (Tab. 2) s jeho obsahom po sorpcii Fe z drenážnej vody (Tab. 2) ukázalo, že vo všetkých vzorkách došlo k ďalšej sorpcii Fe na ílové minerály (Obr. 3). Najvýraznejšia sorpcia sa zaznamenala u vzorky SD2. V tejto vzorke sa pri sorpčnom pokuse navia-



Obr. 1 Mapa odberových miest v oblasti Španej Doli**ny**

odberové miesto, R – Richtárová, SD – Špania dolina

zalo na ílové minerály voči pôvodnému obsahu ďalších 192 % Fe, takže konečný obsah Fe dosiahol skoro trojnásobok pôvodnej hodnoty (obsahy Fe vo vzorke SD1 vrástli na 206,2 % a vo vzorke SD3 na 209,6 %). Vzorky s vyššími obsahmi Fe (R1 až R3) už preukázali len obmedzenú voľnú sorpčnú kapacitu (obsah Fe vo vzorkách vrástol o nasledovné hodnoty: R1 102,3 %, R2 100,1 %, R3 100,01 %).

Z uvedených porovnaní vyplýva, že ílové minerály z lokalít SD1 až SD3 sa stále vyznačujú značnou voľnou sorpčnou kapacitou, kým ílové minerály z lokality Richtárová sú z hľadiska sorpčnej kapacity Fe viac-menej nasýtené.

Výsledky sorpcie Cu na frakcie vyseparovaných ílov zo vzoriek SD (Tab. 2) vykazujú podstatne vyšší sorpčný potenciál ako u vzoriek R (z lokality Richtárová). Výsledky porovnania zobrazuje Obr. 4. U vzoriek SD možno konštatovať, že dochádza k sorpcii, ktorá navyšuje obsahy medi o rád, kým u ílov z lokality Richtárová dochádza už len k nevýznamnej sorpcii (0,91 – 2,06 %).

Ak porovnáme obsah Pb v ílových mineráloch (Tab. 2) s jeho obsahom po sorpcii Pb z drenážnej vody ukázalo, že vo všetkých vzorkách došlo k ďalšej sorpcii Pb na ílové minerály (Obr. 4). Najvýraznejšia sorpcia sa zaznamenala u vzorky SD2. V tejto vzorke sa pri sorpčnom pokuse naviazal na ílové minerály voči pôvodnému obsahu až dvestonásobok Pb (0,014 vs. 2,786 $\mu g.kg^{-1}$). Z výsledkov, ktoré máme k dispozícii, nie sme v súčasnosti schopní vysvetliť dôvod takáto mimoriadne vysokej sorpčnej kapacity. Riešenie tejto otázky si vyžiada samostatné štúdium. Vzorky s vyššími obsahmi Pb (R1 až R3) už preukázali voči vzorkám SD s nižšími obsahmi ťažkých kovov len obmedzenú voľnú sorpčnú kapacitu.

Vzorka s obsahom Sb má podobný trend ako Pb. Najvýraznejšie sorpčné rozdiely sa ukazovali na lokalitách SD (Obr. 3).

Tab. 2 Koncentrácie ťažkých kovov v ílových mineráloch pred a po sorpcii

Vzorka	mg.kg^{-1}							
	Fe	Sb	Cu	Pb	Fe*	Sb*	Cu*	Pb*
SD1	2,066	0,064	0,209	0,073	4,262	0,649	2,016	0,553
SD2	0,794	0,007	0,118	0,014	2,324	0,671	2,544	2,786
SD3	1,369	0	0,509	0,001	2,865	0,483	3,735	0,346
R1	43,101	0,074	60,952	0,065	44,15	0,078	61,511	0,361
R2	169,786	0,066	23,183	0,185	169,802	0,071	23,627	0,198
R3	161,501	0,037	30,554	0,414	161,532	0,04	31,185	0,414

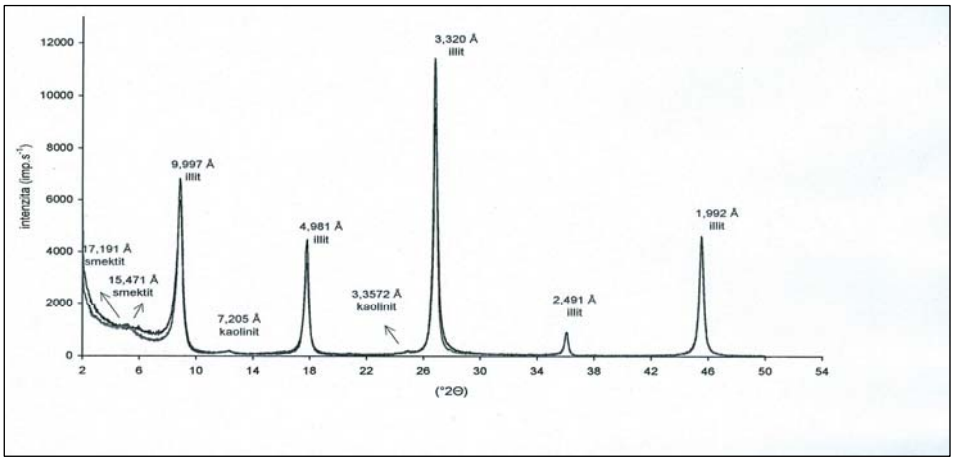
Výsvetlivky: SD1 až SD3 – Špania Dolina, R1 až R3 – Richtárová, * - koncentrácia ťažkých kovov v ílových mineráloch po ich sorpcii z drenážnej vody

Záver

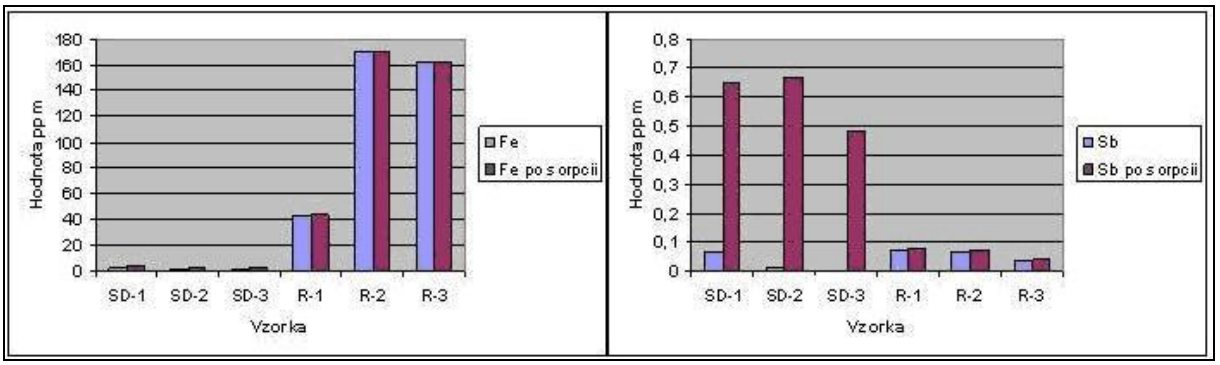
Potvrdil sa značný stupeň kontaminácie technogénnych sedimentov ťažkými kovmi. Najkontaminovanejšou oblasťou sa ukázala byť lokalita haldy Richtárová. Najvyššia kontaminácia sa potvrdila u prvkov Fe (až 164,49 $mg.kg^{-1}$), Cu (až 31,544 $mg.kg^{-1}$).

Horninový substrát haldových polí sa vyznačuje vysokým podielom ílovej zložky (táto tvorí približne 1/8 objemu). Íly predstavujú predovšetkým zmes illitu s menším podielom smektitu a kaolinitu. Vyseparované frakcie ílov vykazujú pomerne vysokú koncentráciu ťažkých kovov, ktoré sa často blížia ich obsahu v primárnej hornine.

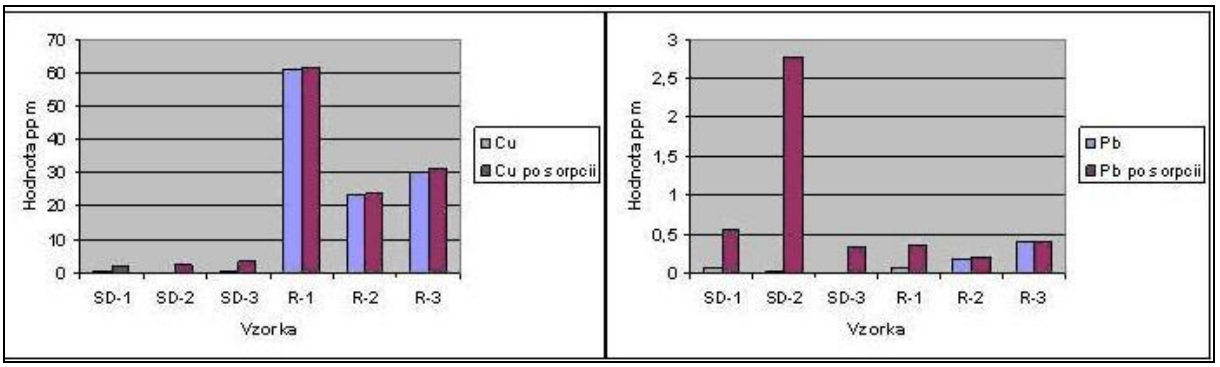
Íly z lokalít SD majú, naopak, vysokú voľnú sorpčnú kapacitu. Najvýraznejšia sorpcia ťažkých kovov sa zaznamenala u vzorky SD-2. V tejto vzorke sa pri sorpčnom pokuse naviazal na ílové minerály voči pôvodnému obsahu u Pb až dvestonásobok Pb (0,014 vs. 2,786 $\mu g.kg^{-1}$) pôvodného obsahu.



Obr. 2 Rtg - difrakčný záznam ílovej frakcie



Obr. 3 Porovnanie obsahov ťažkých kovov v ílových mineráloch s ich obsahom po sorpcii z drenážnej vody



Obr. 4 Porovnanie obsahov ťažkých kovov v ílových mineráloch s ich obsahom po sorpcii z drenážnej vody

Potvrdilo sa, že ílové minerály ako prírodné sorbenty sa na lokalite Richtárová vyznačujú limitnými (minimálnymi) hodnotami voľnej sorpčnej kapacity. Lokalite Richtárová je preto potrebné venovať zvýšenú pozornosť. Bolo by vhodné izolovať túto haldu bariérou sorpčného materiálu (napríklad bentonitu) tak, že by sa sorbentom naplnila rýha, ktorá by sa vykopala až do hĺbky styku pôdy s horninovým podložím (t.j. do hĺbky 100 až 150 cm). Ďalšou možnosťou remediačných opatrení je vytvorenie umelej aerobnej mokrade alebo Fe-bariéry, ktoré by sa mohli osvedčiť hlavne pri remediácii krajinných zložiek od kontaminácie (predovšetkým) Cu.

Pri otváraní háld by mohlo dôjsť k masívnemu uvoľňovaniu takto fixovaných ťažkých kovov a kontaminantov, preto sa narušovanie háld neodporúča.

Literatúra

Rusko, I., Rusková, J., Andráš, P., Jeleň, S., Gajdoš, A., 2003: Environmentálna záťaž krajiny ťažkými kovmi po ťažbe Cu – Ag rúd v okolí Španej Doliny. Geochémia 2003, zborník referátov, Bratislava, Slovenská asociácia geochemikov, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, 2003. 60-62

Križáni, I., Andráš, P., 1997: Environmentálna záťaž baníckej krajiny. Enviromagazín, Číslo 3, júl, 1997

IDENTIFIKÁCIA MIKROORGANIZMOV DEGRADUJÚCICH PCB Z KONTAMINOVANÝCH SEDIMENTOV

Hana DUDÁŠOVÁ[1], Lucia LUKÁČOVÁ[1], Slavomíra ZORÁDOVÁ[1], Katarína DERCOVÁ[1], Petra LOVECKÁ[2], Ondřej UHLÍK[2] a Barbara BREŽNÁ[3]

[1]Ústav biotechnológie a potravinárstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR, e-mail: hana.dudasova@stuba.sk;
[2]Ústav mikrobiológie a biochémie, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, ČR;
[3]Výskumný ústav potravinársky, Bratislava, SR

Príspevok je zameraný na štúdium sedimentov kontaminovaných polychlórovanými bifenylmi (PCB), nakoľko predstavujú vážny a stále neriešený problém Slovenska. Konkrétne sa zaoberá izoláciou a identifikáciou baktérií degradujúcich PCB z kontaminovaných sedimentov z oblasti bývalého producenta PCB Chemka Strážske a.s. Kontaminované oblasti v okolí Chemka Strážske patria medzi tzv. „staré environmentálne záťaže“ (Kočan et al., 2009). PCB sú hydrofóbne, biokumulatívne a toxické látky, negatívne pôsobiace na ľudský organizmus (Dercová e al., 2009; Langer et al., 2004; Kočan et al., 1996). V poslednej dobe sa veľký dôraz kladie najmä na bioremediačné technológie za účelom dekontaminácie životného prostredia. Základom takýchto technológií je bakteriálny kmeň, príp. mikrobiálne konzorcium, schopné prežívať v kontaminovanom prostredí, kolonizovať ho a zároveň degradovať príslušné kontaminanty (Pritchard, 1992).

Izoláty mikroorganizmov boli získané nahromaďovacou kultiváciou v prítomnosti bifenylu ako selekčného tlaku. Pomocou Gramovho testu sa zistilo, že 90 % mikroorganizmov izolovaných z kontaminovaných sedimentov Strážskeho kanála a Zemplínskej šíravy bolo gram-negatívnych (G-) a iba 10% bolo gram-pozitívnych (G+). Nakoľko kultivačnými metódami je možné získať len veľmi malé percento prítomných mikroorganizmov, na identifikáciu baktérií prítomných v kontaminovaných sedimentoch a zároveň podieľajúcich sa na biodegradácii PCB bola použitá aj nekultivačná metóda SIP (Stable Isotope Probing) (Uhlík et al., 2009; Uhlík et al., 2008; Leigh et al., 2007). Metodologické limitácie doterajších techník zamedzovali výskumníkom zistiť, ktorá baktéria alebo gény naozaj dávajú mikroorganizmom schopnosť aktívnej degradácie PCB v pôdnej komunite (Leigh et al., 2007). Molekulárne techniky založené na analýze DNA síce umožňujú sledovať mikrobiálnu diverzitu, ale neodhaľujú vzťah medzi identitou mikróbov a ich funkciou. Značenie stabilnými izotopmi s následnou analýzou DNA je považované za univerzálne, pretože umožňuje preukázanie súvislosti medzi určitou metabolickou aktivitou v životnom prostredí a identifikáciou organizmov za túto aktivitu zodpovedných. SIP analýza DNA, rRNA (Manefield et al., 2002) sa ukázala byť veľmi úspešná v spájaní metabolických schopností mikroorganizmov v prirodzenom prostredí s ich taxonomickou identitou (Dumont a Murrell, 2005; Radajewski et al., 2003). Touto metódou je teda možné identifikovať mikroorganizmy prítomné v kontaminovanom prostredí a zároveň aktívne sa podieľajúce na degradácii prítomného kontaminantu. V DNA-SIP technike v rámci komplexnosti komunity, ktorá rastie na ^{13}C značenom substráte, inkorporuje ^{13}C do ich DNA, čím umožňuje oddelenie DNA neaktívnych od aktívnych organizmov izopyknickou centrifugáciou (Leigh et al., 2007). Matrica (kal, sediment a pôda) sa inkubuje s ^{13}C značeným substrátom, ktorý sa včlení do DNA molekuly utilizujúceho mikroorganizmu. Pomocou polymerázovej reťazovej reakcie (PCR) sa v genóme niektorých baktérií v oboch testovaných sedimentoch identifikoval gén *bph*A. Tento gén je zodpovedný za expresiu bifenyldioxygenázy, kľúčového enzýmu pri degradácii PCB, ktorý spúšťa celú metabolickú dráhu ich biologického rozkladu (Dercová et al., 1995, 2008).

Poďakovanie. Práca bola realizovaná za finančnej podpory projektu VEGA MŠ SR (Grant č. 1/0399/10).

Literatúra

Dercová K., Čičmanová J., Lovecká P., Demnerová K., Macková M., Hucko P., Kušnír P., 2008: Isolation and identification of PCB-degrading microorganisms from contaminated sediments. *Int. Biodeter. Biodegr.* 62: 219-225

Dercová K., Vrana B., Baláž Š., Šándorová A., 1996: Biodegradation and evaporation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in liquid media. *J. Ind. Microbiol.* 16: 325-329

Dumont M.G., Murrell J.C., 2005: Innovation: stable isotope probing–linking micobial identity to function. *Nat. Rev. Microbiol.* 3: 499-504

Kočan A., Petrík J., Chovancová J., Drobná B., Uhrinová H., 1995: Chlórované aromatické zlúčeniny v ľudskom organizme vybraných modelových oblastí SR. Záverečná správa VTP č. 93-535-03-32, p. 170, ÚPKM, Bratislava

Kočan A., Čonka K., Stachová Sejáková Z., Chovancová J., Dömötörová M., 2009: Dioxíny a príbuzné zlúčeniny v dnových sedimentoch z oblastí potenciálnych zdrojov týchto látok na Slovensku. In: Zborník prednášok Sedimenty vodných tokov a nádrží (Hucko P., ed.), p. 75, Bratislava, SR

Langer P., Kočan A., Tajtáková M., 2004: Súčasné pohľady na možné toxické účinky POPs na ľudský a živočíšny organizmus. *Odpady* 7: 12-18

Leigh M.B., Pellizari V., Uhlík O., Sutka R., Rodrigues J., Ostrom N.E., Zhou J., Tiedje J.M, 2007: Biphenyl-utilizing bacteria and their functional genes in a pine root zone contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs). *Int. Soc. Microbiol. Ecol.* 1: 134-148

Manefield M., Whiteley A.S., Griffiths R.I., Bailey M.J., 2002: RNA stable isotope probing, a novel means of linking microbial community function to phylogeny. *Appl. Environ. Microbiol.* 68: 5367-5373

Pritchard P.H., 1992: Use of inoculation in bioremediation. *Curr. Opin. Biotechnol.* 3: 232-243

Radajewski S., McDonald I.R., Murrell J.C., 2003: Stable-isotope probing of nucleic acids: a window to the function of uncultured microorganisms. *Curr. Opin. Biotechnol.* 14: 296-302

Uhlík O., Ječná K., Macková M., Leigh M.B., Demnerová K., Macek T., 2008: Využití značení stabilními isotopy pre detekci mikroorganizmů aktivních při degradaci xenobiotik. *Chem. Listy* 102: 474-479

Uhlík O., Ječná K., Leigh M.B., Macková M., Macek T., 2009: DNA-based stable isotope probing: a link between community structure and function. *Sci. Tot. Environ.* 407: 474-479

ŠTÚDIUM SORPCIE LABILNÝCH ŠPÉCIÍ HLINÍKA NA GOETHIT

Ingrid HAGAROVÁ, Lucia ČANECKÁ, Marek BUJDOŠ,
Lenka ŠIMKOVÁ a Peter MATÚŠ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Geologický ústav,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Úvod

Goethit (α-FeOOH) je minerál kryštalizujúci v rombickej sústave, ktorý vzniká oxidáciou rúd bohatých na železo. V prírode patrí medzi najrozšírenejšie a najstabilnejšie oxidy železa. Vďaka svojim fyzikálno-chemickým vlastnostiam a vysokej sorpčnej kapacite je často využívaný ako sorbent pre mnohé ióny. Zatiaľ čo štúdium sorpcie anorganických aniónov, oxoaniónov a jednoduchých organických iónov na goethite patrí k široko diskutovaným témam (Schwertmann a Cornell, 2000), pri štúdiu sorpcie katiónov je v niektorých prípadoch zdroj informácií značne obmedzený. Sorpčné štúdie venované hliníku sú zaujímavé z dôvodu najčastejšieho nahrádzania železa v goethite, ale aj z dôvodu výskytu relatívne vysokých koncentrácií hliníka vo vodách, pôdach ako aj iných environmentálnych vzorkách. V závislosti od pH (ako aj iných podmienok) sa môže hliník vyskytovať v enviromentálnych vzorkách v rôznych formách. Cieľom tejto práce bolo štúdium sorpcie labilných (a teda v životnom prostredí najpohyblivejších) foriem hliníka na syntetickom goethite.

Metódy

Goethit bol pripravený metódou podľa Böhma (Schwertmann a Cornell, 2000; Čanecká a Bujdoš, 2009). Pre štúdium sorpcie labilných špécií hliníka bol v celej práci použitý zásobný roztok $Al(NO_3)_3$ s koncentráciou Al^{3+} 1 g/l. Ako pozaďový elektrolyt bol použitý 0,01 mol/l KNO_3 pri všetkých nasledujúcich štúdiách. Pri štúdiu závislosti sorpcie od pH bola pripravená sada 50 ml roztokov s koncentráciou Al^{3+} 1 mg/l. Ku každému roztoku sa pridalo 25 mg goethitu a následne sa upravilo pH na požadovanú hodnotu v rozmedzí 2,0 – 11,0. Suspenzie boli miešané na trepačke LT2 pri laboratórnej teplote 30 min a následne centrifugované na MPW360 20 min pri 4000 rpm. Pre adsorpčnú izotermu bola pripravená sada 50 ml roztokov s rôznou počiatočnou koncentráciou Al^{3+} (v rozmedzí 0,5 – 50 mg/l). Ku každému roztoku sa pridalo 25 mg goethitu a následne sa upravilo pH na hodnotu 6,05 ± 0,05. Suspenzie boli miešané a centrifugované rovnako ako pri štúdiu pH závislosti. Pri štúdiu sorpčnej kinetiky bol pripravený 500 ml roztok Al^{3+} s koncentráciou 3 mg/l. K roztoku sa pridalo 0,25 g goethitu a suspenzia bola miešaná na magnetickej miešačke MR3001K. Vo zvolených časových intervaloch bolo následne odpipetovaných 20 ml suspenzie, ktorá bola podtlakovo filtrovaná pomocou membránového filtra Pragopor10 s priemerom pórov 0,12 µm. Koncentrácia hliníka bola v roztokoch stanovená metódou optickej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES; Jobin-Yvon 70+). Merný povrch goethitu S_{BET} bol stanovený metódou BET (analyzátor ASAP 2400) pomocou adsorpcie dusíka pri teplote kvapalného dusíka v zmysle normy ISO 9277 a má hodnotu 84,6 m^2/g.

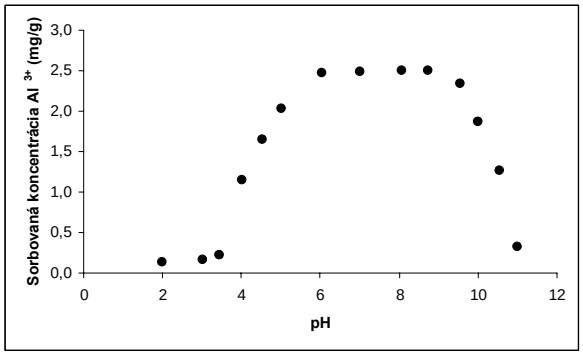
Výsledky a diskusia

Závislosť sorpcie od pH

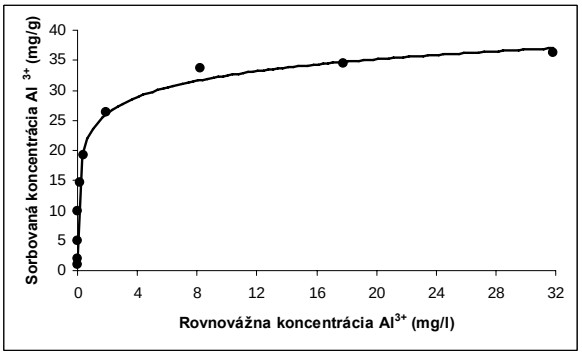
Závislosť sorpcie Al^{3+} od pH bola študovaná v rozmedzí pH 2,0 – 11,0 (Obr. 1). Ako je z uvedeného obrázku zrejmé, k maximálnej sorpcii dochádzalo v rozmedzí pH 6,0 – 9,0. Vzhľadom na to, že pri vyšších hodnotách pH má Al^{3+} tendenciu tvoriť koloidné $Al(OH)_3$, optimálne pH zvolené pre ďalšie experimenty bolo 6,05 ± 0,05.

Adsorpčná izoterma

Pre študovaný analyt bola vypracovaná adsorpčná izoterma ako závislosť koncentrácie sorbovaného analytu od jeho rovnovážnej koncentrácie v roztoku. Experimentálne dáta boli preložené Langmuirovým modelom adsorpčnej izotermy. Výsledky sú znázornené na Obr. 2.



Obr. 1 Závislosť sorpcie Al^{3+} od pH prostredia.



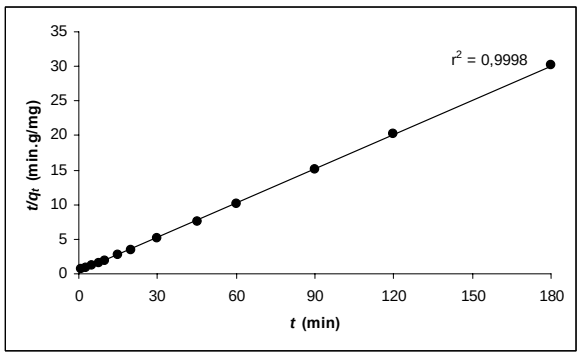
Obr. 2 Langmuirova adsorpčná izoterma pre Al^{3+}.

Kinetika sorpcie

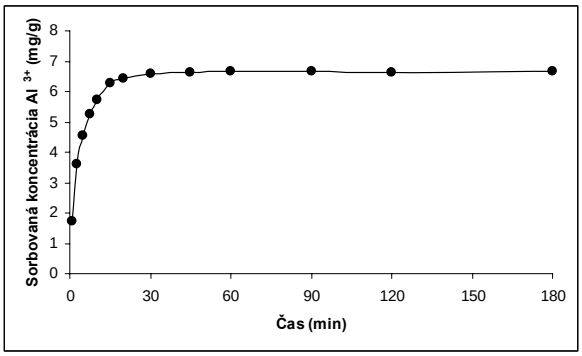
Vzhľadom na to, že testovací parameter čas *t* k sorbovanému množstvu analytu v čase *t* má v našom prípade lineárny priebeh s r^2 = 0,9998 (Obr. 3), je možné pre sledovaný analyt aplikovať sorpčný mechanizmus pseudo-druhého poriadku (Ho a McKay, 2000). Kinetika sorpcie je znázornená na Obr. 4.

Záver

Zo získaných výsledkov možno urobiť nasledovné závery: študovaná sorpcia je rýchla, v priebehu jednotiek minút je obsadená prevažná väčšina sorpčnej kapacity goethitu; zistená sorpčná kapacita je 32 mg/g; optimálne pH pre študovaný analyt je 6,0.



Obr. 3 Priebeh linearizovaného parametra t/q_t.



Obr. 4 Kinetika sorpcie Al^{3+} na syntetický goethit.

Poďakovanie. Práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č. LPP-0188-06, LPP-0038-06 a APVT-20-010204, grantom VEGA 1/0272/08 a grantom UK/163/2010.

Literatúra

Čanecká, L., Bujdoš, M., 2009: Sorpcia As(V), Sb(V) a P(V) na syntetický goethit. In: Geochémia 2009, Zborník vedeckých príspevkov z konferencie, Jurkovič Ľ., Slaninka I., Ďurža O. (eds.) , Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava, 23–25

Ho, Y.S., McKay, G., 2000: The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Wat. Res., 34, 735–742

Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000: Iron oxides in the laboratory. Wiley-VCH, Weinheim

PRIESTOROVÁ VARIABILITA PÔDNEHO ORGANICKÉHO UHLÍKA (POC) A POSÚDENIE JEHO VÝVOJA POD VPLYVOM ANTROPICKÝCH AKTIVÍT NA PÔDACH PODUNAJSKEJ NÍŽINY A FLYŠOVÉHO PÁSMA SEVEROVÝCHODNÉHO SLOVENSKA

Ján HALAS[1] a Martina NOVÁKOVÁ[2]

[1] Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy, Raymanova 1, 080 01 Prešov
[2] Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy, Gagarinova 10, 827 13 Bratislava

V súčasnosti sa neustále zvyšujú nároky na získavanie lokálne špecifických a priestorovo orientovaných detailných informácii o zemskom povrchu, nevynímajúc informácie o najvrchnejšej časti zemskej kôry - pôde a jej vlastnostiach, resp. pôdnych parametroch.

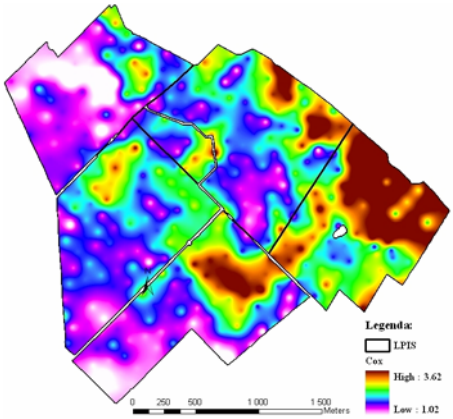
Cieľom experimentu bolo zmapovať priestorovú variabilitu pôdneho organického uhlíka (POC-C_{ox}) a posúdiť tendenciu jeho vývoja na vybraných orných pôdach v dvoch modelových územiach lokalizovaných na Podunajskej nížine (Agrodivízia s.r.o. Selice - okres Šaľa) a vo Flyšovom pásme severovýchodného Slovenska (Farma AgroDúbrava s.r.o. Kobyly - okres Bardejov). Objektom experimentu bolo 7 kultúrnych dielov (KD) ornej pôdy podľa evidencie LPIS v modelovom území Selíc s výmerou približne 630 ha a 6 KD ornej pôdy v modelovom území Kobýl s výmerou približne 123 ha.

Mapovanie priestorovej variability obsahu POC bolo realizované dvomi spôsobmi: a) na základe odberov a analýz vzoriek, b) s využitím údajov DPZ.

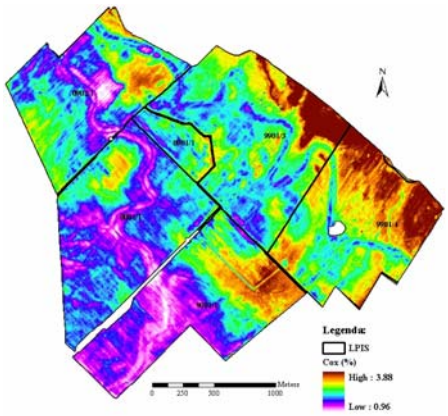
a) Mapovanie priestorovej variability obsahu POC na základe odberov a analýz vzoriek Odber vzoriek sa uskutočnil v rámci KD v pravidelnej trojuholníkovej sieti (so stranou 131,5 m - Selice), resp. 75x75m (Kobyly) z hĺbky 0 – 0,2 m. Hustota odberu vzoriek sa pohybovala na úrovni 1 vzorka na 1,38 ha, resp. 0,60 ha. Spolu boli odobraté a GPS lokalizované vzorky zo 455, resp. 202 miest. Stanovenie koncentrácie C_{ox} bolo realizované podľa záväzných a platných metód VÚPOP Bratislava (Fiala et al., 1999). Vyhodnotenie priestorovej variability POC vo vnútri KD bolo spracované s využitím geoštatistických metód priestorovej interpolácie spline v prostredí ArcGIS™ Geostatistical analyst (Johnson et al., 2001) z bodových údajov s následným exportom do rastra 3x3 m. (Obr.1).

b) Mapovanie priestorovej variability obsahu POC s využitím údajov DPZ

Mapovanie detailnej priestorovej variability POC a predikcia jeho obsahu boli realizované na báze údajov DPZ (satelitnej snímky). V našom experimente bola využitá panchromatická snímka zobrazujúca celé viditeľné pásmo elektromagnetického žiarenia s priestorovým rozlíšením 3 m. V prvom kroku bol analyzovaný vzťah údajov (hodnôt pixlov) satelitnej snímky a údajov analyticky stanovených hodnôt POC, a to prostredníctvom prebratia hodnôt z rastra snímky do bodov lokalizovaných odberov vzoriek s využitím zonálnej štatistiky v prostredí ArcGIS™ Spatial analyst (Johnson et al., 2001). Vyjadrením vzťahov je získanie korelačných koeficientov a regresných rovníc. Na území Podunajskej nížiny boli získané diferencované hodnoty korelačných koeficientov, podľa toho či bol analyzovaný vzťah všetkých údajov (455) naraz (r = 0,88) alebo perpartes podľa jednotlivých KD (r = 0,83-0,92). Výsledkom aplikácie regresnej rovnice prostredníctvom reklasifikácie rastra satelitnej snímky je mapa vizuálne identická s originálnou snímkou, avšak reprezentujúca už detailnú priestorovú variabilitu POC a jeho koncentrácie (Obr. 2). Analýza vzťahu predpovedaných a meraných údajov priniesla uspokojivé výsledky v podobe získaných korelačných koeficientov na úrovni r = 0,76-0,92, avšak odchýlka predpovedaných údajov sa pohybovala na úrovni -22,4 až 72,2 % v prípade ak sa použila funkcia odvodená so všetkých údajov (455) a na úrovni -22,4 až 36,5 % ak boli použité funkcie z jednotlivých KD. Rovnako priaznivejšie hodnoty RMSE (2,1-18,6) boli dosiahnuté, ak sa na reklasifikáciu rastra použili funkcie odvodené podľa jednotlivých KD.



Obr. 1 Priestorová variabilita obsahu POC interpolovaná z bodových údajov v rámci KD modelového územia



Obr. 2 Detailná priestorová variabilita predpovedaného obsahu POC s využitím satelitnej snímky (raster 3x3 m) v rámci KD modelového územia

Tab. 1 Porovnanie obsahu POC (história-KPP a súčasnosť-2006)

VSKPP-POC (%)	D1	D2	D3	D4	%	%	%	%	priemer
V51 - 1,13	2,31	1,84	2,09	2,24	104,42	62,83	84,96	98,23	87,61
V53 - 0,94	1,62	1,7	1,58	1,8	72,34	80,85	68,09	91,49	78,19
V54 - 2,04	2,79	2,79	2,54	3,12	36,76	36,76	24,51	52,94	37,75
V56 - 1,28	2,96	2,31	2,04	2,57	131,25	80,47	59,38	100,78	92,97
V57 - 1,56	1,78	1,69	1,63	1,93	14,10	8,33	4,49	23,72	12,66
V28 - 1,06	0,71	0,66	0,90	0,81	-33,02	-37,73	-15,09	-23,58	-27,36

V51, V53, V54, V56, V57 - územie Selice, V28 – územie Kobyly

Analýza vývoja POC pod vplyvom antropických poľnohospodárskych aktivít bola posudzovaná za obdobie približne 40 rokov na súbore údajov výberových sond komplexného prieskumu pôd (VS KPP) a súčasných údajov obsahu C_{ox} pochádzajúcich z blízkeho okolia lokalizovaných sond KPP (22 až 132,5 m) Tab.1.

Z analýzy vývoja POC vyplynula skutočnosť, že v oblasti Flyšového pásma severovýchodného Slovenska sa obsah C_{ox} znížil o približne 27 % a v oblasti Podunajskej nížiny zvýšil diferencovane podľa pôdnych typov od približne 12 do 92 %, a to dominantne pod vplyvom antropických poľnohospodárskych aktivít. Zníženie POC indikuje emitáciu C, naopak zvýšenie POC sekvestráciu C.

Záverom konštatujeme, že vernejším a detailnejším spôsobom zobrazenia existujúcej reálnej variability POC, napriek odchýlkam od meraných hodnôt, je jej vyjadrenie prostredníctvom reklasifikácie rastra satelitných snímok. Použitý spôsob mapovania detailnej variability POC umožňuje vďaka vysokej hustote údajov identifikovať aj diferencované zóny, ktoré by pri použití klasických metód mohli byť opomenuté.

Literatúra

FIALA K. a kol. *Záväzné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém - Pôda*. Bratislava : VÚPOP, 1999. 139 s. ISBN 80-85361-55-8.

HALAS, J., NOVÁKOVA, M., 2009: Spatial variability of soil organic carbon content (SOC): Comparisom based on different data sourcese. In *Humic Substances in Ecosystem 8, 13-16 september 2009.* http://www.kpg.fapz.uniag.sk/presentations/abstracts8.pdf, p. 21.

HUTÁR, V. A HALAS, J., 2008: Detekcia vybraných parametrov pôdy na základe interpretácie údajov diaľkového prieskumu zeme. In *Nováková, M., Sviček, M. (ed.) Environmentálne aspekty analýzy a hodnotenia krajiny: Identifikácia a stanovenie indikátorov (a indexov) na báze prieskumov krajiny a údajov DPZ (Zborník z vedeckého seminára).* Bratislava: VÚPOP, 2008. ISBN 978-80-89128-50-1, s. 26-29.

JONHSTON, K., HOEF, J. M.V., KRIVORUCHKO, LUCAS N., 2001: Using ArcGIS™ Geosta-tistical Analyst. ESRI Press, 2001. Redlands, California, USA, 300 pp.

GEOCHÉMIA METABAZITOV ZO SUCHÉHO A MALEJ MAGURY (TATRIKUM, ZÁPADNÉ KARPATY) A ICH VÝZNAM PRE INTERPRETÁCIU GEOLOGICKEJ STAVBY SZ OKRAJA KRYŠTALINIKA CENTRÁLNYCH ZÁPADNÝCH KARPÁT

Peter IVAN a Štefan MÉRES

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

Abstrakt: Telesá metabazitov v Suchom a Malej Magure, ktoré asociujú s metasedimentami abysálneho pôvodu, vznikli primárne ako bazaltové lávové prúdy. Metabazity sú geochemicky blízke typom E-MORB a N-MORB a spolu s metasedimentami predstavujú tektonické bloky perneckej skupiny, známej hlavne z Malých Karpát. Prítomnosť ofiolitovej perneckej skupiny pozdĺž SZ okraja kryštalinika Západných Karpát indikuje odlišnosť tohoto regiónu od zvyšku tatrického kryštalinika a jeho možný vzťah k severnému gemeriku.

Úvod

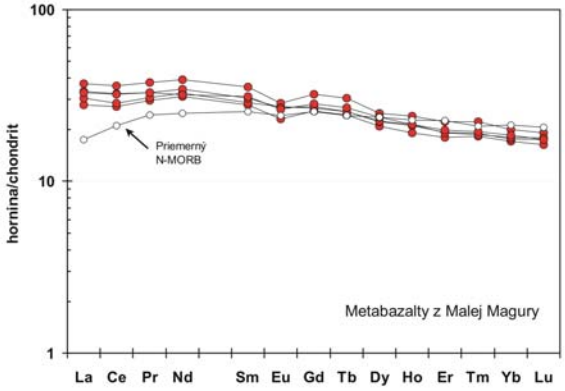
Predkarbónske horninové komplexy, ktoré tvoria SZ okraj kryštalinika Západných Karpát, sa tradične považujú za súčasť tatrika. Súčasne sa však všeobecne uznáva (napr. Maheľ, 1986), že táto oblasť má viaceré špecifické črty, ktorými sa od zvyšku tatrika líši (infratatrikum v zmysle Putiša, 1992). Spomínaná oblasť zahŕňa kryštalinikum štyroch pohorí - Malých Karpát, Považského Inovca, Suchého a Malej Magury. V kryštaliniku Malých Karpát sa detailným litologickým a geochemickým výskumom podarilo po prvýkrát v tatriku definovať litostratigrafické skupiny a exaktne preukázať variskú príkrovovú stavbu (Ivan & Méres, 2006). Pokračovaním takéhoto výskumu v Suchom a Malej Magure (Strážovské vrchy) sme už preukázali značnú litologickú podobnosť s Malými Karpatmi, najmä pokiaľ ide o metasedimenty (Méres & Ivan, 2005; 2008). V tejto práci, na základe nových výsledkov geochemického výskumu metabazitov uvádzame dôkazy, že pernecká skupina Malých Karpát je zastúpená aj v Suchom a v Malej Magure.

Geológia

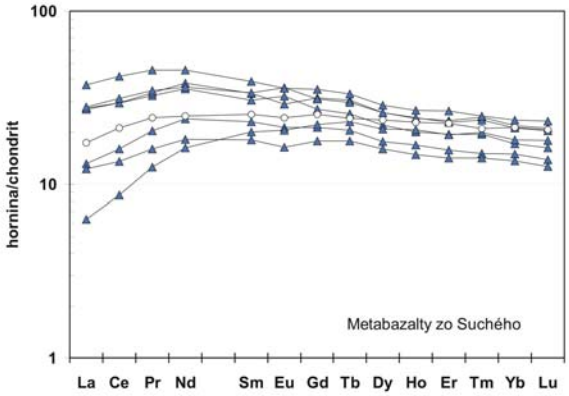
Kryštalinické jadro pohoria Strážovské vrchy tvoria dva morfoštruktúrne celky: Suchý a Malá Magura, ktoré sú navzájom oddelené diviackym zlomom S-J smeru. Charakteristickými črtami geologickej stavby je striedanie sa pruhov pararúl, migmatitov a granitov, veľká petrografická pestrosť granitoidov spolu s výrazným zastúpením aplitickopegmatitických granitov a početnými žilami aplitov a pegmatitov, ako aj absencia zón diaftoréza a alpínskej bridličnatosti. Ako špecifické horninové typy sa v minulosti uvádzali kremité biotitické pararuly až biotické kvarcity, lokálne s hojnou impregnáciou pyritu, a najmä grafitické pararuly, známe zo Železnej doliny pri Závade pod Čiernym vrchom (Maheľ, 1986 a citácie v tejto práci). Metabazity v Suchom a Malej Magure majú len malé zastúpenie. Podľa geologickej mapy 1:50 000 (Maheľ et al., 1982) tvoria prevažne drobné telieska (mocnosť prvé metre) vo všetkých najrozšírenejších typoch hornín, pričom v granitoidoch ich zväčša sprevádzajú relikty rúl. My sme sa v našom výskume zamerali na tri najväčšie výskyty metabazitov: (1) teleso pri Liešťanoch – Lomnici, v doline potoka Krstenica (Suchý), (2) teleso na S od Závady pod Čiernym vrchom v Železnej doline (Suchý) a (3) teleso pri Chvojnici (Malá Magura), ktoré je zo všetkých najväčšie o rozmeroch cca 1500 x 500 m. Spoločnou črtou všetkých telies je, že sú voči svojmu okoliu jasne tektonicky obmedzené a sú prenikané žilkami s obsahom sulfidov a sulfidy sú v telesách lokálne prítomné aj ako impregnácia. S výnimkou telesa pri Liešťanoch – Lomnici úzko asociujú s horninami primárne bohatými na organickú hmotu (Méres & Ivan, 2005, 2008; Méres 2007), ktoré obsahujú aj polohy sulfidickej mineralizácie, tvorenej prevažne pyritom.

Petrografia

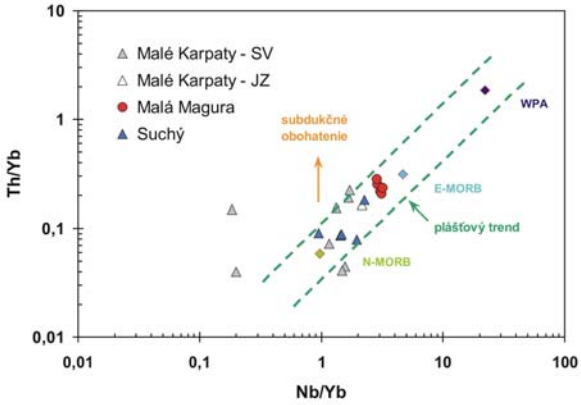
Metabazity Suchého a Malej Magury sa dosiaľ označovali jednotne za amfibolity. Výsledky nášho výskumu však ukázali, že je tu možné rozlíšiť nie-



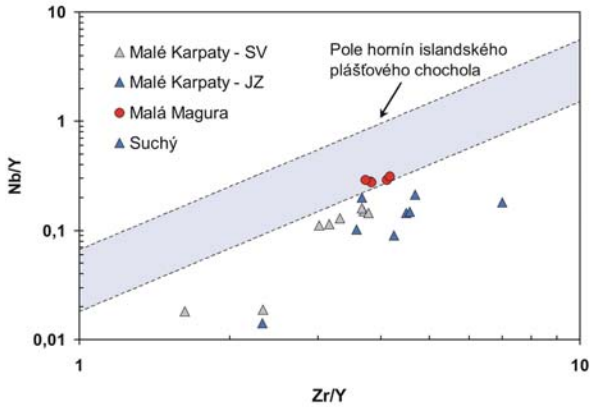
Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4

koľko variet. Variabilita petrografických typov sa sčasti prejavuje už makroskopicky – pozorovať rozdiely ako v zrnitosti, prevažne zdedenej po magmatickom protolite, tak aj v predmetamorfnej hydrotermálnej alterácii. Mikroskopicky sú metabazity tvorené prevažne agregátom zŕn amfibolu a albitického plagioklasu, v menšej miere sú zastúpené ďalšie minerály ako ilmenit a titanit, niekedy aj biotit, klinozoizit a sulfidy. Hlavne v žilkách je obsiahnutý diopsid spolu s albitom, kremeňom, sulfidmi, najmladšie z nich obsahujú prehnit a smektit. Z reliktných štruktúr možno usudzovať, že protolitom amfibolitov boli bazaltové efuzíva, prevažne s jemnozrnnými štruktúrami rýchleho chladnutia (vitritickou, vitroporfyrickou, intersertálnou), lávové brekcie a ojedinele sa našiel aj amfibolit po gabrodolerite až gabre. Drvivá väčšina žiliek je predmetamorfná a zodpovedá žilníkovo-impregnačnej sulfidickej mineralizácii. Minerálne zloženie aj štruktúry skúmaných hornín majú svoje presné analógy medzi metabazaltami perneckej skupiny Malých Karpát.

Geochémia

Distribúcia hlavných prvkov v metabazitoch zo Suchého a Malej Magury odráža ich primárne bázické, bazaltové zloženie. Vyplýva to z diagramov Zr/TiO_2 vs. SiO_2 (Winchester & Floyd, 1977) resp. Nb/Y vs. Zr/Ti (Pearce, 1996), kde spadajú do poľa subalkalických bazaltov. Taktiež diagram TiO_2 vs. Al_2O_3 (Pearce, 1983) ukazuje, že zložením zodpovedajú zväčša primárnym bazaltovým taveninám, len menšia časť viac diferencovaným Fe-Ti bazaltom. Horčíkové číslo v metabazaltoch Malej Magury varíruje v intervale 0,35-0,42, v metabazaltoch Suchého je interval širší – 0,36-0,55. Obsah Ti s horčíkovým číslom klesá, obsah chrómu rastie, v prípade Ni nie je pozitívna korelácia natoľko zrejmá ako u chrómu. Celková úroveň obsahov TiO_2 je nízka, vo väčšine vzoriek nepresahuje 2% pri max. hodnote 2,55%. Rovnako obsahy K_2O sú nízke (<0,2%), zvýšené koncentrácie (max. 0,88%) sú prejavom slabej naloženej biotitizácie. Zo stopových prvkov sú pri rekonštrukcii protolitu významné prvky immobilné v metamorfných podmienkach, t.j. REE, HFSE, Cr, V alebo Sc. Normalizované obrazy REE metabazaltov z Malej Magury (Obr. 1) majú jednotný priebeh. V porovnaní s priemerným oceánskym N-MORB sú obohatené o LREE (La_N = 27,85-37,13; La_N/Sm_N=1,00-1,10) a ich obraz má mierne naklonený priebeh (La_N/Yb_N=1,63-1,86), čím pripomínajú typ E-MORB. Väčšina z nich má tiež malú negatívnu Eu-anomáliu (Eu/Em*= 0,84-0,98). Metabazalty zo Suchého sú pestrejšie (Obr. 2) a okrem typov identických ako v Malej Magure sú

tu aj typy blízke bazaltom N-MORB s celkove nízkymi obsahmi REE, ochudobnením o najľahšie REE a plochým normalizovaným obrazom (La_N = 6,33-37,55; La_N/Sm_N=0,32-0,96; La_N/Yb_N=0,87-1,61). Eu-anomálie prakticky chýbajú. Ako možno názorne vidieť z diagramov Nb/Yb vs. Th/Yb (cf. Pearce, 2008; Obr. 3) a Zr/Y vs. Nb/Y (Fitton et al., 1997; Obr. 4) metabazalty Malej Magury sú blízke typu E-MORB a nesú už charakteristiky bazaltov vyskytujúcich sa v oblastiach pôsobenia plášťových chocholov. Metabazity zo Suchého majú len prechodný charakter k E-MORB a časť je blízka N-MORB. Všetky uvádzané typy metabazitov sú známe aj v perneckej skupine kryštalinika Malých Karpát (Ivan et al., 2001, Méres & Ivan, 2008).

Diskusia a závery

Z geologických pomerov najväčších telies metabazitov v Suchom a Malej Magure možno usudzovať, že predstavujú relikty litologicky odlišnej jednotky osobitej genézy. Táto jednotka pôvodne pozostávala z bazaltových lávových prúdov a snáď aj gabrodoleritov/gabier vystupujúcich spoločne so sedimentami bohatými na organickú hmotu. Geochemické charakteristiky metasedimentov indikujú abysálny oceánsky pôvod ich protolitu (Méres & Ivan, 2005; 2008). Metabazalty boli prevažne málo frakcionované a geochemicky predstavujú typy blížiace sa E-MORB (Malá Magura) resp. N-MORB a typy prechodné medzi N- a E-MORB (Suchý). Ešte v predmetamorfnom štádiu boli sčasti hydrotermálne alterované, impregnované a prežilnené sulfidickou (prevažne pyritovou) mineralizáciou. Všetky uvedené litologické a geochemické znaky sú zhodné s tými, ktoré boli zistené v perneckej skupine Malých Karpát (Ivan et al., 2001; Méres, 2005; Ivan & Méres, 2006). Z tohto dôvodu sa domnievame, že telesá metabazitov spolu so sprievodnými metasedimentami v Suchom a Malej Magure predstavujú tektonické bloky perneckej skupiny, ktoré vznikli rozlámaním z pôvodne jednotného ofiolitového príkrovu. Ich analógom v Malých Karpatoch je izolovaný malý blok perneckej skupiny vystupujúci 1 km na Z od horárne Zabité pri Doľanoch. K rozlámaniu došlo v tektonicky aktívnej oblasti postihnutej intruzívnou činnosťou granitoidov a sprievodnou metamorfnou premenou. Ofiolitová pernecká skupina litologicky predstavuje najvrchnejšiu časť oceánskej kôry a v klasifikácii ofiolitov podľa Pearceho (2008) má najbližšie k ich N-MORB typu.

Výskyt perneckej skupiny v Malých Karpatoch, v Suchom a Malej Magure a pravdepodobne aj v Považskom Inovci (časť jednotky Hlavinka v zmysle Kohúta a Simana, 2005), indície takéhoto rozšírenia aj v prípade pezinskej skupiny (Méres & Ivan, 2008), jasne vrchnokôrové horninové prostredie a metamorfný vývoj, to všetko sú významné črty, ktorými sa SZ okraj tatrika odlišuje od jeho zvyšku. Nie je vylúčené, že táto oblasť predstavuje samostatnú tektonicko-štruktúrnu jednotku, ktorú by bolo možné korelovať s oblasťou severného gemerika, kde sa vyskytuje zlatnícka formácia, ktorá je vekový a geodynamický ekvivalent perneckej skupiny. Ak sa toto prepojenie potvrdí, bolo by možné o oboch oblastiach uvažovať ako o západokarpatskom ekvivalente Oberostalpínu Východných Álp.

Poďakovanie: Predkladané výsledky boli získané v rámci výskumu financovaného grantom VEGA 1/0291/10

Literatúra:

FITTON, J.G., SAUNDERS, A.D., NORRY, M.J., HARDARSON, B.S., TAYLOR & R.N., 1997: Thermal and chemical structure of the Iceland plume: Earth planet. Sci. Lett., 153, 197-208

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. Geologica. carpath., 52, 67-78.

IVAN, P. & MÉRES, Š., 2006: Litostratigrafické členenie a pôvod staropaleozoickej časti kryštalinika Malých Karpát - nový pohľad na základe výsledkov geochemického výskumu. Mineralia slov., 38, 2, 165-186.

KOHÚT, M.& SIMAN, P., 2005: Metamorfovaný vulkanicko-sedimentárny komplex Hlavinky v Považskom Inovci – petrológia a geodynamika. In: Petrológia a geodynamika. Zborník abstraktov. Bratislava, Univ. Komenského, 17

MAHEĽ, M., 1985: Geologická stavba československých Karpát. Paleoalpínske jednotky. Bratislava, Veda, 1-503.

MAHEĽ, M., KAHAN, Š., GROSS, P., VAŠKOVSKÝ, I. & SALAJ, J., 1983: Geologická mapa Strážovských vrchov 1:50 000. Geol úst. D. Štúra, Bratislava.

MÉRES, Š., 2005: Major, trace element and REE geochemistry of metasedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians, Slovak Republic): Implications for sedimentary and metamorphic processes. Slovak geol. Mag. 11, 107-122.

MÉRES Š. & IVAN, P., 2005: Geochémia a pôvod metasedimentov a metabazitov zo Suchého. Konferencie – Sympóziá – Semináre, Geochémia 2005, Zborník referátov, (Ďurža & Rapant edit.), Št. geol úst. D. Štúra, Bratislava, 61-63.

MÉRES Š. & IVAN, P., 2008: Litológia a paleotektonický vývoj kryštalinika Malých Karpát a kryštalinika Strážovských vrchov na základe nových geochemických výsledkov. In: Geochémia – základná a aplikovaná veda. Cambelove dni 2008. Ľ. Jurkovič (edit.), Bratislava, Univerzita Komenského, 8-13.

MÉRES, Š., 2007: Geochémia metasedimentov vybraných pohorí Západných Karpát. Dizertačná práca, Manuskript, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, 1-172.

PEARCE, J.A., 1983: A "user´s guide" to basalt discrimination diagrams. - Unpublished Report, Milton Keynes, Open Univ., 1-37

PEARCE, J. A., 1996: A user's guide to basalt discrimination diagrams. In : Trace element geochemistry of volcanic rocks; applications for massive sulphide exploration. D.A. Wyman (edit.), Short course notes. St. John´s, Geol. Assoc. Canada, 12, p. 79-113.

PEARCE, J.A., 2008: Geochemical fingerprinting of oceanic basalts with applications to ophiolite classification and the search for Archean oceanic crust. Lithos, 100, 1-4, 14-48

PUTIŠ, M., 1992: Variscan and Alpidic nappe structures of the Western Carpathian crystalline basement. Geol. Carpath. 43, 369–380.

WINCHESTER, J.A. & FLOYD, P.A. 1977: Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. Chem. Geol., 20, 325-343.

STANOVENIE ROZPUSTNÝCH EXTRACELULÁRNYCH PROTEÍNOV MIKROMYCÉT KULTIVOVANÝCH V EXPERIMENTÁLNYCH MÉDIÁCH A V AMD SO ZVÝŠENÝM OBSAHOM CA, FE A MG

Ľubica JANOVOVÁ[1], Alexandra ŠIMONOVIČOVÁ[1], Elena HLINKOVÁ[2]

[1]Katedra pedológie, [2]Ústav bunkovej biológie, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina B2, 842 15 Bratislava; lubica.janovova@fns.uniba.sk

Úvod

Typickým príkladom vzniku a výskytu AMD je Smolník, historické banské územie s tradičnou ťažbou Fe, Cu, Ag a Au. Obsahy biogénnych prvkov Ca, Fe a Mg v smolníckej AMD presahujú limitné hodnoty podľa NV SR č.296/2005 Z.z. Vplyvom negatívneho inhibičného účinku prostredia (zvýšený obsah ťažkých kovov a iných prvkov) dochádza k zmenám membránových štruktúr mikroorganizmov a následne k zmenám v transporte proteínov. Cieľom nášho výskumu bolo kvantitatívne stanovenie extracelulárnych proteínov v kultivačných médiách (AMD zo Smolníka a modelové roztoky), v ktorých boli vybrané kmene mikromycét vystavené vplyvu biogénnych prvkov.

Materiál a metódy

Mikromycéty – kmene druhu *Aspergillus niger* izolované z rôznych typov prostredia: *An*-G – pôda (fluvizem modálna, pH H_2O/KCl = 7,7/7,4), Gabčíkovo; *An*-P – riečny sediment (pH H_2O/KCl = 5,3/ 4,8), Pezinok - Kolársky vrch; *An*-Š – pôda (kambizem kultizemná, forma erodovaná, pH H_2O/KCl = 3,0/2,7), Šobov.

Modelové roztoky: prírodná AMD zo Smolníka (šachta Pech); koncentrácie Ca (133 mg.l^{-1}), Fe (214 mg.l^{-1}), Mg (265 mg.l^{-1}); zmesný roztok prvkov v koncentráciách podobných ich koncentráciám v prírodnej AMD Ca (98 mg.l^{-1}), Fe (176 mg.l^{-1}), Mg (234 mg.l^{-1}); roztoky jednotlivých prvkov individuálne v koncentráciách Ca (88 mg.l^{-1}), Fe (201 mg.l^{-1}), Mg (229 mg.l^{-1}); kontrola – deionizovaná voda.

Príprava biomasy mycélia. Kultivácia kmeňov 14 dní pri 25 ^{o}C na šikmom SAB agare, následne v 45 ml tekutého SAB média + 5 ml suspenzie konídií v destilovanej vode; filtrácia vytvoreného mycélia, premytie v deionizovanej vode, prenos do 50 ml modelových roztokov – stacionárna akumulácia 24 h pri 25 °C; filtrácia, premytie v deionizovanej vode, sušenie v termostate (do 40 °C).

Stanovenie úbytku prvkov z roztoku akumuláciou – atómová absorpčná spektrometria (AAS).

Kvantifikácia extracelulárnych proteínov – spektrokolorimetrická metóda (BRADFORD, 1976). 400 µl kultivačného roztoku obsahujúceho extracelulárne proteíny pridaného do 1,6 ml Bradfordovho činidla. Absorbancia zmeraná pri 595 nm na spektrometre Specol 11 (Carl Zeiss Jena). Albumín bovinného séra ako štandard. Hodnoty koncentrácií proteínov určené podľa kalibračnej krivky.

Výsledky a diskusia

Z hľadiska akumulácie sa najviac uplatnili kmene *An*-G a *An*-P (najmä v AMD). V priemere vybrané kmene *A. niger* najviac akumulovali Fe a najmenej Ca (Tab. 1).

Tab. 1: Akumulácia Ca, Fe, Mg z prírodnej AMD a z modelových roztokov kmeňmi druhu *Aspergillus niger*

Kmeň	Prírodná AMD [mg.l^{-1}]			Zmesný roztok [mg.l^{-1}]			Individuálne roztoky [mg.l^{-1}]		
	Ca	Fe	Mg	Ca	Fe	Mg	Ca	Fe	Mg
***An*-G**	2	33	30	6	17	23	6	30	16
***An*-P**	3	35	25	6	12	22	6	23	11
***An*-Š**	3	14	22	7	14	18	4	26	14

Zamerali sme sa na stanovenie kvantitatívneho zastúpenia rozpustných extracelulárnych proteínov v experimentálnych médiách. Získané výsledky uvádzame v nasledujúcich grafoch (Obr. 1, 2).

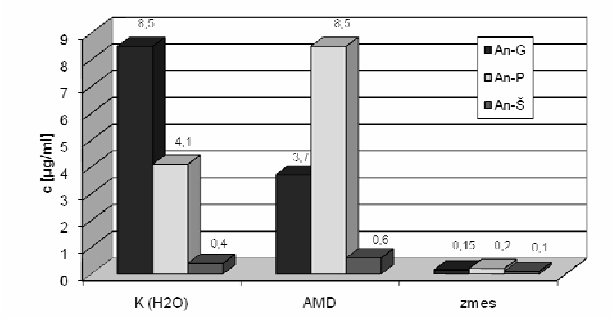
V prírodnej AMD boli v porovnaní s kontrolou u kmeňa *An*-G zistené zníženie koncentrácie proteínov v roztoku o viac než 50 % (c = 3,7 oproti 8,5 µg.ml^{-1}), u *An*-P naopak zvýšenie o viac než 50 %

(c = 8,5 oproti 4,1 μg.ml^{-1}). U kmeňa *An*-Š nedošlo k výraznej zmene v zastúpení proteínov v AMD (c = 0,6 μg.ml^{-1}) v porovnaní s kontrolou (c = 0,4 μg. ml^{-1}). Po expozícii troch kmeňov *A. niger* v AMD sme najviac proteínov uvoľnených do experimentálneho média pozorovali u *An*-P (c = 7 μg. ml^{-1}). Výrazne najnižšie koncentrácie extracelulárnych proteínov sme namerali u *An*-Š (c = 0,6 μg. ml^{-1}) Pri zmesných roztokoch boli koncentrácie extracelulárnych proteínov uvoľnených do roztoku veľmi nízke (v porovnaní s kontrolou). Rovnako medzi jednotlivými kmeňmi sa rozdiely v zastúpení proteínov uvoľnených do média prakticky neprejavili (Obr. 1).

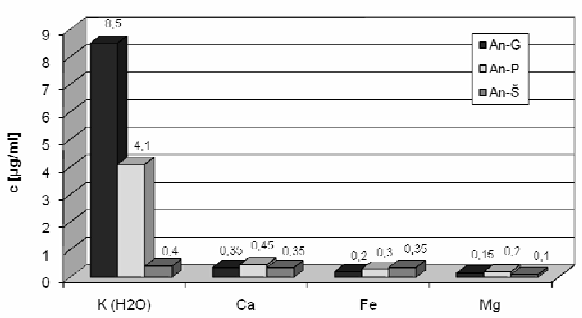
Pozorované rozdiely naznačujú rozdielnu štruktúru membrán a bunkových stien u jednotlivých kmeňov. Vplyvom negatívneho inhibičného účinku prostredia, z ktorého boli kmene izolované, dochádza pravdepodobne k zmenám membránových štruktúr a následne k zmenám v transporte. Proteíny tak ľahšie prenikajú z bunky cez bunkovú stenu do prostredia, v našom prípade do modelového roztoku, čo sa odráža aj na ich výslednej koncentrácii.

Roztoky sa po akumulácii biogénnych prvkov mikromycétami líšili aj vizuálne farbou, z čoho môžeme usudzovať na uvoľňovanie ako kvantitatívne tak i kvalitatívne rozdielnych proteínov.

Zastúpenie extracelulárnych proteínov v individuálnych roztokoch bolo v porovnaní s kontrolou vzorkou veľmi nízke, a to v prípade všetkých sledovaných kmeňov. Medzi jednotlivými kmeňmi sme nepozorovali výraznejšie rozdiely. Z troch skúmaných prvkov najviac ovplyvnil zastúpenie proteínov v roztoku Ca, a to najmä po expozícii kmeňa *An*-P (c = 0,45 μg.ml^{-1}). Najnižšie hodnoty koncentrácií proteínov sme zistili prípade roztoku Mg u kmeňa *An*-Š (c = 0,1 μg.ml^{-1}) (Obr. 2).



Obr. 1: Kvantitatívne zastúpenie extracelulárnych proteínov v prírodnej AMD a v zmesných roztokoch biogénnych prvkov Ca, Fe, Mg po ich akumulácii kmeňmi druhu *Aspergillus niger*



Obr. 2: Kvantitatívne zastúpenie extracelulárnych proteínov v individuálnych roztokoch obsahujúcich Ca, Fe, Mg po akumulácii biogénnych prvkov kmeňmi *Aspergillus niger*

Ca, Fe a Mg patria medzi esenciálne prvky nevyhnutné pre rast a vývoj živých buniek (Masarovičová et al., 2002). Sú neoddeliteľnou súčasťou každej živej bunky, možno preto predpokladať, že ich vplyvom nedochádza k výraznejšiemu poškodeniu bunkovej steny, a tým k uvoľneniu proteínov z vnútra bunky do kultivačného média. Transformácie štruktúry bunkovej steny indikujú zmeny Glu spektier (Šimonovičová et al., 2010).

Záver

Zvýšený obsah biogénnych prvkov Ca, Fe, Mg v AMD zo Smolníka a v experimentálnych roztokoch mal vplyv na kvantitatívne zastúpenie extracelulárnych proteínov uvoľnených z mycélií kmeňov druhu *Aspergillus niger*. Výsledky naznačujú zmeny v mycelárnej štruktúre bunkovej steny ako dôsledok génovej mutácie kmeňa *An*-Š spôsobenej environmentálnym zaťažením.

Poďakovanie. Práca je súčasťou grantovej úlohy VEGA č. 1/0159/08.

Literatúra

Bradford, M.J., 1976: A rapid and sensitive method for the quantification of protein utilising the principle of protein dye binding. Anal. Bioch. 72, p. 248-254

Masarovičová, E., Repčák, M., Erdelský, K., Gašparíková, O., Ješko, T., Mistrík, I., 2002: Fyziológia rastlín. Univerzita Komenského, Bratislava, 304 p.

Šimonovičová, A., Hlinková, E., Pangallo, D., 2010: Vplyv ekologickej záťaže na proteínové spektrá rôznych genotypov druhu *Aspergillus niger*. In: Šimonovičová, A., Dlapa, P. (eds.): Život v pôde XI. Zborník príspevkov z medzinárodného seminára, 26.-27.1.2010, PriF UK Bratislava, p. 149-156

ZHODNOTENIE TOXICITY TÁLIA NA LOKALITE PEZINOK, KOLÁRSKY VRCH

Milan KALIŠ, Lucia KOŘENKOVÁ, Marek BUJDOŠ, Lucia ČANECKÁ, Ingrid HAGAROVÁ, Pavel DLAPA*, Ján MEDVEĎ, Slavomír ČERŇANSKÝ, Martin URÍK, Lenka ŠIMKOVÁ a Peter MATÚŠ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Geologický ústav, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava 4, kalis@fns.uniba.sk
Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra pedológie, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava 4

Úvod

Práca poskytuje geochemické analýzy obsahu chemického prvku tália na lokalite Kolársky vrch, presnejšie: oblasť pod odkaliskom (vzorky vody z odkaliska potoka, okre – výtok z odkaliska z potoka, pôda pod odkaliskom), oblasť pod Michalom (vzorky vody z potoka pod Michalom, kapilárna voda z okrov z potoka pod Michalom, pôdy pod odkaliskom), oblasť haldy Augustín (okre), oblasť haldy Čmele II (okre, bridlica, pyrit). Spracovanie týchto údajov bolo vykonané metódou ETAAS. Práca v sebe obsahuje environmentálno-geochemické zhodnotenie stavu problematiky tália z hľadiska jeho toxicity a návrh na riešenie (biosorpcia hubou Neosartorya fischeri).

Odber, úprava vzoriek a pracovné podmienky stanovenia tália

Práca v terénne spočívala v odoberaní tuhých vzoriek do čiernych PVC vriec, ktoré slúžia ako pedologické „schránky“ na uchovanie materiálu, zároveň ho chránia pred slnkom a inými faktormi znehodnotenia a kontaminácie.

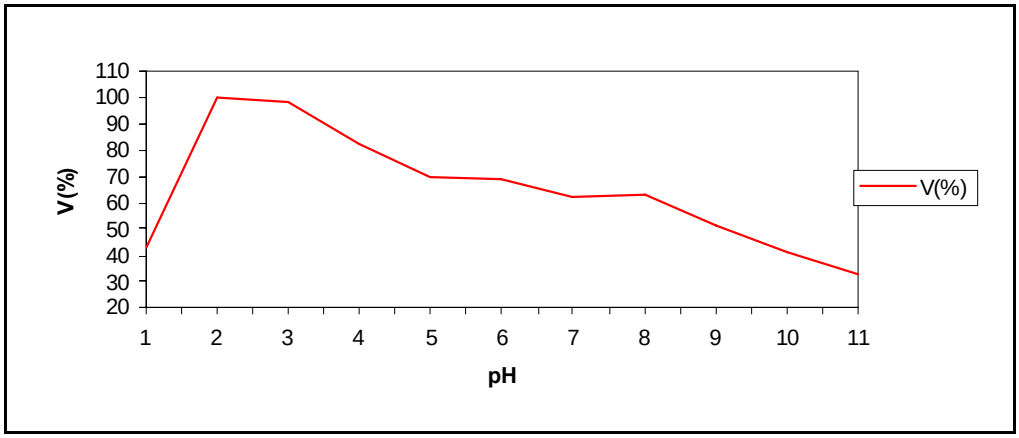
V terénne sa základné informácie zapisovali do terénnych pedologických prehľadov v súlade s Príručkou terénneho prieskumu a mapovania pôd (Čurlík, Šurina, 1998). Vzorky vôd boli odobrané do 3 L PET fliaš. Vzorky boli odobrané z hĺbky 0 – 20 cm, vysušené pri izbovej teplote, presiate cez 2 mm sito a homogenizované v achátovom guľovom mlyne na jemnosť častíc 100 – 250 µm. Miesta odberu sú zaznamenané v tabuľke 1.

Rozklad vzoriek pre stanovenie celkového a reziduálneho obsahu tália bol vykonaný z navážky 500 mg vzorky v PTFE miske zmesou kyselín – HF + HNO_3 + $HClO_4$. Uvedená zmes bola ponechaná do druhého dňa. Na druhý deň bola vzorka odparovaná do vlhkých solí, pridala sa HF a vzorka sa zahrievala až do dymov $HClO_4$. Potom sa do vzorky pridala HNO_3, $HClO_4$ a H_3BO_3 a zahrievala sa do sucha, pridala sa redestilovaná voda a znova sa zahrievala na vodnom kúpeli. Nakoniec sa pridala HNO_3 a H_2O_2, roztok sa zhrieval na vodnom kúpeli až do rozpustenia vzorky. Roztok vzorky sa kvantitatívne prelial do 25 ml odmernej nádobky a bol pripravený na analýzu.

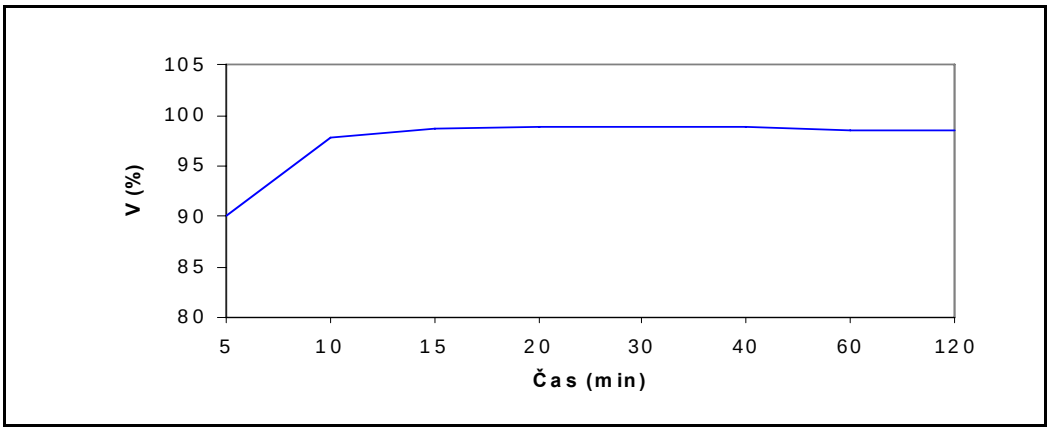
Čo sa týka vôd a ich analyticko-chemickej úpravy, modelové vodné roztoky Tl(I) a Tl(III) boli upravené na pH 3 destilovanou HNO_3, stabilizované 5 mmol l^{-1} DTPA a uschované v chladničke (4 ^{o}C). Predpokladanú prítomnosť špécie tália Tl(III) vo vodných roztokoch je nutné stabilizovať (keďže overený fakt: podlieha hydrolýze) pomocou DTPA (diethylentriaminpentaoctová kyselina) vo forme stabilného aniónového komplexu Tl(III)-DTPA - $[Tl(DTPA)]^{2-}$, Tl(I) zostáva v roztoku v jeho pôvodnom stave (Coetze et al., 2003). Na oddelenie a prekoncentráciu Tl(I) bol použitý ultra kyslý vymieňač katiónov (Na forma) AMBERLITE® IR-120.

Odporúčané pH hodnoty pre separačno-prekoncentračný postup boli zistené z krivky závislosti sorbcie Tl na vymieňač iónov od pH (Graf 1). Ako je vidieť z grafu 1, tálium sa najvýraznejšie sorbuje pri kyslom pH v rozmedzí 2 až 4.

Z alikvótnej časti vzorky (1 l) bol vykonaný separačno-prekoncentračný postup za pridania 0,2 g silne kyslého vymieňača katiónov (Na forma) AMBERLITE® IR-120. Suspenzia sa miešala (400 rpm) 15 min. pri 60 ^{o}C. Uvedený vymieňač katiónov viaže Tl(I). Amberlit IR-120 viazaným Tl(I) sa odfiltruje a Tl(I) sa eluuje s 5 ml HNO_3. Roztok s Tl(I) sa kvantitatívne preleje do 25 ml odmernej nádobky a doplní po značku redestilovanou vodou. Celkový obsah tália môže byť stanovený po redukcii Tl(III) hydrazínom na Tl(I) a použitím následnej prekoncentrácie. Uvedeným spôsobom sa dosiahne 40-násobná prekoncentrácia tália.



Graf 1: Výťažnosť sorbcie (V) Tl(I) v závislosti od hodnôt pH. $V=c_s/c_o$ .100 [%], c_s – stanovená koncentrácia; c_o – pridaná koncentrácia;
Experimentálne podmienky sú: 50 ml 50 µg l^{-1} Tl(I), 0.2 g AMBERLIT® IR-120 a 5 ml HNO_3 ako eluent; čas sorbcie = 15 min. pri teplote 70 °C
Podobne bol určený aj optimálny čas sorbcie Tl(I) (Graf 2).



Graf 2: Závislosť sorbcie Tl(I) na AMBERLIT IR-120 od času. Podmienky aplikácie sú zhodné ako pri sledovaní výťažnosti sorpcie Tl (I)

Na stanovenie celkových obsahov tália v sledovaných vzorkách, ich rezíduách po frakcionácii ako aj obsahov tália v jednotlivých frakciách bola použitá metóda atómovej absorpcie s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS).

Zhodnotenie vzoriek z hľadiska environmentálnej geochémie

Základným geochemicko-environmentálnym ukazovateľom stavu toxicity tália na lokalite Pezinok-Kolársky vrch sú získané informácie o obsahoch tália vo vodách, pôdach, okroch a bridliciach v tabuľke 1. Na základe týchto údajov môžeme predpokladať toxicitu tália, ak prihliadneme na údaj „povolený maximálny obsah Tl 0,8µg/l (pitná voda) - Canadian Council of Ministers of the Environment“, čo sa týka uvažovanej toxicity tália vo vodách. Tento údaj prekračujú vzorky vôd (ak uvažujeme vyhlásenie „Canadian Council of Ministers of the Environment“ ako o vyhlásení, na ktoré sa môžeme odvolať v predloženej práci), ibaže daný kanadský predpis sa vzťahuje najmä na pitnú vodu, takže otázka toxicity je síce relevantná, ale čo sa týka záväzného vyhlásenia o toxicite tália môžeme sa len domnievať, že daný skúmaný kov môže spôsobovať organické poškodenia na živých organizmoch v potoku Blatina (ryby, kôrovce a i.). Čo sa týka obsahov v pôdach, okroch a bridliciach, faktor toxicity sa stáva otáznejším o to viac (z environmentálneho hľadiska), veď toxicita tália môže varírovať podľa toho, akým spôsobom sa dostane do uvažovaného živého organizmu, i podľa toho aký veľký daný živočích je (napríklad smrteľná dávka pre psa je 12-15 mg na kg telesnej váhy a pre potkany 25-35 mg na kg, Browning, 1961).

V tabuľke 2 môžeme vidieť rozdelenie tália z envirochemického uhla pohľadu na jeho zastúpenie v skúmaných vzorkách vôd (vody z potoka Blatina, Pezinok, Kolársky vrch). Tálium v týchto vodách si v základe rozdelíme na rozpustné a nerozpustné, pričom rozpustné tálium sa vo vode nachádza ako Tl (I) a Tl (III). Toxicita týchto dvoch oxidačných stavov tália je zhodná.

Tab. 1. Obsahy Tl z lokality Kolársky vrch

Vzorka a jej opis	**Tl (mg kg^{-1}) x ± SD, n = 5**	**Tl RSD (%)**	**pH**
Oblasť pod odkaliskom			
10/2 Voda – výtok (rúra) z odkaliska do potoka	< 0,001 (mg dm^{-3})		7,21
10/1 Okre – výtok (rúra) z odkaliska do potoka	0,088 ± 0,014	16,4	5,87
2 Pôda AG0 (0-10 cm) pod odkaliskom	0,620 ± 0,053	8,6	6,84
1 Pôda A/G+0 (10-20 cm) Pod odkaliskom	0,501±0,032	6,4	-
3 Pôda Gr0 (20-30 cm) pod odkaliskom	0,380±0,027	7,1	6,22
5 Pôda Gr (30-50 cm) pod odkaliskom	0,161±0,030	18,8	6,15
4 Pôda Gr (50 – 70 cm) pod odkaliskom	0,166±0,026	15,9	6,20
7 Pôda Gr (70-90 cm) pod odkaliskom	0,154±0,026	16,8	6,32
6 Pôda Gr0 (900-120 cm) pod odkaliskom	0,147±0,021	14,7	6,42
Oblasť Pod Michalom			
24/2 Voda– z potoka pod Michalom	<0,001 (mg dm^{-3})		6,4
16/2 Voda- kapilárna z okrov z potoka pod Michalom	<0,001 (mg dm^{-3})		7,96
16/1 Okre- z potoka pod Michalom	1,551±0,229	14,8	6,43
15 Pôda (0-10 cm) pod Michalom	0,236±0,024	10,1	3,90
14 Pôda (20-50 cm) pod Michalom	0,271±0,013	5,0	3,53
14/k Korene z pôdy (20-50 cm) Pod Michalom	0,451±0,023	5,1	-
13 Pôda – (60-90 cm) pod Michalom	0,809±0,068	8,4	4,87
13/k Korene z pôdy – (60-90 cm) Pod Michalom	1,128±0,192	17,0	-
Oblasť haldy Augustín			
8 Okre – pod haldou Augustín	0,484±0,047	9,8	2,60
11 Pyrit v bridlici – halda Augustín	8,302±0,833	10,0	-
12 Pyrit – halda Augustín	3,023±0,294	9,7	-
Oblasť haldy Augustín			
18 Okre svetlé – halda Augustín horný	4,925±0,498	10,1	-
19 Okre tmavé – halda Augustín horný	5,438±0,522	9,6	-
20 Okre tmavé – (30-40 cm) halda Augustín horný	1,021±0,120	11,7	-
Oblasť haldy Čmele II.			
21 Okre svetlé – (60-70 cm) halda Čmele II.	1,140±0,111	9,7	-
22 Bridlica nezvetraná – (90-100 cm) halda Čmele II.	4,862±0,276	5,7	-
17 Bridlica čierna grafit. – halda Čmele II.	13,344±1,174	8,8	4,14
9 Pyrit v halde Mater. – halda Čmele II.	0,466±0,061	13,1	-

Tab. 2 Komplexné zhodnotenie vzoriek vôd - celkové Tl, roz. Tl/neroz. (reziduálne) Tl:

Vzorka	**Rozpustné**				**Nerozpustné**
	Tl	**Tl**	**Tl(I)**	**Tl(III)**	**Tl**
	ET AAS (µg/l)	**SPE - ET AAS (µg/l)**	**SPE - ET AAS (µg/l)**	**SPE - ET AAS (µg/l)**	**ET AAS (µg/l)**
K10/2	< 3,6	< 0,09	< 0,09	< 0,09	0,255±0,420
K16/2	< 3,6	0,485±0,045	0,398±0,052	0,087	0,541±0,051
K24/2	< 3,6	0,360±0,014	0,302±0,015	0,058	0,332±0,022

Reziduálne tálium zostáva z hľadiska environmentalistiky v roztokoch „ako neschopné naviazania sa na iné chemické a biologické determinanty“. Môžeme predpokladať, že celkové tálium (< 3,6 µg/l) má toxický vplyv na organizmy a biotu, keďže je podľa C.C.o.M.o.E. (**0,8 µg/l - pitná voda)** v skúmaných vzorkách evidentne nad týmto (čo sa týka Slovenska – bezpredmetným) limitom. Ani jeden zo získaných údajov rozpustného tália - Tl (I), Tl (III) neprekročuje nami zvolený limit, avšak namerané hodnoty ani v tomto rozšírenom analyticko-chemickom výstupe nevylučujú vplyv na životné prostredie.

Návrh na riešenie toxického znečistenia

Už v rokoch 2006 a 2007 sledoval Čerňanský a kol. sorpciu tália na dva typy vláknitých mikrohúb, ktoré boli izolované z pôdnych vzoriek z oblasti Pezinok-Kolársky vrch. Metóda, použitá pri vedeckom výskume tejto problematiky, bola ďalej aplikovaná a rozvitá Uríkom a kol., 2010. Zverejnené výsledky v týchto experimentoch môžeme aplikovať i na predložené obsahy tália v tejto práci. Prehľad biosorpcie tália na 2g vzorky mikrohubovej biomasy z roztoku $TlNO_3$ (čas: 1hod, počet stanovení:4) podáva tabuľka 3.

Ako jedna z metód odstránenia toxického prvku tálium (najmä) z pôdy sa teda na základe týchto faktov dá odporučiť biosorpcia na vláknitú mikrohubu *Neosartorya fischeri*, ktorá má preukázateľné vlastnosti naviazať do svojich organických štruktúr i tento toxický prvok (z chemického hľadiska hovoríme o celkovom táliu v daných skúmaných vzorkách) a tým eliminovať jeho vplyv na biotu ako takú**.**

Tab. 3 Biosorbcia tália na 2 g vzorky rôznych typov mikrohubovej biomasy z roztoku $TlNO_3$ s koncentráciou 0.1 mg l^{-1} Tl po dobu 1 hod. (počet stanovení: 4)

Typ hubovej biomasy	Koncentrácia Tl ± SD v biomase (mg kg^{-1})	RSD (± %)	Účinnosť sorbcie (%)
Neosartorya Fisheri	0.063 ± 0.009	14.6	63
N.F.	0,071 ± 0,013	18.3	71
N.F.	0.069 ± 0.015	21.7	69
Priemer N.F.	*0.068 ± 0.012*	*18.2*	*67.7*
Aspergillus Nigri	0.017 ± 0.0045	26.5	17
A.N.	0.015 ± 0.0033	22.0	15
A.N.	0.015 ± 0.0053	35.3	15
Priemer A.N.	*0.016 ± 0.0044*	*27.9*	*15.7*

SD = štandardná odchýlka, RSD = relatívna štandardná odchýlka

Záver

Predkladaná práca prináša krátke zhrnutie obsahov toxického chemického kovu tália a jeho toxicity na území Pezinka – Kolárskeho vrchu (vody, pôdy, sedimenty, minerály) a jeden z návrhov na riešenie predpokladanej environmentálnej záťaže na danom území.

Poďakovanie. Spracovanie vzoriek a ich úprava bola vykonaná vďaka grantu UK 352/2009, a riešenie problematiky zásluhou grantov LPP-0038-06, VEGA 1/0272/08 a UK/163/2010

Použitá literatúra

Browning E., 1961: Toxicity of industrial metals. London, England: Butterworths, 30.

Čurlík J., Šurina B., 1997: Príručka terénneho prieskumu a mapovania pôd. VÚPÚ, Bratislava, 195 s.

Kališ M., Urík M., Čerňanský S., Medveď J., 2007: Thallium biosorption with aqueous use of fungal biomass - evaluation by ETAAS method, Hydrochémia, Bratislava: Slovenská asociácia hydrogeológov, 174-179.

Matúš P., Medveď J., Kališ M., Hagarová I., Bujdoš M., Kubová J., 2010: Frakcionácia a špeciačná analýza tália vo vodách s využitím membránovej filtrácie, extrakcie tuhou fázou a atómovej absorpčnej spektrometrie s elektrotermickou atomizáciou, Hydrochémia 2010 “Nové analytické metódy v chémii vody“, Bratislava: SVS, 93-102.

Urík M., Kramárová Z., Ševc J., Čerňanský S., Kališ M., Medveď J., Littera P., Kolenčík M., 2010: Biosorption and Bioaccumulation of Thallium (I) and It´s effect on growth of *Neosarthoria fischeri* Strain, Polish J. of Environ. Stud. Vol. 19, No. 2, 459-462

OXIDÁCIA PRIMÁRNYCH SB MINERÁLOV V PROSTREDÍ BANSKÝCH HÁLD A KONTAMINOVANÝCH PÔD NA SB LOŽISKU POPROČ (SPIŠSKO-GEMERSKÉ RUDOHORIE)

Tomáš KLIMKO

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

Úvod

Opustené antimonitové ložisko Poproč, napriek svojim malým rozmerom (obr. 1), predstavuje významný zdroj kontaminácie okolitého prostredia predovšetkým prostredníctvom toxického Sb a As. Oba sledované prvky sú primárne viazané v štruktúre Sb a As minerálov, ktoré sú na ložisku zastúpené hlavne antimonitom (Sb_2S_3) a arzenopyritom (FeAsS). Ďalším možným zdrojom Sb na danej lokalite sú minerály berthierit, zinkenit, jamesonit, chalkostibit a füllopit (Klimko et al., 2009). V dôsledku zvetrávania primárnych minerálnych fáz dochádza k uvoľňovaniu toxických prvkov do prostredia a teda ku kontaminácii pôd, povrchových a podzemných vôd a iných zložiek životného prostredia. Antimonit, ako hlavný zdroj Sb na ložisku Poproč, podlieha oxidácii veľmi rýchlo za oxidačných aj redukčných podmienok (Ashley et al., 2003). Migrácia Sb telesom haldy alebo pôdnym horizontom môže byť ovplyvnená množstvom faktorov ako sú pH a EH prostredia, teplota, prítomnosť iných prvkov v roztoku (Fe, Mn, Al, Ca) a podobne. Významný vplyv na migráciu Sb (As) prostredím ma tvorba nových sekundárnych minerálnych fáz, ktoré sú schopné vo svojej kryštálovej štruktúre viazať väčšie či menšie množstvo sledovaných prvkov. Novovzniknuté minerálne fázy sa často vyznačujú nízkou kryštalickosťou a nestabilitou pri meniacich sa podmienkach. V niektorých prípadoch však tvoria pomerne stabilné fázy, ktoré môžu významne kontrolovať migráciu Sb (As) prostredím, v čom spočíva ich environmentálny význam.

Ložiskové pomery a história ťažby

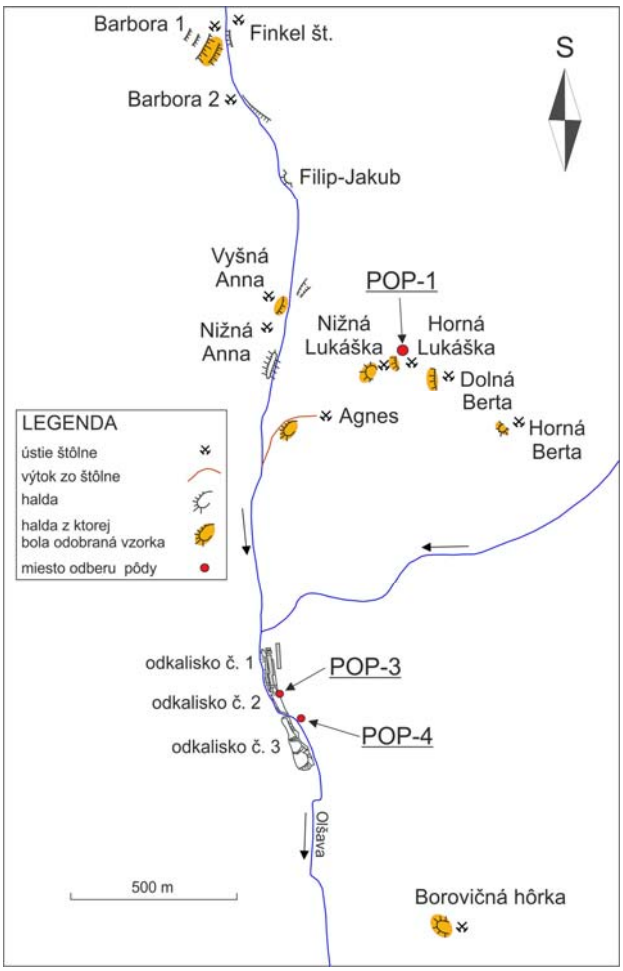
Sb ložisko Poproč sa nachádza v JV časti Spišsko-gemerského Rudohoria v blízkosti popročského granitového telesa. Pozícia ložiska v tektonickom pláne gemerika nesúvisí s ostatnými antimonitovými pruhmi. Kým tzv. hlavný Sb pruh je súčasťou humelského príkrovu, žily a indície v oblasti Poproča patria južnejšiemu, jedľoveckému príkrovu. V území je známych 7 žíl a indícii Sb zrudnenia. Žily sa viažu na strmo uklonené až zvislé zlomové štruktúry smeru V–Z, ktoré sú konformné s bridličnatosťou. Všetky žily ležia v ultramylonite alebo tektonickom íle. Šošovky kremeňa s antimonitom sú miestami mocné až 20 m. Antimonit tvorí tzv. liaty typ rudy, ale aj impregnácie v okolí žily (Grecula et al., 1995).

Hlavným minerálom Sb žíl je vždy kremeň a antimonit, vedľajšie minerály sú pyrit, arzenopyrit, markazit, pyrotit, berthierit, chalkopyrit, tetraedrit, sfalerit, zinkenit, füllöpit, jamesonit, chalkostibit, sfalerit a senarmontit (Kaličiaková et al., 1996; Klimko et al., 2009). Antimonit tvorí tzv. liaty typ rudy, ale aj impregnácie v okolí žily. V rokoch 1931 – 1965 sa v Poproči vyťažilo 10,3 kt antimónu a 80 kg zlata. Najvýznamnejším žilným pásmom popročskej oblasti je žilné pásmo Anna-Agneška (Grecula et al., 1995). Kvalita rúd tu bola 1,85 % Sb, 12,6 % Fe, 0,12 % Cu, 0,01 % Zn, 0,19 % As a 0,4 % Pb s obsahom 3 – 6 $g.t^{-1}$ Au v koncentráte (Kaličiakova et al., 1996).

Ťažba Sb rudy na ložisku začala pravdepodobne už v 17. storočí a definitívne bola ukončená v roku 1965. Sb výskyty na ložisku Poproč boli predmetom intenzívneho kutania a ťažby najmä v 19. storočí a začiatkom 20. storočia. Hlušina bola počas ťažby ukladaná pred ústia štôlní alebo sa používala na stavbu lesných ciest. Ruda bola spracovávaná niekoľkostupňovým drvením a mletím a následnou flotáciou. Flotačné kaly boli deponované na odkaliská (obr. 1).

Metodika

Vzorky haldového materiálu boli reprezentované minerálnymi agregátmi zloženými z antimonitu (a iných Sb minerálov), kremeňa, pyritu a sekundárnych Sb minerálnych fáz. Odber vzoriek bol realizovaný z háld štôlní Barbora, Vyšná Anna, Nižná Anna, Agnes, Horná Berta, Dolná Berta, Horná Lukáška, Dolná Lukáška a Borovičná Hôrka (obr.1).



Obr. 1. Situačná mapa Sb ložiska Poproč s vyznačenými miestami odberov haldových a pôdnych vzoriek.

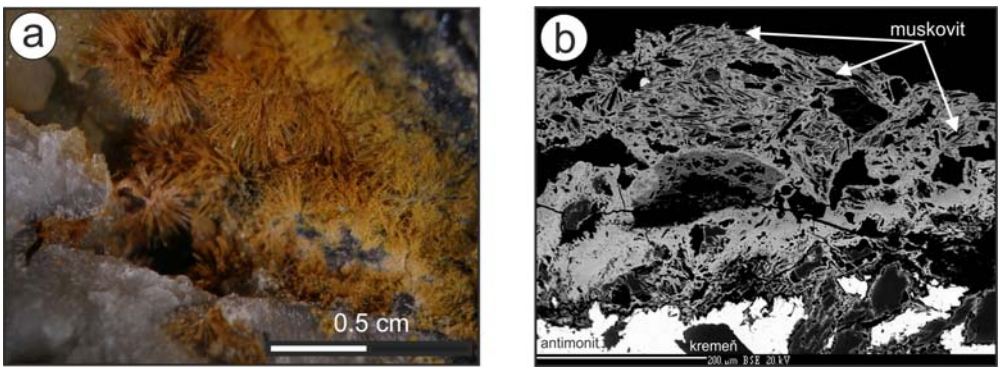
Pod binokulárnou lupou boli pomocou separačnej ihly z povrchu primárnych Sb minerálov odseparované sekundárne Sb minerálne fázy. Vyseparovaná frakcia bola upravená pulverizovaním v achátovej miske a následne analyzovaná Rtg práškovou difrakčnou analýzou. Z vybraných vzoriek haldového materiálu boli zhotovené mikroskopické preparáty pre účely elektrónovej mikroanalýzy (BSE, EDS a WDS).

Mineralogickými a geochemickými metódami boli študované aj vzorky pôd. Odbery pôd boli realizované systematicky v smere tokov, aby bola zaručená reprezentatívnosť vzoriek. Celkovo bolo odobratých a analyzovaných 12 vzoriek pôd, pričom na mineralogické účely boli spracované 3 vzorky. Vzorky pôd boli odoberané ručným vrtákom na vytýčených odberových miestach v blízkosti starých banských diel (obr. 1). Hĺbka odberu bola prispôsobená lokálnym podmienkam (hĺbka 20-50 cm). Celková hmotnosť odobranej vzorky bola cca 2 kg. Pre účely mineralogického štúdia boli vzorky pôd spracované šlichovaním vo vode a liehu, následnou separáciou v ťažkých kvapalinách a zhotovením mikroskopických preparátov. Chemické zloženie pôd bolo analyzované metódami ES-ICP a MS-ICP (ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver (Canada).

Výsledky a diskusia

Hlavným primárnym Sb minerálom na poproč-ských **haldách** je antimonit, ktorý vystupuje v asociácii s kremeňom. V povrchových podmienkach podlieha antimonit extrémnej oxidácii a rýchlo degraduje na iné minerálne fázy, prípadne sa rozpúšťa a uvoľnené prvky migrujú prostredím (Ashley et al., 2003). Makroskopicky sa vplyv oxidácie antimonitu prejavuje výskytom bielych, sivých, oranžových a červených kôr zvetrávania. Oxidačné povlaky a kôry na antimonite prípadne iných primárnych Sb mineráloch (berthierit) sú tvorené zmesou sekundárnych minerálnych fáz heterogénneho chemického zloženia (obr. 2b). Z časti ide o oxyhydroxidy Fe s často významným obsahom Sb (do 9,55 hm. %), ale v zložení oxidačných kôr majú väčší význam a zastúpenie samostatné Sb (do 10 hm. % Fe) prípadne zmiešané Sb-Fe (Sb>Fe) a Fe-Sb (Fe>Sb) kyslíkaté minerálne fázy (oxidy, hydroxidy a oxyhydroxidy). V prípade sekundárnych Sb minerálov dochádza ojedinele aj k tvorbe pekne vyvinutých ihlicovitých kryštálov (obr. 2a). Tie vznikajú oxidáciou primárnych antimonitových kryštálov pričom ostáva zachovaný habitus primárneho antimonitu. Na základe Rtg difrakčnej analýzy boli tieto fázy (fáza) identifikované ako minerál stibikonit ($Sb_2O_6(OH)$).

V zložení oxidačných kôr zvetrávania dominujú minerálne fázy, ktoré možno označiť ako Sb oxidy. Obsah Sb v nich je v rozmedzí hodnôt od 41,72 do 66,88 hm. % a obsah Fe je 0,01-9,8 hm. %. Na základe chemického zloženia a Rtg difrakčnej analýzy boli tieto fázy (fáza) identifikované ako minerál stibikonit. V niektorých prípadoch boli v Sb oxidoch stanovené vysoké koncentrácie Ca (do 10,53 hm. %) a Rtg difrakčná analýza potvrdila minerál romeit ($Ca_2Sb_2O_7$). Sb-Fe a Fe-Sb kyslíkaté minerálne fázy sú v oxidačných kôrach zastúpené vo veľkej miere. V oboch prípadoch je pravdepodobné, že tieto fázy (fáza) sú tvorené minerálom tripuhyit ($FeSbO_4$), čo bolo potvrdené aj Rtg. difrakčnou analýzou. Výrazné rozdiely v obsahu Sb a Fe v tripuhyite sú pravdepodobne spôsobené rozdielnym stupňom kryštalickosti jednotlivých fáz, kde obsah Sb kolíše od 30,66 do 49,15 hm. % a obsah Fe je v rozmedzí hodnôt od 15,82 do 33,49 hm. %. Všetky sekundárne minerálne fázy, ktoré sa podarilo identifikovať ako produkt oxidácie antimonitu v prostredí háld na ložisku Poproč sú v povrchových podmienkach pomerne stabilné. Práve stabilita týchto fáz zabraňuje ďalšej migrácii sledovaných prvkov do okolitého prostredia.



Obr. 2. a) centricky usporiadané ihličkovité kryštály sekundárnych Sb minerálov (stibikonit), kt. vznikli oxidáciou antimonitu v prostredí ban. haldy na ložisku Poproč (POX-1), **b)** BSE záznam sek. Sb min. fáz heterogénneho chem. zloženia (svetlá fáza: 8,50 hm. % Fe a 41,72 hm. % Sb; tmavá f.: 57,11 hm. % Fe a 4,12 hm. % Sb), ktoré obrastajú lupienky muskovitu a kryštály kremeňa a zatláčajú primárny antimonit (biely).

Analýzy celkového chemického zloženia **pôd** preukázali v niektorých prípadoch, extrémne vysoké koncentrácie Sb (6786 $mg.kg^{-1}$) a As (2484 $mg.kg^{-1}$). V ťažkej frakcii pôdnych vzoriek sa z primárnych sulfidov podarilo identifikovať iba pyrit, ktorého kryštály sú často deštruované a výrazne skorodované. Zriedkavo dochádza k zatláčaniu primárneho pyritu sekundárnymi oxyhydroxidmi Fe v podobe oxidačných lemov. Pravdepodobne z dôvodu rýchleho rozpúšťania antimonitu a arzenopyritu sa v pôdach dané fázy nepodarilo identifikovať. Napriek tomu predstavujú antimonit a arzenopyrit hlavný zdroj Sb a As v popročských pôdach.

Najrozšírenejším produktom oxidácie sulfidov vo vzorkách ťažkej frakcie pôd sú Sb-Fe a Fe-Sb oxidy a oxyhydroxidy. Fe kyslíkaté minerálne fázy s nízkym až zanedbateľným obsahom sledovaných prvkov (0,01 - 0,16 hm. % Sb a As) sa vo vzorkách pôd vyskytujú v menšom množstve. V prípade Sb-Fe a Fe-Sb oxyhydroxidov je pravdepodobný vznik predovšetkým v procese precipitácie z pôdnych roztokov *in situ*. Dokazuje to zonálnosť a nátekovitý charakter kryštálov ako aj veľké množstvo zlepencových štruktúr, kedy sekundárne Sb-Fe minerálne fázy tmelia kremenné a pyritové kryštály. Obsah Sb v Fe-Sb oxyhydroxidoch je od 5,47 do 23,93 hm. %, obsah As je od 0,44 do 3,23 hm. % a obsah Fe je od 14,62 do 47,26 hm. %. Na základe obsahu Sb a Fe, prípadne As, možno Sb-Fe oxyhydroxidy rozdeliť do dvoch skupín. Prvá skupina s extrémne vysokými koncentráciami Sb (od 58,68 do 60,15 hm. %) a minimálnymi koncentráciami Fe (od 0,01 do 0,20 hm. %) a As (od 0,36 do 0,52 hm. %). Druhá skupina obsahuje nižšie koncentrácie Sb (od 15,39 do 42,85 hm. %) a vyššie koncentrácie Fe (od 3,01 do 22,29 hm. %) a As (od 0,26 do 2,99 hm. %).

Kontaminácia pôd v okolí Sb ložiska Poproč je výsledkom viacerých procesov ako sú: mechanická redistribúcia pevných fáz z odkalísk a háld, zvetrávanie materiálu odkalísk a háld, výskyt Fe-okrov s extrémnym obsahom Sb vo výtokoch zo štôlni a distribúcia kontaminantov povrchovými tokmi (Šottník a Jurkovič, 2009). Kyslíkaté minerálne fázy s významným obsahom Sb a As vznikajúce v dôsledku oxidácie sulfidov majú často charakter minerálnych zmesí a ľahko podliehajú rozkladu pri zmene Eh a pH podmienok (Ashley et al., 2003). Pri stabilných podmienkach môžu však tieto minerály do značnej miery kontrolovať migráciu Sb a As cez pôdne horizonty.

Poďakovanie. Práca bola podporená APVV projektom č. VMSP-P-0115-09 „Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín a projektom APVV-0268-06 „Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu.“

Literatúra:

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 (2003) 1-14.

Grecula, P., (Ed) Abonyi, A., Abonyiová, M., Antaš, J., Bartalský, B., BArtalský J., Dianiška, I., Drzík, E., Ďuďa, R., Gargulák, M., Gazdačko, Ľ., Hudáček, J., Kobulský, J., Lörincz, L., Macko, J., Návesňák, D., Németh, Z., Novotný, L., Radvanec, M., Rojkovič, I., Rozložník, L., Rozložník, O., Varček, C., Zlocha, J. 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria zväzok 1. Geokomplex, Bratislava, 834 s.

Kaličiaková, E., Pacindová, N., Repčiak, M., Seliga, J., Volko, P., 1996: Poproč – haldy, skládky, odkaliská, VP – životné prostredie. Záverečná správa. Geologická služba Slovenskej Republiky. Bratislava, 76 s.

Klimko, T., Chovan, M., Huraiová, M., 2009: Hydrotermálne mineralizácia na antimonitových žilách Spišsko-gemerského rudohoria. Mineralia Slovaca, 41, 115-132.

Šottník, P., Jurkovič, Ľ., 2009: Contamination of stream sediment and soils from areas affected by Sb mining in Slovakia. International Symposium on Mineralogy, Environment and Health 2009. Université Paris-Est Marne la vallée (France). 112-113.

VÝVOJ KONTINENTÁLNEJ KÔRY ZÁPADNÝCH KARPÁT

Milan KOHÚT

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

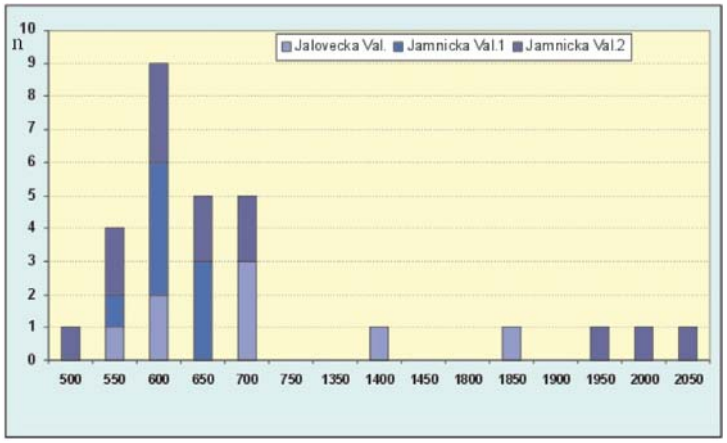
Úvod

Otázka rastu kontinentálnej kôry v čase púta pozornosť geológov od konca šesťdesiatych rokov 20. storočia (Hurley & Rand, 1969; Fyfe, (1978) až po súčasnosť (Hawkesworth et al., 2010; Belousova et al., 2010). S nárastom izotopických informácii o veku kôry začali sa aj pokusy o kvantifikovanie – „vážené vedecké odhady“ rastu zemskej kôry v čase. Prezentované modely sa dajú vo všeobecnosti rozdeliť do troch skupín: ***1***) intenzita rastu kôry narastá v čase (Veizer & Jansen, 1979; Rymer & Schubert, 1984), ***2***) lineárny rast kôry (O'Nions & Hamilton, 1981), ***3***) rapídny nárast v začiatku vystrieda pomalý rast ± úbytok kôry (Armstrong, 1981; Fyfe, (1978). Prvotné štúdie založené na vyhodnotení Rb/Sr vekov (Hurley & Rand, 1969) predpokladali tzv. *zrýchľujúci model rastu kôry* v čase, pričom väčšina kôry bola vyprodukovaná v ostatných 2 miliardách rokov. Následné práce založené na vyhodnotení U-Pb datovaní zirkónov a Sm-Nd modelových vekov podstatne zmenili tieto predstavy, nakoľko U-Pb veky zirkónov nepodliehajú tak ľahko resetovaniu pri metamorfóze ako Rb-Sr veky. Iný extrémny model rastu kôry predstavil Armstrong (1981). Predpokladá, že objem kôry zostáva viac-menej konštantný počas ostatných 4 Ga; aj keď autor (l.c.) predpokladal kontinuálny rast kôry v čase, jej objem však pokladá za konštantný v dôsledku deštrukcie kôry eróziou a následnou subdukciou sedimentov. Ostatné modely navrhujú *epizodický rast*, podľa ktorého v čase narastá objem ochudobneného (depleted) plášťa v dôsledku epizodického formovania kontinentálnej kôry počas hlavných periód pred 3,7; 2,7 a 1,8 Ga (Mc Culloch & Bennett, 1994); respektívne 2,7 a 1,9 Ga podľa vekov zirkónov Condie (1998). Kontinentálna kôra môže byť pokladaná za „konečný produkt“ chemickej diferenciácie Zemského primitívneho plášťa v čase. Formovanie kôry prebieha v dvoch etapách – v prvej etape dochádza k taveniu plášťa, pričom sa produkuje bazaltická magma, v druhej etape frakčnou kryštalizáciou, alebo pretavením bazaltov sú generované „rozvinuté“ kôrové horniny. V druhej etape môže dôjsť aj k viacnásobnému pretaveniu, recyklizácii, anatexii, alebo intrakrustálnemu taveniu. Stále viac sa uznáva fakt, že tvorba kontinentálnej kôry má skôr epizodický charakter, ako lineárny proces kontinuálneho narastania objemu kôry v čase (Boher et al., 1992; McCulloch & Bennett, 1994; Stein & Hofmann, 1994). Vo vývoji Zeme sa striedali periódy tektonickej aktivity (orogenézy) s obdobiami relatívneho kľudu. Pri odhade vývoja kôry v čase sa najčastejšie používajú izotopické stanovenia z horninových komplexov napr. U-Pb datovanie zirkónov (Condie, 1998), prípadne Sm-Nd izotopické pomery (Collerson & Kamber, 1999). Zirkónové datovania poukazujú na epizodické formovanie magmatických aktivít vo vývoji kôry, kým Sm-Nd modelové veky indikujú viac menej kontinuálny vývoj kôry. Početnosť údajov zirkónových datovaní ukazuje, že vo vývoji kôry sa striedali obdobia s intenzívnou produkciou kôry – periódy výraznej magmatickej aktivity s obdobiami relatívneho kľudu. Údaje zo starých štítov demonštrujú, že základ tvorby kôry v týchto segmentoch je spojený s termálnymi pulzmi – výstupmi plášťových chocholov (plumes) v archaiku a v spodnom proterozoiku. Maximá v datovaní zirkónov poukazujú, že hlavnými, rannými obdobiami formovania kôry boli „super-udalosti“ pred 2740 až 2660 Ma, respektívne 2180 až 1960 Ma (Condie, l.c.), kedy boli zaznamenané procesy formovania vulkanitov derivovaných z plášťa, ako aj kyslých plutonických hornín – kôrových tavenín. Najnovší model vývoja kontinentálnej kôry, ktorý je založený na vyhodnotení takmer 14 000 integrovaných U–Pb a Hf-izotopických analýz zo zirkónov (Belousova et al., 2010) preukázal, že minimálne 70 % kontinentálnej kôry bolo vygenerovaných v ranných obdobiach Zeme – v archaiku teda pred viac ako 2,5 Ga.

Vývoj kontinentálnej kôry v Západných Karpatoch

Štúdium vývoja kôry Západných Karpát (ZK) v čase nemá na Slovensku tradíciu z dôvodu absen-

cie moderného pracoviska izotopovej geológie schopného produkovať kvalitné izotopové dáta potrebné pre vedecké vekové determinovanie vývoja a rastu kôry, ako aj kvalitatívne izotopické charakterizovanie a ohodnotenie kôry na našom území. Prvý pokus o kvantifikovanie vývoja a rastu kôry v čase ZK bola práca Kohút et al. (1998), neskôr doplnená o aktuálne dáta (Kohút, 2005) Celkove ojedinelé dáta však preukazujú, že vývoj ZK kôry nezačal „na zelenej lúke“ len počas hercýnskeho orogénu, ale má základ v starších orogenetických procesoch. Počas ostatných 15 rokov narástol počet moderných izotopových údajov (U-Pb, Sm/Nd, Pb/Pb, Lu/Hf) poukazujúcich na formovanie kontinentálne kôry a celkový vývoj kontinentálnej kôry v ZK. Najväčší podiel týchto dát pripadá na granitické horniny, postupom času však pribúdajú údaje aj z ostatných kryštalických hornín, ako sú metasedimenty, amfibolity, ortoruly, pararuly, migmatity a gabrá. Izotopické evidencie z kryštalických hornín ZK poukazujú, že vývoj našej kôry začal už v archaiku, avšak väčší rozvoj zaznamenal až v strednom proterozoiku, vyznievanie vývoja koreňov ZK kôry sa ukončilo v Panafrickom orogéne počas vrchného proterozoika. Predbežne nám chýbajú exaktné dáta o vzniku nových „primárnych“ kôrových hornín počas Fanerozoického obdobia na Slovensku z juvenilného plášťového zdroja, nakoľko izotopické charakteristiky hornín kryštalinika poukazujú na ich recyklovaný kôrový charakter. Toto je však skôr dôsledok relatívne malého počtu kvalitne izotopicky analyzovaných a datovaných horninových komplexov v ZK. Ako už bolo konštatované pri štúdiu izotopickej perspektívy vývoja kôry ZK sme sa mohli oprieť iba o limitované penzum vhodných dát – najmä Sm/Nd kôrovo rezidenčných modelových vekov $T_{(DM)}$, U-Pb datovaní zirkónov (detritálnych v metasedimentoch a restitových jadier v magmatitoch a vysokostupňových metamorfitoch), ako aj najnovších Lu/Hf modelových vekov $T_{(DM)}$ zo zirkónov vyprodukovaných v zahraničných laboratóriách. Väčšina dát pochádza z osobného archívu autora príspevku a bola už aj publikovaná (Kohút et al., 1999, 2008; Poller et al., 2000, 2001, 2005a,b; Poller & Todt, 2000), ďalej boli prebraté publikované údaje z prác: KOTOV et al. (1996); Kráľ et al. (1997); Michalko et al. (1998); Putiš et al. (2000, 2001, 2003, 2008, 2009); Vozárová et al. (2010). Príklad distribúcie vekov detritálnych zirkónov z metasedimentov Západných Tatier je podaný na Obr. 1.



Obr. 1: Histogram vekov detritických zirkónov z metasedimentov Západných Tatier (Kohút et al., 2008).

Dostupné izotopické dáta vykazujú dobrú kompatibilitu, pričom poukazujú, že vývoj kontinentálnej kôry ZK začal pred zhruba 3,6 – 3,4 Ga ($T_{(DM)}$ Lu/Hf modelové veky zirkónov, SHRIMP datovanie zirkónu Matuzalém a Sm/Nd kôrovo rezidenčné modelové veky $T_{(DM)}$). Predbežne máme len limitované indície archaického pôvodu časti našej kontinentálnej kôry – do 10 % maskované viac-násobnou recykláciou. Na staršie proterozoikum poukazujú opäť len ojedinelé, hlavne zirkónové údaje, kým stopy stredno proterozoických udalostí v ZK sú dobre dokumentované všetkými dostupnými izotopickými metodikami. Sm/Nd a Lu/Hf izotopické dáta poukazujú hlavne na mezo- a neo-proterozoické formovanie ZK kôry, kým U-Pb data z detritálnych zirkónov dokumentujú epizodický charakter, podobne ako indikuje U/Pb datovanie klastických zirkónov (Gebauer et al., 1989; Condie, 1998) s výraznými megacyklami pred 2,2 až 1,8 Ga; 1,2 až 0,9 Ga a 0,7 až 0,55 Ga.

Záver

Analýza dostupných izotopických dát zo Západných Karpát poukazuje, že vývoj kontinentálnej kôry ZK má viac-menej epizodický charakter s výrazným náznakom magmatogénnych udalostí pred 2,2 – 1,8 Ga; 1,4 – 1,2 Ga; 0,9 Ga a hlavne pred 0,7

– 0,55 Ga. Vývoj našej kôry je konzistentný s vývojom kôry na severnom okraji superkontinentu Gondwany, pričom najväčší objem kontinentálnej kôry ZK bol vygenerovaný/recyklovaný počas Pan-Afrických magmatických udalostí dominujúcich vo vývoji kôry strednej Európy.

Poďakovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č.APVV-0549-07.

Literatúra:

ARMSTRONG, R. L., 1981: Radiogenic isotopes: the case for crustal recycling on a near-steady-state nocontinental-growth Earth. Phil. Trans. Royal Soc. London, A301, 443-472.

BELOUSOVA, E.A., KOSTITSYN, Y.A., GRIFFIN, W.L., BEGG, G.C., O'REILLY, S.Y. & PEARSON, N.J., 2010: The growth of the continental crust: Constraints from zircon Hf-isotope data. Lithos 119/3-4, 457-466.

BOHER, M., ABOUCHAMI, W., MICHARD, A., ALBAREDE, F., & ARNDT, N. T., 1992: Crustal growth in West Africa at 2.1 Ga. J. Geophys. Res. 97, 345–369.

COLLERSON, K. D. & KAMBER, B. S., 1999: Evolution of the continents and the atmosphere inferred from Th–U–Nd systematics of depleted mantle. Science, 283, 1519–1522.

CONDIE, K. C., 1998: Episodic continental growth and supercontinents: a mantle avalanche connection? Earth Planet. Sci. Lett. 163, 97–108.

FYFE, W. S., 1978: Evolution of the Earth's crust: modern plate tectonics to ancient hot spot tectonics? Chem. Geol. 23: 89.

GEBAUER, D., WILLIAMS, I.S., COMPSTON, W. & GRÜNENFELDER, M., 1989: The development of the Central European continental crust since the Aearly Archean based on conventional and ion microprobe dating of up to 3,84 b.y. old detrial zircons. Tectonophysics, 157, 81-96.

HAWKESWORTH, C.J., DHUIME, B., PIETRANIK, A.B., CAWOOD, P.A., KEMP, A.I.S., STOREY, C.D., 2010. The generation and evolution of the continental crust. Journal of the Geological Society of London 167, 229-248.

HURLEY, P. M. & RAND, J. R., 1969: Pre-drift continental nuclei, Science, 164, 1229-1242.

KOHÚT, M., 2005: Vývoj kôry Západných Karpát – izotopické evidencie. In: ĎURŽA, O. & RAPANT, S. (Eds.), GEOCHÉMIA 2005, 21-24.

KOHÚT, M., POLLER, U., TODT, W. & JANÁK, M. 1998: Where Are the Roots of the Western Carpathians (Slovakia)? - Evidences from isotope study. POCEEL Praha, Acta Univ. Carolinae - Geologica, 42, 2, 277

KOHÚT, M., KOTOV, A.B., SALNIKOVA, E.B. & KOVACH, V.P. 1999: Sr and Nd isotope geochemistry of Hercynian granitic rocks from the Western Carpathians - implications for granite genesis and crustal evolution. Geologica Carpathica. 50, 477-487.

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). Acta Geologica Polonica, 58, 371-384.

KOHÚT, M., UHER, P., SERGEEV, S. & KAPITONOV, I., 2009: Lu/Hf izotopy a genéza ZK granitoidov. GEOCHÉMIA 2009, 67-69.

KOTOV A.B., MIKO O., PUTIŠ M., KORIKOVSKY S.P., BEREZNAYA N.G., KRÁĽ J. & KRIST E., 1996: U/Pb dating of zircons of postorogenic acid metavolcanics and metasubvolcanics: a record of Permian – Triassic taphrogeny of the West-Carpathian basement. Geol. Carpath., 47, 73–79.

KRÁĽ, J., HESS, C. KOBER, B & LIPPOLT, H.J., 1997: $^{207}Pb/^{206}Pb$ and $^{40}Ar/^{39}Ar$ age data from plutonic rocks of the Strážovské vrchy Mts. basement, Western Carpathians. In: GRECULA P., HOVORKA D. & PUTIŠ M. (Eds): Geological evolution of the Western Carpathians. Mineralia Slov., Monogr., 253-260.

LIEW, T.C. & HOFMANN, A.W., 1988: Precambrian crustal components, plutonic associations, plate environment of the Hercynian fold belt of Central Europe: Indications from a Nd and Sr isotopic study. Contrib. Miner. Petrol. 98, 129-138.

MCCULLOCH, M.T. & BENNETT, V.C., 1994: Progressive growth of the Earth's continental crust and depleted mantle: geochemical constraints. Geochim Cosmochim Acta 58, 4717-4738.

MICHALKO J., BEZÁK V. KRÁĽ J., HUHMA H., MÄNTÄRI I,. VAASJOKI M., BROSKA I., HRAŠKO Ľ. & HATÁR J., 1998: U/Pb zircon data from the Veporic granitoids (West Carpathians). Krystallinikum, 24, 91-104.

O'NIONS, R. K. & HAMILTON, P. J., 1981: Isotope and trace element models of crustal evolution. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A. 301, 473-487.

POLLER, U., JANÁK, M., KOHÚT, M. & TODT, W., 2000: Early Variscan magmatism in the Western Carpathians: U-Pb zircon data from granitoids and orthogneisses of the Tatra Mountains (Slovakia). International Journal of Earth Sciences, 89, 336-349.

POLLER, U. & TODT, W., 2000: U-Pb single zircon data of granitoids from the High Tatra Mountains (Slovakia): implications for the geodynamic evolution. Transact. Royal Soc. Edinburgh: Earth.Sci., 91. 235-243

POLLER, U., TODT, W., KOHÚT, M. & JANÁK, M., 2001: Nd, Sr, Pb isotope study of the Western Carpathians: implications for Palaeozoic evolution. Schweitzerische Mineralogische Pertrographische Mitteilungen, 81, 2, 159 – 174.

POLLER, U., KOHÚT, M., ANDERS, B. & TODT, W., 2005a: Multistage geochronological evolution of the Velká Fatra Mountains – a combined TIMS and ion-microprobe study on zircons. Lithos, 82, 113-124.

POLLER, U., KOHÚT, M., GAAB, A. & TODT, W., 2005b: Pb, Sr and Nd isotope study about two co-existing Magmas in the Nízke Tatry Mountains, Western Carpathians (Slovakia) Mineralogy and Petrology, 84, 215-231.

PUTIŠ, M., KOTOV, A.B., UHER, P., SALNIKOVA, E.B. & KORIKOVSKY, S.P. 2000: Triassic age of the Hrončok pre-orogenic A-type granite related to continental

rifting: a new result of U/Pb isotope dating (Western Carpathians). Geol. carpath. 51, 1, 59-66.

PUTIŠ, M., KOTOV, A.B., KORIKOVSKY, S.P., SALNIKOVA, E.B., JAKOVLEVA, S.Z., BEREZHNAYA, N.G., KOVACH, V.P. & PLOTKINA, J.V., 2001: U-Pb zircon ages of dioritic and trondhjemitic rocks from a layered amphibolitic complex crosscut by granite vein (Veporic basement , Western Carpathians). Geol. Carpath., 52, 1, 49-60.

PUTIŠ, M., KOTOV, A.B., PETRÍK, I., KORIKOVSKY, S.P., MADARÁS, J., SALNIKOVA, E.B., YAKOVLEVA, S.Z., BEREZHNAYA, N.G., PLOTKINA, Y.V., KOVACH, V.P., LUPTÁK, B. & MAJDÁN, M., 2003: Early- vs. Late orogenic granitoids relationships in the Variscan basement of the Western Carpathians. Geol. carpath. 54,3, 163-174.

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 the Gondwana active margin setting. Geol Carpathica 59:3-18.

PUTIŠ, M., IVAN, P., KOHÚT, M., SPIŠIAK, J., SIMAN, P., RADVANEC, M., UHER, P., SERGEEV, S., LARIONOV, A., MÉRES, Š., DEMKO, R. & ONDREJKA, M. 2009: Metaigneous rocks of the West-Carpathians basement as an indicator of Early Paleozoic extension-rifting/ breakup events. Bull. Soc. Geol. France, 180 (6), 459-469.

REYMER, A. & SCHUBERT, G., 1984: Phanerozoic addition rates to the cotinental crust and crustal growth. Tectonics. 3, 63-77.

STEIN, M. & HOFMANN, A. W., 1994: Mantle plumes and episodic crustal growth. Nature 372, 63–68.

TAYLOR, S.R. & MCLENNAN, S.M., 1982:Geochemical constraints on the growth of the continental crust, J. Geol., 90, 342.

TODT, W., POLLER, U., JANÁK, M. & KOHÚT, M., 2002: Metamorphic evolution of the Western Tatra, Slovakia: new geochemical and geochronological data. Geoch. Cosmoch. Acta, 66, 15A, A777.

VEIZER, J. & JANSEN, S. L., 1979: Basement and sedimentary recycling and continental evolution. J. Geol. 87, 341-370.

VOZÁROVÁ, A., ŠARINOVÁ, K., LARIONOV, A., PERSNYAKOV, S. & SERGEEV, S., 2010: Late Cambrian/ Ordovician magmatic arc type volcanism in the Southern Gemericum basement, Western Carpathians, Slovakia: U–Pb (SHRIMP) data from zircons. Int. J. Earth Sci. (Geol Rundsch) 99/1, 17-37.

HETEROTROFNÉ LÚHOVANIE ARZÉNU VIAZANÉHO NA OXID MANGÁNU

Marek KOLENČÍK, Slavomír ČERŇANSKÝ, Martin URÍK, Pavol LITTERA, Jaroslav ŠEVC, Mariana MOLNÁROVÁ, Katarína GARDOŠOVÁ a Peter BAČÍK

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, marekkolencik@gmail.sk,

Úvod

V prírodných podmienkach sa arzén vyskytuje viazaný na rôzne kryštalické i slabokryštalické až amorfné minerálne formy ako sú oxyhydroxidy Fe a Mn. V životnom prostredí sú schopné zachytávať významné množstvá ťažkých kovov a polokovov i rádionuklidov, čím tvoria ich prirodzenú geochemickú bariéru (Gadd, 2007). Mobilita kovov z týchto substrátov je v značnej miere ovplyvňovaná biotou, najmä mikroorganizmami (baktériami, mikroskopickými hubami), preto naším cieľom bolo na základe chemických analýz posúdiť vplyv mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger* a abiotického lúhovania na uvoľňovanie As viazaného na kryštalickú formu oxidu Mn (hausmannit $Mn^{2+}Mn^{3+}{}_2O_4$). Vyhodnotením práškových difrakčných záznamov porovnať štruktúrne parametre pôvodnej kryštalickej fázy a získaných fáz po účinku lúhovania.

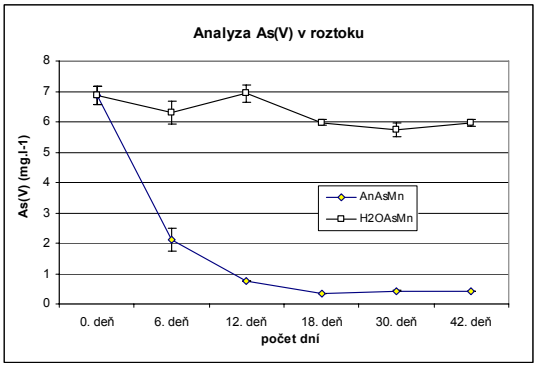
Materiál a metódy

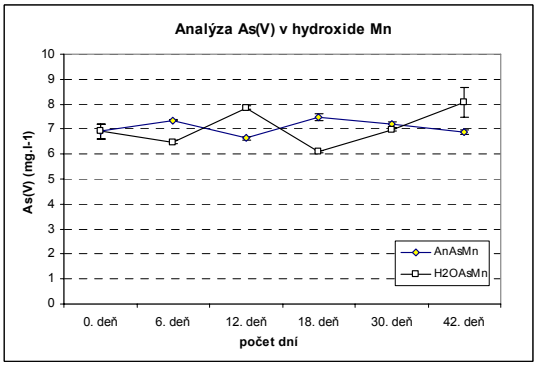
Synteticky získanú zlúčeninu oxidu mangánu sme pripravili v laboratórnych podmienkach pomocou refluxu, následne sme ju pulverizovali a autoklávovali pri 120 °C. Procesy biolúhovania a abiotického lúhovania sa uskutočnili v 100 ml Erlenmeyerových bankách, do ktorých sme pridali 45 ml Sabouraudovho tekutého živného média a inokulovali mikroskopickú vláknitú hubou *Aspergillus niger,* (resp. vodnej fázy), 0,5 g tuhej fázy a 5 ml As(V) o koncentrácii 13,8 $mg.l^{-1}$. Experimenty, vrátane kontrolných systémov, prebiehali po dobu 42 dní, v 6., 12., 18., 24., 30. a 42. deň kultivácie sme analyzovali As v roztoku a viazaného na oxid Mn. Na kvantifikáciu procesov lúhovania sme použili laboratórny analyzátor EcaFlow 150 GLP (Istran, Slovensko). Na identifikáciu kryštalických fáz a na pozorovanie mikrobiálneho lúhovania účinkom huby *A. niger,* i lúhovania vo vode bola použitá rtg difrakčná analýza.

Výsledky a diskusia

Na pozorovanie mikrobiálneho a abiotického lúhovania sme do oboch systémov pridali 5ml roztoku As(V), v ktorom bola koncentrácia 13,8 $mg.l^{-1}$. Už v začiatočnej fáze experimentu sa u oboch systémov naviazalo na 0,5 g oxidu Mn 50,14 % As (6,9199 z 13,8 $mg.l^{-1}$), ostatný As(V) 49,86 % (6,8801z 13,8 $mg.l^{-1}$) zostal v roztoku. Na Obr. 1. je zobrazený vývoj koncentrácie As(V) v roztoku a na Obr. 2. As(V) viazaný v hydroxide. Na Obr.1 môžeme vidieť, že krivka v systéme z *A. niger* má klesajúcu tendenciu, z čoho vyplýva, že mikroskopická huba je schopná efektívne akumulovať As. Bioakumuláciu As(V) druhom *Aspergillus flavus* potvrdil aj Vala et al. (2010), ktorým sa podarilo naakumulovať 11,17 $mg.g^{-1}$ z pôvodnej koncentrácie 50 $mg.l^{-1}$ v roztoku. Najvyššiu hodnotu má As v roztoku v začiatočných fázach experimentu (6,88 z 13,8 $mg.l^{-1}$) čo predstavuje 49,86 % a najnižšiu hodnotu má v posledný 42. deň kultivácie (0,41 z 13,8 $mg.l^{-1}$) čo zodpovedá 2,95%. Analýza arzénu naviazaného na hausmannit u oboch systémov ukázala, že krivky majú miernejší priebeh. Z toho dôvodu možno konštatovať, že k výraznejšiemu mikrobiálnemu uvoľňovaniu na As pôsobením *A. niger* nedošlo. Pri porovnaní rtg záznamov vo vybraných systémoch sme zistili, že vplyvom abiotického lúhovania nedošlo k žiadnej zmene kryštálovej štruktúry oxidu Mn (hausmannitu). V prítomnosti mikroskopickej huby *A. niger* sme okrem pôvodnej fázy hausmanitu identifikovali aj kryštalický uhličitan manganatý – rodochrozit $MnCO_3$ (Obr. 3). Mikrobiálne uvoľňovanie Mn z hausmanitu môže prebiehať enzymatickým aj neenzymatickým redukčným procesom. Druh mikroskopickej huby *A. niger* uvoľňuje kyseliny oxalovú a citrónovú. Stone (1987) lúhovali Mn z MnO_2 a zistili, že MnO_2 vo forme Mn(IV) zmenil formu vystupovania na Mn(II). Mechanizmus lúhovania reprezentuje rovnica [1] (Stone, 1987).

$$MnO_2 + HOOC\text{-}COOH + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O \quad [1]$$

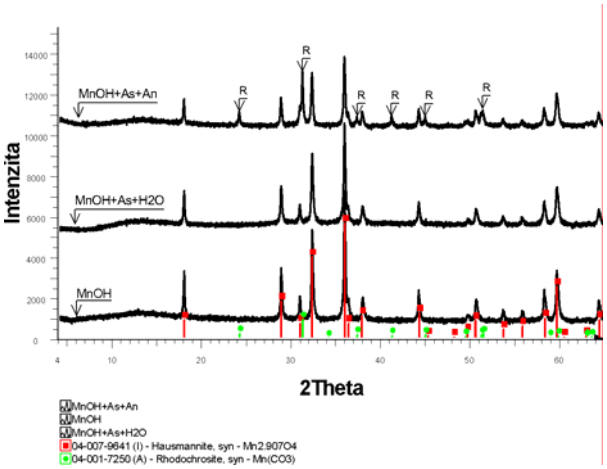




Obr. 1, 2: Zmena obsahu celkového As(V) v roztoku (Obr.1) a oxide Mn (hausmannite) (Obr. 2), počas kultivácie mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger* na živnom médiu. AnAsMn – As v prítomnosti oxidu Mn na živnom médiu, H_2OAsMn – arzén a vo vodných roztokoch s obsahom As(V) a oxidu Mn bez mikroskopickej vláknitej huby.

Záver

Získané výsledky potvrdzujú existenciu dôležitých bioprocesov, ktoré sú súčasťou biogeochemických cyklov As a Mn (biolúhovanie-mobilizácia, biokryštalizácia-imobilizácia). Poznanie procesov interakcie medzi mikroorganizmami a oxidmi Mn má značné uplatnenie environmentálnom prostredí najmä z pohľadu stability a dynamiky vývoja prirodzených geochemických bariér.



Obr. 3: Porovnanie rtg difrakčných záznamov: MnOH – je pôvodný záznam, kde bol identifikovaný oxid Mn (hausmannit), MnOH+As+H_2O je systém v prítomnosti vodnej fázy, kde neprebehla žiadna zmena, bol identifikovaný hausmannit, MnOH+As+An - systém v prítomnosti *A. niger*, oxidu Mn a 5 ml As(V), bol identifikovaný okrem pôvodnej fázy i rodochrozit (R) - $MnCO_3$.

Poďakovanie. Príspevok vznikol za finančnej podpory grantov KEGA 3/7234/09, APVV - VVCE-0033-07 SOLIPHA, UK/362/2010, UK/354/2010 a UK/514/2010.

Literatúra

Gadd G.M., 2007: Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. Mycol. Res. 3, 3-49

Stone, A.T., 1987: Microbial metabolites and the reductive dissolution of manganese oxides: oxalate and pyruvate. Geochim. Cosmochim. Acta 51, 919-925.

Vala, A. K., Davariya, V., Upadhyay, R. V. 2010: An investigation on tolerance and accumulation of a facultative marine fungus Aspergillus flavus to pentavalent arsenic, J. Ocean Univ. China, 9, 65-67.

TRANSFER POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV V SYSTÉME PÔDA-RASTLINA V OBLASTI VÝCHODNÉHO SLOVENSKA

Eva KOMANICKÁ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, komanicka@fns.uniba.sk

Úvod

Transfer stopových prvkov v reťazci pôda-rastlina je súčasťou biochemického kolobehu chemických prvkov v prírode. Je to veľmi komplexný proces riadený prostredníctvom faktorov a riadením procesov v oblasti mobility a dostupnosti prvkov, ktoré sú geochemického, klimatického, biologického, ako aj antropogénneho pôvodu (Kabata-Pendias, 2004). V pôdach vyvinutých na tzv. šambronskej zóne, ktorá zaberá severný okraj Levočských vrchov a Šarišskej vrchoviny na rozhraní centrálnokarpatského paleogénu a bradlového pásma, boli na viacerých miestach východného Slovenska zistené anomálne koncentrácie chrómu (nad 99 mg . kg^{-1}) a niklu (nad 34 mg . kg^{-1}) geogénnej povahy (Čurlík, Šefčík, 1999, 2002; Čurlík et al., 2004, 2008). Bioprístupnosť prvkov pre rastliny je riadená mnohými faktormi súvisiacimi s pôdnymi a klimatickými podmienkami: rastlinný genotyp, riadené poľnohospodárstvo, vrátane aktívneho a pasívneho prenosu kovov, zachytávanie a vznik druhov, redox potenciál, typ koreňového systému rastlín a reakcie rastlín k prvkom vo vzťahu k sezónnym cyklom (Kabata-Pendias a Pendias, 1992). Riziko pre prostredie a ľudské zdravie dané stopovým prvkom je funkciou jeho mobility a bioprístupnosti pre rastliny. Rastliny vyvinuli počas svojho vývoja niekoľko biochemických mechanizmov, ktoré viedli k prispôsobeniu sa a tolerancii. Odpoveď rastlín na stopové prvky v pôde a ovzduší sa môže odlišovať a mali by byť vždy hodnotené pre konkrétny systém pôda-rastlina, čo bolo predmetom aj tohto príspevku.

Metódy

Stanovenie obsahov ťažkých kovov v pôde, ihličí a obilí v oblasti východného Slovenska bolo z 11 lokalít (Lúčka, Červená Voda, Kamienka, Forbasy, Milpoš, Drienica, Oľšov, Vyšné Ružbachy, Stará Ľubovňa, Šambron, Hromoš). Terénny odber pôdnych vzoriek bol realizovaný z humusových horizontov do hĺbky 20 cm, z plochy štvorca o hrane 25 m^2 v množstve (5 – 6 kg vzorky). Celkové chemické rozbory pôd boli robené ICP emisnou spektrometriou po tavení s metaborátom/tetraborátom Li a po rozklade v HNO_3. Chróm a nikel boli stanovené elektrotermickou atómovou absorpčnou spektroskópiou (ETAAS). Vzorky dvojročného ihličia (C, C+1) z borovice lesnej (*Pinus sylvestris*), boli umyté destilovanou vodou a vysušené v sušičke pri teplote 40 °C v laboratóriách Katedry geochémie PriF UK v Bratislave. Rastlinné vzorky pre chróm a nikel boli stanovené elektrotermickou atómovou absorpčnou spektroskopiou (ETAAS) v ACME Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd. v Kanade. Vzorky kultúrnej plodiny (pšenica ozimná – *Triticum vulgare*, jačmeň siaty – *Hordeum vulgare*, ovos siaty – *Avena sativa*). Pri analýzach je uvedený spoločný názov obilie pre všetky uvedené druhy kultúrnej plodiny, kvôli nedostatku jednotlivých druhov z uvedených lokalít. Vzorky boli analyzované v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves, pre chróm to bola AES-ICP a pre nikel ETAAS.

Výsledky a diskusia

V pôdach Slovenska je veľká variabilita v obsahoch kovov v jednotlivých regiónoch Slovenska. Relatívne vyššie obsahy chrómu a niklu sú viazané na horniny paleogénu Východného Slovenska (centrálno-karpatský paleogén a flyšové jednotky). Obsahy chrómu sa vo vybratých lokalitách pohybovali v rozsahu 107 – 441 mg . kg^{-1} (Tab.1). Najnižšia hodnota chrómu bola z Vyšných Ružbách a najvyššia zo Šambronu. Všetky uvedené obsahy Cr prekračujú priemerné obsahy (85 mg . kg^{-1}) v pôdach Slovenska (Čurlík & Šefčík, 1999). V prípade niklu bol rozsah vybraných prvkov od 34-164 mg . kg^{-1}, najnižšia hodnota bola nameraná z Vyšných Ružbách a najvyššia zo Starej Ľubovne. Podľa práce Čurlík et al. (2004) v pôdach pásma Spišsko – šarišského medzihoria a Bachurne v oblasti Šarišských Sokoloviec – Drienica – Kamenica – Šambron (šambronské vrstvy) boli priemerné kon-

Tab.1 Obsahy Cr a Ni v pôdach, obilí, v borovici lesnej na vybraných lokalitách.

Lokalita	Pôdy		Obilie		Borovica lesná	
	Cr ($mg.kg^{-1}$)	Ni ($mg.kg^{-1}$)	Cr ($mg.kg^{-1}$)	Ni ($mg.kg^{-1}$)	Cr ($mg.kg^{-1}$)	Ni ($mg.kg^{-1}$)
Lúčka	150,5	59	0,2	0,95	2,2	2,8
Červená voda	147	46	0,19	0,8	1,9	13,5
Kamienka	187	48	0,19	0,25	1,4	12,2
Forbasy	122	43	0,19	0,09	0,85	0,7
Milpoš	150	51	0,19	0,48	1,3	12,8
Drienica	161	50	0,19	0,09	1,7	4,4
Oľšov	135	43	0,19	0,2	1,2	10,9
Vyšné Ružbachy	107	34	0,19	0,32	1,7	4,8
Stará Ľubovňa	310	164	0,19	1,14	0,78	29,1
Šambron	441	150	0,3	5,68	1,2	2,7
Hromoš	213	86	0,2	1,53	1,6	2,4

centrácie chrómu 114 mg . kg^{-1} (19 – 473 mg . kg^{-1}) a niklu 40 mg . kg^{-1} (15 – 161 mg . kg^{-1}), čo boli podobné výsledky ako zo študovaných lokalít. Šambronské vrstvy podľa Nemčoka (1990) zasahujú až do Poľska, kde boli popísané priemerné obsahy chrómu 20 mg . kg^{-1} a obsahy niklu v rozsahu koncentrácií 0,2 – 450 mg . kg^{-1} (Kabata-Pendias, 2004).

Maňkovská (1996) študovala obsahy chrómu a niklu v drevinách a udáva pre chróm hodnoty od 0,4 do 0,6 mg . kg^{-1}. V študovaných lokalitách bol obsah Cr v rozsahu 0,78 – 2,2 mg . kg^{-1} (Tab.1). V borovici lesnej bola nameraná najnižšia hodnota v Starej Ľubovni v porovnaní s pôdou, kde bola druhá najvyššia hodnota pre chróm. Najvyššia hodnota bola z Lúčky. Ostatné hodnoty boli v priemere rovnaké. Maňkovská (1996) zistila viac ako 2 mg. kg^{-1} chrómu v drevinách z flyša v oblasti východného Slovenska. V obilí sa obsahy chrómu pohybovali v rozmedzí 0,19 – 0,3 mg . kg^{-1}. Nízke hodnoty boli namerané vo viacerých oblastiach – Červená voda, Kamienka, Forbasy, Milpoš, Drienica, Oľšov, Vyšné Ružbachy, Stará Ľubovňa. Najvyššia hodnota bola v Šambrone, v prípade pôdy aj borovice.

Bol popísaný vzťah medzi obsahom niklu v pôde a v borovici lesnej. V študovaných lokalitách (Tab.1) sa v borovici lesnej pohybovali obsahy niklu v rozsahu 0,7 – 29,1 mg . kg^{-1}. Najnižšia hodnota bola z lokality Forbassy a najvyššia zo Starej Ľubovne, čo bolo aj v prípade niklu v pôde, čo naznačuje, že obsahy niklu v systéme pôda-rastlina navzájom súvisia. V prípade borovice lesnej (*Pinus sylvestris*) hodnoty pre Ni sú od 3,1 do 3,4 mg . kg^{-1}, kde limitná hodnota je 1 mg . kg^{-1} (Maňkovská, 1996). Koncentrácie niklu v obilí sa pohybovali v rozmedzí od 0,09 – 5,68 mg . kg^{-1}. Najnižšie hodnoty boli z dvoch lokalít - Forbasy a Drienica.

Záver

Štúdium potvrdilo geochemicky anomálne koncentrácie v systéme pôda-rastlina v oblasti východného Slovenska. Porovnanie výsledkov z distribúcie chrómu a niklu v pôdach poukazuje na to, že vyššie koncentrácie sa prejavili aj v ihličí borovice lesnej (*Pinus sylvestris*) a jednotlivých druhoch obilia.

Poďakovanie. Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0231-07, grantom VEGA 1/0238/08 a grantom UK 579/2010.

Literatúra

Čurlík, J. & Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. MŽP SR. Bratislava. 99 s.

Čurlík, J. & Šefčík, P., 2002: Pedogeochemická mapa regiónu Vranov – Strážske – Humenné M=1:50 000. ŠGÚDŠ. Bratislava. 62 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., Ďurža, O., Jurkovič, Ľ., 2008: Geogénna kontaminácia pôd vo východoslovenskom flyši: niektoré environmentálne implikácie. In: Jurkovič, Ľ (edit.): Cambelové dni II. Zborník referátov, Geochémia - základná a aplikovaná geoveda, Remata, 3-8

Kabata-Pendias, A., 2004: Soil–plant transfer of trace elements - an environmental issue. Geoderma. 122, 143-149.

Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., 1992: Trace elements in soils and plants. CRC Press. London. 365 p.

Maňkovská, B., 1996: Geochemický atlas Slovenska. Časť II: Lesná biomasa. ŠGÚDŠ. Bratislava. 87 s.

MINERALOGICKÉ A GEOCHEMICKÉ ŠTÚDIUM ZDROJOV KONTAMINÁCIE NA ÚZEMÍ OPUSTENÉHO SB LOŽISKA ČUČMA

Gabriela KUČEROVÁ

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

Úvod

Čučma bola v minulosti významným ložiskom antimonitovej rudy v Spišsko-gemerskom rudohorí. Ruda sa spracovávala flotačnou technológiou a odpad po flotácii bol deponovaný na odkalisko o ploche cca 3 km^2. Materiál odkaliska je v rôznych hĺbkach rôzne postihnutý oxidáciou, pričom pôvodné zrná sulfidických minerálov sú rozpúšťané, alebo zatláčané sekundárnymi oxidmi. Prvky migrujúce odkaliskom môžu kryštalizovať v podobe samostatných Sb, Fe oxidov s rôznymi prímesami As, Fe, Ca a Pb, prípadne môžu tieto minerály precipitovať na povrchu karbonátových a silikátových minerálov a v ich puklinách. Časť potenciálne toxických prvkov ako Sb, As, Pb migrujúcich odkaliskom ako súčasť pórových roztokov sa dostáva do prostredia mimo odkaliska a spôsobuje lokálnu kontamináciu. Hlavným zdrojom kontaminácie v Čučme sú dekompozícia antimonitu, menej arzenopyritu v spojitosti s rozpúšťaním pyritu. Sekundárnym zdrojom kontaminácie sú novotvorené sekundárne Sb oxidy, ktoré môžu byť pri zmene podmienok rozpúšťané.

Materiál a metódy

Pre mineralogické štúdium sme použili vzorky vrtného jadra a vzorky z kopanej sondy. Vzorky vrtného jadra boli odoberané na základe vizuálnej zmeny charakteru odkaliskového materiálu v profile vrtu ČUČ 1 v nasledovných hĺbkach: 20 – 70 cm; 70 – 105 cm; 150 – 500 cm; 500 – 525 cm; 525 až 570 cm a 700 – 800 cm. Kopaná sonda ČUO 1 bola odobraná zo svahu odkaliska nasledovne: 50 – 90 cm odobraných (vzorka ČUO 1/A), 90 – 140 cm (vzorka ČUO 1/B) a 140 – 170 cm (vzorka ČUO 1/C). Vzorky boli tvorené žltohnedým piesčitým odkaliskovým kalom. Vzorky odkaliskových materiálov boli následne spracované šlichovaním vo vode a z ťažkej frakcie šlichov boli vyhotovené leštené výbrusy (laboratórium PriF UK, P. Sečkár). Výbrusy boli študované v polarizačnom mikroskope v prechádzajúcom i v odrazenom svetle na polarizačnom mikroskope Zeiss JENAPOL a Leica (laboratórium VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK), pri zväčšení od 10 do 50 krát. Kvantitatívne vyhodnotenie vybraných zŕn (pyritov, antimonitov a oxidov) (Tab. 1, Tab. 2) bolo vykonané pomocou polarizačného mikroskopu v odrazenom svetle. Metóda EDS bola použitá na orientačné určenie sulfidov a ich oxidačných produktov na pracovisku ŠGÚDŠ (Bratislava) na prístroji CAMECA SX 100. Metóda WDS bola použitá na získanie presných analýz oxidačných lemov na sulfidoch a na analýzy Sb a Fe oxidov. Vzorky boli analyzované na prístroji CAMECA SX 100 (ŠGÚDŠ Bratislava), použité štandardy (lúč 20 nA; akceleračné napätie 15 kV): Si Kα – SiO2; Al Kα – ortoklas; Pb Mα – PbS; S Kα – CuFeS2; Fe Kα – CuFeS2; Sb Lß – Sb2S3; As Kß – FeAsS; Co Kα – Co; Ni Kα - Ni; Cu Kα - CuFeS2; Zn Kα – ZnS; Mn Kα – rodonit; Ca Kα – wollastonit; P Kα - apatit. Doba merania bola 20 s pre jednotlivé prvky okrem As (30 s) a Pb (40 s). Pomocou metódy SEM sa fotograficky dokumentovali jednotlivé merané minerály s lemami a oxidy na pracovisku ŠGÚDŠ na prístroji CAMECA SX 100. Mikrodifrakcia (μ-RTG) bola vykonaná na synchrotróne (Synchrotron Radiation Laboratory for Environmental Studies, SUL-X, Angströmquelle Karlsruhe, Nemecko; synchrotron radiation source ANKA) a bola použitá na identifikáciu sekundárnych minerálnych fáz z odkaliskového materiálu, ktoré sme vybrali na základe výsledkov z elektrónovej mikroanalýzy. Rtg. záznamy z mikrodifrakcie boli prevedené v programe Fit2D (Hammersley et al., 1996) na dvojrozmerné a tie na jednorozmerné v programe Python 2.6.5 – XRD. Ďalej boli záznamy vyhodnocované v programe Bruker DIFFRACplus EVA a spresňované pomocou Rietveldovej metódy v programe PC-GSAS (Larson a von Dreele, 1994).

Výsledky a diskusia

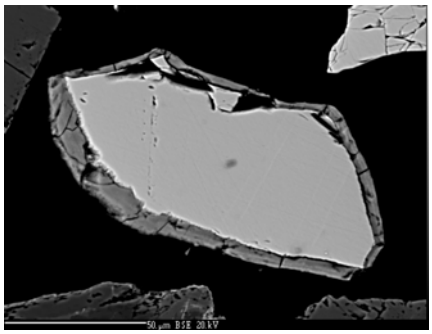
Pyrit je najčastejšie sa vyskytujúcim rudným minerálom vo všetkých vzorkách. Percentuálne zastúpenie pyritu je uvedené v Tab. 1 a Tab. 2. Na kryštáloch pyritu sa v dôsledku oxidácie vytvárajú oxidačné lemy (Obr. 1). Vo väčšine prípadov neboli v oxidačných lemoch zistené zvýšené obsahy Sb alebo As (Obr. 4). Obsah Fe v oxidačnom leme sa pohybuje od 35,80 do 59,33 hm. %; obsah As od 0 do 1,09 hm. % a obsah Sb od 0 do 2,92 hm. %.

Tab. 1: Kvantitatívne zastúpenie pyritu, antimonitu a oxidov Fe, Sb vo vrte ČUČ 1 v %.

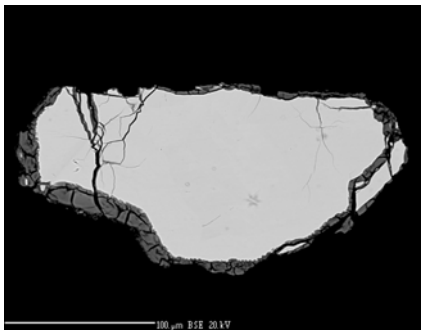
Hĺbka vrtu v cm	Obsah v %		
	Pyrit	Antimonit	Oxidy (Fe, Sb)
300 - 500	33,3	0,8	65,9
500 - 525	9,6	0	90,4
525 - 570	3,2	0,2	96,6
700 - 800	89,9	0,4	9,6

Tab. 2: Kvantitatívne zastúpenie pyritu, antimonitu a oxidov Fe, Sb v kopanej sonde ČUO 1 v %.

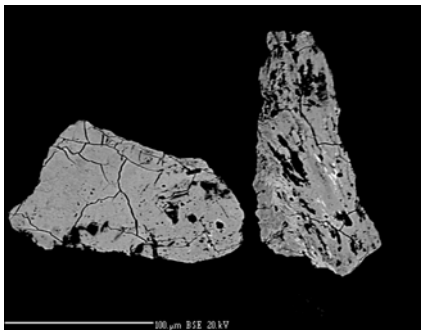
č. vzorky	Obsah v %		
	Pyrit	Antimonit	Oxidy (Fe, Sb)
1/A	17,7	0,6	81,6
1/B	36	0,8	63,2
1/C	60,6	0,4	39



Obr. 1 Oxidačný lem na kryštáli pyritu (BSI)



Obr. 2 Oxidačný lem na kryštáli arzenopyritu (BSI)

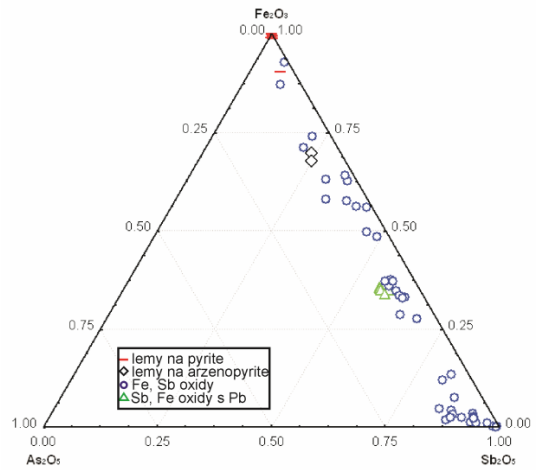


Obr. 3: Oxidy Sb (Ca, As, Pb a Fe) (BSI)

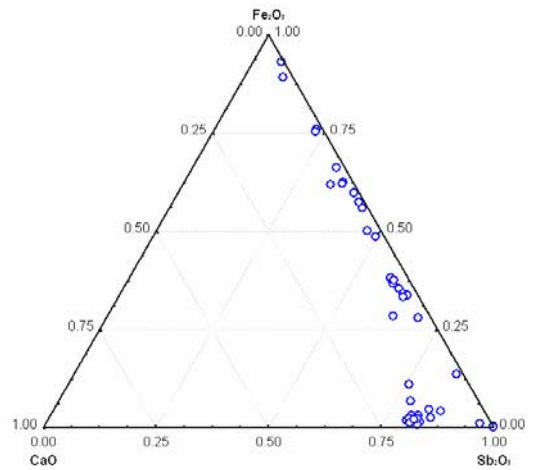
Antimonit sa v skúmaných vzorkách nachádza v množstve len do 1 % (Tab.1 a Tab.2). Nízky obsah antimonitu vo vzorkách si vysvetľujeme jeho nízkou stabilitou, rozpúšťaním a následnou kryštalizáciou sekundárnych (hydro-) oxidov. Autori Ashley et al. (2003) však upozorňujú na možnosť spätného rozpúšťania sekundárnych oxidov Sb. V súvislosti s antimonitom nebol pozorovaný vznik oxidačných lemov.

Arzenopyrit je veľmi zriedkavý, v polarizačnom mikroskope sa nezistil (preto nie je uvedený v Tab.1 a Tab.2), potvrdený bol metódou EDS. Na kryštáloch arzenopyritu sa tiež vytvárajú oxidačné lemy (Obr. 2). Obsah Fe v oxidačnom leme sa pohybuje v rozmedzí 37,09 – 50,24 hm. %; obsah As od 3,22 do 12,66 hm. %; obsah Sb od 0,13 do 14,83 hm. %. Výrazne zvýšený obsah Sb (Obr. 4) môže súvisieť buď s vytvorením sekundárnej fázy priamo oxidáciou arzenopyritu a následnou sorpciou Sb, alebo mohla nastať kryštalizácia tejto fázy na povrchu arzenopyritu z roztokov bohatých na Sb a As. Výrazne znížené množstvo As v leme si vysvetľujeme jeho rozpúšťaním a následnou migráciou do okolitého prostredia.

Oxidy a hydroxidy Fe, Sb (As, Ca a Pb) – sú najfrekventovanejšími minerálnymi fázami v takmer všetkých vzorkách (tab. 1 a tab. 2) (Obr. 3). Majú veľmi variabilné zloženie (Obr. 4 a Obr. 5). Obsah Sb v „čistých“ Sb oxidoch sa pohybuje od 62,28 do 83,0 hm. %, tieto minerálne fázy neobsahujú žiadnu prímes a predpokladáme, že mohli vzniknúť ako primárne minerály na hydrotermálnych žilách alebo v prostredí odkaliska priamou oxidáciou antimonitu bez reakcie s pórovými roztokmi. Takýmito minerálnymi fázami sú senarmontit, valentinit a stibikonit. Obsah Fe v „čistých“ Fe oxidoch je v rozmedzí 56,56 - 73,06 hm. %. Na základe textúry a habitu predpokladáme, že časť týchto oxidov vznikla priamou oxidáciou pyritu. Obsah Fe v zmiešaných Fe-Sb oxidoch bez zvýšených obsahov iných prvkov sa pohybuje od 43,93 do 52,86 hm. %, obsah Sb od 3,95 do 13,33 hm. %. V prípade Sb – Fe oxidov so zvýšenými obsahmi prvkov As, Ca a Pb (Obr. 4 a Obr. 5) je obsah Sb v rozmedzí od 13,48 do 53,10 hm. %; obsah Fe od 0,48 do 41,98 hm. %; obsah As od 0,99 do 4,91 hm. %; obsah Ca od 0,80 do 9,14 hm. % a obsah Pb od 0 do 2,82 hm. %. Tieto oxidy



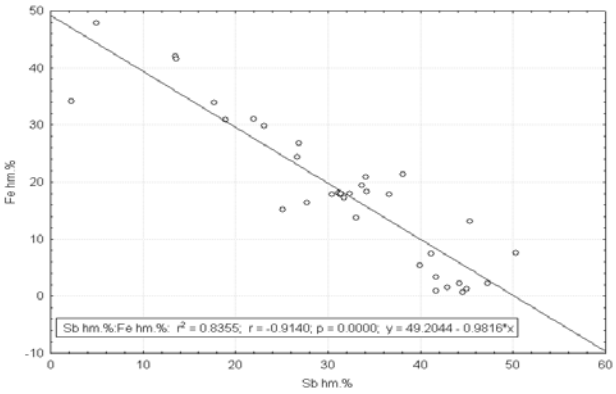
Obr. 4: Diagram chemického zloženia sekundárnych minerálnych fáz z odkaliska v Čučme (hm. %).



Obr. 5: Diagram chemického zloženia Sb-Fe a Fe-Sb sekundárnych minerálnych fáz z odkaliska v Čučme (hm.%).

pravdepodobne vznikli ako sekundárne fázy kryštalizujúce z pórových roztokov v prostredí odkaliska.

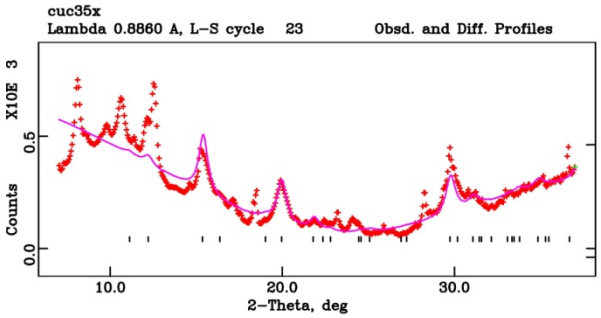
V oxidoch Fe, Sb sme pozorovali významnú negatívnu koreláciu (Obr. 6) – korelačný koeficient R = -0,914, čo môže znamenať, že ide o usporiadané minerálne fázy, kde sa Fe zastupuje s Sb. Na základe výsledkov z rtg. mikrodifrakcie sme zistili, že fázy, kde Sb dominuje nad Fe sú štruktúrne blízke minerálu tripuhyit $Fe^{2+}Sb^{5+}O_4$ (Obr. 7).



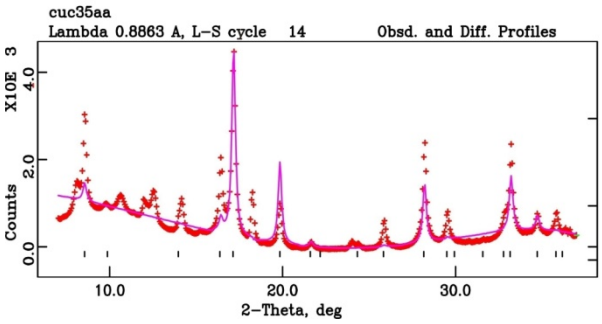
Obr. 6 Závislosť obsahu Sb a Fe v sekundárnych oxidoch.

Zaujímavý je zvýšený obsah Ca, ktorý vystupuje hlavne v štruktúre Sb oxidov. Na základe výsledkov z rtg. mikrodifrakcie sme tieto fázy identifikovali ako romeit (varieta lewisit $(Ca,Fe^{2+},Na)_2(Sb,Ti)_2O_7$) (Obr. 8).

Karbonáty sú vo vzorkách z odkaliskového kalu hojne zastúpené. Pomocou EDS analýzy sme identifikovali siderit a Fe dolomit – ankerit. Karbonáty sú z okrajov a po puklinách zatláčané Fe oxidmi s prímesami Mn a Mg.



Obr. 7 Záznam z rtg. mikrodifrakcie tripuhyitu, spresnené Rietveldovou metódou



Obr. 8 Záznam z rtg. mikrodifrakcie lewisitu – romeitu so sideritom, spresnené Rietveldovou metódou

Závery

V odkaliskovom materiáli v Čučme je najbežnejší sulfid pyrit, menej častý je antimonit, azrenopyrit sa vyskytuje len zriedkavo. Na zrnách pyritu a arzenopyritu sa vytvárajú oxidačné lemy len zriedkavo. Napriek tomu sa nám podarilo namerať v lemoch zvýšené obsahy prvkov ako Sb alebo As, čo poukazuje na dobrú migráciu potenciálne toxických prvkov v prostredí odkaliska. Znížený obsah As v leme

na arzenopyrite poukazuje na odnos tohto prvku do okolitého prostredia a zároveň zvýšený obsah Sb na prínos prvku z prostredia odkaliska. Hojne sú zastúpené Fe-Sb oxidy a Sb-Fe oxidy s prímesami As, Pb a Ca. Oxidy Sb bez prímesí mohli vzniknúť ešte v prostredí hydrotermálnych žíl, alebo mohli vzniknúť v prostredí odkaliska priamou oxidáciou antimonitu bez reakcie s pórovými roztokmi. Zmiešané Sb-Fe oxidy pravdepodobne kryštalizovali z pórových roztokov v prostredí odkaliska. Na základe výsledkov z rtg. mikrodifrakcie sme identifikovali v oxidoch s prevahou Sb a so zvýšenými obsahmi Ca minerál lewisit. Sekundárne minerálne fázy s prevahou Sb nad Fe boli identifikované ako minerál tripuhyit. Vo vzorkách sme zistili hojnú prítomnosť karbonátov, ktoré sa významnou mierou podieľajú na neutralizácii odkaliska.

Poďakovanie: Práca bola podporená APVV projektom č. APVV-0268-06 „Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu“ a projektom APVV - VVCE-0033-07 SOLIPHA.

Literatúra

Ashley, P.M., Craw, D., Graham, B.P. & Chappell, D.A., 2003: Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. Journal of Geochem. Expl. 77, p.13

Hammersley A.P., Svensson S.O., Hanfland M., Fitch A. N., Hausermann, D., 1996: Two dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research* 14, 235 – 248.

Larson A. C., von Dreele R. B., 1994: GSAS. General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico.

REGISTRE LOŽÍSK A STARÝCH BANSKÝCH DIEL - VÝCHODISKOVÝ BOD PRE IDENTIFIKÁCIU MIEST S POTENCIÁLNYM VÝSKYTOM ŤAŽOBNÝCH ODPADOV.

Dušan KÚŠIK

Štátny Geologický Ústav Dionýza Štúra, Odbor Geofondu, Odd. geologickej preskúmanosti,
Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11, dusan.kusik@geology.sk

Úvod do problematiky registrov geologickej preskúmanosti

Geofond je archívne pracovisko v oblasti geológie, zabezpečujúce úlohy definované zákonom č. 569/2007 o geologických prácach (geologický zákon) a to hlavne: vedenie registrov geologickej preskúmanosti, vedenie evidencie stavu a zmien zásob ložísk nerastov, vypracúvanie štúdií, posudkov a rešerší z výsledkov geologických prác, uchovávanie a sprístupňovanie záverečných správ a iných geologických materiálov, vykonávanie funkcie Ústrednej geologickej knižnice Slovenskej republiky v súlade s osobitnými predpismi a prevádzkovanie informačného systému v geológii v rámci informačného systému verejnej správy. V odbore Geofond je vedených celkovo 10 registrov rôzneho zamerania v rámci geológie. Predmetom predkladaného príspevku je charakterizovať registre ložísk a starých banských diel a ich previazanosti na výskyt ťažobných odpadov.

Bližšia charakteristika registrov

Register ložísk

Register ložísk (Kúšik – Mižák, 2009) tvoria v súčasnosti výhradné ložiská *VL* (ložiská vyhradených nerastov - sú vo vlastníctve SR) podľa banského zákona ako aj ložiská nevyhradených nerastov *LNN* (sú súčasťou pozemku). Prvé pokusy s digitálnym spracovaním tejto problematiky sa uskutočnili v druhej polovici 90-tych rokov, ale kompletný GIS vznikol až v roku 2002 počas geologickej úlohy „Vzťah horninového prostredia ku ochrane prírody a krajiny“, ktorej hlavným cieľom bolo práve vytvorenie hladín dobývacích priestorov (DP) a chránených ložiskových území (CHLÚ) a zistenie ich prienikov s chránenými územiami ochrany prírody a krajiny (maloplošné - MCHÚ a veľkoplošné chránené územia – VCHÚ). Keďže ide o „živý“ systém (ložiská pribúdajú ale aj odbúdajú, menia sa im hranice, organizácie a iné skutočnosti) bolo treba zabezpečiť pravidelnú aktualizáciu týchto údajov aj v digitálnej verzii. Táto sa zabezpečuje na základe rozhodnutí o zmenách hraníc DP, CHLÚ a odpisoch zásob, ktoré sú v pôsobnosti jednotlivých obvodných banských úradov (OBÚ), ako aj na základe štatistických výkazov GEO 3-01, ktoré pravidelne rozosielame ťažobným organizáciám začiatkom kalendárneho roka a na podklade ktorých potom zostavujeme publikáciu „Bilancia zásob výhradných ložísk SR“ (BZVL SR). V roku 2006 pribudla do GIS-u aj hladina ložísk nevyhradených nerastov (LNN). Analógový register je vedený súbežne s digitálnym na klasických ložiskových pasportoch, ktoré sú analógovým vyjadrením súčasnej rozsiahlej ložiskovej databázy vedenej k výhradným ložiskám, ale aj ložiskám nevyhradených nerastov, prognóznym zdrojom a ložiskovým a mineralogickým výskytom. Samozrejme plošným vyjadrením klasického registra sú ložiskové objekty zakreslené na vojenských mapách v M 1:25 000, ktoré sú analógovým ekvivalentom GIS aplikácií.

Register starých banských diel

Starým banským dielom sa podľa banského zákona rozumie banské dielo v podzemí, ktoré je opustené a ktorého pôvodný prevádzkovateľ ani jeho právny nástupca neexistuje alebo nie je známy. Nakoľko nie všetky banské diela vedené v registri SBD spĺňajú tieto atribúty (hlavne čo sa týka neexistovania prevádzkovateľa resp. jeho právneho nástupcu) budeme ďalej spomínať už len register starých banských diel a banských diel (SBD a BD). Prvá digitálna verzia registra starých banských diel a banských diel (SBD a BD) z celej SR vznikla v roku 1996 na základe výsledkov úlohy „Slovensko - návrh sanácie starých banských diel - inventarizácia, vyhľadávací prieskum, stav k 31.12.1996“, ktorej hlavným cieľom bolo zhodnotenie a inventarizácia

výskytov SBD z celej SR mimo území určených DP, zhodnotenie ich vplyvu na životné prostredie a návrh sanácie v prípade, že si to vyžaduje ich súčasný stav a prejavy na povrchu. Po skončení samotnej úlohy boli výsledky inventarizácie digitálne spracované Geofondom Bratislava v tom čase už organizačnou zložkou Geologickej služby SR právneho predchodcu ŠGÚDŠ. Drvivá väčšina SBD a BD bola spracovaná v teréne do máp v M 1:10 000, kde boli diela či už išlo o štôlne, šachty, šachtice, komíny, pingy, kutacie práce, dobývky, ale aj haldy - odvaly, odkaliská a iné zakresľované bodovým spôsobom. Malá časť (napr. pingové ťahy) bola spracovaná líniovým spôsobom. Za posledné obdobie (roky 2008-2010) pribudlo cca 1300 nových objektov do registra hlavne v určených DP, ktoré v čase realizácie úlohy boli vypustené z registrácie. Začali sme spracovávať len archívnou excerpciou aj líniové vyjadrenia priebehov samotných štôlní pod povrchom v historicky najznámejších banských regiónoch. Týmito prácami sa dostáva register na kvalitatívne vyššiu úroveň.

Technické riešenie, katalogizácia a dátový model internetových aplikácií

Mapový server je založený na technológii firmy Esri. Pre multiužívateľskú správu priestorových údajov v relačnej databáze Oracle v10g je využitá technológia ArcSDE. Publikáciu priestorových dát prostredníctvom internetu zabezpečuje ArcGIS Server. Aplikácie mapového serveru využívajú štandardné HTML a Java Script prostredie.

V roku 2009 prešli všetky existujúce aplikácie prestavbou, prechodom na verziu ArcGIS servera 9.3 a hlavne optimalizáciu podkladových topografických dát (renderovanie a cacheovanie 2D máp), ktorá mala slúžiť na zefektívnenie práce s aplikáciami.

Obidve aplikácie sú zaradené na rovnakej adrese ako aplikácie GeoIS-u a sú prístupné širokej verejnosti.

Záložka aplikácie Ložiská – popis aplikácie

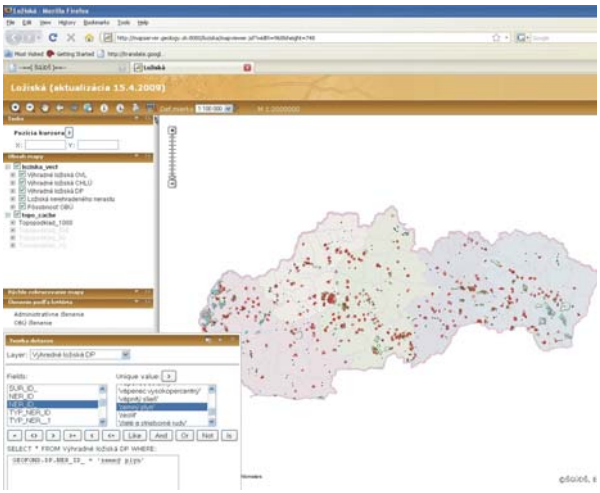
Ložisková aplikácia (Kúšik - Mižák, 2009) je reprezentovaná hladinami dobývacie priestory (DP), chránené ložiskové územia (CHLÚ), ložiská s vydaným osvedčením o výhradnom ložisku (OVL), ktoré spadajú do kategórie výhradné ložiská. Osobitnú hladinu tvoria ložiská nevyhradených nerastov. Ku každému objektu (polygónu) je priradená jednoduchá tabuľka s nasledovnými informáciami o ložisku: ID ložiska z publikácie BZVL SR po kliknutí na tlačidlo sa na modro vysvieti príslušný objekt v mape, Názov ložiska, Nerast, Organizácia názov a sídlo, a Znak využiteľnosti. V externej tabuľke, ktorá je prepojená so základnou získame cez tlačidlo Chemické kvality základné údaje o úžitkovom neraste, pod tlačidlom

Obr. 1: „Vstupná brána“ vynoveného mapového servera ŠGÚDŠ na www.geology.sk

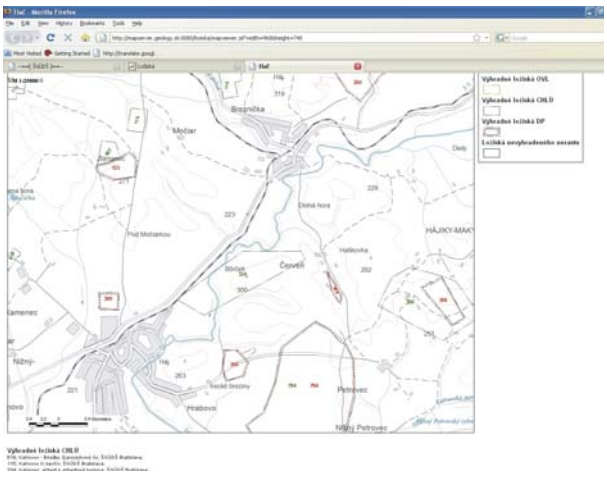
Prevod získame prehľad o prevodoch medzi organizáciami, právny stav je reprezentovaný tlačidlami Určenie, Zmena a Zrušenie DP/CHLÚ, zásoby Z a ABC“ tlačidlo Z rozhodnutia nám podá informáciu o stave zásob z rozhodnutia schválení zásob k určitému dátumu (tieto sú voľne dostupné) a aktuálne zásoby z posledných BZVL SR sa skrývajú pod tlačidlom Aktuálne (tieto sú určené len pre oprávnených užívateľov). Taktiež je súčasťou aplikácie aj SQL vyhľadávanie podľa rôznych zvolených vyhľadávacích kritérií, ako aj tlač mapového okna s automatickým vygenerovaním legendy (ložísk nachádzajúcich sa vo výreze). Aplikácia je priebežne aktualizovaná - dátum poslednej aktualizácie je súčasťou aplikácie.

Záložka aplikácie SBD a BD – popis aplikácie

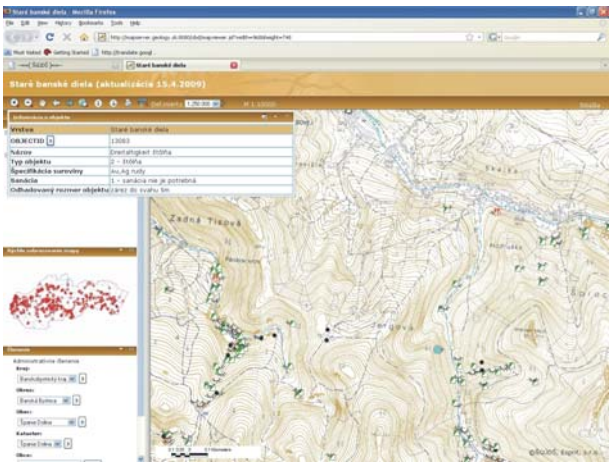
Predkladaná aplikácia mapuje historické prejavy banskej činnosti (Kúšik, 2010) na území SR mimo vyššie spomínaných území v tom období (rok 1996) určených DP (pre názornosť sú zahrnuté v aplikácii ako samostatná hladina). Pre potreby aplikácie boli vytvorené značky pre jednotlivé typy SBD, ktoré vychádzajú z banskomeračských predpisov. Zároveň je ku každému objektu (bodu) priradená jednoduchá tabuľka so základnou charakteristikou SBD: Objekt ID po kliknutí na tlačidlo sa na modro vysvieti príslušný objekt v mape, Názov, Typ objektu, Špecifikácia suroviny, Sanácia a Odhadovaný rozmer objektu. Takisto ako aj v predošlých aplikáciách sa dá použiť SQL vyhľadávanie a tlač z tlačového okna. Aplikácia je priebežne aktualizovaná - dátum poslednej aktualizácie je súčasťou aplikácie.



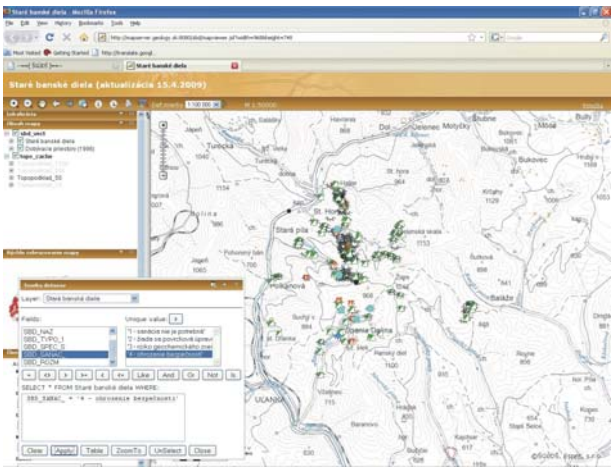
Obr. 2: Použitie SQL vyhľadávania, modro „vysvietené“ DP zemného plynu



Obr. 3: Ukážka tlačového okna s časťou vygenerovanej legendy



Obr. 4: Základná tabuľka s „vysvietením“ na modro daného SBD



Obr. 5. Použitie SQL vyhľadávania, modro „vysvietené“ SBD, kde je nutná sanácia z dôvodu ohrozenia bezpečnosti

Východiskový bod pre identifikáciu miest s potenciálnym výskytom ťažobných odpadov

Obidva registre mapujúce prejavy banskej činnosti či už v súčasnosti v reálnom čase (register ložísk), alebo dôsledky banskej činnosti z dôb minulých (register SBD a BD) sú svojim zameraním a náplňou ideálnym východiskovým bodom pri identifikácií miest s potenciálnym výskytom ťažobných odpadov či už ide o haldy alebo odkaliská. Riešenie geometrie háld resp. odkalísk s modernou technikou spracovávania v teréne (GPS) pri možných budúcich geologických úlohách bude významné aj z hľadiska skvalitnenia aplikácií, hlavne SBD a BD.

Možnosti rozvoja spomínaných internetových aplikácií

Perspektívne (rok 2011) bude publikovaná prostredníctvom internetovej aplikácie (*Ložisková preskúmanosť*) aj celková ložisková preskúmanosť SR (Kúšik, 2010) v rámci ktorej evidujeme cca 6 000 ložiskových objektov, na ktorých bol v minulosti realizovaný geologický prieskum. Táto vrstva je pripravená v súčasnosti na publikáciu na internete.

Záver

Obidva spomínané registre mapového servera ŠGÚDŠ časť registre Geofondu v dnešnej podobe slúžia širokej odbornej ale aj laickej verejnosti ako zdroj geologicko - montánnych informácií o území. Za dva roky činnosti tieto aplikácie navštívilo niekoľko tisíc záujemcov, len za rok 2010 to je za spomínané dve aplikácie k 19.11.2010 celkovo 5 740 jedinečných vstupov mimo ŠGÚDŠ. Budeme veľmi radi keď sa bude nielenže počet vstupov neustále zvyšovať, ale hlavne keď adekvátne k tomu budú rásť aj služby, ktoré tento už dnes jedinečný mapový server poskytuje. Zároveň veríme tomu, že v budúcnosti budú spomínané aplikácie využí-

vané aj pri identifikácii miest s potenciálnym výskytom ťažobných odpadov.

Literatúra

Kúšik D., Mižák J., 2009: Internetová aplikácia registrov Geofondu - Ložiská nerastných surovín, Zborník zo Spoločného kongresu Slovenskej a Českej geologickej spoločnosti, október 2009

Kúšik, D., 2010: Súčasné ložiskové web aplikácie ŠGÚDŠ a možnosti ich rozvoja, Zborník z medzinárodnej konferencie NERASTNÉ SUROVINY A ŽIVOTNÉ PROSTREDIE, Demänovská dolina, október 2010

SEKUNDÁRNE MINERÁLNE FÁZY VO VZŤAHU KU SORPCII AS, CU A SB V ODKALISKOVÝCH SEDIMENTOCH

Bronislava LALINSKÁ, Tomáš KLIMKO, Juraj MAJZLAN a Jana MICHŇOVÁ

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

Úvod

Mineralogické zloženie banských odpadov, ktoré vznikli pri ťažbe a úprave rúd, obzvlášť v prípade nespočetných odkalísk, významne ovplyvňuje migráciu a zachytávanie potenciálne toxických prvkov v prostredí. Odpad s malými koncentráciami toxických prvkov viazaných na nestabilné minerálne fázy môže totiž znamenať oveľa väčšie nebezpečenstvo pre okolité životné prostredie ako odpad s vysokými koncentráciami takýchto prvkov viazaných na inertné minerálne fázy.

Metodika

Vzorky odkaliskového materiálu pre štúdium boli odobrané z piatich opustených Sb ložísk a jedného polymetalického ložiska, z vrtných jadier. Vzorky boli šlichované a z ťažkej frakcie šlichov sa vyhotovili leštené výbrusy, ktoré sa následne študovali v prechádzajúcom a odrazenom polarizovanom svetle (Zeiss Jena Jenapol a Leica v laboratóriu VVCE SOLIPHA na PriF UK). Vybrané výbrusy boli pokovené vrstvou uhlíka a pomocou elektrónoveho mikroanalyzátora Cameca SX 100 (ŠGÚDŠ Bratislava) boli študované metódami WDS, EDS a BSE. Vybrané minerálne fázy boli následné identifikované pomocou Rtg. mikrodifrakcie (SUL-X, Angströmquelle Karlsruhe, Germany).

Postup odberu čerstvých okrových zrazenín sa zvolil so zreteľom na publikované práce, napr.: Bigham a Murad (1997); Carlson a Schwertmann (1981). Odobraný materiál bol bezprostredne po príchode do laboratória upravený sitovaním (ø 0,36 mm) a sušený pri teplote 25°C. Koncentrácia sledovaných prvkov sa stanovila v roztoku po rozpúšťaní vzoriek okrov v 10 M HCl. Roztoky boli analyzované v Geoanalytických laboratóriách Spišská Nová Ves a v laboratóriách EL s.r.o. metódami AAS a ICP-AES. Minerálne zloženie vzoriek bolo študované rtg. difrakčnou analýzou v laboratóriu VVCE SOLIPHA na PriF UK na prístroji Bruker D8 Advance za použitia Cu Kα žiarenia.

Výsledky

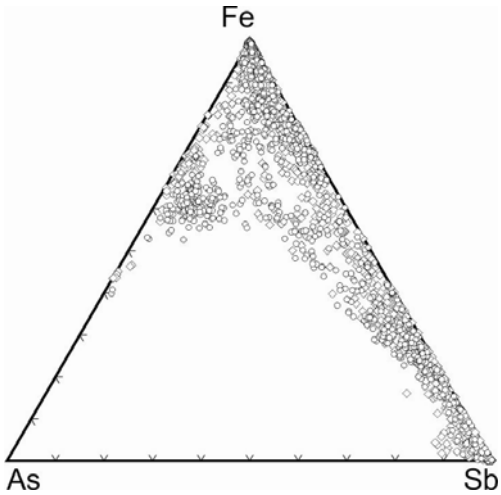
V ťažkej frakcii oxidačnej zóny majú najpočetnejšie zastúpenie sekundárne oxidy a oxyhydroxidy Fe, Sb, As a Pb. Približne 20 % zrn ťažkej frakcie tvorí arzenopyrit a pyrit, sulfidy Sb sú zriedkavé. Karbonáty sú časté.

Na arzenopyrite a pyrite sú vyvinuté oxidačné lemy, ktoré obsahujú prvky primárnych sulfidov, ale aj prvky pochádzajúce z porových roztokov. Z oxidov a oxyhydroxidov sú najbežnejšie oxidy Fe(Sb), pomerne časté sú však aj oxidy s prevahou Sb nad Fe. Všetky tieto fázy mávajú zvýšený obsah As. Sb(Fe) minerálne fázy boli identifikované ako *tripuhyit* ($FeSbO_4$). Fázy s majoritným obsahom Sb a zanedbateľným obsahom Fe a As zodpovedajú chemickým zložením minerálom *valentinit* (Sb_2O_3), *stibikonit* ($Sb^{3+}Sb^{5+}{}_2O_6(OH)$) a *cervantit* ($Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$). Boli taktiež pozorované Sb minerálne fázy s vysokým obsahom Ca a minimálnym obsahom Fe. Tieto minerálne fázy boli identifikované ako *romeit* varieta lewisit $(Ca,Fe^{++},Na)_2(Sb,Ti)_2O_7$.

Výnimočne sú rozšírené Pb(Sb) oxidy (lokalita Medzibrod), ktoré sú svojím chemickým zložením blízke *bindheimitu* a Pb(As) oxidy, ktoré sme identifikovali ako *beudantit*. Existencia opísaných oxidov a oxyhydroxidov dobre zodpovedá minerálnemu zloženiu primárnych rúd na jednotlivých ložiskách.

Menšia stabilita antimonitu a iných Sb minerálov oproti arzenopyritu a pyritu sa prejavila neprítomnosťou sulfidov Sb v oxidačnej zóne odkaliska a naopak, v hojnom zastúpení oxidov s prevahou Sb nad Fe a As. As naproti tomu nevytvára samostatné oxidy, ale významne vstupuje do kryštálovej štruktúry oxidov Fe a Sb, zriedkavejšie do oxidov Pb.

Arzén sa v prostredí odkalísk prejavuje vysokou afinitou ku Fe oxidom a oxyhydroxidom a netvorí samostatné kyslíkaté fázy. Sb naopak častejšie vytvára samostatné Sb(Fe) prípadne Fe(Sb) kyslíkaté fázy.



Obr. 1. Pomerné zastúpenie As, Sb a Fe v sekundárnych minerálnych fázach zo študovaných odkalísk.

Okrové precipitáty vznikajúce na lokalitách ovplyvnených banskou činnosťou predstavujú miesta extrémnej akumulácie potenciálne toxických prvkov. Najvyššia akumulácia As v Fe oxyhydroxidoch bola zaznamenaná na lokalite Medzibrod pri ústí štôlne Murgaš (až 202,5 g . kg^{-1}), dôležitá z hľadiska kontaminácie životného prostredia je koncentrácia As v okroch z Poproča (60,4 g . kg^{-1}), vzhľadom na ich kontinuálnu tvorbu a priamy styk s povrchovým tokom. Koncentrácia Sb vo vzorkách Fe okrov sa pohybuje zväčša v tisícoch mg . kg^{-1}, ojedinele v desiatkach tisíc mg . kg^{-1} (Poproč). Porovnaním chemického zloženia vôd a z nich precipitujúcich okrov bola potvrdená nižšia afinita Sb ku Fe oxyhydroxidom, čo môže byť i následkom kompetície s As. Z mineralogického hľadiska sú okre tvorené zväčša slabokryštalickým *ferrihydritom* typickým pre okre precipitujúce v neutrálnych podmienkach, ktorý prechádza v procese starnutia na *goethit*. Len v jednom prípade, v okroch súvisiacich s výtokom štôlne Zubau (Pernek) bolo stanovené kyslé pH koexistujúcich vôd a bol identifikovaný *schwertmannit*.

Záver

Mineralogické štúdium banských odpadov a okrových precipitátov dokázalo vyššiu afinitu arzénu ku sorpcii na Fe oxyhydroxidy v porovnaní s antimónom. Antimón častejšie vytvára vlastné minerálne fázy, v ktorých je ako súčasť kryštálovej štruktúry viazaný pevnejšími väzbami. Toto zistenie je dôležité pre stanovenie potenciálnej toxicity sledovaných úložísk banských odpadov a tiež pre ďalšie práce týkajúce sa čistenia vôd kontaminovaných antimónom.

Poďakovanie. Práca bola podporená APVV projektom č. APVV-0268-06 „Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu“ a projektom APVV - VVCE-0033-07 SOLIPHA.

JASKYNE VENEZUELSKÝCH STOLOVÝCH HÔR – KRAS ALEBO PSEUDOKRAS?

Tomáš LÁNCZOS[1], Roman AUBDRECHT[2], Miloš GREGOR[3], Ján SCHLÖGL[2]

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovecká fakulta, Mlynská dolina 842 15 Bratislava
[1]Katedra geochémie Prírodoveckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava
[2]Katedra geológie a paleontológie Prírodoveckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava
[3] Geologický ústav Prírodoveckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

V minulosti sa termín pseudokras používal pre všetky krasové javy v nekarbonátových horninových, termín kras bol výlučne používaný pre javy v karbonátoch. Neskôr sa hlavnou podmienkou klasifikácie krasového javu stal proces rozpúšťania počas jeho genézy, bez ohľadu na typ horniny (Wray, 1997; Doerr a Wray, 2004; Martini, 2004). S ohľadom na veľmi malú rozpustnosť silikátových minerálov boli spočiatku všetky krasové javy v silikátových horninách klasifikované ako pseudokras, ich genéza bola prisudzovaná iným ako rozpúšťacím procesom. V poslednom čase však viacero autorov aplikovalo termín kras pre jaskyne v granitoch (Willems et al., 2002; Vidal Romaní a Vaqueiro Rodriguez, 2007) a tiež v pieskovcoch (Wray, 1997, 1999). Podľa týchto autorov je rozpúšťanie, aj keď ako veľmi pomalý proces, dominantným procesom speleogenézy. Pre procesy zvetrávania pieskovcov bol Martinim (1979) uvedený termín "arenizácia". Tento termín zahŕňa rozpúšťanie kremitého tmelu, ktorý vedie k tvorbe "neopieskovca" (Martini, 2004) a následného uvoľňovania kremenných zŕn mechanickou eróziou.

Lokalizácia a geologické pomery

Stolové hory (tepui alebo tepuy) sa z veľkej časti nachádzajú vo venezuelskej časti Guayanskej vysočiny (juhovýchodná Venezuela, štát Bolívar), menší počet sa nachádza v Guayane a Brazílii. Širšie okolie stolových hôr vo Venezuele v hornej časti povodia rieky Caroní, jedného z hlavných prítokov rieky Orinoco je tvorené odlesnenou savanou nazvanou Gran Sabana (4°30′-6°45′ N a 60°34′-62°50′ W).

Guayanská vysočina je budovaná horninami Guayanského štítu ktorý predstavuje severný segment Amazónskeho kratónu. Guayanský štít sa rozprestiera na ploche asi 900 000 km^2 v oblasti medzi riekami Amazonka a Orinoco (Cordani et al., 1988, in Voicu et al. 2001).

Oblasť Gran Sabana je tvorená horninami skupiny Roraima pozostávajúcich z pieskovcov so zdrojovou oblasťou v Transamazónskom pohorí ktoré boli deponované v predoblúkovej panve v prostredí divočiacich riek, delt a plytkého mora, avšak prevažujú piesočnaté kontinentálne depozity (Reis et al. 1990 in Santos 2003). Horniny skupiny Roraima tvoria stolové hory, kvesty a kozie chrbty s mocnosťou od 200 m do vyše 3000 m. Skupina pozostáva z týchto formácií v postupnosti od najspodnejšej k najvrchnejšej: Arai, Suapi (Uiramutã, Verde, Pauré, Cuquenán, Quinô), Uaimapué a Matauí (Reis a Yánez, 2001). Stolové hory sa vytvárali najmä v rámci formácie Matauí. Vek hornín najvrchnejšej časti skupiny Roraima stanovený na základe U-Pb metódy v zirkónoch v zelených tufoch formácie Uaimapué je 1873 ± 3 Ma (Santos et al., 2003)

Metodika

V predloženom príspevku sú prezentované výsledky terénneho geologického, geochemického a mikrobiologického výskumu viacerých kvarcitových jaskýň stolových hôr masívu Chimantá a Monte Roraima počas dvoch expedícií v rokoch 2007 a 2009. Počas terénnych prác boli odobrané vzorky hornín, speleotém, mikrobiologického materiálu a vody. Horninové vzorky a vzorky speleotém boli skúmané polarizačným mikroskopom, skenovacím elektrónovým mikroskopom (SEM) a RTG difrakčnou analýzou (40 vzoriek). Rozdiely v tvrdosti hornín boli v teréne stanovené Schmidtovým kladivom (66) meraní.

Výsledky a diskusia

Existuje viacero teórií o mechanizme arenizácie, resp. mechanizmoch rozpúšťania kremeňa. Zásadným problémom je mimoriadne nízka rozpustnosť kremeňa, ktorá je podľa Wraya vďaka disociácii

kyseliny kremičitej významnejšia pri hodnotách pH vyšších ako 9. Rozpustnosť môže byť pozitívne ovplyvnená komplexáciou kyseliny kremičitej s organickými kyselinami (Bennett, 1991). Ďalším dôležitým faktorom je rýchlosť rozpúšťacej reakcie, ktorá je v prípade kremeňa extrémne pomalá. Rýchlosť rozpúšťania kremeňa v čistej vode pri teplote 25 °C je 10^{-17} mólov na $cm^2.s^{-1}$ (Bennett, 1991), čo znamená dosiahnutie rovnovážneho stavu v priebehu niekoľko rokov.

Podľa Markera (1976) spúšťacím mechanizmom rozpúšťania kremeňa je prechodne zvýšené pH vôd v dôsledku lateritického zvetrávania. Viacero autorov popisuje lokálnu alkalinizáciu v dôsledku mikrobiálnej činnosti (Büdel et al., 2004; Brehm et al., 2005; Barton et al., 2009), hydratácie kremeňa na opál (White et al., 1966), zmeny kremeňa na opál ako dôsledok mikrobiálnej aktivity (Vidal Romaní a Vaqueiro Rodriguez, 2007) alebo hydrotermálnej alteráciu pozdĺž kontaktných plôch medzi zrnami alebo fraktúrami (Szczerban et al., 1977). Ďalší autori (napr. Martini, 1979; Urbani, 1986; Briceño et al. 1991) vysvetľujú arenizáciu rozpúšťaním cementu medzi zrnami.

Pokiaľ je teória arenizácie pravdivá, tak väčšinu pieskovcových jaskýň môžeme skutočne považovať za krasové javy. Dôsledkom rozpúšťacích procesov je aj prítomnosť opálových speleotém ktoré sa vyskytujú vo väčšine silikátových jaskýň. Tieto väčšinou pozostávajú z opálu A (Aubrecht et al. 2008a) ktorý sa postupne mení na opál CT a neskôr na chalcedón. Otázkou však zostáva či je rozpúšťanie skutočne dominantným procesom v genéze jaskýň stolových hôr Guayanskej vysočiny. Arenizáciu ako hlavný proces ich vzniku uvádzajú napr. aj Urbani (1986) a Piccini a Mecchia (2009). Na základe našich zistení je však táto problematika podstatne komplikovanejšia, proces speleogenézy zahŕňa viacero procesov. Aubrecht et al. (2008b) uvádzajú ako jeden z hlavných faktorov speleogenézy nerovnaký stupeň diagenetickej litifikácie pieskovcov. Podmienkou pre vznik týchto jaskýň je podľa nich prítomnosť slabo litifikovných polôh pieskovcov so stĺpovitými útvarmi ktoré vznikajú tzv. prstovým prúdením, resp. prúdením lievikom čo je často pozorovaný jav v nespevnených dunových pieskoch (Bauters et al., 1999, Liu et al., 1994).

Vzorky z týchto polôh, resp. z ich nadložia a podložia boli podrobené ďalšej petrografickej analýze. Vzorky najmenej litifikovaných pieskovcov boli reprezentované prakticky pieskom, tieto boli podrobené skúmaniu RTG difrakčnou analýzou, pod binokulárnou lupou a skenovacím elektrónovým mikroskopom. Vzorky nadložných a podložných, viac litifikovaných pieskovcov boli skúmané aj polarizačným mikroskopom. Na základe týchto skúmaní boli zistené zásadné rozdiely medzi cementáciou pieskovcov slabo litifikovaných a nadložných, resp. podložných, viac litifikovaných polôh. Hlavným litifikačným faktorom pre všetky vzorky je evidentne kompakcia, vrátane slabo litifikovaných polôh, zásadný rozdiel medzi polohami tvorí cementácia medzi zrnami. Slabo litifikované pieskovce nedisponujú cementom medzi zrnami, resp. je možné pozorovať malé množstvá kaolinitu medzi zrnami, ktorého prítomnosť bola potvrdená aj RTG-difrakčnou analýzou. Na čiastočne dezintegrovaných vzorkách je v skenovacom elektrónovom mikroskope možné pozorovať otvorené rozhrania medzi zrnami (bez tmelu), porozita je vyššia. Vo vzorkách viac litifikovaných (tvrdších) pieskovcov je možné pozorovať väčšie množstvo tmelu tvoreného kremitým materiálom, kaolinitom alebo kremeňom. Najdôležitejším zistením je však absencia typických prejavov rozpúšťania kremeňa alebo kremitého tmelu na každej vzorke, neboli pozorované žiadne negatívne tvary (jamky, zárezy a pod., napr. Hurst, 1981, Hurst a Bjørkum, 1986). Jedinou známkou rozpúšťacích, resp. zvetrávacích procesov je kaolinizácia sľúd a živcov. Ďalšou skutočnosťou ktorá nepodporuje rozpúšťanie kremeňa resp. kremenného tmelu je nízka rozpustnosť v kyslom prostredí akým vody študovanej oblasti sú, keďže pH vôd sa pohybuje v rozpätí 3,3 až 5,6. Najvýraznejšími prejavmi rozpúšťania kremeňa ktoré sa v priebehu terénnych prác podarilo identifikovať je korozívne rozpúšťanie kremeňa, resp. kremitého tmelu vyzrážanou vlhkosťou na stenách jaskýň na základe chemickej analýzy vzoriek skvapovej vody a stanovenia zastúpenia izotopov H a O (Aubrecht et al., 2008b). Tento proces však prebieha až v dostatočne veľkých jaskynných priestoroch a rozhodne nemôže byť volumetricky podstatným a ani spúšťacím procesom arenitizácie.

Okrem kremeňa sa však v niektorých polohách pieskovcov môžu nachádzať aj iné silikátové minerály, napr. sľudy a živce ktoré sa na rozdiel od kremeňa v kyslom prostredí rozpúšťajú podstatne ľahšie (napr. Franklin et al. 1984). Produktom rozpúšťania sú ílové minerály, najmä však kaolinit, ktorý sa v podmienkach teplej a humídnej klímy mení na laterity. V jaskynných priestoroch sú pomerne často pozorované bahnotoky červenej farby, tzv. „barro rojo“ čiže červené bahno. Na základe jeho mineralogickej analýzy boli v tomto materiáli identifikované najmä goethit a okrem ďalších minerálov aj menšie množstvo kaolinitu, čo znamená že tento materiál je bezpochyby laterit. Je namieste predpokladať, že tieto akumulácie predstavujú iba pozostatky ktoré neboli zatiaľ odstránené podzemnými tokmi z jaskýň, ich pôvodné množstvo mohlo byť podstatne väčšie. Bohužiaľ na základe súčasných poznatkov je v podstate nemožné presne odhadnúť

v akej miere sa tento proces podieľa na speleogenéze, podľa predbežného a hrubého odhadu môže ísť o 30 % podzemných priestorov, tiež je možné že tento proces predstavuje spúšťací mechanizmus speleogenézy, v tomto prípade však tieto jaskyne by sme už mali klasifikovať ako krasové.

Poďakovanie: Práca bola financovaná z grantov agentúr APVV (grant APVV 0251-07) a VEGA (grant č. 1/0246/08).

Literatúra

Aubrecht, R., Brewer-Carías, Ch., Šmída, B., Audy, M., Kováčik, Ľ., 2008a: Anatomy of biologically mediated opal speleothems in the world's largest sandstone cave Cueva Charles Brewer, Chimantá Plateau, Venezuela. Sed. Geol. 203, 181-195

Aubrecht, R., Lánczos, T., Šmída, B., Brewer-Carías, Ch., Mayoral, F., Schlögl, J., Audy, M., Vlček, L., Kováčik, Ľ., Gregor, M., 2008b: Venezuelan sandstone caves: a new view on their genesis, hydrogeology and speleothems. Geol. Croat. 61, 345-362.

Barton H., Suarez P., Muench B., Giarrizzo J., Broering M., Banks E., Venkateswaran K., 2009: The alkali speleogenesis of Roraima Sur Cave, Venezuela. ICS 2009 - The 15th International Congress of Speleology Proceedings, Kerville, Texas, 802-807.

Bennett, P.C., 1991: Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 55, 1781–1979.

Brehm, U., Gorbushina, A., Mottershead, D., 2005: The role of microorganisms and biofilms in the breakdown and dissolution of quartz and glass. Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol. 219, 117-129.

Büdel, B., Weber, B., Kühl, M., Pfanz, H., Sültemeyer, D., Wessels, D., 2004: Reshaping of sandstone surfaces by cryptoendolithic cyanobacteria: bioalkalization causes chemical weathering in arid landscapes. Geobiology 2, 261-268.

Bauters, T.W..J., DiCarlo, D.A., Steenhuis, T.S., Parlange, J-Y., 2000: Soil water content dependent wetting front characteristics in sand. Journal of Hydrology 231-232(2000), 244-254.

Briceño, H. O., Schubert, C., Paolini, J., 1991: Tablemountain Geology and Surficial Geochemistry: Chimantá massif, Venezuelan Guyana Shield. Journal of South American Earth Sciences, 3, 179–194.

Doerr, S.H., Wray, R., 2004: Pseudokarst. In: Goudie, A.S. (Ed.), Encyclopedia of geomorphology. Routledge, London and New York, pp. 814-815.

Franklin, S.P., Hajash, A., Dewers, T.A., Tieh, T.T., 1994: The role of carboxylic acids in albite and quartz dissolution: An experimental study under diagenetic conditions. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 4259-4279.

Hurst, A.R., 1981: A scale of dissolution for quartz and its implications for diagenetic processes in sandstones. Sedimentology 28, 4, 451-459.

Hurst, A., Bjørkum, P.A., 1986: Thin section and S.E.M. textural criteria for the recognition of cement-dissolution porosity in sandstones. Sedimentology 33, 4, 605 – 614.

Liu, Y, Steenhuis, T.S., Parlange, J-Y, 1994: Formation and persistence of fingered flow fields in coarse grained soils under different characteristics in sands. Journal of Hydrology, 159 (1994), 187-195.

Martini, J.E.J., 1979: Karst in Black Reef Quartzite near Kaapsehoop, Eastern Transvaal. – Ann. South Afr. Geol. Surv., 13, 115-128.

Martini, J.E.J., 2004: Silicate karst. In: Gunn, J. (Ed.), Encyclopedia of caves and karst science. Fitzroy Dearborn, London, pp. 1385-1393.

Piccini, L., Mecchia, M., 2009: Solution weathering rate and origin of karst landforms and caves in the quartzite of Auyan-tepui (Gran Sabana, Venezuela). Geomorphology 106 (2009) 15–25.

Reis, N.J., Yanez, G., 2001: O Supergrupo Roraima ao longo da faixa fronteirica entre Brasil-Venezuela (Santa Elena del Uairen—Roraima Mountain), in Reis,N.J., and Monteiro, M.A.S., eds., Contribuicao a geologia da Amazonia, Volume 2: Manaus, Brazil, Sociedade Brasileira de Geologia, p. 113–145;

Santos, J.O.S., Potter. P.E., Reis, N.J., Hartmann, L.A., Fletcher, I.R., McNaughton, N.J., 2003: Age, Source, and Regional Stratigraphy of the Roraima Supergroup and Roraima-like Outliers in Northern South America Based on U-Pb geochronology, GSA Bulletin; v. 115; no. 3; p. 331–348;

Szczerban, E., Urbani, F., Colveé, P., 1977: Cuevas y simas en cuarcitas y metalimolitas del Grupo Roraima, Meseta de Guaiquinima, Estado Bolivar. Bol. SVE 8, 127-154.

Urbani, F., 1986: Notas sobre el orígen de las cavidades en rocas cuarcíferas precámbrias del Grupo Roraima. Interciencia 11, 298-300.

Vidal Romaní, J.R., Vaqueiro Rodriguez, M., 2007: Types of granite cavities and associated speleothems: genesis and evolution. Nature Conserv. 63, 41-46.

Voicu, G., Bardoux, M., Stevenson, R., 2000: Litostratigraphy, Geochronology and Gold Metallogeny in the northern Guiana Shield, South America: a Review, Ore Geology Reviews 18 (2001), 211 – 236;

White, W.D., Jefferson, G.L., Haman, J.F., 1966: Quartzite karst in southeastern Venezuela. Int. J. Speleol. 2, 309-314.

Willems, L., Compère, Ph., Hatert, F., Puclet, A., Vicat, J.P., Ek, C., Boulvain, F., 2002: Karst in granitic rocks, South Cameron: cave genesis and silica and taranakite speleothems. Terra Nova 14, 355-362.

Wray, R.A.L., 1997: Quartzite dissolution: karst or pseudokarst? Cave and Karst Science 24 (2), 81-86.

MLADOPALEOZOICKÉ PIESKOVCE SEVERNÉHO GEMERIKA: PETROFACIÁLNE PARAMETRE A CHEMICKÉ ZLOŽENIE

Dušan LAURINC

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

Úvod

Na stanovenie geotektonickej pozície zdrojovej oblasti mladopaleozoických pieskovcov severného gemerika bola použitá podrobná petrologicko-geochemická analýza. Minerálne zloženie pieskovcov a obsah základnej hmoty je dôležitý interpretačný údaj potrebný na presnú klasifikáciu pieskovcov, ako aj petrofaciálnu analýzu potrebnú na určenie zdrojovej oblasti pieskovcov. Celohorninové chemické analýzy pieskovcov boli použité na klasifikáciu pieskovcov, určenie typu protolitu, rozsahu chemického zvetrávania a stanoveniu možnej geotektonickej pozície sedimentačného bazéna mladopaleozoických pieskovcov gemerika. Analyzovaných bolo 7 súvrství z dvoch mladopaleozoických skupín severného gemerika: dobšinská skupina karbónskeho veku (hrádocké, rudnianske, zlatnícke a hámorské súvrstvie) a krompašská skupina permského veku (knolské, petrovohorské a novoveské súvrstvie).

Petrografická a petrofaciálna charakteristika

V zmysle Pettijohn et al. (1972) boli mladopaleozoické pieskovce severného gemerika klasifikované ako litické droby (45), arkózové droby (2), arkózové arenity (2), litické arenity (2) a sublitarenit (1). Zo všetkých analyzovaných výbrusov bolo na modálnu analýzu počítaných 500 zŕn. Percentuálne bolo vyhodnocované zastúpenie kremeňa (Qp, Qm), živcov (Kfs, Plg), litických úlomkov (Lmag, Lmet, klastických sľud a i.) a obsahu matrix (Tab. 1).

Pieskovce hrádockého súvrstvia sú spomedzi všetkých súvrství ako jediné výrazne obohatené o polykryštalický kremeň. Monokryštalický kremeň je najpočetnejšie zastúpený v pieskovcoch knolského a novoveského súvrstvia. Draselné živce prevládajú nad plagioklasmi len v hrádockom a rudnianskom súvrství. V pieskovcoch hámorského súvrstvia dosahuje zastúpenie klastickej sľudy až 21% celkového zastúpenia počítaných klastov. Až na výnimku v pieskovcoch knolského a novoveského súvrstvia prevládajú úlomky metamorfitov nad úlomkami magmatických hornín. Klastické sľudy sú zastúpené muskovitom, s často prepracovanými okrajmi fengitového zloženia. V pieskovcoch hámorského súvrstvia bola zistená prítomnosť paragonitu. Z akcesorických minerálov prevládajú najmä turmalíny (skoryl, dravit) zirkóny, apatity a rutily. Matrix, respektíve „pseudomatrix“, je vo všetkých súvrstviach tvorená drobnými agregátmi kremeňa a svetlej šupinkovitej sľudy, ako výsledok metamorfnej premeny pôvodne aleurit-pelitovej zložky.

Asociácia metamorfovaných minerálov tvorená muskovitom – albitom – chloritom a kalcitom s kremeňom dokladá nízky stupeň metamorfózy. Priemerné teploty vypočítané chloritovým termometrom (Cathalienau, 1988) sú nasledovné: hrádocké súvrstvie – 368,9 °C, rudnianske súvrstvie – 305,5 °C, hámorské súvrstvie – 369,9 °C, knolské súvrstvie – 325,5 °C, petrovohorské súvrstvie – 346,3 °C a novoveské súvrstvie – 320,3 °C.

Priemerné petrofaciálne parametre QFL a QmFLt (Dickinson, 1985, Tab.1, Obr. 1) definujú zdrojovú oblasť mladopaleozoických pieskovcov severného gemerika ako recyklovaný orogén. Výnimku tvoria arenity petrovohorského a rudnianského súvrstvia indikujúce vplyv proveniencie zrezaného magmatického oblúka. Vysoký pomer Qp/Qm a zvýšený obsah K-živcov v pieskovcoch hrádockého a rudnianskeho súvrstvia spôsobil široký rozptyl vzoriek od recyklovaného orogénu až po čiastočne zrezaný až nezrezaný magmatický oblúk.

Chemická charakteristika

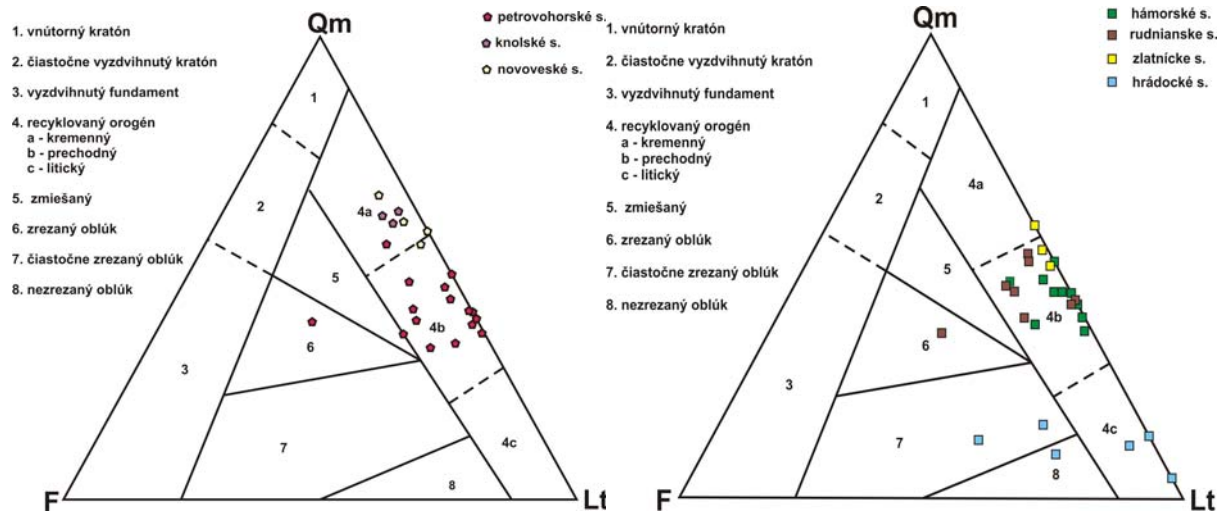
Na základe pomerov oxidov $\log(SiO_2/Al_2O_3)$ - $\log(Fe_2O_3/K_2O)$ (Herron, 1988) mladopaleozoické pieskovce severného gemerika klasifikujeme prevažne ako droby, litické arenity a arkózy. Vysoký obsah Fe v rudnianských pieskovcoch spôsobil ich rozptyl od arkóz až do poľa Fe pieskovcov.

Tab. 1. Priemerné modálne zloženie a petrofaciálne parametre mladopaleozoických pieskovcov severného gemerika.

Súvrstvia	Q-F-L	Qm-F-Lt	Qm/Qp	Plg/Kfs	Lmag/Lmet	Mica	Matrix
hrádocké s.	66-14-21	12-14-75	0,2	0,8	0,5	17,3	28,4
rudnianske s.	61-10-29	44-10-46	2,6	0,6	0,6	10,5	16,2
zlatnícke s.	69-0-31	54-0-45	3,7	1,0	0,1	16,4	24,1
hámorské s.	68-3-29	43-3-54	1,7	2,1	0,1	21,0	30,5
knolské s.	66-5-28	61-5-33	12,4	1,7	1,8	16,7	27,0
petrovohorské s.	58-8-34	41-8-52	2,4	1,7	0,5	11,3	27,4
novoveské s.	76-3-21	60-3-37	3,8	1,0	4,6	7,7	29,6

Vysvetlivky: Q-kremeň, F-živce, L-litické úlomky, Qm-monokryštalický kremeň, Qp-polykryštalický kremeň, Lmag-úlomky magmatických hornín, Lmet-úlomky metamorfovaných hornín, Mica-sľuda.

V zdrojovej oblasti a počas transportu bolo chemické zloženie pieskovcov výrazne ovplyvňované intenzívnym chemickým zvetrávaním. Vysoký stupeň chemického zvetrávania je doložený vysokými hodnotami CIA (CIA=100 x [Al_2O_3/(Al_2O_3+ CaO*+ Na_2O + K_2O)]) (Nesbitt & Young, 1982), ktoré sa zväčša pohybujú nad hodnotou 75. Arenity rudnianského a petrovohorského ako aj po jednej vzorke hrádockého a novoveského súvrstvia zodpovedajú strednému stupňu chemického zvetrávania. Na výrazné chemické zmeny v pieskovcoch poukazuje aj plagioklasový index alterácie PIA (PIA=100x [(Al_2O_3 - K_2O)/(100x [(Al_2O_3 Al_2O_3+ CaO*+ Na_2O - K_2O)]) (Fedo et al, 1995). Hodnoty nad 85 dokladajú intenzívnu až úplnú premenu živcov. V arenitoch petrovohorského a rudnianského súvrstvia, ako aj vo dvoch vzorkách hrádockého súvrstvia bola zistená len stredne silná premena živcov.



Obr. 1: Qm-F-Lt diagramy vyjadrujúce tektonickú pozíciu zdrojových oblastí mladopaleozoických pieskovcov severného gemerika na základe detritických módov (Dickinson, 1985).

Zdrojovou oblasťou pre mladopaleozoické pieskovce severného gemerika bola vrchná kontinentálna kôra. Zodpovedajú tomu pomery vybraných oxidov a stopových prvkov (Floyd & Leveridge, 1987, Floyd & Winchester, 1989, McLennan et al., 1993, Cullers & Berendsen, 1998). Protolitom týchto pieskovcov bola hornina acídneho až intemediárneho zloženia.

Pomery hlavných oxidov Fe_2O_3+MgO, TiO_2, K_2O/Na_2O, Al_2O_3/SiO_2, Al_2O_3/(CaO+Na_2O) a stopových prvkov La/Y, Sc/Cr, Th/Yb, Ta/Yb, Ti/Zr , La/Sc a i., sú indikujúce pri určovaní geotektonickej pozície sedimentačných bazénov. Na základe hodnôt týchto pomerov bola tektonická pozícia mladopaleozoických pieskovcov severného gemerika spojená s aktívnymi až pasívnymi kontinentálnymi okrajmi (Bhatia, 1983, Bhatia & Crook, 1986, Roser & Korsch, 1986).

Výsledky a diskusia

Mladopaleozoické pieskovce severného gemerika na základe ich minerálneho a chemického zloženia klasifikujeme prevažne ako litické droby, menej

litické arenity a arkózy. Asociácia metamorfovaných minerálov tvorená muskovitom – albitom – chloritom a kalcitom s kremeňom dokladá nízky stupeň metamorfózy. Chloritovým termometrom vypočítané teploty sa pohybujú v rozsahu 305,5 až 369,9 °C. Petrofaciálne parametre QFL a QmFLt majoritne definujú zdrojovú oblasť ako recyklovaný orogén, s výnimkou arenitov a vzoriek hrádockého súvrstvia, ktoré čiastočne spadajú do oblasti zrezaného až nezrezaného magmatického oblúka. Vysoké hodnoty indexov CIA a PIA dokladujú výrazne chemické zvetrávanie s intenzívnou premenou živcov v zdrojovej oblasti a taktiež i počas transportu. Protolitom mladopaleozoických pieskovcov bola hornina acídneho až intermediárneho zloženia vrchnej kontinentálnej kôry. Tektonická pozícia sedimentačného bazéna je spájaná s aktívnymi až pasívnymi kontinentálnymi okrajmi, čo zodpovedá extenznému režimu generovanom v predpolí varískej kolíznej sutúry.

Poďakovanie: Táto práca vznikla vďaka podpore Agentúry na podporu výskumu a vývoja, projektu č. APVV-0438-06 a UK/447/2010.

Literatúra

Bhatia, M.R., 1983: Plate tectonics and geochemical composition of sandstones: Journal of Geology, 611 – 627.

Bhatia, M.R. & Crook, A. W., 1986: Trace element characteristics of greywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins: Contributions to Mineralogy and Petrology, 181-193.

Cathalineau, M., 1988: Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of emperature. Clay Miner. 32, 471 – 485

Cullers, L.R. & Berendsen, P., 1998: The provenance and chemical variation of sandstones associated with the Mid-continent Rift System, U.S.A., Eur. J. Mineral. 987-1002.

Dickinson, R.W., 1985: Interpreting provenance relatoins from detrital modes of sandstones. In: Ed.G.G. Zuffa, Provenance of Arenites. Reidel, Dordrecht, 333-361

Fedo, C.M., H.W. Nesbitt, & G.M. Young. 1995: Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. Geology 23: 921-924.

Floyd, P.A. & Leveridge, B.E., 1987: Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin , south Cornwall.: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones, Journal of the Geological Society, v.144, p. 531-542.

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 clasification 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

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.

Roser, B. P. & Korsch, R. J., 1986: Determination of tectonic setting of sanstone-mudstone suites using SiO_2 content K_2O/Na_2O ratio, Journal of Geology, v. 94. 635-650.

ZHODNOTENIE EKOTOXICITY A GENOTOXICITY SEDIMENTOV KONTAMINOVANÝCH POLYCHLÓROVANÝMI BIFENYLMI (PCB)

Lucia LUKÁČOVÁ[1], Hana DUDÁŠOVÁ[1], Slavomíra ZORÁDOVÁ[1], Katarína DERCOVÁ[1], Lívia TÓTHOVÁ[2], Mária MIKULÁŠOVÁ[3] a Pavel HUCKO[2]

[1]Ústav biotechnológie a potravinárstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 81237 Bratislava, SR, email: lucia.lukacova@stuba.sk
[2]Výskumný ústav vodného hospodárstva, Bratislava, SR
[3]Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, SR

Sediment je základnou, integrálnou a dynamickou súčasťou hydrologického systému. Svojimi fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami sa podieľa na formovaní kvality vôd tokov a vodných nádrží (Potančok, 1999). Keďže sedimenty sú konečným rezervoárom veľkého počtu chemických a biologických kontaminantov, ktoré sa nachádzajú vo výtokoch pochádzajúcich z poľnohospodárskych a priemyselných oblastí, kontaminované sedimenty riek, jazier, pobreží a prístavov predstavujú zároveň aj potenciálne ekologické a zdravotné riziká.

PCB patria medzi perzistentné organické polutanty. Napriek ukončeniu priemyselnej produkcie v 80-tych rokoch predstavujú v dôsledku nízkej degradability, vysokej toxicity a silnej bioakumulácie stále vážny ekologický problém. V dôsledku ich hydrofóbnych vlastností majú tendenciu adsorbovať a bioakumulovať sa v prírodnej organickej hmote pôd, kalov a sedimentov (Apitz et al., 2006).

Znečistenie v okolí podniku Chemko Strážske na východnom Slovensku patrí medzi tzv. „staré environmentálne záťaže“. Šíri sa prostredníctvom povrchovej vody postupným uvoľňovaním z kontaminovaných sedimentov odpadového Strážskeho kanála do rieky Laborec a následne cez nápustný kanál kontaminuje sedimenty vodnej nádrže Zemplínska šírava (Dercová et al., 2009).

Výsledky prezentované v práci sú sústredené na zhodnotenie ekotoxicity a genotoxicity sedimentov odobratých zo Strážskeho kanála. Pri vyhodnotení ekotoxicity štandardným testom MICROTOX na bakteriálny kmeň *Vibrio fischeri* sa vyššia miera inhibície prejavila práve u vodných výluhov v porovnaní s výluhmi v polárnom rozpúšťadle. Pravdepodobne sa na toxicite podieľali aj iné vo vode viac rozpustné látky (PAU, pesticídy a pod.). Ekotoxicita sedimentov bola stanovená aj pomocou testu inhibície na rast vodnej rastliny *Lemna minor*. Experimenty potvrdili, že kontaminanty prítomné v jednotlivých vzorkách sedimentov inhibujú rast štandardného testovaného bioindikátora.

Amesov test na stanovenie mutagenity potvrdil v prípade sedimentov odobratých zo Strážskeho kanála v roku 2008 mierne zvýšené počty indukovaných revertantov pre obidva testované bakteriálne kmene *Salmonella typhimurium* TA98 a TA100. Sedimenty odobraté zo Strážskeho kanála v roku 2009 prejavili na bakteriálnom kmeni *Salmonella typhimurium* TA100 pozitívne mutagénne účinky a aj dávkovú závislosť a zvýšený počet revertantov až na dvojnásobok od negatívnej kontroly. Je teda vysoko pravdepodobné, že sedimenty pochádzajúce z tejto oblasti obsahujú látky, ktoré spôsobujú mutácie na testovacom bakteriálnom kmeni *S. typhimurium* TA100. Na základe získaných výsledkov testu genotoxicity je možné usúdiť, že kontaminované sedimenty prejavujú nepriaznivé účinky na prítomnú biotu.

Štúdium ekotoxicity a genotoxicity potvrdilo, že testované vzorky sedimentov zo Strážskeho kanála, odobraté z lokality bývalého producenta PCB na východe Slovenska, sú toxické voči testovaným bioindikátorom. Záverom je možné konštatovať, že vyššie uvedené nami testované sedimenty predstavujú zdroj nežiadúcich vplyvov na život okolitej bioty.

Poďakovanie: Práca bola zrealizovaná za finančnej podpory projektu VEGA MŠ SR (1/0399/10).

Literatúra

Apitz S., Marcomini A., Critto A., Pippa R., Agostini P. Micheletti CH., Lánczos T., Dercová, K., Kočan A., Petrík J., Hucko P., Kušnír P., 2006: Approaches and

Frameworks for Managing Contaminated Sediments - a European Perspective. In: "Assessment of Contaminated Sediments" (D. Reible, S. Apitz, eds.), p. 1-84. NATO Science Series, Series IV: *Earth and Environmental Sciences*. 19. Springer, The Netherlands

Dercová K., Šeligová J., Dudášová H., Mikulášová M., Šilhárová K., Tóthová L., Hucko P., 2009: Characterization of the bottom sediments contaminated with polychlorinated biphenyls: Evaluation of ecotoxicity and biodegradability. *Int. Biodeter. Biodegr.* **63**: 440-449

Potančok V., 1999: Sedimenty vodných tokov a nádrží - ich environmentálne hodnoty a vlastnosti, kritériá a metódy hodnotenia ich kvality. Zborník prednášok z konferencie s medzinárodnou účasťou: Sedimenty vodných tokov a nádrží, Hucko, P., ed.), str. 21-32, Bratislava, 20. - 21. októbra, 1999, STIMUL, Bratislava 1999 pre Pobočka SVHS ZSVTS pri VÚVH Bratislava, ISBN 80 – 88982 – 06 – 5

GEOTHERMOBAROMETRY OF KY-ST-GRT GNEISSES FROM POLINIK COMPLEX, KREUZECK MASSIF, EASTERN ALPS, AUSTRIA

Martin MICHÁLEK

Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina 845 15, Bratislava
michálek@fns.uniba.sk

Introduction

This contribution is related to the methamorphic evolution of Grt-St-Ky gneisses that represent host rocks of HP amphibolites and eclogites forming tectonic lenses of the Austro-Alpine (AA) Polinik structural complex along the early-Tertiary dextral strike slip shear zone (Putiš et al, 2002). Common geothermometers based on Fe-Mg exchange reactions between coexisting Grt and Bt (Holdaway, 2000) with combination of GASP geobarometer (Koziol, 1989) and PT average in THERMOCALC 3.31 (Powell and Holland, 2001) has been used to estimate *p-T* conditions of metamorphism. The Ti-in-biotite was used to determinate temperature of formation of biotite (Henry et al, 2005), as well. Metamorphism of Grt-St-Ky gneisses refers to exhumation (D2 stage) of HP amphibolites and eclogites where calculated temperature of collisional metamorphism (D1-stage) was ca. 530°C at minimum pressure of 11 kbar, (Putiš et al., 2002).

Geological setting

The internal zones of the Eastern Alps are subdivided into two mega-units: (1) Austro-alpine (AA) nappe complex, and (2) the Penninic nappe complex. AA complexes represent an orogenic wedge (Platt, 1993) of continental crust that formed during the Early Cretaceus collision (Neubauer, 1994; Dallmeyer et al., 1998) following the closure of the Meliata-Halstatt ocean in the Late Jurassic. This event caused an extreme shortening of AA unit and adjacent structural complexes metamorphosed in eclogite to greenshist facies cropping out in the Kreuzeck Massif. The Polinic structural complex is located in the Kreuzeck massif S of the Tauern Window as a part of Austro-Alpine (AA) basement structural complexes. According to mapping work (Putiš et al., 1995, 1996, 1997b) there are at least 5 stacked AA structural complexes in the Kreuzeck Massif as follows (from north and tectonic bottom):

1. the Ragga structural complex
2. the Polinik structural complex
3. the Strieden structural complex
4. the Hochkreuz structural complex
5. the Steinfeld structural complex

The Polinik structural complex is restricted along main mylonite zone (MMZ) and around the Polinik Mt. peak (Hoke, 1990). The Polinik complex shows the strongest Alpine overprint (Putiš, et al., 2002). This complex consist of Ky-St-Grt gneisses, eclogitic high-Na amphibolites and Bar-bearing amphibolites, granitic feldspar-gneisses to micashists, leucocrate granitic gneisses (Putiš, et al., 2002). Recently has been found tourmaline bearing eclogite in this region (Konzett et al., 2009). Abbreviations of minerals are after (Siivola, J, and Schmid, R., 2007).

Petrography and mineral chemistry

Grt-St-Ky gneisses consist of main mineral assemblage Grt, St, Bt, Ms, Pl, Ky±Tur (Fig.1). Garnet occurs in two forms. Large poikiloblastic garnets (Grt_1) (up to 1,5 mm in size) include inclusions mainly of biotite and quartz. $Garnet_2$ occurs as a small aggregates (up to 0,2 mm in size) bounded on quartz micro-veins, probably as a result of dynamic recrystallization of Grt_1. Biotites occur as matrix mineral and as inclusions in garnet and staurolite. As matrix mineral it is in mutual contact with $garnet_1$ and staurolite. Orientantion of biotite is according to the foliation and some porhyroblast are cutting older biotite, probably as result of new formed biotite during the metamoprhism. Plagioclase form poikiloblastic grains, where inclusions are represented mainly by white mica and quartz. The whole matrix is overgrown by muscovite. Retrograde chlorite replaces garnet and biotite. Kyanite and plagioclase are replaced by sericite or margarite. Tourmaline, titanite, apatite occur as an accessory mineral phases.

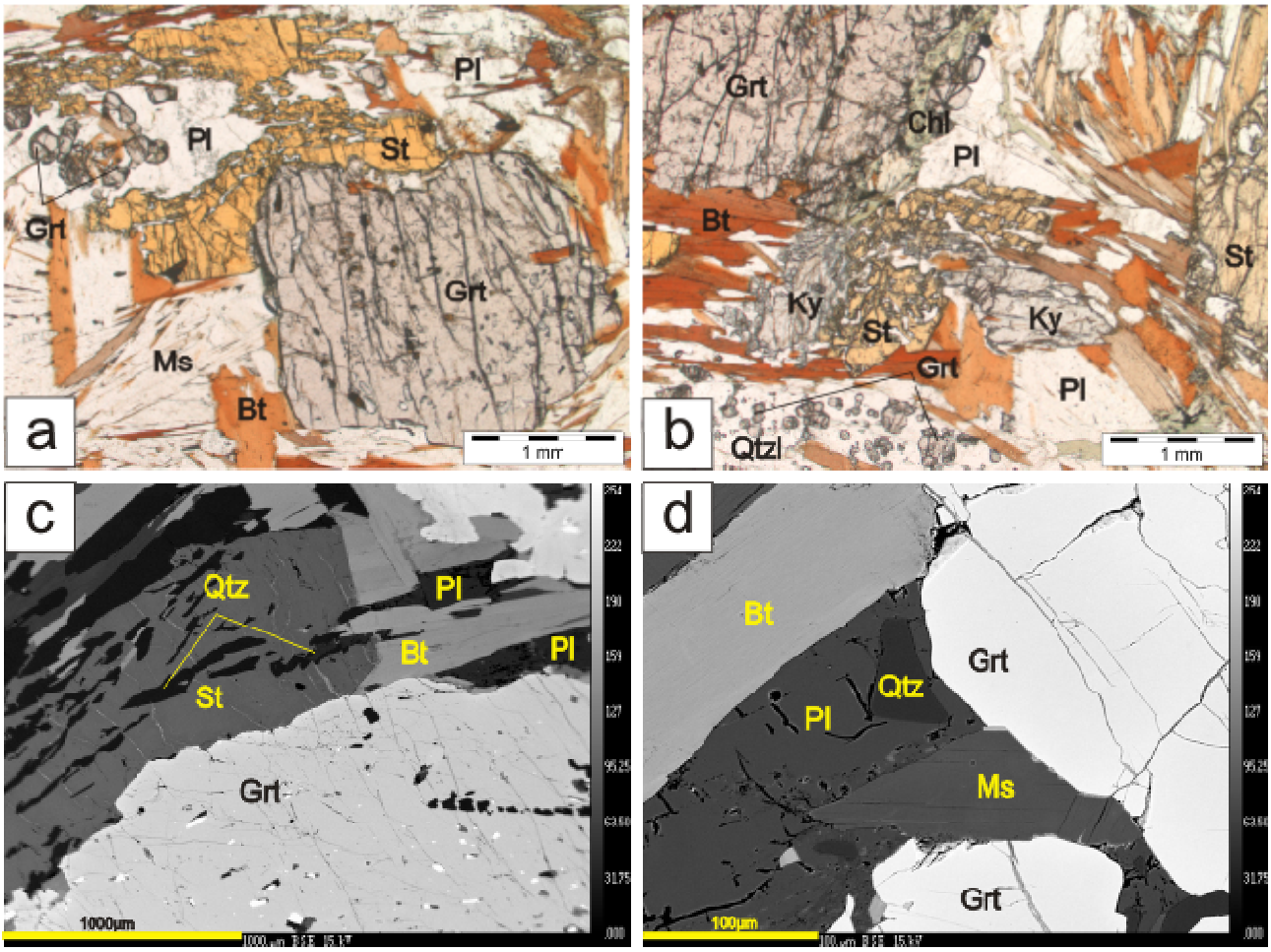


Fig. 1: Photomicrographs and back-scatteres electron images of representative microstructural relations: a,b) Garnet porhyroblast partly consumed by staurolite in mutual contact with biotite, muscovite and plagioclase. Small garnets as a result of dynamic recrystallization c, d) Garnet porhyroblast in contact with staurolite, biotite, plagioclase and muscovite.

Chemical composition of minerals and BSE images has been obtained using a CAMECA SX-100 electron–microprobe at Geological Institute of Dionýz Štúr in Bratislava.

Some garnet porhyroblast ($Alm_{65-77}Prp_{15-25}Grs_{10-3}Sps_{7-1}$) reveals a growth zoning with a higher Mn concentration in the core (Grt_1) ($Alm_{71}Prp_{18}Sps_7Grs_2$). The outer rim composition (Grt_2) ($Alm_{72}Prp_{20}Grs_5Sps_2$) is poorer in Sps and richer in Prp components then the core composition. The rim (Grt_3) shows increase in Mn, up to 4 mol% and increase in Alm component, up to 77 mol% ($Alm_{77}Prp_{15}Sps_4Grs_2$).

Biotite occurs as inclusions in garnet and in the matrix. All chemical analyses are normalized on the basis of 22 O assuming all Fe as Fe^{2+}. Composition of inclusions is very similar to the matrix comparing X_{Mg} distribution between 0,55 – 0,46 from the core to the rim. Inclusions show no variation in chemical composition and are comparable with composition of matrix biotite core (X_{Mg}=0.51 – 0.55). Ti in biotite is present in range 0,17 – 0,21 *apfu*. There is no evidence for different amount of Ti in inclusions of biotite in garnet and biotite in the matrix.

Staurolites occur in the matrix as porhyroblasts (up to 1-3 mm) with inclusions of quartz, biotite and rutile. Some of the porhyroblasts intergrowth with kyanite. Staurolite contains up to 0.64 wt% of ZnO and their X_{Mg}=0,22 – 0,14 exhibits a slight decrease towards the rim.

White mica is present as inclusions in garnet and as a porhyroblast overgrowing whole matrix within foliation. Inclusions show slight chemical variation where X_{Mg} is present in range from 0,5 – 0,3 and muscovite content is ~0.60 and paragonite content is ~ 0.2. Chemical composition of matrix white mica is muscovitic ~0.75 and minor paragonitic ~ 0.13 in the rim. The core composition is similar to chemical composition of inclusions in garnet. No plagioclase occurs as an inclusion in garnet, just in matrix with matrix biotite, kyanite, staurolite and garnet. The anorthite (X_{An}) content is in range from 0.20 – 0.25.

Geothermobarometry

P-T condition of formation of Ky-St-Grt gneisses is related to exhumation (D2) *p-T* path connected to exhumation of metabasites (HP amphibolites, eclogites) after burial stage D1. Geothemobarometry was obtained using garnet-biotite geothermometer (Holdaway, 2000) and GASP geobarometer (Koziol, 1989), Ti-in-biotite geothermometry (Henry et al.,2005) and using THERMOCALC 3.31 with the internally-consistent thermodynamic dataset of Holland and Powel (1998 and upgrades) and updated models of activity-composition relationships.

The intersection of Grt-Bt and GASP reactions shows temperature of 650±30°C at 9±0,8 kbar calculated from garnet and biotite rim and plagioclase with kyanite. The average temperatures obtained by Ti-in-biotite geothermometer (Henry et al., 2005) for biotite inclusions/core and matrix revealed uniform temperature of 573±11°C and 560±18°C, respectively. Temperature of 665±15°C at 7.7±0.8 kbar has been calculated by PT average function in THERMOCALC 3.31 and shows comparable results as Grt-Bt+GASP geothermobarometry.

Discussion and conclusions

Grt-St-Ky gneisses occur as a host rock of metabasites (HP amphibolites to eclogites) in Polinik structural complex in Kreuzeck Massif, Eastern Alps. Observed mineral assemblage Grt, Bt, St, Ms, Ky ±Tur indicates intermediate *p-T*/Barrowian type of methamorphism along Ky-geoterm. *P-T* condition has been obtained by conventional geothermobarometry (650±30°C - at 9±0,8 kbar) and PT average value from calculated equilibrium reactions by THERMOCALC 3.31 (665±15°C at 7.7±0.8 kbar). Temperatures calculated by Ti-in-biotite geothermometry yields temperature 560 -570°C. These values differ from average values obtained by mentioned calibrations and from THERMOCALC 3.31. This discrepancy can be caused by using higher pressure value (7-9kbar) then those (4 – 6kbar) used by Henry et al. (2005) in their calibration. Polystage evolution is well documented by growth zoning of garnet. Fe and Mg have been increased from core to the rim and Ca and Mn decrease from core to the rim. The outer rim is resorbed by garnet consummation during staurolite growth with slight increased of Mn and with increased Alm content.

Acknowledgement: Support from Slovak Research and Development Agency (No. APVV-0279-07) is greatly acknowledged.

Literature

Dallmeyer, R.D., Handler, R., Neubauer, F. and Fritz, H., 1998. Sequence of thrusting within a thick-skinned tectonic wedge: evidence from $^{40}Ar/^{39}Ar$ and Rb-Sr ages from the Austroalpine Nappe Complex of the Eastern Alps. *J. Geol.* 106, 71-86.

Henry D.J., Guidotti V.C., Thomson A.J. 2005: The Ti-saturation surface for low to medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms. Amer. Mineralogist, 90, 316-328.

Holdaway, M. J., 2000: Application of new experimental and garnet Margules data to the garnet–biotite geothermometer. American Mineralogist, 85, 881–892.

Holland, T.J.B., Powell, R., 1998: An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. J. Metamorph. Geol., 16:309–344.

Hoke, L., 1990. The Altkristallin of the Kreuzeck Mountains, SE Tauern Window, Eastern Alps - Basement crust in a convergent plate boundary zone. Jb. Geol. B.-A. 133, 5-87.

Koziol AM (1989) Recalibration of the gamet-plagioclase-$AlrSiO_5$-quartz (GASP) geobarometer and applications for natural parageneses. EOS 70,49.

Neubauer, F., 1994: Kontinentkollision in den Ostalpen. *Geowissenschaften* 12, 136-140.

Platt, J.P., 1993. Exhumation of high-pressure rocks: a review of concepts and processes. *Terra Nova* 5, 119-133.

Powell, R. and Holland, T., 2001: Calculating metamorphic phase equilibria (THERMOCALC on CD-ROM)

Putiš, M., Bezák, V., Janák, M., Kohút, M., Kováčik, M., Madarás, J., Marko, F., Plašienka, D., 1995: Geological map of the western part of the Kreuzeck Massif, Eastern Alps. Austrian Geological Survey, scale 1:25 000, Vienna.

Putiš, M., Bezák, V., Janák, M., Kohút, M., Kováčik, M., Madarás, J., Marko, F., Plašienka, D. 1996. Geological map of the central part of the Kreuzeck Massif, Eastern Alps. Austrian Geological Survey, scale 1:25 000, Vienna.

Putiš, M., Bezák V., Kohút M., Kovácik M., Marko F., Plašienka D. 1997b. Geological map of the eastern part of the Kreuzeck Massif, Eastern Alps. Austrian Geological Survey, scale 1:25 000, Vienna.

Putiš, M., Korikovsky, S.P., Unzog, W., Olesen N.Oe., 2002: HP rocks associated with mylonitoclasites: a result of polystage overprint of the Austro-Alpine basement (Kreuzeck Massif, Eastern Alps). Slovak Geol. Mag. 8, 1, 65-87.

Siivola, J, and Schmid, R. A systematic nomenclature for metamorphic rocks: 12. List of mineral abbreviations. Recommendations by the IUGS Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks. Recommendations, web version of 01.02.2007. http://www.bgs.ac.uk/scmr/products.html

ZÓNY ZRELOSTI KEROGÉNU SEDIMENTÁRNEJ VÝPLNE A PODLOŽIA BÁNOVSKEJ A HORNONITRIANSKEJ KOTLINY

Ján MILIČKA[1] a Miroslav PERESZLÉNYI [2]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
[2]EURO-GEOLOGIC, a. s., Tomášikova 26, 821 01 Bratislava

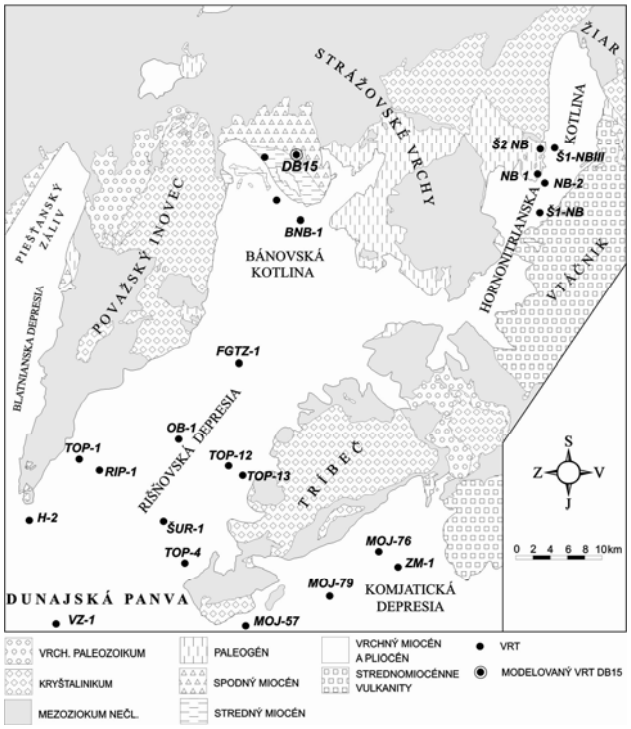
Úvod

Študovaná oblasť patrí v rámci Západných Karpát skôr k netradičným oblastiam vyhľadávania uhľovodíkov a je situovaná na styku severného okraja dunajskej panvy a priľahlých centrálnokarpatských jednotiek. Motívom pre zhodnotenie tejto oblasti z pohľadu organickej geochémie bola prítomnosť plynných a ropných prejavov najmä vo vrtoch regionálneho prieskumu ako aj v prieskumných vrtoch na uhlie a geotermálnu energiu.

Výsledky štúdia

Študovaná bola organická hmota terciérnej sedimentárnej výplne a mezozoického podložia. Terciérne sedimenty vystupujú v Bánovskej a Hornonitrianskej kotline a čiastočne pokrývajú tiež mezozoické jednotky v Strážovských vrchoch, Považskom Inovci, Tríbči a v pohorí Žiar (obr. 1).

Podrobnejšia geologická charakteristika študovanej oblasti je uvedená v práci Pereszlényi et al. (1996). Objektom štúdia boli vrtné jadrá a povrchové vzorky, ktoré boli analyzované metódami pyrolýzy Rock Eval, mikrofotometrie a plynovej chromatografie.



Obr. 1: Schématická geologická mapa študovanej oblasti.

Modelovanie bolo využité na rekonštrukciu geologickej histórie a procesov tvorby uhľovodíkov. Základné organicko-geochemické údaje sú v tab. 1.

Tab. 1: Základné organicko-geochemické údaje (TOC, S1, S2, HI – parametre pyrolýzy Rock Eval; Ro – odraznosť vitrinitu)

Stratigrafia	TOC [hm. %]	S1 [mgHC/hor.g]	S2 [mgHC/hor.g]	HI [mg HC/gTOC]	Ro [%]
vrch. + str. miocén	0,4 – 1,0	0,03 – 0,2	0,4 – 1,3	50 – 180	0,24 – 0,70
sp. miocén	0,5 – 3,0	0,02 – 1,0	0,5 – 6,5	100 – 380	0,30 – 0,61
paleogén	0,5 – 3,0	0,05 – 1,0	0,4 – 3,0	100 - 520	0,50 – 1,00
mezozoikum obal + príkrovy	0,1 – 1,0	0,01 – 0,03	<0,3	<100	1,30 – 2,20

Z uvedených výsledkov vyplýva, že relatívne najnádejnejšími potenciálnymi zdrojovými horninami prírodných uhľovodíkov sú sedimenty paleogénu a spodného miocénu s dostatočným obsahom organického uhlíka (0,5 – 3,0 hm. %) a uhľovodíkovým (HC) potenciálom (S2 = 0,5 až 6,5 mg HC/g hor.). Relatívny obsah vodíka (HI) indikuje najmä v prípade paleogénnych sedimentov lokálne

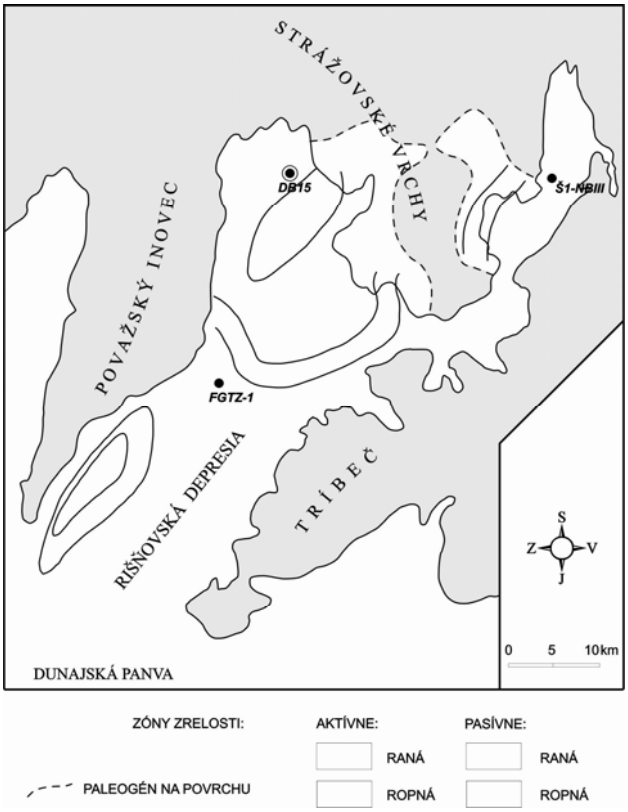
výskyty zmiešaného terestricko-morského kerogénu (typ II). Výsledky analýz plynovej chromatografie (distribúcia n-alkánov) vzoriek spodného miocénu (vrt DB-15), taktiež poukazujú na prítomnosť zmiešanej terastricko-morskej a terestrickej fácie organickej hmoty.

Organická hmota paleogénnych a čiastočne spodnomiocénnych sedimentov sa na základe tepelnej premeny indikovanej odraznosťou vitrinitu ako aj na základe modelovania v súčasnosti nachádza v štádiu ropného okna v hĺbkach 700 – 900 m v Hornonitrianskej kotline a v hĺbkach okolo 1000 m v Bánovskej kotline. Tieto podmienky tepelnej premeny však boli získané pred obdobím stredného a spodného miocénu, teda v súčasnosti sa jedná o tzv. pasívne štádium zrelosti bez aktívnej tvorby ropy (obr. 2).

Poďakovanie: Príspevok vznikol s podporou projektov VEGA 1/0389/10 a APVV-0231-*07*.

Literatúra

Pereszlényi M., Janků J., Pagáč I., Maheľ M. a Čechová A., 1996: Zhodnotenie perspektív vyhľadávania uhľovodíkov vo vybraných oblastiach Západných Karpát. MS, Záverečná správa úlohy 93 018 32 205 1, Geofond Bratislava, 126



Obr. 2: Zóny aktívnej a pasívnej zrelosti kerogénu v súčasnosti

VLASTNOSTI DNOVÝCH SEDIMENTOV SLNEČNÝCH JAZIER V SENCI VYŤAŽENÝCH PRI ICH ČISTENÍ

Juraj MIŠKOLCZI[1] a Renáta ADAMCOVÁ[2]

[1] Slovenská poľnohospodárska univerzita, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, Katedra pedológie a geológie, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra
[2] Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra inžinierskej geológie, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

Abstrakt

Slnečné jazerá sú pôvodné ťažobné priestory zaplnené vodou. Dnové sedimenty majú často vysokú sorpčnú schopnosť danú prítomnosťou jemnozrnných zemín, hlavne ílov, a taktiež organickej zložky. Cieľom práce bolo sledovanie vybraných fyzikálnych, chemických a technologických vlastností týchto sedimentov. Boli odobraté vzorky suspenzie z odkalovacej nádrže a vybagrovaná jemnejšia frakcia. Vo vzorkách bol stanovený oxidovateľný uhlík, karbonáty, pH aktívne aj výmenné, zrnitosť a z technologických vlastností medze konzistencie, hutniteľnosť a deformačné charakteristiky. Dnové sedimenty Slnečných jazier sú tvorené prevažne hlinami a piesčitými hlinami (najviac zastúpená je prachovitá frakcia), ílovitá frakcia je zastúpená málo. Na základe obsahu jemných častíc (f =50 až 65 %) a vlhkosti na medzi tekutosti (w_L > 60 %) možno dnové sedimenty začleniť do triedy F3 so symbolom MS_2. pH bolo v alkalickej oblasti a bol zaznamenaný aj vysoký obsah uhličitanov. Obsah organických látok v dnových sedimentoch Slnečných jazier je nízky. Nie sú kontaminované toxickými látkami a ťažkými kovmi. Na základe stanovených hodnôt koeficienta filtrácie ich možno honotiť ako ako málo priepustné.

Úvod

Slnečné jazerá v Senci sú obľúbeným a vyhľadávaným rekreačným strediskom, nachádzajú sa v katastrálnom území okresného mesta Senec, východne od intravilánu mesta, 24 km severovýchodne od Bratislavy. Podľa regionálneho geomorfologického členenia Slovenska (Mazúr et al., 1980) patrí Senec a jeho najbližšie okolie do oblasti Podunajská nížina. Slnečné jazerá sú pôvodné ťažobné priestory zaplnené vodou. Ťažbou sa vytvorilo päť jazier, ktoré sa upravili a prepojili. Dnové sedimenty majú často vysokú sorpčnú schopnosť danú prítomnosťou jemnozrnných zemín, hlavne ílov, a taktiež organickej zložky. Dnové sedimenty môžu byť cenným materiálom a predpokladá sa ich ďalšie využitie. Hričovská vodná nádrž patrí v celoslovenskom meradle medzi nádrže s najväčšou mierou zanesenia priestoru nádrže. V roku 1988 bolo odstránených 603 076 m^3 sedimentov, v roku 2002 sa odstránilo 900 000 m^3 sedimentov. Celková strata objemu nádrže v roku 2006 bola 33,7 %, v Krpeľanoch 58 % objemu nádrže. Vyťažené sedimenty boli použité na terénne úpravy okolia nádrže a prebytok bol použitý ako zásypový materiál (Lukáč et al., 2007). Kvalitu sedimentov v malej vodnej nádrži Kľušov na toku Tisovec sledovali Kovaliková a Bálintová (2007). Sledovanie kontaminácie sedimentov je aktuálnym problémom a je dôležitým faktorom pri rozhodovaní o ich možnosti využitia (Hucko, 2007). Vo vyspelých krajinách EÚ sa realizuje i použitie sedimentov kontaminovaných potenciálne toxickými prvkami (Šutriepka, 2007). Na základe určenia vybraných fyzikálnych, chemických a technologických vlastností dnových sedimentov Seneckých jazier vyťažených v rokoch 2006 až 2008, boli navrhnuté možnosti ich praktického využitia.

Materiál a metódy

Vzorky suspenzie boli odobraté reprezentatívne z odkalovacej nádrže (vzorka A) a vzorka z dočasnej skládky sedimentu, na ktorú bola dovážaná oddelená hrubšia frakcia z čistiaceho zariadenia, spolu s vybagrovanou jemnejšou frakciou z odkalovacej nádrže (vzorka B). Na ich odber bola použitá ručná lopatka. Vzorky boli odobrané do obalu z PVC, aby boli chránené proti vysýchaniu. Kumulovaná vzorka A jazerného sedimentu z výtoku do odkalovacej nádrže, do ktorej bola vpúšťaná suspenzia z čistiaceho zariadenia, bola odoberaná denne, po dobu 7 dní, 12–krát, v hodinových intervaloch. Vzorka sa nechala sedimentovať v 200 l nádobe a bola premieša-

vaná elektrickým miešadlom. Vzorka B jazerného sedimentu bola odobratá z piatich rôznych miest dočasnej skládky sedimentu, na ktorú bola dovážaná oddelená hrubšia frakcia z čistiaceho zariadenia, spolu s vybagrovanou jemnejšou frakciou z odkalovacej nádrže.

Obsah uhličitanov bol stanovený Jankovou metódou v zmysle normy STN 71022. Oxidovateľný uhlík bol stanovený oxidimetricky. Stanovené množstvo organického uhlíka (C_{ox}) bolo prepočítané na obsah humusu v % (Klika et al., 1954). Hodnoty aktívnej (pH_{H2O}) a výmennej (pH_{KCl}) pôdnej reakcie boli stanovené potenciometricky (Fiala et al., 1999). Na stanovenie zrnitosti bola použitá hustomerná skúška kombinovaná s preosievaním metódou podľa Casagrandeho (STN 72 1183) a bola zostrojená krivka zrnitosti. Pomenovanie zemín bolo vykonané podľa STN 73 1001. Vlhkosť na medzi tekutosti bola stanovená pomocou Atterbergovej misky štvorbodovou Casagrandeho metódou (STN 72 1014), a taktiež pomocou normového kužeľa (BS1377: Part 2: 1990). Vlhkosť na medzi plasticity bola stanovená podľa normy STN 72 1013. Vo vzorkách bola stanovená prirodzená vlhkosť v zmysle STN 72 1012. Hutniteľnosť bola stanovená štandardnou Proctorovou skúškou v zmysle normy STN 72 1015. Boli zistené charakteristiky hutniteľnosti súdržných zemín: optimálna vlhkosť (w_{opt}) a maximálna objemová hmotnosť suchej zeminy (ρ_{dmax}). Podľa STN 72 1027 v oedometri boli stanovené deformačné charakteristíky zemín – oedometrický modul E_{oed} [MPa], modul deformácie E_{def} [MPa], koeficient konsolidácie c_v [$m^2.s^{-1}$]. Účelom stanovenia priepustnosti je určenie koeficienta filtrácie (k), ktoré boli získané meraním priepustomerom a výpočtom z deformačných skúšok. Priepustnosť vzoriek sedimentov meraním priepustomerom bola stanovená v súlade s STN 72 1020. Podstatou stanovenia je sledovanie presiaknutého množstva vody za jednotku času v plne nasýtenej vzorke zeminy.

Výsledky a diskusia

Vlhkosť vzoriek pri dodaní bola relatívne vysoká. Priemerná vlhkosť vzorky A pri dodaní mala hodnotu w_n = 77,9%, vlhkosť vzorky B pri dodaní mala hodnotu w_n = 53,3%.

Na základe zrnitostného rozboru bolo zistené, že sedimenty obsahujú relatívne vysoké množstvo prachovitej frakcie a nízke množstvo zaujímavejšej ílovitej frakcie (Tab. 1).

Pre využitie dnových sedimentov je dôležitá ich kvalitatívna charakteristika, kde ílové minerály zohrávajú dôležitú úlohu. V dnových sedimentoch sa očakával vysoký podiel jemnozrnnej frakcie. Na základe stanovenia zrnitostného zloženia a zostrojenia krivky zrnitosti bolo zistené, že dnové sedimenty Slnečných jazier sú tvorené prevažne hlinami a piesčitými hlinami (prachovitá frakcia je najviac zastúpená), ílovitá frakcia je málo zastúpená. Nízky podiel ílovitej frakcie, a teda i ílových minerálov, v sedimentoch možno vysvetliť tým, že táto frakcia bola počas prevádzky čistiaceho zariadenia vpúšťaná naspäť do jazera. Aby sa tomu zabránilo, bolo by potrebné počas čistenia vodných plôch nechať kal až do vyčírenia odsedimentovať a až potom vodu vypustiť späť do čistenej vodnej plochy. Ak by mali dnové sedimenty vyšší obsah ílových minerálov, rozšírili by sa možnosti ich využitia, najmä v priemysle a v stavebníctve.

Tab. 1: Obsah zrnitostných frakcií vo vzorkách A a B.

Obsah frakcie [%]	vzorka A	vzorka B
Íl	11	6
Prach	69	54
Piesok	20	40
Štrk	0	0

A-vzorka z odkaľovacej nádrže, B-vzorka z dočasnej skládky sedimentu

Na základe stanovených hodnôt zrnitostného rozboru a stanovených hodnôt Atterbergových konzitenčných medzí (Tab. 2) boli sedimenty zatriedené podľa inžinierskogeologického klasifikačného systému zemín v zmysle STN 73 1001. Vzorky skupiny A do skupiny F7 so symbolom MH - hlina s vysokou plasticitou. Vzorky skupiny B boli zatriedené do triedy F3 symbol MS - hlina piesčitá. Na základe stupňa konzistencie je konzistencia vzorky A tekutá a konzistencia vzorky B mäkká. Podľa STN 72 1002 Podľa klasifikácia zemín pre dopravné stavby boli dnové sedimenty na základe obsahu jemných častíc (f =50 až 65 %) a vlhkosti na medzi tekutosti (w_L > 60 %) začlenené do triedy F3 so symbolom MS_2. Zeminy F3 - MS_2 sú nevhodné do násypov, sú namŕzavé až nebezpečne namŕzavé. Pre možnosť hutnenia sedimentov boli stanovené hodnoty optimálnej vlhkosti a objemovej hmotnosti (Tab. 3).

Pre stlačiteľnosť sedimentov pri stanovených zaťaženiach boli stanovené hodnoty E_{oed}, c_v a k (Tab. 4). Na základe stanovených hodnôt koeficienta filtrácie (Tab. 5) sú dnové sedimenty podľa STN 73 6850 hodnotené ako málo priepustné.

Málo priepustné zeminy môžu byť využité ako tesnenie skládok odpadu a preto možno odporučiť dnové sedimenty Slnečných jazier v Senci využiť na povrchové tesnenie skládok, pretože na povrchu skládky nie sú tieto kaly vystavené pôsobeniu agresívnych skládkových výluhov, ako by to bolo v prí-

Tab. 2: Atterbergove medze konzistencie, hodnoty indexu plasticity, čísla konzistencie a indexu tekutosti

Vzorka	Vlhkosť pri dodaní	Vlhkosť na medzi tekutosti	Vlhkosť na medzi plasticity	Index plasticity	Číslo konzistencie	Index tekutosti
	w_n [%]	w_L [%]	w_P [%]	I_P [%]	I_C [%]	I_L
A	77,9	74,85	49,12	25,73	-0,1185	11,185
B	53,3	67,02	34,21	32,81	0,4182	0,5818
metóda kužeľová						
A	77,9	70,24	49,12	21,12	-0,3627	13,627
B	53,3	60,25	34,21	26,04	0,2669	0,7331

A-vzorka z odkaľovacej nádrže, B-vzorka z dočasnej skládky sedimentu

Tab. 3: Hodnoty optimálnej vlhkosti a objemovej hmotnosti vzoriek sedimentov

Vzorka	w_{opt} [%]	$\rho_{d\,max}$ [g.cm^{-3}]
A	23,4	1366,5
B	28,0	1341,0

A-vzorka z odkaľovacej nádrže, B-vzorka z dočasnej skládky sedimentu

Tab. 4: Oedometrické skúšky

Stanovené hodnoty	Oedometer 1		Oedometer 2		
	zaťaženie		zaťaženie		
	2 kg	6 kg	2 kg	4 kg	8 kg
E_{oed} [MPa]	6,137	16,868	3,131	4,509	6,431
c_v [m^2 . min^{-1}]	8,23. 10^{-7}	2,585 . 10^{-7}	3,618 . 10^{-6}	1,092 . 10^{-5}	1,159 . 10^{-5}
k [m . min^{-1}]	1,341 . 10^{-9}	1,532 . 10^{-10}	-	-	-

A-vzorka z odkaľovacej nádrže, B-vzorka z dočasnej skládky sedimentu

Tab. 5: Hodnoty koeficienta filtrácie

Koeficient filtrácie *k* stanovený priepustomerom s premenlivým spádom [m .s^{-1}]	4,24.10^{-8}
Koeficient filtrácie vypočítaný z hodnôt E_0 a c_v - *k* [m .s^{-1}]	9,38.10^{-9}

A-vzorka z odkaľovacej nádrže, B-vzorka z dočasnej skládky sedimentu

Tab. 6: Obsah uhličitanov

	Vzorka A	Vzorka B
Celkový obsah uhličitanov	38,74	33,12
Obsah kalcitu	< 38.14	< 31,72
Obsah dolomitu	>0,6	1,4

pade aplikácie kalov do tesnenia na dne skládky. Skládkové výluhy by v tomto prípade rozpúšťali karbonáty v kale, čím by sa zvýšila priepustnosť kalov a uvoľnili by sa z nich prípadné ťažké kovy, ktoré boli kalmi sorbované zo skládky. Tým by boli ohrozené podzemné vody.

V dnových sedimentoch Slnečných jazier v Senci bol stanovený relatívne vysoký obsah celkových uhličitanov (Tab. 6). Karbonáty sú rozpustné vo vode, ľahko reagujú s kyslými skládkovými výluhmi, pri ich použití do podložia skládok je riziko uvoľnenia ťažkých kovov a iných kontaminantov do geologického prostredia, preto nie sú vhodné pre takéto použitie. Naopak, na uzatváranie skládok a odkalísk, na ich povrchu, sú tieto kaly vhodné.

Vo vzorkách dnových sedimentoch Slnečných jazier bol stanovený relatívne nízky obsah organických látok (vzorka A - C_{ox} 1,25 %, obsah humusu 1,47%, vzorka B - C_{ox} 2,16 %, obsah humusu 2,5% . Na základe zákona č. 223/2001 o aplikácii čistiarenského kalu a dnových sedimentov je povolené aplikovať do poľnohospodárskej alebo lesníckej pôdy

dnové sedimenty s minimálne 18 % obsahom organických látok v sušine. Nízky obsah organických látok nie je dostatočný pre zúrodňovanie a hnojenie pôd. Podľa normy STN EN ISO 14688-2 sú sedimenty klasifikované ako zemina s nízkym obsahom organických látok.

Hodnoty aktívnej (pH_{H2O}) a výmennej (pH_{KCl}) reakcie sedimentov sú v alkalickej oblasti (vzorka A - pH_{H2O} = 7,22 resp. vzorka B - pH_{H2O} = 7,62. Reakcia sedimentov je ovplyvnená prítomnosťou uhličitanov. Zásadité pH je predpokladom využitia sedimentov na neutralizáciu pôd alebo vôd, ktoré majú pH v kyslej oblasti. Vody s nízkym pH sú v oblastiach ovplyvnených banskou činnosťou. Kyslé vody vytekajú zo štôlní, z výluhov háld a odkalísk a ovplyvňujú pH okolitých pôd. Najbližšia takáto lokalita sa nachádza v katastrálnom území mesta Pezinok. Pre relatívne vysokú prítomnosť karbonátov vo vyťažených sedimentoch zo Slnečných jazier bola navrhnutá možnosť použitia sedimentov na neutralizáciu kyslých banských vôd s obsahom sulfidov zo stratimorfného ložiska v blízkom Pezinku. Vysušený kal na optimálnu vlhkosť w_{opt} je možné využiť na rekultiváciu nepoužívaných skládok. Niektoré pôdy, napr. podzol regozemný v oblasti Záhorskej nížiny alebo kambizem modálna na úpätí svahov Malých Karpát, majú pH tiež v kyslej oblasti. Dnové sedimenty Slnečných jazier v Senci na základe zistenej neprítomnosti kontaminácie toxickými látkami a ťažkými kovmi, by mohli byť vhodné na zvýšenie pH kyslých pôd. Majú však nízky obsah organických látok. Karbonáty, organické látky a ílové minerály sú významné pre ich schopnosť sorbovať ťažké kovy. V skúmaných dnových sedimentoch bol zistený relatívne nízky obsah organických látok, ako aj ílových minerálov, ich prítomnosť je bezvýznamná, preto ich nemožno využiť ako sorbent ťažkých kovov.

Záver

Využitie dnových sedimentov je podmienené ich analýzou, stanovením chemických, fyzikálnych a inžinierskogeologických vlastností. Napriek očakávaniu, v sedimentoch Slnečných jazier, bol zistený nízky podiel ílovitej frakcie. Tieto najjemnejšie čiastočky sedimentu boli počas čistenia vrátené do jazera. Taktiež bol stanovený relatívne vysoký obsah karbonátov, ktoré spôsobujú i zásaditú reakciu sedimentov. Pre prítomnosť karbonátov možno navrhnúť použitie sedimentov zo Slnečných jazier na neutralizáciu kyslých banských vôd s obsahom sulfidov zo stratimorfného ložiska v blízkom Pezinku. Vysušený kal je možné využiť na rekultiváciu nepoužívaných skládok tuhého komunálneho odpadu. Z hľadiska zásaditej reakcie je vhodné tieto kaly, napriek nízkemu obsahu organických látok, aplikovať do takých pôd, ktoré majú pH v kyslej oblasti.

Literatúra

Fiala, K., Kobza, J., Matúšková, Ľ., Brečková, V., Makovníková, J., Barančíková, G., Búrik, V., Litavec, T., Houšková, B., Chromaničová, A., Váradiová, D., Pechová, B., 1999. Záväzné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém- PÔDA. 1.vyd. Bratislava: VUPOP, 1999, s. 142.

Hucko, P., 2007. Predslov. In: Sedimenty vodných tokov a nádrží. Zborník prednášok z konferencie so zahraničnou účasťou. Bratislava: Slovenská vodohospodárska spoločnosť ZSVTS pri VÚVH, 2007. 3 p. ISBN 978-80-89062-51-5

Klika, J., Novák, V., Gregor, A. 1954. Praktikum fytocenologie, ekologie, klimatologie a půdoznalectví. Praha: ČSAV, 1954. 762 p.

Kovaliková, N., Bálintová, M. 2007. Kvalita sedimentov v malej vodnej nádrži Kľušov. In: Sedimenty vodných tokov a nádrží. Zborník prednášok z konferencie so zahraničnou účasťou. Bratislava: Slovenská vodohospodárska spoločnosť ZSVTS pri VÚVH, 2007. 72 p. ISBN 978-80-89062-51-5

Lukáč, M., Filadelfi, P., Fejér, D., Bečár, D. 2007. Poznatky a prevádzkové skúsenosti s monitorovaním a modelovanie zanášania nádrže Hričov na Váhu. In: Sedimenty vodných tokov a nádrží. Zb. pred. z konferencie so zahraničnou účasťou. Bratislava: Slovenská vodohospodárska spoločnosť ZSVTS pri VÚVH, 2007. 14 p. ISBN 978-80-89062-51-5

Mazúr, E., Kelemen, A., Jurigová, M. 1980. Atlas SSR. Bratislava: SAV a Slovenský úrad geodézie a kartografie, 1980. 298 p.

Šutriepka, M. 2007. Hodnotenie kontaminácie dnových sedimentov potenciálne toxickými prvkami na príkladoch sedimentov vodných diel Ružín a Veľké Kozmálovce. In Sedimenty vodných tokov a nádrží. Zborn. prednášok z konferencie so zahraničnou účasťou. Bratislava: Slovenská vodohospodárska spoločnosť ZSVTS pri VÚVH, 2007. 104 p. ISBN 978-80-89062-51-5

BS1377: Part 2: 1990 British Standard Methods of test of Soils for civil engineering purposes Part 2. Classification tests. 1990. British Standards Institution.

STN 72 1001 Pomenovanie a opis hornín v inžinierskej geológii. 1989 (s účinnosť od 1990)

STN 72 1002 Klasifikácia zemín pre dopravné stavby. 1995

STN 72 1012 Laboratórne stanovenie vlhkosti

STN 72 1013 Laboratórne stanovenie vlhkosti na medzi plasticity

STN 72 1014 Laboratórne stanovenie vlhkosti na medzi tekutosti Casagrandeho metódou.

STN 72 1015 Laboratórne stanovenie zhutniteľnosti zemín (Proctor standard)

STN 72 1020 Laboratórne stanovenie priepustnosti zemín. 1990 (účinnosť od 1991)

STN 72 1027 Laboratórne stanovenia stlačiteľnosti zemín v oedometri. 1983 (s účinnosť od 1984)

STN 72 1183 Stanovenie zrnitosti kameniva. 1989

STN 73 1001 Základová pôda pod plošnými základmi. 1987 (účinnosť od 1988)

STN 73 6850 Sypané priehradné hrádze

STN EN ISO 14688-2 Geotechnický prieskum a skúšky; Pomenovanie a klasifikácia zemín; Časť 2: Princípy klasifikácie. 2004

GEOCHEMICKO-MINERALOGICKÉ ŠTÚDIUM ANTROPOGÉNNYCH SEDIMENTOV Z LOKALITY ZEMIANSKE KOSTOĽANY

Katarína PEŤKOVÁ a Veronika VESELSKÁ

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

Úvod

Lokalita Zemianske Kostoľany patrí medzi najviac kontaminované oblasti na Slovensku. Po pretrhnutí hrádze na Pôvodnom odkalisku (r.1965) bolo elektrárenským popolom znečistené rozsiahle územie. Vďaka infiltrácii zrážok do pôd a podzemných vôd predstavuje popolový materiál riziko hlavne z hľadiska mobilizácie potenciálne toxických prvkov. Na základe chemických analýz výluhov z popolových a pôdnych vzoriek sa potvrdilo, že najvýznamnejším kontaminantom je arzén, u ktorého bolo zistené prekročenie limitných hodnôt (10 $mg.kg^{-1}$, 25 $mg.kg^{-1}$) podľa Zákona č.220/2004 Z.z. pre poľnohospodársku pôdu vo všetkých odberových miestach. Najvyššie koncentrácie As sa nachádzajú v popolovej vrstve vytvorenej po pretrhnutí odkaliska v hĺbke 60 cm (1296 $mg.kg^{-1}$). Priamo na odkalisku je koncentrácia As 714 $mg.kg^{-1}$.

Materiály a metódy

Z povrchovej vrstvy Pôvodného odkaliska pochádza vzorka ZK9. Na nivnej terase približne 200 m pod Pôvodným odkaliskom bola vykopaná pôdna sonda. Vzorka z pôdnej sondy ZK8 bola odoberaná v hĺbke 60 cm a 70-100 cm a vzorka ZK2/4 v hĺbke 0 cm, 20 cm a 40 cm. Na zhodnotenie mobility arzénu sa použili 2 typy jednoduchých extrakcií. Pri extrakcii destilovanou H_2O sa aplikovala modifikovaná BCR metóda podľa Mackových et al. (2003) s 1. krokom sekvenčných extrakcií na stanovenie vodorozpustnej frakcie. Extrakcie s H_2O sa robili 2 krát. Pri prvej extrakcii (H_2O I.) sa získané extrakty prefiltrovali cez štandardný filter. Pri druhej extrakcii (H_2O II.) boli extrakty vákuovo filtrované cez membránový filter (0,40 μm). Na zhodnotenie bioprístupnosti As sa použil 1M NH_4NO_3 roztok podľa metodiky DIN 19730 v práci Hall et al. (1998). Šlichy zo vzoriek ZK8 (70-100 cm) a ZK9 boli separované na magnetickú a nemagnetickú frakciu. Nemagnetická frakcia bola ďalej triedená podľa farby prítomných zŕn. Na identifikáciu minerálnych fáz ťažkej frakcie sa použila RTG prášková difrakčná analýza. Chemické zloženie minerálnych fáz bolo zistené použitím vlnovo disperznej analýzy (WDS).

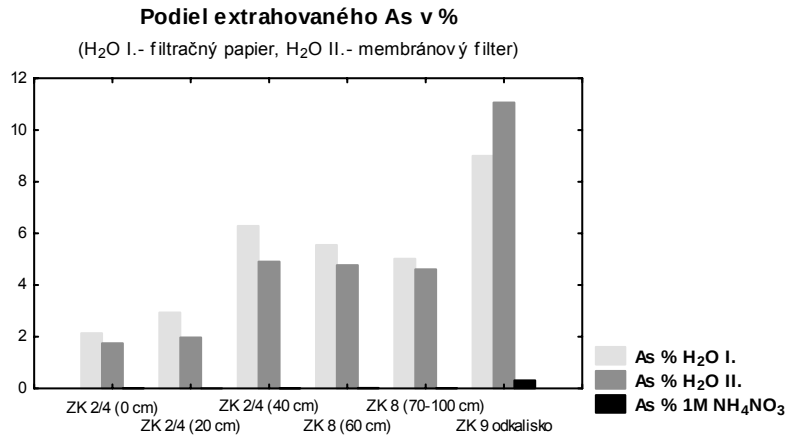
Výsledky a diskusia

Jednoduché extrakcie

Z extrakcií s destilovanou H_2O (H_2O I., H_2O II.) vyplýva, že As sa nachádza hlavne vo vodorozpustnej fáze. Pokiaľ ide o zhodnotenie účinnosti 1M NH_4NO_3 roztoku a destilovanej H_2O ako extrakčných činidiel, vyššia extrahovateľnosť As sa dosiahla použitím destilovanej H_2O (1,97- 11,06 %) (Obr.1), čo znamená, že ľahko mobilizovateľné formy As majú vyšší potenciál uvoľnenia sa do okolitého prostredia. Podobné zhodnotenie účinnosti extrakcie s 1M NH_4NO_3 roztokom pre As prezentuje aj práca Gryschko et al. (2004), v ktorej sa nízke koncentrácie As pripisujú veľkej iónovej sile tohto činidla znižujúcej elektrostatický potenciál, a kým pri ťažkých kovoch ako sú Cd, Ni a Zn dochádza k ich desorpcii z povrchu častíc, u aniónov As nastáva adsorpcia na negatívne nabité minerálne povrchy.

Minerálne zloženie popola

Šlichy skúmaných popolových vzoriek sa od seba odlišujú typom zŕn a rôznym percentuálnym zastúpením minerálnych fáz. Tie sú tvorené hlavne O, Si, Al a Fe. Prítomné sú aj Ca, Mg, K a Na. Arzén v minerálnych fázach vystupuje v nízkych koncentráciách a nad detekčným limitom je viazaný hlavne na fázy sivej farby ZK9 (do 0,13 hmot. %) a na fázy svetlosivej farby ZK8 (do 0,14 hmot. %). Silikáty, ktoré tvoria hlavne primárne a sekundárne minerály sú vo vzorkách zastúpené kremeňom, kristobalitom, mullitom, anortitom. Z ďalších minerálnych fáz sa vyskytujú oxidy a hydroxidy, sulfidy, grafit a amorfné sklá z aluminosilikátov. Popolový materiál z danej lokality skúmal aj Bolanz et al. (2009). Naj-



Vzorka	Celkové obsahy As ($mg.kg^{-1}$)
ZK 2/4 (0 cm)	152
ZK 2/4 (20 cm)	124
ZK 2/4 (40 cm)	348
ZK 8 (60 cm)	1296
ZK 8 (70- 100 cm)	1090
ZK 9 odkalisko	714

Obr.1: Porovnanie účinnosti použitých extrakčných činidiel (výsledky prepočítané v pomere 1:50)

vyššie koncentrácie As (do 12,66 hmot. %) namerali v niekoľkých sféroidných (globulárnych) sklenených časticiach, v ktorých hlavným prvkom je Fe alebo Ca. Sféroidy nesúce As sú veľmi malé a ich veľkosť nepresahuje 20 µm.

Záver

Keďže popol predstavuje potenciálny zdroj, z ktorého sa uvoľňujú toxické prvky do prostredia, je dôležité určiť obsah a formu výskytu prvkov, minerálov a fáz, resp. poznať, aké minerálne fázy ovplyvňujú mobilitu stopových prvkov a na aké fázy sa problémové prvky viažu.

Poďakovanie*:* Práca bola podporená projektom VEGA 1/0312/08 a projektom APVV- VVCE-0033- 07.

Použitá literatúra

BOLANZ, R., MAJZLAN, J., JURKOVIČ, Ľ., 2009: Geo hazards associated with brown coal mining in Central Slovakia. Mitt. Österr. Miner. Ges. 155. p. 33

GRYSCHKO, R., KUHNLE, R., TERYTZE, K., BREUER, J., STAHR, K., 2004: Soil Extraction of Readily Soluble Metals and As with 1M NH_4NO_3-Solution. Evaluation of DIN 19730. J Soils & Sediments, s. 1-6

HALL, G.E.M., MACLAURIN, A.I., GARRETT, R.G., 1998: Assessment of the 1M NH_4NO_3 extraction protocol to identify mobile forms of Cd in soils. Journal of Geochemical Exploration 64, p. 153-159

MACKOVÝCH, D., CICMANOVÁ, S., PRAMUKA, S., 2003: Formy výskytu vybraných toxických prvkov. Čiastková záverečná správa projektu „Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko-gemerského Rudohoria“. ŠGÚDŠ, Bratislava.

PRVOTNÉ VÝSLEDKY SYSTEMATICKEJ GEOCHEMICKEJ ŠTÚDIE ANTROPOGÉNNYCH SEDIMENTOV (ODKALISKO, RUDŇANY)

Marián PETRÁK a Soňa TOMAŠKOVIČOVÁ

Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Komenského Univerzita v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, petrak@fns.uniba.sk

Úvod

Odkalisko v blízkosti Rudnian obsahuje vedľajšie produkty spracovania sideritovo-baritovo-sulfidických rúd. Ak odkaliskový materiál obsahuje nízky podiel sulfidov a vysoký podiel karbonátov, drenážne vody vytekajúce z odkaliska môžu mať neutrálne pH, ale stále môžu obsahovať zvýšené obsahy ťažkých kovov a sulfátov. Takýto typ vôd je opisovaný ako neutrálne banské výtoky (NMD) (Pettit et al., 1999). Obsah kovov v drenážnej vode priamo závisí na pH, ktoré kontroluje rozpustnosť a mobilitu iónov kovov. Priemerné chemické zloženie [%]: Fe 10-14, $BaSO_4$ 8-12, SiO_2 40-50, Al_2O_3 6-8, [$mg.kg^{-1}$] As 335, Pb 6, Cu 456 (Jančura et al., 2005). Cieľom práce bolo zistiť mobilitu vybraných chemických elementov lúhovaných z pevných častíc odkaliskového materiálu vo vrchných horizontoch odkaliska.

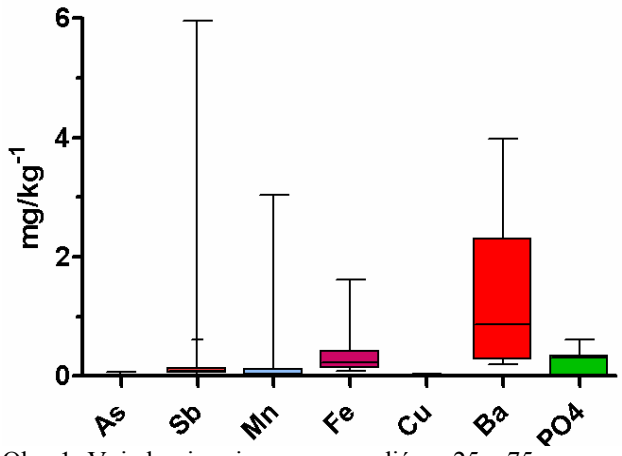
Materiál a metódy

Ručne kopané sondy vykazovali vertikálne rozdiely (zmeny farby materiálu a hĺbky). Hĺbkové profily RUS_15 (6 vzoriek, hĺbka 5 m), RUS_16 (5 vzoriek, hĺbka 3,5 m) boli vysušené pri laboratórnej teplote, presitované na frakciu < 1mm. Pôdna reakcia (aktívne) pH bolo merané v zmesi s destilovanou vodou, vymeniteľné pH vo zmesi s 1M KCl podľa Fiala et al. (1999). Merná elektrická vodivosť (EC) bola meraná vo filtrátoch s destilovanou vodou. Pre zistenie miery lúhovateľnosti prvkov a kovov z pevnej fázy do roztoku bola použitá jednoduchá extrakcia podľa EN 124 57 - 10g pevnej vzorky, 100ml filtrovanej deionizovanej vody, doba trepania v horizontálno-vertikálnej trepačke 24h/ 60rmp. Vzorky boli fixované 2 ml koncentrovanej HNO_3, koncentrácie vybraných ukazovateľov boli analyzované štandardnými AAS-AMA, AES-ICP, HG-AAS metódami v laboratóriách EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves.

Výsledky a diskusia

Vrchné horizonty kalu predstavovali silno zoxidované vrstvy (červeno-hnedé) zóny. Hodnoty pH nevykazovali výraznejšie zmeny (7,96-8,48) - slabostredne alkalické. V prípade RUS_15 nižšie hodnoty EC (57-189µS/cm) v profile odrážajú efekt nasýtenej zóny podpovrchovej vody v telese odkaliska, dlhodobo trvajúce vymývanie rozpustných anorganických solí z materiálu v kombinácii s efektom dažďových zrážok vymývajú chemické zložky z materiálu odkaliska. Vzorka RUS_16 (298-1462 µS/cm) je situovaná na okraji odkaliska, vzdialená od hladiny podpovrchovej vody.

Hlavné chemické zastúpenie predstavoval SiO_2 v oboch profiloch. SiO_2, Al_2O_3 a Fe_2O_3 boli dominantné oxidy, tvorili 51-73% všetkých oxidov. Množstvo celkovej síry bolo premenlivé (0,86-4,52%), obsah sulfidickej síry (0,09-0,17%). Významné sú koncentrácie niektorých elementov, z kovov hlavne Cu (290-1168 $mg.kg^{-1}$), z chalkofilných metaloidov As (70-223 $mg.kg^{-1}$), Sb (35-178 $mg.kg^{-1}$). Koncentrácie vylúhovaných elementov dosahovali zdanlivo minimálne hodnoty (0,1-3,98 mg/kg) po 24 hodinách. Najvyššie uvoľnené koncentrácie (57-1417 $mg.kg^{-1}$) predstavoval SO_4^{2-} anión, ktorého vysoká koncentrácia je charakteristická aj pre výtoky banských odpadov, ktoré majú neutrálne hodnoty pH. Rozptyl hodnôt stopových prvkov z pevného materiálu odkaliska do roztoku je popisne zobrazený v boxovom grafe na obr.1. Koncentrácie uvoľnených elementov sú značne závislé od reakčnej doby a charaktere extrakčného činidla pH, Eh podmienok. Z tohto pohľadu môžeme očakávať väčšie zmeny v lúhovateľnosti pri hlbšom vertikálnom dosahu kde prichádza k zmene oxidačných podmienok na redukčné.



Obr. 1. Vyjadrenie min., max., mediánu, 25 a 75 percentilu súborov vybraných stopových prvkov a PO_4^{2-} vyextrahovaných z antorpogénnych sedimentov na lokalite Rudňany.

Záver

Prvotné výsledky systematického štúdia antropogénnych sedimentov na odkalisku pri Rudňanoch ukázali, závislosť zloženia na dlhodobej depozícii materiálu v hĺbkových horizontoch. Relatívne vysoké totálne koncentrácie Cu, As, Sb vo vybraných horizontoch odkaliska predstavujú deponované flotačné kaly ako potenciálny bodový zdroj kontaminácie životného prostredia kovmi. Množstvá extrahovaných kovov vo vodorozpustnej frakcii predstavujú nízke hodnoty, teda šírenie vo vodnom prostredí je značne obmedzené.

Poďakovnie: Práca bola podporená APVV č.VMSP-P-0115-09 projektom s názvom „Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín.

Literatúra

Fiala, K., Kobza, J., Matúšková, Ľ., Brečková, V., Makovníková, J., Barančíková, G., Búrik, V., Litavec, T., Houšková, B., Chromaničová, A., Váradiová, D., Pechová, B., 1999: Záväzné metódy rozboru pôd. Čiastkový monitorovací systém - pôda. VÚPOP, Bratislava, 142s.

Jančura, M. (ed.), 2005: Markušovce-odkalisko, prieskum látkového zloženia a výpočet zásob výhradného ložiska „Markušovce-odkalisko-baryt“. Záverečná správa geologicko-prieskumnej úlohy. Rudohorská investičná spoločnosť, s.r.o., Spišská Nová Ves, 2005

Pettit, C.M., Scharer, J.M., Chamrers, D.B.,Halbert, B.E., Kirkaldy, J.L., Bolduc, L., 1999: Neutral mine drainage. Mining and the Environment. Conference Proceedings of Sudbury 1999, pp. 829–838.

HODNOTENIE KVALITY PODZEMNÝCH VÔD Z HĽADISKA OBSAHU DUSÍKATÝCH LÁTOK V MONITOROVACEJ SIETI VÚVH

Katarína SLIVKOVÁ, Anna TLUČÁKOVÁ a Vladimír MALÝ

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Bratislava; slivkova@vuvh.sk, tlucakova@vuvh.sk

Základným dokumentom pre sledovanie a následné hodnotenie dusíkatých látok v povrchových a podzemných vodách, ktorých zdrojom je poľnohospodárska produkcia je smernica Rady Európy 91/676/EEC (tzv. Dusičnanová smernica). K sledovaniu množstva týchto látok je potrebný kvalitný, cielený a účelový monitoring. Novovybudovaná monitorovcia sieť VÚVH množstvom údajov dopĺňa Národný monitoring a ďalšie cielené monitoringy.

Dusík ako inertný plyn tvorí 78 % zemskej atmosféry. Spolu s fosforom patrí medzi najdôležitejšie makrobiogénne prvky. Je to nutrient nevyhnutný pre život, tvorí súčasť DNA, RNA, proteínov aj vitamínov.

Aplikáciou dusíkatých hnojív sa v nížinných a poľnohospodársky intenzívne využívaných oblastiach vyplavujú nadmerné koncentrácie zlúčenín dusíka do pôdy, podzemných a povrchových vôd. Dochádza k znižovaniu kvality vôd pre pitné účely a degradácii ekosystémov. Aj z tohto dôvodu bola Európskym spoločenstvom v roku 1991 prijatá Smernica Rady Európy 91/676/EEC, ktorej cieľom je zmierniť znečistenie podzemnej a povrchovej vody dusičnanmi a dusíkatými látkami z poľnohospodárskej činnosti a zabrániť znečisteniu tohto druhu.

Pre implementáciu smernice do praxe v podmienkach Slovenska bol v roku 2001 vypracovaný Implementačný plán, ktorý zahŕňa časový harmonogram zabezpečenia relevantných aktivít v oblasti plánovania, legislatívnych opatrení, monitorovania, presadzovania a predkladania správ.

Novovybudovaná monitorovacia sieť, určená predovšetkým na sledovanie obsahu dusíkatých látok pochádzajúcich z poľnohospodárskej činnost, bola zavedená do prevádzky v roku 2008. Monitoring dusíkatých látok v podzemných vodách plánujeme spojiť aj s monitorovaním aplikovaných hnojív a pesticídov, ktoré patria k nebezpečným látkam a sú potenciálne najrizikovejšou skupinou látok ohrozujúcou podzemné vody. Program a rozsah ich sledovania je potrebné vypracovať so zohľadnením priestorovej lokalizácie aplikovaného množstva a druhu, ako aj zraniteľnosti vôd týmito látkami.

Vzhľadom na celkový vývoj spotreby minerálnych hnojív, je ďalšie znižovanie možné len prostredníctvom opatrení v akčných plánoch na zamedzenie prieniku týchto látok do podzemných vôd. Oblastí, kde obsah dusičnanov v podzemných vodách SR presahuje 50 $mg.l^{-1}$, je pomerne málo. Dosahuje asi 15-20 % z celkových zásob podzemných vôd v SR.

KRIEDOVÉ ALKALICKÉ VULKANITY BRADLOVÉHO PÁSMA – GEOCHÉMIA A GEOCHRONOLÓGIA

Ján SPIŠIAK[1], Kadosa Balogh[2] Jana BUČOVÁ[3], Dušan PLAŠIENKA[3] a Milan SÝKORA[3]

[1] Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica, spisiak@fpv.umb.sk
[2] Institute of Nuclear Research (ATOMKI), H-4001 Debrecen, PO Box 51, Hungary
[3] Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina G, 84215 Bratislava

Úvod

V bradlovom pásme Západných Karpát neboli donedávna známe výskyty alkalických bázických vulkanitov. Kriedové alkalické vulkanity boli známe z oblasti externých Západných Karpát (sliezka jednotka) a centrálnych Západných Karpát (tatrikum a fatrikum) V posledných rokoch boli publikované prvé geochemické a geochronologické údaje o kriedových vulkanitoch v bradlovom pásme (Biala Woda – Birkenmajer, Pécskay 2000, Birkenmajer - Lorenz 2008; Vršatec - Spišiak et al. 2008; Hanigovce – Spišiak, Sýkora 2009).

Geológia

Prvé exaktné údaje o veku a zložení kriedových vulkanitov z bradlového pásma (oblasť Biala Woda) publikoval Birkenmajer, Pécskay (2000). Uvedení autori (l.v.) zistili, že vystupujú ako olistolity v jarmutských vrstvách. V oblasti Vršatca (Obr. 1a) bolo nájdené teleso vulkanitov v strednokriedových hlbokomorských sedimentoch pieninského bradlového pásma (PKB). Ďalšie telesá boli opísané z východnej časti PKB z oblasti Hanigoviec (Obr. 1b). V oblasti Hanigoviec sú dve dajkové telesá, ktoré vystupujú ako olistolity v pročsko-jarmutských vrstvách. Podobné vystupovanie majú aj vulkanity v ukrajinskej časti PKB – Velikij Kamenec.

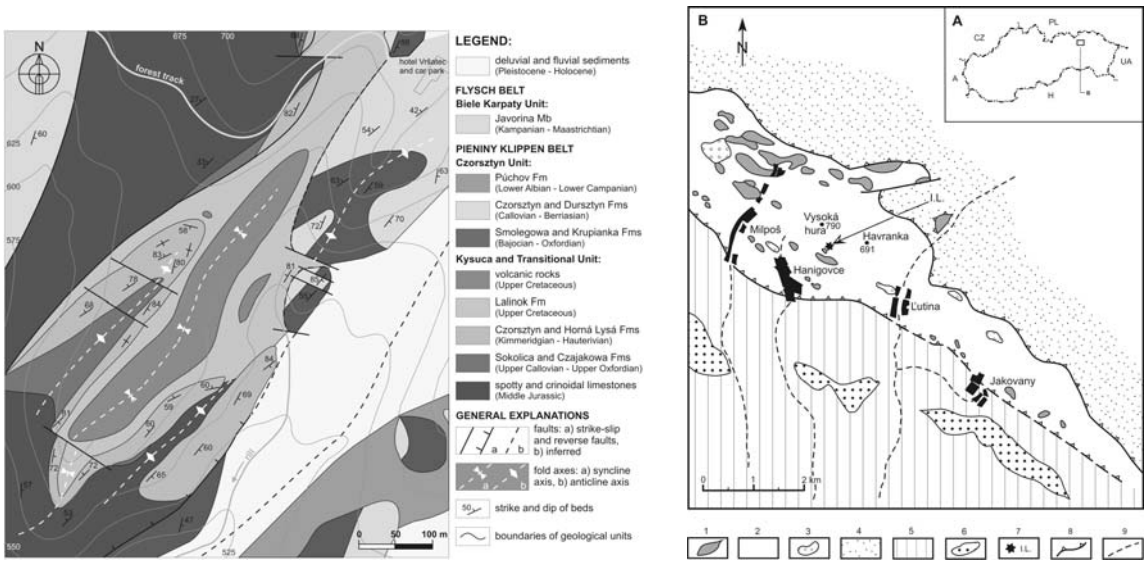
Geochémia a mineralógia

Vulkanity sú vo väčšine prípadov masívne, často však pozorovať aj madľovcové typy, resp. v oblasti Vršatca aj hyaloklastity. Makroskopicky sú horniny masívne a pozorovať v sklovitej matrix výrastlice olivínov, pyroxénov a zriedka aj amfibolov. V čiatočne devitrifikovanej matrix tiež pozorovať drobné výrastlice amfibolov, pyroxénov a zriedka aj tenkých lištičiek albitov. Výrastlice klinopyroxénov sú zonálne a v klasifikácii IMA (Morimoto et al. 1982) odpovedajú diopsidom. Amfiboly sú podobne ako Cpx zonálne a odpovedajú kaersutitom (Leake et al. 1997). Alkalický charakter hornín dokumentuje prítomnosť leucitu a analcímu.

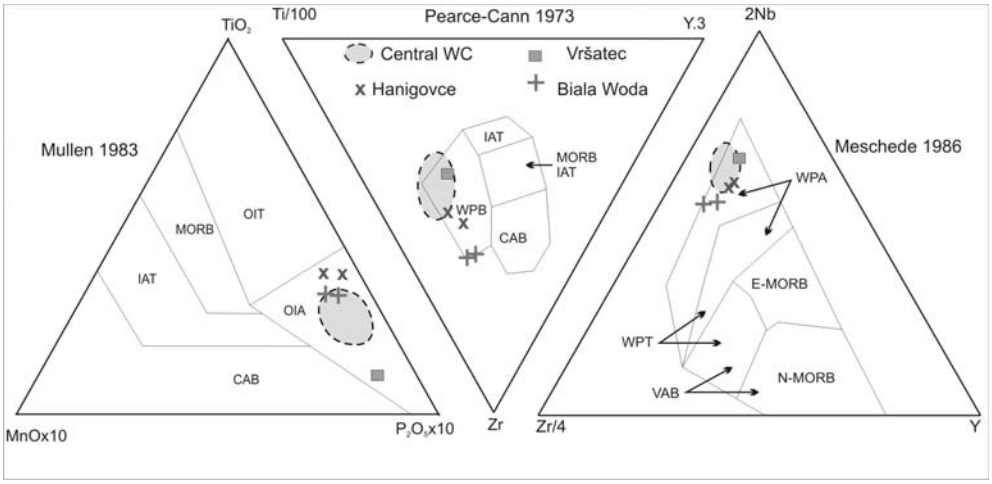
Chemické zloženie hornín zo všetkých lokalít je podobné. Pre horniny je charakteristický nízky obsah SiO_2, vysoké obsahy TiO_2 a P_2O_5 a vysoké obsahy inkompatibilných prvkov napr. Ba, Sr a ľahkých REE. Pre klasifikáciu sme použili rôzne diagramy (TAS, Beard et al. 1998 a ďalšie). Študované horniny odpovedajú pikrobazaltom až ultrabázickým horninám (nízky obsah SiO_2). Pre presné zaradenie hornín sme požili klasifikáciu podľa Le Bas (1989). Táto klasifikácia je založená na CIPW normách. Podľa tejto klasifikácie rozlišujeme bazanity (> 5 % normatívneho ab a < 20 % normatívneho ne), melanefelinity (< 5 % normatívneho ab a < 20 % normatívneho ne) a nefelinity (> 20 % normatívneho ne). Na základe tejto klasifikácie môžeme horniny Hanigoviec a Bialej Wody a lokality Velikij Kamenec nazvať bazanitmi a vulkanity z Vršatca vzhľadom na vysoký obsah P_2O_5, alkálií, resp. nízky obsah SiO_2 spadajú do poľa melanefelinitov.

Ich alkalický charakter je zjavný aj na rôznych klasifikačných diagramoch (Obr. 2). Na základe týchto diagramov patria študované vulkanity k horninám alkalickej vnútroplatňovej proveniencie.

Podobne aj priebeh krivky normalizovaných obsahov REE je charakteristický pre alkalické horniny (má výrazný sklon v smere nízkych obsahov HREE, bez pozorovateľnej výraznej Eu-anomálie Obr. 3). Výrazné obohatenie o REE pozorovať u vulkanitov z oblasti Vršatca. Toto je spôsobené vysokým obsahom apatitu, resp. P_2O_5 (3 hm. %). Pre porovnanie sú v diagrame zanesené aj kriedové alkalické vulkanity centrálnych Západných Karpát. Podobný obraz je aj v prípade normalizácie vybraných prvkov na primitívny plášť (Obr. 4).



Obr. 1a Geologická mapa okolia vystupovania vulkanických hornín v oblasti Vršatca a 1b schématická mapa z oblasti Hanigoviec.
1. bradlá vápencov a radiolaritov jury – kriedy, bradlové pásmo. 2. Pročsko – jarmutské súvrstvie, paleocén – stredný eocén bradlové pásmo. 3 pročské konglomeráty, paleocén – stredný eocén, bradlové pásmo. 4. Malcovské súvrstvie, strihovské súvrstvie , stredný až vrchný eocén, krynická jednotka. 5. Šambronské vrstvy vrchný eocén – spodný oligocén, centrálno karpatský paleogén. 6. Zlepence šambronských vrstiev, vrchný eocén – spodný oligocén. 7. Lokalita výskytu bazaltov . 8. Plochy násunov jednotiek. 9. Cesty.



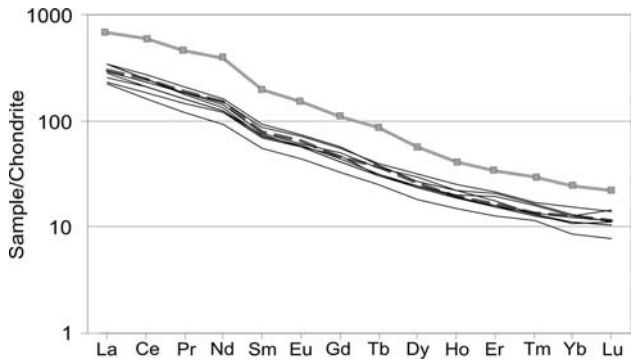
Obr. 2 Diskriminačný diagram pre bazalty: **a** - MnOx10 - TiO_2 – P_2O_5x10 (Mullen 1983), **b** - Zr – Ti/100 – Y.3 (Pearce -Cann 1973), **c** - Zr/4 : 2Nb : Y (Meschede 1986)
OIT = tholeiity oceánskych ostrovov, OIA = alkalické bazalty oceánskch ostrovov, CAB – alkalicko-vápenaté bazalty vulkanických oblúkov, IAT –tholeiity ostrovných oblúkov, MORB – bazalty stredooceánskych chrbtov, WPB = vnútroplatňové bazalty, WPA = vnútroplatňové alkalické bazalty, E-MORB = obohatené MORB, N-MORB = normálne MORB, VAB = bazalty vulkanických oblúkov, WPT = vnútroplatňové tholeiity.

Študované horniny sú obohatené o všetky sledované prvky. Zaujímavé sú zvýšené obsahy Ba a znížené obsahy Sr. Tieto sú ovplyvnené odlišným správaním týchto prvkov – Ba vstupuje prednostne do živcov. Podobne je tiež zaujímavá pozitívna Ta anomália, resp. negatívna Hf anomália.

Celkove môžeme povedať že zloženie študovaných hornín veľmi dobre korešponduje so zložením mezozoických alkalických hornín severných vápencových Alp (Northern Calcareous Alps, Trommsdorff et al. 1990), resp. niektorých mezozoických alkalických hornín Maďarska (Bükk, Mecsek., Velence, Buda; Dobosi 1986, Dobosi, Horvát 1988, Harangi et al. 1996, 2003 a ďalší).

Geochronológia

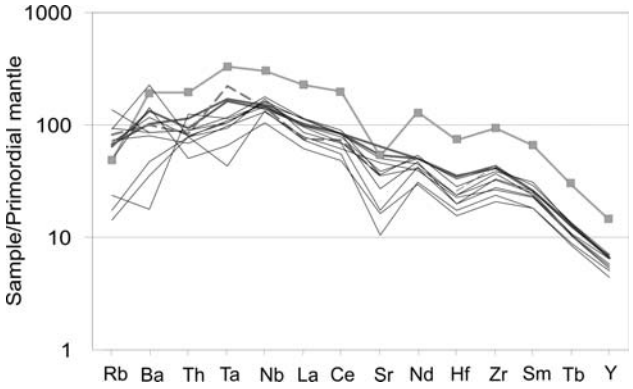
Vekové a priestorové vzťahy vulkanitov bradlového pásme sú komplikované tým, že vystupujú ako olistolity v sedimentárnych sekvenciách (hlavne



Obr. 3 Normalizovaný diagram obsahov REE; Vršatec = šedá čiara so štvorčekmi, Hanigovce = hrubá čiarkovaná čiara, kriedové alkalické bazalty centrálnych Západných Karpát – tenké čiary (Hovorka et al. 1999). Normalizácia podľa McDonough-Sun (1995)

pročsko-jarmutské vrstvy). Kontakty s okolnými horninami sú väčšinou nejasné. Len v oblasti Vršatca sa podarilo určiť stratigrafický vek vulkanitov - Cenoman – Mástrich. Prvé exaktné geochronologické údaje publikovali Birkenmajer, Pécskay (2000) z bazaltov z lokality Biala Woda. K/Ar vek dvoch vzoriek dal vek 110,6 ± 4.2 Ma, resp. 120,3 ± 4.5 Ma. V spolupráci s Dr Baloghom (ATOMKI) sme analyzovali 4 vzorky vulkanitov z rôznych lokalít bradlového pásma (Tab. 1)

Ako vidno všetky údaje (okrem Vršatca) sa pohybujú od 90 do 102 mil. rokov. Jednoznačne vysvetliť relatívne mladší vek vulkanitov z oblasti Vršatca nie je v súčasnosti možné (dali sme urobiť nové veky zo separovaných biotitov, resp., z nových typov hornín). Nie je jasné, či sa v tomto prípade jedná o analytické omladenie, alebo nejakú mladšiu vulkanickú fázu.



Obr. 4 Spiderdiagram normalizovaný na primitívny plášť. Vršatec = šedá čiara so štvorčekmi, Hanigovce = plan hrubá čiara, Biala Woda = čiarkovaná čiara (Birkenmajer - Lorenc 2008), kriedové alkalické bazalty centrálnych Západných Karpát – tenké čiary (Hovorka et al. 1999). Normalizácia podľa McDonough-Sun (1995)

Tab. 1 Geochronologické údaje zo študovaných vulkanitov: H-2, H-1 = Hanigovce; MVR-1 = Vršatec; MVUK-2 = Velikij Kamenec.

Vzorka	K %	40Ar(rad) cc STP/g	40Ar(rad) %	Age +-σ Ma
H-2	1.666	6.768x10-6	70.0	101.6+-4.0
H-1	1.657	5.923x10-6	30.6	90.4+-4.9
MVR-1	0.772	2.321x10-6	56.2	75.7+-3.1
MVUK-2	4.391	1.644x10-5	64.9	93.9+-3.7

Poďakovanie. Táto práca bola vypracovaná za finančnej podpory grantového projektu APVT 51-012504, APVV-0465-06, APVV-0279-07 a projektu VEGA 2/0104/08

Literatúra

Birkenmajer, K., Pécskay, Z. 2000: Early Cretaceous K – Ar age of a large basalt olistolith at Biała Woda, Pieniny Klippen Belt, West Carpathians, Poland, Stud. Geol. Polon., 117, 27 – 35

Birkenmajer, K., Lorenc, M. W. 2008: Lower Cretaceous exotic intraplate basaltoid olistolith from Biała Woda, Pieniny Klippen Belt, Poland. Stud. Geol. Polon., 131, 237 – 246.

Dostál, J., Owen, J.V. 1998: Cretaceous alkaline lamprophyres from northeastern Czech Republic: geochemistry and petrogenesis. Geol. Rundsch., 87, 67–77

Hovorka, D., Dostál, J., Spišiak, J. 1999: Geochemistry of the Cretaceous alkali basaltic rock of the central part of the Western Carpathians (Slovakia), Krystalinikum, 25, p. 37-48.

Spišiak, J., Bučová, J., Plašienka, D., Mikuš T. 2008: Cretaceous alkali volcanites in the Chmeľová region (Vršatec klippen area, Pieniny Klippen Belt, Western Carpathians). In. SlovTec 08, ŠGÚDŠ Bratislava, 124-126

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.

Trommsdorff, V., Dietrich, V., Flisch, M., Stille, P., Ulmer P. 1990: Mid-Cretaceous, primitive alkaline magmatism in the Northern Calcareous Alps: Significance for Austroalpine geodynamics. Geol. Rundsch., 79, 85–97

PÁSKOVANÉ AMFIBOLICKÉ HORNINY Z OBLASTI JASENIA – GEOCHÉMIA A GEOCHRONOLÓGIA

Ján SPIŠIAK[1] a Pavol SIMAN[2]

[1] Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica, jan.spisiak@umb.sk
[2] Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 841 05, Bratislava

Úvod

Páskované amfibolické horniny (leptino-amfibolitový komplex, Hovorka et al. 1994) sú súčasťou tatridného a veporidného kryštalinika Západných Karpát. Ich štruktúrno-tektonické postavenie v komplexe kryštalinika však nie je jednoznačne vyriešené. Oblasť Jasenia (aj vďaka rozsiahlym banským prácam) patrí ku kľúčovým pre štúdium týchto hornín.

Geológia

Páskované amfibolické horniny vystupujú v oblasti Jasenia v komplexe stromatitických a oftalmitických migmatitov (pásmo Špíglovej, podľa Bezák, Klinec 1980, Adamija et al. 1992, Biely et al. 1997), resp. na ich styku s nebulitickými migmatitmi (pásmo Zámostkej hole, Bezák, Klinec l.c.). Podrobným štúdiom páskovaných amfibolických hornín sa zistilo, že pásiky majú variabilné zloženie a že sa nepravidelne striedajú v rámci celého komplexu. Pásiky si však zachovávajú svoje zloženie a hrúbku aj na veľkú smernú dĺžku (desiatky metrov). Celý komplex páskovaných amfibolických hornín bol silne postihnutý tektonicky a retrográdnou metamorfózou. Jednotlivé pásiky majú nasledovné zloženie (Spišiak, Pitoňák 1992):

- svetlé – kremeň-živcové pásiky (Q+Plg+ Kfs±Bi),
- tmavé – amfibolové pásiky (Hbl+Bi+Q +Plg),
- tmavé – biotitové pásiky (obsah Bi až do 90 % ±Plg_{An40}),
- biminerálne kremeň-granátové pásiky (striedajú sa takmer čisté polohy Q a Gar –zriedkavé).

Prvé dva typy pásikov sú najviac zastúpené. V páskovaných amfibolických horninách sa tiež vyskytujú enklávy (gule) retrográdne metamorfovaných eklogitov a rôzne premenené ultrabázické horniny (Spišiak et al. 1988). Na základe terénnych pozorovaní tvoria páskované amfibolické horniny doskovité teleso, ktoré bolo tektonicky inkorporované do komplexu migmatitov.

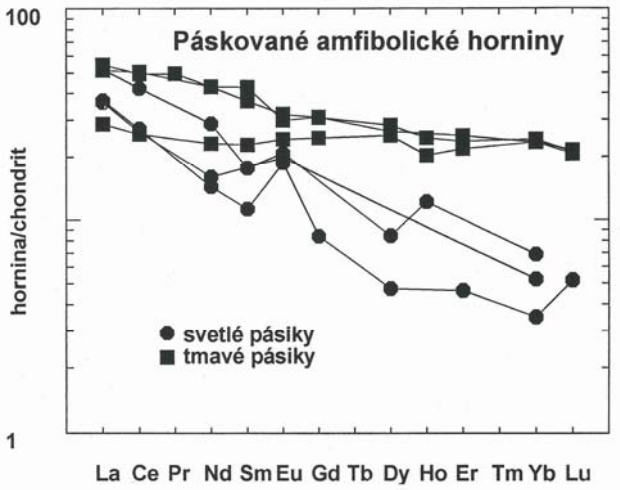
Geochémia a mineralógia

Mineralogické zloženie pásikov je pomerne jednoduché. Svetlé pásiky sú tvorené hlavne kremeňom (silne undulózny), kyslím plagioklasom (An_{15-25}), draselným živcom a menej biotitom a muskovitom. Tmavé amfibolické pásiky tvorí hlavne amfibol (na základe klasifikácie IMA – Leake et al. 1997 odpovedajú amfiboly Mg-hornblendu), menej plagioklas (An_{25-38}), biotit a zriedka granát. V pásikoch bohatých granátom má granát podobné zloženie (9 % pyr, 28 % gross+andr, 63 % alm+spess) ako v tmavých pásikoch. Pre metamorfný vývoj celého komplexu majú veľký význam enklávy pôvodných bázických hornín metamorfovaných do eklogitovej fácie. Na základe najnovších výsledkov (Janák et al. 2009) boli podmienky eklogitovej metamorfózy týchto hornín následne ešte prekryté mladšou granulitovou metamorfózou v PT podmienkach 750-760 ^{o}C a 1,1-1,5 GPa. Na základe podobnosti s granulitizovaných eklogitmi Českého masívu (O´Brien 2008) autori predpokladali dve štádia metamorfózy: eklogitová fácia – 420-380 Ma a granulitová fácia -340 Ma. Následne ešte po inkorporovaní telesa páskovaných amfibolických hornín do komplexu migmatitov bol spolu s týmto komplexom retrográdne zmenený do amfibolitovej fácie, resp. lokálne až do fácie zelených bridlíc.

Z geochemického hľadiska má komplex páskovaných amfibolických hornín kontrastné zloženie, kde sa striedajú kyslé – svetlé pásiky (SiO_2 – 74 %, Al_2O_3 – 13 %, CaO – 2,5 %, MgO – 0,8 %) s bázickými – tmavými pásikmi (SiO_2 – 55 %, Al_2O_3 – 16 %, CaO – 7,5 %, MgO – 7 %). Toto zloženie sa odráža aj na obsahoch stopových prvkov, včítane REE (Obr. 1).

Normalizovaná krivka obsahov REE tmavých pásikov má mierny sklon od hodnoty cca 55 v prípade lantánu až po 20 v prípade Lu. Zloženie jednotlivých pásikov je veľmi podobné a nepozorovať Eu-anomáliu. Svetlé pásiky majú priebeh krivky

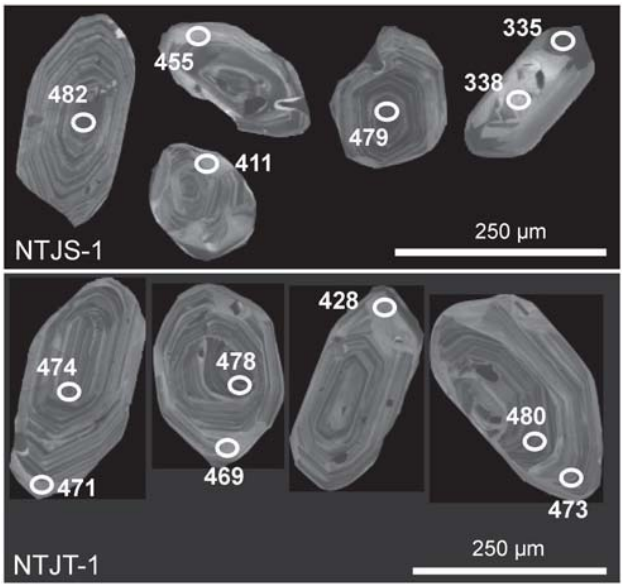
odlišný. Jednotlivé pásiky sa zložením mierne odlišujú, ale celkove je obsah ťažkých REE nižší ako u tmavých pásikov. Obsah ľahkých REE je výrazne nižší. V niektorých vzorkách pozorovať pozitívnu Eu-anomáliu.



Obr. 1 Normalizovaný diagram obsahov REE v páskovaných amfibolických horninách oblasti Jasenia. Normalizácia podľa McDonough-Sun (1995)

Geochronológia

V poslednom období bola venovaná veľká pozornosť veku a časovým súvislostiam vývoja páskovaných amfibolických hornín (Putiš et al. 2008, 2009 a ďalší). Študovali sa zirkóny zo svetlých a tmavých pásikov za účelom zistenia ich vzájomného časového vývoja (Obr. 2a, 2b). Detailným štúdiom sa zistilo (Putiš et al. 2008), že zirkóny sú zonálne, pričom centrálne časti zŕn zirkónov s obidvoch typov pásikov (tmavé aj svetlé) dávajú izochrónový vek 481 ± 4 Ma (tmavý pásik, Th/U = 0,2-0,47), resp. 480 ± 5 Ma (svetlý pásik, Th/U = 0,24-0,42). Vonkajšie časti zŕn dali izochrónový vek 428 (tmavý pásik) resp. 411 Ma (svetlý pásik) rokov. Na niektorých zirkónoch sa prejavila ešte jedna mladšia zóna okolo hodnoty 335 – 338 Ma. Podobné hodnoty boli zistené aj pri páskovaných amfibolických horninách z iných lokalít Západných Karpát (Hlôžkova dolina, Veľký Zelený potok a pod. Putiš et al. 2008, 2009 a ďalší). Pre spresnenie geochronologických údajov sme tiež separovali biotity z jednotlivých typov pásikov na Ar/Ar datovanie. Výsledky z obidvoch pásikov sú koherentné a dobre korešpondujú, resp. dopĺňajú zirkónové datovanie (Obr. 3). Vek biotitov z obidvoch pásikov sa pohyboval od 324,8 ± 4,1 do 335,7 ± 6,2 Ma. Tento vek dobre korešponduje s vekom okrajových častí zirkónov. Ak by sme teda stručne zhrnuli geochronologické výsledky tak centrálne časti - jadrá zirkónov predstavujú pôvodné primárne zirkóny (480 Ma). Vek 411 – 428 Ma môže odpovedať ponoreniu komplexu hornín do spodnokôrových podmienok a jeho formovaniu (páskovanie? eklogitová fácia). Vek 335 až 340 Ma predstavuje pravdepodobne odraz granulitového „overprintingu“. Mladšie veky sú spojené s inkorporáciou komplexu páskovaných amfibolických hornín do komplexu migmatitov (pásmo Špíglovej).



Obr. 2a, b Zirkóny zo svetlých (NTJS-1) a tmavých (NTJT-1) pásikov v katodoluminiscencii so zistenými vekmi.

Poďakovanie. Táto práca bola vypracovaná za finančnej podpory grantového projektu APVT 51-012504, APVV-0279-07 a projektu VEGA 2/0104/08

Literatúra

Adamija, S., Abesadze, M., Chkhotua, T., Kekelia, M. and Tsimakuridze, G. 1992: Tectonites in the Variscan crystalline assemblages of the Greater Caucasus and Ďumbier Massif of Western Carpathians. Spec. Vol. IGCP 276 Project, GÚDŠ Bratislava, 7-19.

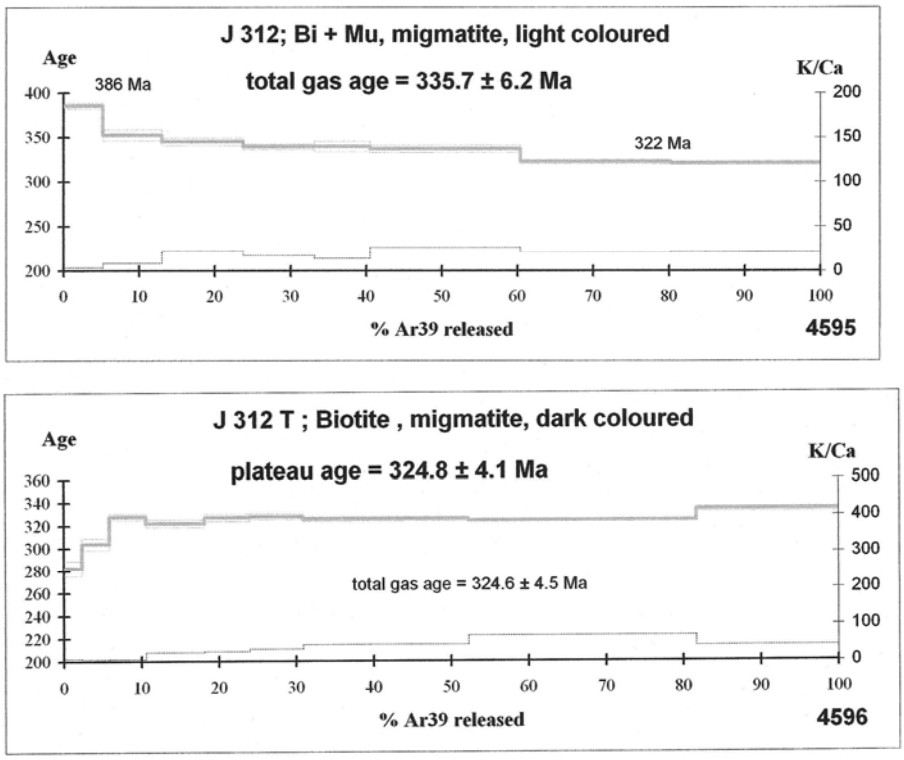
Biely, A. red., 1997: Geologická mapa Nízkych Tatier, 1:50000, 2 listy. Geol. ústav D. Štúra, Bratislava

Biely, A. a Bezák, V., zost. 1997: Vysvetlivky ku geologickej mape Nízkych Tatier, :50000. Vydav. D. Štúra, Bratislava, 229 p.

Bezák, V. and Klinec, A. 1980: The new interpretation of development of the Nízke Tatry Mts. – West part. Geol. Zbor. Geol. carpath., 31, 4, 569-575.

Hovorka, D., Méres, Š. and Ivan, P. 1994: Pre-Alpine Western Carpathians Basement Complexes : Lithology and Geodynamic Setting. Mitt. Österr. Geol. Gesell., 86, 33-44.

Janák, M., Mikuš, T., Pitoňák P. & Spišiak, J., 2009: Eclogite overprinted in the granulite facies: example from the Ďumbier crystalline complex, Low Tatra Mountains (Western Carpathians), Geologica Carpathica. 60, 3, 193-204, Veda, Bratislava,



Obr. 3 Výsledky Ar/Ar datovania

Kohút, M. 2004: Orthogneisses of the Western Carpathians – a survey of present knowledge. Min. slovaca, 36, 141-155.

Krist, E., Korikovskij, S. P., Putiš, M., Janák, M. and Faryad, S. W. 1992: Geology and Petrology of Metamorphic Rocks of the Western Carpathians Crystalline Complexes. Comenius University, Bratislava, 324 p.

Leake, B. E., Woolley A.R., Birch W.D., Gilbert M.C., Grice J.D., Hawthorne F.C., Kato A., Kisch H.J., Krivovichev V. G., Linthout K., Laird J., Mandarino J., Maresch W.V., Nickel E.H., Rock N.M.S., Schumacher J.C., Smith D.C., Stephenson N.C.N., Ungaretti L., Whittaker E.J.W., Youzhi G., 1997: Nomenclature of amphiboles. Eur. J. Mineral. 9, 623-651.

Miko, O. and Lukáčik, E. 1983: Petrografia hornín kryštalinika oblasti sv. od Kyslej pri Jasení. In: Pecho, J., Molák, and Pulec, Eds,: Scheelitovo-zlatonosné zrudnenie v Nízkych Tatrách. Geologický ústav D. Štúra, Bratislava, 39-47.

Petrík, I., Konečný, P., Kováčik, M and Holický, . 2006: Electron microprobe dating of monazite from the Nízke Tatry Mountains orthogneisses (Western Carpathians, Slovakia). Geol. carpath., 57. 4, 227-242.

Petrík, I., Siman, P. and Bezák, V 1998: Granitoid protolith of orthogneisses from the Ďumbier Nízke Tatry Mts. - Distribution of barium in megacrysts of K-feldspar. Miner. Slovaca, 30, 265-274 (in Slovak).

Putiš M., Ivan P., Kohút M., Spišiak J., Siman P., Radvanec M., Uher P., Sergeev S., Larionov A., Méres Š., Demko R., Ondrejka M., 2009: Metaigneous rocks of the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. Bulletin de la Societe Geologique de France, 180, 6, 459-469, Societe Geologique de France, Paris.

Putiš, M., Sergeev, S., Ondrejka, M., Larionov, A., Siman, P., Spišiak, J., Uher, P., Paderin, I.: Gondwana/Armorica fragment in Alpine orogen: geochronological (SHRIMP) U-Pb zircon evidence from the West-Carpathian pre-Mesozoic basement. In Geologica Carpathica, Vol. 59, No. 1., (2008), p. 3-18

Putiš M., Sergeev S., Radvanec M., Larionov A., Siman P., Antonov A., Spišiak J. a Paderin I. 2009: Pre-Cambrian (Cadomian) orthogneisses and eclogites in the North-Veporic basement (Western Carpathians) dated by SHRIMP. Petrológia a mineralógia hornín, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava, 57-61,

Spišiak, J. and Pitoňák, P. 1990: The Nízke Tatry Mts. crystalline complex – new facts and Interpretations (Western Carpathians, Czechoslovakia). Geol. zbor. Geol. Carpath., 41, 377-392.

VPLYV REZIDENČNÉHO ČASU NA SORPCIU A DESORPCIU ORGANICKÝCH LÁTOK V PÔDE

Veronika TATARKOVÁ[1], Edgar HILLER[1] a Mikuláš BARTAĽ[2]

[1] Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, Slovenská republika
[2] Spojená škola, Račianska 78, BA, Vlčie hrdlo 50, 821 07 Bratislava, Slovenská republika

Úvod

V posledných desaťročiach sa preukázalo, že sorpcia organických látok v pôdach nie je rýchly fyzikálno–chemický proces, ale naopak pomalý, pričom ustálenie termodynamickej rovnováhy v sústave pôda–vodný roztok môže prebiehať stovky dní, ba dokonca až niekoľko rokov (Ball, Roberts, 1991). Čoraz silnejšia fixácia akumulovaných organických látok v pôde s rastúcim časom kontaktu s pôdnymi zložkami má veľký dopad na ich bioprístupnosť do rastlín a živočíchov, desorpciu, výťažnosť, toxicitu a bio– abiotickú transformáciu. Napríklad, Conrad et al. (2002) zaznamenali zníženie výťažnosti pyrénu zo sedimentu jeho extrakciou organickými rozpúšťadlami ako aj pokles v prístupnosti pyrénu do obrúčkavcov (*Lumbriculus variegatus*) s rastúcim časom kontaktu tejto látky so sedimentom. Hatzinger a Alexander (1995) pozorovali, že fenantrén akumulovaný v pôde strácal časom schopnosť rozkladať sa a súčasne sa znížila jeho výťažnosť organickými rozpúšťadlami. Navyše aj desorbovaný podiel niektorých chlórovaných benzénov v pôdach sa výrazne znížil, keď sa zvýšil čas kontaktu (Sharer et al. 2003a). Predpokladá sa, že tieto fenomény sú spôsobené izoláciou molekúl organických látok vo vnútorných polohách pôdnych komponentov, ktorej význam narastá s rastúcim časom zdržania organickej látky v pôde (Alexander, 1995). Zanedbanie tejto skutočnosti môže viesť k podhodnoteniu reálnej sorpčnej kapacity pôdneho prostredia, k nesprávnemu odhadu pohyblivosti a bioprístupnosti kontaminujúcich organických látok a dokonca aj k nadhodnoteniu zdravotných rizík pre živé organizmy, vrátane človeka (Alexander, 2000).

Hlavným cieľom tohto príspevku je rozšíriť súčasné poznanie o vplyve času kontaktu s pôdou na sorpčné a desorpčné správanie dvoch organických látok s rozdielnou rozpustnosťou vo vode pomocou laborátornych experimentov. Sledovalo sa to pre fenantrén a MCPA (herbicíd) pri nasledovných časoch kontaktu s pôdou: 2, 30 a 180 dní.

Materiál a metodika práce

V práci sa využila pôda odobratá z pôdneho horizontu A na poľnohospodárskom poli neďaleko Zemplínskej Šíravy. Ide o piesočnato–hlinitú pôdu, luvizem typickú. Táto pôda bola voľne vysušená, rozdrvená gumenným kladivom a preosiata cez sito s veľkosťou oka 2 mm (jemnozem). Táto pôda obsahuje 30,8 % piesčitej frakcie, 52,5 % hlinitej frakcie a 16,7 % ílovitej frakcie. Obsah celkového organického uhlíka je 1,21 % a hodnota pôdnej reakcie je 6,32. Ílovitá frakcia pôdy pozostáva hlavne z illitu, kaolinitu, kremeňa a smektitov.

Ako modelové organické látky sa použili fenantrén a MCPA [kyselina (4-chlór-2-metylfenoxy) octová]. Fyzikálno–chemické vlastnosti testovaných organických látok uvádza tab. 1. Zásobný roztok fenantrénu sa pripravil jeho rozpustením v metanole. Pracovné roztoky fenantrénu sa pripravili zrieďovaním zásobného roztoku s vodným roztokom (destilovaná a sterilizovaná voda Milli-Q+) 0,01 *M* $CaCl_2$ a 100 $mg.l^{-1}$ NaN_3. Azid sodný slúži na vytvorenie abiotických podmienok počas dlhodobých pokusov. Takto sa získali pracovné vodné roztoky so štyrmi počiatočnými koncentráciami fenantrénu od 0,05 do 1,05 $mg.l^{-1}$. Zásobný roztok MCPA sa pripravil priamo rozpustením kryštálikov vo vodnom roztoku obsahujúcom 0,01 *M* $CaCl_2$ plus 100 $mg.l^{-1}$ NaN_3. Na zostavenie sorpčnej izotermy sa použilo päť pracovných roztokov MCPA s rozdielnou počiatočnou koncentráciou v intervale od 0,5 do 100 $mg.l^{-1}$.

Do sklenenných túb s objemom 12 ml a obalených alobalom sa navážilo presne 300 mg (pokusy s fenantrénom) alebo 2 g (pokusy s MCPA) pôdy a potom sa k nim pomocou pipety pridalo 9 ml pracovného roztoku fenantrénu alebo 5 ml roztoku MCPA. Po vzduchotesnom uzavretí (vosková páska + uzáver) sa tuby automaticky premiešavali 2 dni alebo až 4 dni pre časy kontaktu 30 a 180 dní. Po miešaní sa tuby pre čas 2 dni ihneď analyzovali a tuby pre dlhšie časy kontaktu sa uložili na tmavé miesto a občas sa ich

obsah premiešal. Keď ubehol sledovaný čas kontaktu, vodný roztok sa odddelil od pôdy centrifugáciou a odobrali sa vzorky filtrátu pre analýzu vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou (HPLC). K týmto vzorkám sa pričlenili aj kontrolné bez pôdy a to na zistenie strát fenantrénu a MCPA počas experimentov. Priemerné straty v skúmaných sústavách boli nízke (< 3 %). Analýza metódou HPLC potvrdila, že nedošlo k transformácii fenantrénu a MCPA v dlhodobých experimentoch. Koncentrácia obidvoch organických látok naviazaných v pôde sa vypočítala z rozdielu medzi ich počiatočnou koncentráciou v roztoku a stanovenou koncentráciou vo filtráte po sorpčných pokusoch.

Kvôli desorpčným experimentom sa najprv zrealizoval vyššie popísaný sorpčný pokus pre počiatočné koncentrácie 0,5 mg l^{-1} (fenantrén) a 10 mg l^{-1} (MCPA). S tubami sa pracovalo počas 2 a 180 dní. Z filtrátu sa znovu odobrali vzorky a stanovila sa v nich koncentrácia fenantrénu a MCPA. Zvyšné vodné roztoky sa z túb odstránili. K tubám sa potom pridal presne taký istý objem vodného roztoku s 0,01 *M* $CaCl_2$ a 100 mg l^{-1} NaN_3 ako sa z nich odstránil. Tuby sa potom premiešavali 1 hod, 5 a 10 hodín, ďalej 1 deň, 2, 3, 4 a 5 dní. V týchto časových intervaloch sa obsah túb centrifugoval a filtráty sa analyzovali pomocou HPLC.

Výsledky a diskusia

Stanovené závislosti koncentrácie organických látok sorbovaných v pôde (*S*) od ich koncentrácie zostávajúcej v roztoku (*C*) vyhovovali lineárnej adsorpčnej izoterme ($S = K_d C$) a aj Freundlichovej adsorpčnej izoterme ($S = K_f C^n$), kde K_d je lineárny rozdeľovací koeficient ($l.kg^{-1}$), K_f je Freundlichov koeficient ($mg.kg^{-1}$) a *n* udáva zakrivenie adsorpčnej izotermy. Adsorpčné izotermy pre všetky sledované sústavy a časy kontaktu boli približne lineárne, pretože hodnoty *n* oscilovali okolo 1 (obr. 1a, b a tab. 2). Ako tiež možno vidieť z obr. 1 a tab. 2, sorpcia fenantrénu sa nijak nezvýšila pri dlhších časoch kontaktu v porovnaní s časom 2 dni. Tieto výsledky sú v súlade s tými z práce Kan et al. (1994), no nie s výsledkami štúdie Huang a Weber (1998), ktorí pozorovali kontinuálny nárast v sorpcii fenantrénu s rastúcim časom kontaktu. Na vysvetlenie pomalej sorpcie existuje viacero fyzikálnych predstáv, no najpravdepodobnejšie sa zdajú byť tie, ktoré sú založené na difúzii rozpustených molekúl pórmi v agregátoch pôdy a cez pôdnu organickú hmotu (Ball, Roberts 1991). Naše výsledky však nepotvrdzujú tieto predstavy. Ani v prípade MCPA neboli pozorované žiadne významné zmeny v ustaľovaní sorpčnej rovnováhy (obr. 1b a tab. 2). Náš výsledok je v protiklade s pozorovaním autorov Sharer et al. (2003b), ktorí zistili rast sorpcie 2,4-D v pôde s rastúcim časom kontaktu, čo je látka veľmi podobná na MCPA.

Závislosti desorbovaného podielu na čase sú znázornené na obr. 1c, d. Sledované desorpčné sústavy dosiahli rovnovážny stav za 1 deň (obr. 1c,d). Čo je však na prvý pohľad viditeľné z obr. 1c,d, v porovnaní s časom kontaktu 2 dni sa desorbovaný podiel obidvoch testovaných organických látok významne znížil po čase kontaktu 180 dní. Výsledky tejto štúdie ako aj ďalších (napr. Sharer et al. 2003a) ukazujú, že desorbovaný podiel organických látok z pôd sa môže znížiť s rastúcim časom zdržania týchto látok v pôdach. So zníženou intenzitou desorpcie potom úzko súvisí pokles v ich bioprístupnosti pre mikroorganizmy, ktoré majú schopnosť rozkladať tieto látky (Steinberg et al. 1987).

Tabuľka 1. Základné fyzikálno–chemické vlastnosti testovaných organických látok.

	Fenantrén	MCPA
Molekulová hmotnosť, $g.mol^{-1}$	178,2	200,6
Teplota topenia, °C	99,5	117,0
Hustota, $g.cm^{-3}$	1,17	1,56
Rozdeľovací koeficient oktanol–voda, $\log K_{ow}$	4,57	0,46 (pri pH 7)
Rozpustnosť vo vode pri 25 °C, S_w, $mg.l^{-1}$	1,29	825
Disociačná konštanta, pK_a	-	3,07 (slabá kyselina)

Záver

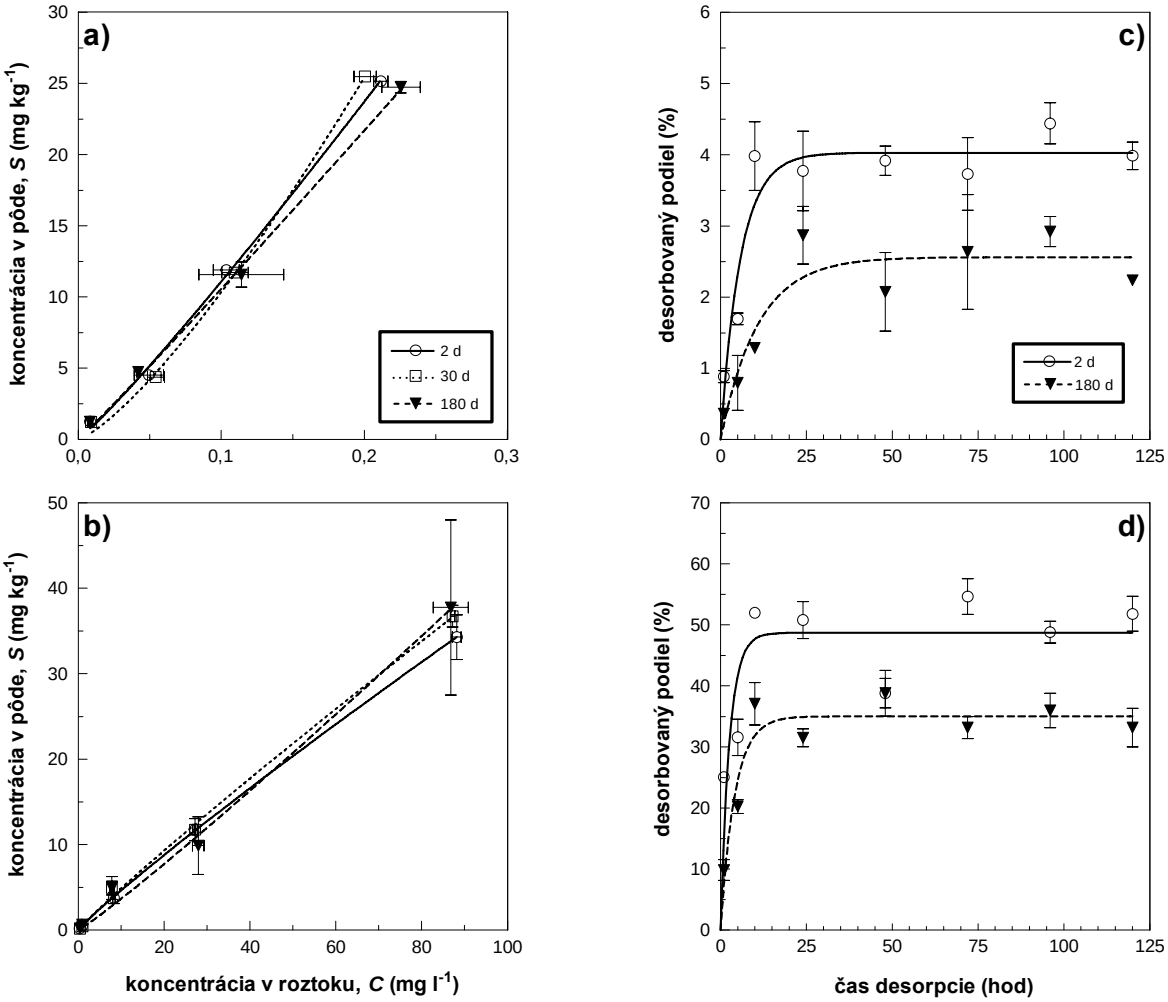
Experimentálne výsledky ukazujú, že čas kontaktu nemal žiadny preukázateľný vplyv na sorpčnú kapacitu pôdy a intenzitu sorpcie fenantrénu a MCPA. Napriek tomu sa však miera ich uvoľňovania z pôdnej matrice po 180 dňoch kontaktu pôdy s rozpustenými molekulami znížila približne o 1/3 v porovnaní s ča som kontaktu 2 dni. Dá sa usudzovať, že čas zotrvania rezíduí organických látok v pôde môže ovplyvniť ich redistribúciu v sústave pôda–voda a súčasne ich transport, bioprístupnosť a toxicitu.

Literatúra

Alexander M. 1995: How toxic are toxic chemicals in soil? Environ. Sci. Technol. 29, 2713-2717

Alexander M. 2000: Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental contaminants. Environ. Sci. Technol. 34, 4259-4265

Ball W.P., Roberts P.V. 1991: Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. Environ. Sci. Technol. 25, 1237-1249.



Obr. 1 Adsorpčné izotermy **a)** fenantrénu a **b)** MCPA a desorbované podiely **c)** fenantrénu a **d)** MCPA. Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku od priemeru.

Tabuľka 2. Lineárne rozdeľovacie koeficienty (K_d) a Freundlichove veličiny (K_f a n) pre fenantrén a MCPA v pôde.

	Čas kontaktu (deň)	K_d (l.kg^{-1})	K_f (mg.kg^{-1})	n
Fenantrén	2	117,2 (5,2)[a]	138,8 (22,1)[a]	1,098 (0,091)[a]
	30	120,3 (11,3)	205,6 (37,7)	1,299 (0,103)
	180	108,2 (4,0)	115,1 (21,0)	1,037 (0,107)
MCPA	2	0,39 (0,02)	0,56 (0,27)	0,919 (0,110)
	30	0,42 (0,02)	0,57 (0,20)	0,932 (0,081)
	180	0,43 (0,07)	0,31 (0,64)	1,078 (0,479)

[a]95%-ný interval s poľahlivosti je uvedený v zátvorke

Conrad A.U., Comber S.D., Simkiss K. 2002: Pyrene bioavailability; effect of sediment-chemical contact time on routes of uptake in an oligochaete worm. Chemosphere 49, 447-454.

Hatzinger P.B., Alexander M. 1995: Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. Environ. Sci. Technol. 29, 537-545

Huang W., Weber W.J.Jr. 1998: A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration-dependent sorption rates. Environ. Sci. Technol. 32, 3549-3555

Kan A.T., Fu G., Tomson M.B. 1994: Adsorption/ desorption hysteresis in organic pollutant and soil/ sediment interaction. Environ. Sci. Technol. 28, 859-867

Sharer M., Park J.H., Voice T.C., Boyd S.A. 2003a: Time dependence of chlorobenzene sorption/desorption by soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 67, 1740-1745.

Sharer M., Park J.H., Voice C.T., Boyd S.A. 2003b: Aging effects on the sorption-desorption characteristics of anthropogenic organic compounds in soil. J. Environ. Qual. 32, 1385-1392.

Steinberg S.M., Pignatello J.J., Sawhney B.L. 1987: Persistence of 1,2-dibromoethane in soils: Entrapment in intraparticle micropores. Environ. Sci. Technol. 21, 1201-1208.

SORPCIA ANTIMÓNU A ARZÉNU MODIFIKOVANÝMI ZEOLITMY, APLIKÁCIA NA VODY OVPLYVNENÉ BANSKOU ČINNOSŤOU

Roman TÓTH, Edgar HILLER

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

Úvod

Najvýznamnejšími zdrojmi Sb a As vo vodách Slovenska sú ich prirodzene vysoké koncentrácie v horninovom prostredí a pozostatky po ťažbe a spracovaní rúd. Cieľom práce bolo experimentálne študovať odstraňovanie Sb a As pomocou prírodných zeolitov s rôznou veľkosťou častíc a typom modifikácie zo vzorky banskej vody vytekajúcej zo štôlne Samuel (opustené Sb-ložisko Dúbrava), ktorá je kontaminovaná mimoriadne vysokým obsahom Sb a As a ich koncentrácie prekračujú až 1500- a 15-krát limitnú hodnotu pre Sb (0,005 $mg.l^{-1}$) a As (0,01 $mg.l^{-1}$) v pitných vodách stanovenú Nariadením vlády SR č. 354/2006 Z.z..

Materiály a metódy

Na experimentálne štúdium odstraňovania Sb a As zo vzorky banskej vody pomocou nádobkových experimentov bol použitý prírodný zeolit s veľkosťou častíc 0,2 – 1,6 mm (označenie Pk0), 1,0 – 2,5 mm (Pk1), 3,15 – 5,0 mm (Pk3) z ložiska Nižný Hrabovec, ktorého vlastnosti detailne popisujú Korienková a Havlík (2006) a prírodný zeolit z ložiska Nižný Hrabovec modifikovaný s K^+ (Kk) a s NH_4^+ (NHk). Použitý bol taktiež Fe^{3+} modifikovaný zeolit (FeMPk), ktorý bol pripravený premývaním prírodného zeolitu s $FeCl_3$.

V prvej fáze adsorpčných pokusov bola stanovovaná adsorpčná rovnováha adsorbentov. V ďalšej fáze adsorpčných pokusov bola študovaná účinnosť odstraňovania Sb a As z banskej vody zeolitmi v závislosti od ich rôznej zrnitostnej frakcie a typu modifikácie. Pridaním rôzneho množstva (1 g, 0,5 g, 0,25 g) zeolitu do stáleho objemu vzorky banskej vody (50 ml) bol sledovaný tiež vplyv použitia rôzneho pomeru vodný roztok:pevná fáza (50:1, 100:1, 200:1) na odstraňovanie As a Sb z banskej vody.

Výsledky a diskusia

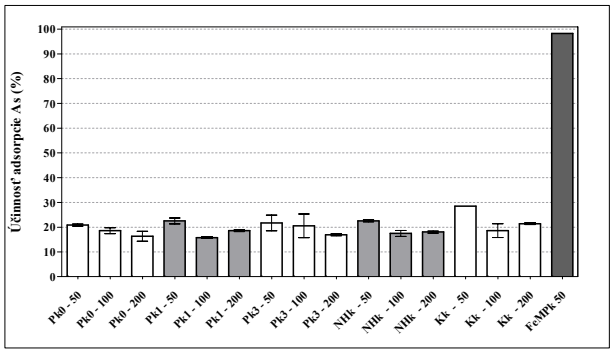
Pri stanovovaní adsorpčnej rovnováhy As a Sb na prírodných zeolitoch s rôznymi veľkosťami častíc (0,2 – 1,6 mm, 1,0 – 2,5 mm, 3,15 – 5,0 mm) bolo zistené, že čas potrebný na ustálenie adsorpčnej rovnováhy As a Sb je 24 hodín, pričom pri niektorých druhoch zeolitov došlo k ustáleniu adsorpčnej rovnováhy Sb až po 72 hodinách.

Pri experimentálnom štúdiu odstraňovania As a Sb z banskej vody použitím prírodných zeolitov s rôznou veľkosťou častíc a zeolitov modifikovaných s K^+ a NH_4^+ bola dosiahnutá priemerná 20 % účinnosť adsorpcie As (obr. 1) a iba veľmi nízka až nulová účinnosť adsorpcie Sb (obr. 2). As a Sb sú vo vzorke banskej vody s pH 8,05 prítomné pravdepodobne vo forme aniónov $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ a $Sb(OH)_6^-$, čo môže byť práve dôvodom relatívne nízkej účinnosti adsorpcie As a Sb z banskej vody, pretože zeolitová štruktúra má štandardný záporný náboj a prírodné zeolity sú preto málo účinnými adsorbentmi práve aniónov.

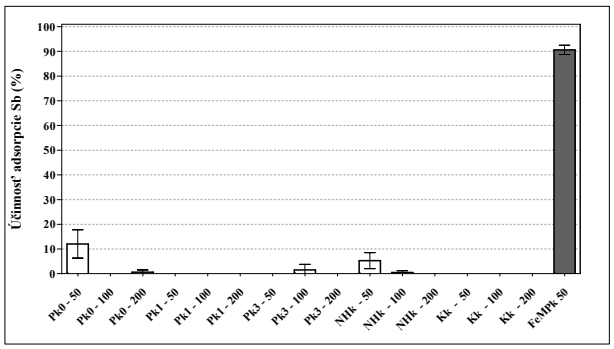
Vyššia účinnosť adsorpcie As a veľmi nízka účinnosť adsorpcie Sb môže byť spôsobená konkurenciou týchto dvoch iónov pri obsadzovaní voľných sorpčných pozícii na zeolitoch.

Sledovaním veľmi potrebného ukazovateľa pre optimalizáciu odstraňovania As a Sb z banskej vody zeolitmi - vplyvu použitia rôzneho pomeru vodný roztok:pevná fáza bolo zistené, že As a Sb boli najúčinnejšie adsorbované pri najmenšom pomere vodný roztok:pevná fáza (50:1), čo môže byť spôsobené tým, že pri väčšom množstve zeolitu je pre adsorpciu iónov As a Sb dostupné väčšie množstvo voľných sorpčných pozícii (Fan et al., 2008).

Modifikáciou prírodných zeolitov s Fe^{3+} bola vytvorená tzv. železitá monoforma zeolitu, ktorou bolo zo vzorky banskej vody odstránených až 98,21 % As (obr. 1) a až 90,57 % Sb (obr. 2). Dôvodom účinnej adsorpcie As (pravdepodobne aj Sb) na Fe^{3+}



Obr. 1. Percentuálna účinnosť adsorpcie As zo vzorky banskej vody (ložisko Dúbrava, štôlňa Samuel) prírodnými zeolitmi s rôznou veľkosťou častíc a rôznym typom modifikácie, pri pomere vodný roztok:pevná fáza 50:1, 100:1 a 200:1. Počiatočná koncentrácia As c_0 = 0,18105 $mg.l^{-1}$.



Obr. 2. Percentuálna účinnosť adsorpcie Sb zo vzorky banskej vody (ložisko Dúbrava, štôlňa Samuel) prírodnými zeolitmi s rôznou veľkosťou častíc a rôznym typom modifikácie, pri pomere vodný roztok:pevná fáza 50:1, 100:1 a 200:1. Počiatočná koncentrácia Sb c_0 = 7,51128 $mg.l^{-1}$.

modifikované zeolity môže byť veľká sorpčná afinita oxyaniónov As k oxyhydroxidom Fe, za formovania veľmi stabilných As-Fe komplexov (Šiljeg et al., 2009). Zistenie, kedy bola použitím Fe^{3+} monoformy zeolitu dosiahnutá vyššia účinnosť adsorpcie As a Sb ako pri použití prírodných zeolitov potvrdzuje, že pre účinnú adsorpciu As a Sb, ktoré sa vo vodách vyskytujú najčastejšie vo forme aniónov, je potrebné zeolity pred ich použitím vhodne modifikovať.

Záver

Účinnosť odstraňovania As a Sb zo vzorky banskej vody prírodnými zeolitmi je nízka, zatiaľ čo Fe^{3+} modifikovanými zeolitmi bolo z banskej vody odstránených viac ako 90 % As a Sb.

Poďakovanie: Práca bola podporená projektom APVV-0268-06 „Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu“.

Použitá literatúra

KORIENKOVÁ M., HAVLÍK T., 2006: Odstraňovanie ťažkých kovov z roztokov sorpciou na zeolit, Acta Metallurgica Slovaca, 12, s. 208 - 213

FAN Y., ZHANG F., FENG Y., 2008: An effective adsorbent developed from municipal solid waste and coal co-combustion ash for As(V) removal from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, 159, s. 313 - 318

ŠILJEG M., STEFANOVIĆ Š., MAZAJ M., TUŠAR N., ARČON L., KOVAČ J., MARGETA K., KAUČIČ V., LOGAR N., 2009: Structure investigation of As(III)- and As(V)-species bound to Fe-modified clinoptilolite tuffs, Microporous and Mesoporous Materials, 118, s. 408 – 415

ZAFÍR Z HAJNÁČKY (CEROVÁ VRCHOVINA): VNÚTORNÁ STAVBA, CHEMICKÉ ZLOŽENIE A EVOLÚCIA

Pavel UHER[1)], Gaston GIULIANI[2)], Vladimír STRUNGA[3)], Petr GADAS[3)], Tomáš VACULOVIČ[4)] Daniel OZDÍN[1)], Margaréta GREGÁŇOVÁ[1)]

[1)] Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; puher@fns.uniba.sk
[2)] CRPG/CNRS, 15 rue Notre-Dame-des-Pauvres, BP 20, Nancy-Université, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France
[3)] Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
[4)] Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika

Úvod

Kryštály zafíru, modrej drahokamovej odrody korundu, boli z lokality Hajnáčka – Kostný jarok objavené už pred vyše sto rokmi, v podobe až 7 mm veľkých zŕn v xenolitoch bazaltov (Szádeczky, 1899). Kryštály zafíru v asociácií s amfibolmi, granátmi, forsteritom, diopsidom, zirkónom, titanitom, spinelom a ďalšími minerálmi boli opäť zistené a opísané v ťažkej frakcií pieskov počas paleontologického výskumu lokality Kostný jarok (Uher et al., 1999, Gregáňová, 2002). Neskôr bol študovaný zafír a asociujúce minerály z primárnej horniny v podobe syenitového xenolitu v alkalickom bazalte z neďalekej lokality Gortva (Uher et al., 2006). Zafír z Hajnáčky spolu s drahým opálom z Dubníka predstavujú jediné dve lokality gemologicky významných drahých kameňov na území Slovenska, ak nepočítame slovenské výskyty kameňov polodrahokamového a dekoračného charakteru (ametyst, záhneda, krištáľ, opál, jaspis, achát, zlatý ónyx, travertín atď.). Predkladaný príspevok prináša nové analytické údaje, ktoré potvrdzujú magmatický pôvod hajnáčskeho zafíru.

Analytické metódy

Na analytické štúdium sme použili leštené nábrusy s 1 - 6 mm veľkými kryštálmi zafíru. Vnútorná zonalita kryštálov zafíru bola študovaná metódou katódoluminiscencie (CL) a spätne rozptýlených elektrónov (BSE) na elektrónovej mikrosonde CAMECA SX100 (Štátny geologický ústav D. Štúra, Bratislava). Chemické zloženie zafíru bolo študované pomocou elektrónovej mikroanalýzy – EMPA (Al, Ti, Fe) a metódou LA-ICP-MS (Be, Mg, V, Cr, Mn, Ga). Na elektrónovú mikroanalýzu bol použitý prístroj CAMECA SX100 (Ústav geologických vied Masarykovej univerzity, Brno) vo vlnovo-disperznom móde pri nasledovných analytických podmienkach: urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 20 nA, priemer elektrónového lúča 3-5 µm. Metóda laserovej ablácie (LA ICP-MS) bola aplikovaná na ICP-MS spektrometri Agilent 7500ce, s použitím Nd:YAG laserového systému UP 213. Priemer analyzovanej oblasti bol cca 55 µm. Izotopové zloženie kyslíka bolo stanovené na hmotnostnom spektrometri VG PRISM 3 (CRPG/CNRS, Nancy-Université, Vandœuvre-lès-Nancy) z množstva cca 1 mg pulverizovanej vzorky, ktorá bola volatilizovaná pomocou CO_2 laseru. Analytická presnosť merania s použitím kremeňa ako štandardu dosahuje ± 0,1 ‰ (1σ). Namerané hodnoty $\delta^{18}O$ (‰) sú vztiahnuté k hodnotám štandardu priemernej oceánskej vody (SMOW).

Geologické pomery

Lokalita Kostný jarok sa nachádza cca 1 km JV od obce Hajnáčka v Cerovej vrchovine, približne 12 km JV od Fiľakova. Zafír sa vyskytuje spoločne s ďalšími ťažkými minerálmi ako klastická prímes pieskov, ktoré tvoria sekundárnu sedimentárnu výplň čiastočne erodovanej vulkanickej štruktúre maarového typu. Maar má eliptický tvar s rozmermi cca 370 až 500 m, je tvorený najmä bazaltovými lapilovými tufmi. Vek vulkanickej maarovej štruktúry bol stanovený na 3,3-3,55 Ma a jej sedimentárnej výplne na 2,8-3,3 Ma (Vass et al., 2000).

Vlastnosti, chemické a izotopové zloženie zafíru

Zafír z lokality Hajnáčka – Kostný jarok vytvára hexagonálne prizmatické kryštály a ich úlomky dosahujúce veľkosť 0,5-9 mm. Kryštály sú transparentné, s intenzívnym skleným až diamantovým leskom. Index lomu dosahuje hodnoty ω = 1,7664(5), ε = 1,7581(5), dvojlom je 0,0083, mriežkové parametre a = 4,758(4), c = 12,988(7) 10^{-10} m (Uher et al., 1999). Farba zafíru je zvyčajne svetlomodrá až sýtomodrá, alebo svetloružová až sivoružová. Zafír má výraznú jemnú oscilačnú rastovú zonalitu, viditeľnú na niektorých kryštáloch už makroskopicky, avšak najmä v CL kompozíciach. Zafír lokálne obsahuje inklúzie zirkónu, monazitu-(Ce), spinelu, pyrotitu a Y-U-Th-Nb-Ta-fázy (euxenitu ?), ako aj inklúzie silikátových tavenín. Okrem dominantného hliníka bolo v zafíre pomocou EMPA detekované aj železo a titán v koncentráciách 0,3 až 0,9 % Fe_2O_3 a 0,0-0,45 % TiO_2, obsahy Si, Cr, Ca a Ga boli zväčša pod medzou detekcie. Vybrané stopové prvky, stanovené metódou LA ICP-MS, preukázali rozdiely v chemickom zložení modrého a ružového zafíru. Modré zafíry majú nižšie obsahy Mg a najmä Cr, v priemere 16 mg.kg^{-1} Mg a pod 2 mg.kg^{-1} Cr (lokálne 8-39 mg.kg^{-1} Cr), avšak ružové zafíry obsahujú priemerne 34 mg.kg^{-1} Mg a 161 mg.kg^{-1} Cr (Tab. 1). Naopak priemerné obsahy Ti sú vyššie v modrých zafíroch (509 mg.kg^{-1}) ako v ružových (332 mg.kg^{-1}). Obsahy Ga sú v oboch farebných varietach prakticky totožné, v priemere 42, resp. 44 mg.kg^{-1}. Obsahy Be a Mn sú v modrých

Tab. 1. LA-ICP-MS analýzy zafíru z Hajnáčky (v mg.kg^{-1}).

Anal. č.	kryštál č.	farba	Be	Ti	Mg	V	Cr	Mn	Ga
1	1	modrá	0.1	618	9	5	<2	<2	42
2	1	modrá	<0.1	770	11	5	<2	<2	42
3	1	modrá	<0.1	907	15	5	<2	4	45
4	1	modrá	<0.1	735	17	6	<2	<2	53
5	1	modrá	0.3	600	21	10	<2	<2	50
6	4	modrá	<0.1	309	7	9	8	<2	43
7	4	modrá	<0.1	51	9	10	16	<2	44
8	4	modrá	<0.1	24	13	12	31	<2	49
9	4	modrá	<0.1	23	13	10	32	<2	47
10	4	modrá	<0.1	21	13	11	39	<2	48
11	4	modrá	<0.1	201	6	8	17	<2	42
12	5	modrá	0.4	798	4	5	<2	28	36
13	5	modrá	0.7	839	4	5	<2	20	32
14	5	modrá	0.3	934	4	5	<2	67	29
15	5	modrá	0.3	1107	5	7	<2	62	38
20	3	modrá	<0.1	475	29	23	<2	<2	40
21	3	modrá	<0.1	525	31	25	<2	<2	41
22	3	modrá	<0.1	677	43	25	<2	6	41
23	3	modrá	<0.1	599	35	23	<2	<2	37
24	3	modrá	<0.1	451	29	22	<2	<2	39
25	3	modrá	<0.1	335	22	21	<2	<2	43
26	3	modrá	<0.1	196	18	19	<2	<2	42
Priemer (N=22)		modrá		509	16	12			42
16	6	sivoružová	<0.1	208	31	26	82	8	40
17	6	sivoružová	<0.1	584	61	39	119	24	49
18	6	sivoružová	<0.1	529	67	34	33	12	47
19	6	sivoružová	<0.1	362	38	29	139	<2	44
27	2	ružová	<0.1	45	10	24	162	<2	42
28	2	ružová	<0.1	73	11	26	173	<2	39
29	2	ružová	<0.1	113	13	29	187	<2	42
30	2	ružová	<0.1	742	36	39	164	<2	48
31	2	ružová	0.1	306	44	56	308	<2	49
32	2	ružová	<0.1	318	41	52	256	<2	45
33	2	ružová	<0.1	547	53	48	153	<2	50
34	2	ružová	<0.1	401	28	33	161	<2	45
35	2	ružová	<0.1	83	11	26	155	<2	37
Priemer (N=13)		(sivo)ružová		332	34	35	161		44

aj ružových zafíroch pod medzou detekcie LA ICP-MS. Izotopové zloženie kyslíka z modrého zafíru (2 merania) je v rozmedzí hodnôt 3,8 a 5,85 ‰ $\delta^{18}O$.

Diskusia a záver

Korund a jeho modrá drahokamová odroda zafír boli doteraz zistené na viacerých lokalitách v rámci neovulkanických hornín Západných Karpát, napr. v kontaktných rohovcoch s cordieritom, sillimanitom a ostatnými minerálmi v andezitoch pri Dobrej Nive (Fiala, 1954) a Kremnici (Böhmer a Šímová, 1976), v andezitoch a ich pyroklastikách v oblasti Sklených Teplíc a Dolných Hámrov (Hvožďara a Činčár, 1972), v Al-metasomatitoch pri Vígľašskej Hute (Marková a Štohl, 1978) a na Kapke vo Vihorlate (Derco et al., 1977), v xenolitoch andezitov pri Vechci, ako aj v aluviálnych náplavoch v oblasti neovulkanických hornín Slanských vrchov (Ďuďa et al., 1981). Naviac bol korund opísaný zo xenolitov syenitických (anortoklazitických) hornín v prostredí pliocénnych alkalických bazaltov Cerovej vrchoviny z lokality Pinciná (Hurai et al., 1998) a Gortva (Uher et al., 2006). Modré sfarbenie zafíru z Hajnáčky je spôsobené najmä prítomnosťou prímesí Ti a Fe, naopak zvýšený obsah Cr je príčinou svetloružového sfarbenia niektorých kryštálov, čo je v súlade s údajmi z literatúry (napr. Giuliani et al., 2007). Geologické a horninové prostredie, jemná pravidelná oscilačná zonalita, charakter inklúzií minerálov a tavenín, chemické a najmä izotopové zloženie zafíru z Hajnáčky jednoznačne potvrdzujú jeho magmatogénny vznik a väzbu na vrchnoplášťové horniny syenitického charakteru, obohatené Al aj alkáliami, ktoré boli neskôr v podobe xenolitov vynesené na povrch pliocénnymi až pleistocénnymi magmami alkalických bazaltov. Analogický model vzniku zafíru sa predpokladá pre viaceré jeho svetové výskyty, napr. východná Austrália, Massif Central (Sutherland et al., 1998; Giuliani et al., 2007, 2009).

Poďakovanie: Táto práca bola riešená s finančnou podporou grantu VEGA č. 1/0287/08.

Literatúra:

Böhmer M. & Šímová M., 1976: Kontaktne metasomatická aureola miocénnych intruzív v Kremnických horách. Acta Geol. Geogr. Univ. Comen., Geol., 30, 119-137.

Derco J., Kozáč J. & Očenáš P., 1977: Nové poznatky o minéraloch a genéze sekundárnych kvarcitov lokality Kapka v centrálnom Vihorlate. Mineralia Slov., 9, 185-205.

Ďuďa R., Černý P., Kaličiak M., Kaličiaková E., Töszér J., Ulrych J. & Veselovský F., 1981: Mineralógia severnej časti Slanských vrchov. Mineralia Slov., Monografia, 2, 99 p.

Fiala F., 1954: Některé uzavřeniny z andesitů Slovenského Středohoří. Sbor. Ústř. Úst. Geol., Odd. Geol., 21, 309-357.

Giuliani G., Ohnenstetter D., Garnier V., Fallick A. E., Rakotondrazafy M. & Schwartz D., 2007: The geology and genesis of gem corundum deposits. In: Groat L. A. (ed.): Geology of gem deposits. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 37, 23-78.

Giuliani G., Fallick A. E., Ohnenstetter D. & Pegere G., 2009: Oxygen isotopes composition of sapphires from the French Massif Central: implications for the origin of gem corundum in basaltic fields. Miner. Deposita, 44, 221-231.

Gregáňová M., 2002: Štúdium ťažkých minerálov vulkanosedimentárnej výplne bazaltového maaru – Hajnáčka. Diplomová práca, Kat. mineralógie a petrológie PriF UK, Bratislava, 75 p.

Hurai V., Simon K., Wiechert U., Hoefs J., Konečný P., Huraiová M., Pironon J. & Lipka J., 1998: Miimiscible separation of metalliferous Fe/Ti-oxide melts from fractionating alkali basalt: P-T-fO_2 conditions and two-liquid elemental partitioning. Contrib. Mineral. Petrol., 133, 12-29.

Hvožďara P. & Činčár J., 1972: Korund – akcesorický minerál v stredoslovenských neovulkanitoch. Zbor. Pedagog. Fak. Univ. Šafárik., Prír. Vedy, 11, 143-157.

Marková M. & Štohl J., 1978: Niketoré poznatky o solfatárovej formácií v oblasti Kalinka – Vígľašská Huta. Záp. Karpaty, Sér. Mineral. Petrogr. Geochem. Metalogen., 5, 109-144.

Szádeczky J., 1899: Vom Vorkommen des Korunds in Ungarn. Földtany Közlony, 29, 296-309.

Uher P., Sabol M., Konečný P., Gregáňová M., Táborský Z. & Puškelová Ľ., 1999: Sapphire from Hajnáčka (Cerová Highlands, southern Slovakia). Slovak Geol. Mag., 5, 273-280.

Uher P., Gregáňová, M. & Szakáll S., 2006: Sapphire-bearing syenite xenolith from Gortva, Cerová Mountains, Slovakia. Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series, 5, 124.

Sutherland F. L., Hoskin P. W. O., Fanning C. M. & Coenraads R. R., 1998: Models of corundum origin from alkali basaltic terrains: a reappraisal. Contrib. Mineral. Petrol., 133, 356-372.

Vass D., Konečný V., Túnyi I., Dolinský P., Balogh K., Hudáčková N., Kováčová-Slamková M. & Beláček B., 2000: Origin of the Pliocene Vertebrate bone accumulation at Hajnáčka, southern Slovakia. Geol. Carpath., 51, 69-82.

PRÍJEM A AKUMULÁCIA ARZÉNU VO VYŠŠÍCH RASTLINÁCH – RIZIKO STARÝCH BANSKÝCH ZÁŤAŽÍ

Marek VACULÍK

Katedra fyziológie rastlín, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina B2, 842 15 Bratislava

Arzén (As) je nebezpečný prvok pre všetky živé organizmy. V súvislosti s rastlinami hovoríme o arzéne ako o tzv. neesenciálnom prvku. To znamená, že doteraz nie je známe jeho zapojenie v metabolických dráhach a pre správny rast a vývin rastlín nie je potrebný. Naopak, As ako toxický prvok a vážny kontaminant životného prostredia predstavuje pre rastliny hrozbu.

Do pôdy sa dostáva rôznymi spôsobmi - banskou činnosťou, ale aj používaním pesticídov, insekticídov a herbicídov s obsahom tohto prvku. Okrem toho sa do substrátu dostáva aj počas zavlažovania kontaminovanou úžitkovou vodou (Zhao et al., 2008). Greenwood a Earnshaw (1984) udávajú priemernú koncentráciu As v pôde 1,8 $mg.kg^{-1}$. K podobnému výsledku dospeli aj Wedepohl et al. (1970), ktorí stanovili priemernú hodnotu As v pôde (1,5 $mg.kg^{-1}$) na základe pozorovaní obsahu As v pôdach, ktorým materskou horninou boli granity, bazalty a gabrá. Avšak v pôdach, ktoré sa vyskytovali na sedimentárnych horninách, stanovili priemerne 13 $mg.kg^{-1}$ As. Okrem týchto zistení Bowen et al. (1979) podľa celosvetového priemeru koncentrácií As vo vybraných pôdach uvádzajú ako priemernú koncentráciu tohto polokovu v pôde hodnoty 5 až 6 $mg.kg^{-1}$.

V poslednom čase sa zistilo mnoho zaujímavých informácií o spôsobe príjmu a transportu As v telách vyšších rastlín. As sa vyskytuje v podobe arzeničnanov AsO_3^{4-} a v podobe arzenitanov AsO^{2-}, pričom pre rastliny a všetky živé organizmy je nebezpečnejšia práve druhá skupina (O´Neill, 1995). Arzeničnany sú charakteristické silnou afinitou k oxidom a hydroxidom železa prítomným v pôde, a preto koncentrácia arzeničnanov v pôdnom roztoku je pomerne nízka. Vďaka podobným chemickým vlastnostiam so zlúčeninami fosforu sa v tejto forme päťmocný arzén prijíma do tiel vyšších rastlín najmä prostredníctvom fosfátových transportérov (Zhao et al., 2008). Oveľa nebezpečnejšie sú spomínané päťmocné zlúčeniny – arzenitany. Len nedávno sa zistilo, že v tejto forme je As transportovaný pomocou špecifických prenášačov zo skupiny akvaporínov (aquaporin nodulin26-like intrinsic proteins; NIPs) a v prípade ryže dokonca arzenitany využívajú na vstup do buniek kremíkový transportér Lsi1 (Ma et al., 2008).

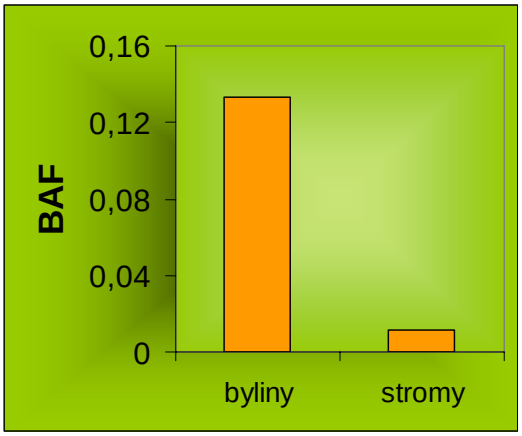
Pre väčšinu rastlinných druhov platí, že obsah As v ich pletivách klesá v smere od koreňa ku listom (O´Neill, 1995). Pri druhoch, ktoré rastú na nekontaminovaných lokalitách sa obsah As pohybuje v rozmedzí 0,009 až 1,5 $mg.kg^{-1}$ suchej hmotnosti (Kabata-Pendias a Pendias, 1984). Zvýšený obsah As sa zistil v druhoch rastúcich sa lokalitách kontaminovaných banskou činnosťou (Pratas et al., 2005; Antosiewicz et al., 2008). Práve príjem a akumulácia As v telách vyšších rastlín môže spôsobovať potenciálne riziko aj pre živočíchov a človeka. Tieto tvrdenia umocňujú aj nedávne zistenia, že napr. ryža je pomerne dobrý akumulátor As a nadmerná konzumácia semien môže spôsobovať zdravotné riziká predovšetkým v krajinách, v ktorých ryža tvorí jeden z hlavných zdrojov obživy (Zhu et al., 2008). V našich podmienkach môže arzén spôsobovať napr. potenciálne nebezpečenstvo pre herbivórne živočíchy (Vaculík et al., 2010). Dôležitou kategóriou sú aj tzv. hyperakumulátory - druhy, ktoré do svojich nadzemných častí akumulujú viac ako 1000 mg As na kg suchej hmotnosti (Porter a Peterson, 1975). Práve tieto druhy nachádzajú svoje uplatnenie v procese fytoremediácií kontaminovaných území.

Vďaka aktívnej baníckej minulosti sa na Slovensku stále vyskytujú oblasti so zvýšeným výskytom rôznych ťažkých a toxických prvkov, vrátane As. Tieto antropogénne výrazne ovplyvnené biotopy – staré banské haldy a odkaliská, sa fytocenologicky výrazne odlišujú od spoločenstiev charakteristických pre daný typ vegetačného stupňa, resp. spoločenstiev okolitého prostredia, ktoré sa vyskytujú na nekontaminovanom substráte. Miera toxicity prvkov, vrátane As, nedovoľuje tieto územia osídliť veľkým spektrom rastlinných druhov, je to umožnené len určitým špecifickým druhom, ktoré majú niekedy charakter indikačných druhov. Dominantné druhy

lokalít s vysokým obsahov kovov a polokovov sa dajú rozdeliť do troch kategórií. Prvú tvoria hyperakumulátory – druhy, ktoré dokážu efektívne prijímať látky z prostredia v zvýšenej miere a ich koncentrácia je v nadzemnej časti rastlín vyššia ako v podzemnej. Tieto druhy predstavujú najlepších kandidátov na ich využitie v procese fytoremediácií vďaka ich veľkému fytoakumulačnému potenciálu. Druhú predstavujú naopak druhy, ktoré sa efektívne bránia príjmu toxických látok do svojich koreňov a nazývajú sa exklúdery. Tretiu skupinu tvoria indiferentné druhy, ktoré dokážu tolerovať určitú koncentráciu toxických látok v pôde ale nevyznačujú sa zvýšeným alebo zníženým príjmom týchto látok do svojich pletív.

Počas rokov 2006-2009 sme na Slovensku uskutočnili skríning šiestich opustených Sb ložísk (Pernek, Pezinok, Dúbrava, Medzibrod, Poproč, Čučma). Na ťažených žilách bol hojne zastúpeným minerálom arzenopyrit, ktorý nebol predmetom ťažby a prechádzal do odpadu. Z opustených banských diel, háld a odpadov sa kontinuálne do prostredia dostáva významné množstvo arzénu a antimónu, ktoré kontaminujú pôdy v okolí týchto opustených ložísk (Chovan et al., 2009). Cieľom predkladanej práce bolo zhodnotiť celkový stav vegetácie osídľujúcej staré banské haldy a odkaliská. V nadzemných pletivách dominantných druhov osídľujúcich študované lokality sme stanovili koncentrácie vybraných prvkov, vrátane As. Významným výsledkom je nájdenie jedného druhu bylín – pichliača lepkavého (*Cirsium erisithales*) s vysokou koncentráciou As v nadzemných častiach (948,8 $mg.kg^{-1}$), ktorá sa približuje hranici hyperakumulácie (1000 $mg.kg^{-1}$ As v sušine nadzemnej časti). Navyše ide o druh tvoriaci pomerne veľkú biomasu, čo zvyšuje jeho hodnotu ako potenciálne vhodného druhu na fytoextrakciu. K druhom, pri ktorých sme zistili skôr fytostabilizačný potenciál na skúmaných lokalitách, patrí smrek obyčajný (*Picea abies*) a záružlie močiarne (*Caltha palustris*). Pri týchto druhoch je dôležité, aby bol pomer obsahu As v nadzemnej a podzemnej časti čo možno najnižší (As shoot/As root ratio). Veľká väčšina autochtónnych drevín Slovenska sa nevyznačuje zvýšeným akumulačným potenciálom As. Naopak, v prípade našich drevín môžeme skôr hovoriť o ich fytostabilizačnom potenciáli (Obr.1).

Podľa miery kontaminácie vyšších rastlín As na študovaných lokalitách sme vybrali dva druhy vyšších rastlín – skorocel prostredný (*Plantago media*) a púpava lekárska (*Taraxacum officinale*), pri ktorých by sa dalo uvažovať o ich využití na fytoextrakčné procesy, aj keď obsah kontaminantov v ich pletivách nedosahuje hodnoty rastlín s hyperakumulačnými vlastnosťami.



Obr.1 Bioakumulačný faktor As (BAF; koncentrácia As v rastline/koncentrácia As v pôde) v bylinách a stromoch rastúcich na starých banských územiach po ťažbe As-Sb rúd na Slovensku

Dôležitým zistením je fakt, že veľká väčšina rastlín s výraznými fytoakumulačnými vlastnosťami As súčasne patrí medzi liečivé rastliny využívané v tradičnej ľudovej medicíne, preto zber týchto druhov na kontaminovaných plochách môže predstavovať riziko intoxikácie organizmu. Zvýšený obsah As v nadzemných častiach vyšších rastlín predstavuje súčasne riziko intoxikácie herbivórnych živočíchov, pričom pomocou potravových reťazcov sa takto kontaminanty môžu dostať až ku človekovi. Vzhľadom na pomerne vysoké obsahy rôznych toxických kovov, vrátane As v pôdach, vodách a aj v biote, vyskytujúcej sa na lokalitách kontaminovaných starou banskou činnosťou, je potrebné tieto lokality neustále monitorovať. Získané výsledky sú zaujímavé aj z praktického hľadiska využitia rastlín pre fytoremediačné účely, avšak mechanizmy príjmu, translokácie a distribúcie arzénu v rastlinách rastúcich na starých banských záťažiach vyžadujú ďalšie štúdium.

Poďakovanie: Práca bola podporená grantmi APVV č. 0268-06, VEGA 1/0472/10 a je súčasťou riešenia COST Action FA 0905.

Literatúra

Antosiewicz, D.M., Escude-Duran, C., Wierzbowska, E., Sklodowska, A., 2008. Indigenous Plant species with the potential for the phytoremediation of arsenic and metals contaminated soil. Water Air Soil Pollut 193: 197-210.

Bowen, H.J.M., 1979. Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, London.

Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1984. Chemistry of the elements. Pergamon, Oxford.

Chovan, M., Lalinská, B., Šottník, P., Jurkovič, Ľ., Jankulár, M., Klimko, T., 2009: Evaluation of contaminated areas affected by Sb mining (Slovakia). In: Contaminated Sites, Bratislava 2009. Ekotoxikologické centrum Bratislava, 2009. s. 177-182

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 1984. Trace Elements in Soil and Plants. CRC Press, Boca, Raton.

Ma, J.F., Yamaji, N., Mitani, N., Xu, X.Y., Su, Y.H., McGrath, S.P., Zhao, J.F., 2008: Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain. PNAS, USA 105: 9931-9935.

O´Neill, P. 1995. Arsenic. In: Alloway, B.J. (Ed.) Heavy Metals in Soils. Chapman and Krall, Glasgow, pp. 105-121.

Porter, E.K., Peterson, P.J. 1975. Arsenic accumulation by plants on mine waste (United Kingdom). Sci. Total Env. 4: 365-371.

Pratas, J., Prasad, M.N.V., Freitas, H., Conde, L. 2005. Plants growing in abandoned mines of Portugal are useful for biogeochemical exploration of arsenic, antimony, tungsten and mine reclamation. J. Geochem. Explor. 85: 99-107.

Vaculík, M., Lux, A., Lalinska, B., Jurkovič, L., Šottnik, P. 2010. Potential of arsenic accumulation in plants growing on old mining sites. SEB Annual Main Meeting, June 30th – July 3rd, 2010, Prague, p. 360.

Wedepohl, K.H. 1970. Handbook of Geochemistry. Springer, Berlin.

Zhao, F.J., Ma, J.F., Meharg, A.A., McGrath, S.P. 2008. Arsenic uptake and metabolism in plants. New Phytologist 181: 777-794.

Zhu, Y.G., Williams, P.N., Meharg, A.A. 2008. Exposure to inorganic arsenic from rice: a global health issue? Environ. Poll. 154: 169-171.

INTERPRETÁCIA PROVENIENCIE SEDIMENTOV MALUŽINSKÉHO SÚVRSTVIA NA ZÁKLADE ICH GEOCHEMICKÉHO ZLOŽENIA

Marek VĎAČNÝ[1] a Jozef VOZÁR[2]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; vdacnym@fns.uniba.sk
[2]Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, P.O.BOX 106, 840 05 Bratislava

Úvod a formulácia cieľa

Geochemické zloženie terigénnych sedimentárnych hornín je funkciou komplexného vzájomného pôsobenia rôznych podmienok, napríklad proveniencie, zvetrávania, transportu, diagenézy, rôznych stupňov premeny a podobne. Primárnym obmedzením zloženia sedimentov sú paleotektonické udalosti (Pettijohn et al., 1972; Blatt et al., 1980). Vzťahy medzi atribútmi platňovo-tektonického prostredia (napr. platňová interakcia, platňová nestálosť, hĺbka pochovania, geotermálne a tlakové gradienty) a inými podmienkami genézy ako sú proveniencia, reliéf, fyzikálne vytriedenie a diagenéza, významne ovplyvňujú zloženie klastických sedimentárnych hornín.

Rozvoj platňovo-tektonickej teórie a detailných petrografických štúdií pieskovcov zo sedimentárnych sekvencií viedol k vypracovaniu množstva detritických modálnych diskriminantov, ktoré sú zamerané na určenie tektonického prostredia pôvodných bazénov (napr. Dickinson et al., 1983). Takéto štúdie boli doplnené podobným výskumom realizovaným na recentných sedimentoch známeho platňovo-tektonického prostredia (napr. Potter, 1984; Yerino & Maynard, 1984) a v súčasnosti sú už celkom uspokojivo zavedené charakteristické modálne zloženia pre pieskovce odlišných tektonických prostredí.

Aplikácia petrografickej metódy sa bežne obmedzuje na pieskovce a preto sa medzivrstevné ílovcovo-kalovcové členy sedimentárnych sekvencií veľmi nepoužívajú na účely zistenia proveniencie a tektonického prostredia (Blatt, 1985). Toto obmedzenie sa však nevzťahuje na súhrnné chemické údaje. Geochémia sedimentárnych hornín odráža prevažne povahu a podiel ich detritických zložiek a teda aj ich provenienciu a samozrejme paleotektonický osud príslušných študovaných sekvencií. Vďaka tejto skutočnosti mohli rôzni autori (napr. Bhatia, 1983; Bhatia & Crook, 1986; Roser & Korsch, 1986) vyvinúť chemické diskriminanty, ktoré predstavujú doplnok k petrografickému prístupu. Napriek množstvu publikovaných prác chemická diskriminácia zaostáva za diskrimináciou, ktorú ponúka petrografia.

Cieľom tohto príspevku je predstaviť petrografické a geochemické charakteristiky niektorých sekvencií permských sedimentov malužinského súvrstvia patriacich do *ipoltickej skupiny* (sensu Vozárová & Vozár, 1981) príkrovového systému hronika v Malých Karpatoch a z tohto hľadiska odvodiť ich provenienciu.

Vymedzenie územia

V Malých Karpatoch, medzi Smolenicami, Lošoncom a Sološnicou, sú zachované v bazálnej časti príkrovovej jednotky hronikum tektonicky redukované zvyšky ipoltickej skupiny zastúpené len sporadicky nižnobocianskym súvrstvím, ale v prevažnej miere malužinským súvrstvím (Vozárová & Vozár, 1988). Malužinské súvrstvie predstavuje aj v Malých Karpatoch klastickú, cyklicky usporiadanú sedimentárnu sekvenciu, kombinovanú s výlevmi bazaltov a andezitov, s častými polohami vulkanoklastík, len sporadicky s medzivložkami chemogénnych sedimentov – karbonátov a evaporitov. Pre vnútornú stavbu malužinského súvrstvia je charakteristický vývoj troch veľkých sedimentárnych cyklov s výrazným zjemňovaním sedimentov do ich vrchných častí (Vozárová & Vozár, 1988). Synsedimentárny vulkanizmus je viacfázový, pričom jeho produkty sú najviac zastúpené v prvom a treťom megacykle. Synsedimentárny dacitovo-andezitový vulkanizmus je aj v Malých Karpatoch reprezentovaný nielen viacnásobne opakovanými efuzívnymi telesami, ale aj množstvom redeponovaného vulkanoklastického materiálu a niekoľkými polohami tufov.

Materiál a metódy

Na uskutočnenie vytýčeného cieľa boli využité *terénne* a *laboratórne metódy*. Terénny výskum pozostával zo štúdia profilov, ich litologického spracovania a odberu reprezentatívneho súboru čerstvých geochemických vzoriek sedimentov malužinského súvrstvia, nielen z hlavných priečnych profilov, ale lokálne podľa geologickej situácie aj z vybraných lokalít, ktoré boli dostupné na území budovanom ipoltickou skupinou v pohorí Malé Karpaty (teritoriálne jz. od Smoleníc a Lošonca až po západný okraj pohoria j. od Sološnice, lokalita Petrklín). Následne boli zo vzoriek vyhotovené výbrusy, ktoré boli študované v polarizačnom mikroskope. Po petrografickom rozbore bol vybraný súbor reprezentatívnych vzoriek na geochemické štúdium. Tridsaťjeden vzoriek (27 pieskovcov, 3 vulkanoklastické sedimenty a 1 bridlica) bolo chemicky analyzovaných za účelom získania koncentrácií hlavných a stopových prvkov v ACME Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd. Hlavné prvky a niekoľko minoritných prvkov bolo analyzovaných atómovou emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (ICP-AES) a stopové prvky a prvky vzácnych zemín (REE) boli analyzované pomocou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS).

Výsledky a diskusia

Petrografická charakteristika je venovaná hlavne pieskovcom, ktoré predstavujú prevládajúci člen malužinského súvrstvia, avšak pri štúdiu jednotlivých profilov boli dokumentované a odobraté aj vzorky z ďalších dvoch typov sedimentárnych hornín.

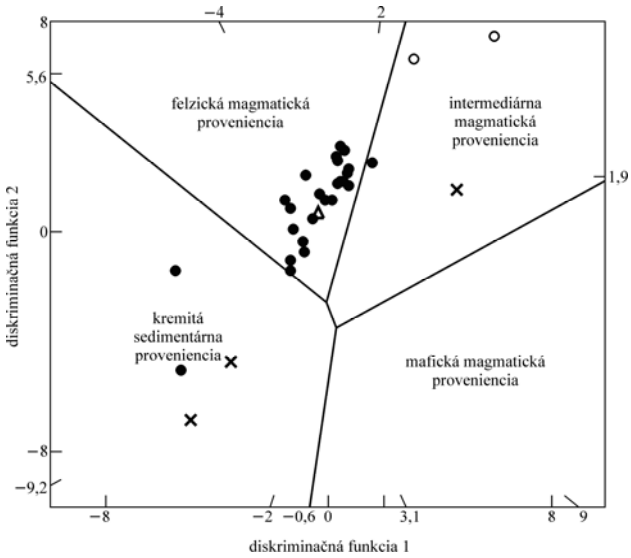
Pieskovce malužinského súvrstvia sú prevažne červenosivé, fialovočervené, červenohnedé a fialovosivé hrubozrnné, strednozrnné až drobnozrnné sedimenty s ostrohranným rozpadom. Niektoré obsahujú intraformačné závalky ílovcového a prachovcového zloženia, prípadne značnú prímes vulkanogénnej zložky. Na odkryvoch je možné pozorovať lavicovitosť, miestami vrstevnatosť, vrstevnú bridličnatosť a šikmú lamináciu. Textúra pieskovcov je najčastejšie masívna a horizontálne laminovaná. Z deformačných textúr sú pozorované stopy po vtláčaní. Tieto pieskovce zodpovedajú petrograficky arkózam alebo arkózovým arenitom. Štruktúra je subangulárne až semioválne psamitová, nerovnomerne zrnitá, pórová. Prevládajúcou zložkou v minerálnom zložení klastickej piesčitej frakcie je kremeň. K ďalším základným stavebným zložkám patria živce (ortoklas, mikroklín, mikropertit, plagioklasy), ktoré sú sprevádzané klastickými sľudami. Pomerne hojné sú úlomky hornín, z ktorých najrozšírenejšími sú úlomky zo synsedimentárnych vulkanitov, a vyskytujú sa aj intraklasty červených ílovitých bridlíc. Zistené boli úlomky kyslých vulkanitov mikrokryštalickej, felzitovej, blastofelzitovej a mikroaplitovej štruktúry; intermediárnych až bázických vulkanitov hyalopilitovej, pilotaxitovej a trachytovej štruktúry; limonitizovaného a rekryštalizovaného vulkanického skla; granitoidov; sericitických a kremitých fylitov a sericitických a muskovitických metakvarcitov. Z akcesorických minerálov boli pozorované zirkón, turmalín, apatit, rutil, titanit, magnetit, ilmenit a granáty. Základná hmota pieskovcov je slabo rekryštalizovaná, zmenená na illit-sericitový agregát s obsahom zŕn kremeňa, karbonátov, chloritu a hematitového pigmentu. Bežne je zachovaný kremitý, karbonátový, sericitový a železitý cement.

Vulkanoklastické sedimenty predstavujú kryštaloklastické, kryštalo-litoklastické a lito-kryštalovitroklastické tufity so základnou hmotou hyalinnou, terigénnou a hlavne sklovitou popolovou. Farba tufitov je sivozelená, zelenkavá a hnedozelená. Zrnitostne prevládajú popolové, pieskové a brokové tufity. Lokálne boli popísané aj výskyty s drobnými lapilmi (Vozár 1967), ktoré sme pri súčasnom výskume nenašli. Textúra tufitov je často brekciovitá, piesková s laminovanou vrstevnatosťou a s pozorovaným jemným gradačným zvrstvením. Vulkanoklastiká majú litoklastickú, lito-kryštaloklastickú, kryštalo-vitroklastickú štruktúru so sklo-popolovou, hyalinnou a pieskovou základnou hmotou.

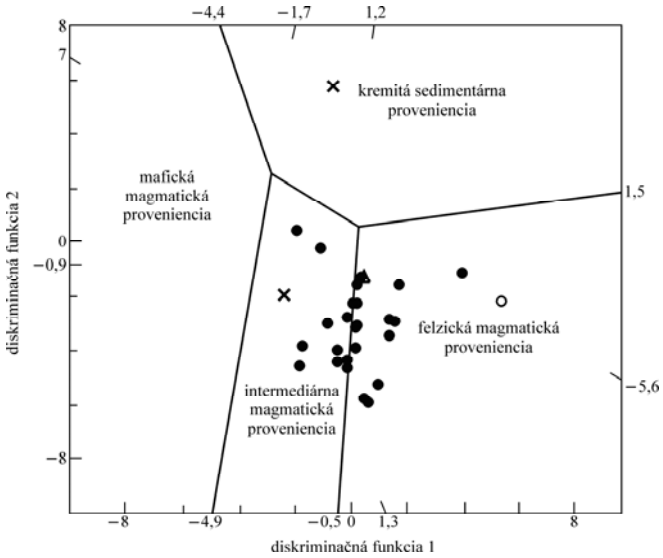
Na stavbe prevažne jemných **prachovito-ílovitých bridlíc** sa v podstate podieľajú dve zložky: 1. slabo rekryštalizovaná ílovitá hmota, ktorá je výrazne obohatená o železitý pigment; 2. klastické zrná prachovej veľkosti, medzi ktorými podstatnú časť tvoria klastické sľudy, kremeň, prípadne živce. Štruktúra horniny je blastoaleuro-pelitová.

Geochémia. Roser & Korsch (1988) navrhli diskriminačný funkčný diagram na rozlišovanie sedimentov, ktorých proveniencia je predovšetkým mafická, intermediárna alebo felzická magmatická a kremitá sedimentárna. Ich analýza bola založená na 248 chemických analýzach, v ktorých sa Al_2O_3/SiO_2, K_2O/Na_2O a $Fe_2O_{3(tot)}$ + MgO ukázali ako najcennejšie diskriminanty. Diagram prvých dvoch diskriminačných funkcií založený na oxidoch Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na a K veľmi efektívne rozlišuje medzi štyrmi provenienciami (Obr. 1).

Takmer všetky sedimenty malužinského súvrstvia sa v tomto diagrame premietajú v poli felzickej magmatickej proveniencie, čo poukazuje na deriváciu klastického materiálu hlavne z kyslých pluto-



Obr. 1. Diskriminačný funkčný diagram pre provenienčné znaky pieskovcovo-kalovcových suít využívajúci hlavné prvky (podľa Roser & Korsch 1988) spolu so sedimentmi malužinského súvrstvia. Symboly: *plný krúžok* – pieskovce, *prázdny krúžok* – vápnité pieskovce, *trojuholník* – bridlice, *krížik* – vulkanoklastické sedimenty.



Obr. 2. Diskriminačný funkčný diagram pre provenienčné znaky pieskovcovo-kalovcových suít využívajúci pomery hlavných prvkov (podľa Roser & Korsch 1988) spolu so sedimentmi malužinského súvrstvia. Symboly: *plný krúžok* – pieskovce, *prázdny krúžok* – vápnité pieskovce, *trojuholník* – bridlice, *krížik* – vulkanoklastické sedimenty.

nických a vulkanických hornín. Problém biogénneho CaO v $CaCO_3$ a tiež biogénneho SiO_2 možno obísť použitím pomerového diagramu, v ktorom sú diskriminačné funkcie založené na pomeroch TiO_2, $Fe_2O_{3(tot)}$, MgO, Na_2O a K_2O k Al_2O_3 (Obr. 2). Tento pomerový diskriminačný diagram nie je tak účinný ako prvý spomínaný, ktorý je založený na neupravených oxidoch. V tomto diagrame študované sedimenty opäť zaberajú najmä pole felzickej magmatickej proveniencie, no badať tiež výrazné presahy do poľa intermediárnej magmatickej proveniencie, čo poukazuje zase na príspevok z dominantne andezitových hornín (Obr. 2).

Záver

Výsledky získané geochemickým štúdiom klastických sedimentov malužinského súvrstvia poukazujú na prevažne felzický až intermediárny magmatický pôvod ich klastického materiálu. Tento poznatok je v súlade s petrografickou analýzou, pri ktorej boli zistené úlomky hornín a minerálov pochádzajúce z granitoidov, z vulkanosedimentárnej formácie premenenej do nízkeho stupňa metamorfózy a zo synsedimentárnych vulkanitov dacito-andezitového a andezito-bazaltového charakteru.

Poďakovanie. Tento príspevok vznikol vďaka podpore Grantu Univerzity Komenského č. UK/236/2010.

Literatúra

Bhatia M. R., 1983: Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. J. Geol. 91, 611–627.

Bhatia M. R. & Crook K. A. W., 1986: Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. Contrib. Mineral. Petrol. 92, 181–193.

Blatt H., 1985: Provenance studies and mudrocks. J. Sediment. Petrol. 55, 69–75.

Blatt H., Middleton G. V. & Murray R. C., 1980: Origin of sedimentary rocks. 2nd ed. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, New Jersey, 782 pp.

Dickinson W. R., Beard L. S., Brakenridge G. R., Erjavec J. L., Ferguson R. C., Inman K. F., Knepp R. A., Lindberg F. A. & Ryberg P. T., 1983: Provenance of North American Phanerozoic sandstones in relation to tectonic setting. Geol. Soc. Am. Bull. 94, 222–235.

Pettijohn F. J., Potter P. E. & Siever R., 1972: Sand and sandstones. Springer-Verlag, Berlin-Heildelberg, New York, 618 pp.

Potter P. E., 1984: South American modern beach sand and plate tectonics. Nature 311, 645–648.

Roser B. P. & Korsch R. J., 1986: Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO_2 content and K_2O/Na_2O ratio. J. Geol. 94, 635–650.

Roser B. P. & Korsch R. J., 1988: Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data. Chem. Geol. 67, 119–139.

Vozár J. 1967: Petrografická charakteristika melafýrov Malých Karpát. Geol. Práce, Správy 41, Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 153–165.

Vozárová A. & Vozár J., 1981: Litostratigrafická charakteristika mladšieho paleozoika hronika. Mineralia slov. 13, 385–403.

Vozárová A. & Vozár J., 1988: Late Paleozoic in West Carpathians (Mladšie paleozoikum v Západných Karpatoch). Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava, 314 pp.

Yerino L. N. & Maynard J. B., 1984. Petrography of modern marine sands from the Peru-Chile Trench and adjacent areas. Sedimentology 31, 83–89.

VYUŽITIE MAGNETICKEJ SUSCEPTIBILITY PRI HODNOTENÍ KONTAMINÁCIE ANTROPOGÉNNYCH SEDIMENTOV (LOKALITA ZEMIANSKE KOSTOĽANY)

Veronika VESELSKÁ, Denisa CVEKOVÁ, Ondrej ĎURŽA

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina 1, 842 15 Bratislava, *e-mail:* veselska@fns.uniba.sk

Úvod

Magnetometria ako geofyzikálna metóda skúmajúca prirodzené geofyzikálne polia (vrátane globálneho stacionárneho magnetického poľa Zeme) je efektívne využívaná aj z environmentálneho hľadiska pri meraniach prejavov magnetizácie vzoriek, ktoré sú dôležité pri interpretácii magnetických anomálií a geomagnetických zmien. Pre rýchle a prvotné posúdenie kontaminácie pôd antropogénnym materiálom elektrárenského popola v lokalite Zemianske Kostoľany bola použitá metóda tzv. pôdnej magnetometrie. Zvýšené hodnoty magnetickej susceptibility pôdnych vzoriek v porovnaní s pozadím indikujú zvýšené obsahy kovov v pôdach (Kapička et al., 2000). Keďže pôvodné fluvizeme v študovanej oblasti boli prekryté kontinuálnou vrstvou popola a tá následne v rámci remediácie pôdou z rôznych a neznámych oblastí Slovenska, vybrané vzorky predstavujú heterogénnu zmes pôdy a popola a charakterizujeme ich ako antropogénne popolové sedimenty. Za účelom zhodnotenia priestorovej distribúcie znečistenia kovmi a arzénom bola vytvorená sieť profilov na ploche cca 2 km^2 pozdĺž nivnej terasy približne 60 m východne od odkaliska elektrárenského popola v Zemianskych Kostoľanoch. Magnetická susceptibilita (κ) bola v profiloch meraná kappametrom v rôznych hĺbkových úrovniach: 0 cm (na povrchu, I. horizont), 10 cm (II. horizont), 20 cm (III. horizont) a 40 cm. (IV. horizont). Vzorky antropogénnych popolových sedimentov majú rôznu magnetickú susceptibilitu v závislosti od prítomnosti feromagnetických častíc, ktoré sa v nich nachádzajú. Zo zdrojového materiálu elektrárenského popola v antropogénnych sedimentoch môžu prispievať k magnetizmu najmä čiastočky oxidov Fe (magnetit, maghemit), vznikajúce počas spaľovania hnedého uhlia pre potreby tepelnej elektrárne ENO Nováky. Magnetická susceptibilita je ovplyvnená aj obsahom humusu v pôdach (Mullins, 1977).

Odber a spracovanie vzoriek antropogénnych sedimentov

Odberové miesta (25 reprezentatívnych odberových miest) boli lokalizované systémom GPS s cieľom vymedziť hranice kontaminácie arzénom a vybranými kovmi. V rámci jednotlivých odberových miest boli odobrané cca 2 kg materiálu v každej zo 4 sledovaných hĺbkových úrovní. Vzorky antropogénnych sedimentov boli spracované štandardným spôsobom (voľné sušenie v laboratórnych podmienkach, homogenizácia, sitovanie na frakciu < 1 mm). Komplexná chemická analýza vzoriek bola realizovaná v ACME Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver, Canada) metódami ICP-ES resp. ICP-MS.

Výsledky

1. *Celkové obsahy hlavného kontaminantu - arzénu vo vzorkách*

Interval koncentrácií As vo vzorkách je pomerne široký (18 - 939 mg/kg), pričom obsahy As sa zvyšujú s rastúcou hĺbkou a klesajú so vzdialenosťou od zdroja kontaminácie (od odkaliska elektrárenských popolov). Fenomén nárastu obsahu kontaminantu v hlbších úrovniach súvisí s jeho väzbou na minerálne zložky popola (Bolanz et al., 2010), ktorý predstavuje hlavný materiál v hĺbke > 30 cm, zatiaľ čo vrchné horizonty sú tvorené antropozemou z rôznych zdrojov. Najvyššie obsahy As boli potvrdené buď v bezprostrednej blízkosti odkaliska alebo v smere hlavného rozptylu elektrárenského popola po ekologickej katastrofe v podobe pretrhnutia hrádze odkaliska v r.1965 (Jurkovič et al., 2010).

2. *Zhodnotenie kontaminácie územia na základe hodnôt magnetickej susceptibility*

Najvyššie hodnoty magnetickej susceptibility boli zistené v blízkosti odkaliska a rovnako ako koncentrácie As so vzdialenosťou od zdroja klesajú.

Lokálne ložiská popola spôsobujú prudké nárasty hodnôt magnetickej susceptibility aj vo vzorkách vzdialenejších od odkaliska. Priemerné hodnoty v jednotlivých hĺbkach boli $1{,}91.10^{-3}$, $2{,}08.10^{-3}$, $1{,}92.10^{-3}$ a $2{,}75.10^{-3}$ postupne pre horizonty I., II., III. a IV. Celkovo najvyššie hodnoty boli namerané v hĺbke 40 cm v intervale $1{,}88\text{-}3{,}99.10^{-3}$ j. SI, čo potvrdzuje vysoké koncentrácie Fe v popole, s ktorým je úzko spojený aj výskyt As. Na hladine štatistickej významnosti $p < 0{,}05$ boli zistené štatisticky významné korelačné vzťahy medzi obsahmi Fe a magnetickou susceptibilitou ($r = 0{,}6833$) a s celkovými obsahmi As v tejto hĺbke ($r = 0{,}7528$). Druhá najvyššia priemerná hodnota magnetickej susceptibility $2{,}08.10^{-3}$ j. SI bola zistená v hĺbke 20 cm, čo môže súvisieť práve s prítomnosťou organických látok, ktoré sú kumulované prevažne vo vrchnejších horizontoch. Potvrdila to aj zistená štatisticky významná kladná korelácia medzi celkovým obsahom organického uhlíka a magnetickou susceptibilitou v tejto hĺbke ($r = 0{,}4703$, $p = 0{,}031$). Fónové hodnoty magnetickej susceptibility pre nekontaminované kultúrne lúčne pôdy sa pohybujú v intervale 15 až 30.10^{-5} j. SI (Mikľajev a Žogolev, 1990, Ďurža, 2003). Hodnoty z intervalu 1,49 – 3,99. 10^{-3} j. SI namerané na nivnej terase v Zemianskych Kostoľanoch sú desaťnásobne vyššie, čo je spôsobené pochovaným elektrárenským popolom s vysokou koncentráciou Fe i As.

Záver

Rovnaký trend zmeny hodnôt magnetickej susceptibility a obsahov As a kovov v antropogénnych sedimentoch naznačuje, že pôdna magnetometria je veľmi perspektívna doplnková metóda pre účely identifikácie a mapovania v oblastiach výrazne kontaminovaných kovmi, môže indikovať lokálne variácie v podmienkach pôdotvorného procesu. Ako metóda je ekonomicky nenáročná a rýchla, umožňuje kolekciu veľkého množstva dát potrebných pri štatistickej a grafickej interpretácii priestorovej distribúcie magnetických parametrov týkajúcich sa antropogénneho i geogénneho znečistenia pôd.

Poďakovanie: Práca vznikla s podporou grantovej úlohy VEGA projekt č. 1/0312/08 a VEGA projekt č. 1/0238/08.

Literatúra

Bolanz, R. M., Majzlan, J., Jurkovič, Ľ., Göttlicher, J., 2010: Speciation of arsenic in brown-coal fly ashes from central Slovakia. *Acta Mineralogica-Petrographica*, 6, 321

Ďurža, O., 2003: Využitie pôdnej magnetometrie v environmentálnej geochémii ťažkých kovov. *Acta Geologica Universitatis Comenianae*, 58, 29 – 55

Jurkovič, Ľ., Hiller, E., Veselská, V. & Peťková, K., 2010: Arsenic concentrations in soils impacted by dam failure of coal-ash pond in Zemianske Kostoľany, Slovakia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, submitted.*

Kapička, A., Jordanova, N., Petrovský, E. & Ustjak, S., 2000: Magnetic stability of power plant fly-ash in different soil solutions. *Physics and Chemistry of the Earth (A)*, 25, 431 – 43

Mikľajev, J.V. & Žogolev, S.L., 1990: O prostranstvennoj svjazi anomalij magnitnoj vosprijimčivosti počv s litogeochemičeskimi oreolami rudnych elementov. *Vest. Leningr. Un-ta*, 14, 26 - 33

Mullins, C.E., 1977: Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science – a Review. *Journal of Soil Science*, 28, 223 – 246

GEOCHEMICKÝ MODEL MOKŘADNÍHO SYSTÉMU

Josef ZEMAN

Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika, e-mail: jzeman@sci.muni.cz

Úvod

Nevýhodou využití přírodních mokřadních systémů pro čištění důlních a dalších kontaminovaných vod je to, že jejich působení není plně pod technologickou kontrolou a do jejich funkce zasahují i vnější přirozené vlivy, jako jsou sezónní změny teplot, proměnlivé množství srážek, koncentrací oxidu uhličitého v atmosféře a s tím spojené kolísání pH a další vlivy. Pro spolehlivé využití přírodních mokřadních systémů je proto nutná detailní znalost mechanismu probíhajících procesů a jejich závislost na těchto parametrech.

Geochemický model

Dlouhodobé sledování funkce zlatohorského mokřadu, který vznikl přirozenou cestou v místě průsaku důlních vod pod odkalištěm, umožnilo vytvořit obecný geochemický model procesů v přírodních mokřadních systémech. Jako modelovací nástroj byl použit Geochemist´s Workbench (Bethke 2009). Jako výchozí bod pro modelování geochemie přírodního mokřadu ve Zlatých Horách bylo vzato typické složení vody vytékající u utěsněného vrtu P4, které dobře reprezentuje důlní a podzemní vody, prosakující či vytékající na povrch na mnoha lokalitách. Modelové složení vody je uvedeno v tab. 1.

Tato voda je nasycena vůči chalcedonu (koncentrace rozpuštěného SiO_2 v přírodních vodách často splňují podmínku nasycení vůči chalcedonu, přestože reálně chalcedon nevzniká), pro ostatní minerály, které se mohou srážet, je výrazně nenasycena. Vzhledem k nízkému oxidačně-redukčnímu potenciálu je téměř všechno rozpuštěné železo přítomno jako volné dvojmocné ióny. Mangan je také dvojmocný, zhruba dvě třetiny jsou přítomny jako volné ióny a třetina v podobě komplexu $MnSO_4(aq)$. Voda je silně přesycena volným $CO_2(aq)$, který dosahuje zhruba pětadvacetinásobné koncentrace, než by odpovídalo rovnováze s atmosférou. Neobsahuje žádný rozpuštěný kyslík.

Tab. 1 Složení vody, která vstupuje do přírodního mokřadního systému ve Zlatých Horách. Hodnota HCO_3^{-}* je celkový obsah rozpuštěných karbonátových látek v podobě HCO_3^{-}.

parametr	jednotky	Modelová voda
teplota	°C	10
pH		5,70
Eh	mV	270
mineralizace	$mg.l^{-1}$	1 500
Na	$mg.l^{-1}$	9
K	$mg.l^{-1}$	6
Ca	$mg.l^{-1}$	291
Mg	$mg.l^{-1}$	47
Mn	$mg.l^{-1}$	16
Fe	$mg.l^{-1}$	45
HCO_3^{-*}	$mg.l^{-1}$	155
SiO_2	$mg.l^{-1}$	5,1
SO_4^{2-}	$mg.l^{-1}$	981
Cl^{-}	$mg.l^{-1}$	9

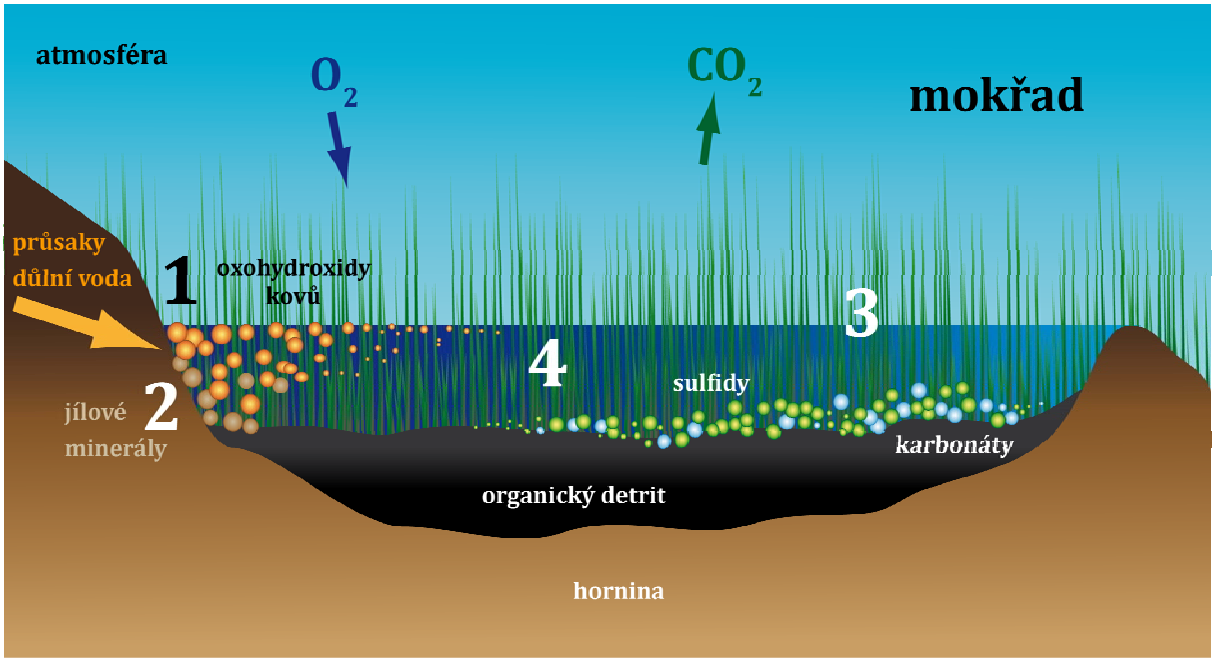
Při vstupu do přirozeného mokřadního systému se dostává voda do kontaktu s atmosférou a zároveň do kontaktu s odumřelými zbytky rostlin (organickým detritem), což vytváří v různých částech mokřadu rozdílné podmínky. Model přirozeného přírodního mokřadu s vyznačením jednotlivých částí je uveden na obr. 1.

Z atmosféry se ve vodě rozpouští kyslík a působí oxidačně na přítomné rozpuštěné látky. Zároveň dochází k postupnému ustavení rovnováhy s atmosférickým $CO_2(g)$. Pokud by to byl jediný proces, který ovlivňuje složení vody, pak dojde k úplné oxidaci rozpuštěného dvojmocného železa a manganu a srážení jejich minerálů. Dvojmocné železo je oxidováno kyslíkem a sráží se jarosit podle rovnice

$$3\ Fe^{2+} + 0{,}75\ O_2 + 4{,}5\ H_2O + K^{+} + 2\ SO_4^{2-} \rightarrow KFe_3(SO_4)_2(OH)_6(s) + 3\ H^{+} \quad (1)$$

To vede k poklesu pH až na hodnotu kolem 4,7. Postupná oxidace dvojmocného železa způsobuje, že se voda přesytí i vzhledem hydroxidu železitému, který se začne také srážet. To vede k dalšímu poklesu pH v souladu s rovnicí

$$Fe^{2+} + 2{,}5\ H_2O + 0{,}25\ O_2 \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 2\ H^{+} \quad (2)$$



Obr. 1 Model přirozeného přírodního mokřadu. Význam jednotlivých oblastí a vlastní procesy jsou podrobně rozebrány v textu.

až na hodnotu kolem 3,6. Koncentrace rozpuštěného železa se sníží na hodnotu kolem 6 mg.l^{-1}. Zatímco oxidace dvojmocného železa začíná už při parciálním tlaku kolem 10^{-43} a končí při parciálním tlaku kyslíku kolem 10^{-15}, je pro oxidaci dvojmocného manganu nutné, aby parciální tlak kyslíku dosáhnul hodnoty 10^{-5}. Tím dochází ke zřetelnému oddělení srážení manganu od železa. Oxidovaný mangan se sráží v podobě pyrolusitu MnO_2 podle rovnice:

$$Mn^{2+} + 0{,}5\ O_2 + H_2O \rightarrow MnO_2(s) + 2\ H^+ \qquad (3)$$

Tento proces vede k dalšímu okyselení prostředí až na konečnou hodnotu pH kolem 3,5. Koncentrace rozpuštěného Mn se sníží na nulovou hodnotu, další pokles pH vede k tomu, že se část již dříve vysráženého hydroxidu železitého opět rozpustí a koncentrace rozpuštěného železa vzroste na 15 mg.l^{-}.

$$^{1}Fe(OH)_3(s) + 3\ H^+ \rightarrow 3\ H_2O + Fe^{3+} \qquad (4)$$

Důlní voda se zbaví značné části původně rozpuštěného železa a téměř veškerého manganu, její celková mineralizace však zůstane vysoká (sníží se jen o cca 12 %) a velmi negativním jevem zůstává silné okyselení prostředí.

V případě kontaktu s horninou a jejími minerály bude kyselá interakce důlní vody s atmosférou tlumena interakcí s horninotvornými minerály. Jako ilustrativní příklad je možné uvést interakci s anortitem $CaAl_2(SiO_4)_2$, který se v těchto podmínkách nejprve přeměňuje za spotřeby protonů na kaolinit $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ podle reakce

$$CaAl_2(SiO_4)_2(s) + 2\ H^+ + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) \qquad (5)$$

V reálném systému jsou vzájemné interakce složitější, ale vždy při nich dochází ke spotřebě protonů a tím k otupení kyselé reakce. Důlní voda se interakcí s horninotvornými silikáty zbaví prakticky veškerého rozpuštěného železa a manganu. Příznivým faktorem je, že se pH zvýší na hodnoty obvyklé pro povrchové prostředí.

V přirozeném přírodním mokřadu přichází důlní voda do styku se zbytky odumřelých rostlin, které jsou v různém stupni rozloženy na základní organické látky. Postupnou degradací původních složitých organických látek vznikají jednodušší organické látky – alkoholy, aldehydy, fenoly a organické kyseliny než se úplně rozloží na oxid uhličitý CO_2 a vodu. Jedná se vždy o velmi bohatou směs složitých organických látek, kterou není možné jednoduše modelově uchopit, jejich oxidaci je však možné popsat pomocí jednoduché reakce

$$CH_2O + H_2O \rightarrow CO_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \qquad (6)$$

kde CH_2O označuje průměrné složení organických látek rostlin a živých organismů. Všechny přírodní organické látky vykazují silnou tendenci k vlastní oxidaci a svou vysokou schopností uvolnit elektrony působí silně redukčně na okolní prostředí. V důlních vodách se nacházejí organické látky jako akceptor elektronů síru v síranových ionech

$$SO_4^{2-} + 8\ e^- + 10\ H^+ \rightarrow H_2S + 4\ H_2O \qquad (8)$$

a zároveň se spotřebovávají protony. Spojením obou rovnic pak dostáváme celkový výsledek interakce mezi organickými látkami a síranovými ionty důlních vod

$$2\ CH_2O + 2\ H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2\ CO_2 + \\ + 2\ H_2O \qquad (9)$$

Interakce důlní vody s organickým detritem, vznikajícím z odumřelých zbytků rostlin vede hned od počátku k vytvoření silně redukčního prostředí. Sírany jsou redukovány na sulfán a přítomné ionty dvojmocného železa se sráží v podobě pyritu (v reálném systému se nejprve sráží sulfid železa přibližného složení FeS, který se teprve následně mění na FeS_2).

Porovnání výsledků obecného modelu interakce důlní vody v mokřadním systému s výsledky terénního studia přírodního zlatohorského mokřadu přináší překvapivě dobrou shodu a znamená, že je možné detailně studovat mechanismus procesů v mokřadu a citlivými zásahy optimalizovat jeho účinnost pro místní podmínky.

Použitá literatura

Bethke, C. M. (2010): The Geochemist's Workbench® Release 8.0. GWB Essentials Guide. University of Illinois, 122 pp.

Závěry

Nezávisle na vstupních podmínkách důlních vod dokáže mokřadní systém spolehlivě eliminovat vyšší koncentrace rozpuštěného železa a dalších kovů. Obecný geochemický model interakce přírodního mokřadního systému ukazuje, že pro dostatečnou účinnost mokřadu je nutná dostatečná produkce organického detritu. Hlavní výhodou interakce důlních vod s organickým detritem spočívá v následujících faktorech: (i) organický detrit se rozloží na neškodné látky H_2O a CO_2, (ii) jeho produkce je bezodpadová a nevyžaduje žádné finanční náklady (fotosyntetizují jej mokřadní rostliny) a (iii) ze škodlivých látek (těžkých kovů) vznikají sloučeniny, které se v sedimentárním anoxickém prostředí nacházejí v přírodě naprosto běžně po miliony let.

VPLYV PCB AKO KONTAMINANTOV PÔD A SEDIMENTOV NA FLUIDITU MEMBRÁNY BAKTERIÁLNYCH DEGRADÉROV POČAS BIOREMEDIÁCIE

Slavomíra ZORÁDOVÁ, Katarína DERCOVÁ, Milan ČERTÍK, Hana DUDÁŠOVÁ a Lucia LUKÁČOVÁ

Ústav biotechnológie a potravinárstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR, e-mail: slavomira.zoradova@gmail.com

Príspevok sa zaoberá vplyvom polychlórovaných bifenylov (PCB), konkrétne komerčnej zmesi DELOR 103, na fluiditu membrány dvoch bakteriálnych kmeňov, ktoré sú známe svojou schopnosťou degradovať tieto organické polutanty vďaka enzýmu bifenyldioxygenáza (Dercová et al., 2008). Jedná sa o testované kmene *Burkholderia xenovorans* LB400 a *Pseudomonas stutzeri,* náš izolát z pôdy dlhodobo kontaminovanej PCB identifikovaný v Zbierke mikroorganizmov CCM (Brno, Česká republika). PCB sú hydrofóbne, toxické a ťažko rozložiteľné látky, ktoré majú schopnosť bioakumulovať sa v živých organizmoch a poškodzovať ich (Kočan et al., 1999).

V súčasnosti sa venuje vo svete veľa pozornosti remediačným technológiám pre dekontamináciu životného prostredia, najmä pôd a sedimentov. Environmentálne biotechnológie využívajú bakteriálne kmene s degradačnou schopnosťou na odstránenie kontaminujúcich látok z prostredia. Pre úspešnosť biodegradácie organických kontaminantov je dôležitá nielen schopnosť daného bakteriálneho kmeňa rozkladať kontaminanty, ale aj jeho schopnosť prežiť v kontaminovanom prostredí a kolonizovať ho (Dercová et al., 2004).

Z prác viacerých autorov je známe, že prežitie baktérií s degradačnou schopnosťou v takomto nepriaznivom prostredí závisí od adaptačných zmien, z ktorých mnohé prebiehajú na bunkovej membráne (Čertík et al., 2003; Mrozik et al., 2010). Tieto sa prejavujú hlavne v zmenách percentuálneho zastúpenia jednotlivých mastných kyselín, pomere nasýtených a nenasýtených mastných kyselín, cis/trans izomerizácii a v zmenách polohových izomérov iso/anteiso. Rôzne kultivačné podmienky mali na testované bakteriálne kmene *P. stutzeri* a *B. xenovorans* LB400 rôzny stresový vplyv. U oboch kmeňov bol rast ovplyvnený dňom prídavku PCB. *B. xenovorans* LB400 rástli lepšie pri prídavku PCB počas kultivácie (po 72 hodinách), kým *P. stutzeri* vykazovali lepší rast v prítomnosti PCB pridaných na začiatku kultivácie, takže novovzniknuté bunky sa na prítomnosť PCB v médiu hneď adaptovali. Tomu zodpovedala aj akumulácia lipidu v biomase. V stresovejších podmienkach sa kumulovalo viac lipidu ako v tých menej stresových. Zmeny v profile mastných kyselín boli zaznamenávané v dvoch membránových frakciách fosfatidylcholíne a fosfatidyletanolamíne, v nepolárnych lipidoch a v celkových lipidoch. Adaptačné zmeny v membráne záviseli od času, kedy sa do média pridal daný stresor, teda či bol pridaný na začiatku kultivácie k inokulu alebo až v priebehu rastu. Z výsledkov je zrejmé, že tieto adaptačné mechanizmy zabezpečujú udržanie fyzikálno–chemických vlastností medzifázového rozhrania na optimálnej úrovni pre zachovanie vitality buniek.

Poďakovanie: Práca bola realizovaná za finančnej podpory projektu VEGA MŠ SR (Grant č. 1/0399/10).

Literatúra

Čertík M., Dercová K., Sejáková Z., Finďová M., Jakubík T., 2003: Efect of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) on the membrane lipids of bacterial cell. *Biology* 58: 1111-1117

Dercová K., Šeligová J., Mikulášová M., Šilhárová K., Hucko P., Tóthová L, Dudášová H., 2008: Ecotoxicity and bioremediation of PCB-contaminated sediments. In: 4th European Bioremediation Conference (Kalogerakis N., ed.), ID241, Chania, Greece

Dercová K., Čertík M., Maľová A., Sejáková Z., 2004: Effect of chlorophenols on the membrane lipids of bacterial cells. *Int. Biodeter. Biodegr.* 54: 251-254

Kočan A., Drobná B., Chovancová J., Kočan J., Petrík J., Szabová E., 1999: Zaťaženia životného prostredia a ľudskej populácie v oblasti kontaminovanej polychlórovanými bifenylmi. ÚPKM a MŽP, Bratislava.

Mrozik A., Cycoń M., Piotrowska-Seget Z., 2010: Changes of FAME profiles as a marker of phenol degradation in different soil inoculated with *Pseudomonas* sp. CF600. *Int. Biodeter. Biodegr*. 64: 86-96

PRÍSPEVOK K POZNANIU PROVENIENCIE KLASTÍK MALCOVSKÉHO SÚVRSTVIA (MAGURSKÝ PRÍKROV, VÝCHODNÉ SLOVENSKO) NA ZÁKLADE ŠTÚDIA DETRITICKÝCH ŤAŽKÝCH MINERÁLOV

Katarína BÓNOVÁ[1], Martin KOVÁČIK[2], Ján BÓNA[2], Zuzana SIRÁŇOVÁ[3]

[1]Ústav geografie, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Jesenná 5, 040 01 Košice, katarina.bonova@upjs.sk
[2]Štátny geologický ústav D. Štúra – RC Košice, Jesenského 8, 040 01 Košice
[3]Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

Úvod

Príspevok prináša základnú charakteristiku klastík malcovského súvrstvia (e_3-o_1), ktoré je integrálnou súčasťou račianskej a krynickej jednotky flyšového pásma. Stručný petrografický opis, mikrochemické zloženie vybraných ťažkých minerálov a sedimentologická analýza sedimentov indikujú ich pôvod i sedimentárne depozičné prostredie. Vzorky pre výskum ťažkých minerálov pochádzajú z lokalít: Štefurov - lom, Okrúhle - lom (račianska jednotka) a Kľušov - lom (krynická jednotka).

Výsledky

Petrografia. Pieskovce malcovského súvrstvia *račianskej jednotky* reprezentujú najmä kalklitické arenity a sublitarenity. (Kalk)litické arenity sú charakteristické zvýšeným obsahom karbonátov (12-52 %), z litických úlomkov sú ďalej prítomné silicity (do 8 %), metamorfity (do 9 %) a bázické vulkanity (do 9 %). V sublitarenitoch sú bežné karbonáty (do 20 %), silicity (3-12 %), metamorfity (do 6,6 %), granitoidy (do 1,5 %) a pieskovce (do 2,3 %). Odlišné petrografické zloženie majú pieskovce malcovského súvrstvia *krynickej jednotky*. Klastiká majú prevažne charakter subarkóz, menej časté sú arkózy, sublitarenity alebo kalklitické arenity. Z litických úlomkov sa v subarkózach vyskytujú karbonáty (4 až 10 %), silicity (do 4 %), ojedinele sú prítomné vulkanity (do 2 %). Aj napriek určitým petrografickým rozdielom medzi pieskovcami malcovského súvrstvia v račianskej a krynickej jednotke, možno priradiť zdrojovú oblasť oboch jednotiek k typu provincie recyklovaného orogénu (sensu Dickinson, 1985).

Ťažké minerály. Chemické zloženie **granátov** malcovského súvrstvia *krynickej jednotky* je pomerne pestré, vyskytujú sa prp-sps-alm granáty, v ktorých sa chemická zonalita prejavuje minimálne. Obsah sps molekuly sa pohybuje v intervale 12 až 26 %, alm dosahuje 54-72 % zastúpenie. U týchto granátov predpokladáme pôvod v rulách prípadne migmatitoch?, časť môže pochádzať z granitov. Sps-alm granáty takmer bez zmien v smere stred-okraj môžu pochádzať z granitových pegmatitov. Ďalšiu skupinu tvoria granáty s významnejším zastúpením grs molekuly (do 27 %) a mierne vyšším obsahom prp zložky (do 33 %) na úkor alm zložky (45-62 %). Pre túto skupinu granátov predpokladáme pôvod v metamorfitoch bázického protolitu – amfibolitoch, mafických granulitoch prípadne až eklogitoch?. Granáty *račianskej jednotky* sú zastúpené prp-sps-alm granátmi a prp-alm granátmi pochádzajúcimi pravdepodobne z rúl prípadne granitov; pomerne hojné sú grs-alm granáty s variabilným obsahom sps a veľmi nízkym zastúpením prp zložky. Tieto sú zrejme produktom metamorfózy nízkej amfibolitovej fácie (svory?). Zaznamenal sa i sps granát (80,6 % Sps), ktorý indikuje vznik v Mn-metapelitoch. **Turmalíny** *račianskej jednotky* sú 1) zonálne s detritickým jadrom skorylovo-dravitového zloženia, ktoré pochádza najčastejšie z metapelitu (metapsamitu) koexistujúceho s Al-saturačnou fázou, okrajová zóna indikuje vznik v metapelite bez Al-saturačnej fázy (sensu Henry a Guidotti, 1985); 2) zonálny turmalín s detritickým jadrom (skoryl) pochádzajúcim z granitu resp. z jeho diferenciátov a lemom indikujúcim vznik v metapelite s Al-saturačnou fázou. 3) Vzácne sú turmalíny pôvodom z Fe^{3+}-bohatých Qtz-Tur hornín, často lemované zónami poukazujúcimi na vznik v metapelitoch. 4) Nezonálne turmalíny sú z metapelitov (metapsamitov) s a bez Al-saturačnej fázy. V súvrství výrazne prevládajú magmatické **zirkóny** *(račianska jednotka)* nad zirkónmi pochádzajúcimi z metamorfovaných (metasedimentárnych) hornín. Vyznačujú sa jemným pravidelným oscilačným zónovaním často bez znakov resorpcie.

Sporadicky sa vyskytujú zrná indikujúce pôvod v metasedimentárnych horninách. Bývajú opracované, často s odlíšiteľným zdedeným jadrom, niektoré s vyvinutým konvolútnym zónovaním poukazujúcim na rekryštalizačné podmienky v materskej hornine. Z klasifikačného hľadiska sú v rámci skupiny **Cr-spinelov** v malcovskom súvrství *krynickej jednotky* prítomné chromit, magneziochromit a spinel s.s. Pestré chemické zloženie sa prejavuje rozdielnymi obsahmi hlavných oxidov: vo väčšine analyzovaných zŕn dominuje Cr_2O_3 (do 50,50 hm. %). Obsah Al_2O_3 sa pohybuje v intervale od 16,06 do 32,75 hm. %. Vysoký obsah TiO_2 (0,48-2,35 hm. %) spolu s nízkym podielom [Fe^{2+}/Fe^{3+} = (1,0-3,3)] predpokladá vulkanický pôvod väčšiny analyzovaných zŕn. Vyskytujú sa aj zrná s obsahom TiO_2 do 0,1 hm. % a Fe^{2+}/Fe^{3+} = (8,9-14,5). Spinely sú obyčajne nezonálne, iba sporadicky sa vyskytujú zrná s narastajúcim podielom Al_2O_3 a FeO na úkor Cr_2O_3 smerom k periférii zrna. Vyšší obsah MnO (0,49 hm. %) a ZnO (0,43 hm. %) poukazuje na alteračné procesy u niektorých študovaných zŕn.

Sedimentológia. Malcovské súvrstvie tvorí vypĺň malých obmedzených subbazénov, ktorých os prebieha v smere SZ-JV. Vznik a izolácia týchto bazénov súvisí s alpínskou tektonikou, ako aj s významnými klimatickými zmenami na hranici medzi eocénom a oligocénom, kedy došlo k výraznému ochladeniu klímy a glacio-eustatickej regresii, čo sa odrazilo na charaktere procesov a sedimentov (anoxia a eutrofikácia a vznik menilitových vrstviev, globigerinových slieňovcov a jaslovských bridlíc) v tomto prostredí. Tvar a veľkosť bazénu významne ovplyvnili aj sedimentáciu klastických sedimentov. Okrem litofácií (D2.1, C2.1, C2.2 a C2.3, sensu Pickering et al., 1986), ktoré vznikli z turbiditných, prípadne koncetrovaných gravitačných prúdov, sú v danom súvrství lokálne prítomné hrubé polohy pieskovcov s typickým zloženým zvrstvením, ktoré sú zvyčajne prekryté hrubými vrstvami ílovcov (litofácia C2.4). Táto litofácia vznikla z veľkoobjemových gravitačných prúdov, ktoré boli odrazené alebo odklonené zo smeru svojho toku pri okraji bazénu. Pieskovcovo-zlepencové horizonty tvoria niekoľko 10-tok m hrubé polohy v rámci klasického „flyšového“ vývoja malcovského súvrstvia. Charakteristické sú pre ne litofácie A2.4, A2.8, B1.1, B1.2 a C2.1, ktoré vznikli depozíciou z koncentrovaných gravitačných prúdov v kanáloch alebo v prechodných zónach medzi kanálmi a lalokmi. Paleoprúdový záznam, ktorý je veľmi pestrý a dokazuje prínos materiálu z viacerých smerov a/alebo odklon gravitačných prúdov z hlavného smeru tečenia. Okrem dominantného smeru paleoprúdenia z JV na SZ, ktorý pravdepodobne prinášal materiál zo vzdialenejšieho zdroja (teran Tisia-Dacia?), má výrazný vplyv aj bočný prínos klastík z okrajových častí bazéna. Tento predpoklad potvrdzuje aj paleogeografická situácia AL-CA-DI domény v rannom miocéne (Ustaszewski et al., 2008).

Literatúra

Dickinson, W. R., 1985: Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones. *In: Zuffa, G. G. (Ed.): Provenance of Arenites. Reidel, Dordrecht, 333-363.*

Henry, D. J. & Guidotti, C. V., 1985: Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: An example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *Amer. Mineralogist, 70, 1-15.*

Pickering, K.T., Stow, D.A.V., Watson, M.P., Hiscott, R.A. 1986. Deep-water facies, processes and models: a review and classification scheme for modern and ancient sediments. *Earth-Science Rev. 23, 75–174.*

Ustaszewski, K., Schmid, S., Fügenschuh, B., Tischler, M., Kossling, E., Spakman, W., 2008: A map-view restoration of the Alpine-Carpathian-Dinaridic system for the Early Miocene. *Swiss J. Geosci., 101, Supp. 1, 273-294.*

VZŤAH MEDZI MERNÝM POVRCHOM A PROCESOM PEDOGÉNEZY NA PRÍKLADE REKULTIVOVANÉHO ODKALISKA

Kristína MANGOVÁ, Otília LINTNEROVÁ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, katedra ložiskovej geológie, Mlynská dolina, 842 15, Bratislava, mangova@fns.uniba.sk

Úvod

Mnoho dôležitých procesov v pôde súvisí s povrchovými vlastnosťami častíc. Merný povrch častíc je vo všeobecnosti chápaný ako ich totálny povrch (m^2) na jednotku hmotnosti (kg). V prvom rade súvisí s veľkosťou častíc, ale taktiež s ich tvarom. Podobné vlastnosti ako ílové minerály, vykazujú Fe-oxyhydroxidy a organická zložka pôdy. Vlastnosti špecifického povrchu sú vo všeobecnosti lepším indikátorom vlastnosti pôdy ako je percentuálny podiel jednotlivých zrnitostných frakcií (Hillel, 2009). Cieľom príspevku je na základe prvých získaných výsledkov ukázať vzťah medzi hodnotou merného povrchu, veľkosťou zrnitostnej frakcie a obsahom oxidov železa, ktoré sa tvoria oxidáciou sulfidov.

Vymedzenie územia

Predmetom výskumu je odkalisko nachádzajúce sa v uzatvorenom Cu - pyritovom ložisku pri Smolníckej Hute v Slovenskom Rudohorí. Po ukončení ťažby v roku 1990 bolo odkalisko postupne zrekultivované. Na svahu boli vysadené borovice a jemnozrnný materiál bol prekrytý drevnou štiepkou (Lintnerová et al., 2010).

Materiál a metódy

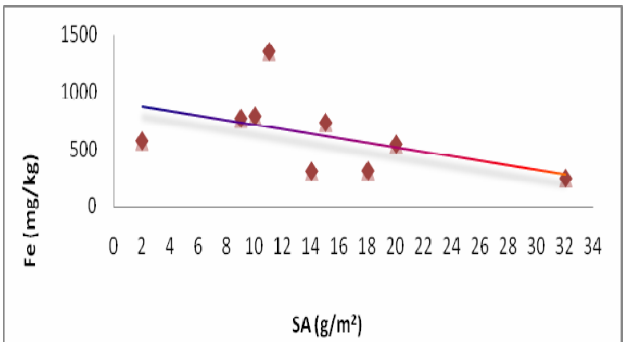
Analyzované boli pôdy z povrchu odkaliska do hĺbky cca 1 m, celkovo 5 sond, ktoré boli súčasťou pravidelnej siete vzoriek (v rozpätí 50x50 metrov). Pre túto prácu bola použitá metóda pre stanovenie merného povrchu - metóda retencie EGME (Bigham et al., 1996). Hodnota tzv. nereziduálneho železa, získaného analýzou 0,5 M HCl výluhu (Sutherland, 2002) vzoriek reprezentuje obsah novoutvorených oxidov železa v antropogénnej pôde.

Výsledky a diskusia

Hodnoty SA zrnitostných frakcií z bodu 8/ 50-60 a 9/40-50 cm sa pohybujú v rozsahu 7 až 17 m^2/g.Vo vzorke 9/40 -50 cm majú väčší merný povrch jemnozrnnejšie frakcie (pod 60 µm, resp. pod 40 µm). U vzorky 8/50-60 je priebeh SA hodnôt odlišný, napriek tomu, že sú vzorky takmer identické tj. minerálne zloženie a poloha na odkalisku (tab.1). V pôdach je teda veľkosť SA ovplyvnená okrem jemnozrnnej (ílovej) frakcie aj obsahom organickej hmoty a oxidmi železa (Wagai et al., 2009).

Tab.1 Vzťah medzi merným povrchom (SA) a veľkosťou frakcie

Číslo vzorky/profil (cm)	Frakcia (µ)	Hodnota SA (m^2/g)
9/40-50	<40	15
9/40-50	63≥40	17
9/40-50	90≥63	7
9/40-50	630≥90	8
8/50-60	<40	8
8/50-60	63≥40	10
8/50-60	90≥63	8
8/50-60	630≥90	8
8/50/60	>630	13



Obr. 2 Vzťah medzi mobilným obsahom Fe (mg/kg) a hodnotami merného povrchu (m^2/g)

Pred meraním merného povrchu sýtením vzorky EGME nebola odstránená organická hmota, ktorá vo všeobecnosti znižuje hodnotu SA. Priebeh grafu (obr.2) poukazuje na zmeny v obsahu mobilného železa v závislosti od veľkosti merného povrchu. V tomto prípade má obsah mobilného železa ten-

denciu so zvyšujúcou sa hodnotou špecifického povrchu klesať (trendová čiara).

Záver

Na základe získaných údajov môžeme získať predstavu o vzťahu medzi jednotlivými parametrami rekultivovanej vrstvy na odkalisku. Hodnota merného povrchu a veľkosť frakcie nemajú v tomto prípade priamy vzťah, keďže sa so zmenšujúcou hodnotou frakcie zvyšuje jej merný povrch. Mobilná forma železa mala so zvyšujúcou sa hodnotou špecifického povrchu tendenciu stúpať. Do úvahy je potrebné vziať celkový systém, kde sa jednotlivé procesy a zložky ovplyvňujú a môžu týmto spôsobom meniť svoje sorpčné vlastnosti.

Poďakovanie. Táto práca bola podporená grantom VEGA 1/0219/10

Použitá literatúra

Bigham, J.M., Schvertmann, U., Pfab, G., 1996: Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. Applied geochemistry, 11, 845-849.

Hillel, D., 2007: Soil in the environment, Academic press, Massachusetts, 155p.

Lintnerová, O., Španek, P., Mangová., K., 2010: Hodnotenie rekultivácie odkaliska pri opustenom ložisku Smolník- Monitoring antropogénnych pôd. Acta Universitatis Matthiae Belii, 12, 73-80.

Sutherland, R.A., 2002: Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn released by three step sequential extraction procedure and dilute hydrochloric acid leach from soil and read deposited sediments. Applied geochemistry, 17, 353-365.

Wagai, R., Mayer, M. W., Kitayama, K., 2010: Extent and nature of organic coverage of soil mineral surfaces assessed by a gas, sorption approach, Geoderma, 149, 152–160.

HODNOTENIE KONTAMINÁCIE ANTROPOGÉNNYCH SEDIMENTOV Z HĽADISKA BIOPRÍSTUPNOSTI V OKOLÍ OPUSTENÉHO SB-LOŽISKA PERNEK

Peter MATEJKOVIČ, Michal JANKULÁR a Tomáš KLIMKO

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

Úvod

Opustené banské diela v okolí Perneka predstavujú významnú modelovú lokalitu z hľadiska výskumu kontaminácie životného prostredia potenciálne toxickými prvkami (PTP). V haldovom materiáli, pôdach, sedimentoch a vo vodách drenujúcich banské diela bola identifikovaná zvýšená koncentrácia prvkov ako As, Cu, Pb, Sb a Zn (Šottník a Jurkovič, 2009, Jašová et al., 2009). Za účelom stanovenia miery kontaminácie danej lokality sa vykonalo niekoľko štúdií s využitím viacerých extrakčných postupov určených pre pôdy, sedimenty a rastliny.

Metodika práce

Vzorky boli odoberané pomocou pôdneho vrtáku do PET vriec, v množstve postačujúcom na analytické stanovenie (cca. 2–3 kg). Vzorky boli vysušené pri laboratórnej teplote, homogenizované a presitované na jemnozrnnú frakciu ≤ 1mm.

Sekvenčné extrakcie - Na extrakcie bol použitý navážok vzorky o hmotnosti 1 g, extrakcia na laboratórnom multirotátore v priebehu 16 hodín, pri počte výkyvov 30/min. (vychýlenie tuby 90° „end to end“), za laboratórnych podmienok. Po ukončení extrakcie bol roztok odstredený pri 3 000 ot./min v priebehu 20 min. a následne prefiltrovaný. Roztoky boli uchované v 50 ml PET-tubách pri teplote 4°C a fixované 1ml koncentrovanej HNO_3. Z extrakčných roztokov bol stanovený extrahovateľný podiel prvkov. Totálny obsah ťažkých kovov (Cd, Cr, Fe, Hg, Mn, Pb, Zn), Al, As a Sb bol stanovený vo frakcii <0,125 mm po extrakcii v zmesi $HF/HClO_4$ pre ťažké kovy a Al, v zmesi HCl/HNO_3 pre As a Sb. Koncentrácia Cd, Cr, Fe, Mn, Pb, Zn v extraktoch bola analyzovaná na AAS-HG, prístroj PE 3100 HIAS 100 (Quevauviller et al., 1994).

Jednoduché extrakcie - Jednoduché extrakcie destilovanou vodou boli vykonávané z vodnej suspenzie, (1 : 20 w/v) a následne pretrepávané po dobu 16 hodín na laboratórnom multirotátore, pri teplote 20 až 22°C (Kubová et al. 2008). extrakcie 1 M NH_4NO_3 boli vykonávané zo suspenzie vzorka: roztok 1 : 2,5 w/v po dobu 2. hodín. (Itanna et al. 2008) na laboratórnom multirotátore, v oboch prípadoch pri počte výkyvov 30/min (vychýlenie tuby 90° „end to end“) a pri laboratórnej teplote 20 až 22°C. Každá vzorka bola vložená do centrifúgy a odstredená počas 15minút a 3000ot./min Po filtrácií cez membránový filter (0,45 µm zn. Milipore), boli vzorky fixované koncentrovanou HNO_3 o objeme 1ml a analyzované v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o. Spišská Nová Ves.

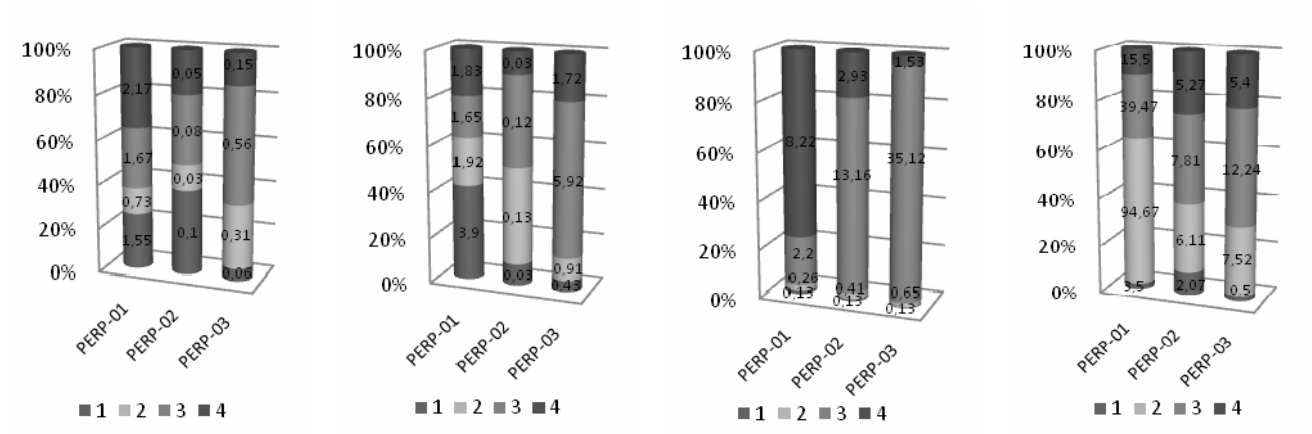
Výsledky

BCR-sekvenčné extrakcie

Percentuálne extrahovaný podiel Sb ako aj As značne nízke hodnoty (graf.1). Jeho hlavný zdroj bude predstavovať frakcia naviazaná na minerálne štruktúry. Najvyššie hodnoty obsahu Pb dosahujú výluhy tretej frakcie s max. 35,12 $mg.kg^{-1}$ (15,6%). Rozdiel sa prejavuje v množstvách extrahovaného podielu Zn, ktoré boli najvýraznejšie. Najviac Zn sa viaže na 2. frakciu (iónovo-vymeniteľnú a karbonátovú) (Graf.1) s max. 94,67 $mg.kg^{-1}$ (41,16%) v pôde pod haldou PERP-01). Bioprístupný podiel As a Pb (fr.1+fr.2) dosahuje iba nízke hodnoty, s maximálnym iBA_{As}=0,40%. Minimálny podiel bioprístupného Sb je zapríčinený jeho viazaním sa v oxidoch, ako je senarmontit a cervantinit, prípadne v reziduálnych Sb-sulfidoch ako stibnit. Rozpustnosť týchto minerálov je veľmi nízka (Hammel et al., 2000).

Vzorka PERP-1 obsahovala 98,7 $mg.kg^{-1}$ bioprístupnej formy Zn, pričom iBA dosahoval až 42,68%. Na kvantifikáciu rozdielnej bioakumulácie hodnotených stopových prvkov bol využitý aj transferový faktor. Vzorky rastlinného materiálu boli odoberané z nadzemných i podzemných častí. Vo výsledkoch analýzy rastlín spomedzi drevín boli najvyššie kon-

centrácie zaznamenané v listoch javora horského s koncentráciou 3,07 mg . kg^{-1} (tab. 2) s maximálnym TF=0,0059. Takáto koncentrácia arzénu sa javí v normálnom rozmedzí, ako uvádza Kabata-Pendias a Pendias (2000) kritický rozsah v rastlinách predstavuje až interval 5 – 20 mg . kg^{-1} As.



Graf.1: Zastúpenie frakcií As, Sb, Pb a Zn (mg.kg^{-1}, %)

Tab. 2: hodnoty pH a celkové obsahy stopových prvkov v mg/kg.

Vzorka	pH (H_2O)	pH (KCl)	As	Cu	Hg	Pb	Sb	Zn
PERP1	4,52	3,64	**394,1**	**61,2**	0,13	27,4	186,9	88
PERP2	5,15	4,61	**364,2**	**97,8**	0,21	36	226,5	**203**
PERP3	5,11	4,56	**513,9**	**72,4**	0,3	42,3	894	104
PERP4	5,99	5,46	**420,6**	**162,2**	0,48	30,5	631,9	**281**
PERP5	-	-	323,8	79,8	0,24	30,3	478,9	87
PERP6	6,16	5,55	99,7	71,5	0,1	15,5	120,6	186

Poznámka: tučným písmom sú označené hodnoty prekračujúce limitné hodnoty podľa Zákona 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy

Jednoduché extrakcie (H_2O, NH_4NO_3)

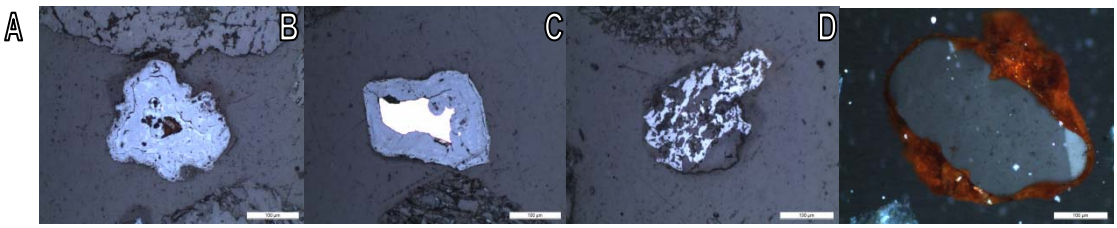
Jednotlivé študované prvky sa vo vodnom výluhu uvoľňovali v rozpätí pre As 0,18 - 0,38 %, pre Sb 0,35 – 1,1 %, pre Zn 0,85 – 2,57 % a pre Pb 0,12 až 2,41 %. Bioprístupné podiely extrahované v 1M roztoku NH_4NO_3 boli nasledovné: As 0,002-0,08%, Zn 0,16 – 0,92 % a Pb 0,01 – 0,04 %.

V Tab. 2 sú znázornené vybrané parametre vzoriek pôd ako stanovené hodnoty pH a celkové obsahy vybraných stopových prvkov. Na základe zákona č. 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencií a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov možno konštatovať, že vo všetkých vybraných vzorkách pôd podrobených chemickým analýzam sú prekročené limitné hodnoty vybraných stopových prvkov. Podľa Geochemického atlasu SR, je priemerná hodnota Sb v pôdach SR 0,2 mg/kg (Čurlík a Šefčík, 1999). Výsledky hodnotenia pôd v okolí opusteného Sb ložiska Pernek, kde celkové koncentrácie prvkov sa pohybujú v rozmedzí niekoľkých mg/kg a sú prekročené limitné hodnoty viacerých stopových prvkov podľa Zákona 220/ 2004 Z.z. preukazujú, že pôdy v okolí ložiska Pernek sú značne kontaminované Sb, ako aj inými PTP.

Minerálne fázy riečnych sedimentov

Pri polarizačnej mikroskopii boli identifikované minerálne fázy potenciálne nesúce znečistenie ako Fe-oxidy a rôzne oxidačné lemy a náteky na zvetrávajúcich sulfidoch (Obr. 1 – 4). Skúmaná vzorka PES 07 sa svojou chemickou analýzou výrazne líšila od okolitých vzoriek. Pri RTG analýze vzorky sa preukázal najvyšší obsah ílových minerálov a kremeňa.

Výbrus sa následne skúmal prostredníctvom EDS analýzy. Výsledky nepreukázali, že vysoké obsahy As, Sb a Zn sú adsorbované na Fe-oxidoch. Pravdepodobne zvýšené obsahy stopových prvkov sú naviazané na Fe-precipitáty resp. ílové minerály, ktoré boli počas úpravy vzorky šlichovaním oddelené od ťažkej frakcie (pomocou bromoformu) a následne odplavené.



Obr. 1 – 4 A) Fe-oxid, B) oxidačný lem na pyrite, C) Fe-Ti oxid, D) lem na zrnku kremeňa

Záver

Pôdy a riečne sedimenty v lokalite opusteného Sb ložiska Pernek sú vysoko kontaminované predovšetkým Sb a As ale aj Zn. Značná časť týchto prvkov je však pevne viazaná v minerálnej frakcii. Index bioprístupnosti študovaných prvkov bol nízky, s výnimkou Zn (42,68 %; 98,7 mg . kg^{-1}). Navzdory vysokým koncentráciám PTP v pôdach spomínané prvky sú len málo bioprístupné pre miestnu biotu, na ktorej sa neprejavujú účinky kontaminácie PTP. Pri použití extraktantu NH_4NO_3 v sledovaných vzorkách nebola prekročená žiadna kritická hodnota udávaná zákonom.

Poďakovanie: Práca bola podporená projektom č. APVV-0268-06 „Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu.“.

Použitá literatúra:

Čurlík J. a Šefčík P., 1999: Distribúcia antimónu v pôdach Slovenska. Geochémia 1999, zborník referátov. Prif UK a GSSR, Bratislava. 17 – 21

Hammel, W., Debus, R., Sdteubing, L., 2000: Mobility of antimony in soil andits availability to plants. Chemosphere 41, 1791-1798s.

Itanna F., Breuer J., Olsson M., 2008: The fate and bioavailability of some trace elements applied to two vegetable farms in Addis Ababa. African Journal of Agricultural Research, Vol. 3 (11), 797-807

Jašová, I., Fľaková, R., Ženišová, Z., Jurkovič, Ľ., Šottník, P., Krčmář, D., Bodácz, B., 2010: Kontaminácia vôd, pôd a riečnych sedimentov arzénom a antimónom na opustenom ložisku Pernek – Križnica. Podzemná voda. Roč. 16, č.1 (2010), s. 33-53

Kabata-Pendias A., Pendias H., 1992: Trace elements in soils and plants. CRC Press, London, 2 vidanie, 365 s.

Kubová J., Matúš P., Bujdoš M., Hagarová I., Medveď J., 2008: Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands. Talanta, Vol. 75, No. 4 (2008), 1110-1122

Quevauviller Ph, Rauret, G, Muntau, H., Ure, A, Rubio, R. López Sanchéz J.G. F, Fiedler, H. D., Griepink, B. 1994: Validation of the methods for heavy metal speciation in soils and sediments. Fresenius´ J. Analytical Chemistry 349 (1994), 808s.

Šottník, P., Jurkovič, Ľ., 2009: Contamination of stream sediment and soils from areas affected by Sb mining in Slovakia. International Symposium on Mineralogy, Environment and Health 2009. Université Paris-Est Marne la vallée (France). 112-113.

Zákon 220/2004 Z.z., o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov, Zbierka zákonov č. 96/2004 s.2278.

LANTANOIDY V PÔDACH CENTRÁLNOKARPATSKÉHO PALEOGÉNU VÝCHODNÉHO SLOVENSKA

Štefan MÉRES, Ján ČURLÍK, Ondrej ĎURŽA

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovecká fakulta, Katedra geochémie

Úvod

Pedogeochemickým výskumom boli v pôdach centrálnokarpatského paleogénu (CKP) východného Slovenska zistené vysoké koncentrácie chrómu a niklu (Čurlík a Šefčík, 1999, Čurlík 2008, Čurlík et al., 2004, 2009). Spoločný výskyt a vysoké obsahy Cr a Ni sú typické pre serpentinické pôdy. Špecifické vlastnosti takýchto pôd podmieňuje pôvod ich materských hornín, ktoré boli derivované z detritu ultrabázických hornín (Čurlík 2008).

Chróm a nikel sú považované za potenciálne toxické prvky a preto výskum pôd s vysokými koncentráciami týchto prvkov má význam pri riešení environmentálnych problémov. V prípade pôd CKP východného Slovenska môže výskum plošného rozšírenia takýchto pôd prispieť aj k riešeniu problematiky geologickej stavby v tomto regióne.

V tejto práci sme sa zamerali na výskum lantanoidov (REE) v pôdach CKP východného Slovenska. Predbežné výsledky pedologického a geochemického výskumu týchto pôd boli publikované v prácach Čurlík (2008), Ďurža a Čurlík (2008) a Čurlík et al. (2008).

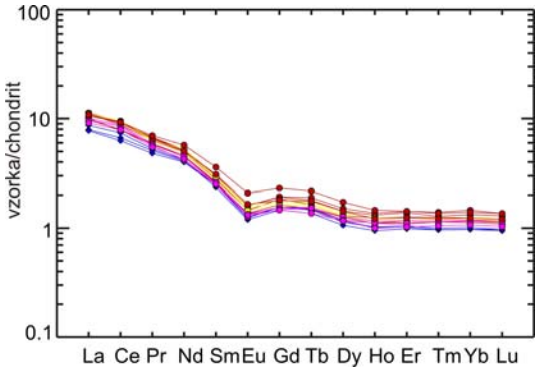
Vymedzenie územia a metodika

Vzorky pôd boli odobraté z viacerých lokalít južného a severného Šariša. V tomto štádiu výskumu sme sa zamerali najmä na lokality Petrovce Breziny, Petrovce Stráne, Petrovce za Baniskom, Pavlovce, Pavlovce Hôrka a Radvanovce. Na týchto lokalitách boli odobraté a analyzované vzorky z jednotlivých pôdnych horizontov. V jednom prípade (lokalita Pavlovce Hôrka) boli analyzované aj rôzne zrnitostné frakcie z pôdneho horizontu B. Zo vzoriek boli získané celohorninové chemické analýzy hlavných prvkov a chemické analýzy stopových prvkov a REE.

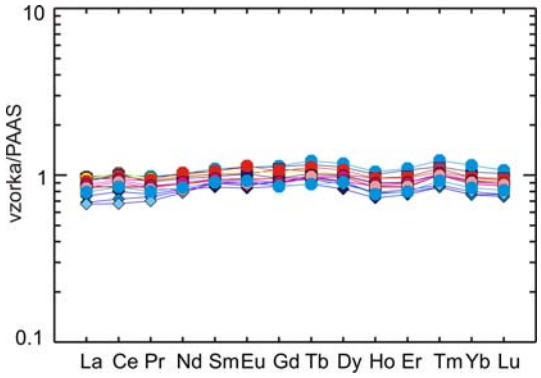
Výsledky a interpretácia

Obsahy lantanoidov v pôdach z rôznych pôdnych horizontov na jednotlivých lokalitách sú veľmi podobné. Vzorky pôd s obsahmi Cr od 150 - 250 ppm a s obsahmi Ni od 100 – 200 ppm majú obrazy REE typické pre vrchnú kontinentálnu kôru (Obr. 1). Tieto vzorky sú v porovnaní s chondritom obohatené o LREE (La/Yb = 10 až 15) a majú negatívnu Eu-anomáliu (0,66 - 0,72). REE normalizované na PAAS majú ploché obrazy (Obr. 2) a ich pozícia dokumentuje ich podobnosť s priemernou austrálskou bridlicou (PAAS –Taylor & McLennan 1985). Vo vzorkách pôd z nižších horizontov možno často pozorovať relatívny pokles Σ REE a relatívne obohatenie o HREE. Prevahu felzických hornín s nižším podielom mafických a ultramafických hornín v substráte týchto pôd indikujú obsahy/pomery stopových prvkov (Cr, Ni, V, Th, Th/Sc, Cr/Th).

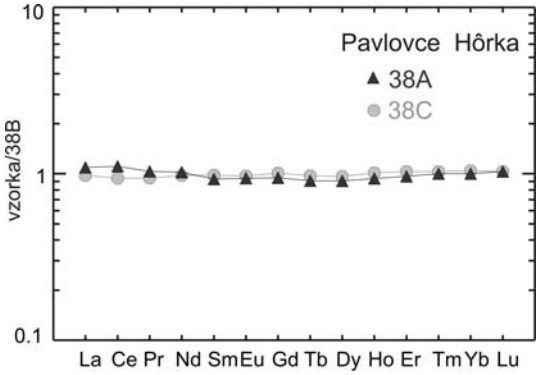
Osobitným prípadom sú vzorky pôd z lokality Pavlovce Hôrka. Vzorky z tejto lokality majú anomálne vysoké obsahy Cr (> 500 ppm) aj Ni (> 200 ppm) vo všetkých pôdnych horizontoch. Obsahy vybraných stopových prvkov indikujú v substráte týchto pôd významné zastúpenie ultramafických hornín. Obsahy REE v pôdnych horizontoch A, B, C na tejto lokalite sú skoro identické (Obr. 3). V porovnaní s predošlými vzorkami pôd s relatívne nižšími obsahmi Cr a Ni majú všetky tieto vzorky nižšiu Σ REE, majú výraznejšiu negatívnu Eu anomáliu (0,60-0,66) a sú mierne ochudobnené o LREE. Z pôdneho horizontu B na tejto lokalite boli analyzované aj rôzne zrnitostné frakcie (Obr. 4), v ktorých je špecifická distribúcia REE. Frakcie D, E a F (Obr. 4) majú v porovnaní s pôdnym horizontom B nižšie Σ REE a s poklesom zrnitosti možno v týchto frakciách pozorovať obohatenie o HREE. Frakcia G a frakcia H (Obr. 4) majú v porovnaní s horizontom B vyššie ΣREE a najjemnejšia zrnitostná frakcia I (< 0,002 mm) je výrazne ochudobnená o LREE.



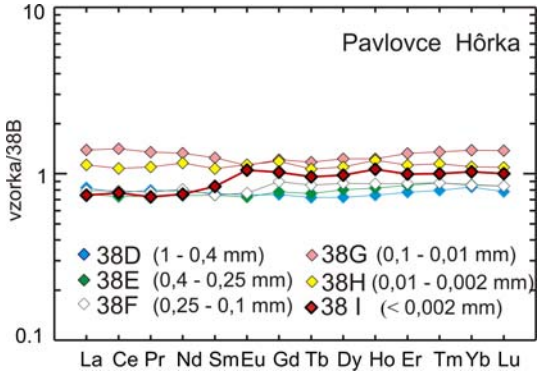
Obr. 1. Obrazy REE normalizovaných na chondrit z pôdnych horizontov A, B a C pôd CKP východného Slovenska.



Obr. 2. Obrazy REE normalizovaných na PAAS z pôdnych horizontov A, B a C pôd CKP východného Slovenska.



Obr. 3. Obrazy REE z pôdnych horizontov A a C normalizovaných na obsahy REE v pôdnom horizonte B.



Obr. 4. Obrazy REE rôznych zrnitostných frakcií normalizovaných na obsahy REE v pôdnom horizonte B.

Distribúcia REE v pôdach CKP východného Slovenska je zrejme podmienená rôznym kvantitatívnym zastúpením ílových minerálov, najmä illitu a chloritu. REE poukazujú na to, že v pôdnych horizontoch väčšiny študovaných vzoriek má prevahu detritus pochádzajúci z felzických hornín vrchnej kontinentálnej kôry. Prejavuje sa to geochemickými charakteristikami REE veľmi podobnými PAAS. Nárast kvantitatívneho zastúpenia chloritu v pôdach smerom do hĺbky, sa prejavuje poklesom ΣREE, výraznejšou negatívnou Eu-anomáliou a relatívnym obohatením o HREE v nižších pôdnych horizontoch.

Z celohorninových chemických analýz jednotlivých zrnitostných frakcií je zrejmé, že najvyššie zastúpenie má chlorit v najjemnejších zrnitostných frakciách.

V pôdach v ktorých sú vysoké obsahy MgO, Cr a Ni, nízke hodnoty Fe_2O_{3tot}/MgO a pozitívna korelácia MgO aj Fe_2O_{3tot} s Cr aj s Ni je výrazne zastúpený najmä chlorit, ktorý pochádza z premenených ultramafických hornín.

Záver

Pôdy vyvinuté na horninách centrálnokarpatského paleogénu východného Slovenska majú v A, B a C horizontoch na jednotlivých lokalitách veľmi podobné až identické obsahy REE. Distribúcia lantanoidov v študovaných pôdach je kontrolovaná rôznym kvantitatívnym zastúpením najmä illitu a chloritu. Vyššie zastúpenie illitu podmieňuje v pôdach charakteristiky REE typické pre jemnozrnné sedimenty vrchnej kontinentálnej kôry. Vyššie zastúpenie chloritu sa prejavuje poklesom ΣREE, výraznejšou negatívnou Eu-anomáliou a relatívnym ochudobnením o LREE. Pre také pôdy sú typické aj najvyššie obsahy Cr a Ni. Z výsledkov celohorninovej geochémie predpokladáme pôvod chloritu najmä z alterovaných ultramafických hornín.

Poďakovanie: „Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0231-07 a grantom VEGA 1/0274/10 a VEGA 1/0291/10.

Literatúra

Čurlík, J. 2008: Vplyv geochemických anomálii chrómu a niklu v horninách na ich bazálne geochemické obsahy a variabilitu v pôdach Slovenska. In: In: Jurkovič et al. (edit.), Geochémia 2008, Zborník vedeckých príspevkov z konferencie, Konferencie, Sympóziá, Semináre, ŠGÚDŠ Bratislava, 25-27.

Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, Ľ. 2009: Vplyv „serpentinických" materských substrátov na anomálne koncentrácie chrómu a niklu v pôdach a rastlinách východného Slovenska. In: Jurkovič et al. (edit.), Geochémia 2009, Zborník vedeckých príspevkov z konferencie, Konferencie, Sympóziá, Semináre, ŠGÚDŠ Bratislava, 32-36.

Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, Ľ., 2008: Geogénna kontaminácia pôd vo východoslovenskom flyši: niektoré environmentálne implikácie. In: Jurkovič, Ľ. (edit.), Cambelove dni 2008, Zborník vedeckých príspevkov z konferencie, Konferencie, Sympóziá, Semináre, ŠGÚDŠ Bratislava, 3-8.

Čurlík, J., Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. MŽP SR Bratislava, 99 s.

Čurlík, J., Šefčík, P., Polc, R., 2004: Pedogeochemická mapa regiónu Popradská kotlina a Horný Šariš. M = 1 : 50 000, ŠGÚDŠ, Geofond Bratislava, 42s.

Taylor, S.R. & McLennan, S.M., 1985: The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 1-312.

LANTANOIDY V PELITICKÝCH SEDIMENTOCH FATRANSKÉHO A KOPIENECKÉHO SÚVRSTVIA FATRIKA

Štefan MÉRES[1] a Milan SÝKORA[2]

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovecká fakulta
[1]Katedra geochémie, [2]Katedra geológie a paleontológie

Fatrikum je tektonická jednotka Západných Karpát, ktorá zahŕňa príkrovové jednotky pochádzajúce z oblasti medzi veporikom na juhu a tatrikom na severe. Najväčšiu časť fatrika tvorí križňanský príkrov. Fatrikum pôvodne tvorilo sedimentačnú panvu na severe veporika a vyznačuje sa širokým stratigrafickým rozsahom od spodného triasu po alb až cenoman. Pre fatrikum je typická hlavne hlbokovodná zliechovská jednotka ktorá sa vyskytuje spolu s plytkovodnejšími sukcesiami, medzi ktoré sa zaraďuje aj jednotka Havrana. Skúmané boli pelitické sedimenty (ílovce a vápnité ílovce) fatranského a kopieneckého súvrstvia fatrika (vrchný trias – spodná jura) z obidvoch uvedených jednotiek fatrika v pohoriach: Tatry (Belanské, poľské, Západné), Malá Fatra, Veľká Fatra a Žiar.

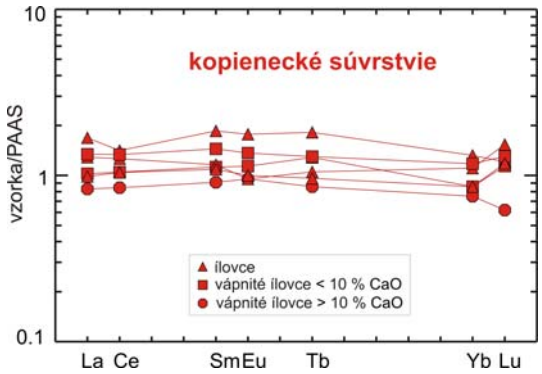
Litológia a petrografia študovaných sedimentov je podrobnejšie uvedená v práci Sýkora a Šamajová (2010).

Chemické zloženie hlavných prvkov v ílovcoch oboch súvrství z obidvoch jednotiek je veľmi podobné. Ílovce majú obsahy Al_2O_3 okolo 20 hm%, obsahy SiO_2 okolo 55 hm %, obsahy K_2O sú vo väčšine vzoriek v rozpätí 2,5-4,5 hm %, obsahy CaO sú < 1 hm %, obsahy MgO sú v rozpätí 1 - 2 hm % a obsahy Fe_2O_{3tot} sú v rozpätí 6 - 10 hm%. Vápnité ílovce podľa kvantitatívneho zastúpenia bioklastov majú v porovnaní s ílovcami najmä nižšie obsahy SiO_2, Al_2O_3, K_2O, Fe_2O_{3tot} a vyššie obsahy CaO.

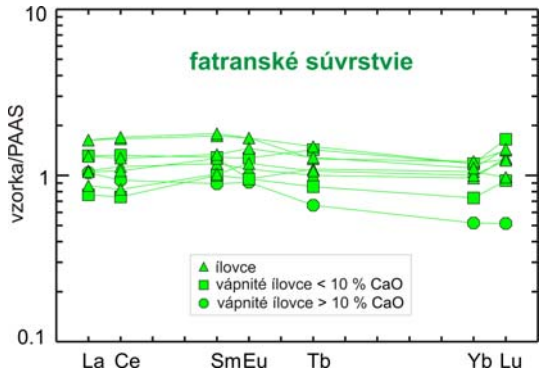
Obsahy stopových prvkov v ílovcoch aj vo vápnitých ílovcoch (Th, Sc, V, Ni, Cr) poukazujú na výraznú prevahu felzických hornín v zdrojovej oblasti.

Lantanoidy (REE) v pelitických sedimentoch fatranského a kopieneckého súvrstvia fatrika majú geochemické znaky typické pre jemnozrnné sedimenty vrchnej kontinentálnej kôry, ktoré vznikli zvetrávaním prevažne felzických materských hornín. V porovnaní s PAAS (priemerná austrálska bridlica, Taylor & McLennan 1985) majú ílovce fatranského a kopieneckého súvrstvia podobné alebo vyššie ΣREE ako PAAS (Obr. 1 a Obr. 2). Poukazuje to na pomerne vysoké zastúpenie detritických ílových minerálov (najmä illit + kaolinit) v týchto sedimentoch.

Vápnité ílovce z obidvoch súvrství a z oboch jednotiek majú spravidla nižšie ΣREE ako ílovce (Obr. 1 a Obr. 2). Je to spôsobené prítomnosťou karbonátov (najmä bioklastov).



Obr. 1. Obrazy normalizovaných REE na PAAS v pelitických sedimentoch kopieneckého súvrstvia fatrika



Obr. 2. Obrazy normalizovaných REE na PAAS v pelitických sedimentoch fatranského súvrstvia fatrika

Z predbežného geochemického výskumu (hlavné prvky, stopové prvky a REE) pelitických sedimentov fatranského a kopieneckého súvrstvia fatrika vyplýva že:

(1) veľmi podobné chemické zloženie pelitov oboch súvrství poukazuje na ich spoločnú zdrojovú oblasť v ktorej prevládali felzické horniny,

(2) distribúcia REE je kontrolovaná najmä rôznym kvantitatívnym zastúpením ílových minerálov a bioklastov,

(3) ílovce s vyšším zastúpením ílových minerálov sú typické vysokými hodnotami ΣREE a vápnité ílovce s bioklastami majú nižšie hodnoty ΣREE,

(3) v distribúcii REE medzi pelitickými sedimentami fatranského a kopieneckého súvrstvia z plytkovodnejšej jednotky Havrana a z hlbokovodnej zliechovskej jednotky nebol zistený principiálny rozdiel.

Poďakovanie: „Táto práca bola podporovaná grantom VEGA 1/0274/10 a grantom VEGA 1/0291/10.

Sýkora, M., Šamajová E., 2010: Litológia pelitických sedimentov fatranského a kopieneckého súvrstvia fatrika na vybraných lokalitách. In: Ľ. Jurkovič (edit.) Cambelove dni 2009, Zborník vedeckých príspevkov z konferencie, Konferencie, Sympóziá, Semináre, ŠGÚDŠ Bratislava, xx-xx

Taylor, S.R. & McLennan, S.M., 1985: The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 1-312.

MINERLÓGIA, GEOCHÉMIA A GENÉZA MINERALIZÁCIE NA LOŽISKÁCH V ĽUBIETOVEJ A ŠPANEJ DOLINE

Jana MICHŇOVÁ

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

Jedným z hlavných zdrojov Ag, Pb, Au, Cu, Zn, Fe, Ni, Co, Hg, Sb a Ba na území dnešného Slovenska bola od stredoveku hydrotermálna karbonátovo-kremeňovo-sulfidická mineralizácia. Staršie práce boli zamerané predovšetkým na mineralogické štúdium (napr. Bergfest, 1951; Hauerová et al., 1989; Háber, 1983; Kusein a Maťová, 2002; Zepharovicha 1859 a ďalší). Detailnejšie geochemické a genetické štúdium sa začalo realizovať až od polovice 20. storočia (napr. Chovan et al., 2002; Chovan et al., 2006). V našej práci sme sa zamerali na dve mineralizácie, ktoré v minulosti patrili k najdôležitejším zdrojom medi v Západných Karpatoch. Jednou z nich je hydrotermálna Cu mineralizácia na ložisku Ľubietová, ktorá sa nachádza v metamorfovaných horninách kryštalinika veporika. Geneticky sa zaraďuje medzi karbonátovo-kremeňovo-sulfidickú mineralizáciu a jej vznik sa spája s alpínskymi tektonometamorfnými udalosťami v Západných Karpatoch. Druhá mineralizácia sa nachádza na ložisku Špania Dolina a vyskytuje sa v prostredí sedimentárnych hornín permského veku. Niektoré vlastnosti poukazujú na jej podobnosť so sideritovo-kremeňovo-sulfidickou mineralizáciu, iné ju spájajú so stratiformnými medenými ložiskami (staršie práce, napr. s ložiskom Novoveská Huta).

Výsledky nášho výskumu poukazujú na vznik mineralizácie v Ľubietovej a Španej Doline počas troch hlavných mineralizačných štádií: 1.- sideritové (karbonátové), 2.- štádium alpskej paragenézy a 3.-sulfidické štádium. V Španej Doline je prítomné aj 4.- Ca-karbonátové štádium mineralizácie.

Štúdium fluidných inklúzií indikuje, že minerály sideritového a sulfidického štádia v Španej Doline kryštalizovali zo stredne teplotných (~120 – 314 °C) a stredne salínnych (~ 10 – 23 wt. % NaCl eq.) H_2O - NaCl fluíd, ktoré obsahujú malé množstvo $FeCl_2$ a $MgCl_2$.

Minerály zo štádia alpskej paragenézy a sulfidického štádia mineralizácie v Ľubietovej kryštalizovali zo stredne teplotných (156 – 330 °C) a nízko až stredne salínnych (~ 3 – 20 wt. % NaCl eq.) H_2O - NaCl a H_2O – CO_2 – NaCl fluíd s malým obsahom $MgCl_2$ a $FeCl_2$. Obsah CO_2 poukazuje na metamorfný zdroj fluida. Priemerná teplota vzniku štádia alpskej paragenézy vypočítaná pomocou chloritového termometra je 320 °C a vek tejto mineralizácie vypočítaný na základe U-Pb-Th datovania monazitu – (Ce) je 92 ± 11 Ma (vrchno-kriedové metamorfné udalosti).

Izotopové štúdium sekundárneho baritu a primárnych sulfátov baritovo-celestínového radu poukazujú na rozdielne zloženie izotopov S a O. Izotopové štúdium poukazuje, že na vznik primárnych sulfátov mali vplyv permské evapority a na vznik sekundárneho baritu vplývali juvenilné roztoky.

C a O izotopy karbonátov sideritového štádia poukajujú na miešanie fluid rôzneho zdroja, pričom hlavnú rolu zohrávali kôrové roztoky.

Všetky uvedené výsledky indikujú, že mineralizácia na oboch lokalitách má charakter hydrotermálneho ložiska. "Cu sulfidická mineralizácia" v permských sedimentoch je analógom sulfidického štádia na sideritových žilách v kryštaliniku a rozdiely v štruktúrach sú spôsobené iba rozdielnym charakterom okolitého horninového prostredia.

Literatúra

Bergfest A., 1951: Baníctvo v Ľubietovej na medenú rudu. Manuskript, Archív ŠÚBA, Banská Štiavnica, 89 s.

Hauerová J., Bláha M., Bartoň B., Linkešová M., Fodorová V., Makuša M., Pitoňák P. Spišiak J., 1989: Ľubietová – Kolba, Záverečná správa úlohy: Surovina: Cu (Sb, Ag, Ni, Co, Bi, W), vyhľadávací prieskum, I. podetapa. Manuskript, archív ŠGUDŠ.

Háber M., 1983: On the problem of origin of epigenetic vein mineraliyation in the Northern Gemericum Permian. Influence of geological environment on ore mineraliyation. GÚDŠ, Bratislava,. 151 – 156.

Kusein M. a Maťová V., 2002: Komplexné zhodnotenie zatvoreného ložiska Špania Dolina. MŽSR, AuREX TRADE s.r.o Banská Bystrica. Manuskript, Archív ŠGÚDŠ.

Zepharovich V., 1859: Mineralogisches Lexicon für das Keisserthum Österreich. I. Wilhelm Braumüller, Wien, 1-627.

Chovan M., Hurai V., Pršek J., Ozdín D., 2002: Metalogenéza mineralizácií v kryštaliniku tatrika Západných Karpát. Záverečná správa. PRIFUK, ŠGÚDŠ, 80 s.

Chovan M., Hurai V., Putiš M., Ozdín D., Pršek J., Moravanský D., Luptáková J., Zahradníková J., Kráľ J., Konečný P., 2006: Zdroje rudonosných fluíd v metalogenéze Západných Karpát. Čiastková záverečná správa. Archív KMaP, PRIF UK Bratislava, 240 s.

GEOCHÉMIA 2010

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2010

Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie: RNDr. Ladislav Martinský
Technické spracovanie: Gabriela Šipošová
Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský
Rukopis neprešiel jazykovou úpravou

Tlač a knihárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra

ISBN 978–80–89343–40–9

ISBN 978-80-89343-40-9