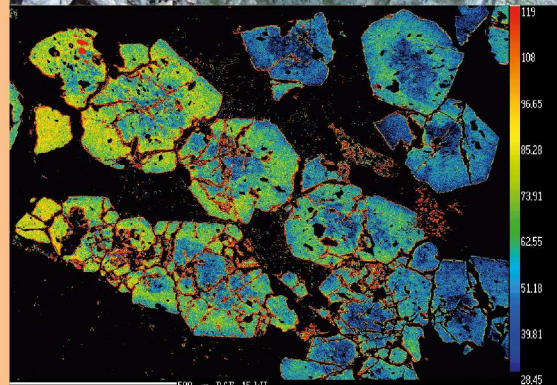




Štátny geologický ústav
Dionýza Štúra v Bratislave
*Oddelenie hydrogeológie, geotermálnej energie
a geochemie životného prostredia*



Slovenská asociácia geochemikov



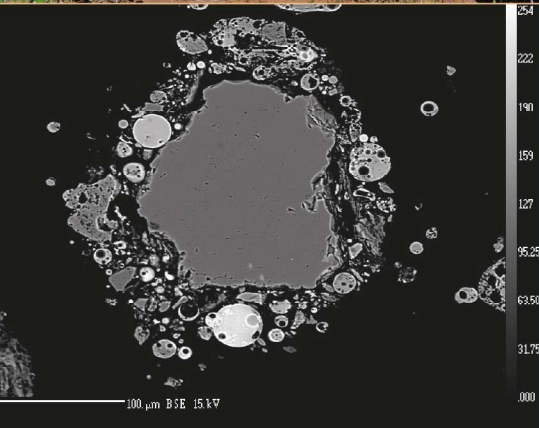
GEOCHÉMIA 2011

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie



Bratislava
1. – 2. december 2011

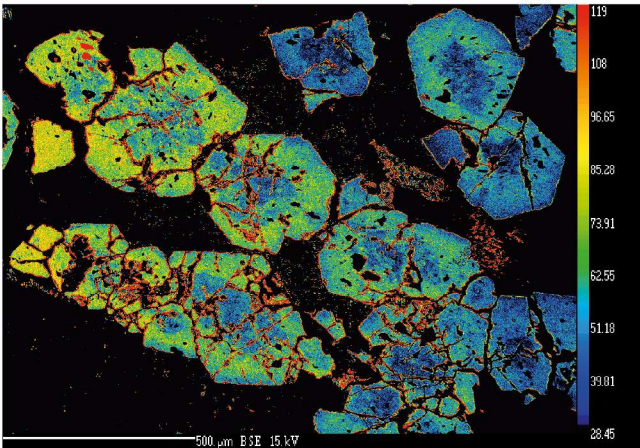
Editori:
Ľubomír Jurkovič, Igor Slaninka a Ondrej Ďurža



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava



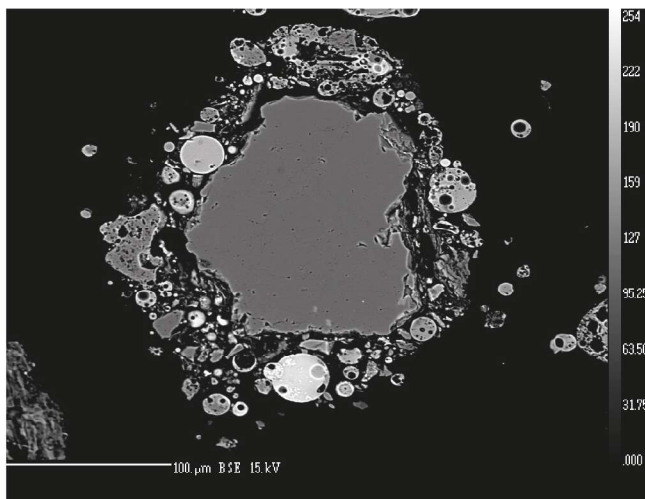
Prvý nález pillow láv v jakloveckej formácii meliatika, Košické Hámyre, Teplý potok (foto: P. Ivan)



Zonálny granát z valúnu glaukofanitu v kriedových konglomerátoch bradlového pásma z okolia Považského hradu (foto: P. Ivan)



Inštalácia lyzimetrov na odber pórovej vody (odkalisko Rudňany) (foto: K. Peťková)



Snímka (BSE) častíc popolovej frakcie antropogénnych sedimentov (60 cm, Zemianske Kostolany) (foto: K. Peťková)



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

Oddelenie hydrogeológie, geotermálnej energie a geochemie životného prostredia



Slovenská asociácia geochemikov

GEOCHÉMIA 2011

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Bratislava

1. -2. december 2011

Editori

Ľ. Jurkovič, I. Slaninka a O. Ďurža

Čestné predsedníctvo

RNDr. V. Jánová , PhD. (MŽP SR)

Ing. B. Žec, CSc. (ŠGÚDŠ)

Recenzenti

doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.

doc. RNDr. Ján Milička, CSc.

doc. RNDr. Edgar Hiller, PhD.

RNDr. Štefan Méres, PhD.

RNDr. Igor Slaninka, PhD.

RNDr. Jozef Kordík, PhD.

RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.

Prof. RNDr. Martin Chovan, CSc.

Odborní garanti

doc. RNDr. S. Rapant, DrSc. (ŠGÚDŠ)

RNDr. I. Broska, CSc. (GÚ SAV)

doc. RNDr. P. Müller, CSc. (ČGS Brno)

Organizačný výbor

doc. RNDr. J. Čurlík, DrSc. (PriF UK) - čestný predseda

doc. RNDr. O. Ďurža, CSc. (PriF UK)

doc. RNDr. M. Khun, CSC. (PriF UK)

RNDr. J. Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)

RNDr. I. Slaninka, PHD. (ŠGÚDŠ)

RNDr. Ľ. Jurkovič, PhD. (PriF UK)

Mgr. K. Peťková (PriF UK)

Predslov

Vážené kolegyně, vážení kolegovia,

otvorili ste zborník z vedeckého seminára „GEOCHÉMIA 2011“, ktorý sa bude konať 1. a 2. decembra 2011 v Bratislave. Predstavuje zhrnutie výsledkov základného a aplikovaného geochemického výskumu a prieskumu prezentovaných na tomto seminári.

Vedecký seminár je usporiadaný v rámci činnosti Slovenskej asociácie geochemikov v spolupráci s Oddelením hydrogeológie, geotermálnej energie a geochémie životného prostredia ŠGÚDŠ v Bratislave, Katedrou geochémie PriF UK v Bratislave a ďalšími organizáciami a odborníkmi už tradične začiatkom decembra. Organizácia tohto seminára má už dlhodobú tradíciu a v tomto roku sa tešíme už na jeho štrnásty ročník. Tohtoročný je venovaný významnému životnému jubileu doc. RNDr. Jána Čurlíka, DrSc. – jeho sedemdesiatinám.

Docenta Jána Čurlíka určite nie je potrebné predstavovať. Všetci súčasní geochemici prešli jeho rukami. V ich mene, ako aj spolupracovníkov z Katedry geochémie PriF UK v Bratislave, ŠGÚDŠ v Bratislave, ako aj v mene celej geologickej spoločnosti želáme Doc. RNDr. Jánovi Čurlíkovi, DrSc., pri príležitosti jeho významného životného jubilea, všetko najlepšie, pevné zdravie, pohodu, spokojnosť a doterajší elán pri naplňaní predsavzatí.

Hlavným cieľom seminára je umožniť všetkým členom Slovenskej asociácie geochemikov, širokému okruhu odborníkov, najmä mladým pracovníkom, v rôznych oblastiach geochémie a príbuzných vedných odborov, prezentovať najnovšie výsledky svojej práce a naznačiť hlavné smery vývoja geochémie a jej aplikácie vo svete a u nás.

Po desiaty raz sa uskutoční aj súťaž mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov – o najlepšiu prednášku (cena akademika 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 seminára „GEOCHÉMIA 2011“. Sú to predovšetkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garanti, členovia čestného predsedníctva a organizačného výboru, samozrejme vrátane sponzorov.

V Bratislave 24. novembra 2011

E. Jurkovič, I. Slaninka, O. Ďurža

Sponzori:

ŠGÚDŠ, Bratislava;

GEOPRODUKT, Banská Bystrica

HYDEKO – KV, Bratislava

EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves

Obsah

Peter Andráš, Jozef Krnác: <i>Nálezy medených ingotov z oblasti Španej Doliny</i>	6
Peter Andráš, Jozef Krnác, Ján Dubiel, Stefan Aschenbrenner: <i>Acidifikačný proces technogénnych sedimentov v oblasti haldových polí na lokalite Ľubietová</i>	8
Peter Bačík, Pavel Uher, Tomáš Vaculovič, Erik Jonsson, Andreas Ertl, Jan Cempírek: <i>Štúdium stopových prvkov v mineráloch turmalínovej superskupiny pomocou LA-ICP-MS</i>	10
Natália Bačová: <i>Chemické zloženie banských vôd oblasti Medzev – Poproč – Zlatá Idka</i>	14
František Bakoš, Peter Koděra a Michal Jánošík: <i>Geochémia Au porfýrových mineralizácií v stredoslovenských neovulkanitoch v praxi</i>	16
Katarína Bónová, Pavel Bella, Ján Bóna, Martin Kováčik, Ľubomír Petro, Ján Derco, Ľubica Kovaničová, Viera Kollárová: <i>Proveniencia alochtónnych sedimentov Mošnickej jaskyne (Nízke Tatry, Demänovské vrchy)</i>	19
Katarína Boriová, Ľubica Janovová, Slavomír Čerňanský, Marek Bujdoš, Alexandra Šimonovičová, Peter Matúš: <i>Odstraňovanie hliníka z roztoku rôznymi kmeňmi druhu mikroskopického huby Aspergillus niger</i>	21
Igor Broska, Igor Petřík: <i>Vývoj názorov na vek groanitoidov Západných Karpát v kontexte rozvoja datovacích metód (na príklade granitoidov typu I).</i>	25
Jakub Bukovina, Martin Chovan: <i>Hydrotermálny Fe-Sb-S-O systém: mineralógia a podmienky vzniku (na príklade Sb – ložísk v Malých Karpatoch)</i>	27
Rastislav Demko: <i>Vnútorňý látkový rozklad acídnej peralumíniovej magmy počas, pred - až synerupčnej degazácie</i>	29
Ondrej Ďurža, Katarína Peťková, Veronika Veselská: <i>Magnetická susceptibilita a kontaminácia pôd potenciálne toxickými prvkami v okolí Zemianskych Kostolian (Slovensko)</i>	33
Ondrej Ďurža: <i>Magnetická susceptibilita pôd flyšovej oblasti Východného slovenska</i>	35
Vojtěch Ettler, Martin Mihaljevič, Bohdan Kříbek, Vladimír Majer, Ondřej Šebek: <i>Mobility and bioaccessibility of inorganic contaminants in soils in the vicinity of copper smelters, Copperbelt, Zambia</i>	37
Ingrid Hagarová, Marek Bujdoš, Peter Matúš, Michal Hlodák: <i>Sorpčná štúdia zameraná na odstránenie platinových kovov z vodných roztokov s využitím oxidu titaničitého</i>	40
Michal Hlodák: <i>Metódy hodnotenia kontaminácie aplikované na rôzne geologické materiály</i>	42
Renáta Hodossyová, Eva Chmielewská, Mária Kovaľáková: <i>Porovnanie adsorpcie PO_4^{3-} na oxí-hydroxide (GEH^{104}) a klinoptilolite</i>	46
Peter Koděra, Christoph A. Heinrich, Markus Wälle, Anthony E. Fallick: <i>Vlastnosti fluid na Au-porfýrovom ložisku Biely vrch: údaje z LA ICPMS fluidných inkluzií a stabilných izotopov</i>	48
Martin Kolesár: <i>Geochemicky anomálne hodnoty Cr a Ni v pôdach v magurskom flyši a ich transfer do asimilačných orgánov rastlín</i>	52
Eva Komanická: <i>Transfer of chromium and nickel in soil-plant system in Eastern Slovakia</i>	54
Lukáš Kopal, Ján Milička, Pavel Čížek: <i>Shrnutí poznatků o geochemii vrstevních fluid flyšových příkrovů Západních Karpat a jejich podloží v širším okolí Bystrice pod Hostýnem a Valašského Meziříčí</i>	56
Gabriela Kučerová, Bronislava Lalinská – Voleková: <i>Sekundárne minerálne fázy z prostredia banských odpadov</i>	59
Bronislava Lalinská - Voleková, Tomáš Klimko, Juraj Majzlan, Martin Chovan, Gabriela Kučerová, Róbert Hovorič, Jana Michňová: <i>Variabilita sekundárnych minerálnych fáz kryštalizujúcich v prostredí odkalísk Sb-ložísk</i>	63
Tomáš Lánczos, Il'ja Krno, Pavel Beracko, Ferdinand Šporka: <i>Posudzovanie vplyvu mikroklimatických zmien na vodnú biotu vybraných malých tokov pretekajúcich cez územie TANAPu – geochemické a ekologické aspekty</i>	65

Juraj Macek: <i>Geochemická charakteristika a vznik pevných bituménov v prírode</i>	69
Kristína Mangová, Otilia Lintnerová: <i>Fázová analýza Fe-oxidov a jej využitie pre hodnotenie povrchových vlastností antropogénnych pôd</i>	72
Peter Matejkovič, Michal Jankulár, Ľubomír Jurkovič: <i>Stanovenie bioprístupnosti As a Sb v antropogénne ovplyvnených pôdach na lokalite poproč</i>	74
Jana Michňová, Bronislava Lalinská - Voleková, Anežka Radková: <i>Sekundárne minerály banských odpadov z opustených Cu-ložísk</i>	76
Ján Milička: <i>Hĺbková zonalita premeny organickej hmoty v západnom a východnom úseku flyšového pásma</i>	78
Barbora Milová, Milan Siska, Vladimír Malý: <i>Využitie oxidačných činidiel pri odstraňovaní ťažko degradovateľných organických látok z horninového prostredia</i>	82
Andrej Mojzeš, Silvia Kellerová: <i>Profilové gamaspektrometrické merania v Malých Karpatoch</i>	84
Alexandra Pažická: <i>Vplyv pôdnych podmienok na správanie sa atmosférických kontaminantov (Cd, Pb, Hg) vo vysokohorských pôdach slovenska</i>	86
Katarína Peťková, Bronislava Lalinská-Voleková, Veronika Veselská: <i>Štúdium chemického a minerálneho zloženia antropogénnych Sedimentov</i>	88
Marián Petrák, Roman Tóth, Peter Šottník, Ľubomír Jurkovič: <i>Vylúhovateľnosť vybraných potenciálne toxických prvkov z antropogénneho materiálu na odkalisku Slovinky</i>	91
Robert Polc, Ján Milička: <i>Ochrana zložiek životného prostredia pri priemyselných činnostiach spracovania ropy a ropných produktov</i>	95
Libor Pukančík, Peter Ružička: <i>Chemické zloženie a distribúcia izotopov C a O v dolomitoch z ložiska Rjec - Šuja</i>	99
Stanislav Rapant, Veronika Cvečková, Zuzana Dietzová, Katarína Fajčíková, Mária Letkovičová: <i>Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky</i>	101
Peter Šefčík, Silvester Pramuka: <i>Hodnotenie kontaminácie pôd Slovenska podľa Tomlinsonovho indexu (PLI)</i>	106
Maroš Sirotiak: <i>Zmeny v pôdnej organickej hmote vplyvom zvyšujúcej sa teploty</i>	110
Igor Slaninka, Peter Šefčík, Silvester Pramuka: <i>Geochemické mapovanie poľnohospodárskych pôd Európy</i>	112
Adam Straka, Štefan Méres, Milan Sýkora: <i>Geochémia flyšových sedimentov klapskej jednotky na lokalite Dubový háj pri Nosickej priehrade</i>	116
Martina Sýkorová, Iveta Nagyová: <i>Štúdium zloženia a sorpčných vlastností ílových minerálov ako prírodných sorbentov ťažkých kovov z oblasti Lubietová</i>	120
Veronika Tatarková, Mikuláš Bartal: <i>Vplyv retencie a degradácie herbicídu MCPA v pôdach Žitného ostrova na možnosť jeho prechodu do podzemných vôd</i>	122
Roman Tóth, Marián Petrák: <i>Zhodnotenie potenciálu vylúhovania toxických prvkov z antropogénnych sedimentov odkaliska Markušovce</i>	126
Roman Tvarožka, Peter Ivan: <i>Variabilita zloženia pyroxénov a amfibolov a granátov ako indikátor pôvodu a metamorfnej evolúcie metabazitov príkrovu Bôrky</i>	130
Pavel Uher, Martin Radvanec, Marián Putiš, Peter Koděra, Tomáš Vaculovič: <i>Perovskit (CaTiO₃), akcesorický minerál magamtických a metamorfovaných hornín Západných Karpát</i>	134
Marek Vďačný, Anna Vozárová: <i>Chemické zloženie živcov z pieskovcov malužinského súvrstvia (Malé Karpaty) a ich provenienčný význam</i>	138
Zlatica Ženišová, David Krčmář, Renáta Fláková, Viktória Valková: <i>Chemické zloženie banských vôd aktívneho ťažobného úseku lignitového ložiska Gbely</i>	141
Juraj Žitňan, Peter Koděra, Pavel Uher: <i>Charakteristika premeny typu pokročilej argilitizácie na Au porfýrových systémoch Biely Vrch a Kalinka v Javorí</i>	143

NÁLEZY MEDENÝCH INGOTOV Z OBLASTI ŠPANEJ DOLINY

Peter András^{1,2}, Jozef Krnáč¹

1 Katedra životného prostredia FPV UMB, Tajovského 52, 974 01 Banská Bystrica;
 e-mail: peter.andras@umb.sk; krnac@fpv.umb.sk; etolog2@azet.sk; steven.aschenbrenner@gmail.com
 2 Geologický ústav SAV, Dumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica; andras@savbb.sk

Úvod

Technológia metalurgie medi prenikla na územie Slovenska v staršej bronzovej dobe v rokoch 2500 – 1800 pred n. l. pravdepodobne z oblasti Kaukazu (Točík a Bublová, 1985). Stóllner (2005) zaradil slovenské medené ložiská spolu s regiónmi Huelva v južnom Španielsku, Mitterberg vo východných Alpách, Sedmohradsko a Bulharsko medzi veľkoproducentov medi v 3. a 2. tisícročí pred n. l. Napriek tomuto nespornému významu slovenského mediarstva bezmála neexistujú žiadne presnejšie údaje o charaktere historických medených ingotov.



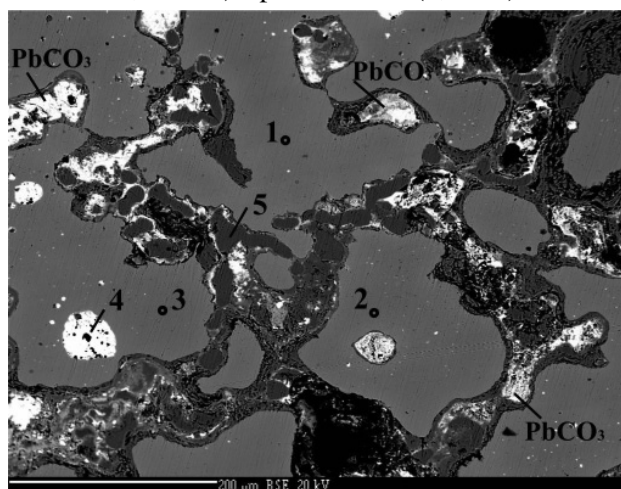
Obr. 1: Mapa nálezov medených ingotov a koláčov z okolia Banskej Bystrice

Kvalita stredoslovenskej surovej medi sa v priebehu 14. storočia zlepšovala až sa vyrovnala rafinovanej medi benátskej (Štefánik, 2001).

VÝSLEDKY

Pravdepodobne najstaršia vzorka CU-1 pochádza azda ešte z doby bronzovej. Je tvorená dvomi hlavnými fázami: matrix a PbCO_3 fázou (obr. 2), ktorá ju „prerastá“ vo forme červovitých uzlovitých útvarov, vytvárajúcich akúsi viac-menej priestorove rovnomernú sieť. Matrix (analyzované body 1-3, obr. 2) je tvorená 92,99 – 94,68 % Cu s

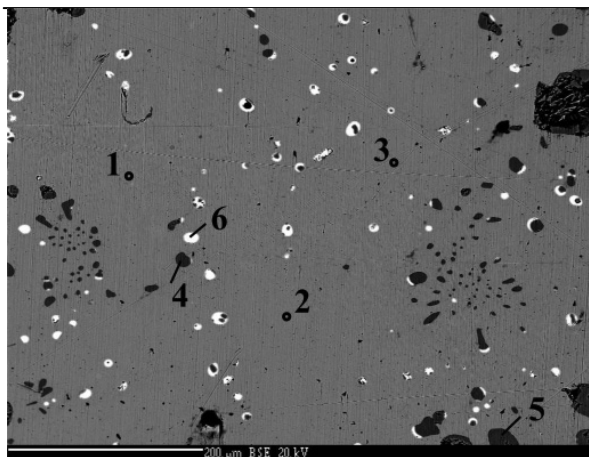
prímesou Sb (4,22 – 5,58 %) a s nepatrnými prímesami As (1,02 – 1,24 %), Zn (0,03 – 0,12 %), Ag (0,02 – 0,10 %), Pb (0,02 – 0,03 %) a Fe (0 – 0,02 %). Analýza 4 poukazuje na uzavreninu Pb (98,29 %) s prímesou Cu (0,83 %) a Sb (0,32 %). Zaujímavá je aj súčasť fázy, ktorá prerastá matrix (analýza 5), tvorená zlúčeninou medi a síry (79,16 % Cu a 20,26 % S) s prímesou Pb (0,21 %).



Obr. 2 Vzorka CU-1 (analyzované body 1 a 5)

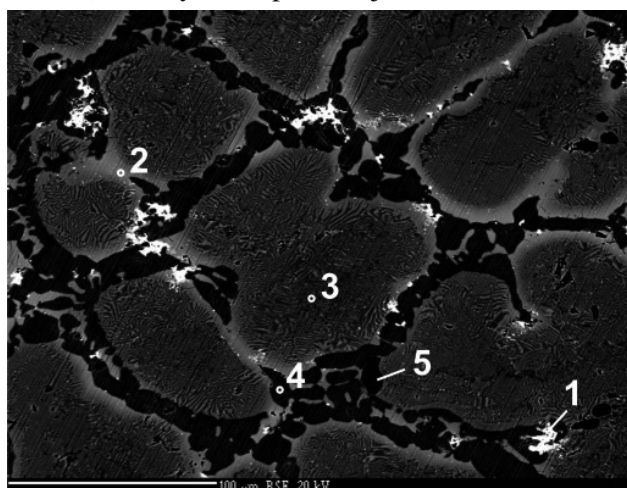
Vzorka CU-2 reprezentuje zliatok z doby bronzovej. Je tvorený meďou vysokej čistoty (analýzy 1-3: 84,90 – 99,44 % Cu). Ostatné prímesi (Fe, Zn, Ag, Au, Pb, Sn a S) sú, s výnimkou As (0,07 – 0,37 %) a Sb (0,01 – 0,21), ktoré pochádzajú pravdepodobne z tetraedritu, zanedbateľné (analýza 6). Drobné inklúzie v inak homogénnom kove (analýza 4) sú tvorené viacprvkovou oxidickou zliatinou zloženia Sb-As-Cu-Pb-S s prevahou Sb (69,16 %) a As (10,86 %). Meď tvorí v zliatine len 6,72 %.

Vzorka CU-3 pochádza asi zo stredoveku. Tvorí ju zliatina 85,25 – 99,49 % Cu a 0,02 – 0,28 % Sb s prímesou As (0,05 – 0,11 %), Ag (0,01 – 0,21 %) a Zn (0,04 – 0,23 %). Stopové obsahy Au (0,04 %) a Fe (0,02 %) boli zistené len v jednej analýze (analýzy 1-3, obr. 3). V matrix boli zistené odmiešaniny oxidov s nižším obsahom As, Sb a Ag (analýzy 4 a 5). Inklúzie (analýza 6) sú tvorené zliatinou Sb-As-Cu-Pb-Sn v pomere 73,34 : 7,40 : 6,81 : 0,19 : 0,11 %.



Obr. 3 Vzorka CU-3: med' (analýzy 1-3) s odmiešaninami s nižším obsahom As-Sb-Ag kovu (analýzy 4 a 5) a s inklúziami Sb zliatiny (analýza 6)

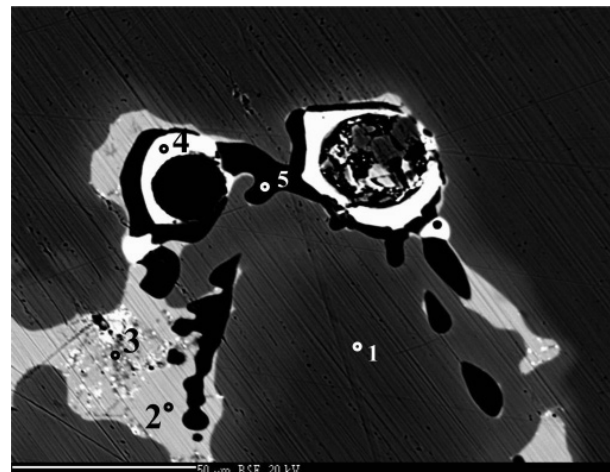
Vzorka CU-4 má nehomogénne, mnoho-komponentné zloženie. Reprerzentuje zliatinu s obsahom 64,24 % Cu, 10,38 % Fe a 24,61 % S (analýza 2) a bronz (analýza 1): 59,99 % Cu a 36,32 % Sn. Okrem týchto zložiek obsahuje zliatina prímiesi Zn (0,58 - 1 %), As (0,06 - 0,17 %), Pb (0,09 - 0,11 %) ± Ag (0 - 0,03 %) a Sb (0 - 1,63 %). Analýza 4 reprerzentuje zliatinu Fe-Zn-S.



Obr. 4 Mirmekitická štruktúra vzorky CU-5 s vyznačenými analyzovanými bodmi 1-5

Vzorka CU-5 reprerzentuje produkt thurzovsko-fuggerovského podniku Ungarisher Handel z obdobia rokov 1497-1546. Má zvláštnu mirmekitovú štruktúru (obr. 4). Najvyšší obsah Cu (89,50 %) sa zistil v tmavej fáze (analýza 4). Podstatnejšie prímiesi v nej tvoria len As (5,12 %), Sb (2,51 %) a Ni (2,13 %). Obsah Fe je sotva 0,29 %, Zn 0,06 %, Ag 0,03 % a S 0,01 %. Obsah Sn (0,31 %) napovedá, že ingot nemohol byť vyrobený výlučne z miestnych zdrojov, tj. z okolia Banskej Bystrice. Prímies Ni, ktorá bola doložená vo všetkých analyzovaných fázach, by mohla byť vysvetlená pridaním rúd z oblasti Ľubietovej, kde sa na lokalite Kolba vyskytuje aj Ni/Co mineralizácia.

Cu-bohaté sú aj drobné tmavé inklúzie v zliatine (analýza 5). Podstatne menej Cu (27,08 – 28,17 %) obsahujú mirmekitické fázy (analýzy 2 a 3). Svetlejšie lemy pozostávajú z As (17,16 %), Sb (23,12 %) a Ni (28,00 %) zliatiny a tmavšiu centrálnu časť mirmekitických fáz tvorí zliatina medi s Fe (10,44 %), As (36,96 %), Ni (19,19 %) a Sb (6,11 %). Zliatina obsahuje aj drobné inklúzie Pb (analýza 1).



Obr. 5 Vzorka CU-6 s vyznačenými analyzovanými bodmi 1-5

Vzorka CU-6 je tvorená dvomi hlavnými fázami, v ktorých sú len ojedinelé inklúzie odmiešanín (obr. 5). Analýza 1 reprerzentuje dendritickú časť matrix, v ktorej je med' (96,91 %) doprevádzaná len nepatrnými prímiesami Zn (0,06 %), As (0,92 %), Ag (0,04 %) a Sb (1,81 %). Základná časť matrix (analýza 2) je tvorená z 96,91 % med'ou a jedinou prímiesou presahujúcou 1 % je Sb. Ďalšie inklúzie sú tvorené zliatinami Cu-Sb, Pb-Sb-Cu-S a Cu-S (analýzy 3, 4 a 5). Ingot CU-7 pochádza z produkcie thurzovsko-fuggerovskej spoločnosti. Zliatok tvorí med' vysokej čistoty (99,58 – 99,86 % Cu). Možno v ňom pozorovať málopočetné odmiešaniny oxidu s nižším obsahom Cu (88,88 %) a s prímiesou S (0,08 %), ako aj inklúzie Pb-Cu (Zn-S) zliatiny.

Pod'akovanie: Práca vznikla za podpory grantovej agentúry APVV v rámci riešenia grantov APVV-51-015605, APVV-0663-10.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Stöllner, T., 2005: Mineralische Rohstoffe in der Bronzezeit-ein Überblick. Das Schiff von Uluburun. Katalog výstavy DBMB, Bochum, 451p.
- Štefánik, M., 2001: Pramene o banskobystrickej medi v Benátkach z druhej polovice 14. stor. Katedra všeobecných dejín FFUK, Bratislava, 48-63
- Točík, A. & Bublová, M., 1985: Príspevok k výskumu zaniknutej ťažby medi na Slovensku. Štúdie, Zvesti Archeologického ústavu 21, Nitra, 47-135

ACIDIFIKAČNÝ PROCES TECHNOGÉNNYCH SEDIMENTOV V OBLASTI HALDOVÝCH POLÍ NA LOKALITE ĽUBIETOVÁ

Peter András^{1,2}, Jozef Krnáč¹, Ján Dubiel¹, Stefan Aschenbrenner¹

¹ Katedra životného prostredia FPV UMB, Tajovského 52, 974 01 Banská Bystrica;
e-mail: peter.andras@umb.sk; krnac@fpv.umb.sk; etolog2@azet.sk; steven.aschenbrenner@gmail.com

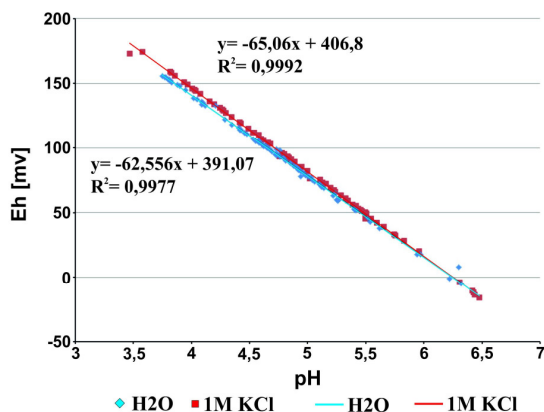
² Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica; andras@savbb.sk

ÚVOD

Haldové pole Podlipa v Ľubietovej reprezentuje územie zmenené historickou exploataciou Cu-rúd. Zmeny pH a Eh v technogénnych sedimentoch spôsobujú uvoľnenie ťažkých kovov z tuhej fázy, kde sa nachádzajú vo forme ťažšie rozpustných minerálov alebo v sorpčnom komplexe, do podzemnej a povrchovej vody (Lee et al., 2005; Alloway, 1995). Riziko acidifikácie je vodítkom pre stanovenie stupňa rizika environmentálnej kontaminácie krajiny ťažkými kovmi. Nand a Verloo (1985) charakterizovali mobilnú frakciu kovov ako sumu rozpusteného podielu kovov v kvapalnej fáze a podielu, ktorý síce ostáva v pevnej fáze, avšak môže postupne prejsť do pôdneho roztoku.

VÝSLEDKY

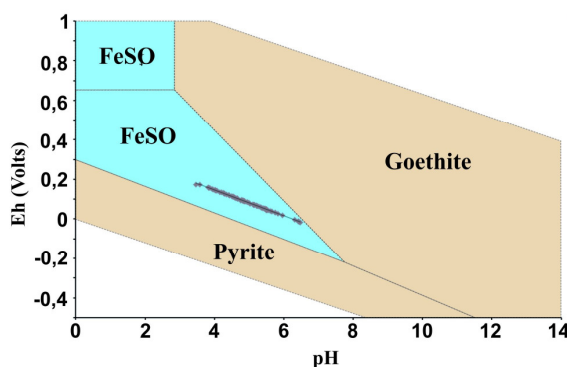
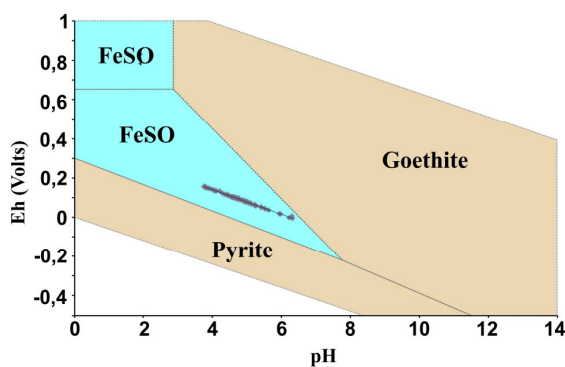
Aktívne pH vo vzorkách z haldového poľa kolíše v rozmedzí hodnôt 3,75 – 6,32 a výmenné pH od 3,58 po 6,48. Hodnota aktívneho pH z referenčnej plochy je 4,93. Hodnoty Eh vo vodnom výluhu sa pohybujú v širokom rozpätí od -5 po 156 mV a vo výluhu 1M KCl od -16 po 174 mV a vykazujú negatívnu koreláciu voči hodnotám pH (obr. 1).



Obr. 1: pH vs. Eh diagram pre aktívne pH (pH_{H_2O}) i pre vymeniteľné pH (pH_{KCl})

Aktivné diagramy zložiek v systéme $Fe^{3+}-SO_4^{2-}-H_2O$, opisujúce stabilitu pevných fáz pre aktívne i vymeniteľné pH (obr. 2a, b) indikujú, že Fe sa v technogénnych sedimentoch a pôdach

haldového poľa vyskytuje v síranovej forme ako $FeSO_4$ fáza. Fe v sulfidickej forme sa vyskytuje zrejme len v nezvetraných horninových úlomkoch. Tieto počas merania pH a Eh vzhľadom na časový faktor (60 minút) nevstupujú do reakcie. Kinetika zvetrávania týchto minerálov závisí od pH, teploty a od reakčného povrchu.

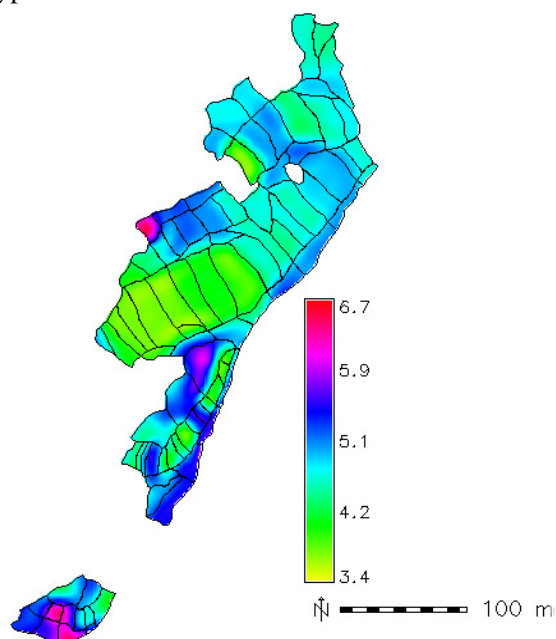


Obr. 2: Aktivité diagramy zložiek v systéme $Fe^{3+}-SO_4^{2-}-H_2O$ (Bethke, 2000); a) pre aktívne pH_{H_2O} vs. Eh_{H_2O} , b) pre vymeniteľné pH_{KCl} vs. Eh_{KCl}

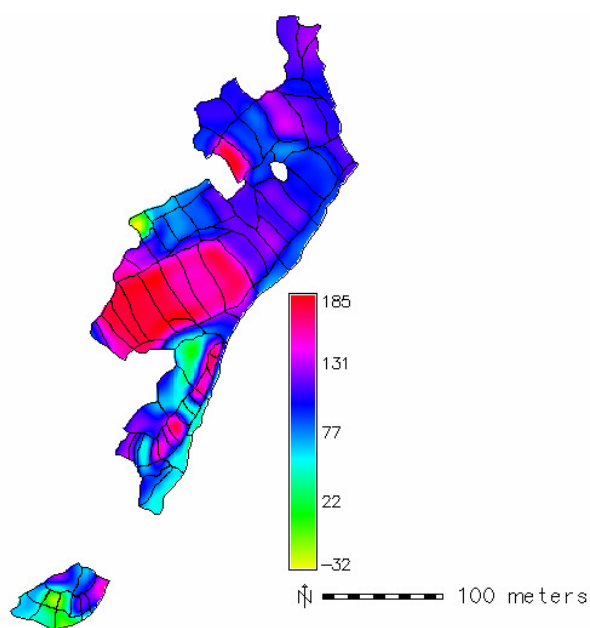
Najnižšia hodnota pH bola nameraná v oblasti referenčnej plochy. Je to spôsobené asi tým, že napriek neprítomnosti sulfidov tu niet karbonátov; obsahy uhlíka sú nízke (C_{tot} 0,40 %, C_{org} 0,37 %, C_{inorg} je pod medzou stanoviteľnosti). Acidita haldového poľa na základe údajov pH_{H_2O} je zobrazená na obr. 4 a hodnoty Eh_{H_2O} na obr. 5.

Chemickú reakciu pôdy rozlišujeme: a) kyslú - pH 4 a menej, b) neutrálnu - pH 6,5 – 7,4 a c) alkalickú - pH 7,5 a viac (Čurlík et al., 2003). V zmysle tejto klasifikácie je skoro v celej študovanej oblasti, ale hlavne na plošinách haldových

terás, potvrdená kyslá pôdna reakcia. Nižšia acidita svahov je asi dôsledkom intenzívnejšieho vyplavovania materiálu zrážkovou vodou.



Obr. 4: Acidita technogénnych sedimentov na haldovom poli Podlipa; číselné hodnoty udávajú pH_{H_2O}



Obr. 5: Hodnoty Eh technogénnych sedimentov a pôdy na haldovom poli Podlipa; číselné hodnoty udávajú Eh_{H_2O} (mV)

Najoxickejšie podmienky indikujú namerané hodnoty Eh_{H_2O} (až 156 mV, obr. 5; a Eh_{KCl} 174 mV) vo vrcholových častiach haldového poľa. Najnižšie hodnoty Eh (-5 mV, obr. 5; a -16 mV Eh_{KCl}) boli namerané v podmáčanej spodnej zóne

hald. Sulfidickej síry je vo väčšine vzoriek viac ako síry síranovej, čo svedčí o pomerne vysokom obsahu ešte nezoxidovaných primárnych sulfidov.

Celková tvorba acidity (AP) zodpovedá množstvu kyseliny, ktorú potenciálne môže depónium vyprodukovať. Na študovanej lokalite sa AP pohybuje v rozmedzí 0,312 – 13,12 ($\bar{x}=3,7$). Hodnota neutralizačného potenciálu (NP) udáva, aký je obsah neutralizačných látok v depóniu, ktoré sú schopné produkovanú aciditu neutralizovať. V jednotlivých častiach depónia je NP rozdielny (0 – 127,1; $\bar{x} = 27,1$) a v negatívnej korelácii voči AP. Hodnoty čistého neutralizačného potenciálu (NNP = NP – AP) na haldovom poli ukazujú, že na neutralizáciu banskej hlušiny je potrebné pridať toľko neutralizačného činidla, ktoré odpovedá v priemere 23,5 kg $CaCO_3$ na 1 tonu haldového materiálu. O riziku vzniku kyslej banskej vody (AMD) vypovedá najlepšie pomer NP:AP = 1,72, ktorý podľa Sobeka et al. (1978) odpovedá nízkemu riziku tvorby kyslých banských vôd.

Podakovanie: Práca vznikla za podpory grantovej agentúry APVV v rámci riešenia grantov APVV-51-015605, APVV-0663-10.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Alloway, B.J., 1995: Soil processes and the behaviour of metals. In: B. J. Alloway (ed.) Heavy Metals in Soils, Glasgow, Blackie, 214 p.
- Bethke, C., 2000: The Geochemist's Workbench software package. University of Illinois, 220 p.
- Čurlík, J., Bedrna, Z., Hanes, J., Holobradý, K., Hrtánek, B., Kotvas, F., Masaryk, Š., Paulen, J., 2003: Pôdna reakcia a jej úprava, Bratislava, ISBN 80-967696-1-8, 249 p.
- Lee, J., Chon, H., Kim, J., 2005: Human risk assessment of As, Cd, Cu, and Zn in the abandoned metal mine site. Environ. Geochem. Health 27: 185–191.
- Nand, R. & Verloo, M., 1985: Effect of various organic materials on the mobility of heavy metals in soil. Environ. Pollution (B) 10: 241–248.
- 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 Technology, EPA 600/2-78-054, Cincinnati, OH. 203 p.
- Van Reeuwijk, L.P., 1995: Procedures for soil analysis. International soil reference and information centre (ISRIC) a FAO OSN. Technical report, 9. Zubkova, N. V., Pushcharovsky, 87 p.

ŠTÚDIUM STOPOVÝCH PRVKOV V MINERÁLOCH TURMALÍNOVEJ SUPERSKUPINY POMOCOU LA-ICP-MS

Peter Bačík^{1*}, Pavel Uher¹, Tomáš Vaculovič², Erik Jonsson^{3,4}
Andreas Ertl⁵, Jan Cempírek⁶

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

² Středoevropský technologický institut, Masarykova univerzita, Kamenice 5, 625 00 Brno, Česká republika

³ Geological Survey of Sweden, Box 670, SE-751 28 Uppsala, Sweden

⁴ Department of Earth Sciences, Uppsala University, SE-752 36 Uppsala, Sweden

⁵ Institut für Mineralogie und Kristallographie, Geozentrum, Universität Wien, Althanstraße 14, A-1090 Wien, Austria

⁶ Mineralogicko-petrografické oddělení, Moravské zemské muzeum, Zelný trh 6, 659 37 Brno, Czech Republic

ÚVOD

Stopové prvky môžu poskytnúť veľa zaujímavých poznatkov z hľadiska kryštalochémie i genézy minerálov. Donedávna boli možnosti spektroskopických metód obmedzené najmä minimálnym objemom vzorky požadovaným na analytické spracovanie, ktorý bol príliš veľký pre štúdium stopových prvkov priamo v mineráloch. Aj deštruktívnosť prípravy vzoriek bola výrazným obmedzením, pri príprave preparátov sa strácala informácia o zonalite minerálu a jeho pozícii v rámci horniny, či mineralizácie. Preto sa tieto metódy v geológii využívali najmä na stanovenie stopových prvkov v horninovom materiáli. Hmotnostná spektroskopia s indukčne viazanou plazmou spojená s laserovou abláciou (LA-ICP-MS) však umožňuje stanovovať obsahy stopových prvkov aj v jednotlivých mineráloch priamo v leštených preparátoch, pričom sa však nestrácajú ďalšie informácie o mineráli.

Analýza obsahov stopových prvkov v mineráloch turmalínovej skupiny nie je štandardne využívaná. V minulosti boli stopové prvky stanovované najmä klasickou mokrou chemickou analýzou, prípadne metódami ICP-MS alebo ICP-AES (napr. Jolliff et al., 1987; King et al., 1988; Yavuz et al., 1999; Jiang et al., 1999, Ertl et al., 2006), metóda LA-ICP-MS na turmalínoch bola využitá až v poslednej dobe (napr. Novák et al., 2011).

Táto práca sa venuje dvom vzorkám turmalínu. Turmalín z lokality Forshammare (provincii Bergslagen, Švédsko) je výrazne opticky zonálny, tmavozelenej (stred) až sivozelenej (okraj) farby. Tvorí kryštály s veľkosťou do 10 cm. Vyskytuje sa s kremeňom, muskovitom a mikroklínom v telese pegmatitu. Z akcesorických minerálov je prítomný magmatický zirkón a xenotím a neskoro magmatický až hydrotermálny hydroxylbastnäsit-Ce. Pegmatitové teleso vo

Forshammare preráža staršie felzické metavulkanity veku 1,90-1,87 Ga (Lundström et al., 1998). Samotný pegmatit je súčasťou formácie granitov a pegmatitov s vekom 1,80 Ga (Romer & Smeds, 1997). Staršie metavulkanity, aj mladšie granity a pegmatity sú súčasťou prekambriického svekofenického orogénu.

Turmalín z Prosetína (Česká republika) tvorí radiálne, do 5 cm veľké agregáty svetlomodrých prizmatických kryštálov. Turmalín vystupuje s albitom (An_{0.15-0.38}), muskovitom, skapolitom, pumpellyitom-Al v polohách svetlých silikátových hornín v dolomitickom mramore olešnickej jednotky moravika (Opletal et al., 2007). Muskovitovo-plagioklasové horniny boli interpretované ako intrúzie aplitov chudobných na SiO₂ (Sekanina, 1965) alebo metaevapority (Opletal et al., 2007).

METODIKA

Obsahy hlavných prvkov v turmalínoch boli analyzované pomocou elektrónovej mikroanalýzy na prístroji CAMECA SX-100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava) metódou vlnovodisperznej analýzy (WDS), pri urýchľovacom napätí 15 kV, prúde 20 nA a priemer elektrónového lúča 1-5 μm, so spodným detekčným limitom cca. 0,01 hmot. % a presnosťou ± 0,05 to 0,15 hmot. %.

Obsahy stopových prvkov boli stanovené metódou LA-ICP-MS analýzy na ICP-MS spektrometri Agilent 7500 CE (Agilent, Japonsko) s laserovým ablačným systémom UP 213 (New Wave, USA). Podmienky LA-ICP-MS analýzy boli optimalizované pomocou skleneného referenčného materiálu NIST SRM 612 s ohľadom na maximálny pomer signálu k šumu a minimalizáciou tvorby oxidov (pomer ThO⁺/Th⁺ = 0,2 %, pomer U⁺/Th⁺ = 1,1 %). Analyzované body s priemerom 65 μm boli ablatované po dobu 40 sekúnd s hustotou energie 13 J.cm⁻²

a frekvenciou 10 Hz. Obsahy stopových prvkov boli normalizované na základe obsahu Si zisteného pomocou EMPA.

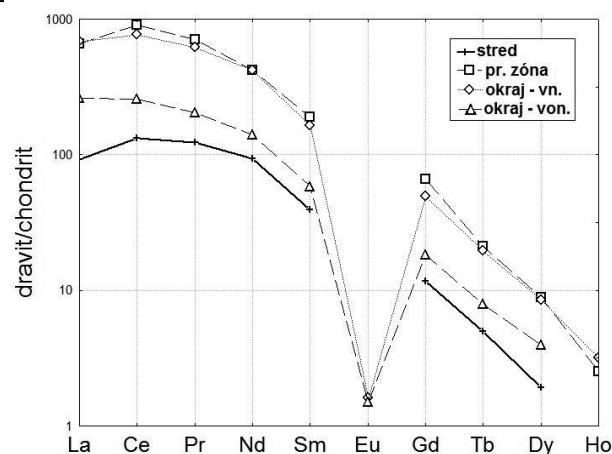
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Forshammar

Na základe elektrónovej mikroanalýzy a spresnenia kryštálovej štruktúry turmalín z Forshammaru zodpovedá dravitu so stredným stupňom neusporiadanosti Al-Mg medzi pozíciami Y a Z. Skúmaný kryštál dravitu sa dá na základe chemickej zonality rozdeliť na stred, prechodnú zónu a okraj, pričom je pretínaný žilkami najmladšieho turmalínu. Pomer $Fe/(Fe+Mg)$ je nízky (do 0,24), pričom stúpa od stredu k prechodnej zóne a v okraji opäť klesá. Centrálna zóna kryštálov je najbohatšia na Al a je tiež najvakatnejšia. Naopak, obsahy Na a Ca stúpajú v prechodnej a okrajovej zóne.

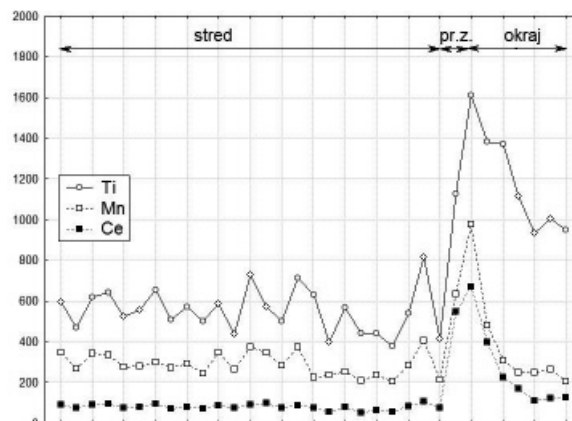
Z hľadiska obsahu stopových prvkov stanovených LA-ICP-MS dravít z Forshammaru má najvyššie doteraz zistené obsahy REE v pegmatitovom turmalíne, do 1200 ppm REE, ≤ 210 ppm La, ≤ 670 ppm Ce. Obsahy REE v turmalínoch z pegmatitov a granitov sú obvykle nízke, do 20 ppm La a Ce (Bea, 1996; Jiang et al., 1997). Zvýšené obsahy REE pegmatitových turmalínoch boli analyzované iba v elbaite z lokalít Nuristan, Afganistan a Anjabonoina, Madagaskar (Ertl et al., 2006) a v dravite až skorýle z třebečského plutonu v Českej republike (Novák et al., 2011). Podobne zvýšené obsahy REE ako v dravite z Forshammaru boli pozorované v turmalínoch z turmalinitov, rúl a metasedimentov, často priestorovo spätých s magmatickými, metamorfnými a hydrotermálnymi rudnými ložiskami, kde obsah La a Ce môže dosiahnuť až ~130 a 280 ppm (Torres-Ruiz et al., 2003; Garda et al., 2010). Najvyššie obsahy REE boli zistené v turmalíne z kremenných žíl

Obrazy vzácnych zemín normalizované na chondrit (obr. 1) ukazujú výraznú negatívnu Eu anomáliu ($Eu/Eu^* = 0,005-0,05$) a obohatenie o ľahké REE ($La_N/Yb_N = 32-464$). Oba pomery indikujú nízku fugacitu kyslíka a vysoký stupeň magmatickej frakcionácie pegmatitu (Möller & Muecke, 1984).

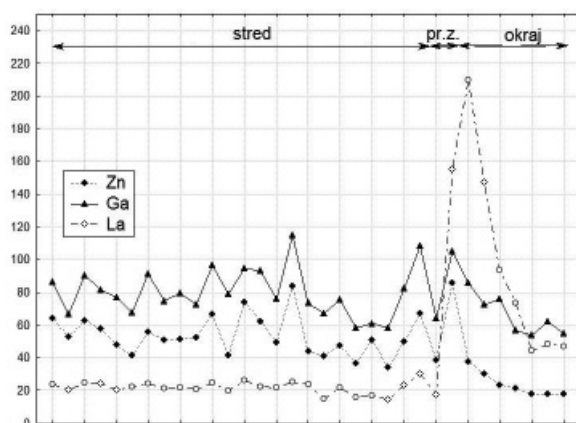


Obr. 1: Obsahy prvkov vzácnych zemín v turmalíne z Forshammaru normalizované na chondrit (hodnoty pre chondrit z práce Anders & Grevesse, 1989).

Veľkosť kryštálu dravitu umožnila aj sledovanie distribúcie stopových prvkov v rámci profilu jednotlivými zónami kryštálu s výnimkou žilky, ktorá bola príliš úzka pre laserový lúč. Obsahy vzácnych zemín sú najvyššie v prechodnej zóne, v okrajovej zóne sú síce nižšie ako v prechodnej, ale vyššie ako v strede kryštálu. Podobný priebeh s maximom v prechodnej zóne a minimom v strede majú aj obsahy ďalších stopových prvkov ako je Ti a Mn (obr. 2). Naopak, obsah Zn a Ga klesá v okrajovej zóne a v prechodnej zóne nie je pozorovaná žiadna výraznejšia anomália (obr. 3). Všetky stropové prvky navyše v stredovej zóne preukazujú znaky oscilačnej zonálnosti.



Obr.2: Obsahy stopových prvkov Ti, Mn a Ce – profil kryštálom turmalínu z Forshammaru.



Obr.3: Obsahy stopových prvkov Zn, Ga a La – profil kryštálom turmalínu z Forshammaru.

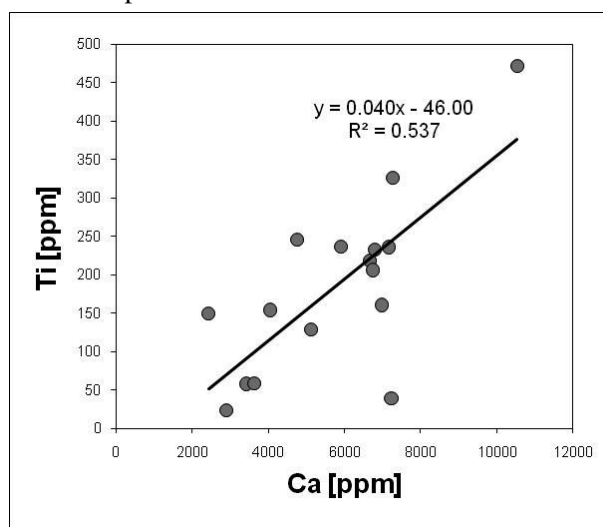
Pozorovaná zonalita dravitu indikuje minimálne dva rôzne procesy, resp. štádiá evolúcie turmalínu. Oscilačná zonalita stopových prvkov v stredovej zóne kryštálu poukazuje na jeho magmatický pôvod. Pomer X_{Mg} v strede kryštálu (okolo 0,76) je blízky turmalínu z NYF pegmatitov v třebskom plutóne (do 0,8; Novák et al., 2011), avšak dravit z Forshammaru má vyšší obsah Al a vakancií v pozícii X. Prechodná a okrajová zóna so zvýšeným obsahom Ca a Ti a zníženým pomerom vakancií by mohli signalizovať prográdný metamorfný proces (Henry & Dutrow, 1996). Granity mladšej generácie (1,8 Ga) v oblasti provincie Berglagen však sú iba minimálne deformované, čo vylučuje mladšiu metamorfnú udalosť (Ivarsson & Johansson, 1995). Aj neprítomnosť duktilnej deformácie kryštálov a tiež tetraedrického Al, typického pre vysokostupňové metamorfity, limituje pravdepodobnosť metamorfného pôvodu okrajových zón turmalínu. Zvýšený, no značne variabilný obsah REE typický skôr pre hydrotermálne turmalíny (Garda et al., 2010) a prítomnosť mladšieho hydroxylbastnäsitu (Ce) tiež indikuje neskoro-magmatický až hydrotermálny pôvod okrajových zón turmalínu.

Prosetín

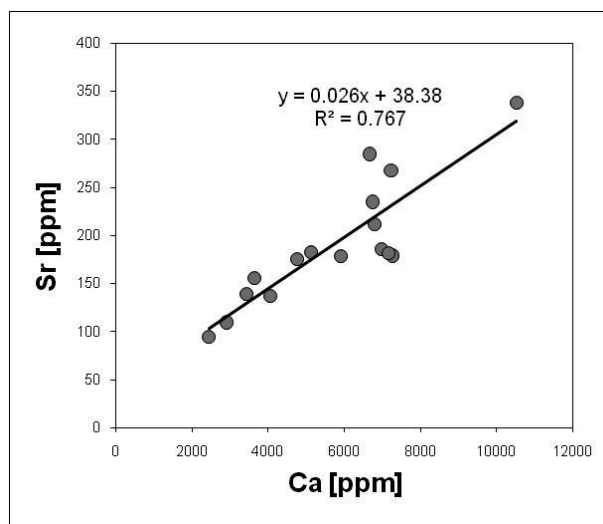
Turmalín z Prosetína má pomerne nevýraznú chemickú zonalitu, jednotlivé zóny sú rôzne vyvinuté, v BSE sa dajú rozoznať len dve zóny – svetlejšia tvorí generálne stredy kryštálov (ak sú definované plochami priziem) a tmavšia je na okraji. Svetlejšia zóna je tvorená dvomi fázami s rôznym chemickým zložením – vakantnejší turmalín zloženia dravitu prechádzajúceho do magnezio-foititu, a turmalín s nízkym obsahom vakancií v pozícii X a Ca – zložením zodpovedajúci „oxy-dravitu“. Tmavá fáza je tvorená dravitom so zvýšeným obsahom Ca. Obohatenie o Ca je dôsledkom substitúcie $CaMg(NaAl)_1$. Všetky zóny turmalínu z Prosetína sú vysoko horečnaté, pomer X_{Mg} sa pohybuje medzi 0,85 – 0,97. Oproti

ideálnemu vzorcu dravitu majú študované turmalíny aj zvýšený obsah Al, až do 6,72 apfu. Zvýšený obsah Al môže byť kompenzovaný zvýšením obsahu vakancií v pozícii X prostredníctvom substitúcie $X_{\square}Al(NaMg)_1$. Zvyšovanie obsahu Al dobre koreluje s obsahom ^{W}O . Do úvahy teda prichádza substitúcia $AlO(MgOH)_1$ (obr. 4), ktorá posúva zloženie dravitu k „oxy-dravitu“.

Turmalín z Prosetína má zvýšený obsah Ti (do 472 ppm), Sr (do 337 ppm), Mn (do 60 ppm) a Ga (do 122 ppm). Obsah REE je nízky do 2 ppm La, do 4 ppm Ce a 4 ppm Nd. Zvýšený obsah Sr a nízky obsah stopových prvkov typických pre aplity (Zr, Rb, U, Th, REE; Nabelek, 1986) poukazuje skôr na genézu spojenú s metaevaporitmi.



Obr.4: Diagram závislosti obsahov Ti a Ca v turmalíne z Prosetína.



Obr.5: Diagram závislosti obsahov Sr a Ca v turmalíne z Prosetína.

ZÁVER

Aplikácia LA-ICP-MS na dvoch vzorkách turmalínu ukázala citlivosť stopových prvkov v turmalíne na geochemické vlastnosti prostredia a genetické procesy. Turmalín z pegmatitu Forshammar má zvýšené obsahy REE, ktorých nabohtenie je typické pre NYF pegmatity. Zároveň stopové prvky odhalili nadväznosť genetických procesov, oscilačná zonalita poukazuje na magmatický pôvod a zvýšené obsahy REE, Mn a Ti na pravdepodobne postmagmatický až hydrotermálny event. Turmalín z Prosetína má nízke obsahy väčšiny stopových prvkov vrátane REE, výrazne zvýšené sú iba obsahy Sr a Ti, ktoré korelujú so zvýšeným obsahom Ca, čo môže podporovať hypotézu o metaevaporitickom pôvode turmalínu.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv APVV-0571-06, APVV-0081-10 a VVCE-0033-07.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bea, F., 1996:** Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts. *J. Petrol.* 37, 521–552.
- Ertl, A., Hughes, J.M., Prowatke, S., Ludwig, T., Prasad, P.S.R., Brandstätter, F., Körner, W., Schuster, R., Pertlik, F. & Marschall, H., 2006:** Tetrahedrally coordinated boron in tourmalines from the liddicoatite-elbaite series from Madagascar: Structure, chemistry, and infrared spectroscopic studies. *Am. Mineral.* 91, 1847–1856.
- Garda, G.M., Beljavskis, P., D'Agostino, L.Z. & Wiedenbeck, M., 2010:** Tourmaline and rutile as indicators of a magmatic-hydrothermal origin for tourmalinite layers in the São José do Barreiro area, NE Ribeira Belt, Southern Brazil. *Geol. USP Sér. Cient.* 10(3), 97–117.
- Henry, D.J. & Dutrow, B.L., 1996:** Metamorphic tourmaline and its petrologic applications. In: Grew, E.S. & Anovitz, L.M. (eds.), 1996: Boron: Mineralogy, petrology and geochemistry. *Reviews in Mineralogy*, 33, 505–557.
- Ivarsson, C. & Johansson, Å., 1995:** U-Pb zircon dating of Stockholm granite at Frescati. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, 117, 67–68.
- Jiang, S.-Y., Palmer, M.R., Peng, Q.-M. & Yang, J.-H., 1997:** Chemical and stable isotopic compositions of Proterozoic metamorphosed evaporites and associated tourmalines from the Houxiayu borate deposit, Western Liaoning, China. *Chem. Geol.* 135, 189–211.
- Jiang, S.-Y., Han, F., Shen, J.-Z. & Palmer M.R., 1999:** Chemical and Rb–Sr, Sm–Nd isotopic systematics of tourmaline from the Dachang Sn-polymetallic ore deposit, Guangxi Province, P.R. China. *Chem. Geol.* 157, 49–67.
- Jolliff, B.L., Papike, J.J. & Laul, J.C., 1987:** Mineral recorders of pegmatite internal evolution: REE contents of tourmaline from the Bob Ingersoll pegmatite, South Dakota. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2225–2232.
- King, R.W., Kerrich, R.W. & Daddar, R., 1988:** REE distributions in tourmaline: an INAA technique involving pretreatment by B volatilization. *Am. Mineral.*, 73, 424–431.
- Lundström, I., Allen, R.L., Persson, P.-O. & Ripa, M., 1998:** Stratigraphies and depositional ages of Svecofennian, Palaeoproterozoic metavolcanic rocks in E. Svealand and Bergslagen, south central Sweden. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, 120, 315–320.
- Möller, P. & Muecke, G. K., 1984:** Significance of Europium anomalies in silicate melts and crystal-melt equilibria: a re-evaluation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 87, 242–250.
- Novák, M., Škoda, R., Filip, J., Macek, I. & Vaculovič, T., 2011:** Compositional trends in tourmaline from itragranitic NYF pegmatites of the Třebíč Pluton, Czech Republic: an electron microprobe, Mössbauer and LA-ICP-MS study. *Can. Mineral.* 49, 359–380.
- Opletal V., Houzar S., Leichmann J., 2007:** Muskovit-plagioklasové polohy v dolomitickém mramoru u Prosetína, olešnická jednotka, moravikum – ložní intruze aplitů nebo metaevapority? *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.*, 92, 131–142.
- Romer, R.L. & Smeds, S.A., 1997:** U-Pb columbite chronology of post-kinematic Palaeoproterozoic pegmatites in Sweden. *Precambrian Research*, 82, 85–99.
- Sekanina, J., 1965:** Minerály a jejich genetické vztahy k horninám na území geologické mapy 1:50 000, list M 33-93-B (Bystřice nad Pernštejnem). MS, *Mineral. petrogr. odd. Moravského zemského muzea, Brno*, 171.
- Torres-Ruiz, J., Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P. & Velilla, N., 2003:** Origin and petrogenetic implications of tourmaline-rich rocks in the Sierra Nevada (Betic Cordillera, southeastern Spain). *Chem. Geol.*, 141, 1–32.
- Yavuz, F., Iskenderoğlu, A. & Jiang, S.-Y., 1999:** Tourmaline compositions from the Salikvan porphyry Cu-Mo deposit and vicinity, northeastern Turkey. *Can. Mineral.*, 37, 1007–1023.

CHEMICKÉ ZLOŽENIE BANSKÝCH VÔD OBLASTI MEDZEV – POPROČ – ZLATÁ IDKA

Natália Bačová

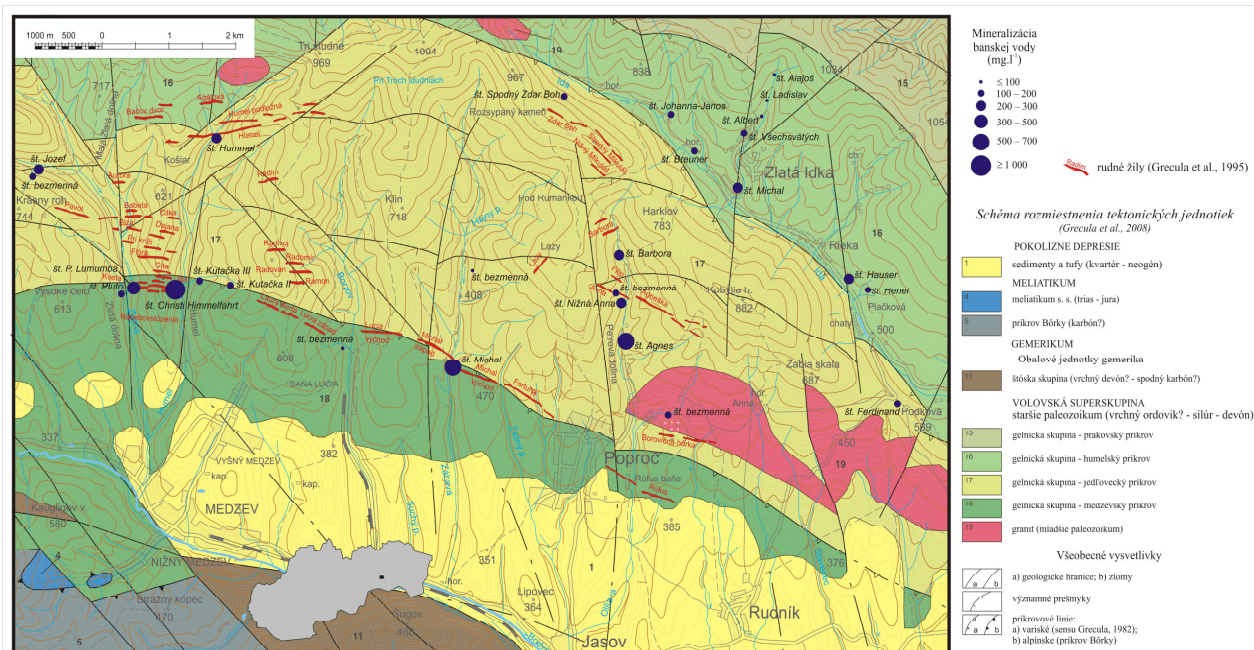
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Košice, Jesenského 8
natalia.bacova@geology.sk

Úvod

V oblasti opusteného Sb ložiska v Petrovej doline pri Poproči bol v rokoch 1994 až 1996 realizovaný vyhladávací prieskum životného prostredia, výsledky ktorého potvrdili výrazné znečistenie povrchových vôd, pôd a riečnych sedimentov v povodí toku Oľšava (Kaličiaková et al., 1996). V nasledujúcom období (1996 – 1998) bolo chemické zloženie banských vôd vytekajúcich zo starých štôlní územia od Medzeva po Zlatú Idku skúmané s cieľom hodnotenia kvalitatívnych a kvantitatívnych charakteristík banských vôd, využiteľných množstiev a podmienok využívania (Bačová et al., 1998). Výsledky oboch geologických úloh prvý krát upozornili na extrémne vysoké obsahy arzénu a antimónu v prírodných vodách v oblasti Popročia a Zlatej Idky.

CHEMICKÉ ZLOŽENIE BANSKÝCH VÔD

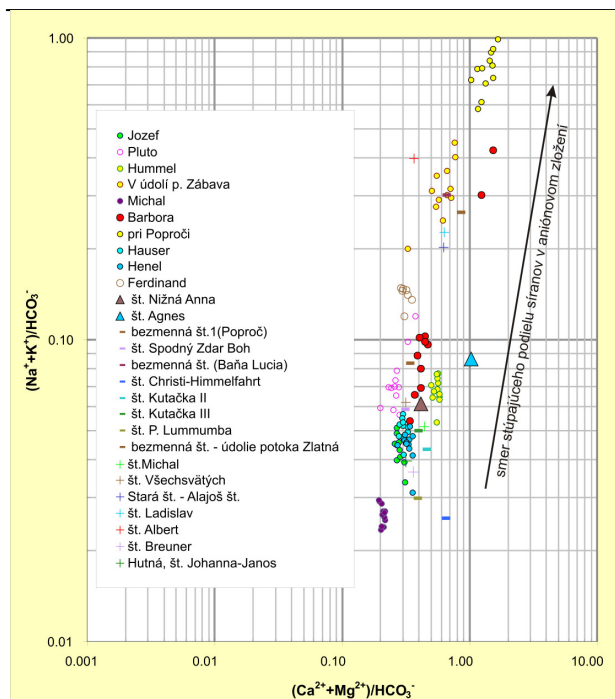
Chemické zloženie banských vôd odráža prítomnosť ložísk rudných surovín s metamorfohydrotermálnou žilnou mineralizáciou *sideritovo-sulfidického typu* (štôlna Hummel, Jozef, Pluto, Kutačka II, Kutačka III, Michal, P. Lumumba, Christi-Himmelfahrt) a *antimonitového typu* (popročský žilný systém – štôlna Barbora, Nižná Anna, Agnes a zlatoidský žilný systém – štôlna Hauser, Henel, Michal, Breuner, Albert a ďalšie). V skúmanom území sa nachádza 29 starých štôlní s výtokom banskej vody. Ich mineralizácia je od 42 do 1038 mg.l⁻¹ (obr. 1) s priemernou hodnotou 231 a mediánom 185 mg.l⁻¹. Chemické zloženie vôd sa pri prebiehajúcom rozklade sulfidov mení od Ca(Mg)-HCO₃ alebo Mg(Ca)-HCO₃ typu po Ca(Mg)-SO₄ alebo Mg(Ca)-SO₄ typ.



Obr. 1: Mineralizácia banských vôd na podklade štruktúrnej schémy územia

Na obr. 2 je vyjadrený vzťah medzi koeficientmi $(Na^+ + K^+)/HCO_3^-$ a $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$. Vody režimovo pozorované v hydrologickom roku 1997 sú znázornené krúžkami a vody analyzované jednorazovo ostatnými značkami (zdroje údajov: Bačová et al., 1998; Cicmanová a Rapant, 2002; Ženišová et al., 2009; Fláková et al., 2009). Zvyšujúci sa podiel procesov oxidácie sulfidov na

formovaní výsledného chemického zloženia banských vôd sa prejavuje posunom bodov v smere zľava doprava a zdola nahor.



Obr. 2: Chemické zloženie bankských vôd

Režim bankských vôd je ovplyvňovaný zrážkami a sezónnymi klimatickými zmenami v závislosti od pozície štôlne v horninovom masíve. Napríklad bankské vody zo štôlní Michal a Hauser majú hlbší obeh, čo sa prejavuje zanedbateľným vplyvom krátkodobých klimatických zmien a pozorovateľným vplyvom sezónnych klimatických faktorov na výdatnosť a teplotu (výtoky bankských vôd majú stálu výdatnosť a teplotu), ale aj na chemickom zložení (zvýšené obsahy dvojmocného železa a iné črty chemického zloženia, poukazujúce na redukčné prostredie formovania bankských vôd). Relatívne stále makrochemické zloženie takýchto vôd pozorujeme aj na obr. 2. U bankských vôd, zúčastňujúcich sa na relatívne plyšom obehu podzemných vôd v horninovom masíve je výdatnosť veľmi rozkolísaná, chemické zloženie nestále.

Obsah arzénu a antimónu v bankských vodách

Po roku 2000 bola oblasť niekdajšej ťažby antimonitových rúd (Poroč a Zlatá Idka) skúmaná veľmi intenzívne z hľadiska zistenia zdrojov a rozsahu kontaminácie životného prostredia, stanovenia foriem výskytu arzénu a antimónu vo vodách, skúmania potenciálneho dopadu kontaminácie na zdravotný stav obyvateľstva (Cicmanová a Rapant, 2002). Najnovšie výsledky podrobného skúmania znečistenia prírodných vôd v oblasti Poproč a boli publikované v prácach Ženišovej et al., 2009; Fľakovej et al., 2009; Jurkoviča et al., 2010 a ďalších. V nasledujúcej tabuľke sú uvedené hodnoty obsahu arzénu a antimónu, zistené v bankských vodách v rôznych obdobiach.

Názov štôlne	Dátum odberu vzorky	CMV	Sb	As	Zdroj údajov
		mg.l ⁻¹	μg.l ⁻¹	μg.l ⁻¹	
Michal	XI.1996 - X.1997	597	1	61	1
Barbora	XI.1996 - X.1997	175	337	10	1
Nižná Anna	8.7.1996	254	1563	8	1
Nižná Anna	21.8.2007	343	180	12	2
Nižná Anna	1.7.2008	230	750	5	3
Agnes	8.7.1996	622	480	2500	1
Agnes	21.8.2007	654	380	2400	2
Agnes	1.7.2008	540	600	2150	3
Hauser	XI.1996 - X.1997	201	4	382	1
Henel	XI.1996 - X.1997	192	6	33	1
Michal (Zlatá Idka)	16.8.2001	220	110	75	3
Všešsvätých	16.8.2001	152	11	18	3
Breuner	16.8.2001	189	115	80	3
Johanna-Janos	16.8.2001	170	90	44	3

1 Bačová et al., 1998; 2 Fľaková et al., 2009; 3 Ženišová et al., 2009

Tab.1: Obsah arzénu a antimónu v bankských vodách

ZÁVER

Aj keď sa v oblasti Poproč a Zlatej Idky do polovice 90. rokov dvadsiateho storočia niektoré bankské vody využívali na ľudskú spotrebu a s využitím iných sa uvažovalo, výsledky geologických, hydrogeologických a geochemických prác a tiež určenie limitu obsahu antimónu a sprísnenie limitu obsahu arzénu v pitnej vode v nasledujúcom období to kategoricky vylúčili.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Báčová, N., Komoň, J., Ujpál, Z., Krotký, A., Kobulský, J., Karoli, S., 1998: Bankské vody v oblasti Medzev – Poproč – Nováčany, ich využitie pre pitné účely. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 133 s.
- Cicmanová, S. & Rapant, S., 2002: Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti SGR – lokalita Zlatá Idka. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Spišská Nová Ves, 63 s.
- Fľaková R., Ženišová, Z., Jašová, I., Krčmár, D., 2009: Kontaminácia vôd arzénom a antimónom v okolí opusteného ložiska Poproč. Podzemná voda, 15, 2, 132–148.
- Grecula, P. a kol., 2008: Geologická mapa Spišskogemerského rudohoria. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 133 s.
- Jurkovič, E., Šotník, P., Fľaková, R., Jankulár, M., Ženišová, Z., Vaculík, M., 2010: Opustené Sb ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy. Mineralia Slovaca, 42, 109–120.
- Kaličiaková E., Pacindová, N., Repčiak, M., Seliga, J., Volko, P., 1996: Poproč – haldy, skládky, odkaliská – VP životné prostredie, stav k 31. 1. 1994. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava.
- Ženišová, Z., Fľaková, R., Jašová, I., Cicmanová, S., 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených bankou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. Podzemná voda, 15, 1, 100–117.

GEOCHÉMIA Au PORFÝROVÝCH MINERALIZÁCIÍ V STREDOSLOVENSKÝCH NEOVULKANITOCH V PRAXI

František Bakoš¹, Peter Koděra² a Michal Jánošík²

¹EMED Slovakia, s. r. o., Železničiarska 12, 969 01 B. Štiavnica, fbakos@emed-mining.com

²Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

ÚVOD

Napriek nízkym obsahom kovov pri súčasných vysokých cenách komodít sa Au porfýrové mineralizácie stali atraktívne na prieskum. Popri jedinom ekonomickom ložisku v Západných Karpatoch (Detva – Biely vrch) sa za posledné 4 roky podarilo objaviť množstvo doteraz neznámych výskytov Au porfýrových mineralizácií a objasniť mnohé metalogenetické zákonitosti.

Za Au-porfýrové mineralizácie sú vo svete považované mineralizované intrúzie so zlatom s nízkym obsahom Cu (<0,25%) v porovnaní s klasickými Cu-Au porfýrovými ložiskami. Typická je tiež asociácia s dioritovými typmi porfýrových intrúzií a prítomnosťou páskovaných kremenných žiliek, ktoré priestorovo asociujú s Au-mineralizáciou (Muntean a Einaudi, 2001). Na Slovensku sa najvýznamnejšie mineralizácie tohto typu vyskytujú v centrálnej zóne stratovulkánu Javorie: Detva – Biely vrch, Zvolen – Kráľová, Slatinské Lazy – Výboškovo; menšie výskyty sú v oblasti Klokoč – Podpolom, Stožok – Šakovci, Vígľašská Huta – Banisko, Pstruša – Garáty, Zaježová. V Štiavnickom stratovulkáne sa menšie výskyty a prejavy zistili v Beluji, Župkove, Šášove, pri Novej Bani a Prochoti. Stratovulkán Poľana pre vyšší stupeň ochrany nie je preskúmaný a Kremnický stratovulkán sa pre konflikt záujmov tiež neskúmal z hľadiska výskytu tohto typu mineralizácie. Vo Veporskom stratovulkáne sa slabé prejavy Au porfýrovej mineralizácie našli pri Tisovci. Vo východoslovenských neovulkanitoch sa zistili v Zlatej Bani – Nosger, pri Morskom Oku, Porubskom potoku a Dieli.

METODIKA

Objekty s prejavmi porfýrovej mineralizácie sa najskôr rekognoskovali a litogeochemicky vzorkovali. Ďalšie práce sa robili len na základe pozitívnych výsledkov litogeochemického vzorkovania, t. j. v tomto prípade ak obsah Au dosahoval aspoň 0,1 ppm. Tieto anomálne oblasti sa pokrývali sieťou pôdných metalometrických vzoriek. V prípade, že anomálny objekt sa prejavil

obsahom aspoň 100 ppb Au na ploche aspoň 10 000 m² bol následne overený aj vrtnými prácami. Z celkového počtu 19 objektov so zistenou Au porfýrovou mineralizáciou v Západných Karpatoch EMED vrtmi overil 7 lokalít v Štiavnickom stratovulkáne a Javorí. Celkové množstvo analyzovaných vzoriek vrtného jadra k novembru 2011 presiahol 22 000 kusov.

Vrtné jadro sa po dokumentácii pílilo diamantovým kotúčom na polovicu (HQ, NQ, z jadra s priemerom PQ sa polovica pílila na štvrtiny), vzorkovalo po 1 a 2 m intervaloch a zasielalo na analýzy do laboratórií ALS CHEMEX Rosia Montana (Rumunsko) a Perth (Austrália). Vzorky poleného jadra boli po doručení do laboratória odvážené, vysušené a mleté tak, aby minimálne 70 % vzorky bolo vo frakcii <2 mm. Následne sa vzorka kvartovala a navážka o hmotnosti 250 g bola mletá tak, aby minimálne 85 % vzorky dosahovalo zrnitosť <0,075 mm. Au bolo analyzované z navážky o hmotnosti 30 g metódou AAS „fire assay“ v laboratóriu Rosia Montana (detekčný limit 0,01 ppm). Kvart na analýzu ostatných prvkov bol odoslaný do materského laboratória v Perth a boli stanovené metódou ICP.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Au porfýrové systémy z hľadiska pôdnej metalometrie

Vzhľadom na pomerne veľký rozsah mineralizovaných telies porfýrového typu a prevažne argilitový charakter alterácií, okolie týchto lokalít sa vyznačuje negatívnym reliéfom a absolútnym nedostatkom odkryvov. Najvhodnejšou metódou na ich prieskum v prvotnej etape je pôdna metalometria.

Centrálna časť Au porfýrových systémov sa vyznačuje komplexnou Cu, Zn, Pb anomáliou (obsahy v stovkách ppm) s kontrastným Au anomálnym jadrom s obsahmi v desiatkach až stovkách ppb. Tieto anomálie sa spravidla vyskytujú na okraji magnetickej geofyzikálnej anomálie, ktorú tvorí intrúzia, prekrývajú sa so

zónami kremenných žilníkov a predstavujú objekt prieskumu, t. j. rudné teleso.

Lem centrálnej zóny s intenzívnou Cu, Zn, Pb a Au anomáliou tvorí prechodná zóna s anomáliou rovnakých prvkov s rádovo 10 násobne nižšími obsahmi. Okrem toho pristupuje v koncentráciách do 10 ppm Mo a zóny s pokročilou argilizáciou sú typické anomáliami Bi a Te. Zóny pervazívnej pyritizácie a pyrotitizácie na okrajoch porfýrových telies sa geofyzikálne prejavujú ako zóny indukovanej polarizácie. Z hľadiska ekonomického výskytu kovov sú jalové.

Geologická stavba, alterácie a rudonosnosť Au porfýrových systémov

Au porfýrové systémy sú viazané na vrchné a okrajové časti štokových telies andezitových a dioritových porfýrov. V horizontálnom smere dosahujú veľkosť niekoľko stoviek m, max. prvé km. Vo vertikálnom smere sa overili do max. hĺbky okolo 750 m od povrchu, pričom teoreticky v súčasnom eróznom zreze budú dosahovať okolo 800, max. 900 m. Množstvo chudobnej rudy sa v jednotlivých rudných telesách pohybuje v desiatkach až stovkách miliónov ton. Typickým prejavom rudného telesa nezávisle od typu alterácie je kremenný žilník, pričom intenzita žilníka nekoreluje s obsahom Au.

Najlepšie preskúmaným objektom Au porfýrovej mineralizácie je ložisko Detva - Biely vrch, na ktorom boli zistené nasledovné hlavné typy alterácií (Koděra et al., 2010):

- Ca-Na metasomatóza postihuje koreňovú zónu porfýrového telesa. Z alteračných minerálov dominuje bázický plagioklas a aktinolit. Prvé príznaky nastupujú v hĺbke približne 350 – 400 m pod povrchom v súčasnom eróznom zreze, kde začína stúpať obsah Na zo stotín % na desatiny % a v hĺbke 600 m dosahuje už 2 – 2,5 % Na. Ca stúpa z desatín % na 3 – 7 % v rovnakom intervale.
- K-metasomatózu reprezentuje asociácia biotitu a K-živca s magnetitom. Typická je pre strednú časť porfýrového telesa. Pravdepodobne je primárnym nositeľom Au. Distribúcia K nie je až tak markantná ako Ca a Na. K-metasomatity vytvárajú nepravidelné zóny s obsahom 1 – 4 % K. Zóny ochudobnené o K obsahujú len desatiny %.
- Stredná argilizácia patrí k mladším typom premien, ktorý dominuje v pripovrchovej časti systému, ale často zasahuje aj do jeho hlbších častí, kde zatláča staršie vyššie teplotné alteračné asociácie. Alterácia je mimoriadne intenzívna, pôvodný charakter je úplne zastretý často za vzniku pseudobrekcií. Reprezentuje ju

najmä illit-smektit, illit, chlorit a pyrit, ktorý je hlavným nositeľom pyritu v rudných telesách. Vplyvom atmosférických podmienok sa hornina postihnutá týmto typom premeny rozpadá v priebehu niekoľkých týždňov.

- Pokročilá argilizácia vznikala v najmladších štádiách, rozsiahlejšie prejavy kyslého lúhovania sú najmä v pripovrchových častiach systémov, do hlbších častí zasahuje v podobe úzkych pásiem so zonálnym usporiadaním. V centrálnych častiach zón bolo vylúhovanie najintenzívnejšie za vzniku monominerálnych silicitov, vo vonkajších sú hojné sírany a fosforečnany (najmä alunity), pyrofylyt, dickit a kaolinit. Lokálne dochádzalo pravdepodobne k remobilizácii Au.
- Propylitizácia postihuje najmä širšie okolie intrúzií, pričom hornina si väčšinou zachováva charakter primárnej textúry. Charakteristická je minerálnou asociáciou illit, illit-smektit, chlorit a pyrit.

Uvedená zonálnosť premien a jej geochemické prejavy je podobná aj pre ostatné Au-porfýrové lokality, aj keď je známe, že niektoré typy premien sú málo vyvinuté alebo úplne chýbajú (napr. pokročilá argilizácia na lokalite Zvolen – Kráľová). Rudné telesá obsahujú stotiny až niekoľko ppm Au, ojedinele max. až prvé desiatky ppm Au, priemerne 0,3 až 0,9 ppm Au v závislosti od lokality. Z ostatných sprievodných prvkov sú typické najmä Cu (predovšetkým viazaný na chalkopyrit) s obsahmi v prvých stovkách ppm a Zn (sfalerit) s obsahmi v horných desiatkach až prvých stovkách ppm. Obsahy Pb (viazaný najmä na galenit) dosahujú desiatky ppm, Mo len niekoľko ppm, zriedkavejšie v tenkých zónach prvé desiatky ppm. Tieto prvky sú typické pre zóny s K, Ca-Na metasomatózou a strednou argilizáciou. Pre zóny s pokročilou argilizáciou sú charakteristické zvýšený As v desiatkach ppm, Bi a Te v niekoľko ppm (zriedkavo v prvých desiatkach ppm). Zaujímavé je niekoľkonásobné obohatenie zón s pokročilou argilizáciou o REE (ΣREE v stovkách ppm) skoncentrované najmä do niektorých fosforečnanov a síranov (woodhouseit, swanbergit), so zdrojom REE v akcesorickom monazite, ktorý podľahol kyslému lúhovaniu.

Au porfýrové systémy z hľadiska úpravníctva

Vzhľadom na nízky obsah Au v rude (pod 1 ppm), malú zrnitosť zlata a jeho väzbu prevažne na silikáty nie je možné tieto rudy upravovať gravitačne ani flotačne. Jediný efektívny spôsob je kyanizácia. Výťažnosť pri kyanizácii je funkciou zrnitosti fragmentovanej suroviny, jej priepustnosti a času lúhovania. Do ekonomiky úpravy rudy vstupujú hlavne dva faktory:

- náklady na drvenie rudy - pričom sa hľadá optimálny pomer nákladov na drvenie a výťažnosť
- permeabilita drvenej rudy, ktorá je zásadne ovplyvňovaná obsahom ílových zložiek

V horninovom prostredí s minerálmi skupiny illit-smektit je výťažnosť nižšia ako v prípade oxidických rúd, prípadne rúd s inými typmi alterácií (K-metasomatizácia, pokročilá argilitizácia, atď.). Príčinou je vysoký merný povrch a nízka priepustnosť illit-smektitových ílov, kým jemná frakcia kaolinitových ílov nebráni vylúhovaniu zlata (Sillitoe, 2007). Ďalším významným parametrom je obsah sulfidov, ktoré negatívnym spôsobom ovplyvňujú výťažnosť Au. Sulfidy jednak znižujú pH prostredia, ktoré musí byť zásadité (cca pH 11), aby kyanizácia bola efektívna, jednak menej ušľachtilé kovy zo sulfidov vstupujú prednostne do kyanidového roztoku.

Na lokalitách Au porfýrových mineralizácií v stredoslovenských neovulkanitoch je možné vyčleniť 4 technologické typy rúd (Bakoš et al., 2010):

- **primárna ruda** – primárnou rudou rozumieme zmes biotitizovanej a stredne argilizovanej horniny. Z hľadiska mechanickej úpravy naložená stredná argilizácia pri slabšej intenzite vplýva na rentabilitu ťažby pozitívne - horniny postihnuté len K-metasomatózou sú tvrdé a náklady na ich drvenie sú vysoké. Výťažnosť Au z týchto typov rúd ovplyvňuje obsah smektitov, zvyčajne dosahuje 50 – 70 %.
- **argilitová ruda** – hornina v pokročilom štádiu alterácie zložená dominantne z kaolinitu a kremeňa. Hornina je veľmi často tektonicky porušená a nesúdržná. Výťažnosť Au je vysoká, jemný kaolinitový íl neznižuje priepustnosť suroviny pri hromadnom lúhovaní. Z hľadiska mechanickej úpravy si tento typ rúd vyžaduje veľmi nízke náklady na drvenie. Výťažnosť Au je minimálne závislá na zrnitosti drvenia a dosahuje 85 – 90 %.
- **oxidovaná ruda** - predstavuje pripovrchovú zónu ložiska tvorenú typickými eluviálnymi až deluviálnymi ílmi s úlomkami skalných hornín. Jej hrúbka sa pohybuje od 5 do maximálne 30 metrov. Pozdĺž zlomov vystupuje oxidovaná

zóna až do hĺbky 70 m. Tento typ rudy je charakteristický nesúdržnosťou, vysokým obsahom ílových minerálov (hlavne kaolinitu), nulovým obsahom sulfidov a premenlivým obsahom limonitu. Zložením sa oxidická ruda blíži argilitovej, výťažnosť je vysoká (80 – 84 %), minimálne závislá na zrnitosti drvenia.

- **zmiešaný typ rudy** – je definovaný ako čiastočne oxidovaná primárna ruda lokálne postihnutá pokročilou argilizáciou. Tento technologický typ sa vyznačuje pevnosťnými a geochemickými parametrami blížiacimi sa primárnej rude, výťažnosť je ale menej závislá od zrnitosti drvenia. Hodnoty výťažnosti kolíšu medzi 58 - 68 %.

ZÁVER

Au porfýrové mineralizácie predstavujú v súčasnosti najväčšie známe geologické akumulácie zlata v Západných Karpatoch. Napriek silnému odporu verejnosti voči kyanizácii sa v budúcnosti stanú dôležitou surovinovou základňou štátu.

Poznanie zákonitostí vystupovania tohoto typu mineralizácie pomôže efektívnejšiemu prieskumu a využívaniu tejto suroviny v praxi.

PodĎakovanie: Práca bola podporená spoločnosťou EMED Slovakia a projektom APVV-0537-10.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bakoš, F., Fuchs, P., Hanes, R., Žitňan, P., Chapman, E., Adamides, N., Urban, M., Šály, J., Cunneen, R. & Constantinides, C.D., 2010: Detva Au, Ag, Cu, Mo rudy. Záverečná správa s výpočtom zásob na ložisku Detva – Biely vrch so stavom k 31.12.2009. Geofond Bratislava, 54 s.
- Koděra, P., Lexa, J., Biroň, A., 2010: Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely Vrch Au-porphyry deposit, Slovakia. Mineralia Slov., 1, 42, 33 – 56.
- Sillitoe, R., 2007: Geological model and potential of the Biely vrch gold prospect and environs, Detva licence area, Slovakia, Nepochikovaná správa, Archív EMED, 11 s.

PROVENIENCIA ALOCHTÓNNYCH SEDIMENTOV MOŠNICKEJ JASKYNE (NÍZKE TATRY, DEMÄNOVSKÉ VRCHY)

Katarína Bónová¹, Pavel Bella², Ján Bóna³, Martin Kováčik³, Ľubomír Petro³
Ján Dercó³, Ľubica Kovaničová³, Viera Kollárová⁴

¹ Ústav geografie, PF UPJŠ v Košiciach, Jesenná 5, 040 01 Košice, katarina.bonova@upjs.sk

² Katedra geografie, PF, Katolícka univerzita v Ružomberku, Hrabovská cesta 1, 034 01 Ružomberok

³ Štátny geologický ústav D. Štúra, RC- Košice, Jesenského 8, 040 01 Košice

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

ÚVOD

Jaskynné sedimenty najmä alochtónneho pôvodu sú cenným zdrojom informácií o paleogeografickom vývoji územia. V príspevku prinášame nové údaje o mineralogicko-petrografickej a sedimentologickej charakteristike fluvialnej výplne Mošnickej jaskyne situovanej na severnej strane Nízkych Tatier. Pomocou chemického zloženia ťažkých minerálov možno bližšie identifikovať jej zdrojové horniny.

METODIKA

Skúmal sa profil v Hlinenej chodbe (výkop hlboký asi 1 m pri meračskom bode č. 23), približne 215 m nad súčasným dnom doliny Mošnice. Odoberané vzorky (MO-1A až 1D) sedimentu z profilu s hmotnosťou 2-3 kg sa spracovali štandardným spôsobom (RTG difrakčná analýza, granulometrický rozbor, separácia ťažkých minerálov z frakcie < 0,5 mm v bromoforme). Štatisticky sa vyhodnotilo 300-350 zŕn z koncentrátu ťažkých minerálov (KŤM). Chemické zloženie ťažkých minerálov (Grt, Tur, Amp, Spl, Fe-Ti oxidy) sa získalo prostredníctvom elektrónového mikroanalyzátoru CAMECA SX-100 v laboratóriách ŠGÚDŠ v Bratislave metódou WDS. Na rovnakom prístroji sa sledovala zonalita a rast zirkónov pomocou CL.

VÝSLEDKY

Sedimentológia a mineralógia

Študované sedimenty majú charakter „jaskynných hĺn“. V profile sa zaznamenali 2 litofácie: sivý siltový íl a hrdzavosivý siltový íl. Sivý siltový íl pravdepodobne predstavuje litofáciu stojatej vody (*slackwater facies*, sensu Bosch a White, 2004), ktorá vzniká depozíciou jemného sedimentu (íl a silt) zo suspenzie v zaplavených častiach jaskyne mimo hlavného toku. Stúpajúca záplavová voda vyplňa voľný priestor a je uzatvorená na čas, kým záplava neustúpi. Počas tejto doby sa suspendovaný jemnozrnný sediment

usadzoval na dne. Hrdzavosivý siltový íl je pravdepodobne pôvodný sivý siltový íl obohatený o Fe oxihydroxidy, ktoré vznikli v oxidačných podmienkach v čase, kedy jaskyňa nebola zaplavená a sedimenty podliehali zvetrávaniu a oxidácii. Sediment bol počas sedimentácie sporadicky dotovaný speleogénnym materiálom.

Z mineralogického hľadiska sú sedimenty tvorené dolomitom, kremeňom, plagioklasom, sericitom, kalcitom, K-živcom, chloritom a ílovými minerálmi. V KŤM sú zastúpené amfibol, zirkón, apatit, pyrit, epidot, monazit, ilmenit, magnetit, turmalín, rutil, biotit, hematit, granát, allanit, staurolit, goethit, titanit, barit, chalkopyrit a spinel.

Chemické zloženie ťažkých minerálov

Vyskytujú sa najmä **granáty** grs-alm zloženia s variabilným obsahom sps (6–13 mol % Sps) a nízkym obsahom prp zložky (5–9 mol % Prp); sú zrejme produktom metamorfózy zdrojových hornín v podmienkach nízkej amfibolitovej fácie. Prp-grs-alm granátom (Sps₂Prp₁₂Grs₃₃Alm₅₃) pripisujeme pôvod v amfibolitoch. Samostatnú skupinu tvoria prp-alm granáty s nízkym obsahom Ca komponentu. Pravdepodobne pochádzajú z kyslých rúl, resp. metagranitoidov, granity z dôvodu nízkeho obsahu sps zložky vylučujeme. Napriek pomerne vysokému obsahu prp zložky (do 12 mol %) môže alm-sps granát pochádzať z pegmatitu, nevylučujeme ani pôvod v Mn-bohatých metasedimentoch. Vo vzorkách sú zastúpené vápenaté **amfiboly**. Prevládajú magneziohorblendy, vzácnejšie sa vyskytuje nezonálny aktinolit. Mg horblendy sú nezonálne, niektoré sú v periférnych zónach zatláčané act horblendom. Vo forme inklúzií sa zaznamenali apatit, chlorit (po biotite) a spinel. Klesajúci obsah Al^{IV} a alkálií smerom k periférii zŕn indikuje znižovanie teploty. Sporadicky sa zaznamenali amfiboly s opačnou zonalitou. Nízky obsah Na v pozícii (M4) v intervale 0,003–0,06 a.p.f.u. v aktinolitoch indikuje vznik v prostredí nízkeho tlaku (prehnit-pumpelyitová fácia až fácia zelených bridlíc). Nízke obsahy K/(Na+K)_A poukazujú na pôvod Mg

horblendov najmä v metabazitoch – amfibolitoch, prípadne amfibolitických rulách (?). **Turmalíny** patria do skupiny alkalických turmalínov s nízkym až stredným obsahom Ca. Ide o dravit prípadne skoryl-dravit. Podľa klasifikácie indikujúcej pôvod turmalínu (Henry a Guidotti, 1985) pochádzajú z metapelitov a metapsamitov s minerálmi nasýtenými resp. nenasýtenými Al. Zonálny charakter, t.j. klesajúci obsah ${}^Y\text{Fe}/{}^Y\text{Fe}+\text{Mg}$ a stúpajúce množstvo Ca smerom k periférnym zónam zrna indikuje progresívnu metamorfozu. Vyskytujú sa aj opačne zonálne zrná. Môže ísť o iný zdroj alebo o zrno, v ktorom sa vonkajší lem vplyvom transportu nezachoval. Zdedené jadrá nie sú prítomné. Vzhľadom na zanedbateľný počet turmalínov, ktoré sa získali z KŤM, je zhodnotenie ich proveniencie schematické. Jednoznačne im však možno pripísať metasedimentárny pôvod. Prítomný **Cr-spinel** odpovedá alumochromitu resp. chromitu. Vysoký obsah TiO_2 (2,74 hm. %) v kombinácii s nízkym podielom $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 2,1$ indikuje jeho vulkanický pôvod (Lenaz et al., 2000). Vo vzorkách možno pozorovať niekoľko typov **Fe-Ti oxidov**: čistý magnetit ($\text{Mag}_{99,9}\text{Usp}_{0,1}$), titanomagnetit resp. magnetit-ulvöspinel s. s. ($\text{Mag}_{58}\text{Usp}_{42}$) postupne prechádzajúci v okrajových častiach do čistého magnetitu ($\text{Mag}_{97}\text{Usp}_3$). Rozpad Ti-magnetitu je sprevádzaný tvorbou rutilu. Takýto proces rozpadu Fe-Ti oxidov bol opísaný v granitoidoch typu I aj v oblasti Nízkych Tatier (Broska a Petřík, 2011), čím nemožno vylúčiť pôvod skúmaných zrn v danom type horniny. **Zirkóny** sa vyznačujú jemným pravidelným oscilačným zónovaním často bez znakov resorpcie. Iba v niektorých zrnách sa objavujú nevýrazné náznaky lokálnej rekryštalizácie, ktorá môže súvisieť s neskoro- až post-magmatickým štádiom vývoja zirkónu. Dokonalý euhedrálny habitus študovaných zirkónov indikuje primárny magmatický zdroj. Zirkóny sporadicky kryštalizovali z nukleusu, obyčajne sú prítomné zdedené jadrá. Zrná poukazujúce na možný pôvod v metasedimentárnych horninách (konvolútne zónovanie indikujúce rekryštalizačné procesy) sú vzácné.

ZÁVER

Nízky stupeň opracovania ako aj nízky podiel rezistentných minerálov (Zrn, Tur, Rt) naznačuje redepozíciu ťažkých minerálov najmä z pôvodných magmatických a metamorfovaných hornín t.j. z hornín kryštalínika. Magmatický pôvod pripisujeme minerálnej asociácii: zirkón, apatit (čire euhedrálne až subhedrálne zrná), titanit, allanit (\pm ilmenit s obsahom 47-48 hm. % TiO_2). Uvedená minerálna asociácia je charakteristická pre granitoidy typu I (Broska a Uher, 2001). Ako hlavný zdroj minerálov skupiny turmalínu sa javia

metapelity, vzhľadom na nízky až stredný obsah Ca a Ti hlavne ruly. Z metasedimentov pochádzajú tiež staurolit, rutil, chlorit, epidot, monazit s oválnym až semioválnym habitusom, granát a časť apatitu. Vzhľadom na to, že ide o materiál značne opracovaný, nie je vylúčená jeho resedimentácia. Preto zdrojom môžu byť siliciklastiká – pravdepodobne sedimenty lúžňanského súvrstvia. Suita amfibolov zahŕňajúca aktinolit, aktinolitický horblend a magneziohorblend v asociácii s minerálmi skupiny epidotu, pyritu a Cr-spinelu (\pm ilmenitu) indikuje pôvod v metabazitoch – amfibolity (\pm amfibolitové ruly). Z uvedeného vyplýva, že zberná oblasť paleotoku (paleotokov), ktoré prinášali materiál do Mošnickej jaskyne, bola tvorená najmä horninami kryštalínika – granitoidy (v prevahe typu I), ruly a amfibolity. Časť alochtónneho materiálu pochádza zrejme zo siliciklastík lúžňanského súvrstvia ležiaceho na fundamente. Generálne možno konštatovať hlavný prínos materiálu z juhu (aj z metamorfitov, napriek súčasnej pozícii metamorfovaného komplexu kryštalínika tatrika za hlavným hrebeňom Nízkych Tatier; Biely et al., 1992). Mošnická jaskyňa sa pravdepodobne vytvárala za účasti vôd alochtónneho paleotoku Mošnice, čo potvrdzujú aj lastúrovité jamky (*scallops*) indikujúce smer prúdenia vody dovnútra jaskyne od súčasného spodného vchodu (Bella a Urata, 2002).

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantom VEGA 1/0468/09 a čiastočne 1/0161/09.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bella, P. & Urata, K., 2002:** K paleohydrografickému vývoju Mošnickej jaskyne. Slovenský kras, 40, 19–29.
- Biely et al., 1992:** Geologická mapa Nízkych Tatier. SGÚ-GÚDŠ, Bratislava.
- Bosch, R.F. & White, W.B., 2004:** Lithofacies and transport of clastic sediments in karst aquifers. In: Sasowsky & Mylroie (Eds.): Studies of Cave Sediments. Kluwer Academic, New York, 1–22.
- Broska, I. & Petřík, I., 2011:** Accessory Fe-Ti oxides in the West-Carpathian I-type granitoids: witnesses of the granite mixing and late oxidation processes. Mineral. Petrol., 102, 87–97.
- Broska, I. & Uher, P., 2001:** Whole-rock chemistry and genetic typology of the West-Carpathian Variscan granites. Geol. Carpath., 52, 79–90.
- 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.
- Lenaz, D., Kamenetsky, V.S., Crawford, A.J., Princivalle, F., 2000:** Melt inclusion in detrital spinel from the SE Alps (Italy-Slovenia): a new approach to provenance studies of sedimentary basins. Contrib. Mineral. Petrol., 139, 748–758.

ODSTRAŇOVANIE HLINÍKA Z ROZTOKU RÔZNYMI KMEŇMI DRUHU MIKROSKOPICKEJ HUBY *ASPERGILLUS NIGER*

Katarína Boriová, Lubica Janovová, Slavomír Čerňanský, Marek Bujdoš,
Alexandra Šimonovičová, Peter Matúš

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava,
katarina.boriova@gmail.com

ÚVOD

Hliník bol veľmi dlho považovaný za netoxický a neesenciálny prvok, dnes už sú však známe niektoré jeho zdravotne nepriaznivé účinky. Svojím obsahom 8 % v zemskej kôre je tretím najrozšírenejším prvkom po kyslíku a kremíku. Hliník sa prirodzene vyskytuje najmä vo forme oxidov a hydroxidov v kryolite, bauxite, kaolinite a iných silikátoch. Vďaka jeho bohatému výskytu a dobrým vlastnostiam, ako je nízka korozivita a ľahká tvarovateľnosť, sa často využíva pre ľudské potreby. Ak však hovoríme o jeho vplyve na organizmy, hliník je neesenciálny a toxický prvok, ktorý sa prirodzene nevyskytuje v žiadnom živočíšnom tkanive, ale má schopnosť akumulovať sa v organizmoch (Soni a kol., 2001). Pri znížených hodnotách pH v pôdach sa stáva dostupným pre rastliny a dostáva sa tak do potravinového reťazca. Preto je potrebné odstraňovanie hliníka z lokalít, kde je jeho obsah nadmieru zvýšený.

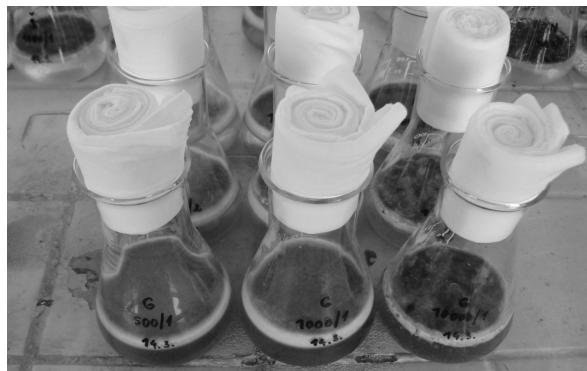
Pre odstraňovanie kontaminantov z roztokov sa v súčasnosti používajú najmä konvenčné metódy, avšak rozvoj biotechnológií a znalosti biogeochemických dejov otvárajú možnosti pre vyžívanie alternatívnych metód (Gardošová a kol., 2011; Littera a kol., 2011a; 2011b). Mechanizmy bioakumulácie a biosorpcie s využitím mikroskopických vláknitých húb určite medzi takéto metódy patria. Na tento účel boli porovnané štyri rôzne kmene mikroskopickej huby *Aspergillus niger*, izolované z rôznych environmentálnych zdrojov.

METODIKA

Na biosorpciu a bioakumuláciu boli použité štyri rôzne kmene druhu *Aspergillus niger*, izolované z rôznych častí Slovenska. Kmeň s označením An-G bol izolovaný z pôdy v okolí Gabčíkova. Táto lokalita je bez ekologickej záťaže, preto by sme tento kmeň mohli považovať za referenčný. Kmeň An-P bol izolovaný z oblasti Pezinok – Kolársky vrch, pochádza z riečného sedimentu potoka Blatina, lokalita je poznačená

ťažbou pyritu a antimonitu (Šimonovičová a kol., 2005). Kmeň An-N pochádza z banskej oblasti Nováky, bol izolovaný priamo z uhoľného prachu z hnedého uhlia (Šimonovičová a kol., 2004). Kmeň An-Š pochádza z pôdnej sondy č. 15 v rámci 24 m dlhej odberovej línie na lokalite Šobov pri Banskej Štiavnici. Územie je výrazne poškodené acidifikáciou pôdy (Šimonovičová, 2008). Tieto kmene boli izolované z pôvodného prostredia a uchovávané na šikmom agare.

Pri bioakumulácii sa používala biomasa kultivovaná na šikmom agare. Do Erlenmeyerových baniek sa pripravil roztok (50 ml) Czapek-Doxovho tekutého živného média (40 ml), roztoku spór zo skúmavky so šikmým agarom (5 ml) a roztoku soli Al(III) o koncentráciách 5, 10, 50, 100, 500, 1000, 10000 mg.l⁻¹ Al (5 ml). V roztoku sa teda nachádzalo 0,025, 0,05, 0,25, 0,5, 2,5, 5 a 50 mg Al. Pri statickej bioakumulácii sa takto pripravené experimentálne roztoky nechali stáť na tmavom mieste 15 dní, počas ktorých sa na ich povrchu vytvorila kompaktná biomasa huby (obr. 1). Tá bola odstránená filtráciou a v roztoku sa pomocou optickej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP OES) zistila zvyšková koncentrácia Al(III). Pri dynamickej bioakumulácii sa rovnaké roztoky umiestnili na trepačku, kde sa nechali trepať po dobu 6 dní. V bankách sa vytvorili z biomasy pelety (obr. 2), ktoré sa odfiltrovali, a roztok sa opäť analyzoval s využitím ICP OES.



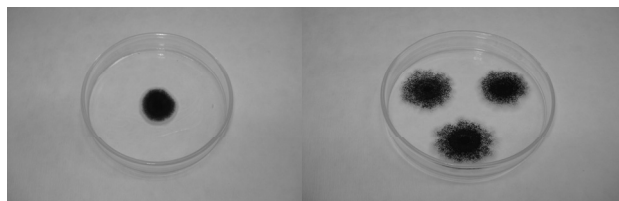
Obr. 1: Kompaktná biomasa huby *Aspergillus niger* pri statickej bioakumulácii



Obr. 2: Pelety huby *Aspergillus niger* pri dynamickej bioakumulácii, resp. biosorpcii

Biosorpcia sa tiež realizovala pomocou nádobkových experimentov. Do Erlenmeyerových baniek sa umiestnil 1g peliet z biomasy *A. niger*, ktoré boli pripravené kultiváciou za stáleho trepania po dobu 3–5 dní v Sabouraudovom tekutom živnom médiu. V experimentálnom roztoku (50 ml) sa nachádzalo 45 ml vody a 5 ml 50 mg.l⁻¹ roztoku Al(III). Absolútne množstvo hliníka v experimentálnom roztoku bolo teda 0,25 mg Al. Takto pripravené banky sa potom nechali trepať 10, 30, 60, 90, 120 a 240 minút. Po biosorpcii bol roztok prefiltrovaný a rovnako ako pri bioakumulácii bolo v ňom stanovené množstvo zvyškového Al(III).

Pre vyhodnotenie toxicity hliníka a jeho vplyvu na kmene *Aspergillus niger* sa sledovali ich radiálne rasty. Do Petriho misky bolo naliate Czapek-Dox živné médium, ktoré sa nechalo stuhnúť. Potom sa na povrch stuhnutého média pipetou pridal 1 ml roztoku Al(III) o koncentrácii 10 mg.l⁻¹ a 10000 mg.l⁻¹ a opäť sa nechali stáť aspoň 24 hodín. Takto pripravené média s množstvom 0,01 a 10 mg Al(III) sa naočkovali jednou propagulou huby *Aspergillus niger*. Pri jednobodovej inokulácii sa pomocou očkovacej ihly naniesla jedna propagula huby *Aspergillus niger* do stredu misky, pri trojbodovej sa naniesla jedna propagula na tri miesta (obr. 3). Misky sa nechali stáť na tmavom mieste za laboratórnej teploty 14 dní, každý deň sa merala veľkosť vzniknutej kolónie.



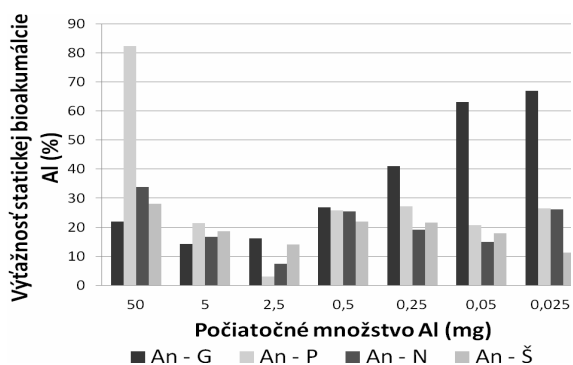
Obr. 3: Jednobodová a trojbodová inokulácia hubou *Aspergillus niger*

Všetky experimenty boli prevedené v troch opakovaniach aj s použitím kontrolných vzoriek bez prítomnosti Al.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Statická bioakumulácia

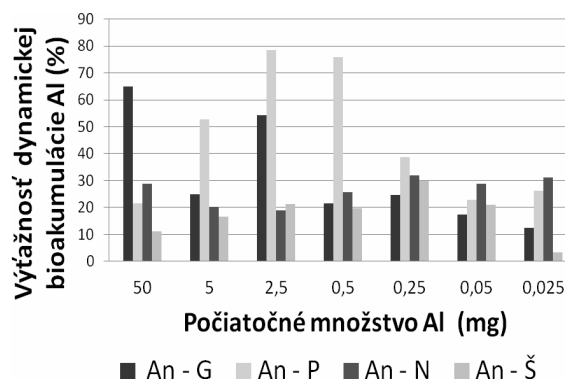
Obr. 4 porovnáva výťažnosti statickej bioakumulácie Al(III) štyrmi kmeňmi *Aspergillus niger* v kompaktnej forme. Najlepšia percentuálna výťažnosť bola dosiahnutá s použitím kmeňa An-P pri najvyššom počiatocnom obsahu 50 mg (82 %), no pri nízkych počiatocných obsahoch Al mal dobrú schopnosť akumulácie kmeň An-G. Kmeň An-P pochádza z lokality, ktorá sa vyznačuje zvýšenými koncentraciami As a Sb, preto je možné sa domnievať, že obranné mechanizmy huby blokovali akumuláciu toxického Al pri nižších koncentráciách, avšak pri extrémnom obsahu Al (50 mg) už dochádzalo k jeho zvýšenému prechodu do bunky huby uvedeného kmeňa. Podobný trend vykazovali aj zvyšné dva kmene huby z lokality Nováky a Šobov. Možno si všimnúť, že správanie kmeňov z kontaminovaných lokalít mali presne opačný trend ako kmeň huby z ekologickej nezaťaženej oblasti v Gabčíkove.



Obr. 4: Porovnanie výťažnosti statickej bioakumulácie Al(III) štyrmi kmeňmi druhu *Aspergillus niger*

Dynamická bioakumulácia

Porovnanie výťažností dynamickej bioakumulácie Al(III) štyrmi kmeňmi *Aspergillus niger* vo forme peliet je na obr. 5.

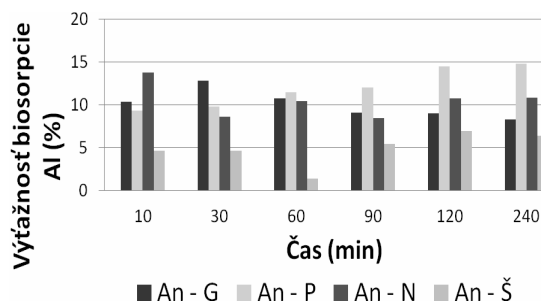


Obr. 5: Porovnanie výťažnosti dynamickej bioakumulácie Al(III) štyrmi kmeňmi druhu *Aspergillus niger*

Najvyššia výťažnosť dynamickej bioakumulácie bola dosiahnutá pre kmeň huby z lokality Pezinok, takmer 80 %. Druhá najväčšia výťažnosť bola získaná pre kmeň *Aspergillus niger* – Gabčíkovo, ktorý naakumuloval 65 % z počiatočného množstva 50 mg Al. Tento typ bioakumulácie nevykazoval žiaden trend, možno pre sťažené podmienky bioakumulácie, kedy sa počas celej doby akumulácie a rastu biomasy roztoky trepali na trepačke.

Biosorpcia

Graf na obr. 6 porovnáva výťažnosť biosorpcie Al(III) pre všetky štyri kmene huby vo forme peliet. Najväčšie percento výťažnosti biosorpcie vykazuje kmeň huby An-P (takmer 15 % z počiatočného množstva 0,25 mg Al po 240 min. sorpcii). Podobný charakter mala aj biosorpcia pre kmeň z lokality Šobov. Pri kmeňoch An-N a An-G po prvotnej sorpcii Al dochádzalo k jeho postupnému uvoľňovaniu späť do roztoku – desorpcii, zrejme na základe zmien pH v roztoku.



Obr. 6: Porovnanie výťažnosti (%) biosorpcie Al(III) štyrmi kmeňmi druhu *Aspergillus niger*

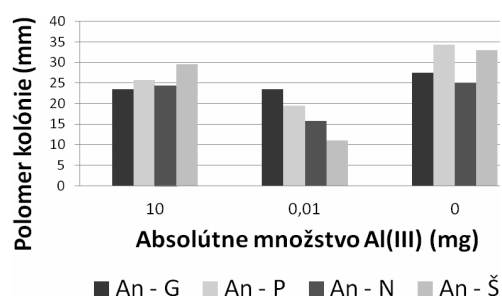
Keďže sa v experimentoch biosorpcie Al(III) na mikrobiálnu biomasu použila živá, metabolicky aktívna vláknitá huba vo forme peliet, získané výsledky nemôžu byť vnímané ako sorpcia v presnom zmysle slova, skôr ide o príjem Al(III), ktorý zahŕňa biosorpciu ale sčasti aj krátkodobú bioakumuláciu Al(III). Podmienky experimentu totiž nemohli zamedziť aktívnemu príjmu Al(III) do vnútrobunkového priestoru, ani jeho prípadnému spätnému vylučovaniu. Výsledky časovej závislosti príjmu Al(III) jednotlivými kmeňmi druhu *A. niger* sa preto nemôžu hodnotiť štandardnými modelmi rýchlostných rovníc sorpcie pseudo-prvého, prípadne pseudo-druhého poriadku.

Na obr. 6 sú jasne identifikovateľné tri odlišné trendy (fázy) časovej závislosti príjmu Al(III) peletizovanou mikrobiálnou biomasou. Sorpcia je podľa definície vnímaná ako relatívne rýchly proces. Kationy hliníka majú k mikrobiálnej biomase, ktorej povrch je v neutrálnych roztokoch nabitý negatívne, vysokú afinitu. Preto sa pravdepodobne už počas prvých 10 min. bunkový

povrch biomasy nasýtil kationmi hliníka, prípadne sa v systéme ustálil rovnovážny stav (1. trend, resp. 1. fáza). Zo skúmaných kmeňov vláknitých húb mal ku kationom hliníka najnižšiu afinitu kmeň An-Š, ktorého sorpčná kapacita dosiahla v priemere asi osminu sorpčnej kapacity ostatných kmeňov. Po 1. fáze nasýtenia sa množstvo hliníka viazaného v biomase znižuje (2. trend), tak ako je to v prípade kmeňov An-G a An-N, alebo zvyšuje (3. trend), tak ako je to v prípade kmeňov An-P a An-Š. Priebeh oboch dejov je ale relatívne pomalý, čím sú tieto procesy jednoznačne odlíšiteľné od 1. fázy rýchleho nasýtenia biomasy. Preto pravdepodobne súvisia s aktívnym príjmom hliníka do vnútrobunkových priestorov či vnútročasticovou difúziou (nárast biomasou viazaného hliníka) alebo jeho vylučovaním (pokles obsahu Al v biomase). Fáza vylučovania hliníka ale predpokladá, že jeho vnútrobunkový príjem bol realizovaný už počas prvých minút kontaktu biomasy s roztokom. V prípade, že akumulácia hliníka je časovo náročný proces, je alternatívou tohto predpokladu desorpcia hliníka, viazaného na biomase, v dôsledku produkcie vysokoafinitných chelatačných činidiel alebo kyslých metabolitov. Tieto látky môžu meniť chemické vlastnosti mikroprostredia bunkovej steny natoľko, že pôvodne na povrchu biomasy fixovaný Al(III) je uvoľňovaný do prostredia v množstvách, ktoré mierne znižujú jeho obsah v biomase (obr. 6). Efektivita uvedených trendov je ale výrazne ovplyvnená pôvodom jednotlivých kmeňov mikroskopických vláknitých húb.

Radiálne rasty

Pri radiálnych rastoch sa hodnotil toxický vplyv Al(III) na rast kolónií všetkých štyroch kmeňov huby *Aspergillus niger* (obr. 7). Najviac narástli huby z kontrolnej série bez pridaného hliníka. Najmenšie kolónie huby však vznikali pri množstve 0,01 mg Al. Oproti tomu, extrémne veľké množstvo 10 mg Al nemalo na rast húb až taký inhibičný vplyv, ako by sa očakávalo. Rozdiely v raste kolónií pri jednotlivých kmeňoch neboli výrazné, preto bolo hodnotenie toxicity zovšeobecnené pre všetky štyri kmene huby.



Obr. 7: Porovnanie veľkosti kolónií húb štyroch kmeňov *Aspergillus niger* po 14 dňoch kultivácie

ZÁVER

Kontaminácia životného prostredia hliníkom môže predstavovať vážny problém. Práca sa zaoberá odstraňovaním Al(III) z roztoku mechanizmami jeho biosorpcie a bioakumulácie s využitím štyroch rôznych kmeňov druhu *Aspergillus niger*. Najlepšia percentuálna výťažnosť statickej a dynamickej bioakumulácie a biosorpcie Al(III) sa dosiahla pre kmeň huby izolovaný z lokality Pezinok, ktorá sa vyznačuje zvýšenými obsahmi arzénu a antimónu v riečnom sedimente. Pri porovnaní všetkých troch procesov boli najlepšie výsledky dosiahnuté pre statickú bioakumuláciu s výťažnosťou vyše 80 %. Aj iní autori dosahovali dobré výsledky pri použití huby *Aspergillus niger* pri bioakumulácii zinku, medi či olova (Dursun a kol., 2003; Price a kol., 2001). Pri biosorpcii bolo percento odstráneného hliníka výrazne nižšie ako pri bioakumulácii, proces biosorpcie však podľa mnohých výrazne ovplyvňuje pH roztoku, ktoré sme však nesledovali (Kapoor a Viraraghavan, 1998). Zo štúdia vplyvu hliníka na rast huby *Aspergillus niger* prekvapujúco vyplýva, že nižšie množstvo Al (0,01 mg) malo väčší inhibičný účinok v porovnaní s prostredím 10 mg Al.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla v rámci riešenia projektov finančne podporených grantmi Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVT-20-010204 a LPP-0038-06, Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0860/11, VEGA 1/1034/11 a VEGA 1/0492/11 a Kultúrnej a edukačnej grantovej agentúry Ministerstva školstva SR KEGA 3/7234/09.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Dursun, A.Y., Uslu, G., Cuci, Y., Aksu, Z., 2003: Bioaccumulation of copper(II), lead(II) and chromium(VI) by growing *Aspergillus niger*. Process Biochemistry, 38, 1647–1651.

Gardošová, K., Urík, M., Littera, P., Ševc, J., Kolenčík M., 2011: Sorption of humic substances onto natural zeolite and their effect on arsenic immobilization. Fresenius Environmental Bulletin, 20, 2939–2942.

Kapoor, A., Viraraghavan, T., 1998: Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: Effect of pretreatment. Bioresource Technology, 63, 109–113.

Littera, P., Urík, M., Ševc, J., Kolenčík, M., Gardošová, K., Zamboj, R., 2011a: Porovnanie sorpcie antimónu(III) z vodného prostredia na rôzne typy biomasy. Vodní hospodárství, 61, 71–73.

Littera P., Urík M., Ševc J., Kolenčík M., Gardošová K., 2011b: The potential of *Thymus serpyllum* biomass for removal of antimony(III) from aqueous environment. Fresenius Environmental Bulletin, Vol. 20, Issue 11, 2959–2963.

Price, M. S., Classen, J. J., Payne, G. A., 2001: *Aspergillus niger* absorbs copper and zinc from swine wastewater. Bioresource Technology, 77, 41–49.

Soni, M.G., White, S.M., Flamm, W.G., Burdock, G.A., 2001: Safety evaluation of dietary aluminium. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 33, 66–79.

Šimonovičová, A., Krnáčová, Z., Pavličková, K., Beňová, A., 2004: Microbiological characterization of the soil influenced by negative anthropization. Ekológia, 23, 71–79.

Šimonovičová, A., Žemberyová, M., Hagarová, I., 2005: Biotransformácia anorganických špecií arzénu druhom *Aspergillus niger*. In: Činka, J., Antonická, B. (eds): Odpady 2005. Zborník prednášok z medzinárodnej konferencie. Spišská Nová Ves 3.-4. 11. 2005. Copycenter s.r.o., Košice, 160–163.

Šimonovičová, A., 2008: Soil microscopic fungi of Slovakia I. Letter of alphabet from A to N. Tlačiareň Kežmarok, s.r.o., 128 p.

VÝVOJ NÁZOROV NA VEK GRANITOIDOV ZÁPADNÝCH KARPÁT V KONTEXTE ROZVOJA DATOVACÍCH METÓD (NA PRÍKLADE GRANITOIDOV TYPU I).

Igor Broska, Igor Petrik

*Geologický ústav, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 840 26 Bratislava
igor.broska@savba.sk, igor.petrik@savba.sk*

ÚVOD

Bodové datovania jednotlivých zŕn zirkónov z granitov typu I v Západných Karpatoch na zariadení SHRIMP v laboratóriách VSEGEI (Sv. Petrohrad) a v laboratóriu NordSIM (Štokholm) zásadným spôsobom zmenili pohľad na genézu týchto granitov. Progresívna a vysoko citlivá datovacia metodika posunula ich vznik takmer o 50 miliónov rokov dozadu do úplne odlišnej geodynamickkej situácie. Model genézy počítajúci s tvorbou granitov typu I vo vrchnom karbóne na základe konvenčných datovaní zirkónov ich spájal s procesmi extenzie a vykleňovania astenosféry, ktorá preteplila spodnú kôru natoľko, že došlo k anatexii a granitogenéze s významným príspevkom plášťových hmôt (Petrik et al., 1994, Broska a Uher, 2001). Extenzia vo vrchnom karbóne v permskom období vyústila do tvorby granitov A-typu na hlboko založených tektonických líniiach, ktoré postupne vznikali na kontinente Pangea (Uher a Broska, 1996). Nové datovania zirkónov metódou SHRIMP zmenili nielen časové zaradenie vzniku granitov typu I z obdobia vrchného karbónu na hranicu devónu a spodného karbónu, ale aj pohľad na ich generovanie pretože starší vek si vyžaduje ich spojenie s kolíznymi udalosťami varískeho orogénu. Zmena koncepcie vzniku a vývinu granitov typu I je iba jedným z radu príkladov ako sa môžu meniť názory na vývoj orogénu s postupujúcim rozvojom datovacích techník a ich dostupnosťou.

KONVENČNÉ DATOVANIA ZIRKÓNOV A METÓDA TIMS

Pre prvé datovania granitov bolo potrebných až niekoľko mg zirkónu (Cambel et al., 1990). Podobne aj datovanie granitov I-typu z oblasti Sihly bolo urobené na pomerne veľkom počte zŕn (navážka až niekoľko 100 mg). Takto získaný vek poukazoval na granitogenézu vo vrchnom karbóne pred 303 ± 2 mil. rokmi (Bibikova et al., 1990), čo sa potvrdilo aj datovaním granitov typu I z jadrového pohoria Tribeč, kde bol získaný vek 306 ± 10 mil (Broska et al., 1990). Pretože izotopické

zloženie zirkónov sa premietalo na konkordiu, zdalo sa, že vek je spoľahlivo určený. Najmä ak aj neskoršie datovania už na jednotlivých zrnách zirkóna metódou TIMS (termálne ionizovaná hmotnostná spektrometria), poskytl stredno/vrchnokarbónske veky granitov: granity typu I vo Vysokých Tatrách dali vek 314 ± 4 mil. rokov (Poller a Todt, 2000) a vo Veľkej Fatre 307 ± 10 (Poller et al., 2005). Aj viacero ďalších údajov svedčilo v prospech relatívne mladšieho vzniku granitoidov typu I (monazitové datovania, Rb/Sr) a tak interpretácia vzniku granitov ako dôsledok plášťového vykľenutia hmôt sa zdala byť definitívna.

DATOVANIA ZIRKÓNOV ZO SHRIMP

SHRIMP (citlivá vysokorozlišovacia iónová mikrosonda) je metóda umožňujúca analyzovať stopové prvky vrátane izotopov z objemov v mikrometrickej škále, čiže sa dá hovoriť o bodovej datovacej metóde. Datovaním touto metódou sa dajú na jednom zrne zirkónu dokazovať aj viaceré geologické udalosti, ktoré formovali materskú horninu. Avšak nové datovanie granitoidov I-typu z lokality Sihla na SHRIMP-e v Petrohrade poskytlo vek $349,9 \pm 4,4$ mil. rokov (Kohút et al., 2008) a v laboratóriu NordSIM v Štokholme vek z podobnej lokality dokonca $357 \pm 2,9$ Ma. Aj ďalšie datovania z iných granitových masívov typu I na SHRIMP dávajú spodnokarbónsky až devónsky vek. Podiel reliktných jadier z iných geologických etáp je pomerne malý, dosahuje len ca 10–20 %. V Tribeči je vekové rozpätie tvorby granitov 368–358 miliónov rokov, pričom najstaršie zaznamenaný vek je z tonalitu s výskytom mafických enkláv v oblasti Zlatna $368 \pm 2,5$ mil. rokov. Datované boli aj granitoidy z Nízkych Tatier a aj Čiernej Hory. Tie dali spodnokarbónsky resp. missisipiánsky vek.

Datovania na zariadení SHRIMP poukazujú na veľmi skoré kolízne procesy v rámci varískej/hercýnskej Európy. Zdá sa, že tvorba granitoidov I-typu začala na hranici plášťa a spodnej kôry Zeme počas subdukčných procesov. Dôležitý sa javí fakt, že najstaršie veky majú

mafické tonality s enklávami s čím koreluje aj vysoký vek aspoň častí dioritov (Burda et al., 2011). Pri aplikácii modelu Stampfliho a Borela (2002) išlo pravdepodobne o granitogézu pri subdukcii oceánu Paleotethys pod Hunský ostrovný oblúk v procese vedúcom neskôr ku kolízii Laurussie a Hunského teranu ako fragmentu kontinentu Gondwana.

POZNÁMKY K ZDROJOM CHÝB STARŠÍCH DATOVANÍ

Značne rozdielne výsledky konvenčného datovania zirkónov z rokov 80. a 90. voči údajom získaným metódou SHRIMP je možné vysvetliť vznikom mladších lemov zirkónov počas alpínskeho orogénu ako dokumentujú Kohút et al. (2009) v Malých Karpatoch. Tieto lemy sú pravdepodobne bežné aj v ostatných pohoriach. Pri interpretácii geochemických analýz je treba postupovať nanajvyš obozretne lebo omylov, ktoré môžu viesť k nesprávnym uzáverom môže byť viac. Overovanie skutočností viacerými analytickými spôsobmi je jediná cesta ako sa vyhnúť problémom pri geochemických interpretáciách.

Pod'akovanie: Výskum sa financoval z grantu VEGA 0060/10.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bibikova, E.V., Korikovskiy, S.P., Putiš, M., Broska, I., Golzman, Y.V., Arakelians M.M., 1990:** U/Pb, Rb/Sr and K/Ar dating of Sihla tonalites of Vepor pluton (Western Carpathians). Geologický zborník Geologica Carpathica 41, 427–436.
- Broska, I., Bibikova, E.V., Gracheva, T.V., Makarov, V.A., Caño, F., 1990:** Zircon from granitoid rocks of the Tribeč-Zobor crystalline complex: its typology, chemical and isotopic composition. Geologický zborník Geologica Carpathica 41, 393–406.
- Broska, I. & Uher, P., 2001:** Whole-rock chemistry and genetic typology of the West-Carpathian Variscan granites. Geologica Carpathica, 52, 79–90.
- Burda, J., Gawęda, A., Klötzli, U., 2011:** Magma hybridization in the Western tatra Mts. granitoid intrusions (S-Polan, Western Carpathians). Miner. Petrol. DOI 10.1007/s00710-011-0150.
- Kohút, M., Uher, P., Putiš, M., Ondrejka, M., Sergeev, S., Larionov, A., Paderin, I. 2009:** SHRIMP U-Th-Pb zircon dating of the granitoid massifs in the Malé Karpaty Mountains (Western Carpathians): evidence of Meso-Hercynian successive S- to I-type granitic magmatism. Geol. Carpath. 60, 345–350.
- Petrík, I., Broska, I. & Uher, P., 1994:** Evolution of the Western Carpathian granite magmatism: age, source rock, geotectonic setting and relation to the Variscan structure. Geol. Carpath. 45, 283–291.
- Poller, U. & Todt, W., 2000:** U-Pb single zircon data of granitoids from the High Tatra Mountains (Slovakia): implications for the geodynamic evolution. Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences 91, 235–243.
- Poller, U., Kohút, M., Anders, B., Todt, W., 2005:** Multistage geochronological evolution of the Velká Fatra Mountains – a combined TIMS and ion-microprobe study on zircons. Lithos 82, 113–124.
- Putiš, M., Sergeev, S., Ondrejka, M., Larionov, A., Siman, P., Spišiak, J., Uher, P., Paderin, I., 2008:** Cambrian-Ordovician meta-igneous rocks associated with Cadomian fragments in the West-Carpathian basement dated by SHRIMP on zircons: a record from the Gondwana active margin setting. Geologica 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., 2009:** Meta-igneous rocks of the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. Bulletin de la Société Géologique de France 180, 461–471.
- Stampfli, G.M. & Borel, G.D., 2002:** A plate tectonic model for the Paleozoic and Mesozoic constrained by dynamic plate boundaries and restored synthetic oceanic isochrons. Earth Planetary Science Letters 196, 17–33.
- Uher, P. & Broska, I. 1996:** Post-orogenic Permian granitic rocks in the Western Carpathian – Pannonian area: Geochemistry, mineralogy and evolution. Geol. Carpath. 47, 311–321.

HYDROTERMÁLNY Fe-Sb-S-O SYSTÉM: MINERALÓGIA A PODMIENKY VZNIKU (NA PRÍKLADE Sb – LOŽÍSK V MALÝCH KARPATOCH)

Jakub Bukovina¹, Martin Chovan²

¹GIÚ SAV, Ďumbierska 1, 97401, Banská Bystrica, e-mail: bukovina@savbb.sk

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie
Mlynská dolina G, 842 15, Bratislava, chovan@fns.uniba.sk

ÚVOD

Príspevok sa zaoberá fyzikálno-chemickými podmienkami vzniku Sb-minerálov na ložiskách v Malých Karpatoch. Práve štúdium ložísk s podobnou zriedkavou asociáciou minerálov a experimentálne práce pomohli lepšie pochopiť vyššie spomenuté problémy a stanoviť kvalitatívne modely pre depozíciu jednotlivých minerálov. Podrobný prehľad poznatkov získaných štúdiom Fe-Sb-S-O systému poskytuje práca Williams-Jones a Normand (1997), z ktorej vyplývajú tieto zásadné výsledky:

- Antimonit je dominantným rudným minerálom antimónu, pretože je stabilný v širokom intervale hodnôt f_{O_2} -pH-T, bežných v prírode, ktoré sa prekrývajú s vysoko variabilnými podmienkami rozpustnosti ostatných Sb-minerálov.
- Depozícia antimonitu je kontrolovaná hlavne klesajúcou teplotou a redukciou.
- Rozpustnosť Sb-minerálov rastie spolu s f_{O_2} a je extrémne vysoká pri teplotách nad 350 °C. To je príčinou, prečo sa väčšina Sb-ložísk tvorí pri nízkych teplotách, zväčša pod 250 °C a prečo je antimonit jeden z posledných minerálov v sukcesii.
- V Fe-Sb-S-O systéme sú minerály Sb, okrem antimonitu, na hypogénnych ložiskách zriedkavé, pretože sú stabilné len vo veľmi úzkom poli fyzikálno-chemických podmienok.

METODIKA

Mikroskopické štúdium v odrazenom svetle. Na štúdium (mikroskop JENAPOL, KMP PriFUK) boli použité nábrusy z vrtných jadier z lokality Pezinok – Trojárová, zo vzoriek z Antimónovej štôlny na Kolárskom vrchu a z lokality Kuchyňa.

Vlnovo-disperzná (WDS) a energiovo-disperzná analýza (EDS). EDS bola použitá na približnú identifikáciu minerálov, ktoré nebolo možné opticky identifikovať a WDS bola použitá

na veľmi presnú identifikáciu a určenie chemického zloženia minerálov (CAMECA SX 100, ŠGÚDŠ).

Mikrotermometria v IR spektre. V tejto práci boli IR mikrotermometriou vyhodnocované fluidné inklúzie v antimonite. Hrúbka preparátov je medzi 150-200 μ m. Na pozorovanie inklúzií bol použitý mikroskop OLYMPUS BX-51 (KMP PriFUK). Pri zmrazovaní bol použitý nestlačený tekutý dusík (-196 °C), čerpaný s termosky chladiacou pumpou LINKAM LNP 2, nastavenou na manuálny režim. Pumpa bola použitá aj na chladenie objektívu vzduchom, pri zahrievaní inklúzií nad 100 °C. Zahrievanie a ochladzovanie preparátov bolo prevedené na mikrotermickom stolíku LINKAM THMSG 600, ktorý umožňuje sledovať fázové zmeny v intervale teplôt -196 až + 600 °C a chladený je vodou.

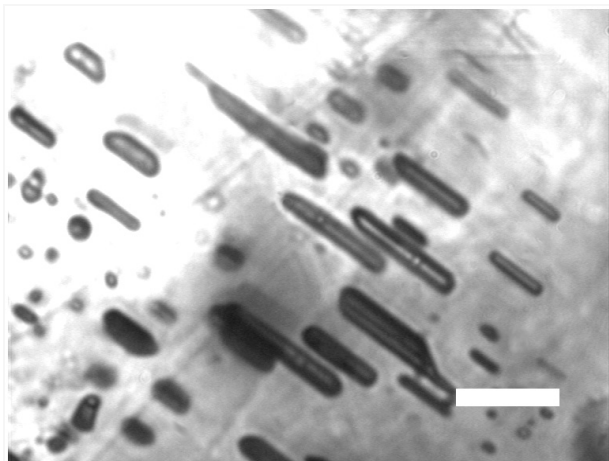
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky mikrotermických meraní. V antimonite z lokality Kolársky vrch sa zistila prítomnosť dvojfázových fluidných inklúzií (obr.1). Namerané homogenizačné teploty vo vzorkách ležia v intervale 128-173 °C. Väčšina zahrievaných inklúzií dekrepitovala ešte pred dosiahnutím homogenizačnej teploty. Na výpočet salinity podľa Hall et al. (1988) in Huraiová et al. (2002) boli použité teploty topenia ľadu, ktoré sú v intervale -9,2 až -1,3 °C a z nich vypočítané salinity medzi 2,2 a 13,1 hm.% NaCl ekv., s väčšinou hodnôt medzi 2–6 hm.%

Mikroskopické štúdium a korelácia s experimentálnymi fázovými diagramami. Na základe mikroskopického štúdia fázových vzťahov v predmetnej asociácii a ich korelácii s experimentálnymi údajmi sme sa pokúsili upresniť sukcesnú schému pre dané ložiská. Zásadným rozdielom oproti doterajším interpretáciám je postavenie rýdzeho antimónu v sukcesii.

Doposiaľ bol považovaný za jeden z posledných, nízkoteplotných produktov

mineralizácie. Na základe vysokoteplotnej paragenézy s pyrotitom, opísaných rudných textúr a experimentálnych údajov sa ukazuje, že rýdzi antimón je naopak vyššie teplotným produktom a práve jeho precipitáciou mohlo začať druhé štádium mineralizácie, charakteristické prítomnosťou Fe-Sb-S-O minerálov v poradí: rýdzi antimón, pyrotit, gudmundit, berthierit, antimonit, kermezit, Sb-oxidy.



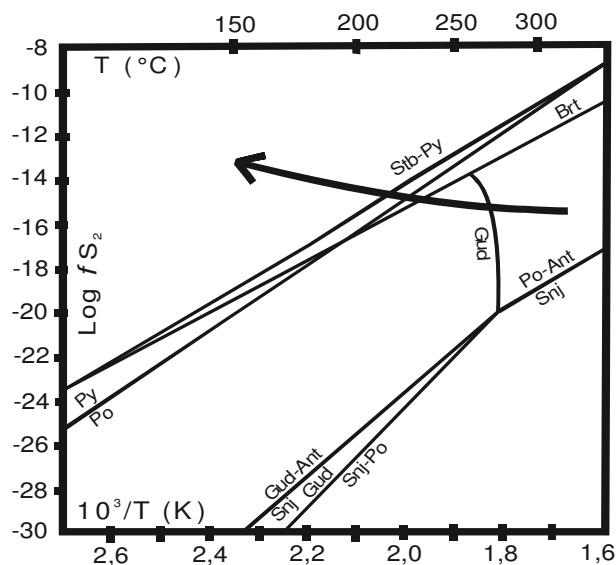
Obr. 1: Dvojfázové fluidné inklúzie v antimonite. IR spektrum. Mierka je 2 μ m.

Diagram na obr. 2 ilustruje, že najvyššie teplotnou stabilnou asociáciou pyrotitu je tá s rýdzim antimónom. Pri dolnej hranici teplotnej stability pyrotitu a antimónu - 280 $^{\circ}$ C je prechod na stabilnejšiu asociáciu gudmundit-antimón (Clark 1966). Objavenie sa asociácie gudmundit-pyrotit, zatláčanej berthieritom a antimonitom, je spôsobené hlavne poklesom teploty. Ak vynesieme získané homogenizačné teploty (150 \pm 20 $^{\circ}$ C) v diagrame na obr. 2 do poľa stability antimonitu, spojnica od poľa pyrotitu a rýdzeho antimónu do poľa antimonitu s týmito teplotami zodpovedá sukcesii: **Ant**→**Po**→**Gud**→**Brt**→**Stb**. Doterajšie výsledky výskumu fluidných inklúzií z kremeňa (Andráš et al., 2002) a izotopov O a C z karbonátov (Chovan et al., 2002) sú interpretované ako posun od pôvodne endogénnych ku meteorickým alebo zmiešaným fluidám. Nízke až stredné hodnoty salinit z inklúzií v antimonite (2–13 hm.% NaCl ekv., s väčšinou hodnôt medzi 2–6%) sú v súlade s týmito interpretáciami. Teploty pre arzenopyrit z Kolárskeho vrchu sú 320–410 $^{\circ}$ C. Z nich odvodená aktivita síry je v tomto prípade v intervale $\log aS = -6$ až -9 (Andráš et al., 1999).

ZÁVER

Vytvorila sa všeobecná sukcesia pre malokarpatské hydrotermálne Sb-ložiská, kde sa predpokladá precipitácia rýdzeho antimónu na

začiatku antimonitového štádia mineralizácie. Údaje získané štúdiom fluidných inklúzií v antimonite poukazujú na jeho precipitáciu z nízko salinných roztokov pri teplote okolo 150 $^{\circ}$ C.



Obr. 2: Experimentálna topológia pre Fe-Sb-S-O systém. Upravené podľa Williams-Jones a Normand (1997).

Pod'akovanie: Článok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu výskum a vývoj pre projekt: centrum excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme (ITMS 26220120064) a projektu APVV-VVCE-0033-07, Solipha.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andráš, P., Kotulová, J., Hašková, A., Luptáková, J., 2002: Origin and evolution of ore-forming fluids at Pezinok – Kolársky vrch Sb deposit (Western carpathians, Slovakia). *Slov. Geol. Mag.*, 8, 2, 159–169
- Andráš, P., Dubaj, D., Kotulová, J., 1999: Využitie arzenopyritového termometra na ložisku Pezinok. *Min. Slovaca*, 31, 322–324
- Chovan, M., Trtíková, S., Vilinovič, V., Khun, M., Hanas, P., 2002: Ore mineralization on the Pezinok-Trojárová deposit in the Malé Karpaty Mts., Slovakia: mineralogical and geochemical characterization. *Slov. Geol. Mag.*, 8, 3–4, 179–193
- Clark a. h., 1966: Heating experience on gudmundite. *Miner. Mag.*, 35, 1123–1125
- Huraiová, M., Hurai, V., Slobodník, M., 2002: Základy štúdia fluidných inklúzií v mineráloch. Masarykova univerzita, Brno, 120 s.
- Williams – Jones, A. E., Normand, C., 1997: Controls of mineral paragenesis in the system Fe-Sb-S-O. *Econ. Geol.* 92, 308–324

VNÚTORNÝ LÁTKOVÝ ROZKLAD ACÍDNEJ PERALUMÍNIOVEJ MAGMY POČAS, PRED - AŽ SYNERUPČNEJ DEGAZÁCIE

Rastislav Demko

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

ÚVOD

Vulkanické horniny obsahujú často rozmanité textúry, ktoré sú spojené s petrogenézou materských magiám alebo ich diferenciačným a erupčným vývojom. Tento príspevok sa zaoberá textúrami ryolitových hornín jastrabskej formácie (JF) stredoslovenských neovulkanitov. Ryolitové produkty JF patria k vysokodraselným peralumíniovým ryolitom s normatívnym kremeňom. Vyznačujú sa častými textúrami, ktoré sú typické fluidálnou pruhovanou stavbou (Obr.1,2), ale pozorovať aj globulárne variety. Prítomnosť týchto textúr je pravidlom pre peralumíniové ryolity v celosvetovom meradle.

CHARAKTER RYOLITOVÝCH TEXTÚR

Textúrne typy možno rozdeliť do troch resp. štyroch základných typov, pričom za ich primárnu selektívnu vlastnosť v tomto prípade považujem farbu a morfológiu. Farba ryolitových hornín sa pohybuje od bielej po rôzne odtiene červenej farby. Morfológicky možno vyčleniť dva základné typy s fluidálnou alebo globulárnou textúrou.

V rámci pozorovanej priestorovej distribúcie existujú 100% pravidlá. Zatiaľ čo dakové telesá ryolitov sú biele, tufy a ignimbity sú biele resp. sivé, ryolitové lávy môžu mať fluidálnu pruhovanú stavbu. Ryolitové extrúzie sú dominantne tmavočervené alebo u nich taktiež pozorovať fluidálnu stavbu.

Ďalšie zistené pravidlo sa týka modálneho obsahu porfyrických výrastlíc a prítomnosti vezikulárnych štruktúr viazaných na procesy odplyňovania magmy. Toto pravidlo už nie je 100%-né, ale významne prevláda nad odchýlkami. Zatiaľ čo u červených ryolitov je percentuálne zastúpenie porfyrických výrastlíc nízke a vezikulárne štruktúry väčšinou absentujú, biele ryolity sú často výrastlicami bohaté a porézne.

Pravidelnosť priestorovej distribúcie textúrnych typov v závislosti od foriem vulkanických telies je priamo previazaná na procesy, ktoré sa podieľali na príčine a kontrole ryolitových erupcií.

PETROGRAFIA

Matrix červených ryolitov tvoria rozmanité typy sférolitických agregátov (Obr.5), v ktorých dominuje K-živec. Nejedná sa o produkt devitrifikácie, ale o rýchlu kryštalizáciu väčšieho množstva živcov zo spoločného nuklea, tj. proces kryštalizácie kontroluje podchladenie a významný pokles aktivity fluídnej fázy (H_2O). Sférolitické agregáty sú výrazne sfarbené od drobného intersticiálneho hematitu. V rámci sférolitických agregátov sú identifikované koncentrické zóny Na-K živcov (Obr.5). Tieto zóny sú výsledkom oscilácie fO_2 , aH_2O počas degazácie. Prítomnosť kremeňa v matrice červených ryolitov nie je pravidlo! Pozorované sú aj typy s monominerálnym zastúpením K-živca.

Matrix svetlých ryolitov je alebo sklovitý, alebo je sférolitický a poikilitický. V matrice je vyšší objem Na-K živcov, častá prítomnosť vezikúl. Nie sú pozorované žiadne znaky oxidácie železa. Osobitým sa javí vzájomný vzťah medzi červenými a svetlými časťami ryolitovej magmy (Obr.3,4). Hranica medzi týmito kontrastne sfarbenými časťami horniny je výrazne ostrá a naznačuje vzájomnú nemiešateľnosť v štádiu taveniny. Túto dedukciu podporujú aj dynamické známky pohybu medzi týmito fenoménmi.

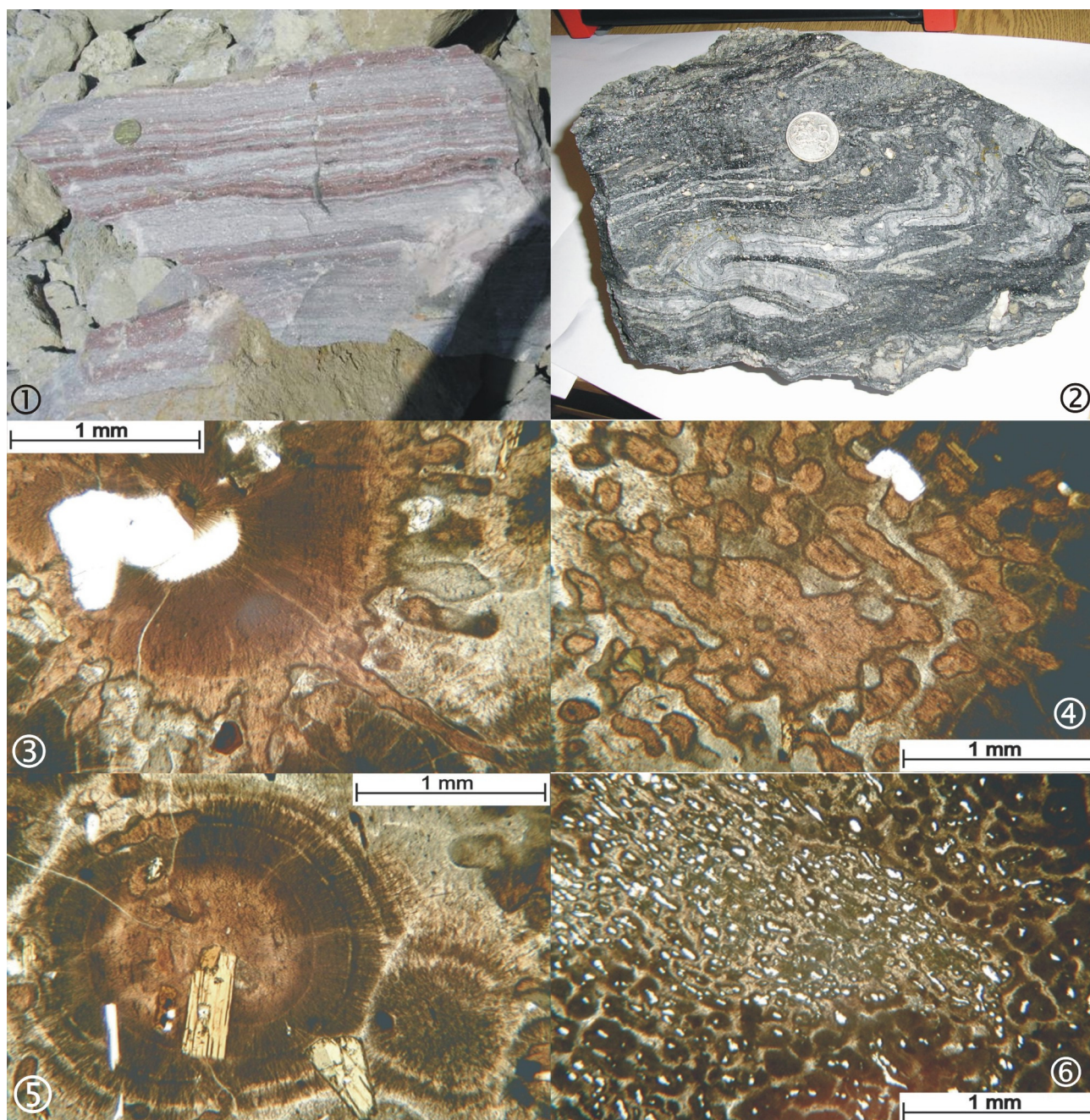
CHEMICKÉ ZLOŽENIE

Červené a svetlé ryolity, ktoré sú vzájomne štruktúrne previazané v rámci samostatných ryolitových telies. Majú svoje chemické rozdiely a podobnosti. Pôvodne na základe identifikovanej nemiešateľnosti (Obr.3,4) bol aplikovaný predpoklad, že sa môže jednať o fyzické miešanie medzi dvoma magmami rôznej petrogenézy alebo dvoma magmami rôzneho stupňa diferenciacie (Demko, 2008).

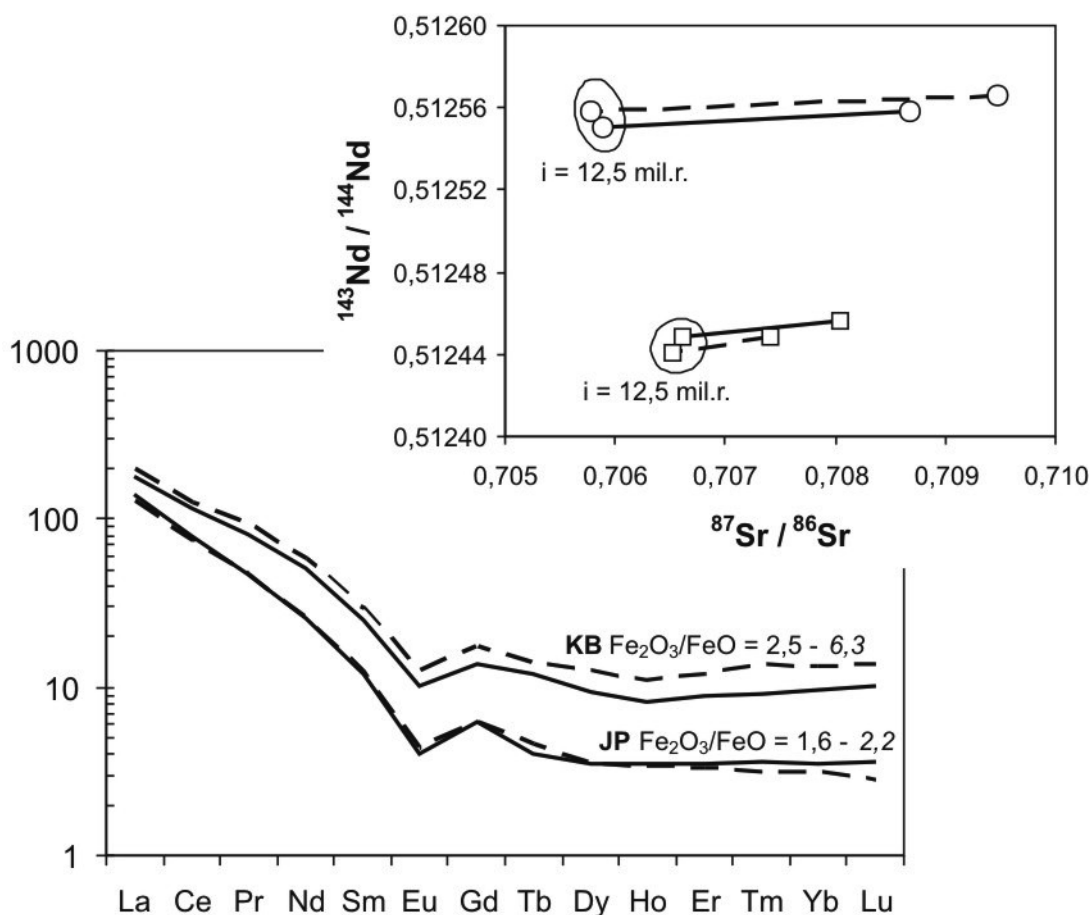
Podrobné geochemické štúdium založené na analýzach separovaných červených a svetlých zón ukázalo, že tieto fenomény sú petrogeneticky identické. Najlepšie tento fakt podporujú distribúcia REE a zloženie rádiogénnych izotopov Nd- a Sr-, obr.7. Drobné rozdiely v REE sú spôsobené rôznym kvantitatívnym zastúpením porfyrických výrastlíc medzi svetlými a červenými

pruhmi. Rozdiely v meraných hodnotách izotopov Nd- a Sr- sa stratili po prepočítaní iniciálnych hodnôt na 12,5 mil. rokov (vek vulkanizmu). Oba chemické parametre striktné stotožňujú petrogenézu heterogénnych častí ryolitov. V rámci silikátového zloženia je identifikovaný rovnaký

stupeň diferenciácie, nakoľko diferenciačný index Al/Ti je identický pre červené aj svetlé ryolity. Jediným výrazným rozdielom na úrovni silikátovej analýzy je nárast stupňa oxidácie Fe³⁺, konkrétne Fe₂O₃/FeO 2,5→6,3 a 1,6→2,2 (Obr.7).



Obr. 1: Ryolit s fluidálnou textúrou. Striedanie červených a bielych pruhov je výsledkom laminárneho toku ovplyvňujúceho synerupčnú devolatilizáciu a sprievodnú oxidáciu. Lok.- Žiar nad Hronom 2: Čierne a svetlé pruhy prevrásnené počas extrúzie ryolitovej horniny. Laminárny tok a synerupčná devolatilizácia bez sprievodnej oxidácie. Lok.- Lehôtka pod Brehmi. 3: Detail tzv. viskóznej protrúzie, ktorá spočíva v prúdení dvoch nemiešateľných tavenín. Viskózna tmavá tavenina je vykryštalizovaná na mikrokryštalický sférolitický agregát K- a Na-K živca. Lok. – Szabova skala. 4: Viskózna protrúzia v štádiu fragmentácie na menšie globulárne telieska. Rozpad útvaru z obr.3. 5: Sférolitický agregát živcov s oscilačnou koncentrickou stavbou zón Na-K a K-živcov. Zóny s K-živcom sú tmavo sfarbené drobným rozptýleným hematitom ($fO_2 > MH$). Porfyrické výrastlice na snímke tvorí biotit a amfibol. 6: Distribúcia vezikúl po odmiešaní fluidnej fázy. Vyššia koncentrácia vezikúl vo svetlej centrálnej časti ryolitu spočíva v predošlej devolatilizácii okolitej zóny so sprievodnou oxidáciou a rozpadom na Or a Ab bohaté normatívne taveniny. Vyššia rozpustnosť H₂O v tavenine bohatšej na Ab zložku (svetlá centrálna časť) korešponduje s väčším % vezikúl.



Obr.7: Distribúcia REE a izotopové zloženie Nd a Sr v dvoch ryolitových horninách s pruhovanou textúrou. Čiarkované krivky korešponujú s červenými „tmavými“ pruhmi, zatiaľ čo plné krivky korešponujú so svetlými časťami. Normalizovaná distribúcia REE na chondritické hodnoty C1 od Sun & McDonough (1989) a zloženie rádioaktívnych izotopov Nd- a Sr- určujú kogenetický charakter oboch typov pruhov v laminárnej stavbe ryolitových hornín. Malé rozdiely v distribúcii REE v rámci vzorky sú spôsobené efektom zastúpenia porfyrických výrastlíc. KB – lokalita Kapitulské bralá, JP – lokalita Jelšovský potok. Oba ryolity patria do jastrabskej formácie stredoslovenských neovulkanitov.

Z predložených charakteristík vyplýva, že analyzované červené a biele pruhy ryolitových hornín sú výsledkom procesov spätých s oxidáciou, a devolatizáciou v záverečných štádiách vývoja magmy.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Terénne, petrografické a geochemické štúdium ukázalo, že kontrastne sfarbené pruhy (alebo aj globule) ryolitových hornín sú petrogeneticky identické a sú odvodené z materskej ryolitovej magmy, ktorá má rovnaký stupeň diferenciácie (parameter Al/Ti). Proces modifikácie sa viaže na záverečné štádium vývoja magmy, ktorá je spojená s pred- až synerupčným vývojom. Fundamentálnym zistením je identifikovaná nemišateľnosť dvoch tavenín, ktoré majú identickú petrogenézu a rovnakú úroveň diferenciácie.

Predložený model látkového rozpadu diferencovanej ryolitovej peraluminiovej taveniny sa snaží vysvetliť komplexný súhrn zistených faktov.

Ryolitová magma v priebehu transportu na zemský počas erupcie môže stúpať izobaricky a izochoricky s obmedzeným stupňom chladenia, alebo s vážnejším kolísaním termodynamických veličín, výrazne ovplyvňujúcich chemické a reologické vlastnosti magmy. V tomto prípade izobaricky stúpajúca magma dosiahla povrchovú úroveň, pričom vstúpila do „otvoreného“ priestoru, čo malo za následok pokles tlaku. Keďže rozpustnosť fluidnej fázy v magme je primárne pozitívne závislá od tlaku, jeho pokles spôsobil prekročenie saturácie H_2O a následné odmiešanie procesom vezikulácie. Prvou reakciou na klesajúci tlak bola zmena rozpustenej formy H_2O v ryolitovej tavenine, kde časť vody vo forme OH^-

viazaná na Si-Al polymérové tetraédre prešla na formu H₂O. Sprievodný prechod spôsobil oxidáciu zostatkového Fe²⁺ na Fe³⁺, čo ešte prispelo k nárastu viskozity odplyňovanej taveniny. Samotné odplyňovanie neprebíha homogénne ale je vždy viazané na diskkrétne zóny v priestore. Odplynenie a oxidácia s nárastom viskozity generovala dve reologicky odlišné kogenetické taveniny, s obmedzenou fyzikálnou miešateľnosťou. Celkové odplyňovanie systému bolo z časti skokové s výraznou dekompresiou, vezikuláciou a následnou pyroklastickou erupciou alebo pomalé, tlmené postupným odplyňovaním. Takýto efekt tlakovej kontroly na synerupčnú degazáciu je ideálne pozorovaný u ryolitových dajok, ktoré sú dominantne biele a obsahujú často ~ 4 hmot. % H₂O (+/- izobarická injekcia okolia bez sprievodného odplyňovania). Ryolitové pyroklastiká sú vždy svetlé, čo naznačuje okamžité odplynenie pri dekompresii, ktoré viedlo k erupcii bez sprievodnej oxidácie. Ryolitové dómy, ktoré sú extruzívnym pokračovaním predchádzajúcej pyroklastickej aktivity sú dominantne červené, s výrazným stupňom oxidácie a vysokým stupňom kryštalizačného vývoja matrix. Jedná sa o dôsledok pomalého odplyňovania so sprievodnou oxidáciou a nárastom viskozity magmy, ktorá bola z uvedených príčin vytlačená ako samostatná extrúzia. Zvýšený podiel porfyrických výrastlíc vo svetlých ryolitoch je výsledkom flotácie pri laminárnom toku s prekoncentráciou výrastlíc do menej viskózných častí ryolitovej taveniny. Tieto „v budúcnosti svetlé“ časti ryolitu slúžia ako kompetentné vrstvy pri laminárnom pohybe vytlačania extrúzie v porovnaní s vysoko viskóznymi oxidovanými časťami, ktoré sa správajú ako nekompetentné rigidné zóny.

ZÁVER

Študované červeno biele pruhovanie ryolitov JF je výsledkom fyzického miešania dvoch chemicky nemiešateľných tavenín. Obe taveniny sú kogenetické. Sú odvodené od totožnej materskej ryolitovej taveniny, ktorá mala rovnaký stupeň diferenciácie. Samotný látkový rozpad a nemiešateľnosť je spôsobená rôznym stupňom synerupčného odplynenia a sprievodnou oxidáciou železa. Vzniknutý reologický kontrast mal za následok vznik rozmanitých vulkanických textúr ryolitových hornín, ako aj vplyv na samotný priebeh vulkanických erupcií.

Pod'akovanie: Tento výskum bol financovaný MŽP SR v rámci úlohy č.15-06: "Mapy paleovulkanickej rekonštrukcie ryolitových vulkanitov Slovenska a analýza magmatických a hydrotermálnych procesov".

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Demko R., Mikušová J., Smolka J. & Janega A., 2008:** Geochémia a petrológia ryolitov jastrabskej formácie stredoslovenských neovulkanitov Západných Karpát. In: Jurkovič L., Ďurža O. & Slaninka I. (Eds.): Geochémia 2008. Konf. Symp. Sem., ŠGÚDŠ, Bratislava, 29–31 (in Slovak).
- Sun, S.S & McDonough, W.F., 1989:** Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and process. In: Saunders, A.D. & Norry, M.J. (eds.): Magmatism in the Ocean Basins. Geological Society, London, Special Publications, 42, s. 313–345.

MAGNETICKÁ SUSCEPTIBILITA A KONTAMINÁCIA PÔD POTENCIÁLNE TOXICKÝMI PRVKAMI V OKOLÍ ZEMIANSKYCH KOSTOLIAN (SLOVENSKO)

Ondrej Ďurža, Katarína Peťková, Veronika Veselská

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

ÚVOD

Meranie magnetickej susceptibility je perspektívnou metódou používanou na identifikáciu a mapovanie pôd vysoko kontaminovaných potenciálne toxickými prvkami. Magnetická susceptibilita je definovaná ako schopnosť látky magnetizovať sa (zmeniť svoj magnetický moment) vplyvom vonkajšieho magnetického poľa. Určená je pomerom magnetizácie a magnetizujúceho poľa:

$$\kappa = J/H$$

Jednoduché magnetické merania môžu byť použité ako rýchle merania priestorovej distribúcie znečistenia. Mapovanie pôd magnetickou susceptibilitou ukázalo, že zvýšené hodnoty magnetickej susceptibility (κ) pôdných vzoriek oproti fónu môžu signalizovať vyššiu koncentráciu ťažkých kovov v pôde.

ZÁUJMOVÉ ÚZEMIE

Lokalita Zemianske Kostolany patrí z hľadiska znečistenia prostredia k jednej z najviac kontaminovaných oblastí na Slovensku. Zdrojom kontaminácie je odkaliskový materiál pochádzajúci zo spaľovania hnedého uhlia s vysokým obsahom arzénu v tepelnej elektrárni Nováky. Po pretrhnutí hrádze na Pôvodnom odkalisku (r. 1965), za ktorou sa popol naplavoval, bolo týmto materiálom znečistené rozsiahle územie. Na základe chemických analýz výluhov z popolových a pôdných vzoriek sa potvrdilo, že najvýznamnejším kontaminantom je arzén, u ktorého bolo zistené prekročenie limitných hodnôt podľa Zákona č.220/2004 Z.z. pre poľnohospodársku pôdu vo všetkých odberových miestach (Peťková a Veselská, 2010).

Sieť vybraných profilov sa nachádza v alúviu rieky Nitra v dĺžke približne 10 km pod Pôvodným odkaliskom elektrárenského popola.

METODIKA

Magnetická susceptibilita sa meria kappametrom (u nás najbežnejšie KT-5).

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

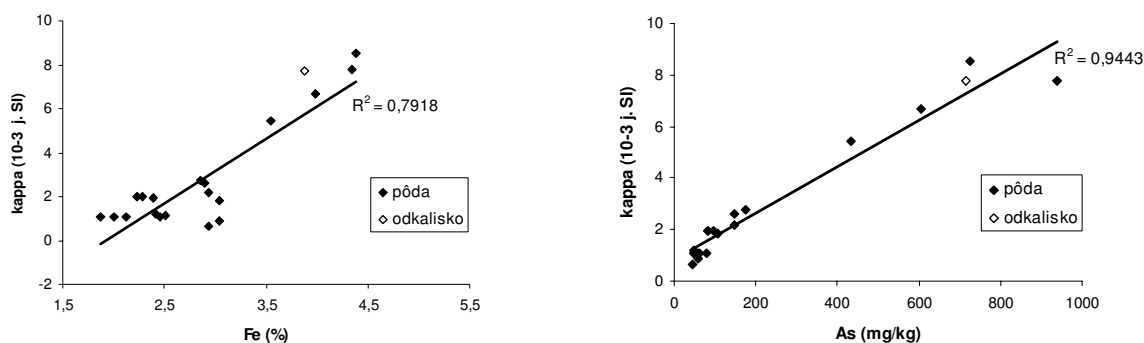
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Najvyššie obsahy arzénu boli zistené v alúviu rieky Nitra (939 mg.kg^{-1}). So vzdialenosťou od odkaliska obsahy arzénu klesali až na 46 mg.kg^{-1} . Podobne sa menila aj koncentrácia Fe ($4,39$ resp. $1,87\%$).

Rovnaký trend mali aj namerané hodnoty magnetickej susceptibility pôdných vzoriek. Najvyššie hodnoty magnetickej susceptibility boli zistené v alúviu rieky Nitra pod Pôvodným odkaliskom ($8,53 \times 10^{-3}$ j. SI) a najnižšie (ale stále nad požadovým limitom) boli namerané v alúviu rieky Nitra nad mestom Partizánske ($0,93 \times 10^{-3}$ j. SI). Fónové hodnoty magnetickej susceptibility pre sledované pôdy sú $0,40$ až $0,65 \times 10^{-3}$ j. SI. Vo všetkých meraných bodoch boli namerané vyššie hodnoty magnetickej susceptibility indikujúce kontamináciu územia popolom z odkaliska, čo vidieť aj z grafov lineárnej závislosti (Obr. 1a,b), ktoré potvrdzujú závislosť medzi hodnotami magnetickej susceptibility a obsahom Fe resp. As.

Zmeny nameraných hodnôt magnetickej susceptibility pozdĺž profilu vidieť na obrázku 2. Zvýšené hodnoty magnetickej susceptibility oproti fónu ako aj koncentrácie sledovaných prvkov jednoznačne ukazujú na to, že pôda pozdĺž rieky Nity je kontaminovaná potenciálne toxickými prvkami (najmä arzénom) z odkaliska pozdĺž celého sledovaného profilu, ale najmä v prvých dvoch kilometroch a potom postupne kontaminácia klesá. Zaujímavé je opätovné zvýšenie hodnôt magnetickej susceptibility pod Chalmovou (4 km od odkaliska). Bolo to v dôsledku toho, že po Chalmovú sme merali pred povodňou v roku 2010

a od Chalmovej po povodni, t.j. bola vlhkejšia pôda (Obr. 2).

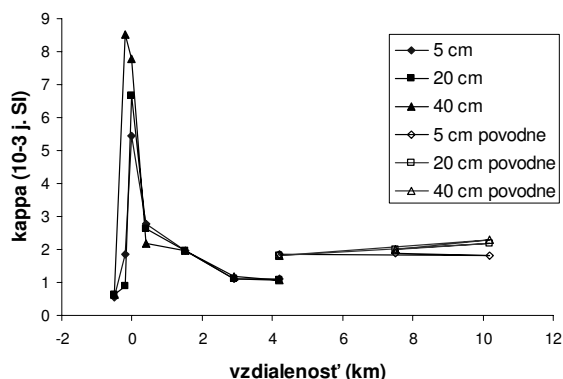


Obr. 1: Závislosť hodnôt magnetickej susceptibilitý a koncentrácie Fe (a) a As (b) v pôdach

Toto vysvetlenie je v súlade so závermi práce Singera a Fineho (1989), ktorí sledovali vplyv vlhkosti na hodnoty magnetickej susceptibilitý pôdných vzoriek. Zistili, že hodnoty magnetickej susceptibilitý pôdy ukázali silnú koreláciu s pôdnou vlhkosťou.

hlavne arzénom z odkaliska pozdĺž celého sledovaného profilu.

Zvýšené hodnoty magnetickej susceptibilitý oproti fónu ako aj koncentrácie sledovaných prvkov jednoznačne ukazujú na to, že pôda pozdĺž rieky Nitry je kontaminovaná potenciálne toxickými prvkami (najmä arzénom) z odkaliska pozdĺž celého sledovaného profilu (až po Partizánske).



Obr. 2: Zmeny hodnôt magnetickej susceptibilitý so vzdialenosťou od odkaliska

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

Pod'akovanie: Príspevok vznikol vďaka podpore projektu VEGA 1/1034/11.

ZÁVER

Metóda merania magnetickej susceptibilitý bola použitá pri hodnotení znečistenia poľnohospodárskej pôdy pozdĺž rieky Nitry od Zemianskych Kostolian až po Partizánske. Zvýšené hodnoty magnetickej susceptibilitý pôdných vzoriek v porovnaní s pozadím prostredia indikujú zvýšené obsahy kovov v pôdach. Z výsledkov analýz vyplýva, že pôdy v študovanej lokalite sú kontaminované potenciálne toxickými prvkami,

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Singer, M. J., Fine, P., 1989:** Pedogenic factors affecting magnetic susceptibility of Northern California soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 53, 1119 – 1127
- Pet'ková, K., Veselská, V., 2010:** Zemianske Kostolany – geochemické štúdium a minerálne zloženie elektrárenských popolov z odkaliska. In: Jurkovič, Ľ. (ed.): *Cambelove dni 2010*, Magurka, ŠGÚDŠ Bratislava, 28-31.

MAGNETICKÁ SUSCEPTIBILITA PÔD FLYŠOVEJ OBLASTI VÝCHODNÉHO SLOVENSKA

Ondrej Ďurža

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

ÚVOD

Vysoké a často nadlimitné koncentrácie chrómu, niklu (Co, Mo, V, As) v pôdach flyšovej oblasti východného Slovenska sú zdedené od podložných flyšových hornín. Ich pôvod sa dá odvodiť od zdrojových ultrabázických hornín, ktoré boli znášané do pôvodného sedimentačného priestoru. Rozsah ich výskytu v pôdach prekračuje pásmo, ktoré prislúcha šambronským vrstvám hutianskeho súvrstvia centrálne karpatského paleogénu v súčasnom vymedzení, o ktorom by sa podľa doterajších výskumov, dalo uvažovať ako o materských substrátoch pôd (Čurlík et al., 2011).

Anomálny výskyt chrómu a niklu v pôdach je známy v mnohých krajinách sveta, kde vystupujú ultrabázické horniny, ktoré obsahujú tmavé minerály (pyroxény, amfiboly, olivín, chromity, chrómspiny). Súborne sa označujú ako serpentínické pôdy a vyznačujú sa celým radom osobitostí. Majú nedostatok vápnika a nadbytok horčíka, vysoký podiel potenciálne toxických prvkov (Cr, Ni, Co, Mo, V) a alkalickú reakciu. To samozrejme limituje ich úrodnosť, možné sú prejavy toxicity u rastlín a zhoršenie kvality vody.

Serpentinit je takmer monominerálna hornina, ktorá sa skladá najmä z minerálu serpentinu (relikty olivínu, lupenitý antigorit, vláknitý chrysotil a serpofit), prípadne je zastúpený granát, ďalej sa objavujú pyroxény, amfiboly, relikty olivínu, chalcedón, magnezit a rudné minerály (magnetit, chromit). Magnetit, patrí k feromagnetickým minerálom, ostatné minerály sú para alebo diamagnetické (Leško et al. 2005). Vďaka prítomnosti magnetitu majú serpentínické pôdy charakteristicky vysokú magnetickú susceptibilitu pohybujúcu sa v jednotkách až desiatkach $\times 10^{-3}$ jednotiek SI (Přichystal a Gunia, 2001). Rozdielne magnetické vlastnosti serpentínických pôd a okolitých pôd sa snažíme využiť pri určení ich hraníc rozšírenia.

Cieľom práce je zistiť možnosť ohraničenia šambronskych vrstiev na základe ich magnetických vlastností meraním magnetickej susceptibility pôd.

PÔDNA MAGNETOMETRIA

Pôdna magnetometria je založená na poznaní, že namerané zvýšené hodnoty magnetickej susceptibility pôdnych vzoriek, v porovnaní s pozadím, indikujú zvýšené hodnoty koncentrácie ťažkých kovov (Ďurža, 1999; Kapička et al., 2000). Mikl'ajev a Žogolev (1990) odporúčajú používať pôdnu magnetometriu ako predbežnú metódu na zistenie hraníc "zvýšenej geochemickej aktivity". Využíva sa tiež na štúdium povrchových sedimentov (Brandau a Urbat, 2000; Milička et al., 2002) a pedologické a paleoklimatické štúdiá paleopôd a spraší (Ďurža et al., 2004; Liu et al., 2004).

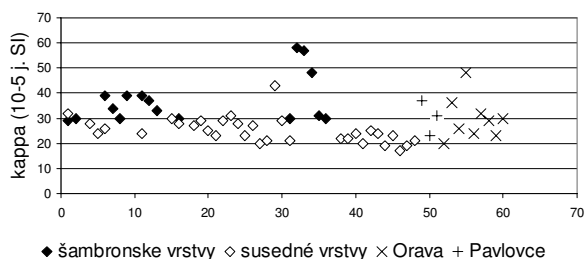
Existuje viacero metód, ktoré sa používajú na meranie magnetickej susceptibility, ale len niektoré sú vhodné na štúdium pôdy. Pre meranie magnetickej susceptibility in situ bol použitý kappameter KT-5.

Na každom bode sa meria 13 miest (pamäť kappametru) na ploche cca 1 m², z ktorých sa vypočíta priemerná hodnota magnetickej susceptibility na danom bode. Ako prvé je potrebné pripraviť miesto na meranie. Musí byť rovné, pretože nechceme merať magnetickú susceptibilitu vzduchu a pôdy, ale len pôdy. Keď celá aktívna časť prístroja nie je v kontakte s pôdou, namerané hodnoty sú nižšie.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Študované územie sa tiahne z oblasti Spišskej Magury (Spišská Stará Ves) smerom na Ružbachy, pokračuje Spišsko-šarišským medzihorím cez Šambron, Drienicu, Šarišské Sokolovce, kde je prerušené vulkanickým pásmom Stráži, pokračuje ďalej cez Radvanovce, Pavlovce, Petrovce a končí pri Merníku a Čičave, blízko Vranova nad Topľou. V tomto dlhom pásme, ktoré spadá do zóny centrálne-karpatského paleogénu, bolo na základe terénneho výskumu odobratých na podrobnejšie štúdium celkom 61 vzoriek z humusových horizontov pôd a bola zameraná ich magnetická susceptibilita. Študovali sme aj sme aj vzorky z Oravy, pretože flyšové pásmo pokračuje cez Poľsko na Oravu. Z Obr. 1 vyplýva, že

sledovaný súbor môžeme rozdeliť na dve skupiny: s vyššími hodnotami magnetickej susceptibility a s nižšími hodnotami magnetickej susceptibility. Po konfrontácii s geologickou mapou (Gross et al. 1999) zistíme, že namerané hodnoty magnetickej susceptibility na bodoch, ktoré patria do šambronských vrstiev, sú vyššie ako na bodoch, ktoré sú v okolitých vrstvách (Tab. 1).

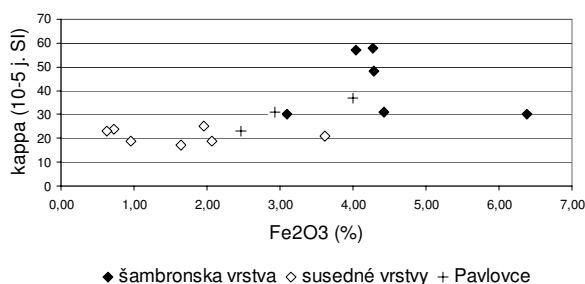


Obr. 1: Namerané hodnoty magnetickej susceptibility pôdnych vzoriek

	magnetická susceptibilita (10 ⁻⁵ j. SI)
šambronske	35 (30 – 58)
susedné vrstvy	19 (17 – 25)
Orava	30 (20 – 48)
Pavlovce	30 (23 – 37)

Tab. 1: Priemerné hodnoty magnetickej susceptibility

Podobne je to aj u niektorých vzoriek z Pavloviec a Oravy, čo potvrdzuje predpoklady Čurlíka et al. (2011), že šambronske vrstvy pokračujú na V cez Pavlovce aj na Z na Oravu. Potvrdzujú to aj chemické analýzy (Obr. 2).



Obr. 2: Závislosť hodnôt magnetickej susceptibility pôd na obsahu Fe₂O₃

ZÁVER

Doterajšie výsledky ukazujú, že pôdna magnetometria je vhodná metóda na vyделение šambronských vrstiev.

Pôdna magnetometria je rýchla, lacná metóda a umožňuje nazhromaždiť veľké množstvo dát nutných pre štatistickú a grafickú interpretáciu

priestorovej distribúcie magnetických parametrov týkajúcich sa znečistenia pôd.

Pod'akovanie: Príspevok vznikol vďaka finančnej podpore projektu APVV-0231-07.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Brandau, A. & Urvat, M., 2000: Rock Magnetic Signature of Sediment near the Active Dead Dog Mound, Juan De Fuca Ridge. XXV EGS General Assembly, Geophysical Research Abstract, vol. 2, CD Rom

Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, E., Hodossyová, R., Kolesár, M., 2011: Geogénna kontaminácia chrómom a níklom a „serpentinické“ pôdy v oblasti centrálne-karpatského paleogénu východného Slovenska. Mineralia Slovaca, v tlači

Ďurža, O., 1999: Heavy Metals Contamination and Magnetic Susceptibility in Soils around Metallurgical Plant. Phys. Chem. Earth (A), Vol. 24, No. 6, 541 - 543

Ďurža, O., Dlapa, P., Klátiková, K., Milička, J., 2004: Interpretation of the magnetic susceptibility record of Senec brickyard loess/paleosol sequence. Contributions to Geophysics and Geodesy, Vol. 34/4, 381 – 386

Kapička, A., Jordanova, N., Petrovský, E., Ustjak, S., 2000: Magnetic Stability of Power Plant Fly-ash in Different Soil Solutions. Phys. Chem. Earth (A), 25, 5, 431 - 436

Leško, M., Búgel, M., Bakalár, T. a Pietriková, A., 2005: Návrh technológie mletia serpentinitovej suroviny z dobšinských hald. Acta Montanistica Slovaca, 10, mimoriadne číslo 1, 100-108

Liu, Q., Banerjee, S.K., Jackson, M.J., Chen, F., Pan, Y., Zhu R., 2004: Determining the climatic boundary between the Chinese loess and paleosol: evidence from aelian coarse-grained magnetite. Geophysical Journal International, 156, 2, 267-274

Mik'ajev, J.V. & Žogolev, S.L., 1990: O prostranstvennoj svjazi anomalij magnetnoj vosprjímčivosti počv s litogeochemičeskimi oreolami rudnych elementov. Vest. Leningr. Unta, ser. 7, N 14, 26 - 33

Milička, J., Vass, D., Pereszlényi, M., 2002: Organická hmota v neskoromiocénnych sedimentoch Lučeneckej kotliny, južné Slovensko. Mineralia Slov., 34, 93 – 98

Přichystal, A. & Gunia, P., 2001: Magnetic properties of Lower Silesia serpentinites and some serpentinite artefacts from SW Poland and Moravia, Slovak Geol. Mag. 7, 4, 421 – 422

MOBILITY AND BIOACCESSIBILITY OF INORGANIC CONTAMINANTS IN SOILS IN THE VICINITY OF COPPER SMELTERS, COPPERBELT, ZAMBIA

Vojtěch Ettler^{1*}, Martin Mihaljevič¹, Bohdan Křibek², Vladimír Majer², Ondřej Šebek³

¹ Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Czech Republic (*E-mail: ettler@natur.cuni.cz)

² Czech Geological Survey, Geologická 6, 152 00 Praha 5, Czech Republic

³ Laboratories of the Geological Institutes, Faculty of Science, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Czech Republic

INTRODUCTION

Non-ferrous metals smelting activities represent one of the most important point sources of metal/metalloid pollution of soils *via* atmospheric deposition. So far, relatively few studies have been focused on ecosystems (soils, water, air, biota) polluted by mining/smelting industries in developing countries in Africa. Based on a previous screening study focusing on the central-northern part of the Zambian Copperbelt (Křibek et al., 2010), we investigated in detail the soil contamination around the Nkana smelter at Kitwe, one of the hot spots of metal/metalloid contamination in this region. This paper is focused on the spatial distribution of As, Co, Cu, Pb and Zn in topsoils around the Nkana smelter coupled to Pb isotopic tracing of the degree of contamination and detailed investigation of the vertical mobility of inorganic contaminants in these highly polluted soils using chemical fractionation and Pb isotopic methods. In addition, a comparison of gastric bioaccessibilities of metals/metalloids in soils from smelting and mining areas (Kitwe, Chingola) in the Copperbelt has been performed.

MATERIALS AND METHODS

A total of 196 topsoil samples (A horizon, depth 0-5 cm) were collected to cover the 32-km²-large zone in the vicinity of the Nkana copper smelter, Copperbelt, Zambia and a 110-cm-deep soil profile (Oxisol) was sampled within the highly polluted zone close to the smelter stack to investigate in detail the vertical mobility of contaminants. To evaluate possible risks related to soil ingestion and metal/metalloid gastric bioaccessibility, 52 topsoils from the mining area (Chingola) and 55 topsoils from the smelting area (Nkana-Kitwe) were also collected. Total contaminant (As, Co, Cu, Pb, Zn) concentrations were determined in bulk soil digests using ICP techniques (ICP-OES, ICP-MS). The chemical

fractionation of the studied contaminants was studied using a BCR sequential extraction procedure. Lead isotopic composition of soils and possible sources of pollution (slags, smelter dust) were measured using ICP-MS (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb isotopic ratio was used) (Ettler et al. 2011). The Simple Bioaccessibility Extraction Test (SBET) using the extraction fluid containing 0.4 M glycine, adjusted to pH 1.5 ± 0.05 by reagent grade HCl and L/S ratio of 100 was used to simulate the gastric accessibility of metals in topsoils (Ettler et al., 2012).

RESULTS AND DISCUSSION

The spatial distribution of the major contaminants indicated the highest contamination NW of the smelter stack, corresponding to the prevailing wind direction in the area. The highest metal/metalloid concentrations in the topsoils were: 255 mg/kg As, 606 mg/kg Co, 27410 mg/kg Cu, 480 mg/kg Pb and 450 mg/kg Zn. Lead isotopes helped to differentiate the extent of metallic pollution and indicated the mixing of three major pollution sources (given as ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ratios): smelting activities (1.19-1.28), petrol combustion (1.07-1.09) and regional background (deep soil horizons, ca. 1.35). Investigation of the soil profile indicated that the contamination is mostly located in the uppermost soil horizons enriched in organic matter (< 10 cm). Based on SEP, the isotopic composition and knowledge of smelter activities in the area, it was predicted that anthropogenic Pb (corresponding to a concentration of 1 mg/kg, i.e. ca. 1.5% of total Pb) exhibited downward migration in the soil profile with estimated penetration rate of 1.36 cm/yr (Fig.1). Copper, being substantially bound in the exchangeable fraction, also showed significant mobility in the profile (Ettler et al., 2011).

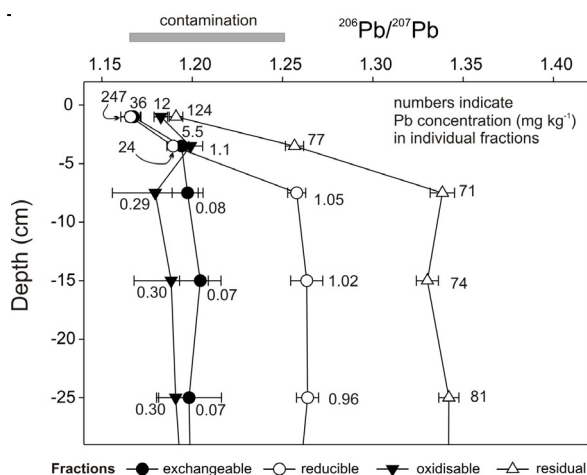


Figure 1. Patterns of Pb isotopic composition in different fractions of the sequential extraction procedure and their changes with depth in the contaminated soil profile (Ettler et al., 2011).

Higher bioaccessibilities of contaminants were observed for As and Pb, attaining 100% of the total metal/metalloid concentration, especially in topsoils from the hotspots close to the smelter area (Fig.2). In contrast, the maximum bioaccessibilities of As and Pb in the mining area were 84% and 81%, respectively. The ranges, mean and median bioaccessibilities of Co, Cu and Zn were similar for the two areas. The maximum bioaccessibilities of Co, Cu and Zn were 58-65%, 80-83% and 79-83%, respectively. The obtained data indicate that a

severe health risk related to topsoil ingestion should be taken into account, especially in smelting areas. The calculated amounts of ingested metals (assuming the soil ingestion rate of 100 mg/day and a child weighting 10 kg) exceeding tolerable daily intake (TDI) values calculated from the human-toxicity maximum permissible levels (Baars et al., 2001). The risk was mainly related to Cu (TDI = 1400 $\mu\text{g}/\text{day}$) and Co (TDI = 14 $\mu\text{g}/\text{day}$) (Ettler et al., 2012).

CONCLUSIONS

Soils in the vicinity of the Nkana copper smelter and Chingola copper mine (Copperbelt, Zambia) were highly polluted by As and metals. The spatial distribution of As, Co, Cu, Pb and Zn were mostly affected by the prevailing wind direction and the highest concentrations were detected downwind (NW) of the smelter. The sequential extractions indicated that a number of metals (mainly Cu) can be mobile in the soil profile. According to the gastric bioaccessibility investigation, the ecotoxicological risks related to soil ingestion were mainly important for Cu and Co.

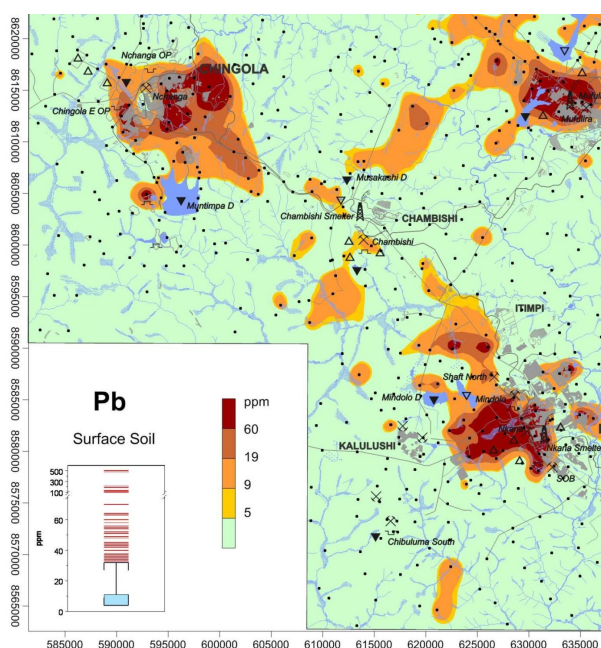


Figure 2. Spatial distribution of Pb in topsoils, bulk concentration (mg/kg) and bioaccessible fraction (Ettler et al., 2012).

Acknowledgements: This study was supported by the Czech Science Foundation (GAČR 205/08/0321) and the Ministry of

Education, Youth and Sports of the Czech Republic (MSM 0021620855). The research was carried out within the framework of IGCP Project No. 594

(“Assessment of impact of mining and mineral processing on the environment and human health in Africa”).

REFERENCES

- Baars, A.J., Theelen R.M.C., Janssen P.J.C.M., Hesse, J.M., van Apeldoorn, M.E., Meijerink, M.C.M., Verdam, L., Zeilmaker, M.J., 2001:** Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. RIVM report 711701 025, Bilthoven, The Netherlands, pp. 297.
- Ettler V., Mihaljevič M., Kříbek B., Majer V., Šebek O., 2011:** Tracing the spatial distribution and mobility of metal/metalloid contaminants in Oxisols in the vicinity of the Nkana copper smelter, Copperbelt province, Zambia. *Geoderma* 164, 73-84.
- Ettler V., Kříbek B., Majer V., Knésl I., Mihaljevič M., 2012:** Differences in the bioaccessibility of metals/metalloids in soils from mining and smelting areas (Copperbelt, Zambia). *Journal of Geochemical Exploration* (in press; doi:10.1016/j.gexplo.2011.08.001)
- Kříbek, B., Majer, V., Veselovský, F., Nyambe, I., 2010:** Discrimination of lithogenic and anthropogenic sources of metals and sulphur in soils of the central-northern part of the Zambian Copperbelt Mining District: A topsoil vs. subsurface soil concept. *Journal of Geochemical Exploration* 104, 69-86.

SORPČNÁ ŠTÚDIA ZAMERANÁ NA ODSTRÁNENIE PLATINOVÝCH KOVOV Z VODNÝCH ROZTOKOV S VYUŽITÍM OXIDU TITANIČITÉHO

Ingrid Hagarová, Marek Bujdoš, Peter Matúš, Michal Hlodák

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Geologický ústav
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, e-mail: michal.hlodak@gmail.com

ÚVOD

V predkladanej štúdií bol použitý komerčne dostupný TiO_2 nanometrických rozmerov (nano- TiO_2 ; jeho forma anatas) na separáciu Pd(II) a Pt(IV) z vodných roztokov. Ciele možno zhrnúť nasledovne: (I) štúdium sorpcie platinových kovov v závislosti od hodnôt pH roztoku, (II) nájdenie vhodného kinetického modelu a (III) nájdenie vhodnej adsorpčnej izotermy.

METODIKA

Ako sorbent bol použitý TiO_2 p.a. (forma anatas, veľkosť častíc < 25 nm, 99,7 %; Sigma-Aldrich). Ako zásobný roztok pre Pt(IV) bol použitý roztok H_2PtCl_6 s koncentráciou Pt 1 g/l, pre Pd(II) to bol roztok H_2PdCl_4 s koncentráciou Pd 1 g/l (obidva Merck). Pre úpravu pH modelových roztokov boli použité HCl a KOH (obidva Merck).

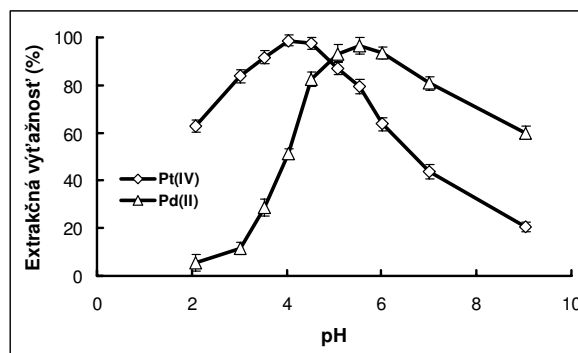
Pri štúdiu závislosti sorpcie od pH bola pripravená sada 50 ml roztokov s koncentráciou Pt(IV) 3 mg/l (pre Pd(II) 6 mg/l). Ku každému roztoku sa pridalo 50 mg nano- TiO_2 a následne sa upravilo pH na požadovanú hodnotu (2,0 – 8,5). Suspenzie boli miešané na trepačke LT2 pri laboratórnej teplote 60 min a následne centrifugované na MPW360 10 min pri 4000 rpm. Pre adsorpčné izotermy boli pripravené sady 50 ml roztokov s rôznou počiatočnou koncentráciou sledovaných kovov (0,5 – 50 mg/l). Ku každému roztoku sa pridalo 50 mg nano- TiO_2 a následne sa upravilo pH na hodnotu $4,1 \pm 0,1$ pre Pt(IV) a $5,5 \pm 0,1$ pre Pd(II). Suspenzie boli miešané a centrifugované rovnako ako pri štúdiu pH závislosti. Čas sorpcie bol 20 min pri Pt(IV) a 30 min pri Pd(II). Pri štúdiu sorpčnej kinetiky bol pripravený 500 ml roztok Pt(IV) s koncentráciou 3 mg/l a pH 4,1 (pre Pd(II) 6 mg/l a pH 5,5). K roztoku sa pridalo 0,50 g nano- TiO_2 a suspenzia bola miešaná na magnetickej miešačke MR3001K. Vo zvolených časových intervaloch (1–120 min) bolo následne odpipetovaných 20 ml suspenzie, ktorá bola filtrovaná cez membránový filter Pragopor10. Koncentrácia sledovaných kovov bola v roztokoch stanovená metódou optickej emisnej

spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES; Jobin-Yvon 70+).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Závislosť sorpcie od pH

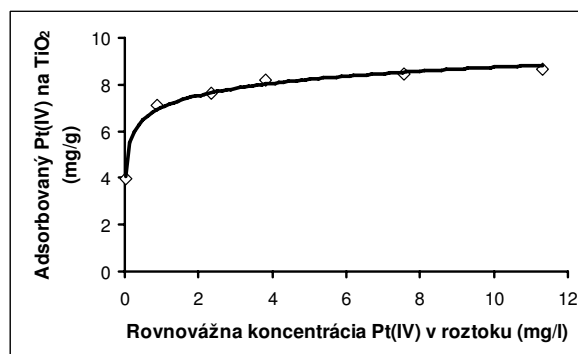
Závislosť sorpcie od pH bola študovaná v rozmedzí pH 2,0 – 8,5 (obr. 1). Optimálne pH, pri ktorom boli robené nasledujúce experimenty, bolo zvolené $4,1 \pm 0,1$ pre Pt(IV) a $5,5 \pm 0,1$ pre Pd(II).



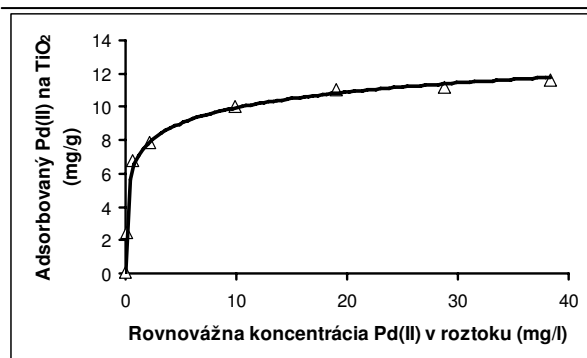
Obr. 1: Závislosť sorpcie Pt(IV) a Pd(II) od hodnoty pH prostredia.

Adsorpčná izoterma

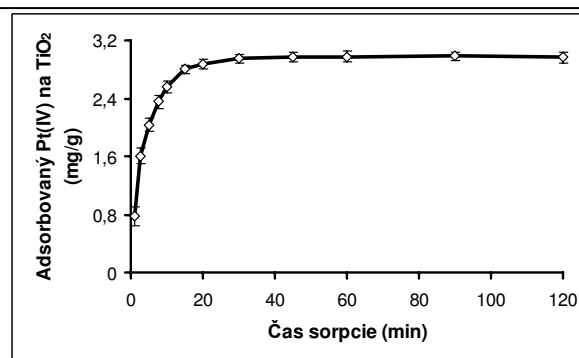
Adsorpčné izotermy boli vypracované ako závislosť koncentrácie sorbovaného kovu od jeho rovnovážnej koncentrácie v roztoku (obr. 2 a 3). Experimentálne dáta boli preložené Langmuirovým a Freundlichovým modelom adsorpčnej izotermy (Adamson, 1990). Adsorpčné koeficienty pre obidva modely sú uvedené v tab. 1.



Obr. 2: Adsorpčná izoterma pre Pt(IV) na nano- TiO_2 .



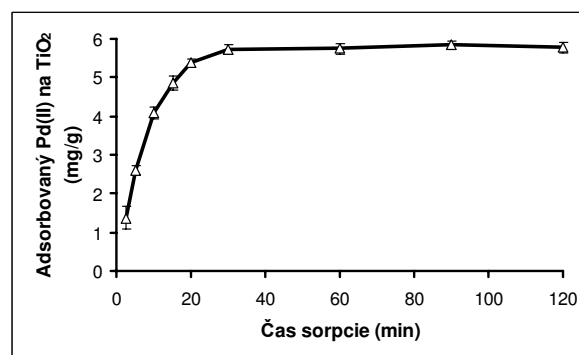
Obr. 3: Adsorpčná izoterma pre Pd(II) na nano-TiO₂.



Obr. 4: Kinetika sorpcie pre Pt(IV) na nano-TiO₂.

Kinetika sorpcie

V tejto časti štúdie bola zostrojená závislosť koncentrácie sorbovaného kovu od času sorpcie (obr. 4 a 5). Boli porovnané dva kinetické modely, pseudo-prvého poriadku a pseudo-druhého poriadku (Azizian, 2004). Kinetické koeficienty pre obidva modely sú uvedené v tab. 2.



Obr. 5: Kinetika sorpcie pre Pd(II) na nano-TiO₂.

Tab. 1: Adsorpčné koeficienty dvoch adsorpčných modelov pre Pt(IV) a Pd(II)

	Langmuirova adsorpčná izoterma			Freundlichova adsorpčná izoterma		
	$q_{max}(mg.g^{-1})$	$b_L(l.mg^{-1})$	R^2	k_F	n	R^2
Pt(IV)	8,75	4,95	0,9993	6,90	8,58	0,9053
Pd(II)	11,7	1,15	0,9988	8,52	4,02	0,8984

q_{max} a b_L – Langmuirove konštanty; k_F a n – Freundlichove konštanty

Tab. 2: Kinetické koeficienty dvoch kinetických modelov pre Pt(IV) a Pd(II)

	KM pseudo-prvého poriadku			KM pseudo-druhého poriadku		
	$q_e(cal)(mg.g^{-1})$	$k_1(min^{-1})$	R^2	$q_e(cal)(mg.g^{-1})$	$k_2(g.mg^{-1}.min^{-1})$	R^2
Pt(IV)	1,59	0,120	0,9785	3,03	0,183	0,9996
Pd(II)	5,53	0,102	0,9928	6,04	0,043	0,9985

KM – kinetický model; cal – vypočítané; k_1 a k_2 – rýchlostné konštanty

ZÁVER

(I) optimálne pH pre kvantitatívnu sorpciu Pd(II) bolo $5,5 \pm 0,1$; pre Pt(IV) $4,1 \pm 0,1$; (II) študovaná sorpcia bola rýchla; pre sledované kovy bolo možné použiť kinetický model pseudo-druhého poriadku; (III) experimentálne dáta bolo možné spoľahlivo preložiť Langmuirovým modelom adsorpčnej izotermy; z uvedeného modelu bolo možné zistiť sorpčné kapacity; pre Pd(II) to bolo 11,7 mg/g a pre Pt(IV) 8,75 mg/g.

Podakovanie: Práca bola podporená grantom VEGA 1/0257/10.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Adamson, A.W., 1990: Physical chemistry of surfaces, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 651–693.
 Azizian, S., 2004: Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. J. Colloid Interface Sci., 276, 47–52.

METÓDY HODNOTENIA KONTAMINÁCIE APLIKOVANÉ NA RÔZNE GEOLOGICKÉ MATERIÁLY

Michal Hlodák

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Geologický ústav
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, michal.hlodak@gmail.com

ÚVOD

Kontaminácii jednotlivých zložiek životného prostredia sa v posledných rokoch venuje zvýšená pozornosť. Kontaminácia môže byť geogénneho aj antropogénneho pôvodu. Medzi geogénne príčiny kontaminácie patrí zvetrávanie hornín a minerálov. Antropogénne príčiny kontaminácie zahŕňajú priemyselnú činnosť (chemický, hutnícky, strojársky priemysel a i.), ťažbu a spracovanie rudných a nerudných surovín, poľnohospodársku činnosť, dopravu a pod. Znečisťujúce látky rôznej povahy následne, v závislosti od podmienok prostredia a ich vlastností, migrujú, resp. zostávajú imobilizované v prostredí. Keďže v krajine dochádza k interakciám medzi jednotlivými zložkami životného prostredia, znečisťujúce látky môžu byť v rámci týchto zložiek distribuované.

Na hodnotenie kontaminácie rozličných geologických materiálov boli vyvinuté viaceré metodiky a výpočty, ako napr. antropogénny faktor (AF) (Fergusson, 1990), index geoakumulácie (I_{geo}) (Förstner a Müller, 1973), Tomlinsonov index (PLI) (Tomlinson et al., 1980) a i.

Cieľom príspevku je uviesť príklad aplikácie AF, I_{geo} , PLI a limitných hodnôt PTSP (potenciálne toxických stopových prvkov) v poľnohospodárskej pôde podľa zákona č. 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy pri hodnotení kontaminácie pôd PTSP (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) v nive Hrona (Hlodák, 2011) a taktiež stručné príklady ich ďalšieho využitia, porovnanie jednotlivých metód, výhody a nevýhody ich aplikácie.

METODIKA

Zákon č. 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy

Zákon určuje limitné hodnoty rizikových prvkov v poľnohospodárskej pôde (Tab.1). Pre limitné hodnoty rizikových prvkov v poľnohospodárskej pôde sa musia zohľadniť hodnoty pôdnej reakcie takto:

- pre pôdny druh ílovito-hlinitá, ílovitá, íl s pH menej ako 6,0 pre kadmium, nikel a zinok

platia hodnoty ako pri pôdnom druhu piesočnato-hlinitá, hlinitá,

- pre pôdny druh piesočnato-hlinitá, hlinitá s pH menej ako 6,0 pre kadmium, nikel a zinok platia hodnoty ako pri pôdnom druhu piesočnatá, hlinito-piesočnatá,
- pre pôdy s pH menej ako 5,0 platia pre olovo hodnoty ako pri pôdnom druhu piesočnato-hlinitá, hlinitá.

Pôdny druh	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
piesočnatá, hlinito-piesočnatá	10	0,4	30	0,15	25	100
piesočnato-hlinitá, hlinitá	25	0,7	60	0,5	70	150
ílovito-hlinitá, ílovitá, íl	30	1	70	0,75	115	200

Tab. 1: Limitné hodnoty rizikových prvkov v poľnohospodárskej pôde (v mg/kg suchej hmoty, rozklad lúčavkou kráľovskou, Hg celkový obsah)

Na stanovenie limitných hodnôt rizikových prvkov v poľnohospodárskej pôde sa odoberajú pôdne vzorky v hĺbkach

- 0,00 – 0,20 m na orných pôdach,
- 0,05 – 0,10 m na trvalých trávnych porastoch.

Prevýšenie limitných hodnôt aspoň jednej rizikovej látky a prvku v poľnohospodárskej pôde indikuje jej kontamináciu. Pri prevýšení limitnej hodnoty niektorej rizikovej látky a prvku v poľnohospodárskej pôde je povinné zistenie kritickéj hodnoty znečistenia.

Pri prevýšení limitnej hodnoty znečistenia poľnohospodárskej pôdy pôdna služba

- určí kritickú hodnotu znečistenia poľnohospodárskej pôdy,
- vypracuje zhodnotenie rizík zo znečistenia poľnohospodárskej pôdy vo vzťahu k poľnohospodárskej produkcii na dotknutej poľnohospodárskej pôde, k podzemným a povrchovým vodám, k možnému ohrozeniu zdravia obyvateľstva, zdravia hospodárskych zvierat a voľne žijúcich zvierat a ekosystémov rastlín,
- spracuje návrh na odstránenie znečistenia poľnohospodárskej pôdy a spôsob

hospodárenia na nej (zákon č 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy).

Index geoakumulácie

Index geoakumulácie (I_{geo}) (Förstner a Müller, 1973) bol použitý na vymedzenie stupňa kontaminácie. Vypočítali sme ho podľa vzorca $I_{geo} = \log_2(Cn/1,5xBn)$, kde: **Cn** – obsah prvku vo vzorke, **Bn** – požadovaná hodnota obsahu prvku. Konštanta **1,5** kompenzuje možné odchýlky referenčných hodnôt spôsobené litogénnymi vplyvmi (Aksu et al., 1997).

Na základe hodnôt indexu Müller (1979) charakterizoval 7 tried kontaminácie (Müller, 1979 in Praveena et al., 2007):

- trieda: požadované obsahy $I_{geo} \leq 0$
- 2. trieda: nekontaminované $0 < I_{geo} < 1$
- 3. trieda: nekontaminované až mierne kontaminované $1 \leq I_{geo} < 2$
- 4. trieda: mierne kontaminované $2 \leq I_{geo} < 3$
- 5. trieda: mierne až silno kontaminované $3 \leq I_{geo} < 4$
- 6. trieda: silno kontaminované $4 \leq I_{geo} < 5$
- 7. trieda: veľmi silno kontaminované $I_{geo} \geq 5$

Antropogénny faktor

Pri hodnotení kontaminácie pôd je často problematické určiť mieru vplyvu geogénnych a antropogénnych procesov na akumuláciu a distribúciu PTSP v pôdach. Antropogénny faktor (AF) (Fergusson, 1990) vyjadruje pomer obsahu prvku vo vzorke X_{vz} k požadovému obsahu prvku X_{PH} : $AF = X_{vz}/X_{PH}$. Ak je $AF < 1$, jedná sa o prirodzené alebo požadové hodnoty prvku. Naopak, ak je $AF > 1$, tak ide o antropogénne obohatenie (Fergusson, 1990). Kategorizácia stupňa kontaminácie pôd (7 tried) je založená na kategorizácii kvality sedimentov (Förstner et al., 1993):

- prakticky nekontaminované pôdy až deficitné pôdy ($AF \leq 1$)
- nekontaminované pôdy ($1 < AF \leq 2$)
- nekontaminované až veľmi slabo kontaminované pôdy ($2 < AF \leq 3$)
- slabo kontaminované pôdy ($3 < AF \leq 4$)
- stredne kontaminované pôdy ($4 < AF \leq 5$)
- silno kontaminované pôdy ($5 < AF \leq 10$)
- veľmi silno kontaminované pôdy ($AF > 10$)

Kategorie kontaminácie sú založené na násobkoch požadových hodnôt (Šefčík et al., 2008).

Tomlinsonov index

Tomlinsonov index (PLI) (Tomlinson a kol., 1980) je vyjadrený nasledovným vzťahom:

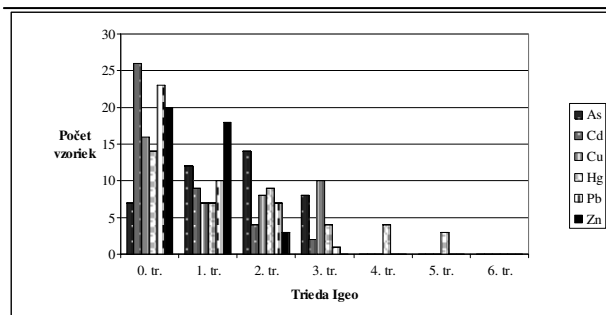
$PLI = (AF_1 \times AF_2 \times AF_3 \times \dots \times AF_n)^{1/n}$,
kde: **AF(1...n)** – antropogénny faktor pre jednotlivé PTSP.

PLI je užitočný pre porovnanie stavu kontaminácie (viac prvkov) pre rôzne odberové miesta (Praveena et al., 2007). Ak $PLI < 1$, vzorka je nekontaminovaná, pričom hodnoty $PLI > 1$ už indikujú kontamináciu (Seshan a kol., 2010). $PLI \geq 100$ zodpovedá silnej kontaminácii PTSP a už pri hodnotách $PLI > 50$ je potrebný podrobný výskum (Angulo, 1996).

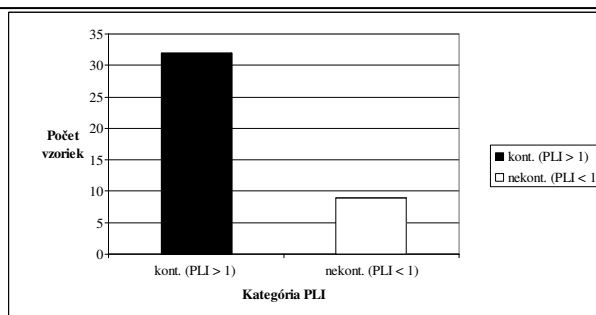
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Aplikácia metód hodnotenia kontaminácie na pôdy v nive Hrona

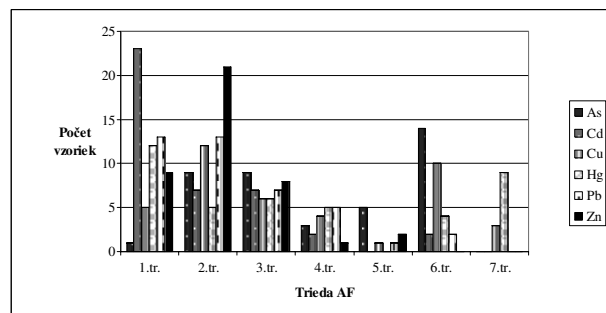
AF aj I_{geo} boli vyvinuté na hodnotenie úrovne kontaminácie rôznych geologických materiálov jednotlivými PTSP. Ako vyplýva z obrázku 1 a obrázku 2, výsledky v prípade hodnotenia kontaminácie pôd v nive Hrona sú pre oba postupy odlišné, nakoľko podľa I_{geo} (Obr.1) sú študované pôdy prevažne deficitné až slabo kontaminované As, Cd, Cu, Pb, Zn (silná kontaminácia zistená iba pri Hg) a podľa AF (Obr.2) boli zastúpené aj stredne až veľmi silno kontaminované pôdne vzorky. Príčina je pravdepodobne v štruktúre vzorca na výpočet I_{geo} , ktorý je definovaný ako binárny logaritmus (o základe 2) podielu obsahu prvku vo vzorke a požadovej (mediánovej) hodnoty prvku vynásobenej konštantou 1,5. Práve konštanta 1,5 používaná kvôli kompenzácii možných odchýlok požadových hodnôt spôsobených litogénnymi vplyvmi, znižuje hodnoty výsledkov a posúva ich do prvých tried I_{geo} predstavujúcich nižšiu úroveň kontaminácie. V štruktúre vzorca pre výpočet AF je na rozdiel od vzorca pre výpočet I_{geo} v menovateli iba požadovaná hodnota (čitatele sú zhodné), teda vypočítané hodnoty sú vyššie a patria do tried indikujúcich vyšší stupeň kontaminácie. Výhodou AF je jeho jednoznačnosť, keďže kategórie kontaminácie sú založené na násobkoch požadových hodnôt a hodnoty $AF > 1$ nám indikujú antropogénny pôvod kontaminácie.



Obr. 1 Zastúpenie vzoriek v jednotlivých triedach kontaminácie pôd PTSP podľa Igeo

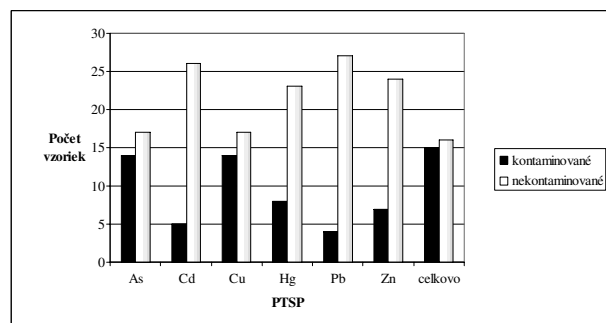


Obr.4 Zastúpenie vzoriek v kategóriách kontaminácie podľa PLI



Obr.2 Zastúpenie vzoriek v jednotlivých triedach kontaminácie pôd PTSP podľa AF

Metóda hodnotenia kontaminácie pôd podľa zákona č. 220/2004, ako už bolo vyššie uvedené, je založená na limitných hodnotách pre jednotlivé PTSP, ktoré sú určené pre skupiny vybraných pôdnych druhov porovnávaných pôdnych vzoriek z humusových horizontov poľnohospodárskych pôd (Tab.1), pričom kontamináciu indikuje prevýšenie limitných hodnôt aspoň jedného rizikového prvku v poľnohospodárskej pôde. Nevýhodou tejto metódy je však skutočnosť, že nedefinuje úroveň kontaminácie pôd (Obr.3).



Obr.3 Kontaminácia vzoriek PTSP (A-horizont) podľa zákona č. 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy

PLI, ktorý sme taktiež aplikovali na hodnotenie kontaminácie pôd v nive Hrona, má špecifické postavenie medzi použitými metódami hodnotenia kontaminácie pôd, pretože indikuje rozsah kontaminácie pôd nie jednotlivými, ale všetkými študovanými prvkami (Obr.4).

Príklady iného využitia vybraných metód hodnotenia kontaminácie

Limitné hodnoty koncentrácií vybraných PTSP v poľnohospodárskej pôde podľa zákona č. 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy nachádzajú uplatnenie pri hodnotení kontaminácie humusových horizontov poľnohospodárskych pôd, avšak len na území Slovenskej republiky.

I_{geo} bol použitý napr. na hodnotenie kontaminácie PTSP v urbánnych pôdach, cestnom prachu a poľnohospodárskych pôdach (Wei a Yang, 2010), v pôdach priemyselných areálov (Gowd a Govil, 2010), v dnových sedimentoch eutrofného údolného rezervoára (Szarek-Gwiazda et al., 2006), v deltových sedimentoch (Kumar a Edward, 2009; Ho et al., 2010), v sedimentoch mokradí urbanizovaného regiónu (Harikumar a Jisha, 2010), v sedimentoch v regióne s ložiskami bituménu (Olubunmi a Olorunsola, 2010) a v jazerných sedimentoch (Lokeshwari a Chandrappa, 2006).

AF a PLI nachádza taktiež široké využitie napr. pri hodnotení kontaminácie pôd urbánnych oblastí (Madrid et al., 2002), pôd kontaminovaných banskou činnosťou (Madejón et al., 2002), poľnohospodárskych pôd kontaminovaných kalmi (Kao et al., 2007) a pri hodnotení kontaminácie pobrežia (Angulo, 1996).

ZÁVER

Zistené výsledky potvrdzujú, že každá zo študovaných metód má praktické využitie pri hodnotení kontaminácie geologických materiálov. Limitné hodnoty pre jednotlivé PTSP v poľnohospodárskej pôde podľa zákona č. 220/2004 môžu poslúžiť ako indikátor potenciálnej kontaminácie danými PTSP, pričom pôdna služba, v prípade prekročenia limit (aspoň jednej), vykoná ďalšie príslušné kroky a opatrenia vyplývajúce zo zákona. AF a I_{geo} sú založené na podobnej báze, avšak konštanta 1,5 vo vzorci na výpočet I_{geo}

posúva výsledky do nižších tried kontaminácie, čo je zjavné najmä pri nižšom počte hodnotených vzoriek. Prednosťou AF je jeho jednoznačnosť, ktorá spočíva v tom, že triedy kontaminácie sú založené na násobkoch pozadových hodnôt a hodnoty $AF > 1$ indikujú antropogénny pôvod kontaminácie. PLI slúži na zhodnotenie celkovej kontaminačnej záťaže geologických materiálov vybranou škálou rizikových prvkov, teda nie jednotlivými prvkami, ako je to pri ostatných študovaných metódach.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Aksu, A.E., Yasar, D., Uslu, O., 1997:** Assessment of Marine Pollution in Izmir Bay: Heavy Metal and Organic Compound Concentrations in Surficial Sediments. Department of Earth Sciences, Centre for Earth Resources Research Memorial University of Newfoundland, St. John's, Newfoundland, Canada A1B 3X5.
- Angulo, E., 1996:** The Tomlinson Pollution Load Index applied to heavy metal, „Mussel-Watch“ data: a useful index to assess coastal pollution. *The Science of the Total Environment*, 187(1), 19–56.
- Fergusson, J.E., 1990:** The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press, Oxford, 614 s.
- Förstner, U. & Müller, G., 1973:** Heavy Metals Accumulation in River Sediments: a Response to Environmental Pollution. *Geoforum*, 14, 53–61.
- Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., 1993:** Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Water Science and Technology*, 28, 307–316.
- Gowd, S.S., Reddy, R.R., Govil, K.P., 2010:** Assessment of heavy metal contamination in soils at Jajmau (Kanpur) and Unnao industrial areas of the Ganga Plain, Uttar Pradesh, India. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 113–121.
- Harikumar, P.S. & Jisha, T.S., 2010:** Distribution pattern of trace metal pollutants in the sediments of an urban wetland in the southwest coast of India. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2(5), 840–850.
- Hlodák, M., 2011:** Kontaminácia pôd Hronskej nivy stopovými prvkami (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn). Diplomová práca, Prírodovedecká fakulta UK, Katedra geochémie PriF UK Bratislava, 85 s.
- Ho, H.H., Swennen, R., Van Damme, A., 2010:** Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cua Ong harbor, Ha Long bay, Vietnam. *Geologica Belgica*, 13(1-2), 37–47.
- Kao, T., El Mejahed, K., Bouzidi, A., 2007:** Evaluation of the pollution métallique dans les sols agricoles irrigués par les eaux usées de la ville de Settat (Maroc). *Bulletin de l'Institut Scientifique, section Sciences da la Vie*, 29, 89–92.
- Kumar, P.S. & Edward, P.K.J., 2009:** Assessment of metal concentration in the sediment cores of Manakudy estuary, southwest coast of India. *Indian Journal of Marine Sciences*, 38(2), 235–248.
- Lokeshwari, H. & Chandrappa, T.G., 2006:** Heavy Metals Content in Water, Water Hyacinth and Sediments of Lalbagh Tank, Bangalore (India). *Journal of environmental science and engineering*, 48(3), 183–188.
- Madejón, P., Murillo, J.M., Marañón, T., Cabrera, F., López, R., 2002:** Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcóllar mine spill (SW Spain). *The Science of the Total Environment*, 290, 105–120.
- Madrid, L., Díaz-Barrientos, E., Madrid, F., 2002:** Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville. *Chemosphere*, 49, 1301–1308.
- Olubunmi, E.F. & Olorunsola, E.O., 2010:** Evaluation of the Status of Heavy Metal Pollution of Sediment of Agbabu Bitumen Deposit Area, Nigeria. *European Journal of Scientific Research*, 41(3), 373–382.
- Praveena, M.S., Radojevic, M., Abdullah, H.M., 2007:** The Assessment of Mangrove Sediment Quality in Mengkabong Lagoon: An Index Analysis Approach. *International Journal of Environmental and Science Education*, 2(3), 60–68.
- Seshan, B.R.R., Natesan, U., Deepthi, K., 2010:** Geochemical and statistical approach for evaluation of heavy metal pollution in core sediments in southeast coast of India. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7(2), 291–306.
- Szarek-Gwiazda, E., Amirowicz, A., Gwiazda, R., 2006:** Trace element concentrations in fish and bottom sediments of an eutrophic dam reservoir. *International Journal of Oceanography and Hydrobiology*, 35(4), 331–352.
- Šeřík, P., Pramuka, S., Gluch, A., 2008:** Hodnotenie kontaminácie pôd podľa indexu geoakumulácie. *Agriculture (Poľnohospodárstvo)*, Piešťany, 54(3), 119–130.
- Tomlinson, L.D., Wilson, G.J., Harris, R.C., Jeffrey, W.D., 1980:** Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen* 33, 566–575.
- Wei, B. & Yang, L., 2010:** A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*, 94, 99–107.
- Zákon č. 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z.z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov.**

POROVNANIE ADSORPCIE PO_4^{3-} NA OXI-HYDROXIDE (GEH¹⁰⁴) A KLIPTILOLITE

Renáta Hodossyová,¹ Eva Chmielewská,¹ Mária Koval'aková²

¹ Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ekoszológie a fyziotaktiky
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, e.mail: chmielewska@fns.uniba.sk

² Katedra fyziky, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Technická univerzita v Košiciach
Letná 9, 042 00 Košice, Maria.Kovalakova@tuke.sk

ÚVOD

Fosforečnany sú spolu s dusičnanmi obzvlášť vo vysokých koncentráciách zodpovedné za špecifické a nežiaduce účinky – za eutrofizáciu vôd a tvorbu toxických plynov (najmä amoniaku).

Povrchové vody SR sú v ukazovateli nutrienty (fosforečnany a dusičnany) zaradené prevažne do II. a III. triedy kvality (cca 60 % povrchových vôd). Tieto látky sa dostávajú zväčša z antropogénnych zdrojov do podzemných a povrchových vôd, z poľnohospodársky obrábaných pôd priesakmi, eróznymi procesmi a výluhmi cez aplikované priemyselné hnojivá a agrochemikálie, ako i odpadovými vodami z niektorých druhov priemyselných činností (pivovárstvo, práčovne a textilný priemysel) ako aj splaškovými vodami (pracie prostriedky).

Adsorpcia už dlhodobo patrí medzi najpoužívanejšie a ekonomicky najvýhodnejšie metódy pri úprave vody. Priemyselné adsorbenty, používané ako náplne do membránových a filtračných systémov, sú tuhé pórovité látky vyznačujúce sa veľkým špecifickým povrchom (od 300 až 1500 m² · g⁻¹) a pórovitou štruktúrou s veľkosťou pórov niekoľko nm (Chmielewská a kol., 2008).

V súčasnosti je na trhu dostupné veľké množstvo prírodných a syntetických adsorbentov vhodných na odstraňovanie širokého spektra znečisťujúcich látok vrátane nami sledovaného aniónového polutantu. K lacným adsorbentom patria prírodné materiály ako napr. lignín, chitín, alginít, zeolity, bentonity, íly, popolčeky alebo rašelina. Zeolit s vysokým obsahom klinoptilolitu typu CaK, spĺňa všetky požiadavky na jeho využitie pre úpravu vôd aj bez akejkoľvek predúpravy a modifikácie. Významné ložisko prírodného klinoptilolitu u nás sa nachádza na východnom Slovensku (pri Nižnom Hrabovci).

Synteticky pripravené adsorbenty na báze oxidov a hydroxidov železa alebo mangánu bývajú v podstate porovnateľné, resp. účinnejšie adsorpčné materiály ako prírodné, čo bolo cieľom overiť aj

v predloženom príspevku (Banerjee a kol., 2008). Ich nevýhodou sú však vysoké finančné náklady.

METODIKA

Na prípravu modelového zásobného roztoku fosforečnanov sa použil Na₃PO₄ · 12 H₂O p.a. Lachema Brno (ČR) s východiskovou koncentráciou (c₀) 300mg.l⁻¹.

Na experimentálne odskúšanie účinnosti adsorpcie sa použili nasledovné adsorbenty:

Klinoptilolit – prírodný zeolitový adsorbent so vzorcom základnej kryštalochemickej bunky (Na₂,K₂,Ca)₃Al₆Si₃₀O₇₂ · 24H₂O, ložisko pri Nižnom Hrabovci, dodávateľ Zeocem, a.s. Bystré, granulometria 0,2 – 0,5 mm, S(BET) 31,7 m²/g.

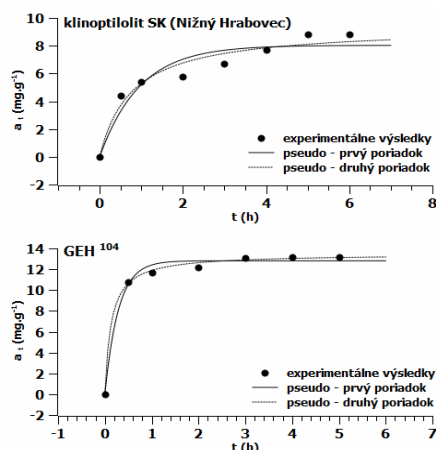
GEH¹⁰⁴ – granulovaný oxihydroxid železa s aktívnymi substanciami Fe(OH)₃ a β-FeOOH (akagenitom), finančne nákladný adsorbent, špeciálne aktivovaný na odstraňovanie fosforečnanov z vôd, dodávateľ Wasserchemie GmbH & Co. KG, Osnabrück (Nemecko), granulometria < 0,2 mm, S(BET) 220 m²/g.

Kinetika adsorpcie sa vykonávala v stacionárnom režime za stáleho pretrepávania suspenzie v horizontálnej laboratórnej trepačke Water Bath Shaker Type 357 ELPAN (210 kmitov/min) do max. 6 hodín pri stálej laboratórnej teplote 25 °C. Použilo sa 0,30 g adsorbentu a 30 ml modelového roztoku s východiskovou koncentráciou 300 mg.l⁻¹. Rovnovážne koncentrácie fosforečnanov po adsorpcii v modelových roztokoch sa stanovili na izotachoforetickom analyzátore ZK – 02 (Villa Labeco, Spišská Nová Ves).

Pevnosť väzby adsorbovaného fosforečnanu na oboch skúšaných adsorbentoch sa porovnávala skúškami vylúhovateľnosti tohto aniónu do rôznych médií. Silnejšia väzbovosť polutantu sa zatiaľ potvrdila u preparátu s označením GEH (obr. 3).

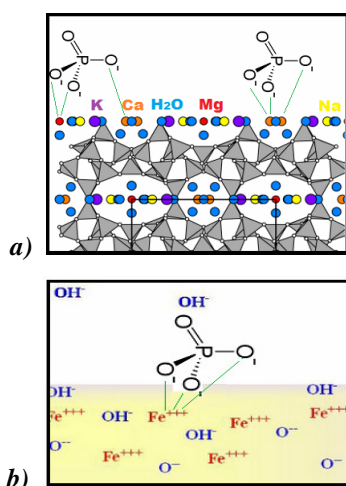
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Experimentálne výsledky z časovej závislosti adsorpcie PO_4^{3-} sa popísali kinetickým modelom pseudo-prvého poriadku podľa Lagergren (1898) a pseudo-druhého poriadku podľa McKeyho a Hoa (1999). Konštanty kinetických rovníc sa získali nelineárnou regresnou analýzou experimentálnych údajov v programe Qtiplot (obr.1)

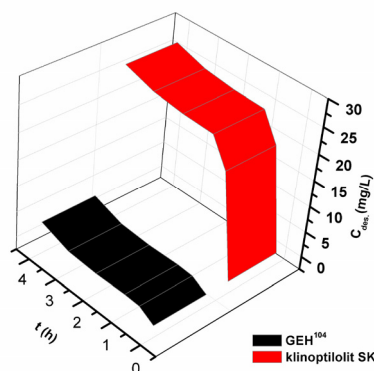


Obr. 1 Kinetika adsorpcie na tuzemskom klinoptilolite a GEH^{104}

Adsorpciu na klinoptilolite môžeme opísať ako tvorbu povrchového precipitátu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ medzi vymeniteľnými kationmi Ca^{2+} a aniónovým polutantom PO_4^{3-} v extérnych póroch a dutinkách zeolitovej štruktúry. Adsorpcia na GEH^{104} prebieha formou naviazania (iónovej väzby) troch kyslíkových atómov PO_4^{3-} s kationom Fe^{3+} z oxihydroxidu. Obr.2a)b) schématicky znázorňujú adsorpciu PO_4^{3-} na klinoptilolite a GEH^{104} .



Obr. 2a) Schématické znázornenie adsorpcie PO_4^{3-} na klinoptilolite 2b) na GEH^{104}



Obr. 3: Kinetika vyluhovania PO_4^{3-} z fosfatizovaného klinoptilolitu a GEH^{104}

ZÁVER

Štúdium adsorpčných vlastností, kinetických mechanizmov a fyzikálno-chemických väzieb PO_4^{3-} na klinoptilolite a GEH^{104} bolo vykonané s cieľom porovnania ich efektívnosti pri procesoch odstraňovania polutantov z vôd. Získané výsledky poukazujú na dostatočnú adsorpčnú účinnosť zeolitov typu klinoptilolit na základe tvorby extérneho precipitátu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Komerčne dostupný adsorbent GEH^{104} preukázal o málo vyššiu adsorpčnú účinnosť, avšak vysoká finančná nákladnosť tohto adsorbenta môže limitovať jeho širšie hospodárske využitie.

Pod'akovanie: Práca bola vykonávaná v rámci projektov UK/115/2011, VEGA 1/0193/09 a slovensko-čínskej spolupráce SK-CN-0002-09.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Chmielewská, E., Sabová, L., Jesenák, K., 2008: Study of adsorption phenomena ongoing onto clinoptilolite with the immobilized interfaces. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 92, 567 – 571
- Banerjee, K., Amy, G.L., Prevost, M., Nour, Sh., Jekel, M., Gallagher, P.M., Blumenschein, Ch.D., 2008: Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). Water Research 42, 3371 – 3378.

VLASTNOSTI FLUID NA Au-PORFÝROVOM LOŽISKU BIELY VRCH: ÚDAJE Z LA ICPMS FLUIDNÝCH INKLÚZIÍ A STABILNÝCH IZOTOPOV

Peter Koděra¹, Christoph A. Heinrich², Markus Wälle², Anthony E. Fallick³

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava,
Katedra ložiskovej geológie, kodera@fns.uniba.sk

²Department of Earth Sciences, ETH Zurich, 8092 Zurich, Switzerland

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

ÚVOD

Ložisko Biely vrch patrí k mineralizáciám Au-porfýrového typu, ktoré boli v Západných Karpatoch prvý krát objavené firmou EMED v roku 2006 a do súčasnosti sa zistili už na 19 lokalitách (Bakoš et al., 2011). Biely vrch je zatiaľ jedinou ekonomicky využiteľnou lokalitou (140,2 Mt s 0,57 g/t Au; Hanes et al., 2010), ktorá má veľmi podobné vlastnosti ako Au-porfýrové systémy inde vo svete. Charakteristický je najmä najnižší pomer Cu/Au spomedzi všetkých typov porfýrových ložísk (<0,04 % Cu/ppm Au), nízky obsah sulfidov, asociácia s dioritovými porfýrmi a prítomnosť páskovaných kremenných žiliek (Muntean a Einaudi, 2001). Z genetického hľadiska sú Au-porfýrové ložiská zatiaľ pomerne málo preskúmané. V príspevku sa zameriavame na zloženie a vlastnosti fluid, zodpovedných za vznik týchto magmaticko-hydrotermálnych systémov.

GEOLOGICKÁ STAVBA, ALTERÁCIE, MINERALÓGIA

Ložisko sa nachádza v centrálnej zóne neogénneho stratovulkánu Javorie, viazané na intrúziu dioritového až andezitového porfýru, umiestnenej do andezitového komplexu Starej huty. Au mineralizácia je priestorovo viazaná na okolie kremenných žiliek, pričom zasahuje do hĺbky asi 750 m (Bakoš et al., 2011).

Intrúzia aj okolné andezity sú intenzívne postihnuté premenami (Koděra et al., 2010), z ktorých dominuje premena typu strednej argilizácie, reprezentovaná I-S, illitom, chloritom a pyritom. S rôznou intenzitou zatláča staršiu vyššietepelnú K-silikátovú premenu (K-živce, biotit, magnetit/pyrotit) a v hlbších častiach systému Ca-Na silikátovú premenu (intermediárny až bázičný plagioklas, aktinolit). Propylitická / chloritická premena (smektit, CS/corrensit, chlorit, kremeň, pyrit) reprezentuje vonkajšiu zónu systému. Zóny pokročilej argilizácie (pyrofylit,

dickit, kaolinit, porézny kremeň ± pyrit, alunit) patria do najmladšieho štádia premien.

Na ložisku je prítomných viacero generácií žiliek, z ktorých najbežnejšie sú kremenné žilky viacerých generácií, staršie patria k A-typu, mladšie sú páskované. Páskovaná textúra je dôsledkom vysokého obsahu plyných fluidných inklúzií a drobných zrn magnetitu. Tieto textúry sú niekedy ľadvinové a kontinuitne prechádzajú cez zrná kremeňa, čo indikuje rekryštalizáciu z gelovitej SiO₂ hmoty ako dôsledok extrémneho presýtenia fluid SiO₂. Stredná časť niektorých žiliek je vyplnená pyritom a chalkopyritom, zriedkavejšie magnetitom, markazitom, galenitom a sfaleritom.

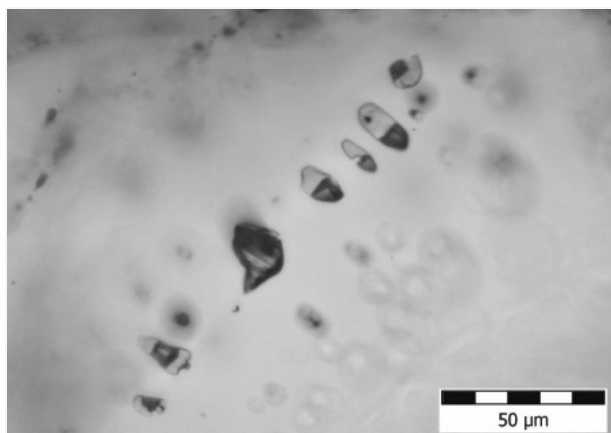
Zlato má vysokú rýdzosť (875 – 994) a obvykle sa vyskytuje v okolí kremenných žiliek v alterovanej hornine s ílovými minerálmi (illit, I-S), chloritom a K-živcom. Zistené boli 4 diskkrétne skupiny Au/Ag pomerov zlata, pravdepodobne reprezentujúce jeho rôzne generácie. Najvyššiu rýdzosť má zlato asociujúce s pokročilou argilizáciou pravdepodobne v dôsledku jeho remobilizácie, keďže tento typ premeny je na ložisku nemineralizovaný, ak sa nachádza mimo priestoru kremenného žilníka.

Fluidné inklúzie

Petrografickým štúdiom fluidných inklúzií sa zistilo, že vo všetkých generáciách kremenných žiliek dominujú plyné inklúzie bez viditeľnej kvapalnej fázy (typ V), pričom vo väčšine vzoriek reprezentujú >95% všetkých fluidných inklúzií. Plyné inklúzie sa vyskytujú vo viacerých generáciách, väčšina z nich je však primárna. Vzhľadom na ich nízku hustotu nebolo možné odmerať teplotu fázových prechodov s výnimkou jedinej inklúzie, kde bola zistená prítomnosť CO₂.

V žilnom kmeni boli lokálne pozorované aj fluidné inklúzie s anizotropnou pevnou fázou zelenej farby, zachytenou v rôznych pomeroch s plynou fázou (Obr. 1), pričom tieto inklúzie vystupujú väčšinou ako primárne. Ojedinele sa v nich nachádzajú aj drobné zrnká opakných

minerálov, prítomnosť kvapalnej fázy tu pozorovaná nebola. Podľa analytických údajov (prezentované nižšie) tieto inklúzie sú interpretované ako uzavreniny hydratovaných soľných tavenín, heterogénne zachytených s koexistujúcou parou (typ S+V). Pri zahrievaní inklúzií dochádzalo k pomerne náhlemu roztaveniu pevnej fázy v teplotnom rozsahu 321–361°C (väčšina 321–333°C), avšak k úplnej plynno-kvapalnej homogenizácii nikdy nedošlo pred dosiahnutím teploty 900°C. Toto správanie môže byť interpretované ako dôsledok heterogénneho zachytávania rôznych pomerov soľnej taveniny a pary a/alebo dôsledok modifikácie objemu fluidných inklúzií po ich zachytení zapríčinennej prechodom α - \leftrightarrow β -kremeň pri ochladzovaní a opätovnom zahriatí inklúzií (pri tlaku 1 kbar dochádza k nemu pri 573°C). Inklúzie soľných tavenín s opaknými zrnkami boli zriedkavo pozorované aj bez prítomnosti pary, avšak vtedy vystupujú vždy ako sekundárne vo vzťahu ku kremeňu (typ S). Zatiaľ nie celkom dokázaná bola prítomnosť pásov samostatných sekundárnych inklúzií sulfidických tavenín.



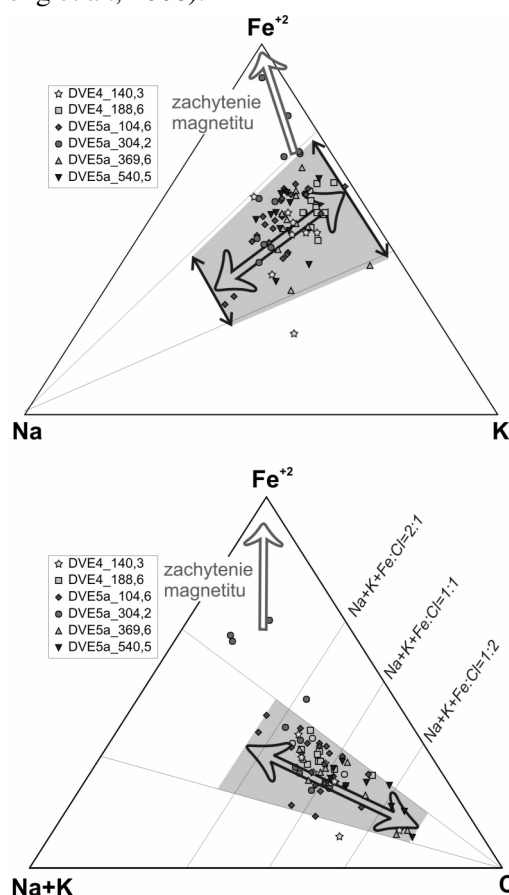
Obr. 1: Skupina sekundárnych inklúzií soľných tavenín s parou v kremeňu z ložiska Biely vrch

Plynno-kvapalné inklúzie, ktoré sú typické pre klasické Cu-porfýrové alebo epitermálne mineralizácie, tu takmer úplne chýbajú. Tam, kde sa ich podarilo nájsť, ich relatívny vek k hostiteľskému kremeňu bol takmer vždy sekundárny a len veľmi zriedkavo obsahovali dcérske minerály (sporadické opakné zrnká, v dvoch inklúziách aj halit). Mikrotermometriou boli zistené homogenizačné teploty od 191 do 269°C (väčšina 220–260°C) a salinity 0,5–30,4 hm% NaCl ekv. (väčšina 1–5 hm% NaCl ekv.). Eutektické teploty (T_e ; -58 až -22°C) naznačujú prítomnosť rôznych chemických systémov, pričom inklúzie s vyššou salinitou majú systematicky vyššie hodnoty T_e , indikujúce pre tieto inklúzie systém NaCl-CaCl₂-H₂O. Nízke teploty a nízke salinity väčšiny inklúzií naznačujú súvis

s mladšími etapami premien na ložisku, patriacimi k typu strednej alebo pokročilej argilizácie. Ojedinelé inklúzie s vyššou salinitou by mohli byť dôsledok kondenzácie fluidů nízkej hustoty (para).

LA ICP-MS mikroanalýzy

Laserová ablácia spojená s hmotovou spektrometriou indukčne viazanej plazmy (LA-ICP-MS) je v súčasnosti najcitlivejšou mikroanalytickou metódou na kvantitatívne stanovenie obsahu makro- a mikroprvkov vo fluidných inklúziách. Touto metodikou boli merané inklúzie zo 6 vzoriek, reprezentujúcich rôzne typy kremenných žíl pochádzajúce z rôznych hĺbok šikmých vrtov (104 až 540 m). Analyticky boli sledované rôzne populácie plyných inklúzií (typ V) a inklúzií tavenín solí (typy S+V a S). Kvantifikácia analytických signálov bola vyhodnocovaná pomocou programu SILLS (Guillong et al., 2008).



Obr. 2: Variabilita molárneho obsahu hlavných katiónov ($Fe+2$, K , Na) a hlavného aniónu (Cl) v inklúziách soľných tavenín s parou z LA ICPMS

Všetky typy inklúzií obsahovali hlavné prvky Fe-K-Na-Cl v pomerne stabilných pomeroch (Obr. 2), pričom nábojová bilancia hlavných katiónov a Cl sa pohybovala v rozsahu 0,5 až 1,6 (medián 1,1). Boli zistené nasledovné vzájomné pomery hlavných zložiek fluidů ($FeCl_2$: KCl : $NaCl$), vyjadrené ako medián všetkých populácií inklúzií daného typu: 2,3 : 1,4 : 1 (typ V), 2,8 : 1,7

: 1 (typ S+V), 2,0 : 1,1 : 1 (typ S). V prípade inklúzií typu S+V a S, kde celková salinita sa blíži ku 100 %, je uvedené koncentrácie možné kvantifikovať: 52 hm.% FeCl₂, 30 hm.% KCl, 18 hm.% NaCl (typ S+V); 48 hm.% FeCl₂, 26 hm.% KCl, 24 hm.% NaCl (typ S). U plynných inklúzií kvantifikácia zloženia nebola možná vzhľadom na chýbajúcu informáciu o ich celkovej salinite. V niektorých inklúziách bol občas zvýšený obsah Mg, čo pravdepodobne súvisí so zachytením chloritu alebo biotitu, ktoré sa v kremenných žilkách bežne vyskytujú. Opakné fázy vyskytujúce v niektorých inklúziách sú pravdepodobne magnetit (veľmi vysoké obsahy Fe v pomere k ostatným prvkom, Obr. 1) a Cu-sulfidy (vysoké obsahy Cu a S vzájomne korelujúce). Obsahy síry boli takmer vždy pod detekčným limitom, okrem inklúzií so zachytenými sulfidmi.

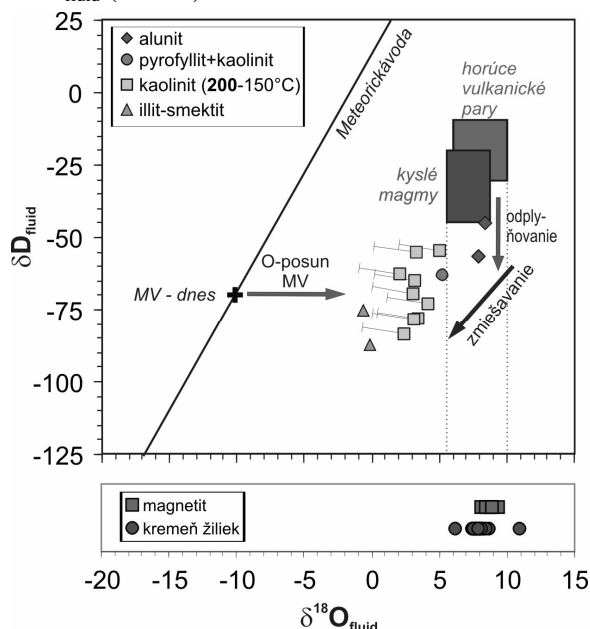
V mnohých inklúziách bolo detekované Au a Cu, pričom ich pomery boli takmer vždy podobné alebo nižšie ako pomer Au/Cu na samotnom ložisku (0,023 hm.% Cu/ppm Au; Hanes et al., 2010): 0,013 (typ V), 0,005 (typ S+V), 0,02 (typ S) (mediány všetkých populácií). Výnimkou je vzorka DVE-5a/104,7, ktorá reprezentovala xenolit zhluku kremeňa, uzavretý v nemineralizovanom porfýre. V tejto vzorke väčšina populácií inklúzií poskytla podstatne vyššie pomery Cu/Au: 0,095 (typ V), 0,68 (typ S+V), 0,18 (typ S). Rozdielne pomery je možné interpretovať ako dôsledok časovej alebo priestorovej variability vývoja fluíd, keďže xenolit kremeňa pravdepodobne pochádza z hlbších častí systému. Koncentrácie Ag vykazujú pozitívnu koreláciu s obsahmi Au, a to najmä v plynných inklúziách (Au : Ag ≈ 1 : 10). Na samotnom ložisku sú prítomné koncentrácie Ag veľmi nízke (v priemere 0,08 ppm), pričom pomer Au : Ag je práve opačný (10 : 1).

Pri porovnaní obsahu Au, Ag a Cu plynných inklúzií a inklúzií solných tavenín vo vzťahu k ich celkovej salinite sa zistilo, že Au je prednostne koncentrované v plynných inklúziách. Ag a Cu nevykazujú prednostnú koncentráciu do plynných inklúzií alebo inklúzií so solnými taveninami. Výnimkou je ale opäť vzorka xenolitu kremeňa, kde Cu je prednostne koncentrované do solnej taveniny.

Stabilné izotopy

Pre analýzu izotopového zloženia kyslíka bolo naseparovaných 26 vzoriek kremeňa zo žiliek rôznych generácií a z rôznych hĺbok (72 – 706 m) a 7 vzoriek magnetitu z alterovaných hornín z hĺbok 90 až 572 m. Izotopové analýzy ukázali malú variabilitu izotopového zloženia magnetitu ($2,6 \pm 0,6 \text{ ‰}$) i kremeňa ($9,4 \pm 0,5 \text{ ‰}$ – okrem 3 analýz). Vzhľadom na častú prítomnosť drobných

inklúzií magnetitu v kremeň žiliek je možné predpokladať, že oba minerály boli v rovnováhe s rovnakým fluidom, pričom teplota izotopovej rovnováhy sa vypočítala na $672^\circ\text{C} \pm 40^\circ\text{C}$ (Clayton a Keifer, 1991). Pri tejto teplote rovnovážne fluidum bude dosahovať hodnoty typického magmatického fluida v rozsahu 7,4 až 9,4 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ (Obr. 3).



Obr. 3: Izotopové zloženie fluíd v rovnováhe s alteračnými minerálmi a kremeňom žiliek z ložiska Biely vrch, vypočítané z predpokladaných teplôt kryštalizácie. O-posun označuje efekt reekvilibrácie $\delta^{18}\text{O}$ počas interakcie fluida s horninou

Izotopové zloženie fluíd v rovnováhe s alunitom a pyrofyliitom z premeny typu pokročilá argilizácia indikuje dominantne magmatický zdroj fluíd ($5,2 - 8,4 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$, -45 až $-63 \text{ ‰ } \delta\text{D}_{\text{fluid}}$), zatiaľ čo fluidá v rovnováhe s nižšiemerálnym kaolinitom indikujú progresívne zmiešavanie s meteorickou vodou ($2,1$ až $5,2 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$, -55 až $-84 \text{ ‰ } \delta\text{D}_{\text{fluid}}$). Teplota kryštalizácie hrubozrnného alunitu 294°C bola vypočítaná z izotopovej frakcionácie medzi SO₄ a OH skupinami v alunite. Vysoko pozitívne izotopové hodnoty síry alunitu ($10,6$ a $15,6 \text{ ‰ } \delta^{34}\text{S}$) sú v súlade s predpokladaným magmaticko-hydrotermálnym pôvodom. Fluidá v rovnováhe s illit-smektitom ($-0,5$ až $-0,1 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$, -87 až $-76 \text{ ‰ } \delta\text{D}_{\text{fluid}}$) obsahovali viac meteorickej vody, alebo reprezentujú len meteorické fluidum za predpokladu rozsiahlej výmeny izotopov kyslíka s okolnými horninami.

DISKUSIA A ZÁVER

Z výskumu fluidných inklúzií vyplýva, že dominantným zdrojom fluíd bola para nízkej hustoty, doprevádzaná extrémnymi „sol'ankami“. V typických Cu-Au porfýrových systémoch je

heterogenizácia vzostupne prúdiacich magmatických fluíd bežným javom, pri ktorom pri poklese tlaku sa pôvodne homogénne fluidum štiepi na paru a roztoky vysokej salinity, ktoré pri chladnutí vo fluidných inklúziách postupne kryštalizujú dcérske minerály (napr. halit, sylvín, Fe-chloridy). Heterogenizáciu fluíd a jej produkty možno potom modelovať na základe fázových vzťahov v známych experimentálnych systémoch (napr. NaCl-H₂O, keďže NaCl býva hlavnou zložkou fluíd). Zloženie fluíd na ložisku Biely vrch je však podstatne odlišné (FeCl₂ > KCl > NaCl), pričom pre takýto systém nie sú dostupné experimentálne údaje. Heterogenizáciu fluíd v tomto systéme je možné len približne odvodiť z fázových vzťahov z bežných systémov, z ktorých vyplýva, že extrémne salinné kvapaliny môžu vznikáť heterogenizáciou horúceho fluida len za veľmi nízkeho tlaku, teda pri plytkom umiestnení hydrotermálneho systému. Nízky tlak je tiež indikovaný častým výskytom ľadvinovitých textúr v páskovaných kremenných žilkách, ktoré vznikali pravdepodobne rýchlym nasýtením fluíd SiO₂ v podmienkach rýchlej dekompresie fluíd. S plytkým umiestnením pravdepodobne súvisí aj vysoký stupeň teleskopingu premien typu strednej a pokročilej argilizácie a to až do úrovne Ca-Na silikátovej zóny. V dôsledku veľmi vysokého obsahu Fe a K a celkovej salinity, „solanky“ sa chovali ako hydratované taveniny solí, ktoré pri znížení teploty sú schopné všetku dostupnú vodu začleniť do kryštalizujúcej pevnej fázy. Jej mineralogická klasifikácia však nie je zatiaľ známa.

Kremenné žilky, ktoré priestorovo asociujú s Au mineralizáciou vznikali z horúcich fluíd výhradne magmatického pôvodu pri teplotách asi 670°C. Absencia geotermálneho gradientu je v súlade s predpokladaným plytkým umiestnením systému. Vzhľadom na zistenú prednostnú frakcionáciu zlata do pary, ktorá bola dominantnou fluidnou fázou na ložisku, je pravdepodobné, že väčšina zlata precipitovala z pary. Zlato bolo prinášané do systému a precipitovalo v jeho skorých štádiách spolu s živcami a Fe-oxidmi, avšak bez hojnejších sulfidov. K precipitácii dochádzalo v dôsledku účinného odstraňovania stabilizujúcej hydratačnej sféry Au komplexov vo fumarolickom prostredí za vysokých teplôt ale nízkych tlakov (Williams-Jones a Heinrich, 2005). LA-ICPMS údaje z kremenného zhluku v xenolite naznačujú, že hlbšie a/alebo skoršie fluidá mali pravdepodobne výrazne vyšší obsah Cu ako plytšie/neskoršie fluidá. Viaceré generácie zlata indikujú významnú remobilizáciu zlata v systéme neskorými roztokmi v poli minerálnej stability

fluvých minerálov, zloženými s rôznych podielov magmatických a meteorických fluíd.

Au-porfýrové systémy sú zatiaľ málo preskúmaným okrajovým členom pestrej skupiny porfýrových ložísk. Publikované práce o klasických čilských Au-porfýrových systémoch (Muntean a Einaudi, 2000; 2001) tiež predpokladajú veľmi plytkú úroveň vzniku (<1 km) a vznik prvej generácie kremenných žiliek za vysokých teplôt (~670°C) z fluíd ovplyvnených dekompresiou. Fluidné inklúzie ani stabilné izotopy tu však zatiaľ bližšie skúmané neboli. Nové údaje z ložiska Biely vrch preto prinášajú významný príspevok k porozumeniu genézy Au-porfýrových systémov aj z globálneho hľadiska, odhaľujúci veľmi špecifický charakter fluíd.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantom APVV 0537-10 a spoločnosťou EMED Slovakia, s. r. o.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bakoš, F., Koděra, P., Jánošík, M., 2011:** Geochémia Au porfýrových mineralizácií v stredoslovenských neovulkanitoch v praxi., Zborník z konferencie Geochémia 2011, ŠGÚDŠ, Bratislava (tento zborník).
- Clayton, R.N. & Keiffer, S.W., 1991:** Oxygen isotopic thermometer calibrations. In: H. P. Taylor, J. R. O'Neil, I. R., Kaplan (eds.): Stable Isotope Geochemistry: A tribute to Samuel Epstein, The Geochemical Society, Special Publ. no.3, 3–10.
- Guillong, M., Meier, D.L., Allan, M.M., Heinrich, C.A., Yardley, B.W.D., 2008:** SILLS: A matlab based program for the reduction of Laser Ablation ICP- MS data of homogeneous materials and inclusions. In: P. Sylvester (ed.): Laser Ablation ICP- MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues, Miner Assoc Canada, Short Course Series, 40, 328–333.
- Hanes, R., Bakoš, F., Fuchs, P., Žitňan, P., Konečný, V., 2010:** Exploration results of Au porphyry mineralizations in the Javorie Stratovolcano. Mineralia Slovaca, 42, 15–33.
- Koděra, P., Lexa, J., Biroň, A., 2010:** Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely Vrch Au-porphyry deposit, Slovakia. Mineralia Slovaca, 1, 42, 33–56.
- Muntean, J.L. & Einaudi, M.T., 2000:** Porphyry gold deposits of the Refugio district, Maricunga belt, northern Chile. Econ Geol, 95, 1445–1472.
- Muntean, J.L. & Einaudi, M.T., 2001:** Porphyry-epithermal transition: Maricunga belt, northern Chile. Econ Geol, 96, 743–772.
- Williams-Jones A.E. & Heinrich, C.A., 2005:** Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. Econ Geol, 100, 1287–1312.

GEOCHEMICKY ANOMÁLNE HODNOTY Cr A Ni V PÔDACH V MAGURSKOM FLYŠI A ICH TRANSFER DO ASIMILAČNÝCH ORGÁNOV RASTLÍN

Martin Kolesár

Univerzita Komenského Bratislava, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina
842 15 Bratislava, kolesaren@gmail.com

ÚVOD

Pôdy na východnom Slovensku, ktoré sa nachádzajú na niektorých jednotkách flyšového pásma, prejavujú znaky tzv. serpentínických pôd. Sú to pôdy, ktorých substráty boli derivované z detritu ultrabázických hornín (Čurlík et al., 2010). Obsahujú vysoké koncentrácie Cr a Ni (Co, V a Mo). Na území Slovenska sú okrem centrálno-karpatského paleogénu výskytu podobných pôd dokumentované vo východnejšej časti v oblasti magurského flyša (Čurlík & Šefčík, 1999). V týchto pôdach sa obsahy Cr v A-horizontoch pohybujú od 68 až do 240 mg.kg⁻¹ a pre Ni od 20 až po 87 mg.kg⁻¹. Zvýšený je taktiež obsah Cr a najmä Ni v asimilačných orgánoch lesných drevín

METODIKA

Zmesné vzorky pôd boli odoberané zo 4 až 5 miest po obvode štvorca (20x20m) pôdnym vrtákom z A-horizontov, v množstve 2–3 kg. Vzorky boli sušené v laboratórnych podmienkach, mierne podrvené a sitované za sucha na získanie frakcie pod 2 mm. Z rastlín boli odoberané listy a ihličie z typických lesných drevín. Pôdne a rastlinné vzorky boli analyzované metódou ICP-ES, resp. ICP-MS v laboratóriách ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver (Kanada). Zrnitostné zloženie, obsah karbonátov, obsah organickej hmoty, kationová výmenná kapacita, nasýtenie sorpčného komplexu pôd boli vykonané v analytických laboratóriách Výskumného ústavu pôdozvedectva a ochrany pôdy v Bratislave.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pre pôdy vyvinuté na jednotkách magurského flyšového pásma platia podobné trendy ako u pôd vyvinutých na horninách centrálno-karpatského paleogénu (CKP), ktoré boli určené ako „serpentínické“ (Čurlík et al., 2010; Hodossyová, 2010). Percentuálne zastúpenie hlavných oxidov v týchto pôdach sa mierne líši od pôd CKP. Výnimkou je SiO₂, ktorý sa nachádza priemerne v 73 % v pôdach magurského flyša, zatiaľ čo v pôdach CKP je ho v priemere o 5 %

menej, je väčšina hlavných oxidov zastúpená v nižšej miere ako je to u pôd CKP. Podľa McCartena (1992) je pomer Ca/Mg < 1 považovaný za indikátor serpentínických substrátov. U všetkých vzoriek pôd z magurského flyšového pásma sa tento trend potvrdil. Mediánová hodnota tohto pomeru pre všetky vzorky je 0,41. Ďalším charakteristickým znakom pre serpentínické pôdy je zvýšený pomer Fe a Mn, čo bolo potvrdené aj u pôd CKP. Táto skutočnosť sa prejavila taktiež v magurskom flyši. Nižšie obsahy Ni sú spôsobené pravdepodobne jeho vylúhovaním z vrchných horizontov pod vplyvom kyslejšej pôdnej reakcie (Tab.1). Priemerný obsah (medián) Cr pre pôdy obidva geologické celky je približne rovnaký a to 171 mg.kg⁻¹ v CKP resp. 178 mg.kg⁻¹ v magurskej časti.

Zvýšené obsahy Ni, Cr a Co v asimilačných orgánoch lesných drevín a v machoch vo východoslovenskom flyšovom pásme uvádzala už Maňkovská (1996) a Suchara et al. (2007). Tento fakt u väčšiny typických zástupcov lesných drevín v CKP, ale taktiež aj u obilia a bylín potvrdili neskoršie štúdie (napr. Čurlík et al., 2009). V porovnaní s údajmi Maňkovskej (1996), ktorá pre celkový obsah Cr v asimilačných orgánoch drevín stanovila aritmetický priemer 0,8 ± 1,8 mg.kg⁻¹ (medián 0,5 mg.kg⁻¹), Ni 3,4 ± 3,3 mg.kg⁻¹ (med. 2,4 mg.kg⁻¹) a Co 0,17 ± 0,24 mg.kg⁻¹ (med. 0,11 mg.kg⁻¹), obsahy týchto prvkov v listoch a ihličí väčšiny drevín z magurského flyšu prekračujú priemerné hodnoty (Tab. 2). Znamená to, že geogénne podmienené obsahy prvkov, predovšetkým Ni, pri pedogénnych procesoch prechádzajú do mobilných foriem, ktoré sú prístupné pre koreňový príjem rastlinou

ZÁVER

Pôdy nachádzajúce sa v magurskom flyšovom pásme východného Slovenska sa vyznačujú podobnými charakteristikami ako tzv. „serpentínické“ pôdy. Vyznačujú sa anomálnymi koncentraciami Cr a Ni. Oproti podobným pôdam

vzorka	lokalita	pôdny typ	pôdny druh	pH H ₂ O	pH KCl	EC	Cr	Ni	Co	V	Mo
17/10	Vyšná Polianka	KMg	PH	5,81	4,62	113	239,47	84,0	15,1	79,0	0,50
18/10	Becherov	KMg	PH	5,83	4,93	226	171,05	63,0	13,9	82,0	0,50
19/10	Chmeľová	KMm	H	5,19	4,05	175	212,10	87,0	17,6	111,0	0,60
22/10	Becherov	KMm	H	4,88	3,92	172	205,26	65,0	18,4	98,0	0,60
23/10	Ondavka	KMm	H	4,94	3,88	99	109,47	38,0	16,9	85,0	0,60
26/10	Vyšný Mirošov	KMm	IH	5,06	3,98	95	116,31	54,0	16,9	124,0	0,60
29/10	Rakovčik	KMm	HP	4,22	3,41	109	212,10	34,0	6,0	43,0	0,40
31/10	Jurkova Voľa	KMm	PH	5,03	3,72	82	150,52	38,0	9,7	54,0	0,40
32/10	Hamžlík	KMm	PH	4,41	3,6	71	171,05	26,0	7,9	49,0	0,40
34/10	Andrejová	KMm	HP	4,28	3,51	131	198,42	28,0	7,3	50,0	0,40
35/10	Varadka	KMm	HP	4,90	3,78	87	205,26	44,0	11,5	64,0	0,30

Tab.1: Obsahy vybraných stopových prvkov (mg.kg⁻¹), pôdna reakcia (pH) a merná elektrická vodivosť (EC, μ S/cm) v „serpentinických“ pôdach magurského flyšu (A-horizont)

r. druh	lokalita	Cr	Ni	Co
<i>Fagus sylvatica</i>		*0,6	*2,9	*0,08
	Chmeľová	1,2	7	0,06
	Stebnícka Huta	1,4	7,4	0,07
	Becherov	1,4	9,9	0,05
	Ondavka	1,3	10,8	0,04
	Beňadikovce	1,3	10,2	0,08
	Rakovčik	1,2	14,9	0,3
	Nová Polianka	1,3	10,5	0,32
	Andrejová	1,2	18,1	0,15
<i>Quercus sp.</i>		*0,5	*3,5	*0,12
	Smilno	1,2	7,1	0,42
	Jurkova Voľa	1,1	5,3	0,14
<i>Abies alba</i>		*0,5	*3,4	*0,20
	Ondavka	1,1	12,5	0,1
<i>Picea abies</i>		*0,5	*2,0	*0,46
	Stebnícka Huta	1,1	1,2	0,28
	Becherov	1	4	0,09
	Andrejová	1,2	5,8	0,07
<i>Pinus sylvestris</i>		*0,5	*1,9	*0,13
	Smilno	1,4	3,4	0,35
	Vyšný Mirošov	1,3	14,6	0,14

Tab.2: Obsahy vybraných stopových prvkov (mg.kg⁻¹) v listoch a ihličí lesných drevín magurského flyšu a mediánové hodnoty udávané Maňkovskou (1996) pre tieto druhy na Slovensku (*)

CKP sa vyznačujú kyslou pôdnou reakciou na povrchu, čo ovplyvňuje vylúhovanie Cr a Ni do spodných horizontov. Zvýšené obsahy Cr a obzvlášť Ni v pôdach magurského flyšu sa tiež odrazili na celkových obsahoch prvkov v asimilačných orgánoch lesných drevín. Koncentrácie Ni v listoch a ihličí miestami presahujú hodnoty 18 mg.kg⁻¹, čo je 9 násobne vyšší obsah ako udáva Bublinec (1990 in Maňkovská, 1996) pre listnaté a ihličnaté dreviny.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0231-07 a VEGA 1/0238/08.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, E., 2009: Vplyv „serpentinických“ materských substrátov na anomálne koncentrácie chrómu a niklu v pôdach a v rastlinách východného Slovenska. In: Jurkovič, E., Slaninka, I., Ďurža, O. (edit.): Geochémia 2009. Zborník vedeckých príspevkov z konferencie, Bratislava, 32–36
- Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, E., Hodossyová, R., 2010: Obsahy chrómu a niklu v geogénne kontaminovaných pôdach v oblasti Východného Slovenska. In: Jurkovič, E. (edit.): Cambelové dni IV. Zborník referátov, Geochémia - základná a aplikovaná geoveda. Magurka, 3–8
- Čurlík, J., Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky časť V. – Pôdy, MŽP SR, Bratislava, 99 s.
- Hodossyová, R., 2010: Profilové trendy zmien obsahov chrómu a niklu v geochemicky anomálnych pôdach flyšovej oblasti východného Slovenska, Diplomová práca, UK Bratislava, 85 s.
- Maňkovská, B., 1996: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť I: Lesná biomasa. MŽP SR, Bratislava, 115 s.
- Mc Carten, N., 1992: Community structure and habitat relations in a serpentine grassland in California. p. 207-211 In: A.J. M. Baker, J. Proctor, R.D.Reeves (Eds.): The vegetation of ultramafic serpentine soils.Proc. of the First international conference on serpentine ecology. University of California, Davis California
- Suchara, I., Florek, M., Godyik, B., Maňkovská, B., Rabnec, G., Sucharová, J., Tuba, Y., Kapusta, P., 2007: Mapping of main sources of pollutants and their transport in Visegrad space. Part I: Eight toxic metals. Výskumní ústav Silva Taroucz pro krajinu a okrasné záhradníctví, v.v. i. Pruhonic

TRANSFER OF CHROMIUM AND NICKEL IN SOIL-PLANT SYSTEM IN EASTERN SLOVAKIA

Eva Komanická

Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Geochemistry, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovakia, e-mail komanicka@fns.uniba.sk

INTRODUCTION

Trace elements transfer in soil-plant system is the part of the chemical's elements biochemical cycle. Anomalous concentrations of geogenic chromium and nickel were detected in soils developed on Flysch sedimentary rocks in Slovakia (Čurlík et al., 2004). Different plant species show varying resistance to soil-accumulated toxic elements, which is reflected in their growth, survival and occurrence along pollution gradients. However, the actual degree of exposure to toxic elements is not the same for all the plant species because of differences in element uptake mechanisms.

Content of the elements in Scots pine foliage (*Pinus sylvestris*) were high on geogenically contaminated soils (Komanická, 2009). Contents of Cr and Ni were also high in fluvial sediments in Eastern Slovakian rivers and at the bottom land of river Váh (Ďurža et al., 2008). It is a consequence of material derived from Flysch rocks being transported away by rivers to plants. The main objective of the research was to study the presence of geogenic soil contamination in the soil-plant system of the Flysch Belt (Paleogene) in the Eastern Slovakia.

MATERIAL AND METHODS

During two years (2009, 2010) we randomly collected representative soil samples from the 11 studied sites (Lúčka, Červená Voda, Kamienska, Forbasy, Milpoš, Drienica, Olšov, Vyšné Ružbachy, Stará Ľubovňa, Šambron, Hromoš) in the Eastern Slovakia (Fig.1). All chemical analyses from soils were performed HS ICP-AAS. Needles (C, C+1) from Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) were sampled and dried in the oven at 40 °C. After the samples were milled and sieved with the special milled machine. Their chemical content was analyzed by ETAAS. The data were analyzed using SYSTAT 11. We used Pearson correlation matrix by year (2009, 2010) of the element concentrations from soil and foliage at the different sites.

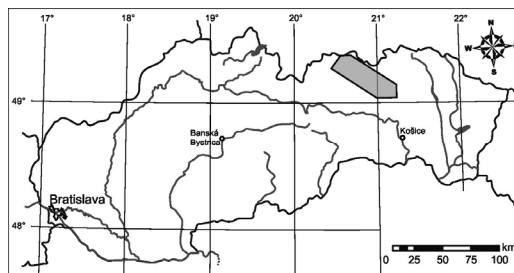


Fig. 1 Location of the study site

RESULTS AND DISCUSSION

Slovakian soils have a great variability in the content of the trace metals in the various regions. Higher levels of chromium and nickel are bound to Paleogene rocks of Eastern Slovakia. Chromium concentrations in soil were from 107 to 536 mg.kg⁻¹ in the year 2009 and in year 2010 from 102 to 420 mg.kg⁻¹. Nickel concentrations in soil varied from 34 to 256 mg.kg⁻¹ in the year 2009 and in year 2010 varied from 35 to 240 mg.kg⁻¹. There were strong correlation between the soil Cr and Ni concentrations (Tab.1 and Tab.2). Chromium concentrations in soil were different between the years also between the sites. Nickel concentrations in soil were no difference between the years. On the other hand there was a difference between sites. Geochemical research of flysch rock area in Eastern Slovakia has so far brought valuable informations. It was proven that some of the flysch formations may have sources of sediments from ultrabasic rocks. We searched for high chromium and nickel contents in scientific papers (Čurlík, 2008; Čurlík & Jurkovič, 2010) and pedogeological maps of Slovak regions (Čurlík & Šefčík, 2002; Čurlík et al., 2004). In the case of Scots pine foliage, concentrations of chromium in 2009 were from 0.78 to 2.2 mg.kg⁻¹ and in the year 2010 Cr concentrations were from 0.5 to 4.6 mg.kg⁻¹. Scots pine foliage Ni concentrations were from 0.5 to 29.1 mg.kg⁻¹ in 2009 and in 2010 Ni concentrations were from 0.8 to 12.2 mg.kg⁻¹. In the case of Scots pine foliage there were not clear difference between studied years and sites. Comparison of outcomes of chromium and nickel distribution in soil suggests, that their higher concentrations in the flysch areas are reflected simultaneously in higher

concentrations of these elements in vegetative organs of plants (Maňkovská, 1996).

Pearson Correlation Matrix				
	Cr Soil	Ni Soil	Cr Pine	Ni Pine
Cr Soil	1.00			
Ni Soil	0.96	1.00		
Cr Pine	0.18	0.13	1.00	
Ni Pine	-0.02	0.13	-0.44	1.00

Tab. 1 Pearson Correlation Matrix for year 2009

Pearson Correlation Matrix				
	Cr Soil	Ni Soil	Cr Pine	Ni Pine
Cr Soil	1.00			
Ni Soil	0.93	1.00		
Cr Pine	-0,15	-0.14	1.00	
Ni Pine	-0.12	-0.01	0.24	1.00

Tab. 2 Pearson Correlation Matrix for year 2010

The study confirmed geochemically anomalous concentrations in soil-plant system in the Eastern Slovakia. Studying the distribution of chromium and nickel in soils and Scots pine foliage showed that higher concentrations of chromium and nickel were also reflected in the studied plants. We need to analyze the whole dataset with the different types of plants between the years in the future. Limits for the soils were considerably exceeded and there was high correlation between both elements in soil. Observed concentrations of potentially toxic elements indicated the possibility of toxic effects for humans and animals. Results confirmed some of the findings about bioaccumulation in plants and their possible movement in soil-plant system.

Acknowledgement: *This study has been supported by APVV -0231-07 and UK 508/2011 projects. I warmly thank to Ondrej Pelech for support in Corel.*

REFERENCES

- Čurlík J., Šefčík P. & Polc R., 2004: Pôdna mapa regiónu povodia Popradu a hornej Torysy. M = 1:50 000, Čiastkova zaverčná správa, ŠGÚDŠ, Bratislava, 38 s.
- Čurlík, J. 2008: Vplyv geochemických anomálií chrómu a niklu v horninách na ich bazálne geochemické obsahy a variabilitu v pôdach Slovenska. In: E. Jurkovič, O. Ďurža a I. Slaninka (Eds.) Geochémia 2008. Konferencie, Sympóziá, Semináre ŠGÚDŠ Bratislava, 25–27
- Čurlík, J., Jurkovič, E. 2010: Krajinnno-geochemické aspekty migrácie potenciálne toxických stopových prvkov: prípadové štúdie na Slovensku. In: Bubeníková, T.: Zem v pasci? Analýza zložiek životného prostredia, Vyhne, TU Zvolen, 35–45
- Čurlík J. & Šefčík P., 2002: Pedogeochemická mapa regiónu Vranov –Strážske – Humenné M 1:50 000. ŠGÚDŠ, Bratislava 40 s.
- Ďurža, O., Čurlík, J., Jurkovič, E. 2008: Geogénna kontaminácia pôd vo flyšovej oblasti Východného Slovenska: vzťah k horninovému prostrediu. In: Jurkovič, E. (ed.): Cambelove dni 2008 – Geochémia základná a aplikovaná geoveda, PRIF UK v Bratislave, 3–8
- Komanická, E. 2009: Geogénny pôvod chrómu a niklu v pôdach a ich transfer do asimilačných orgánov drevín vo flyšovej oblasti východného Slovenska. Acta Geologica Slovaca, 1, 1, 33–38
- Maňkovská B., 1996: Geochemický atlas Slovenska. Časť II: Lesná biomasa, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 1996, 87 s.

SHRNUTÍ POZNATKŮ O GEOCHEMII VRSTEVNÍCH FLUID FLYŠOVÝCH PŘÍKROVŮ ZÁPADNÍCH KARPAT A JEJICH PODLOŽÍ V ŠIRŠÍM OKOLÍ BYSTRICE POD HOSTÝNEM A VALAŠSKÉHO MEZIŘÍČÍ

Lukáš Kopal¹, Ján Milička², Pavel Čížek¹

¹RWE Gas Storage, s.r.o Prosecká 855/68, Praha 9 Česká republika, ²Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Katedra geochémie, Mlynská dolina, Bratislava, Lukas.Kopal@rwe.cz

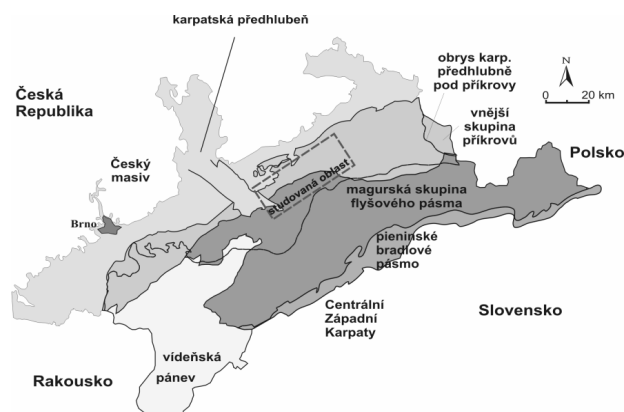
Úvod

V rámci geologického průzkumu a průzkumu na uhlovodíky byla v oblasti Vnější skupiny flyšových příkrovů Západních Karpat, karpatské předhlubně a autochtonního pokryvu Českého masívu v oblasti Hulína, Holešova, Bystřice pod Hostýnem a Valašského Meziříčí realizována celá řada vrtů, 2D seismických profilů a regionální gravimetrická měření. Výsledkem těchto průzkumných aktivit v 70.-90. letech minulého století bylo nalezení menších plynových akumulací na nalezišti Rusava. V severní části studovaného území se nachází starší ložisko zemního plynu Choryně, které je v současnosti ještě stále dotěžováno.

Cílem této práce bylo shromáždit veškeré dostupné údaje o geologii oblasti (Obr.1) spolu s geochemickými údaji vrstevních fluid zjištěných při čerpacích pokusech při vrtných pracích. Geologická stavba, tak jak byla zjištěna strukturálními vrty je tvořena v nejhlubším podloží krystalinickými horninami (pararuly a magmatity) proterozoického stáří, na nichž jsou mimo oblast rusavské elevace uloženy bazální klastika devonu v typické facii old red, na ně nasedají devonské až spodno karbonské vápence následované spodnokarbonským kulmem. Druhohorní sedimentace v této studované oblasti zcela chybí a tak přímo na paleozoický nebo krystalinický povrch byly uloženy převážně pelity (šlírý) s vložkami prachovců a pískovců karpátu. Přes sedimenty autochtonního karpátu byly přesunuty příkrovy flyšového pásma Západních Karpat (podslezská a slezská jednotka) zastoupené jílovcí prachovci pískovci a menilitovými vrstvami. Vrtem RU-1 byla zastižena i magurská skupina příkrovů ve svrchní části profilu. Do flyšových příkrovů jsou často zavrásněny šupiny karpátu (Zádrapa a Čuřík, 1981).

Akumulace zjištěné na nalezišti Rusava jsou vázány na tyto zavlečené šupiny nebo na bázi násunové plochy flyšových jednotek (Dohnal a Brzobohatý, 1989). Oblast rusavské elevace je

tvořena několika tektonickými bloky omezenými významným holešovským zlomem sz.-jv. směru a tzv. bystrickým zlomem sv.-jz. směru. Směrem na JV je patrné, že povrch autochtonního pokryvu Českého masívu upadá a tvoří tzv. „ohyb platformy“, nad nímž dochází k podstatnému narůstání mocností příkrovů flyšových jednotek, tento jev je patrný na profilech vrtů Rusava-1A a Lukov-1A. Tento „ohyb“ zřejmě posloužil jako migrační cesta při migraci uhlovodíků z hlubších partií styku Českého masívu a příkrovů flyšových jednotek Západních Karpat. Ložisko Choryně v severní části studovaného území je vázáno na litologické pasti tvořené klastickou výplní karpátu v depresích a na svazích povrchu paleozoika, který těsně sousedí s křížením zlomového systému na JV od ložiska, který má patrně rovněž souvislost s „ohybem platformy“ Českého masívu a jeho autochtonního pokryvu směrem k hlubokému vrtu Valašské Meziříčí-1. Indikace tektoniky studované oblasti byla sestrojena na základě 2D seismických profilů a gravimetrických dat.



Obr. 1 Schematická geologická mapa studované oblasti

VZORKOVÁNÍ A ANALÝZA VRSTEVNÍCH FLUID

Vzorky byly zpravidla získávány během čerpacích pokusů v nezapaženém vrtu tyčovými testery nebo v zapaženém vrtu odběrem hlubinným vzorkovačem na drátě nebo na ústí vrtu. Celkem

bylo hodnoceno 77 vzorků spontánních nebo rozpuštěných plynů, 72 vzorků vrstevních vod.

Vzorky plynu byly analyzovány na tyto složky: C₁-C₇, H₂, N₂, O₂, CO₂, He, Ar vesměs v laboratořích MND. Vzhledem k stáří vzorků a absenci metodického přístupu nebyly vzorky analyzovány na stabilní izotopy uhlíku v metanu. V ložiskových vodách byly stanoveny: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, I⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻

Vzorky hodnocené v tomto zpracování jsou součástí geochemické databáze vod a plynů zahrnuté do studie České geologické služby (Müller et al., 1999) zpracované pro společnost Transgas, s.p.

CHARAKTERISTIKA SLOŽENÍ PLYNŮ

Vzorky plynů z několika málo vrtů získaných z nízkopropustného povrchu krystalinika obsahují z 85-90% metanu s obsahem vyšších alkanů okolo 1 obj. %. Zbytek směsi tvoří dusík. Této charakteristice odpovídají i vzorky z vrtů na nízké kře holešovského zlomu s označením Hulín-1 a 2. Vzorky plynů, v profilu paleozoika, zejména z vrtu Holešov-1, lze hodnotit obdobně jako vzorky z povrchu krystalinika. Výjimku tvoří vzorky plynů odebraných z vrtu Branky 2 na severu studovaného území. Mají výrazně vyšší obsahy dusíku na úkor alkanů, avšak bez zavzdušnění vzorků kyslíkem.

Vzorky plynů z karpatských obzorů obsahují z větší části metan a velmi nízké obsahy vyšších uhlovodíků, zejména na ložisku Choryně. Vzorky z východní kry rusavské elevace obsahují opět více dusíku v průměru do 15 obj. % Vzhledem k chybějícím údajům z izotopických analýz uhlíku ¹³C nelze spolehlivě určit původ vzorkovaných plynů. Navíc mnohé z vrtů byly následně likvidovány a nelze tudíž vzorkování opakovat. Dle nižších obsahů vyšších uhlovodíků však usuzujeme na smíšený původ.

Vzorky plynu získané z kolektorů v rámci flyšových příkrovů obsahují nejméně vyšších uhlovodíků z výše popsaných plynů, a to až do velmi mělkých hloubek uložení kolektoru. Jsou převážně tvořeny pouze metanem s minimem dusíku ve směsi. Tato skutečnost ukazuje na izolaci kolektorů zavrásněných do flyšových jednotek bez ovlivnění atmosférou už od hloubek cca 200m pod povrchem, což koresponduje i s chemismem vrstevních vod.

CHARAKTERISTIKA VZORKŮ VRSTEVNÍCH VOD

Vzorky z čerpacích pokusů z povrchu krystalinika na rusavské elevaci jsou středně mineralizované vrstevní vody NaCl typu s obsahem

bromidů a jodidů v průměru 10 mg/l. Spolu koeficientem rHCO₃⁻/rCl⁻ 0.8-1 tato skutečnost ukazuje na polouzavřené až uzavřené struktury typické pro vrstevní vody ložisek uhlovodíků na svazích Českého masívu (Franko et al., 1975). Pozoruhodné jsou silně mineralizované vody z povrchu krystalinika na nízké kře holešovského zlomu ve vrtech Hulín 1 a 2 (12g/l) svědčící o téměř nulovém ovlivnění vyslazenými vodami Hornomoravského úvalu, z okolí Lobodic a lázní Bochoř.

Stejný charakter jako vody z krystalinika rusavské elevace mají vody z paleozoika z vrtů Bystřice p/H-1 a Holešov 1 svědčící o možné hydrogeologické spojitosti uvedených formací. Vody v severní části studovaného území vykazují v paleozoických kolektorech vyšší mineralizaci konkrétně u vrtů Branky 1 a 2 (20 mg/l). Zcela odlišné složení mají vody z paleozoických kolektorů ve vrtu Dřevohostice-1, které ukazují na infiltraci a vyslazení meteorickými vodami v celém profilu vrtu, a to až do hloubek 1600–1800 m (Kolářová, 1991). Získané vzorky z tohoto vrtu mají mineralizaci okolo 2-3 mg/l s koeficientem alterace podzemních vod rHCO₃⁻/rCl⁻ 1-20 indikující polootevřené až otevřené struktury.

V kolektorech karpátu lze identifikovat rozdíl mezi severní částí území a jižní (rusavskou elevací). Zatímco na severu v prostoru ložiska Choryně se jeví struktura jako zcela uzavřená se silně mineralizovanými vrstevními vodami (10-20 g/l), na rusavské elevaci mluvíme o polouzavřené struktuře se středně mineralizovanými vodami do 10g/l. Podobné rozdělení platí pro kolektory ve flyšových příkrovech.

Gaficky je mineralizace vrstevních vod ve studované oblasti ve vztahu k hloubce uložení kolektoru znázorněna na Obr. 2.

ZÁVER

Vzorky plynů a ložiskových vod se navzájem odlišují svým chemickým složením podle stratigrafie kolektoru podle příslušnosti do jednotlivých struktur (ker) a pozice vůči hlavní hydrogeologické bariéře bystřického zlomu. Geochemicky a geologicky lze studovanou oblast hodnotit následovně:

- Existuje zcela uzavřený systém karpatských obzorů ložiska Choryně a geochemická odlišnost vrstevních fluid od zbývající části studovaného území.
- Je patrná izolovanost kolektorů v rámci příkrovů flyšového pásma a nízký stupeň ovlivnění meteorickými vodami.

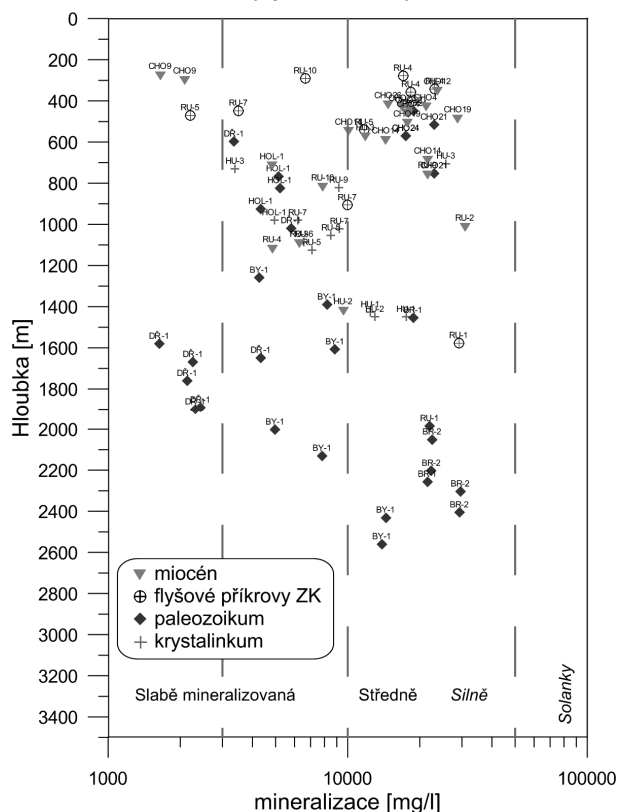
- Je vysoce pravděpodobná spojitost krystalinika a paleozoika s autochtonním karpatem v blízkém okolí rusavské elevace.
- Hlavním hydrogeologickým a hydrogeochemickým rozhraním ve studované oblasti je bystrický zlom, který odděluje oblast ovlivněnou meteorickými vodami zastoupené vzorky z vrtů Dřevohostice-1 a Hulín-3 od rusavské elevace. Dokonce i v rámci nízké kry holešovského zlomu působí bystrický zlom jako bariéra, vzhledem k odlišnosti v chemismu vrstevních fluid ve vzorcích vrtů Hulín 1 a 2 ve srovnání s vrtem Hulín-3.
- V rámci jednotlivých struktur lze vysledovat trend zvyšování mineralizace vrstevních vod s hloubkou uložení kolektoru.
- Za ohybem platformy lze očekávat zcela odlišné složení vrstevních fluid a struktury s vyšší mírou uzavřenosti díky tektonickému oddělení a nižší strukturální pozici.
- Ve studované oblasti se nachází potenciálně vhodné struktury z hlediska geochemie vrstevních fluid pro průzkum na uhlovodíky nebo na podzemní skladování plynu, protože uvedené struktury jeví známky uzavřenosti.

Pomocí detailní analýzy veškerých dostupných materiálů o geologické stavbě lze nalézt prostorové zákonitosti a souvislosti ukryté v geochemických datech z vrtů. Je to efektivní nástroj a doplněk metod používaných pro vyhledávání uhlovodíků, struktur pro podzemní skladování kapalin a plynů, či geotermálních vrtů.

Poděkování: Příspěvek vznikl za podpory grantu VEGA 1/0389/10.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Dohnal, K., Brzobohatý, J., 1989:** Závěrečné zhodnocení průzkumu na struktuře Rusava (vrtý Rusava 13, 15, 16 a 18 a průzkum těžbou na vrtech Rusava 2 a 3. MS MND, k.p. Hodonín
- Franko, O., Gazda, S. a Michalíček, M., 1975:** Tvorba a klasifikácia minerálnych vod Západných Karpát. GÚDŠ, Bratislava, 253 s.
- Kolářová, M., 1991:** Hydrogeologické poměry ropoplynonosných oblastí Moravy. – Knihovna ÚÚG, Vydavatelství Ústředního ústavu geologického. 64, 229 s., Praha.
- Müller et al., 1999:** Výběr a charakteristika objektů perspektivních na budování APZP, I. etapa – Oblast karpatské předhlubně, vídeňské pánve a flyše Západních Karpát na Moravě v úseku Střed. - MS ČGÚ Brno.
- Zádrapa, M., Čuřík, J., 1981:** Nové geologické poznatky z průzkumných prací v hostýnských vrších. - Zem. Plyn Nafta 26, 3, 411-423.



Obr. 2: Mineralizace vrstevních vod ve studované oblasti ve vztahu k hloubce uložení kolektoru.

SEKUNDÁRNE MINERÁLNE FÁZY Z PROSTREDIA BANSKÝCH ODPADOV

Gabriela Kučerová, Bronislava Lalinská - Voleková

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

ÚVOD

Sekundárne minerálne fázy vznikajúce v prostredí odkaliska sa vytvárajú rôznymi oxidačnými procesmi na povrchu, pod povrchom resp. v oxidačných zónach odkaliska, v tzv. paleopovrchoch. Rozpúšťanie primárnych minerálov má za následok migráciu rozpustených prvkov v rámci odkaliska a následnú sorpciu alebo inkorporáciu prvkov do sekundárnych fáz. Pri dostatočnej koncentrácii prvkov môže dôjsť k precipitácii sekundárnych minerálov. Sekundárne minerály môžu vznikáť tiež priamym nahradzovaním primárnych sulfidických minerálov.

Príspevok je zameraný na charakteristiku odkaliskového materiálu a na identifikáciu sekundárnych minerálnych fáz z prostredia troch odkalísk - pri Rudňanoch, Slovinkách a pri Čučme, nachádzajúcich sa v Spišsko-gemerskom rudohorí. **Čučma** reprezentuje ložisko s významnou ťažbou antimonitovej rudy od roku 1600 do roku 1955. **Rudnianske žily** sú nositeľmi typickej mineralizácie sideritovo-baritovo-sulfidického vývoja s hlavným zastúpením sulfidov ako tetradrit (schwazit), chalkopyrit, pyrit a vzácnejšie aj rumelka. Ťažba Cu a Fe rudy bola ukončená v roku 1992. Oblasť **Slovinky** je charakteristická ťažbou Cu a Fe rudy s typickou kremeňovo - sideritovo - sulfidickou mineralizáciou (exploatácia rudy ukončená v r. 1993). Sulfidy sú zastúpené najmä tetradritom, chalkopyritom, pyritom a arsenopyritom.

METODIKA

Pre mineralogické štúdium sekundárnych minerálnych fáz boli použité vzorky odkaliskového materiálu z vrtných jadier (CUC-1, RU-1, RU-2, RU-3, SLO-1, SLO-2) a z kopaných sond. Vzorky boli spracované šlichovaním vo vode a liehu, časť bola následne separovaná v bromoforme. Z ťažkej frakcie šlichov boli vyhotovené leštené výbrusy (laboratórium PriF UK, P. Sečkář). Výbrusy boli následne študované v polarizačnom mikroskope Zeiss Jenapol a Leica (laboratórium VVCE

SOLIPHA, KMaP PriF UK) v prechádzajúcom a odrazenom svetle, pri zväčšení od 10 do 50 krát. Kvantitatívne zastúpenie vybraných zrn (sulfidov a oxidov) bolo vykonané pomocou polarizačného mikroskopu. Chemické zloženie oxidačných produktov bolo merané na prístroji Cameca SX 100 (ŠGÚDŠ, Bratislava). Metóda EDS bola použitá na orientačné určenie sulfidov a oxidačných produktov. Metóda WDS bola použitá na získanie presných analýz oxidačných lemov a sekundárnych minerálnych fáz. Boli použité nasledovné štandardy (lúč 20 nA, akceleračné napätie 15 kV, priemer lúča 1 – 5 μm): Si K α – SiO₂; Al K α – ortoklas; Pb M α – PbS; S K α – CuFeS₂; Fe K α – CuFeS₂; Sb L β – Sb₂S₃; As K β – FeAsS; Co K α – Co; Ni K α – Ni; Cu K α – CuFeS₂; Zn K α – ZnS; Mn K α – rodonit; Ca K α – wollastonit; P K α – apatit; Sn K α – Sn, Hg K α – HgS. Röntgenová mikrodifrakcia (μ -rtg difrakcia) bola použitá na identifikáciu sekundárnych minerálnych fáz. Mikrodifrakčné záznamy boli vyhotovené na synchrotróne (Synchrotron Radiation Laboratory for environmental Studies SUL-X, Angströmquelle Karlsruhe, Nemecko). Súbor rtg. záznamov predstavoval 2D Debye Scherrerove kruhy, ktoré boli v programe Fit2D (Hammersley et al., 1996) prevedené na dvojrozmerné záznamy a tie na jednorozmerné Python 2.6.5 – XRD. Rtg. záznamy boli následne vyhodnotené v programe (Bruker DIFFRACplus EVA) a spresňované pomocou rietveldovej metódy v programe PC-GSAS (Larson a von Dreele, 1994) a v programe TOPAS na Katedre mineralógie a petrológie, PriF UK. Vzorky z vrtu RU-1 boli spracované pomocou kvantitatívnej röntgenovej práškovej difrakcie s použitím vnútorného štandardu Al₂O₃ (syntetický korund) na určenie percentuálneho zastúpenia hlavných minerálov odkaliskového materiálu. 1 g vzorky zmiešaný s 0,25 g štandardu sa vsypal do kontajnera s korundovými valčekmi spolu so 4 ml liehu. Takto pripravená zmes sa mlela po dobu 5 minút na prístroji McCrone Micronising Mill na Katedre ložiskovej geológie, PriF UK. Vzorky boli po zhomogenizovaní vysušené a analyzované rtg. práškovou difrakciou na prístroji Bruker Advance D8 s použitím CuK α žiarenia (VVCE SOLIPHA,

KMaP PriF UK). Kvantitatívne zastúpenie hlavných minerálov bolo stanovené pomocou rietveldovho spresňovania v programe TOPAS.

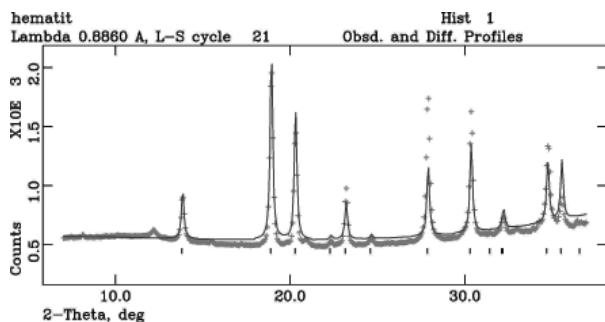
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Charakteristika odkaliskového materiálu

Odkalisko Čučma

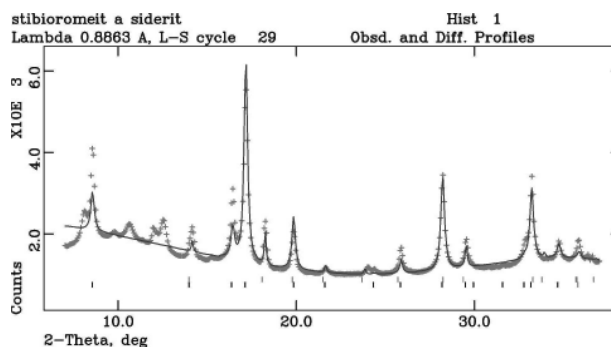
Materiál z odkaliska v Čučme je tvorený prevažne karbonátmi (siderit, Fe-dolomit, ankerit), zastúpené sú tiež kremeň a sľudy. Zriedkavo sa vyskytujú tetradrit, barit, zirkón, rutil a magnetit. V hĺbke 5,25 – 5,7 m bola pozorovaná hojná prítomnosť Sb oxidov v asociácii s kremeňom, ktoré pravdepodobne pochádzajú z primárnej mineralizácie. Rtg. mikrodifrakciou sme zistili, že ide o minerál **valentinit**. Pyrit je najbežnejší minerál z rudných minerálov, až do 90 % v zóne nepostihnutej oxidáciou. Antimonit a arzenopyrit sa vyskytujú málo (len do 1 %).

Oxidačné lemy na pyrite a arzenopyrite sa vyskytovali len zriedkavo. V oxidačných lemoch na pyrite je obsah As do 1,09 hm. %, obsah Sb do 2,92 hm. %; v oxidačných lemoch na arzenopyrite bol nameraný obsah Sb až do 14,7 hm. % a obsah As od 3,22 do 12,66 hm. % (nižší v porovnaní s obsahom As v pôvodnom arzenopyrite). Lemy boli nemerateľné pomocou μ -rtg. difrakcie vzhľadom na priemer lúča 30 μ m a priemer lemu približne 1 – 10 μ m.

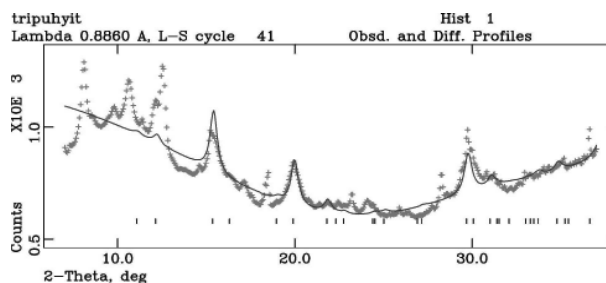


Obr. 1: Záznam z rtg. mikrodifrakcie hematitu, spresnené rietveldovou metódou (mriežkové parametre: $a = 5,0278(24)$ $b = a$, $c = 13,730(10)$, $V = 300,57(29)$)

Hojne sa vyskytovali „čisté“ Sb a Fe oxidy, zmiešané Sb-Fe oxidy a Sb-Fe oxidy s rôznymi obsahmi As (do 4,91 hm. %), Pb (do 2,82 hm. %) a Ca (do 9,14 hm. %). Fe oxidy/hydroxidy na lokalite Čučma boli identifikované ako minerál **goethit** FeOOH a **hematit** Fe₂O₃ (Obr. 1). Sb-Fe oxidy so zvýšenými obsahmi Ca sme identifikovali ako **minerál pyrochlórovej skupiny – stibioroméit** Sb³⁺Sb₂⁵⁺O₆(OH) (Obr. 2) a Sb-Fe oxidy prislúchajú minerálu **tripuhyit** FeSbO₄ (Obr. 3).



Obr. 2: Záznam z rtg. mikrodifrakcie minerálu s pyrochlórovým typom štruktúry – stibioroméitu so sideritom, spresnené rietveldovou metódou, mriežkové parametre pre stibioroméit: $a = 10,288(5)$ $b = a$ $c = a$, $V = 1089,0(10)$, pre siderit: $a = 4,754(11)$, $b = a$, $c = 15,45(4)$, $V = 302,3(13)$



Obr. 3: Záznam z rtg. mikrodifrakcie tripuhyitu, spresnené rietveldovou metódou, mriežkové parametre: $a = 4,681(18)$, $b = a$, $c = 9,160(35)$, $V = 200,7(13)$

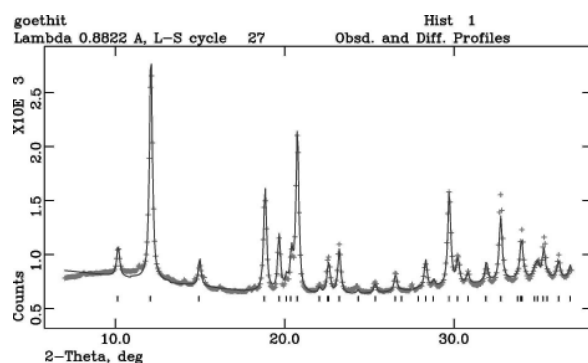
Odkalisko Rudňany

Odkaliskový materiál z vrtu RU-1 je zastúpený najmä sideritom (21,3–43,9 %, priemer 34,9 %) a kremeňom 6,2–29,1 %, priemer 13,9 %). Muskovit (1,2–7,94 %, priemer 5,5 %) a dolomit (0–6 %) sú zastúpené v menšej miere. Obsah baritu sa mení s hĺbkou pričom platí, že smerom do hĺbky jeho obsah narastá (3,5–20,4 %, v priemere 9,5 %). Percentuálne zastúpenie sulfidických minerálov a oxidov nám ukazuje, že z rudných minerálov prevláda chalkopyrit (10–61 %) a pyrit (13–48 %). Tetradrit sa väčšinou vyskytuje v asociácii s chalkopyritom (1–19 %). Arzenopyrit sa nachádza vo vzorkách len zriedkavo. Mikroskopickým pozorovaním bola zistená prítomnosť cinabaritu, rýdzej meďi a covellitu v podobe modrých povlakov na chalkopyrite. Autori Alpers a Brimhall (1989) a Jang a Wadsworth (1994) považujú covellit za prvé štádium nahradzovania chalkopyritu. Covellit je bežný sekundárny minerál po ťažbe Cu rudy.

Sulfidické minerály sú po okrajoch zatláčané oxidačnými lemmi s prevažujúcim zložením Fe oxidov/hydroxidov, pričom na

základe μ -rtg. difrakcie sme určili, že ide o slabokryštalický goethit a amorfné hydratované Fe oxidy. Do lemov na pyrite sú sorbované prvky ako Mg (do 5,46 hm. %), Mn (do 3,56 hm. %), Ca (do 3,2 hm. %), Si (do 3,16 hm. %), ale tiež As (do 1,18 hm. %) a menšie množstvo Cu a Sb. V lemoch na arzenopyrite je obsah As nižší v porovnaní s pôvodným arzenopyritom (4,23–23,81 hm. % As) a naopak dochádza ku sorpcii prvkov ako Ca (do 2,38 hm. %), Si (do 2,25 hm. %), Cu (do 1,69 hm. %) a Pb (do 1,38 hm. %) z pórových roztokov odkaliska. Zrnká chalkopyritu sú väčšinou nealterované, zriedkavo sme pozorovali tenké oxidačné lemy na chalkopyrite. Zistený bol znížený obsah Cu v týchto lemoch. Z chemického zloženia sú tvorené okrem spomínaných prevažujúcich Fe oxidov/hydroxidov aj Fe-Cu oxihydroxidmi so zvyškami síry z pôvodného sulfidu. Do lemov na chalkopyrite sa sorbujú tiež Ca (do 3,19 hm. %), Si (do 1,17 hm. %) a As (do 0,60 hm. %).

Zo samostatných oxidov/hydroxidov majú prevahu Fe oxihydroxidy, ktoré boli identifikované ako minerál **goethit** (Obr. 4). Zriedkavo sú zastúpené Cu oxidy, hydroxidy alebo karbonáty a Mn oxihydroxidy, ktoré zatiaľ identifikované neboli. Predpokladáme, že v prípade sekundárnych Cu minerálov ide o kuprit, tenorit alebo malachit.



Obr. 4: Záznam z rtg. mikrodifrakcie goethitu, spresnené rietveldovou metódou, mriežkové parametre: $a = 4,6098(15)$, $b = 9,9553(23)$, $c = 3,0190(6)$, $V = 138,55(6)$

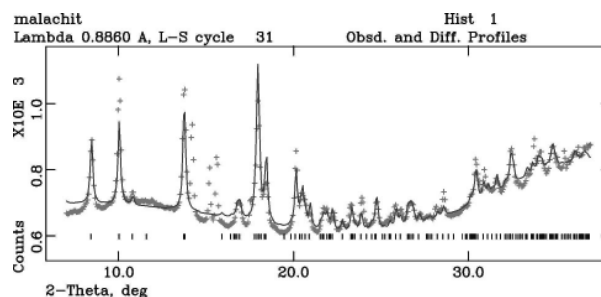
Odkalisko Slovinky

Hlavnými minerálnymi fázami v odkaliskovom materiáli vo vrte SLO-1 a SLO-2 sú siderit a kremeň. Najbežnejšími sulfidickými minerálmi sú pyrit a chalkopyrit, menej arzenopyrit. Pozorovaná bola tiež prítomnosť covellitu.

Lemy na pyrite, arzenopyrite a chalkopyrite sú tvorené predovšetkým Fe oxihydroxidmi, do ktorých boli sorbované menšie množstvá rôznych prvkov z pórových roztokov. V prípade lemov na

pyrite ide o sorpciu Si (do 4 hm. %), Cu (do 2,09 hm. %), As (do 2,26 hm. %), Ca (do 1,97 hm. %), Zn (do 1,96 hm. %) a Mg (do 1,44 hm. %) a do 1 % aj Pb a Hg. Fe oxihydroxidy v lemoch na pyrite boli identifikované ako slabokryštalické goethity a amorfné hydratované Fe fázy. V lemoch na arzenopyrite sme pozorovali opäť výrazný odos As do pórových roztokov a zároveň sorpciu Cu (až do 16,72 hm. %). V prípade lemov na chalkopyrite, ktoré boli veľmi tenké, sme zistili znížený obsah Cu (od 10,15 do 18,55 hm. %) v porovnaní s obsahom Cu v primárnom chalkopyrite. Sorpciou z pórových roztokov boli tieto lemy obohatené o Sb (až do 15,04 hm. %), Si (do 2,93 hm. %), Mg (do 0,90 hm. %) a menšie množstvá Ca, Zn, As alebo Pb.

V ťažkej frakcii odkaliskového kalu opäť prevládali Fe oxidy/hydroxidy, ktoré zodpovedajú minerálu **goethit** niekedy zmiešaného s kremeňom. Väčšina v týchto oxidov obsahovala aj rôzne prímеси Ca (do 1,89 hm. %), As (do 1,49 hm. %), Zn (do 2,32 hm. %), Cu (do 3,21 hm. %), Pb (do 0,88 hm. %), Mg (do 2,26 hm. %), Mn (do 3,29 hm. %) a v jednom prípade bol nameraný výrazne zvýšený obsah Si (do 17,60 hm. %). Cu-Fe alebo Fe-Cu oxidy/hydroxidy obsahujú variabilné množstvo Cu (od 1,16 do 57,99 hm. %) a Fe (od 1,13 do 58,09 hm. %). Podobne aj tu boli sorbované z pórových roztokov menšie množstvá rôznych prvkov ako Si (do 3,36 hm. %), Pb (do 1,21 hm. %), As (do 0,59 hm. %), Mn (do 1,05 hm. %) a v jednom prípade aj Mg (do 2,78 hm. %). Rtg. mikrodifrakciou sa potvrdilo, že ide opäť o minerál **goethit** výrazne obohatený o Cu. Predpokladáme, na základe chemických analýz, že môže ísť o minerál delafossit ($\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{O}_2$). V odkaliskovom kale boli tiež prítomné Cu oxidy, karbonáty s prímесami Fe, Sn, Zn, Ni, Pb, Ca, Al, Mg alebo Si, obaľujúce zrná sulfidických minerálov. Tieto sekundárne Cu minerály boli identifikované ako minerál **kuprit** Cu_2O , a sekundárny karbonát **malachit** $\text{Cu}_2(\text{CO})_3(\text{OH})_2$ (Obr. 5).



Obr. 5: Záznam z rtg. mikrodifrakcie sekundárneho malachitu, spresnené rietveldovou metódou, mriežkové parametre: $a = 9,498(9)$, $b = 12,03(12)$, $c = 3,2345(24)$, $V = 365,9(6)$

Acidita produkovaná oxidáciou sulfidických minerálov je neutralizovaná hojnou prítomnosťou karbonátov vo všetkých troch odkaliskách.

ZÁVER

Sekundárne produkty oxidácie môžeme rozdeliť na oxidačné lemy na primárnych sulfidických mineráloch a oxidy/hydroxidy, sekundárne karbonáty, ktoré sa vyskytovali buď samostatne alebo v asociácii so sulfidickými minerálmi, primárnymi karbonátmi (hlavne siderit) a silikátovými minerálmi. Oxidačné lemy na pyrite, arzenopyrite a chalkopyrite sú tvorené predovšetkým Fe oxihydroxidmi, ktoré boli identifikované ako minerál goethit a amorfné hydratované Fe fázy. V lemoch bol zistený výrazne znížený obsah As v prípade lemov na arzenopyrite a Cu v prípade lemov na chalkopyrite. Do lemov bolo sorbované variabilné množstvo prvkov z pórových roztokov odkaliska, väčšinou však ide o sorpciu menšieho množstva Si, Mg, Mn alebo Ca (predovšetkým v odkalisku pri Rudňanoch a Slovinkách). Tieto prvky sa uvoľňujú do prostredia rozpúšťaním karbonátov a silikátových minerálov. Namerané boli tiež i menšie obsahy As, Sb, Cu, Zn alebo Pb v oxidačných lemoch na všetkých troch odkaliskách. V prípade odkalísk v Slovinkách a v Čučme boli zistené vyššie obsahy Sb v leme na arzenopyrite (až do 14,7 hm. %, Čučma) a v leme na chalkopyrite (do 15,04 hm. %, Slovinky), v oxidačnom leme na arzenopyrite bol nameraný obsah Cu až do 16,72 hm. % (Slovinky).

Do sekundárnych oxihydroxidov sú podobne ako v prípade lemov na sulfidoch inkorporované menšie množstvá kovov a polokovov z pórových roztokov (napr. Si, Mn, Mg, Cu, Sb, As). Vo všetkých troch odkaliskách boli identifikované ako hlavné sekundárne minerálne fázy Fe oxihydroxidy zodpovedajúce minerálu goethit, v prípade odkaliska v Čučme bol zistený Fe oxid – hematit. V menšej miere boli zastúpené minerály pyrochlórovej skupiny (stibioroméit) a minerál tripuhyit v odkalisku

pri Čučme. Sekundárne minerály v odkaliskovom materiály na lokalite Slovinky boli identifikované ako minerály goethit, kuprit a malachit. V prípade odkaliska v Rudňanoch bol zatiaľ zistený ako sekundárny minerál iba Fe hydroxid goethit.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom APVV VMSP-P-0115-09 „Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín“, APVV projektom č. APVV-0268-06 „Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu“, projektom VEGA 1/0904/11 „Kontaminácia zložiek životného prostredia vo vybraných oblastiach Slovenska ovplyvnených ťažbou Sb ložísk“ a realizovaná v rámci Centra excelentnosti APVV VVCE-0033-07 „Výskumno – vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálovú technológiu - SOLIPHA“.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Alpers, C.N., Brimhall, G.H., 1989: Paleohydrologic evolution and geochemical Dynamics of cumulative supergene metal enrichment at La Escondida, Atacama, Desert, northern Chile. *Economic Geology*, 84, 229–255.
- 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.
- Jang, H.J. & Wadsworth, M.E., 1994: Kinetics of hydrothermal enrichment of chalcopyrite. In: Alpers, C. N., Blowes, D. W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. ACS Symposium Series, Washington, D. C., 550, 45–58.
- Larson, A.C. & von Dreele, R.B., 1994: GSAS. General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico.

VARIABILITA SEKUNDÁRNYCH MINERÁLNYCH FÁZ KRYŠTALIZUJÚCICH V PROSTREDÍ ODKALÍSK Sb-LOŽÍSK

Bronislava Lalinská - Voleková¹, Tomáš Klimko¹, Juraj Majzlan³, Martin Chovan¹,
Gabriela Kučerová¹, Róbert Hovorič¹, Jana Michňová²

¹Katedra mineralógie a petrológie, ²Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského
v Bratislave, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, lalinska@fns.uniba.sk

³Institute of Geosciences, Burgweg 11, Friedrich-Schiller University, 07749 Jena, Germany

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 koncentraciami toxických prvkov viazaných na nestabilné minerálne fázy môže totiž znamenať oveľa väčšie nebezpečenstvo pre okolité životné prostredie ako odpad s vysokými koncentraciami takýchto prvkov viazaných na inertné minerálne fázy.

Práce zaoberajúce sa rizikom kontaminácie odpadov po banskej činnosti určením celkových chemických analýz (Filippi et al., 2004), sekvenčnými extrakciami (Goh a Lim, 2005), alebo spektroskopickými metódami (Paktunc et al., 2003) upozorňujú na tieto rozdiely, ale nemusia byť dostatočne špecifické pre definíciu fáz, ktoré v skutočnosti túto migráciu kontrolujú. Detailné štúdium mineralogického zloženia banských odpadov (napr. Walker et al., 2005) dokumentuje veľkú mineralogickú pestrosť banských odpadov a prispieva nielen k pochopeniu chemických analýz sedimentov, ale i ku výberu vhodných remediačných postupov.

V tejto práci sme študovali sekundárne minerálne fázy viažuce Fe-As-Sb, ktoré vznikli v prostredí odkalísk piatich opustených Sb-ložísk (Pezinok, Medzibrod, Dúbrava, Poproč, Čučma). Výsledky sú založené na štúdiu 250 vzoriek, 2500 mikrosondových analýz a 500 mikrodifrakčných záznamov.

METODIKA

Vzorky odkaliskového materiálu pre štúdium boli odobrané z piatich opustených Sb ložísk z vrtných jadier a kopianých sond.

Vzorky boli šlichované a z ťažkej frakcie šlichov sa vyhotovili leštené výbrusy (laboratórium PriF UK, P. Sečkář), ktoré sa študovali v prechádzajúcom a odrazenom polarizovanom svetle (Zeiss Jena Jenapol a Leica v laboratóriu

VVCE SOLIPHA na PriF UK Bratislava). Následne boli vzorky študované metódami WDS, EDS a BSE (elektrónový mikroanalýzátor Cameca SX 100, ŠGÚDŠ Bratislava). Vybrané minerálne fázy boli identifikované pomocou Rtg. mikrodifrakcie (SUL-X, Angströmquelle Karlsruhe, Germany).

Súbor rgt. záznamov predstavoval 2D Debye Scherrerove kruhy, ktoré boli v programe Fit2D (Hammersley et al., 1996) prevedené na dvojrozmerné záznamy a tie následne na jednorozmerné Python 2.6.5 – XRD. Rtg. záznamy boli vyhodnotené v programe Bruker DIFFRACplus EVA a spresňované pomocou rietveldovej metódy v programe PC-GSAS (Larson a von Dreele, 1994) a TOPAS na Katedre mineralógie a petrológie, PriF UK.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe dlhodobého štúdia produktov zvetrávania v prostredí opustených Sb ložísk sme zistili, že či ide o tuhé roztoky v pravom zmysle slova, alebo nie, As a Sb sa v prostredí odkalísk správajú odlišne.

Primárne Sb sulfidy podliehajú rýchlej oxidácii, pričom najčastejšie dochádza ku uvoľňovaniu Sb a S do pórových roztokov, menej často vznikajú sekundárne Sb minerály. Pyrit a arzenopyrit zvetrávajú pomalšie, pričom na ich okraji sa vytvárajú oxidačné lemy, ktorých chemické zloženie je sčasti kontrolované zložením pôvodného sulfidu, ale sú tiež schopné naviazať významné množstvá iných prvkov (napr. Sb, Ca, Si, Cu). Lemy na arzenopyrite sú tvorené hydratovanými Fe oxyhydroxidy (HFO), lemy na pyrite zmesou goethitu (α -FeOOH) a HFO.

Hodnoty pomeru Fe/(Fe+Sb) v prípade analyzovaných sekundárnych minerálov predstavujú celú množinu v rozsahu od 0 po 1. Pri vyšších hodnotách pomeru Fe/(Fe+Sb) je Sb viazané na HFO (1,02-13,91 hm.%), alebo goethit (do 14,49 hm.%). Veľký rozsah stredných hodnôt tohto pomeru zodpovedá minerálu tripuhyt (FeSbO_4), pričom predpokladáme, že bude častým

vo všetkých kontaminovaných oblastiach kde sa Sb a Fe vyskytujú v roztoku spoločne a Sb koncentrácie sú vysoké. V prípade, že sú odkaliská bohaté na Sb a Ca, vznikajú minerály s pyrochlórovým typom štruktúry ako oxycalcioroméit, alebo stibioroméit. Menej často vznikajú minerály ako cervantit (α -Sb₂O₄) a sénarmontit (Sb₂O₃).

Naopak hodnoty pomeru Fe/(Fe+As) zodpovedajú členom s vysokým podielom Fe. Fe oxidy s nižším podielom As (priemerne 1,33 hm.% As) sú tvorené goethitom, tie s vyšším obsahom As (priemerne 3,72 hm.% As) sú tvorené amorfnými HFO. V kryštalických fázach bohatých na Sb obsah As klesá. Najnižšie hodnoty pomeru Fe/(Fe+As) zodpovedajú skoroditu, ktorý bol v študovaných vzorkách zriedkavý. V prípade lokality Medzibrod kde je v odkaliskovom kale prítomné zvýšené množstvo Pb boli identifikované tiež fázy ako beudantit (PbFe₃(AsO₄)(SO₄)(OH)₆) a clinomimetit (Pb₅(AsO₄)₃Cl).

ZÁVER

Na základe našich výsledkov je možné konštatovať, že v supergénnom prostredí odkalísk bohatých na Fe a pri hodnotách pH od 3,26 (Poproč) do 8,76 (Dúbrava) je Sb viazané najčastejšie v kryštalovej štruktúre tripuhyitu, minerálov pyrochlórovej skupiny a goethitu. Arzén je v hlavnej miere viazaný na Fe oxidy a len ojedinele vytvára vlastné minerálne fázy. Na základe detailného mineralogického štúdia je teda možné predpokladať, že Sb viazané v štruktúre minerálnych fáz, bude v podmienkach aké prevládajú na študovaných lokalitách menej mobilné ako As viazaný najčastejšie na amorfné HFO.

PodĎakovanie: Práca bola podporená projektom APVV VMSP-P-0115-09 „Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín“, projektom č. APVV-0268-06 „Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu“, projektom VEGA 1/0904/11 „Kontaminácia zložiek životného prostredia vo vybraných oblastiach Slovenska ovplyvnených ťažbou Sb ložísk“ a realizovaná v rámci Centra excelentnosti APVV VVCE-0033-07 „Výskumno – vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálovú technológiu - SOLIPHA“.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Filippi, M., Goliáš, V., Pertold, Z., 2004:** Arsenic in contaminated soils and an-thropogenic deposits at the Mokrsko, Roudný, and Kašperské Hory gold deposits, Bohemian Massif (CZ). *Environmental Geology*, 45, 716–730.
- Goh, K-H. & Lim, T-T., 2005:** Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment. *Applied Geochemistry*, 20, 229–239.
- Paktunc, D., Foster, A., Laflamme, G., 2003:** Speciation and characterization of arsenic in Ketz river mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 37, 2067–2074.
- Walker, S.R., Jamieson, H.E., Lanzirrotti, A., Andrade, C.F., Hall, G.E.M., 2005:** The speciation of arsenic in iron oxides in mine wastes from the Giant gold mine, NWT: Application of synchrotron micro-XRD and micro-XANES at the grain scale. *Canadian Mineralogist*, 43, 1205–1224.

POSUDZOVANIE VPLYVU MIKROKLIMATICKÝCH ZMIEN NA VODNÚ BIOTU VYBRANÝCH MALÝCH TOKOV PRETEKAJÚCICH CEZ ÚZEMIE TANAPU - GEOCHEMICKÉ A EKOLOGICKÉ ASPEKTY

Tomáš Lánczos¹, Il'ja Krno², Pavel Beracko², Ferdinand Šporka³

¹ Katedra geochémie, ² Katedra ekológie, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta Mlynská dolina, Bratislava, lanczos@fns.uniba.sk, krno@fns.uniba.sk, beracko@fns.uniba.sk

³ Ústav zoológie SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava, sporka@savba.sk

ÚVOD

Ekosystémy horských tokov sú tvorené spoločenstvami obzvlášť citlivými na nepriaznivé zásahy do ich životného prostredia, či už ide o zmeny antropogénneho alebo prirodzeného charakteru (napr. Allan et al., 2005, Brown et al., 2003).

Cieľom projektu VEGA 2/0059/09 s názvom „Formovanie vodnej a príbrežnej bioty v horských ekosystémoch v podmienkach klimatických zmien a ich katastrofických prejavov“ bolo:

- zistiť druhové zloženie ekosystémov malých horských a vysokohorských tokov, zhodnotiť súčasný dopad GKZ na extrémne citlivé alpínske biotopy na základe mikroklimatických zmien spôsobených kalamitnou udalosťou na území TANAP-u
- nájsť všeobecné trendy vo formovaní spoločenstiev akvatických organizmov a vybraných terestrických živočíchov v príbrežnej zóne, ako aj prípadnú koincidenciu týchto trendov medzi akvatickými a terestrickými organizmami
- vytipovať vhodné indikačné druhy (indikátory klimatických zmien)
- navrhnúť prvotný model odhadu teplotných a cenotických pomerov v altitudinálnom gradiente študovaných tokov, ako aj príbrežnej zóny

Výsledky získané v priebehu projektu by mali byť využiteľné ako nástroj indikácie možných prebiehajúcich klimatických zmien.

METODIKA

Pre splnenie cieľov bolo vybraných niekoľko skupín tokov reprezentujúcich:

- extrémne biotopy – paranivál: Zelený potok v doline Zeleného plesa, vysychajúci Tichý potok,

- prirodzené toky s odlišným teplotným režimom: Tomanov potok a potok v Javorovom žľabe v Tomanovej doline,
- toky v území postihnutom veternou kalamitou o rôznej vodnatosti: Belá, Biely Váh, Poprad, Batizovský potok, Hromadná Voda, Velický potok, Slavkovský potok,
- nenarušené toky – referenčné voči tokom postihnutým veternou kalamitou Veľký Šum, Poprad a Tichý potok.

Celkovo bolo vybraných 18 lokalít, z nich sa podrobne sledovalo 16 lokalít (obr. 1). Na sledovaných lokalitách bol vykonávaný limnologický výskum, v rámci ktorého prebiehal odber vzoriek biologického materiálu a mapovanie hydrologických charakteristík tokov. Teplotný režim tokov bol monitorovaný pomocou automatických monitorovacích staníc (termistorov). Vo vybraných tokoch sa taktiež sledovalo chemické zloženie vôd. Súčasne s odberom vzoriek boli stanovené hodnoty pH, merná elektrická vodivosť, kyselinová a zásadová neutralizačná kapacita (KNK_{4,5} a ZNK_{8,3}). Odobratá vzorka vody bola hneď po odbere prefiltrovaná cez mikrofilter s okom 0,45 μm a následne boli ešte v deň odberu stanovené Si, Fe, P-PO₄³⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, N-NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl a CHSK. Chemická analýza bola realizovaná použitím kufríkového kolorimetra Spectroquant® Multy.

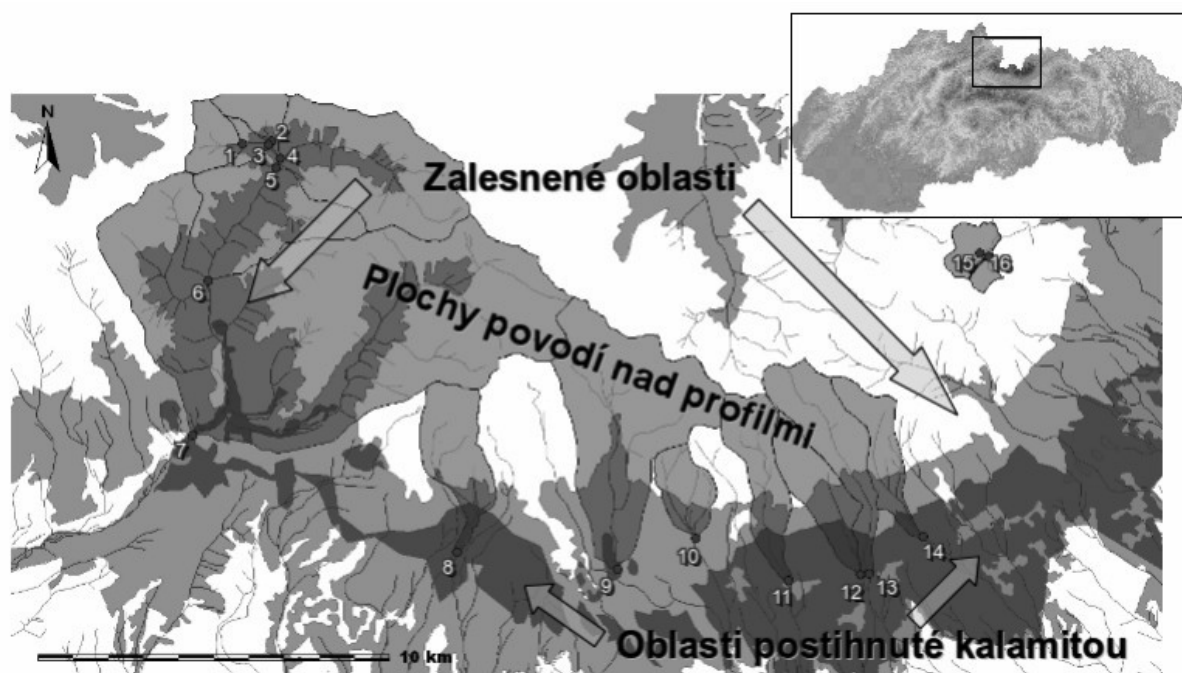
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Najvýznamnejším faktorom tvorby chemického zloženia vody vybraných tokov sú evidentne interakcie voda-hornina, hlavne rozpúšťanie karbonátových a alumosilikátových minerálov. Tieto dva typy rozpúšťacích reakcií sú pôvodcom najvýraznejších rozdielov v celkovom charaktere chemického zloženia vzoriek vôd.

Rozpúšťanie karbonátov sa najmarkantnejšie prejavuje v prípade vzoriek z oblasti Tichej doliny: Tomanovho potoka, potoka v Javorovom žľabe, v Tichom potoku a v menšej miere aj v toku Belej, a

to napriek tomu, že v podloží veľkej časti povodia Tomanovho potoka a Javorovom žľabe, sa nachádzajú spodotriasové kremence a v podloží povodia Tichého potoka a Belej magmatity, konkrétne granodiority až granity (Nemčok et al., 1993). Podľa všetkého sú tieto toky napájané vodami, ktorých chemické zloženie sa vyvíja najmä v procese podpovrchového odtoku v suťových kuželoch a fluvialných, resp. fluvioglaciálnych sedimentoch, ktoré sú z veľkej časti budované z materiálu nadložných mezozoických vápencov a dolomitov. Karbonátové minerály sú v porovnaní s alumosilikátmi rozpustnejšie a intenzívnejšie neutralizujú pH zrážok, čo sa prejavuje vyššími hodnotami pH (7,5 – 8,4) a mernej elektrickej vodivosti (60 – 187 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Typické sú zvýšené koncentrácie HCO_3^- (60 – 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) a Ca^{2+} (14 – 34 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Podložie miesta odberu vzoriek z toku Veľkého Šumu, ako aj Zeleného potoka, je tvorené magmatitmi, najmä tonalitmi, granitmi až granodioritmi (Nemčok et al. 1993). Podložie miest odberu vzoriek z tokov Poprad, Batizovský potok, Hromadná voda, Veľký potok a Slavkovský

potok tvoria paleogénne sedimenty hutianskeho a zubereckého súvrstvia (vápňité ílovce a pieskovce), avšak väčšia časť ich povodia je budovaná magmatickými horninami, taktiež kvartérne fluvialne a fluvioglaciálne náplavy sú tvorené takmer výlučne materiálom pochádzajúcim z magmatitov. Keďže rozpustnosť alumosilikátových minerálov je nižšia a menej intenzívne neutralizujú pH zrážok ako je to v prípade karbonátových minerálov, tak aj hodnoty pH sú nižšie (6,5 až 7,59), podobne aj hodnoty mernej elektrickej vodivosti (16 – 27 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Typické koncentrácie HCO_3^- sú pod 10 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, koncentrácie Ca^{2+} do 8 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Typické sú zvýšené koncentrácie Si (2,5 – 4,3 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) oproti koncentráciám Si vo vodách ovplyvnených rozpúšťaním karbonátov (0,6 – 1,5 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Výnimku tvoria vzorky vôd zo Zeleného potoka, kde koncentrácie Si dosahujú iba 0,6 – 0,8 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, čo je spôsobené malou plochou povodia nad odbernými miestami, keďže rozpúšťanie alumosilikátov je za daných podmienok kineticky kontrolovaný proces.



Obr.1: Sledované profily: 1,3,4 - Tomanov potok, 2 - potok v Javorovom žľabe, 5,6 - Tichý potok, 7 - Belá, 8 - Biely Váh, 9 - Poprad, 10 - Veľký Šum, 11 - Batizovský potok, 12 - Hromadná voda, 13 - Veľký potok, 14 - Slavkovský potok, 15, 16 - Zelený potok

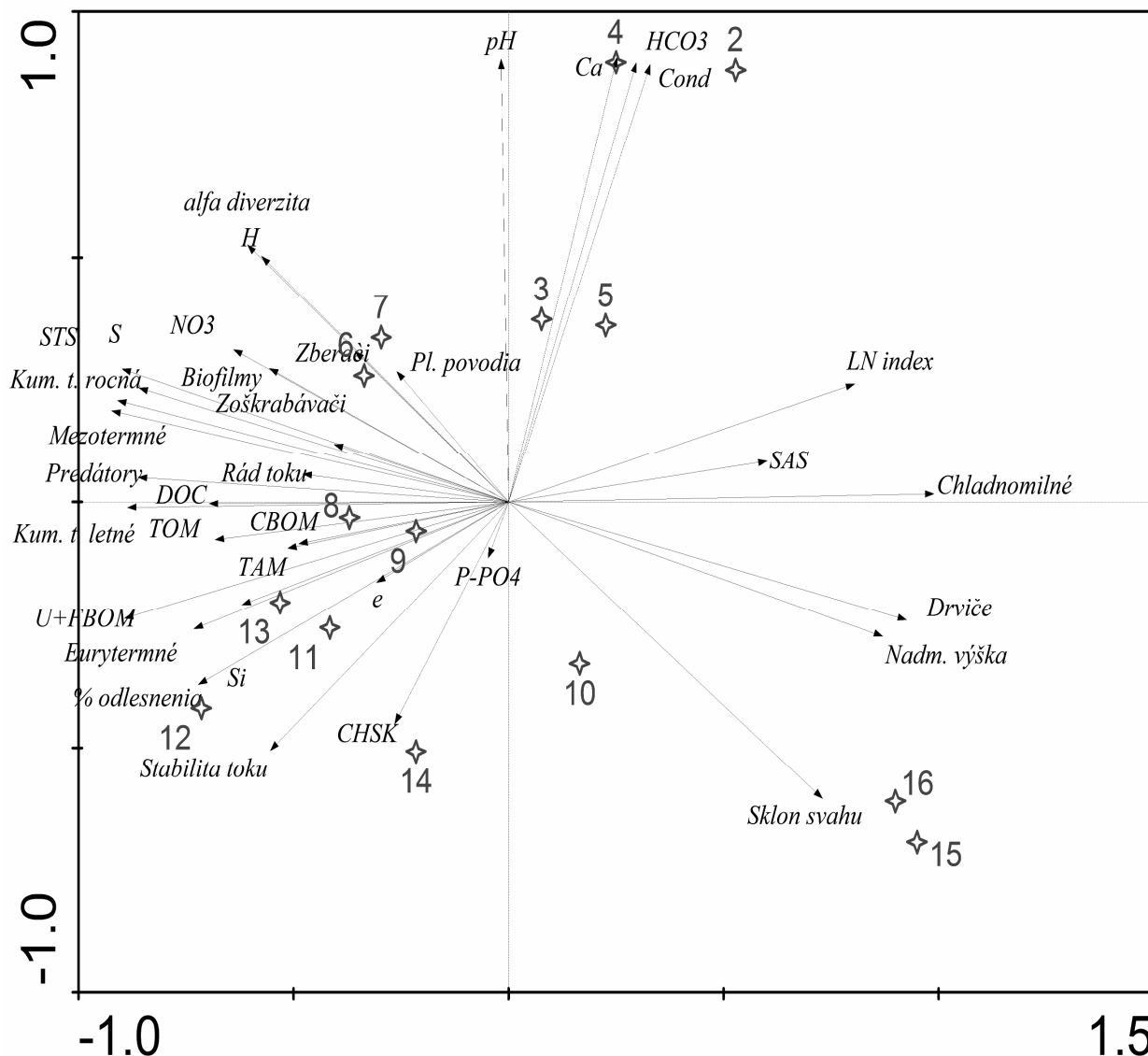
Na základe vyhodnotenia meraní teplôt počas odberov vzoriek, ako aj z automatických monitorovacích staníc, boli vo vegetačnom období potvrdené vyššie teploty vody u tokov pretekajúcich v odlesnenom území postihnutom veternou kalamitou v porovnaní s referenčným tokom Veľký Šum. Najvýznamnejšie sa vplyv environmentálnych zmien a chemických parametrov prejavil na modelovej skupine

pošvatiek (obr. 2). Na tejto skupine sme zaznamenali výrazné premeny v štruktúre taxocenóz a hodnotách ekologických metrick pošvatiek, ktoré korelovali s merateľnými veličinami prejavov odlesnenia v dôsledku kalamitnej udalosti.

V dôsledku odlesnenia sa zmenil teplotný režim tokov, čo sa prejavilo zvýšenými teplotami vody v tokoch najmä počas vegetačných období.

Narušený vegetačný pokryv sa taktiež prejavuje zvýšeným povrchovým odtokom, čo na jednej strane spôsobuje narušenie korýt tokov, ako aj zvýšené množstvo organického materiálu z pôdy, čo sa prejavuje zvýšenými koncentraciami dusičnanov, CHSK, fosforečnanov, organického uhlíka, ako aj transportovanej a bentickej organickej hmoty a transportovanej anorganickej hmoty. Splachy z narušenej pôdy, obohatené o živiny, môžu spôsobovať zvýšenie početnosti

výskytu bezstavovcov (Hernandez et al., 2005). Uvedené zmeny spôsobujú migráciu živočíchov na tieto úseky tokov, čo v kombinácii s reliktnami pôvodných populácií spôsobuje lokálne zvýšenie biodiverzity. Teplotný režim výrazne ovplyvnil vývin najmä letných druhov pošvatiek, zároveň do sekundárne otvorených povodí prenikali mezo- a eurytermné druhy pošvatiek.



Obr.2: PCA analýza biotických a abiotických komponentov. LN index – hodnota podielu zastúpenia čeľadí *Leuctridae* a *Nemora* na ostatných pošvatkách, STS – celkové skóre pošvatiek, SAS – priemerné skóre pošvatiek, TAM – transportovaná anorganická hmota, TOM – transportovaná organická hmota, BOM – bentická organická hmota, 1,3,4 - Tomanov potok, 2 - potok v Javorovom žľabe, 5,6 - Tichý potok, 7 - Belá, 8 - Biely Váh, 9 - Poprad, 10 - Veľký Šum, 11 - Batizovský potok, 12 - Hromadná voda, 13 - Veľký potok, 14 - Slavkovský potok, 15, 16 - Zelený potok

ZÁVER

Na základe chemických analýz sa potvrdilo, že najvýznamnejším faktorom vývoja ich chemického zloženia sú interakcie voda-hornina,

čiže sú to litogénne meteorické vody v zmysle Gazdu (1974). Odlesnenie v dôsledku kalamitnej udalosti sa prejavuje na chemickom zložení vôd zvýšenými hodnotami CHSK a zvýšenými obsahmi dusičnanov, fosforečnanov a organických látok v dôsledku splachov z rozrušenej pôdy. Odlesnenie

plochy v príbrežnej zóne tokov má vplyv aj na zvýšenie teploty počas vegetačných období, čo spôsobuje prenikanie mezo- a eurytermných druhov pošvatiek. Na základe uvedeného javu je teda možné konštatovať, že pošvatky sú spomedzi sledovaných spoločenstiev najvhodnejšími indikátormi klimatických zmien.

Pod'akovanie: Práca bola podporená finančnými prostriedkami grantu VEGA 2/0059/09

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Allan, J.D., Palmer, M.A., Poff, N.L., 2005: Climate Change and Aquatic Ecosystems in. Lovejoy, T.E., Hannah, L. (eds.), Climate Change and Biodiversity. Yale University Press, New Haven CT, 272-290
- Brown, L.E., Hannah, D.M., Milner, A.M., 2003: Alpine Stream Habitat Classification: An Alternative Approach Incorporating the Role of Dynamic Water Source Contributions, Arctic Antarctic and Alpine Research Arctic, Antarctic and Alpine Research 35: 313-322.
- Gazda, S., 1974: Chemizmus podzemných vôd Západných Karpát a jeho genetická klasifikácia. Materiály z III. celoslovenskej geologickej konferencie, II. časť. Bratislava
- Hernandez, O., Merritt R.W., Wipfli, M.S., 2005: Benthic Invertebrate Community Structure is Influenced by Forest Succession After Clearcut in Southeastern Alaska, Hydrobiologia (2005) 533: 45-49.
- Nemčok J., Bezák V., Janák M., Kahan Š., Ryka W., Kohút M., Lehotský I., Wiczorek J., Zelman J., Mello J., Halouzka R., Raczkowski W. & Reichwalder P., 1993: Vysvetlivky ku geologickej mape Vysokých Tatier 1: 50,000. GÚDŠ, Bratislava, 135 s.

GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA A VZNIK PEVNÝCH BITUMÉNOV V PRÍRODE

Juraj Macek

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Mlynská dolina, Bratislava, macek@fns.uniba.sk

ÚVOD

Pevné bitumény, resp. prírodné asfalty predstavujú viskóznú tekutú alebo pevnú hmotu hnedej až čiernej farby. Z chemického hľadiska predstavujú zmes rôznych uhľovodíkov a ich derivátov (najmä kondenzované polycyklické aromatické uhľovodíky) pochádzajúcich zo surovej ropy a sú rozpustné napr. v chloroforme alebo sírouhľiku. Obsahujú tiež menšie množstvá kyslíka, dusíka a síry. Prírodný asfalt zároveň tiež obsahuje minerálne prímеси, napr. piesok a úlomky hornín, vodu a plyny. Väčšinou impregnuje pórovité horniny, hlavne piesky, vápence alebo brekcie. Niekedy sa vyskytuje v podobe žíl a jazier. Kolektorské horniny v hĺbke ako aj na povrchu, obsahujú často intervaly s polohami pevných bituménov - z hľadiska mocnosti niekedy porovnateľné s mnohými prírodnými ložiskami ropy. Niektoré z týchto bituménov vznikli v dôsledku termálnej, chemickej a biologickej degradácie normálnych rôp; iné predstavujú nezrelé, ťažké asfalty, ktoré zrejme neprekonali premenu na ľahké ropy - vznikli teda priamo z kerogénu.

GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA

Pri porovnaní zloženia bituménov a uhlia ako vysokouhlíkatých prírodných látok sa ich chemické zloženie v zásade odlišuje v obsahu heteroatómov - dusíka, síry a kyslíka. Uhlia vznikajúce z humusového a sapropelového materiálu, sú obyčajne bohatšie na kyslík, ako na dusík a síru. Bitumény, ktorých organická hmota pochádza z jemnozrnných hornín, obsahujú obyčajne viac dusíka a síry ako kyslíka. Na základe pomeru H/C voči (N+S)/O charakterizoval Hunt (1982) uhlie, bitumény, pyrobitumény, ropné asfalteny a bitumény prírodných ložísk. Hoci uhlie a bitumény sa z hľadiska pomeru H/C navzájom prekrývajú, sú charakterizované odlišnými hodnotami (N+S)/O. Sapropelové uhlie je porovnateľné s asfaltami, asfaltitmi a asfalténmi, pokiaľ ide o hodnoty pomeru H/C, ale majú podstatne nižšie hodnoty pomeru (N+S)/O. Humusové uhlie je z hľadiska hodnôt pomeru H/C

porovnateľné s bituménmi prírodných ložísk západokanadskej panvy, ktoré študovali Rogers et al. (1974), ale majú tiež nižšie hodnoty pomeru (N+S)/O. Len impsonit a antraxolit je porovnateľný s humusovým uhlím na základe iných vlastností. Ako impsonit, tak aj antraxolit stráca prchavé zložky pri nižších teplotách ako uhlie s rovnakým stupňom premeny. Impsonit, podobne ako väčšina bituménov, obsahuje viac V a Ni (ako uhlie).

Prírodný vosk

Najrozšírenejším prírodným voskom je ozokerit. Je tuhý, tvorí doskovité, žilné, guľovité, hroznové alebo ľadvinové zhluky. Je nepriestvitý s lastúrnym lomom, smolného lesku. V prírode tvorí buď ložiská alebo podradné výskyty na trhlinách alebo žilkách (často rudných) alebo impregnácie vápnicých a piesčitých uloženín. Vyskytuje sa v napr. v Uinta Basin, v Rumunsku, vo viacerých oblastiach bývalého Sovietskeho zväzu, v Jordánsku, Walese (hatchettín) a Švajčiarsku (Hunt, 1982). Ozokerity v zásade predstavujú špecifické zvyšky vysoko parafinických hmôt, obnažených na povrchu. Hoci najčastejšie sa nachádzajú v kontinentálnych bituminóznych íloch alebo slojoch spätých s kenelmi alebo hnedým uhlím; je isté, že vznikajú v dôsledku zahustenia takmer ľubovoľnej parafinickej ropy.

Asfalty a asfaltity

Asfalt je čierny, plastický až tvrdý a krehký. Je prakticky "neprchavý", topí sa pri teplote medzi 10 - 170 °C a z veľkej časti je rozpustný v sírouhľiku. Je zmesou rôznych zlúčenín a v priemere má nasledovné elementárne zloženie: približne 84% C, 10% H, 6% O. Surový obyčajne obsahuje značnú minerálnu prímесь (piesok, úlomky hornín), vodu a plyny. Vzniká rôzne rýchlym oxidáciou tekutých uhľovodíkov, v závislosti na ich chemickom zložení. Väčšinou impregnuje pórovité horniny, hlavne piesky, vápence alebo brekcie. Niekedy sa vyskytuje v podobe žíl a jazier. Výskyty asfaltu sú známe v mnohých častiach sveta, hlavne v oblastiach štruktúrnych výzdvihov, kde sú obnažené ropné ložiská. Zvetralinové a zlomové prírodné kolektory predstavujú často ložiská asfaltov. Celkové svetové zásoby asfaltu

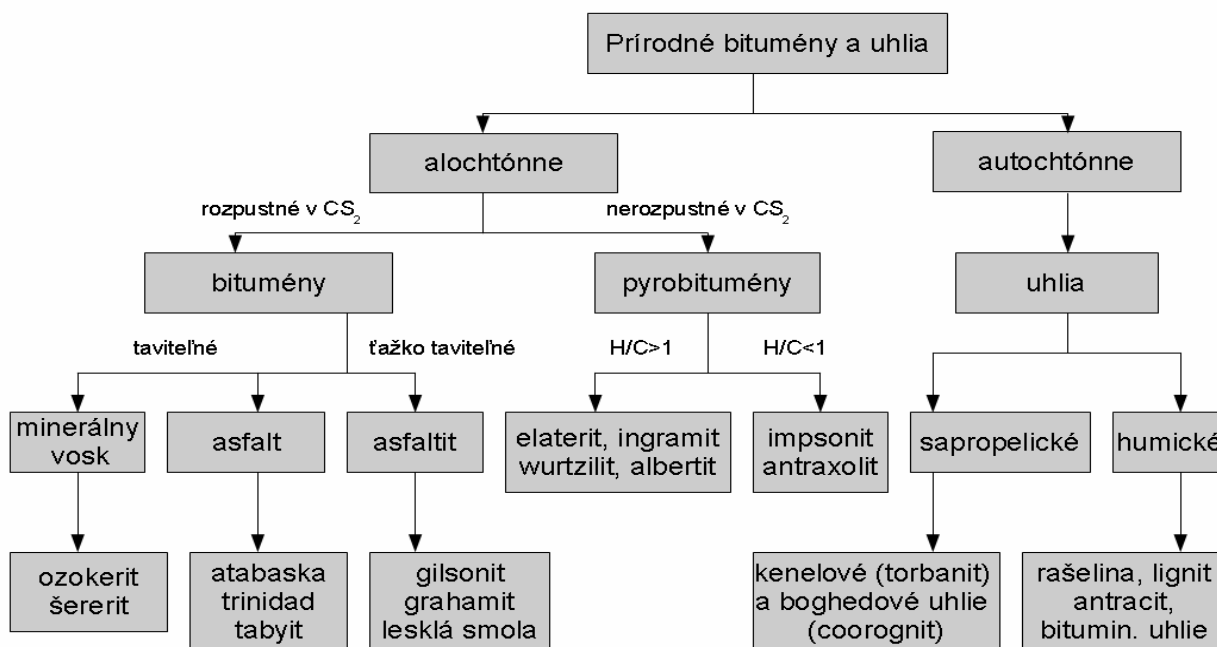
(uloženého v plytkých pieskoch a v čistom stave nie sú presne známe), predstavujú asi $3 \cdot 10^5$ mil. ton. Obrovskú časť týchto zásob tvoria asfaltické piesky Alberty ($8 \cdot 10^4$ mil. ton) a východnej Venezuely ($9,3 \cdot 10^4$ mil. ton). Veľké zásoby bitumény v permských sedimentoch Tatárska opísal Akiščev et al. (1974).

Asfaltity sú prírodné bitumény s teplotou tavenia nad 110°C . Časť asfaltitov predstavuje vytvrdnuté bitumény vzniknuté v dôsledku polymerizácie a želatinovania asfaltických komponentov, zatiaľ čo druhé predstavujú produkty termickej premeny v dôsledku zvyšujúcej sa teploty. V mnohých oblastiach, kde boli asfaltity nájdené, sú zaznamenané tiež ložiská asfaltu. Ako príklad možno uviesť tekutý gilsonit a gilsonit v Uita Basin a grahamit a asfalt z južnej Oklahomy, Peru, Argentíny, Kuby, Trinidadu a Mexika. V oblasti Veracruz (Mexiko) sa ložiská čistého asfaltu striedajú s lesklou smolou a žily lesklej smoly sú obnažené na povrchu vo forme grahamitu. Asfalt, lesklá smola a grahamit sa vyskytujú tiež na Kube a v oblasti Mŕtveho mora. Asfalt a asfaltit sa často nachádzajú v mnohých oblastiach bývalého Sovietskeho zväzu, napr. na južnom Urale v Džungarskej depresii.

V súčasnosti existuje viacero klasifikácií pevných bituménov. Tie najbežnejšie sú založené na základe ich fyzikálno-chemických vlastností, na ich tavitelnosti, na základe atomárnych pomerov H/C, S/C, N/C, odraznosti vitrinitu atď. (Hunt

1982; Curiale, 1985; Jacob, 1989) Čisté, pevné bitumény nájdené pri vŕtaní alebo na odkryvoch boli charakterizované na základe ich fyzikálno-chemických vlastností. Autochtónne uhlia sformované in situ sa odlišujú od allochtónnych bituménov a pyrobituménov, ktoré migrovali zo zdrojových sedimentov, podobne ako ropa.

Ďalšia klasifikácia bituménov je založená na ich rozpustnosti/nerozpustnosti v organických rozpúšťadlách (Obr. 1), napr. v chloroforme alebo v sírouhlíku. Pyrobitumény sú najmenej rozpustné. Bitumény sa ďalej rozdeľujú na základe schopnosti tavenia (asfaltity sú najviac tekuto-pevné). Pyrobitumény obsahujú nemetamorfované, silne polymerizované zlúčeniny so značne vysokým pomerom H/C ako aj metamorfované zvyšky s veľmi nízkym pomerom H/C. Uhlie sa rozdeľuje na sapropelové, ktoré sa tvorí v zásade z planktónu a uhlie humusové, ktoré vzniká z vyšších suchozemských rastlín. Na uvedenej schéme (Obr.1) dochádza zľava doprava k zmenšovaniu rozpustnosti, obsahu prchavých zložiek a obsahu vodíka a k zvyšovaniu tavenia, topenia, indexu lomu a molekulovej hmotnosti. Asfalty najčastejšie vystupujú v asociácii s aktívnymi prejavmi ropy. Asfaltity a pyrobitumény predstavujú karbonifikované zvyšky už vyprchaných prejavov ropy. Antraxolit predstavuje posledné štádium premeny bituménov, ktoré sa dá porovnať s antracitom v uhoľnom rade.



Obr. 1: Klasifikácia pevných bituménov na základe relatívnej rozpustnosti v CS₂ (upravené podľa Hunt, 1982)

ZÁVER

Detailné štúdium chemického zloženia a genézy prírodných asfaltov má zásadný význam

pre pochopenie mechanizmu systému ropa, primárna a sekundárna migrácia, akumulácia až prípadná deštrukcia kolektorov, remigrácia, resp. únik ropy a následná degradácia.

Výsledky geochemického štúdia vzniku, foriem vystupovania a chemického zloženia prírodných asfaltov v kontexte geodynamického vývoja danej oblasti môžu osvetliť vzájomné súvislosti zistených potenciálne vygenerovaných objemov ropy v jednotlivých regiónoch počas geologickej histórie a existencie príslušných ropných akumulácií, resp. ich absencie v dôsledku napr. tektonickej deštrukcie a následnej degradácie ropy. Iným aspektom môže byť pozitívne ekonomické ovplyvnenie výberu a detailizácie ďalších prieskumných území na ropu. Na Slovensku sa takéto štúdium týka najmä oblasti okraja sedimentačného priestoru centrálnokarpatského paleogénu, západného a východného úseku flyšového pásma prípadne bradloveho pásma a pribradlovej oblasti.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantovou agentúrou VEGA v rámci projektu č 1/0389/10.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Akiščev, I.M., Muslimov, R.CH., Lebedev, N.P., Trojepol'skij, V.I., 1974:** Bitumnyje zaleži Permskich otloženi Tatarii, perspektivy ich poiskov i razvedki. Geologia nefti i gaza, 3, 23 – 28
- Curiale, J.A., 1985:** Origin of solid bitumens, with emphasis on biological marker results. Organic Geochemistry, 10, 559 – 580
- Hunt, J.M., 1982:** Petroleum Geochemistry and Geology. 703 p.
- Jacob, M., 1989:** Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid bitumen ("migrabitumen"). International Journal of Coal Geology, 11, 65 – 79.
- Rogers, M.A., McAlary, J.D., Bailei, N.J.L., 1974:** Significance of reservoir bitumens to thermal maturation studies, Western Canada Basin. AAPG Bull., 58, 9, 1806 – 1824

FÁZOVÁ ANALÝZA Fe-OXIDOV A JEJ VYUŽITIE PRE HODNOTENIE POVRCHOVÝCH VLASTNOSTÍ ANTROPOGÉNNÝCH PÔD

Kristína Mangová, Oľtia Lintnerová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, kristina.mangova@gmail.com

ÚVOD

Proces zvetrávania pyritu v povrchovej vrstve študovaného rekultivovaného odkaliska je zdrojom sulfátov, železa a ďalších kovov, čím môže zásadne ovplyvňovať vznikajúcu pôdu na jeho povrchu. Veľmi významnú úlohu v procese vytvárania pôdy v prírodných systémoch zohrávajú práve vznikajúce „oxidy železa“, ktoré svojimi povrchovými vlastnosťami ovplyvňujú mobilizáciu a bioprístupnosť prvkov ako aj akumuláciu organickej hmoty (Hillel 2008, Lintnerová et al., 2011). Cieľom tohto príspevku je dokumentovať hodnotenie povrchových vlastností Fe oxidových minerálnych fáz na základe ich nepriameho stanovenia fázovou analýzou. Vychádzame z metodiky sekvenčného stanovenia amorfných a kryštalických Fe oxidov v pôdach, ktoré sa významne líšia svojimi povrchovými vlastnosťami (Tessier et al., 1979, Poulton & Canfield, 2005).

MATERIÁL A METÓDY

Vo vybraných 12 vzorkách z antropogénnych pôd na povrchu odkaliska pri Smolníku (Lintnerová et al., 2010, 2011) boli extrakčne stanovené obsahy železa a hliníka ako frakcia ditioničitan-citrát-bikarbonátova (DCB) a „oxalátová“ (kyselina oxalátová a oxalát amónny) podľa metodík (Mehra a Jackson 1960 in Reuujewik 1995, Smith 1984 in Reuujewik 1995). Oxalátovým lúhovaním sme kvantifikovali fázy amorfných a slabo vykryštalizovaných oxyhydroxidov Fe, najmä ferihydrítu. Vzhľadom na minerálne zloženie vzoriek, najmä prítomnosti siderítu, bola vo vzorkách stanovená aj karbonátová frakcia (extrakcia kyselina octová + octan sodný, Tessier et al., 1979).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tabuľke 1 sú výsledky fázovej analýzy Fe len zo 4 vzoriek antropogénnej pôdy, ktoré neobsahujú siderít a prepočet na minerálne fázy. Ide o vzorky s relatívne nízkymi hodnotami pH

(3,08–7,51) a celkovým obsahom extrahovateľného Fe, ktorý sa pohybuje v rozmedzí 1,28 až 2,93 %. Pri analýze sa potvrdilo, že oxalátová extrakcia, ktorá prebieha v kyslom prostredí (pH~3,2) je ovplyvnená prítomnosťou siderítu. Klasické odstraňovanie karbonátov octanovým pufrom nevedie k úplnému rozpúšťaniu siderítu (Poulton & Canfield, 2005), čo významne zvýšilo podiel Fe v OX frakcii. Budeme musieť zvážiť použitie postupu pri kvantifikácii Fe oxidov v týchto odpadoch, resp. pôdach.

Podiel vykryštalizovaných Fe-fáz (najmä goethítu) predstavuje rozdiel medzi celkovým obsahom stanoveným ako DCB frakcia a oxalátovou frakciou (Tab.1). Získané frakcie železa boli orientačne prepočítané na Fe minerálne fázy pre odhad vplyvu Fe fáz na povrchové vlastnosti pôd resp. aj povrchovú aktivitu minerálnych fáz v pôdach (Raiswell et al. 1994 in Poulton & Canfield 2005). Prítomnosť slabo kryštalických Fe oxidov zároveň potvrdzuje, že môžu prevládať v kyslom prostredí pôd, ktoré je formované oxidáciou pyritu z banského odpadu (Lintnerová et al., 2010). V kyslom prostredí je mobilita prvkov najväčšia, čo ukazuje aj mobilizácia Al mg.kg⁻¹ (455, 575, 590, 420), ktorého množstvo je úmerné obsahu Fe vo frakciách a dokumentuje spoluvyžrážanie Al s oxidmi Fe. Mobilita Al ale aj iných prvkov môže byť modifikovaná veľkým merným povrchom (≈600 m².g⁻¹) ferihydrítu. Na druhej strane aj jeho transformácia na stabilnejší goethít (≈100-200 m².g⁻¹) v procese formovania antropogénnych pôd. Je veľmi pravdepodobné, že dominantnú fázu v menej kyslých až neutrálnych podmienkach bude tvoriť goethít, čo sa odrazí aj na aktivite prvkov v pôde. Tento proces môžeme sledovať na príklade hliníka v Fe fázach, ktorý budeme pravdepodobne započítavať do celkovej bilancie voľných oxidov, respektíve povrchovo-aktívnych oxidov.

Vzorka	DCB Fe mg.kg ⁻¹	OX Fe mg.kg ⁻¹	DCB-OX Fe mg.kg ⁻¹	DCB* wt. %	Fe ₃ OH ₈ . 4H ₂ O mg.kg ⁻¹	FeO(OH) mg.kg ⁻¹	*FeO(OH) wt. %
13 /20	23770	13780	9990	2,37	18465,2	15784,2	3,74
14 /20	23560	13575	9985	2,35	18190,5	15776,3	3,71
18 /20	29200	13950	15250	2,92	18693,0	24095,0	4,61
29 /20	12870	11085	1785	1,28	14853,9	2820,3	2,21

Tab.1: Podiel železa v pôdach: ditioničítanovej frakcii (DCB) a v oxalátovej frakcii (OX), z ktorých bol odvodený podiel Fe v kryštalickej fáze (DCB - OX) a prepočítaný na molekulu goethitu FeO(OH), resp. prepočet (OX) fázy na molekulu ferihydritu FeO(OH). DCB* je celkový obsah Fe v pôde v hmot. % (wt.%) a je prepočítaný na % podiel goethitu

ZÁVER

Informácie o množstve Fe (Al) v jednotlivých frakciách a ich orientačný prepočet na pravdepodobné minerálne fázy poskytujú prvotnú informáciu o ich potenciálnom vplyve na vlastnosti pôdy, ako významných povrchovo-aktívnych zložiek pôd. Výsledky budú ďalej doplnené a konfrontované s výsledkami priameho stanovenia merného povrchu metódou sýtenia vzorky organickou polárnou molekulou etylénglykol monoetyléteru (EGME) (Carter et al., 1973) pred a po odstránení organickej hmoty použitím H₂O₂ a aktivizáciou vzorky na 350 °C, obsahom organického a anorganického uhlíka.

Pod'akovanie: Tento projekt bol realizovaný za podpory Grantu pre mladých vedeckých pracovníkov G-11-204-00 a Grantu VEGA V-10-069-00

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Carter D.L., Heilman M.D., Gonzales C.L., 1979:** Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Sci.* 100, 356–360.
- Hillel D., 2008:** Soil in the environment. Academic Press, New York, 1-307.
- Lintnerová O., Španek P., Mangová K., 2010:** Hodnotenie rekultivácie odkaliska pri opustenom ložisku Smolník – monitoring antropogénnych pôd. *Acta Universitatis Matthiae Belii* 12, 73–80.
- Lintnerová O., Mangová K., Líška L., Španek P., 2011:** Geochemická charakteristika vývoja pôd na povrchu rekultivovaného odkaliska pri Smolníckej Hute. *Mineralia Slovaca* 43, 95–111.
- Poulton S.W. & Canfield D.E., 2005:** Development in sequential extraction procedure for iron implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology* 214, 209–221.
- Reeuwijk L.P., 1995:** Procedures for soil analysis. ISRIC, Den Haag, 1–197.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson, M., 1979:** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851.
- Priežvisko1, X. Y., Priežvisko2, Z., 1972:** A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Resources*, 6, 1259-1274.

STANOVENIE BIOPRÍSTUPNOSTI As A Sb V ANTROPOGÉNNE OVPLYVNENÝCH PÔDACH NA LOKALITE POPROČ

Peter Matejkovič¹, Michal Jankulár^{1,2}, Ľubomír Jurkovič¹

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

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 14 Bratislava

ÚVOD

Záujmové územie predstavuje opustené Sb-ložisko v blízkosti obce Poproč, ktoré sa nachádza v JZ časti Spišsko-Gemerského Rudohoria. Zaťažené pôdy odrážajú vplyv dominantných zdrojov znečistenia, medzi ktoré patria výtoky bankských vôd, rozplavovanie kontaminovaného materiálu z hald a odkalísk, ktorý sa dostáva do alúvia rieky Olšava. Pôdy a povrchové vody obsahujú najmä vysoké koncentrácie As a Sb (Ženišová et al., 2009, Chovan et al., 2009)

METODIKA

Odber pôdnych vzoriek

Na lokalite Poproč bolo odobraných 9 pôdnych vzoriek, pozdĺž toku Olšavy. Odobraté pôdne vzorky v Poproči možno priradiť ku dvom pôdnym typom - pôdy odoberané v okolí bankských diel, ktoré predstavujú rankre a aluviálne pôdy.

Extrakcia a analýza pôdnych vzoriek

Celkový obsah As a Sb bol stanovený v laboratóriách ACME (Analytical Laboratories Vancouver Ltd., Kanada) v zmesi HF/HClO₄.

Extrakcia destilovanou vodou – 20g sa navážilo do extrakčnej banky, do ktorej sa pridalo 40 ml destilovanej vody. Získaná suspenzia sa premiešavala na laboratórnom multirotátore pri 30 výkyvoch za minútu po dobu 1 hodiny (Kubová et al, 2008).

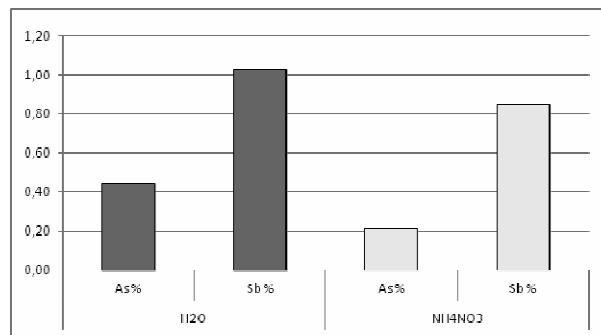
Extrakcia NH₄NO₃ – 20g pôdnej vzorky sa navážilo do extrakčnej banky, do ktorej sa pridalo 50 ml roztoku 1M NH₄NO₃. Zmes bola premiešavaná na laboratórnom multirotátore pri 30 výkyvoch za minútu po dobu 2 hodín (Itanna et al., 2008)

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Podľa zákona 220/2004 Z.z., boli u niektorých sledovaných vzoriek prekročené limitné hodnoty pre obsah rizikových prvkov. Najvýraznejšie prekročenie bolo zaznamenané

pre As (max. 2484,4 mg.kg⁻¹) a Sb (max. 4462,9 mg.kg⁻¹). Pôdne vzorky z Poproča sa vyznačujú typickou kyslou reakciou (okrem vzorky POP-3, so silne kyslou reakciou pH=3,04) s charakteristickým vysokým obsahom hrubozrnnej frakcie, pričom takmer vo všetkých vzorkách je prirodzený pôdny profil značne antropogénne ovplyvnený.

Schopnosť pôd uvoľňovať biologicky prístupnú frakciu stopových prvkov bola vypočítaná pomocou indexu bioprístupnosti, ktorý predstavuje pomer medzi biologicky prístupnou frakciou a celkovým obsahom stopového prvku v pôdach, vyjadrený v percentách (Rodriguez et al., 2003). Ako extraktanty na stanovenie bioprístupných podielov boli použité destilovaná voda a roztok 1M NH₄NO₃. Pri použití destilovanej vody sa uvoľnená frakcia As pohybovala v rozmedzí 0,18 až 2,66 mg.kg⁻¹. Extrahované množstvo Sb bolo na úrovni 0,14 až 17,42 mg.kg⁻¹.



Obr. 1: Porovnanie priemerných hodnôt indexu bioprístupnosti (%).

Nepufračné solné roztoky NH₄NO₃ sú značne používané pre extrakcie iónovymeniteľných katiónov kovov. Pri použití 1M NH₄NO₃ sa vylúhovateľnosť v porovnaní s destilovanou vodou ešte znížila. As sa uvoľnil v rozmedzí 0,01 až 6,65 mg.kg⁻¹ a Sb 0,13 až 43,55 mg.kg⁻¹. Monovalentné katióny ako NH₄⁺ resp. Na⁺ sú prakticky nekonkurenčné resp. menej konkurencieschopné pre adsorbciu na organickej hmote, ílových mineráloch a oxidoch a hrajú dôležitú úlohu v iónovýmienných

reakciách (Ettler et al., 2007). Značné množstvo As a Sb vo vzorkách je viazané na redukovateľnú frakciu resp. na nerozpustné minerálne štruktúry. Silné chemické väzby spôsobujú v tomto prípade nízku úroveň indexu bioprístupnosti. Extrémne vysoká koncentrácia As a Sb v pôde sa odráža aj vo zvýšenej akumulácii týchto znečisťujúcich látok v rastlinách. Ako normálny obsah As v rastlinách sa udávajú hodnoty 0,02 – 0,7

mg.kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2000), avšak vo vzorkách drevín namerané hodnoty dosiahli úroveň 10,4 mg.kg⁻¹ As a vo vzorkách bylín až 518,6 mg.kg⁻¹ As. Táto úroveň môže byť považovaná za kritickú. Podobne normálna úroveň Sb 0,0001 až 0,2 mg.kg⁻¹ bola výrazne prekročená, keď dreviny obsahovali 3,51 mg.kg⁻¹ a byliny dokonca 269,6 mg.kg⁻¹ Sb.

vzorka	Celkový obsah		Extrakcia v H ₂ O		Extrakcia v NH ₄ NO ₃	
	As	Sb	As	Sb	As	Sb
POP-1	539,60	5757,43	2,66	17,42	6,65	43,55
POP-2	36,70	13,40	0,18	0,14	0,05	0,62
POP-3	2484,40	4462,93	1,41	1,86	0,06	0,30
POP-4	315,50	693,60	1,58	6,85	0,15	1,39
POP-5	107,50	143,00	0,83	1,78	0,04	0,14
POP-8	154,50	1989,30	0,67	10,00	0,03	0,46
POP-9	65,20	50,60	0,24	1,55	0,01	0,13

Tab. 1.: Celkový obsah As a Sb, extrakcie v destilovanej vode a NH₄NO₃ (mg.kg⁻¹)

ZÁVER

Zvýšené koncentrácie As a Sb môžu predstavovať značné riziko pre lokálny ekosystém. Vysoký obsah týchto prvkov sa odráža vo zvýšenej akumulácii v bylinách a drevinách. Boli identifikované vysoké úrovne celkového As (max. 2484,4 mg.kg⁻¹) a Sb (max. 4462,9 mg.kg⁻¹). Pre odhad bioprístupnosti boli použité extrakcie s použitím destilovanej vody a dusičnanu amónneho v zmysle zákona 220/2004 Z.z.. Vypočítané indexy bioprístupnosti dosahujú relatívne nízku úroveň, hoci niektoré rastliny ako *Fragaria vesca* obsahovali až 518,6 mg.kg⁻¹ As a 269,6 mg.kg⁻¹ Sb, čo výrazne prekračuje prirodzené obsahy v referenčných vzorkách.

PodĎakovanie: Táto práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č. APVV-0268-06 a č. APVV-03/VMSP-P-0115-09 a grantu UK/271/2011.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Grygar, T., 2007: Assessment of single extractions for the determination of mobile forms of metals in highly polluted soils and sediments - analytical and thermodynamic approaches. *Analytica Chimica Acta* 602, 131-140.

Chovan, M., Lalinská, B., Klimko, T., Šottník, P., Jurkovič, L., Jankulár, M., 2009: Evaluation of contaminated areas affected by Sb mining (Slovakia). In: Ekotoxikologické centrum Bratislava s.r.o.: Contaminated sites, Bratislava, 177-182.

Itanna, F., Breuer, J., Olsson, M., 2008: The fate and bioavailability of some trace elements applied to two vegetable farms in Addis Ababa. In: *African J. Agricult. Res.*, 3, 11, 797-807.

Kabata-Pendias, A., 2000: Trace elements in soils and plants. 3. vyd. London: CRC Press. 2000, 413.

Kubová, J., Matúš, P., Bujdoš, M., Hagarová, I., Medved', J., 2008: Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands. In: *Talanta*, 75, 4, 1110-1122.

Rodriguez, R.R., Basta, N.T., Casteel, L.S.W., Armstrong, F.P., Ward, D.C., 2003: Chemical Extraction Methods to Assess Bioavailable Arsenic in Soil and Solid Media. *Journal of Environmental Quality*, No. 32, 876-884.

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, 2278.

Ženišová, Z., Fláková, R., Jašová, I., Cicmanová, S., 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *Podzemná voda*, 15, 1, 100-117.

SEKUNDÁRNE MINERÁLY BANSKÝCH ODPADOV Z OPUSTENÝCH Cu-LOŽÍSK

Jana Michňová¹, Bronislava Lalinská - Voleková², Anežka Radková²

¹Katedra ložiskovej geológie, ²Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, michnova@fns.uniba.sk

Cu-ložiská v Španej Doline a Ľubietovej boli v minulosti jedným z hlavných svetových zdrojov medi. V špaňodolinskom rudnom poli sa Cu ruda ťažila na štyroch ložiskách: Piesky, Richtárová, Haliar a Polkanová. Prvé písomné správy o ťažbe medi v tejto oblasti pochádzajú z 11. storočia, aj keď ťažba na Pieskoch dokázateľne prebiehala už v eneolite (Točík a Bublová, 1985). Najskôr sa ťažila medená a strieborná ruda v Starých Horách (Haliar) a neskôr sa ťažba rozšírila ďalej na juh do oblasti Richtárovej a Španej Doliny. Priemerná kvalita rudy ložiska bola 0,54 % Cu, kvalita flotačného koncentrátu 18,27 – 20,75 % Cu a výťažnosť bola ~ 60 %. Počas niekoľkých stáročí sa v okolí Španej Doliny vyťažilo ~ 67 000 t medi (Košera (ed.), 1986 – 1990). Cu-ložisko sa nachádza v horninách kryštalinika, v drobách a arkózach permského veku. Hlavným minerálom je tetraedrit a tennantit, vedľajším chalkopyrit, siderit, barit, pyrit, galenit, sfalerit, bornit.

V okolí Ľubietovej prebiehala ťažba na troch ložiskách: Podlipa, Svätodušná a Kolba. Podľa archeologických údajov sa tu med' ťažila už v dobe bronzovej. Prvé písomné údaje o baníctve pochádzajú z čias Anjuovcov, z r. 1340 (Bergfest, 1951). Popri medi sa získavalo v malom množstve aj zlato. Najväčší rozmach v ťažbe bol v 15. a 16. stor. a trval takmer 200 rokov. V 18. stor. prevládala ťažba Fe nad Cu. Úplné ukončenie banskej činnosti nastalo v r. 1863. Najvýznamnejším bolo ložisko Podlipa. Cu ruda obsahovala veľké množstvo Ag a jej kovnosť bola 4 – 23 % Cu. Jej kvalitu znižoval obsah P. Na ložisku Podlipa sa vyťažilo v priebehu 500 rokov cca 25 000 t Cu (Bergfest, 1951). Podobne ako v špaňodolinskom rudnom poli sa mineralizácia nachádza v sedimentárnych horninách permu a v horninách kryštalinika. Hlavnými minerálmi na Ľubietovských ložiskách sú tetraedrit, tennantit, chalkopyrit, pyrit, Ni-Co sulfidy, siderit. Na ložisku Podlipa bola dobre vyvinutá oxidačná a cementačná zóna, z ktorej sa v minulosti získavala rýdza med' a kuprit (Bergfest, 1951).

Po ťažbe Cu – rudy vznikli v oboch územiach rozsiahle haldy. V dôsledku oxidácie a rozkladu primárnych sulfidov vznikla na haldách široká škála sekundárnych minerálov: chalkantit,

bieberit, melanterit, síra, med', azurit, malachit, chryzokol, lirokonit, tyrolit, epsomit, devillín, danait, realgár, dawsonit alofán alunogén antlerit aurichalcit, bindheimit, brochantit, covellit, cyanotrichit, evansit, fausterit, goslarit, hexahydrit, chalkofylit, chlorit, chalkozín, jarosit, kuprit, langit, likoronit, manganomelán, posnjakit, pseudomalachyt, pyrofylyt, variscit, goethit, aragonit, sadrovec (Zipser, 1817; Zepharovich, 1859; Sedláčková in Novotný, 1960; Novotný, 1960; Ilavský, 1976; Kusein a Maťová, 2002; Figušová, 1977). Najvyšší obsah ťažkých kovov v sedimentoch hald v špaňodolinskom rudnom poli sa uvádza na lokalite Richtárová, a to 31,544 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ Cu a 164,49 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ Fe (Dubiel et al., 2011).

Odvalovalový materiál s obsahom Cu z lokality Piesky – Glezúr sa spracovával v úpravárni v Španej Doline, ktorá slúžila na výrobu medených koncentrátov s obsahom striebra. Neskôr sa v nej upravovala ruda z Banskej Štiavnice (Cu a Cu-Pb koncentrát) a v rokoch 1985 – 1993 sa vyrábali ortuťové koncentráty z ložiska Malachov – Veľká Studňa. Pred ukončením prevádzky v r. 1998 sa v nej spracovávala mastencovo-magnezitová surovina (Mészárosová, 2011). Tesne pod úpravárňou bolo vybudované odkalisko I., ktoré začalo činnosť roku 1963. Časť plochy odkaliska bola z ľavej strany zavázaná odvalovým materiálom z prieskumnej štôlne Ivan. Na toto odkalisko bolo v priebehu 15 rokov odtransportované 556 360 ton flotačného materiálu. Asi 120 m od úpätia starého odkaliska I. bolo založené nové odkalisko II., ktoré obsahovalo približne rovnaké množstvo materiálu. Obidve odkaliská vytvárajú v doline Banského potoka kaskádu, ktorú v hornej časti nad starým odkaliskom umocňuje čelo odvalov Ferdinandovej šachty (Mazúrek, 1993). Zmenou úpravárenského materiálu sa prudko zvýšili koncentrácie potenciálne toxických prvkov na odkalisku.

Podobne ako v Španej doline aj haldy na lokalite Podlipa obsahujú širokú škálu sekundárnych minerálov. Pre niektoré z nich je Podlipa typovou lokalitou: libethenit (Breithaupt, 1823), pseudomalachit, reichenbachit, ludjibait (Hyršl, 1991), mrázekit (Řídkošil et al, 1992),

malachyt, brochantit (Povondra a Řídkošil, 1980), cyanotrichit (Čech a Láznicka, 1965), langit (Řídkošil, 1982). Z lokality Svätodušná je najznámejší euchroit (Breithaupt, 1823) nachádzajúci sa s povlakmi azuritu a malachitu, anabergit, brochantit (Doubek a Malec, 1977), tirolit, strašimirit, klinoklas, olivenit, aurichalcit (Řídkošil a Medek, 1981).

Sedimenty haldového materiálu obsahujú nad 2,64 % Fe, viac ako 10 % Cu, 34 – 1258 ppm Mn, 7 – 289 ppm As, 8 – 130 ppm Pb, 5,1 – 96,3 ppm Co, 7 – 62 ppm Sb a 7,8 – 62,1 ppm Ni, do 10 ppm U a do 35 ppm Th (Andráš et al., 2009).

Naša práca na predmetných lokalitách je v súčasnosti zameraná na štúdium oxidácie a rozkladu primárnych sulfidov haldového a odkaliskového materiálu, štúdium väzby toxických prvkov na sekundárne minerálne fázy a stanovenie vplyvu ich precipitácie na migráciu sledovaných prvkov. Predbežné výsledky sú v súčasnosti v štádiu spracovania.

Pod'akovanie: Práca je podporovaná projektom APVV-0663-10 „Štúdium kontaminácie banskej krajiny toxickými prvkami na vybraných Cu-ložiskách a možnosti jej remediácie“ a realizovaná v rámci Centra excelentnosti APVV VVCE-0033-07 „Výskumno – vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálóvú technológiu - SOLIPHA“.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bergfest A., 1951:** Banictvo v Lubietovej na medenu rudu. Manuskript, Archív ŠÚBA, Banská Štiavnica, 89 s.
- Breithaupt F. A., 1823:** Volständige Charakteristik des Mineral System. 267 s.
- Čech F., Láznicka P., 1965:** Cyanotrichit z ložiska medených rúd od Lubietové Acta Univ. Carol., Geolo., 3, s. 149 – 155.
- Doubek Z., Malec J., 1977:** Brochantit od Lubietové u Banské Bystrice. Čas. Mineral. Geol., 22, 3, s. 332. Praha
- Dubiel J., Aschenbrenner Š., Štrba T., 2011:** Ťažké kovy v banskej lokalite Špania Dolina a ich potenciál. Interaktívna konferencia mladých vedcov 2011, ISBN 978-80-970712-1-9.
- Figušova M., 1977:** Sekundárne minerály medi z lokality Špania Dolina. Rigor. Práca. Manuskript, Archív PRIF UK, Bratislava.
- Hyršl J., 1991:** Three polymorphs of Cu₅(PO₄)₂(OH)₄ from Lubietová, Czechoslovakia. N. Jb. Miner. Mh., H. 6, p. 281 – 287.
- Ilavský J., 1976:** Stratiform Copper Deposit of the Western Carpathians, Czechoslovakia. Econ. Geol., str. 71, Londýn.
- Koděra M., (ed.) 1986 - 1990:** Topograficka mineralógia Slovenska. I-III. Veda, Bratislava, 1592 s.
- Kusein M. a Maťova V., 2002:** Komplexne zhodnotenie zatvoreného ložiska Špania Dolina. MŽSR, AuREX TRADE s.r.o Banska Bystrica. Manuskript, Archív ŠGÚDŠ.
- Mazúrek J., 1993:** Prírodno – technické systémy v Banskej oblasti Špania Dolina – Staré Hory. Zborník Slovenského banského múzea, roč. XVI., 1993, s. 7 – 22.
- Mészárosová, 2011:** Prieskum a sanácia areálu bývalej úpravne rúd v Španej Doline. Znečistené územia Banská Štiavnica 2011, s. 87.
- Novotný J., 1960:** Mineralogicko – geochemický vyzkum lokality Špania Dolina – Piesky. Manuskript, archív ŠGUDŠ Bratislava.
- Povondra P., Řídkošil T., 1980:** Brochantit z Pieskú a Lubietové u Banské Bystrice. Acta Univ. Carol., Geol., s. 1 – 2, 1 – 8.
- Řídkošil T., Šrein V., Fábry J., Hybler J., Maximov B. A., 1992:** Mrázekite a new mineral species and its crystal structure. Canad. Mineralogist, 30, p. 215 – 224.
- Řídkošil T., 1982:** The relation between posnjakite and langite. N. Jb. Miner. Mh., H. 1, s. 16-28.
- Řídkošil T., Medek Z., 1981:** Nové nálezy nerostú na lokalitě Svätoduška u Lubietové na středním Slovensku. Čas. Mineral. Geol., 26, 1, s. 91.
- Točík A. a Bublová M., 1985:** Príspevok k zaniknutej ťažbe medi na Slovensku. Štúdijské Zvesti Arch. Ústavu, 21, s. 47 – 72.
- Zepharovich V., 1859:** Mineralogisches Lexicon fur das Keisserthum Osterreich. I. Wilhelm Braumüller, Wien, s. 1-627.
- Zipser Ch. A., 1817:** Versuch eines topographisch-mineralogischen andbuches von Ungarn. C. F. Wigand. Oedenburg, 440 s.

HĽBKOVÁ ZONALITA PREMENEY ORGANICKEJ HMOTY V ZÁPADNOM A VÝCHODNOM ÚSEKU FLYŠOVÉHO PÁSMA

Ján Milička

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

ÚVOD

Predložený príspevok je súčasťou komplexného zhodnotenia vrtných prác vykonaných na vrtoch Alexander 1 a Korňa 1. Predstavuje organicko geochemické zhodnotenie vrtných jadier a výplachových úlomkov, ako aj uhl'ovodíkových médií získaných zo spomínaných vrto. Obsahovo a vecne nadväzuje na organicko-geochemické zhodnotenie širšieho okolia Mikovej a Korne, ktoré bolo vykonané hlavne na základe analýz povrchových vzoriek. Podáva predovšetkým obraz o východiskovom látkovom zložení, hĺbkovej distribúcii a tepelnej premene potenciálnych zdrojových hornín ropy a plynu, ako aj chemickú, resp. izotopickú prírodných plynov.

METODIKA

Jednotlivé typy analýz organickej hmoty boli vykonané predovšetkým na povrchových vzorkách a vrtných jadrách z hlbokých vrto naftového prieskumu, resp. základného geologického prieskumu. Jedná sa predovšetkým o pelitické horniny s variabilným zastúpením piesčitej a karbonátnej zložky. Väčšina analýz organickej hmoty hornín, teda pyrolýza Rock-Eval, mikrofotometria, flourescenčná mikroskopia, plynová chromatografia, analýza steránov a triterpánov) bola výkonná v pobočke ČGÚ Brno. Izotopické analýzy plynov boli vykonané na pracovisku ČGÚ Praha.

Elementárna analýza: obsah karbonátového uhlíka bol stanovený rozpustením pomletej vzorky v HCl a následnou infračervenou detekciou vznikajúceho oxidu uhličitého. Organický uhlík bol analyzovaný v dekalcinovaných vzorkách spálením v prúde kyslíka.

Pyrolýza Rock-Eval: predstavuje v súčasnosti štandardne používanú techniku pre rýchle posúdenie ropného potenciálu, typu kerogénu a stupňa zrelosti skúmanej horninovej vzorky.

Priamym meraním boli získané nasledujúce parametre: S1: obsah voľných uhl'ovodíkov (HC - hydrocarbons) na gram horniny; S2: obsah viazaných HC v kerogéne (mg HC/g hor.); Tmax:

teplota maxima pyrolytického efektu (°C). Z týchto parametrov boli pre ďalšiu interpretáciu vypočítavané nasledovné: HI - vodíkový index (hydrogene index): $HI = (TOC/S2) \cdot 100$ mg HC/gTOC; PI - index produkcie (production index): $PI = S1/(S1+S2)$; GP = genetický potenciál (genetic potential): $GP = S1 + S2$.

Mikroskopická

fotometria:

Mikrofotometrické merania vykonal autor v laboratóriách ČGS pobočka Brno na prístroji Leitz Wetzlar MPV-II podľa štandardne používanej metodiky (Stach et al., 1985): monochromatické svetlo ($\lambda = 546$ nm), kruhové fotometrické pole ($r = 1$ mm), kalibračný štandard - sklená prizma ($Ro = 1.24\%$). Merania boli vykonané v olejovej imerzii na leštených nábrusoch hornín s rezom kolmým na vrstevnatosť.

Plynová chromatografia: Metódou plynovej chromatografie bola analyzovaná alifatická frakcia extraktov hornín na prístroji Varian 3500 GC pri nasledovných podmienkach: kapilárna kolóna 30m potiahnutá filmom DB-1 hrúbky 0.1mm, vnútorný priemer 0.32mm; nosný plyn He; plameňovo ionizačný detektor (FID). Teplotný režim: zahrievanie od 50 do 100°C pri rýchlosti ohrevu 10°C/min a ďalej do 300°C pri rýchlosti ohrevu 3°C/min.

Analýza steránov a triterpánov: Poslednou etapou analýz alifatickej frakcie horninových extraktov bola analýza GC - MS. Analýzy boli vykonané na prístroji Hewlett-Packard HP 5988A vybavený 60m kapilárnou kolónou potiahnutou filmom DB-1 hrúbky 0.25mm, vnútorný priemer 0.25 mm, nosný plyn He o tlaku 160 kPa.. Teplotný režim: 50 - 110°C (10°C/min) a 110 - 320°C (2°C/min). Analýzy boli vykonané v režime SIM (selected ion monitoring).

Izotopické a chemické zloženie voľných a rozpustených uhl'ovodíkových plynov: Analýzy izotopového zloženia voľných a rozpustených uhl'ovodíkových plynov boli vykonané v laboratóriách ČGS Praha metodikou podľa Buzek a Michalíček (1989; Laboratórne metódy ČGÚ E4). Analýzy chemického zloženia plynov boli vykonané v Brnenskej pobočke ČGS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Charakteristika potenciálnych zdrojových hornín

Základnou charakteristikou zdrojových hornín, ktoré potenciálne môžu produkovať vo vhodných podmienkach prírodné uhľovodíky je dostatočný obsah celkového organického uhlíka (TOC). Z hľadiska celosvetovej literatúry, ako aj doterajších skúseností za potenciálne zdrojové horniny sa konvenčne považujú sedimenty s obsahom celkového rozptýleného organického uhlíka v množstve minimálne 0,5 hmotnostných % v ílovcoch. Zistené množstvo obsahu TOC vo vzorkách bolo tiež kritériom výberu pre realizáciu ďalších analýz.

Približne 2/3 analyzovaných povrchových vzoriek obidvoch prieskumných území spĺňa požadované kritérium pre potenciálne zdrojové horniny. Vzorky vrtných jadier majú všeobecne nižšie obsahy celkového organického uhlíka najmä vo väčších hĺbkach, nakoľko časť pôvodného (iniciálneho) organického uhlíka už bola počas geologickej histórie v procesoch diagenézy a katagenézy „spotrebovaná“.

Východná časť (oblasť Miková)

Hĺbková distribúcia celkového organického uhlíka indikuje potenciálne zdrojové horniny vo vzorkách hlbokých vrtov Zboj1, Zborov1 a Smilno1 v hĺbkovom intervale 2000 až 5500m vo východnom úseku flyšového pásma – širšie okolie prieskumného územia Miková. Kvalita týchto hornín, hodnotená na základe parametrov pyrolýzy Rock-Eval svedčí o minimálnej produkcii uhľovodíkov v súčasnosti z hlbších sekvencií týchto vrtov. Zdrojové horniny zachytené vrtom Alexander 1 sú charakterizované na obr. 1.

Povrchové vzorky v širšom i blízkom okolí Mikovej majú obsahy organického uhlíka podstatne vyššie (1 až 12 hm. %) pričom sedimenty s obsahom nad 2 hm. % rozptýlenej organickej hmoty už možno považovať za bohaté zdrojové horniny. Tomu zodpovedá aj pomerne vysoký reziduálny uhľovodíkový potenciál väčšiny vzoriek. Jedná sa o prvé jednotky kg uhľovodíkov na tonu horniny. Asi 8 % analyzovaných vzoriek má však uhľovodíkový potenciál oveľa vyšší (rádovo prvé desiatky kg HC/ t horniny), v najlepšom prípade to bolo až takmer 51 kg HC/t hor.; lokalita Kalná Roztoka, menilitové vrstvy).

Množstvo uhľovodíkov, ktoré je z daného obsahu celkového organického uhlíka hornina pri vhodných podmienkach schopná vyprodukovať závisí predovšetkým od typu organickej hmoty a v akých fyzikálno-chemických podmienkach sedimentácie. Kvalita kerogénu bola posudzovaná

najmä na základe distribúcie n-alkánov a obsahu vodíka (parameter HI pyrolýzy Rock-Eval. Najlepší typ kerogénu (typ III-II terestricko morský, resp typ II morský), indikovaný parametrami pyrolýzy Rock-Eval a plynovej chromatografie obsahujú sedimenty cergovských a menilitových vrstiev, ktoré pochádzajú z povrchových odkryvov v dukelskej jednotke. V prípade ďalších súvrství dukelskej jednotky sa jedná prevažne o terestrický typ kerogénu (III). Sedimenty magurskej jednotky obsahujú podobne prevažne terestrický typ kerogénu (III) a celkovo je kvalita zdrojových hornín dukelskej a magurskej jednotky približne porovnateľná.

Západná časť (oblasť Turzovka)

V okolí prieskumného územia Korňa je na Slovensku len málo hlbokých vrtov (FPJ1 Oravská Polhora), z toho dôvodu boli zbrané do úvahy aj výsledky vrtov na moravskej strane publikované napr. v práci Krejčí et al. (1996). Z hľadiska obsahu celkového organického uhlíka spĺňajú väčšinou sedimenty týchto kritériá pre zdrojové horniny uhľovodíkov aj do väčších hĺbok, kde je však, podobne ako vo východnom úseku značná časť iniciálneho organického uhlíka už spotrebovaná v procesoch diagenézy a katagenézy. V dôsledku tejto premeny je už aj značná časť uhľovodíkového potenciálu vyčerpaná, reziduálny zdrojový potenciál sa pohybuje v závislosti od stupňa premeny v rozmedzí od 0,10 po 2 kgHC/t horniny. Zdrojové horniny zachytené vrtom Korňa 1, realizovaným posledným vrtom v tejto oblasti na Slovensku sú charakterizované na obr. 1.

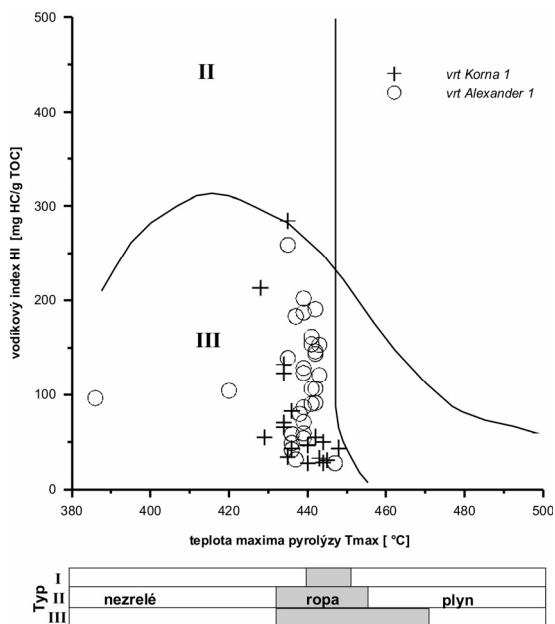
Povrchové vzorky prieskumného územia Korňa pochádzajú predovšetkým z magurskej, ale aj zo sliezskej jednotky a obsah celkového organického uhlíka sa pohybuje od 0,2 do 1,5, v niekoľkých prípadoch rádovo v prvých jednotkách, maximálne do 6 hm.%. Uhľovodíkový potenciál analyzovaných vzoriek je relatívne nižší, ako v prípade Mikovej (do 3 kgHC/t horniny), avšak na podstatne menšom množstve vzoriek.

Z hľadiska typu kerogénu sa v prípade doteraz analyzovaných vzoriek jedná o terestrický typ III odvodený od zvyškov kontinentálnych rastlín (obr. 1).

Stupeň premeny organickej hmoty

Miera premeny organickej hmoty vzoriek vrtných jadier z hlbokých vrtov obidvoch prieskumných území (obr. 2) je hodnotená najmä na základe odraznosti vitrinitu. Z nameraných hodnôt možno konštatovať, že premena týchto hornín v súčasnosti je na úrovni produkcie

kondenzátu až suchého plynu (termogéneho metánu) a to často už v hĺbkach blízko pod povrchom. V termínoch uhoľno-petrografickej klasifikácie zodpovedá zistený stupeň premeny štádiu čierneho uhlia až antracitu. Z hľadiska súčasnej hĺbkovej pozície týchto vzoriek ide o reliktné štádium tvorby metánu, t.j. štádium, ktoré bolo dosiahnuté v geologickej minulosti (pravdepodobne na rozhraní oligocénu a spodného miocénu) v podstatne väčších hĺbkach a pri vyšších horninových teplotách. Po výzdvihu a následnej erózií zostal tento stav zakonzervovaný a v oblastiach spomínaných hlbokých vrtov možno len v najhlbších častiach flyšových sekvencií teoreticky predpokladať aktívnu tvorbu plyných uhoľvodíkov.



Obr. 1: Typ kerogénu vo vrtoch Korňa1 a Alexander1 na základe pyrolýzy Rock Eval

Východná časť (oblasť Miková)

Najpriaznivejší, t.j. najnižší stupeň premeny povrchových vzoriek prieskumnej oblasti Miková ($R_o = 0,46 - 1,0\%$, resp. $T_{max} = 434 - 470$ °C) bol zistený z menilitových a cergovských vrstiev (vrchný eocén až oligocén) na lokalitách Kalná Roztoka, Ulič, Ruská Volová, Nová sedlica, Starina, Snina, Krásny Brod, Čertižné, Palota, Driečna, Parihuzovce, Svetlice, Medzilaborce a Miková.

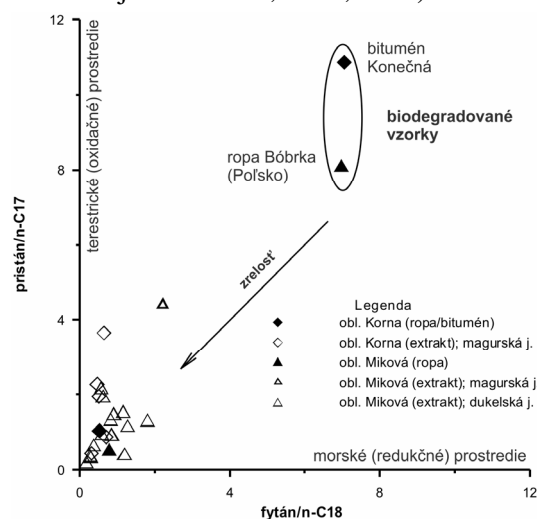
Západná časť (oblasť Korňa)

Najpriaznivejší stupeň premeny povrchových vzoriek prieskumnej oblasti Korňa ($R_o = 0,46 - 1,0\%$, resp. $T_{max} = 437 - 455$ °C; tab. 6) bol zistený vo vrchnoeocénnych až oligocénnych sedimentoch Sliezskej a čiastočne aj Magurskej jednotky na lokalitách Klin, Hlavica,

Konečná, Vyšná Korňa, Marejkovci, Riečky, Makov.

Organicko-geochemická korelácia organickej hmoty a povrchových prejavov uhoľvodíkov

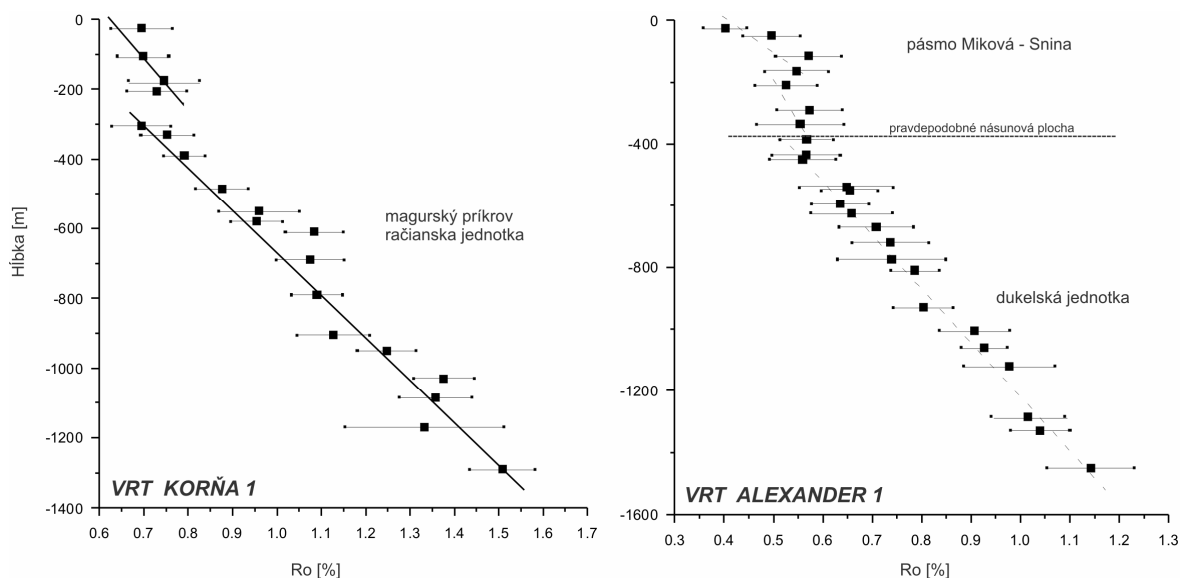
V prípade chemických analýz horninových extraktov, rôp a bituménu z vrtov Korňa1 a Alexander1, ako aj širšieho okolia prieskumných oblastí Korňa a Miková sa pri týchto koreláciách vychádzalo predovšetkým z podobnosti celkovej distribúcie n-alkánov, z pomeru n-alkánov voči izoprenoidom (obr. 3), komponentnej analýzy, tiež z distribúcie triterpánov a steránov C_{27} , C_{28} a C_{29} (bližšie údaje in Milička, 1999; 2000).



Obr. 3: Vzťah izoprenoidov voči n-alkánom v extraktoch a ropách prieskumných území Miková a Korňa

Korelácie n-alkánov voči izoprenoidným uhoľvodíkom indikuje zrelé štádium kerogénu z hľadiska tvorby ropných uhoľvodíkov. Tejto zrelosti zodpovedá aj ropa z oblasti Korne a Mikovej. Ropa z poľskej lokality Bóbrka, ktorá z hľadiska geologických podmienok a zrelosti zodpovedá oblasti Miková a pevný bitumén z lokality Konečná (prieskumná oblasť Korňa) vykazujú výraznú prevahu izoprenoidov voči n-alkánom, spôsobenú bakteriálnou degradáciou v povrchových, resp. blízko podpovrchových podmienkach.

Chemické a izotopické zloženia uhlíka metánu, resp. v niektorých prípadoch aj etánu a propane bolo podrobnejšie zhrnuté v príspevku Milička (2003). Možno stručne zhrnúť, že plyny z oboch hodnotených lokalít predstavujú termogénne metánové plyny, ktoré vznikajú v rámci procesu tvorby ropy, najmä prevaha metánu voči vyšším uhoľvodíkom z vrtu Korňa 1, ako aj vyššia hodnota $\delta^{13}C$ metánu (-37 ‰) svedčia o vyššej termickej zrelosti kerogénu na tejto lokalite.



Obr. 2: Stupeň tepelnej premeny kerogénu vo vrtoch Korňa1 a Alexander1 na základe odraznosti vitrinitu

ZÁVER

Chemické a izotopické zloženie analyzovaných metánových plynov z oblasti flyšového pásma poukazujú na ich vzájomnú geochemickú a genetickú príbuznosť, ale rozdielny stupeň termickej zrelosti. V prípade vzoriek plynov z vrto Korňa1, ako aj Alexander1 sa jedná o sprievodné metánové plyny geneticky späté s procesom torby ropných uhl'ovodíkov, pričom uhl'ovodíkové plyny z Korne vznikli vo vyššom štádiu termickej zrelosti.

Korelácie n-alkánov voči izoprenoidným uhl'ovodíkom indikuje zrelé štádium kerogénu z hľadiska tvorby ropných uhl'ovodíkov. Tejto zrelosti zodpovedá aj ropa z oblasti Korne, resp. distribúcia n-alkánov hexánového extraktu vody z vrtu Alexander 1, pričom ropa z Korne je, podobne ako indikujú uhl'ovodíkové plyny, termicky zrelšia.

Z hľadiska naftovo geologického prieskumu predstavuje existencia a chemické zloženie plynov a rôp dôkaz, že vo vhodných hĺbkach tohto územia došlo k aktívnej tvorbe ropných a sprievodných plynných uhl'ovodíkov a ich následnej akumulácii, t.j., že pochované zdrojové horniny sa nachádzajú v tzv. hlavnej fáze tvorby uhl'ovodíkov (ropné okno).

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantovou agentúrou VEGA, Projekt č. 1/0389/10

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Buzek F. a Michalíček M., 1989:** Izotopie ropných uhl'ovodíkov a bitumenů (vývoj metodiky a aplikace). MS, archív ÚÚG Brno
- Krejčí O., Franců J., Poelchau H.S., Müller P & Stráník Z., 1996:** Tectonic evolution and oil and gas generation at the border of the North European Platform with the West Carpathians (Czech Republic). In: Wessely G. & Liebl W. (eds.), Oil and Gas in Alpidic Thrustbelts and Basins of central and Eastern Europe. EAEG Spec. Publication No. 5, Geological society, London, 177–186
- Milička J., 2003:** Zhodnotenie povrchových prejavov uhl'ovodíkov v oblasti prieskumných území Miková a Korňa. Geochémia 2003. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 104–106.
- Milička J., 1999:** Organicko-geochemické zhodnotenie analýz vrtných jadier, výplachových úlomkov, chemického a izotopického rozboru plynov, zloženia rôp a extraktov hornín z vrto Alexander 1 a Korňa 1. MS, čiastková záv. správa, archív VVNP. 29 s.

VYUŽITIE OXIDAČNÝCH ČINIDIEL PRI ODSTRAŇOVANÍ ŤAŽKO DEGRADOVATELNÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK Z HORNINOVÉHO PROSTREDIA

Barbora Milová, Milan Siska, Vladimír Malý

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábřežie arm. gen. L. Svobodu 5, Bratislava
siska@vuvh.sk, maly@vuvh.sk

ÚVOD

Výskum využitia oxidačných činidiel pri odstraňovaní ťažko degradovateľných organických látok z horninového prostredia prebieha v rámci spoločného projektu SAV a VÚVH, s názvom: „Nové mikrobiálne izoláty obsahujúce gény katabolických a detoxikačných dráh, a ich využitie v biotechnológii“.

Experimenty sme zamerali na odstraňovanie ťažko degradovateľných organických látok z horninového prostredia predoxidáciou peroxidom vodíka, ktorá predstavuje predstupeň následnej biodegradácie týchto látok pomocou izolovaných bakteriálnych kmeňov.

METODIKA

Pre laboratórny výskum sme použili vzorky znečistenej pôdy z opusteného areálu chemického podniku v Bratislave. Oxidáciu organických látok peroxidom vodíka sme realizovali v laboratórnych podmienkach pomocou nádobkových a kolónových pokusov.

Sériou experimentov v uzavretých nádobách sme skúmali vplyv rôznej koncentrácie a dĺžky expozície oxidačného činidla na transformáciu cieľových látok. Do sklenených nádobiek sme aplikovali rovnaké navážky preosiatej vzorky pôdy a rovnaké objemy roztoku peroxidu vodíka s rôznou koncentráciou. Po následnom miešaní sme pevnú a kvapalnú fázu oddelili filtráciou. Pri vzorkách s rovnakou koncentráciou oxidačného činidla sme menili dobu kontaktu pevnej a kvapalnej fázy.

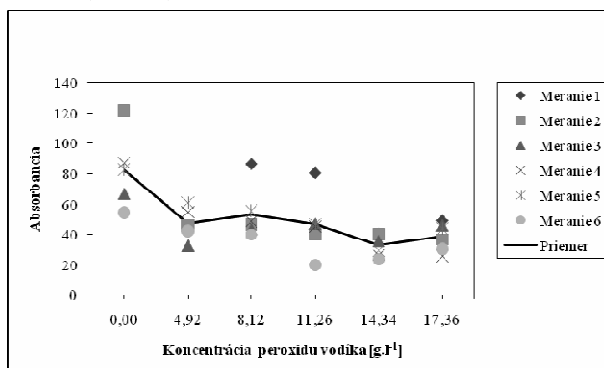
Pri kolónových pokusoch sme k pôdnym vzorkám pridávali rôzne koncentrované roztoky oxidačného činidla, pričom každú kolónu sme oxidačným činidlom premývali viacnásobne.

Transformáciu skúmaných látok po oxidácii sme vyvodzovali zo spektrometrického stanovenia absorbancii pôdných extraktov a extraktov pôdných výluhov. Po sérii týchto stanovení sme realizovali GC-MS analýzy výluhov oxidovaných vzoriek pôd.

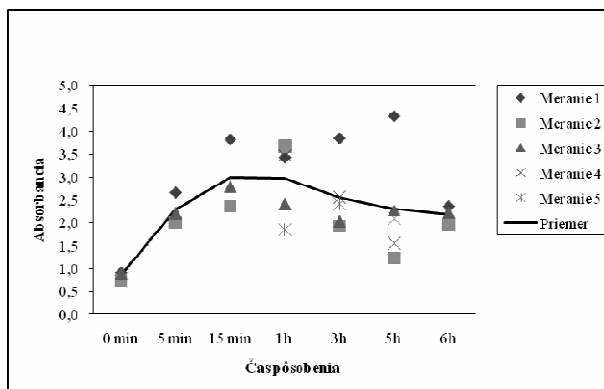
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky získané z nádobkových experimentov poukazujú na kladnú koreláciu medzi celkovým poklesom v absorbancii extraktov oxidovaných pôdných vzoriek a zvyšujúcou sa koncentráciou aplikovaného oxidačného činidla. Pri koncentracii 17,36 g.l⁻¹ absorbancia extraktov klesla najviac o 53,09 % v porovnaní so slepým pokusom (Obr. 1).

V priebehu pôsobenia oxidačného činidla nasledoval zjavný pokles v absorbancii extraktu pôdnej vzorky v časovom rozmedzí cca. 15 – 60 minút (Obr. 2).



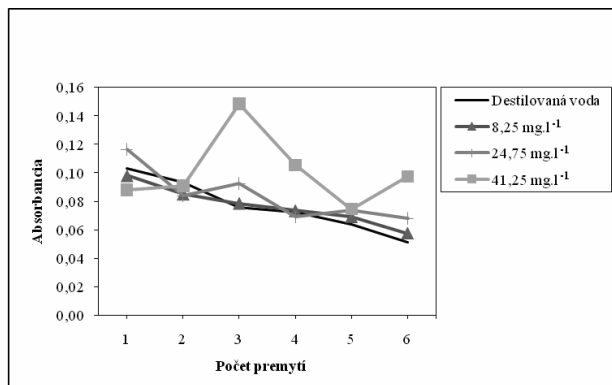
Obr. 1: Závislosť absorbancie extraktov vzoriek kontaminovanej pôdy od koncentrácie peroxidu vodíka po 3 hodinách oxidácie



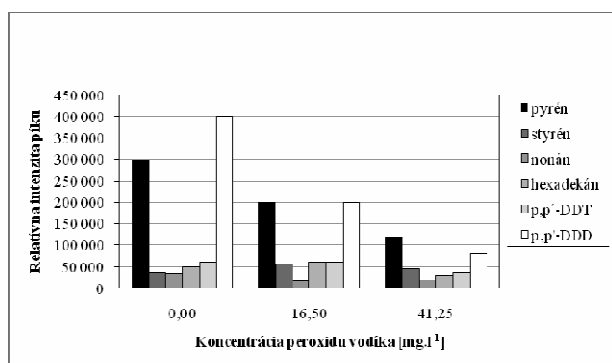
Obr. 2: Časová závislosť pre absorbanciu extraktov vzoriek kontaminovanej pôdy po oxidácii peroxidom vodíka s koncentráciou 17,36 g.l⁻¹

Pri kolónových pokusoch viedla opakovaná aplikácia oxidačného činidla k postupnému znižovaniu absorbancie v extraktov pôdnych výluhov, čo môžeme vysvetliť vymývaním a transformáciou pôvodných organických látok po ich oxidácii v kolónach (Obr. 3).

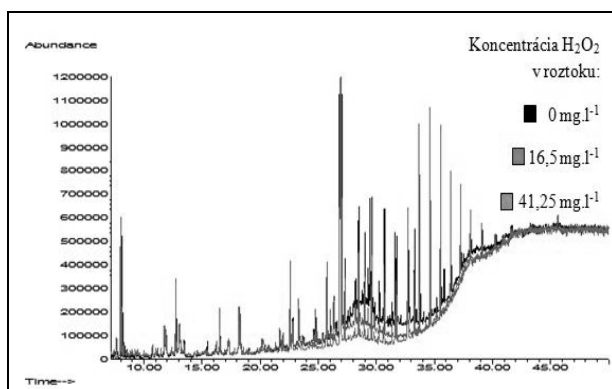
Výsledky GC-MS analýzy potvrdili, že so vzrastajúcou koncentráciou peroxidu vodíka klesá relatívny obsah sledovaných látok vo výluhu z kolón (Obr. 4 a 5).



Obr. 3: Absorbancia extraktov jednotlivých pôdnych výluhov pri násobnom premývaní pôdnych vzoriek peroxidom vodíka v kolónach



Obr. 4: Stanovený relatívny obsah vybraných látok v extraktov výluhov pôdnych vzoriek po aplikácii oxidačného činidla s rôznou koncentráciou.



Obr. 5: GC-MS analýza extraktov prvého výluhu pôdnych vzoriek z kolón

ZÁVER

Po aplikácii peroxidu vodíka do vzoriek pôd znečistených ťažko degradovateľnými organickými látkami sa absorbancia pôdnych extraktov a extraktov pôdnych výluhov znižovala v závislosti od vzrastajúcej koncentrácie použitého oxidačného činidla. Výsledky týchto pokusov poukazujú na možnosti využitia chemickej predoxidácie, ktorá predchádza biologickej degradácii v in-situ sanačných technológiách.

V nadväznosti na chemickú predoxidáciu prebiehajú v súčasnosti aj testy biodegradácie. Ich cieľom je vyšpecifikovať najvhodnejšie bakteriálne izoláty a optimálne podmienky pre biologickú transformáciu zostatkových medziproduktov chemickej oxidácie. Pri týchto experimentoch využívame respirometrické testy a meranie absorbancí extraktov biologicky transformovaných pôdnych vzoriek a ich výluhov.

Pod'akovanie: Práca bola vytvorená pri realizácii projektu ITMS 26240220010 operačného programu Výskum a vývoj podporovaného EU (z Európskeho fondu regionálneho rozvoja).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Goi A., Trapido M., Kulik N., 2009: Contaminated soil remediation with hydrogen peroxide oxidation. *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2, 3, 144-148.
- Kupka D., Sekula P., Tischler O., Briančin J., 2006: Biologická degradácia polycyklických aromatických uhľovodíkov v pôde znečistenej uhoľným dechtom. *Acta Montanistica Slovaca*, 11, 314-320.
- Samanta, S. K., Sing, O. V., Jain, R. K., 2002: Polycyclic aromatic hydrocarbons, environmental pollution and biodegradation. *Trends in Biotechnology*, 20, 6, 243-248.

PROFILOVÉ GAMASPEKTROMETRICKÉ MERANIA V MALÝCH KARPATOCH

Andrej Mojzeš¹, Silvia Kellerová²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 84215 Bratislava, SR,
mojzes@fns.uniba.sk

²Víglašská 3, 85107 Bratislava, SR, kellerova@centrum.sk

ÚVOD

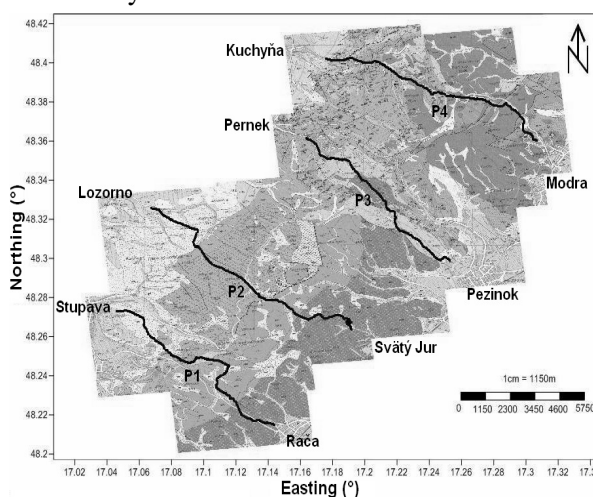
Povrchové in situ gamaspektrometrické merania boli realizované v južnej časti Pezinských Karpát (južná časť pohoria Malých Karpát) počas leta a jesene 2010. Profilový prieskum bol zameraný na zhodnotenie prírodnej rádioaktivity horninového a pôdneho prostredia, na vypapovanie horninových blokov na základe ich rozdielnej rádioaktivity a na koreláciu a konfrontáciu zistených hraníc so známou distribúciou geologických a geochemických horninových litotypov.

METODIKA MERANIA A CHARAKTERISTIKA ŠTUDOVANÉHO ÚZEMIA

Merania boli vykonané prenosným gamaspektrometrom GS256 (výrobca Geofyzika Brno, Československo) v povrchovej 2π geometrii. Použitie tohto prístroja v geologickej praxi je všeobecne rozšírené. Gamaspektrometer má 256-kanálový analyzátor spektra a NaI (Tl) scintilačný detektor o rozmeroch 76x76 mm. Počet impulzov gama žiarenia zaregistrovaných za 120 sekúnd na každom meracom bode bol prepočítaný na hmotnostné koncentrácie ^{40}K (% K), ^{238}U (ppm eU) a ^{232}Th (ppm eTh) a celková gama aktivita je prezentovaná v jednotkách koncentrácie ekvivalentného uránu (1 Ur ~ 1 ppm eU).

Štyri prieskumné profily smeru SZ-JV boli naprojektované priečne cez horský masív Pezinských Karpát v oblasti medzi obcami Stupava, Rača, Modra a Kuchyňa (obr. 1): prvý profil (P1) medzi Račou a Stupavou, druhý profil (P2) medzi Svätým Jurom a Lozornom, tretí profil (P3) medzi Pezinkom a Pernekom a štvrtý profil (P4) medzi Modrou (Harmóniou) a Kuchyňou. Celkom bolo zameraných 1039 bodov, čo pri kroku merania 40, resp. 50 m predstavovalo dĺžku približne 40 km (cca 10 km na profil). Pozícia každého meracieho bodu bola zameraná pomocou GPS vo WGS84 súradniciach zemepisnej šírky a dĺžky.

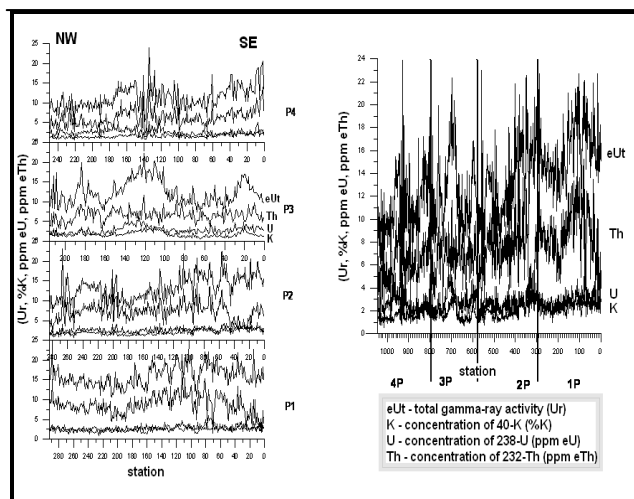
Geologická stavba študovaného územia je pestrá (obr. 1). Vo všeobecnosti juhovýchodné polovice všetkých profilov (okrem profilu P3, ktorý takmer celý) ležia na paleozoickom kryštalickom podloží budovanom magmatickými (granity, granodiority a tonality) alebo metamorfovanými (fylitické bridlice, fylity, ruly, svory) horninami. Severozápadné časti profilov ležia väčšinou na mezozoických, neogénnych a kvartérnych horninách.



Obr. 1: Geologická mapa študovaného územia (Káčer et al., 2005) s prieskumnými profilmi

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Realizovaný gamaspektrometrický prieskum potvrdil, že horniny študovaného územia vykazujú strednú až nízku úroveň rádioaktivity (Matolín, 1976; Daniel et al., 1996) (obr. 2). Najvyššie hodnoty rádioaktivity patria hrubozrnným granitom a granodioritom bratislavského masívu, pričom obsah tória je u nich nižší (2.7 % K, 3.5 ppm eU, 7.4 ppm eTh a 16.5 Ur). Stredne zrnité muskovitické granity a granodiority majú rovnaké alebo trochu nižšie hodnoty s vyšším obsahom tória (2.6 % K, 2.9 ppm eU, 10.1 ppm eTh a 17.0 Ur). Najnižšie hodnoty spomedzi magmatických hornín majú granodiority a tonality modranského masívu (1.7 % K, 2.3 ppm eU, 6.1 ppm eTh a 11.2 Ur).



Obr. 2: Výsledky meraní rádioaktivity hornín

Veľmi vysoké hodnoty rádioaktivity vykazujú fylity a fylitické bridlice (2.2 % K, 2.9 ppm eU, 7.9 ppm eTh a 14.6 Ur), nižšie hodnoty rádioaktivity majú ruly a pararuly (1.6 %K, 3 ppm eU, 7 ppm eTh a 12.1 Ur). Svory a metakvarcity vykazujú väčšinou vyššie obsahy U a Th (2.2 % K, 2.7 ppm eU, 8.6 ppm eTh a 14.7 Ur). Najnižšie hodnoty rádioaktivity spomedzi všetkých kryštalických hornín majú jemnozrnné a stredne zrnité amfibolitové telesá (1.7 % K, 2.2 ppm eU, 5.4 ppm eTh a 10.8 Ur). Mezozoické horniny sú reprezentované nízkymi hodnotami rádioaktivity. Jurské vápence (1.4 % K, 2.3 ppm eU, 5.8 ppm eTh a 9.8 Ur) sú charakteristické nižšími hodnotami ako vápence triasu (1.9 % K, 2.8 ppm eU, 8.9 ppm eTh a 13.5 Ur). Neogénne pieskovce, konglomeraty a štrky vykazujú veľmi nízke hodnoty (1.6 % K, 2 ppm eU, 5.4 ppm eTh a 10.5 Ur), zatiaľ čo kvartérne deluviálne sedimenty majú vyššie hodnoty (2.1 % K, 2.7 ppm eU, 7.6 ppm eTh a 13.6 Ur) v porovnaní s fluviaálnymi (1.9 % K, 2.4 ppm eU, 6.3 ppm eTh a 11.9 Ur).

Výsledky prieskumu sú prezentované prehľadne v tabuľke č. 1, ktorá uvádza priemerné hodnoty koncentrácií K, U, Th a celkovej gama aktivity pre jednotlivé litotypy hornín Pezinských Karpát.

ZÁVER

Merania potvrdili v zhode so staršími prácami nízku až strednú rádioaktivitu hornín študovanej oblasti. Najvyššie hodnoty vykazujú granity až granodiority. K horninám s najnižšou rádioaktivitou patria amfibolity a jurské vápence.

Pod'akovanie: Tento príspevok bol vypracovaný v rámci riešenia projektov VEGA 1/0468/10 "Priestorové a časové prejavy nenasýtenej zóny v geofyzikálnych poliach" a

VEGA 1/0747/11 "Geovalidácia krasových foriem a objasnenie genézy závrtovej na vybraných plošinách Malých Karpát".

Litotyp	Priemerné hodnoty			
	K	U	Th	(Ur)
Granity až granodiority Ba typ	2,7	3,5	7,4	16,5
Granodiority až tonality Modra typ	1,7	2,3	6,1	11,2
Leukokrátne granity až granodiority	2,6	2,9	10,1	17,0
Fylity a fylitické bridlice	2,2	2,9	7,9	14,6
Ruly a pararuly	1,6	3,0	7,0	12,1
Grafitické bridlice a metakvarcity	2,2	2,7	8,6	14,7
Amfibolity	1,7	2,2	5,4	10,8
Jurské vápence	1,4	2,3	5,8	9,8
Kremito-ílovité vápence so siliciti	1,9	2,8	8,9	13,5
Deluviálne hlinito-kremité svahoviny	2,1	2,7	7,6	13,6
Fluviaálne piesčité až štrkovité hliny nív potokov	1,9	2,4	6,3	11,9
Pieskovce, zlepenca, štrky	1,6	2,0	5,4	10,5

Tab.1: Obsahy K, U a Th (v ppm) v horninách Pezinských Karpát (Kellerová, 2011)

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Daniel, J., Lučivjanský, L., Stercz, M., 1996: Geochemický atlas Slovenska, časť IV.- Prírodná rádioaktivita hornín. MŽP, Bratislava, 88 s.
- Káčer, Š., Antalík, M., Lexa, J., Zvara, I., Fritzman, R., Vlachovič, J., Bystrická, G., Brodianska, M., Potfaj, M., Madarás, J., Nagy, A., Maglay, J., Ivanička, J., Gross, P., Rakús, M., Vozárová, A., Buček, S., Boorová, D., Šimon, L., Mello, J., Polák, M., Bezák, V., Hók, J., Tet'ák, F., Konečný, V., Kučera, M., Žec, B., Elečko, M., Hraško, L., Kováčik, M. a Pristáš, J., 2005: Slovenská republika – digitálna geologická mapa 1:50 000 a 1:500 000. Záverečná správa. Geofond, Bratislava.
- Kellerová, S., 2011: Profilová gamaspektrometria v Malých Karpatoch – meranie a spracovávanie údajov. Diplomová práca. PriF UK, Bratislava, 72 s.
- Matolín, M., 1976: Rádioaktivita hornín Západných Karpát. Karlova Univerzita, Praha.

VPLYV PÔDNYCH PODMIENOK NA SPRÁVANIE SA ATMOSFÉRICKÝCH KONTAMINANTOV (Cd, Pb, Hg) VO VYSOKOHORSKÝCH PÔDACH SLOVENSKA

Alexandra Pažická^{1,2}

¹Prírodovedecká fakulta UK v Bratislave, Katedra geochémie, Mlynská dolina, 842 15, Bratislava,
pazicka@fns.uniba.sk

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 81704 Bratislava

ÚVOD

Emisie ťažkých kovov môžu byť transportované ďaleko od zdroja kontaminácie a následne sa prepadovými mechanizmami kumulujú najmä v pôdach a vo vodách (Bowen, 1979, Colbeck, 2008). Môžu takto narušiť citlivé prvky ekosystémov, postupne sa koncentrovať v potravinovom reťazci, a ohroziť teda aj zdravie človeka. Preto je nevyhnutné poznať správanie sa prvkov v pôdach a vedieť zhodnotiť možné riziko, ktoré obsah prvku v pôde predstavuje pre ostatné zložky životného prostredia.

Z tohto dôvodu prijala UNECE v roku 1979 Dohovor o diaľkovom znečisťovaní ovzdušia prechádzajúcom hranicami štátov (CLRTAP), a v roku 1998, ako súčasť Dohovoru, Protokol o ťažkých kovoch, ktorý Slovenská republika ratifikovala v roku 2003. Na posúdenie súčasného stavu kontaminácie pôd bol pre prácu v rámci Dohovoru a jeho protokolov prijatý koncept tzv. kritických záťaží (UNECE, 2004).

Cieľom tohto príspevku je poukázať na osobitý vplyv pôd vysokých pohorí Západných Karpát na zachytávanie prvkov (Cd, Pb, Hg), na to ako jednotlivé pôdne podmienky určujú profilovú dynamiku vnášaných prvkov a ukázať, že lokálne historické zdroje kontaminácie, ktoré sa neberú do úvahy, je potrebné zahrnúť do konceptu kritických záťaží.

METODIKA

Vzorky z diagnostických horizontov pôd boli odoberané z kopaných sond, z 21 pôdnych profilov lokalizovaných vo vysokohorských oblastiach Slovenska a 2 profilov v nižších nadmorských výškach.

Vzorky boli sušené v laboratórnych podmienkach, mierne podrvené a sitované za sucha na získanie frakcie pod 2mm. Táto frakcia bola použitá na pôdne a chemické analýzy. Analytické práce boli vykonané v AcmeLabs (Vancouver, Kanada), kde okrem základných chemických

analýz, bola stanovená aj asociácia 43 stopových prvkov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Atmosférický vstup prvkov sa odráža v obohatení povrchových horizontov pôd. V našich vzorkách bolo toto obohatenie evidentné porovnaním obsahov prvkov v A- a C-horizontoch jednotlivých profilov.

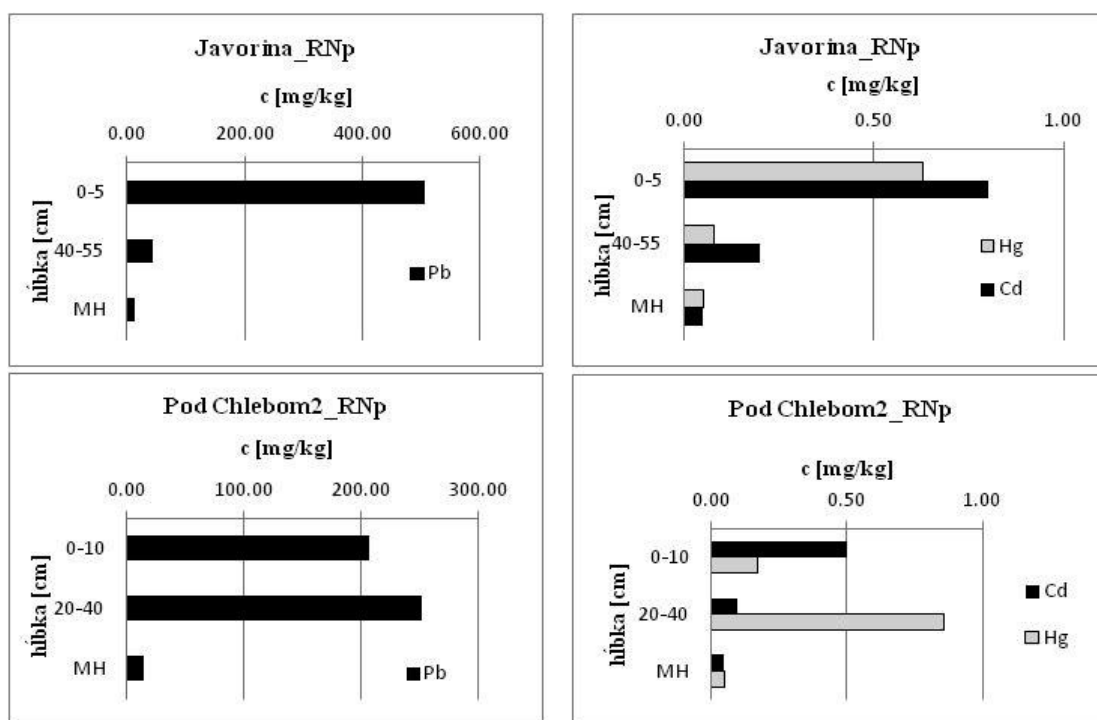
V porovnaní so vzorkami z nižších nadmorských výšok bolo výraznejšie povrchové obohatenie v profiloch z vysokohorských polôh.

Ortuť, známa svojou vysokou koreláciou s obsahom humusu v pôde, sa všeobecne akumuluje vo vrchných horizontoch. Rádovo vyššie obsahy ortuti v porovnaní s ostatnými pôdami však boli sledované v podzole (PZm) z Levočských vrchov. Je to spôsobené historickým atmosférickým vstupom ortuti z priemyselnej oblasti Spiša (Markušovce, Rudňany).

Distribúcia sledovaných prvkov (Pb, Cd, Hg) je určovaná najmä podmienkami pedogenézy. V príspevku prezentujeme črty profilovej dynamiky v štyroch rôznych pôdnych typoch.

Hoci boli pôdne profily Javorina a Pod Chlebom2 oba klasifikované ako ranker (RNp), profilová dynamika prvkov v nich je odlišná (Obr.1). V profile Javorina sú olovo a ortuť akumulované v A-horizonte. Naopak, v profile Pod Chlebom2 dochádza k migrácii Pb aj Hg a obohateniu spodných horizontov. Príčinou je výrazne odlišný podiel humusu v A-horizonte (Javorina = 37,76 hm%; Pod Chlebom = 9,69%). Treba podotknúť, že príčinou obohatenia C-horizontu môže byť geogénny pôvod prvku. Konkrétne v tomto prípade tomu tak nie je, pretože v podloží sa nachádzajú chudobné kremence.

V podzolových pôdach, napr. v profile Babia hora, prvky (Hg, Cd) naviazané na oxidy železa a mangánu spolu s týmito oxidmi migrujú a akumulujú sa v iluviálnom horizonte.



Obr.1: Príklad rôzneho správania sa prvkov v rovnakých pôdnych typoch (ranker)

Karbonáty v rendzinových pôdach (RAM) tlmia účinky acidifikačných zložiek, majú teda vplyv na pH pôdy a dynamiku prvkov. S rastúcim obsahom karbonátov do hĺbky sa znižuje mobilita Cd, Hg aj Pb, a teda aj ich obsah v spodnejších horizontoch. V kambizemi (KMd), profil Magurka (Spišská Magura), sledujeme výrazné obohatenie A-horizontu a následný pokles koncentrácií prvkov v nižších horizontoch. Vplyv na takúto distribúciu má pomerne vysoký obsah humusu v povrchovom horizonte, ako aj na tieto prvky chudobná materská hornina – pieskovec.

ZÁVER

Z nášho štúdia vyplýva, že vysokohorské pôdy Západných Karpát tvoria významnú bariéru (prepad) z hľadiska zachytu atmosféricky prenášaných ťažkých kovov. Osud atmosféricky vnášaných prvkov v pôde závisí od mnohých faktorov prostredia. Ich distribúcia v pôdnom profile je najčastejšie kontrolovaná takými pôdnymi parametrami ako sú: pH, Eh, obsah organickej hmoty, obsah karbonátov, zrnitostné zloženie, obsah Fe, Al a Mn oxohydroxidov (Alloway, 1990; Kabata-Pendias, 1993).

Všeobecne, Pb, Hg a Cd sa akumulujú v humusových horizontoch. V závislosti od obsahu humusu a karbonátov Pb a Hg sú zachytávané v povrchových horizontoch a acidifikácia neovplyvňuje významne ich transfer. Cd ako pohyblivý prvok je v kyslom prostredí vylúhované

z pôd. V pôdach, kde sa vytvárajú organické (chelátové) komplexy kovov môžu byť aj Pb a Hg mobilizované, koprecipitujú so seskvioxidmi v B-horizontoch (napr. podzoly), alebo sú celkom odnesené z profilu pôd.

Karbonátové pôdy (rendziny) preukazujú vysokú kapacitu akumulovať tieto polutanty a imobilizovať ich vo vrchných horizontoch. Ich mobilita a vylúhovanie z profilu nie sú intenzívne. Mali by byť posudzované v rámci konceptu kritických záťaží osobitne.

Pretože obsahy týchto prvkov (Cd, Pb, Hg) prekračujú vo väčšine vysokohorských pôd prijaté kritické limity, koncept kritických záťaží sa pre zložité pôdne podmienky Slovenska a existenciu historických domácich zdrojov znečistenia nedá v súčasnej podobe úspešne aplikovať.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Alloway, B.J., 1990:** Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional, Glasgow, 368 p.
- Bowen, H.J.M., 1979:** Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London, 333 p.
- Colbeck, I. (ed.), 2008:** Environmental chemistry of aerosols. Blackwell Publishing, Oxford, 255 p.
- Kabata-Pendias, A., 1993:** Behavioral properties of trace metals in soils. Applied Geochemistry, 2, 3-9.
- UNECE, 2004:** Handbook for the 1979 Convention on long-range transboundary air pollution and its protocols. United Nations, Geneva, 341 p.

ŠTÚDIUM CHEMICKÉHO A MINERÁLNEHO ZLOŽENIA ANTROPOGÉNNYCH SEDIMENTOV

Katarína Peťková¹, Bronislava Lalinská-Voleková², Veronika Veselská¹

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

¹ Katedra geochémie, ² Katedra mineralógie a petrológie, petkova@fns.uniba.sk,

ÚVOD

Lokalita Zemianske Kostol'any patrí v dôsledku prítomnosti pochovaných antropogénnych sedimentov (elektrárenský popol) k jednej z najviac kontaminovaných oblastí na Slovensku. Popolový materiál pochádza zo spaľovania hnedého uhlia a lignitu v tepelnej elektrárni ENO Nováky. Do prostredia sa dostal v roku 1965 po pretrhnutí hrádze Pôvodného odkaliska, za ktorou sa popol naplavoval. Odhadovaná rozloha kontaminovanej, prevažne poľnohospodárskej pôdy, predstavuje približne 19000 ha a rieka Nitra sa radí medzi najznečistenejšie rieky v strednej Európe (Jánová a Panenka, 2010).

Negatívnou vlastnosťou elektrárenských popolov je premenlivosť ich mineralogicko-chemického zloženia. Práve nestabilita chemických vlastností materiálu vplyvom rozpúšťania minerálnych fáz a s tým súvisiacimi nedefinovanými zmenami mechanických vlastností, zaraďujú deponované elektrárenské popoly ku rizikovým antropogénnym materiálom.

Mnohé deponované elektrárenské popoly predstavujú potenciálne environmentálne záťaž, najmä z hľadiska zvýšenej koncentrácie rôznych nebezpečných chemických látok (As, Cd, Ni, Pb, Sb, Sn, U, V, Zn, organické polutanty) a pevných fáz, ktorých mobilizácia a vylúhovateľnosť predstavujú riziko znečistenia prostredia (Ettler et al., 2009; Hiller et al., 2009).

Niektoré zo sekundárnych minerálov formovaných počas zvetrávania produktov uhoľného spaľovania majú schopnosť začleniť stopové prvky pomocou precipitácie, adsorpcie, alebo ko-precipitácie. K sekundárnym fázam s najväčším potenciálom limitovať mobilitu stopových prvkov patria amorfné aluminosilikáty a Fe-oxyhydroxidy, ktoré sú zároveň aj nestabilnými prekurzormi Fe-oxidov a ílových minerálov (EPRI, 2006).

Hlavným cieľom predkladanej práce je charakterizovať chemické a minerálne zloženie čerstvého popola a pôd obsahujúcich pochované antropogénne popolové sedimenty

z lokality Zemianske Kostol'any so zameraním na vysoké obsahy arzénu.

METODIKA

Pre účely štúdie bolo vybratých päť popolových vzoriek. Jedna vzorka reprezentuje čerstvý popol odobratý z povrchovej vrstvy Pôvodného odkaliska (ZK9), tri vzorky (ZK5, ZK6, ZK8), pochádzajú z nivnej terasy pod odkaliskom v lokalite Zemianske Kostol'any, vzorka CE bola odobratá z poľnohospodárskej pôdy v katastri obce Čereňany, všetky z hĺbky \square 40 cm. Vzorky ZK5, ZK6, ZK8 a CE predstavujú pôdu zmiešanú s elektrárenským popolom, ktorý sa vyliat do prostredia po havárii odkaliska v roku 1965 a v súčasnosti sa považujú za antropogénne sedimenty zakryté charakteru starých environmentálnych záťaž (MŽP SR, 2008).

Odobraté pevné vzorky boli vysušené, homogenizované a následne presitované na mechanickom sitovači cez sito s priemerom oka 1mm a 25 μ m. Z oboch frakcií všetkých odobratých popolových vzoriek bola vyhotovená kvantitatívna rtg. difrakčná analýza (VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK). Leštené výbrusy z frakcie pod 1 mm boli študované v polarizačnom mikroskope v prechádzajúcom a odrazenom svetle (mikroskop Leica, laboratórium VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK v Bratislave), pri zväčšení od 10 do 50 krát.

Neštandardizovaná energiovo-disperzná analýza (EDS) sa použila na prvotné orientačné určenie chemického zloženia minerálnych fáz v laboratóriu CLEOM PriF UK v Bratislave na prístroji JEOL JXA-840A.

Elektrónová mikroanalýza jednotlivých minerálnych fáz sa vykonala na prístroji Cameca SX 100 metódov WDS. Vzorky frakcie pod 25 μ m boli študované pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie (TEM) na prístroji JEOL-JEM-2000FX. Cieľom použitia tejto metódy bolo zdokumentovanie agregátov častíc obsahujúcich As. Súčasťou analýzy bola taktiež EDS analýza a elektrónová difrakcia.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V popoloch sú prítomné tie isté chemické prvky ako v uhlí, avšak počas procesu spaľovania sa koncentrácia stopových prvkov v popole niekoľko násobne zvýši. Medzi najvýznamnejšie prvky patria Si, Al, Fe, Ca, C, Mg, K, Na, S, Ti, P, Mn a Zn. Väčšina z hlavných prvkov sa nachádza v stabilnom jadre, ale stopové prvky na povrchu môžu spôsobiť problémy (Hopke, 1983).

Z celkovej analýzy chemických prvkov vyplýva, že študované vzorky sú tvorené hlavne: Fe, Ca, Al, Mg, K, Ti, Na, S, P, Mn. Zo stopových prvkov sa vo zvýšenom obsahu detekovali As, Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Sb, pričom koncentrácie As sú viacnásobne vyššie ako koncentrácie ostatných stopových prvkov, hlavne v najjemnejšej popolovej frakcii, čím sa potvrdila dôležitá vlastnosť jemnejších častíc viazať tieto prvky prostredníctvom svojho veľkého povrchu (Smith, 1980, Martinez-Tarrazona a Spears, 1996).

Vo väčšine študovaných vzoriek sú hlavnou zložkou študovaného materiálu amorfné resp. slabokryštalické minerálne fázy. Na základe mikroskopického štúdia a mikrosondových analýz, sú tieto fázy tvorené prevažne amorfnými sklami,

ktoré predstavujú dominantnú zložku skúmaných vzoriek (v priemere až 74 %) s variabilným chemickým zložením.

Z hlavných minerálnych fáz boli identifikované kremeň, kalcit, mullit, živce, hematit, magnetit; v menšom množstve taktiež kristobalit, rutil, svetlé sludy, pyrotit, pyrit, montmorillonit a perovskit (tab.1).

Pomocou mikroskopie a následnej elektrónovej analýzy bola detailnejšie študovaná taktiež variabilita chemického zloženia amorfných aluminosilikátových skiel, ktoré podobne ako mullit, či kristobalit vznikajú transformáciou ílových minerálov a živcov počas spaľovania pri teplote v rozmedzí 900-1300°C (Vassilev a Vassileva, 1996) a spolu s Fe-oxyhydroxidmi patria k sekundárnym fázam s najväčším potenciálom limitovať mobilitu stopových prvkov v popoloch po spaľovaní uhlia (EPRI, 2006).

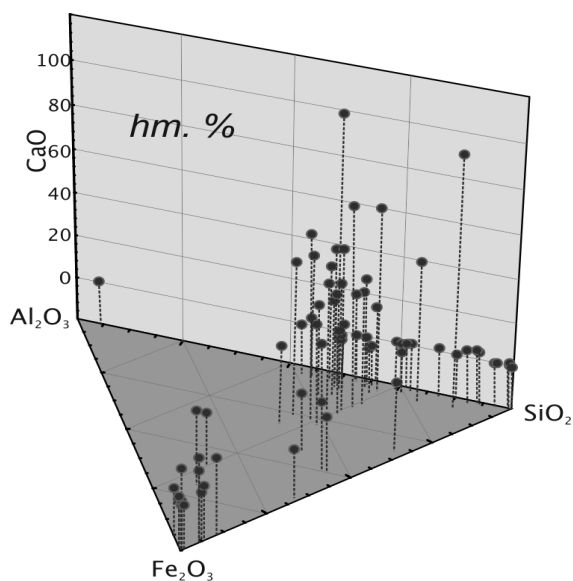
Pomerné zastúpenie Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ a CaO v meraných Fe oxidoch a aluminosilikátoch je znázornené na obr. 1. Obsah SiO₂ v týchto fázach je v rozmedzí od 10,97 hm.% do 94,49 hm.%, Al₂O₃ od 1,61 hm.% do 38,67 hm.%, Fe₂O₃ od 0,31 hm.% do 59,66 hm.% a CaO do 37,63 hm.%. Súčasťou aluminosilikátových skiel sú taktiež MgO, Na₂O, K₂O a TiO₂.

Zo skupiny potenciálne toxických prvkov vstupuje do týchto skiel i As (do 2,28 hm. %). Okrem amorfných skiel, ktoré boli identifikované ako hlavná fáza nesúca As v zrnách merateľných elektrónovou mikrosondou, sa tento prvok viaže tiež na nespálené zvyšky uhlia (do 0,5 hm.%).

Pre štúdium fáz nesúcich As vo frakcii pod 25 µm bola použitá transmisná elektrónová mikroskopia s EDS. Po detailom preskúmaní všetkých vzoriek bolo zistené, že As sa viaže dominantne na častice tvorené prvkami Al, Si, Ca a Fe, v menšej miere na častice tvorené Fe a Ca. Tieto nanočastice vytvárajú agregáty nepravidelného tvaru o rozmeroch od 300 nm do niekoľko µm. V časticiach s pravidelným (napr. guľovitým) tvarom nebola prítomnosť As nameraná.

Tab.1 Kvantitatívne zastúpenie hlavných minerálnych fáz vo vzorkách (hm. %).

	ZK9-25	ZK9-1	ZK8-25	ZK8-1	ZK6-25	ZK6-1	ZK5-25	ZK5-1	CE-25	CE-1
Albit	2,1	4,4	*	*	2,4	7,0	1,1	13,5	0,4	8,6
Anorthit	*	*	8,3	12,9	*	*	*	*	*	*
Kalcit	2,1	1,3	1,7	*	3,1	2,1	50,6	1,2	12,1	4,6
Kremeň	4,2	3,5	3,2	5,9	3,4	4,3	4,9	4,7	2,6	5,8
Magnetit	1,1	*	1,2	*	*	*	0,6	*	*	*
Mullit	44,0	1,2	1,1	*	2,1	1,1	0,7	0,8	0,0	*
Hematit	3,1	1,2	2,7	0,9	2,2	0,8	2,0	1,0	0,8	*
Cristobalit	*	*	*	*	*	*	1,0	4,0	0,4	*
Pyrite	*	0,0	*	*	*	*	*	*	*	*
Perovskit	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0,3
Montmorillonit	*	*	*	*	*	*	0,1	*	*	*
Rutil	*	*	*	*	0,2	*	*	*	*	*
Muskovit	*	*	*	*	*	*	*	*	*	3,1
Zvyšok	43,3	88,4	81,6	80,4	86,7	84,6	39,0	74,8	83,7	77,6
Σ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100



Obr. 1 Graf chemického zloženia popolových častíc. Všetky vynesené hodnoty sú bodové mikrosondové analýzy.

ZÁVER

Amorfne aluminosilikátové sklá tvoria dominantnú zložku skúmaných vzoriek s variabilným zastúpením Si, Al, Ca a Fe, a dokážu inkorporovať veľkú paletu potenciálne toxických prvkov. V skúmaných vzorkách sú hlavnou fázou viažúcou As, ktorý je v najväčšej miere prítomný v najjemnejšej frakcii vzoriek (od 714 do 1859 mg.kg⁻¹). Na základe transmisnej elektrónovej mikroskopie s EDS sa zistilo, že v najjemnejšej frakcii sa As viaže na agregáty nanočastíc, ktoré sú tvorené Al, Si, Ca, Fe, menej na Fe, Ca fázy. Či ide o proces sorpcie As na povrch týchto častíc, alebo je As viazaný priamo v štruktúre týchto fáz, je potrebné preskúmať presnejšími metódami.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-VVCE-0033-07 (Centrum excelentnosti APVV - SOLIPHA) a grantových úloh VEGA No. 1/1034/11 a Grantu UK 194/2011.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- EPRI (Electric Power Research Institute), 2006:** Weathering Processes and Secondary Minerals Formed in Coal Ash. Technical report. Palo Alto, CA and Southern Company Services, Inc., Birmingham, AL: 2006. 1012582, 50 s.
- Ettler, V., Vrtilšková, R., Mihaljevič, M., Šebek, O., Grygar, T. & Drahota, P., 2009:** Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids - simulators of rhizospheric soil solutions. *Journal of Hazardous Materials* 170, 1264-1268.
- Hiller, E., Jurkovič, L., Kordík, J., Slaninka, I., Jankulár, M., Majzlan, J., Göttlicher, J., Steininger, R., 2009:** Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments – Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *Applied Geochemistry*, 24, 11, 2175 - 2185.
- Hopke, P.K., 1983:** Analytical Aspects of Environmental Chemistry. Chemical Analysis Series, Vol. 64, John Wiley and Sons, New York
- Jánová, V., Panenka, P., 2010:** Máme odkaliská pod kontrolou? *Enviromagazín*, 15, 5, 4 – 8.
- Martinez-Tarazona, M., Spears, D. A., 1996:** The fate of trace elements and bulk minerals in pulverized coal combustion in a power station. *Fuel Processing Technology*, 47, 79 - 92.
- MŽP SR, 2008:** Čiastkový monitorovací systém – Geologické faktory. Informácia o stave monitorovania geologických faktorov životného prostredia s poukázaním na hroziace havárie a možnosti predchádzania týmto haváriám. Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, ŠGÚDŠ, Bratislava 2008. 16 s.
- Smith, R. D., 1980:** The trace element chemistry of coal during combustion and the emissions from coal-fired plants. *Process in Energy and Combustion Science*, 6, 1, 53 – 119.
- Vassilev, S. V., Vassileva, C. G., 1996:** Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel Processing Technology*, 47, 261 - 280.

VYLÚHOVATEĽNOSŤ VYBRANÝCH POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV Z ANTROPOGÉNNEHO MATERIÁLU NA ODKALISKU SLOVINKY

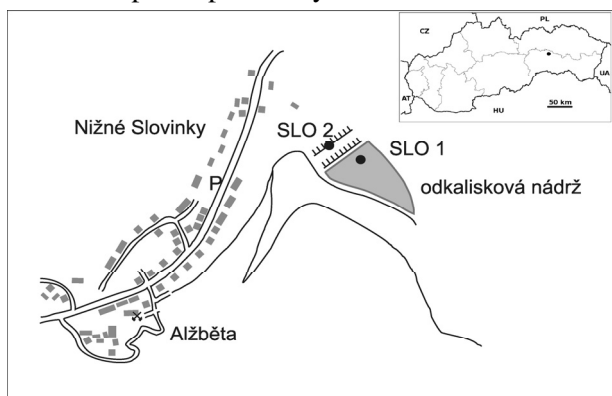
Marián Petrák¹, Roman Tóth², Peter Šottník¹, Ľubomír Jurkovič²

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina,

¹Katedra ložiskovej geológie, petrak@fns.uniba.sk, ²Katedra geochémie, tothr@fns.uniba.sk

ÚVOD

Údolné odkalisko nad obcou Slovinky, ležiace v katastri mesta Krompachy (Obr. 1) obsahuje druh ukladaného odpadu R (kal z úpravy rudy). Zákon č. 223/2001 Z. z. o odpadoch ho kategorizuje ako odpad O (ostatný odpad). Odkalisko budované od r. 1967 s plánovanou životnosťou do r. 2000 (Antal et al., 1998) je v súčasnosti nevyužitú, vrchnú časť tvorí súvislá vrstva jemnozrnnej priemyselnej strusky (cca 5-6 m) z Kovohút Krompachy. Odkalisko je suché, povrchová vrstva nie je zrekultivovaná. Minerálny materiál odkaliska tvorí hlavne kremeň, siderit, sulfidické minerály zastupujú chalkopyrit, tetraedrit, arzenopyrit, pyrit, zriedkavo galenit, sfalerit, bornit, bournonit, jamesonit, antimonit, Cu-arzenopyrit (Antal, 1990). Projekt „Systém zisťovania a monitorovania škôd na životnom prostredí vznikajúcich banskou činnosťou“ (1997), v prvej etape vytvoril základnú inventarizáciu ohrozených lokalít a vyčlenil lokalitu Slovinky (ťažba Fe-rúd) ako ôsmu najohrozenejšiu, kde sanačné riešenie negatívnych vplyvov banskej činnosti na životné prostredie je nevyhnutné (MŽP SR, SAŽP, 2005). V predkladanej štúdii boli porovnané vylúhované množstvá vybraných kontaminantov (As, Cu, Pb, Sb, Ba) z materiálu odkaliska do vodného prostredia a do extrakčných roztokoch podľa procedúry TCLP.



Obr. 1: Lokalizácia odkaliska nad obcou Slovinky (časť Dolina), lokalizácia vrtov SLO 1, SLO 2.

METODIKA

Vzorky materiálu flotačných kalov boli odobrané z hĺbkových vrtov SLO 1, SLO 2 (Obr.1) s priemerom 160 mm do hĺbky cca 20 m s vertikálnou nadväznosťou. Hodnoty pH boli stanovené na vzorkách s prirodzenou vlhkosťou metódou nasýtenej pôdnej pasty (Richards, 1954). Cca 5 kg vzorky boli vysušené pri laboratórnej teplote a presitované na frakciu menšiu ako 1mm, zhomogenizované. Z každého vrtu bolo vybraných 6 reprezentatívnych vzoriek (12 spolu). Celkový obsah vybraných makroprvkov (Ca, Mg, Al, S, Fe) a stopových prvkov (As, Cu, Pb, Sb, Ba, Hg) bol stanovený v laboratóriách ACME Analytical Labs., Ltd. Vancouver, (Canada). Koncentrácie chemických prvkov boli stanovené štandardnými metódami AAS, AES-ICP a AAS-HG.

Jednostupňová extrakčná metóda EN 12457, (2002) - charakterizácia odpadov vylúhovaním je vhodná pre jemnozrnny charakter odkaliskového materiálu. 5 g vzorky bolo extrahovaných 24 hodín v 50 ml filtrovanej deionizovanej vody. Miešanie vzorky prebiehalo na multirotátore rýchlosťou 60 otáčok/h s uhlom vychýlenia 90°. Vo výluhoch boli stanovené koncentrácie vybraných kovov a metaloidov.

Toxic Characteristic Leaching Procedure (TCLP) je extrakčná metóda navrhnutá pre určenie mobility organických a anorganických analytov v kvapalných, pevných a multifázových odpadoch (USEPA, 1994). 2,5 g vzorky boli extrahované 24 h, po 18 h miešania sa zmes nechala 6 h sedimentovať. Miešanie prebiehalo na rotátore rýchlosťou 24 otáčok/h (uhol vychýlenia 90°). Pre prípravu extraktov boli pripravené 2 druhy extrakčných roztokov s kyselinou octovou. Prvý roztok s pH 4,93 ± 0,05, druhý extrakčný roztok s pH 2,88 ± 0,05. Zo získaných koncentrácií z výluhov boli stanovené triedy lúhovateľnosti (606/1992 Zb.) a materiál bol posúdený ako nie nebezpečný resp. nebezpečný podľa USEPA (2005)

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Totálne obsahy sledovaných makroprvkov (hm. %), stopových prvkov (mg.kg^{-1}) zobrazuje Tab.1. Potenciometrické meranie pH v nasýtenej pôdnej paste (Tab. 1) poukázali na pomerne stabilné alkalické hodnoty v rozmedzí 7,7 – 8,8.

Celkové obsahy Cu (758 – 8449 mg.kg^{-1}), As (93 – 649 mg.kg^{-1}), Sb (29,7 – 3791 mg.kg^{-1}), Pb (36,3 – 3811 mg.kg^{-1}) predstavujú vysoké hodnoty potenciálne toxických prvkov viazaných v primárnych (sulfidy, sulfosoli) a sekundárnych (oxidy, oxyhydroxidy Fe, sírany) minerálnych fázach. Koncentrácie Ba (29 – 3021 mg.kg^{-1})

dosahujú vysoké hodnoty, čo je spôsobené zastúpením primárneho baritu (BaSO_4), ktorý na ložisku vystupoval v asociácii so zrudnením.

Výrazne vyššie hodnoty sledovaných prvkov (As, Cu, Pb, Sb, Ba) dosahovali vrchné horizonty vo vrte SLO 1, kde tieto vysoké koncentrácie obsahuje vrchná struskovitá vrstva. Hrúbka tejto vrstvy dosahuje vrchných cca 5 m. Koncentrácie kontaminantov v nižších horizontoch flotačného kalu vo vrtoch SLO1 a SLO 2 nedosiahli také vysoké hodnoty. Vysoké obsahy Hg (Tab. 1) neboli zistené, nakoľko celkové obsahy v študovaných vzorkách dosiahli od 0,5 do 32,7 mg.kg^{-1} .

	hĺbka m	pH	Ca	Mg	Al hm. %	S	Fe	As	Cu	Pb	Sb mg.kg^{-1}	Ba	Hg
SLO 1	0-1	8,7	4,29	3,03	1,53	0,32	21,12	443	8418	3811	3791	3021	0,6
	2-3	8,5	5,16	1,97	1,57	0,61	27,38	236	8449	1785	797,6	1057	0,5
	6-7	7,7	0,95	1,57	0,39	0,57	7,87	610	1997	213,7	130,3	108	2,2
	10-11	7,7	0,50	1,38	0,35	0,37	7,43	649	3475	46,2	859,4	212	32,8
	14-15	7,7	0,89	2,08	0,24	0,26	8,78	414	851,4	162,6	81,9	82	1,5
	18-19	8,4	1,16	2,23	0,35	0,15	10,43	169	1659	468,6	223,7	186	2,2
SLO 2	0,2-1	8,1	1,32	2,14	0,24	0,07	8,45	93	1121	260,8	49,8	107	0,5
	2-3	8,8	1,52	2,69	0,35	0,20	10,33	150	2937	437,5	121,5	249	0,7
	6-7	8,3	0,56	2,07	0,08	0,32	9,32	375	757,6	36,3	49,1	29	0,8
	10-11	8,4	1,03	2,23	0,16	0,22	8,41	186	1303	512,6	63,6	78	0,7
	14-15	8,0	1,14	2,71	0,14	0,37	8,93	186	908,6	69,2	34,4	65	0,5
	18-19	7,9	1,08	2,56	0,13	0,38	9,10	285	780	63,5	29,7	55	0,7

Tab. 1. Hodnoty pH, koncentrácie sledovaných makroprvkov, stopových prvkov vo flotačných kaloch vo vybraných hĺbkových horizontoch vrtoch SLO 1 a SLO 2.

Extrakcia s vodou (EN 124 57)

Mobilné podiely sledovaných prvkov (As, Cu, Pb, Sb, Ba) boli stanovené na základe jednostupňových extrakcií. Extrahované vzorky metodikou EN 12457 nepreukázali výrazné hodnoty uvoľnených kontaminantov. Hodnoty uvoľnených prvkov (Obr. 2A) dosahovali hodnoty: $\text{As}_{\text{max.}}$ 0,16 mg.l^{-1} , $\text{Cu}_{\text{max.}}$ 1,62 mg.l^{-1} , $\text{Pb}_{\text{max.}}$ 0,55 mg.l^{-1} , $\text{Sb}_{\text{max.}}$ 1,83 mg.l^{-1} , $\text{Ba}_{\text{max.}}$ 0,351 mg.l^{-1} . Vylúhované koncentrácie antimónu v podmienkach extrakcie EN 12457 dosiahli vyššie hodnoty, čo poukazuje na jeho vyššiu mobilitu v daných podmienkach v porovnaní s arzénom. Tento fakt súhlasí s prácou Majzlan et al. (2011), podľa ktorej je väčšina Sb v prírodných vodách prítomná v rozpustenej forme, len malý podiel Sb je viazaný na suspendované tuhé častice, na rozdiel od As, ktorého dominantná časť sa vo vodnom prostredí zvyčajne viaže na suspendované častice. Van Gerven et al. (2005) stanovili rozsahy hodnôt koncentrácií prvkov pre odlíšenie nie nebezpečných a nebezpečných odpadov, ktoré sú využívané pre interpretáciu výsledkov získaných z EN 12457. Podľa Obr. 2A extrahované množstvá

As, Cu, Pb a Ba dosahujú v oboch vrtoch hodnoty nižšie ako limitné hodnoty pre nebezpečný odpad. V prípade Sb dosiahli extrahované hodnoty množstvá max. 1,83 mg.l^{-1} (len v horizonte 0–1 m), čo predstavuje prekročenie limitnej hodnoty 0,5 mg.l^{-1} , čo môže byť klasifikované ako koncentrácia pre nebezpečný odpad. Dôležitým aspektom pre hodnotenie geochemickej stability odkaliska je prijatie faktu, že prekročenie limity v jednej hodnote nie je významné pre celkový skúmaný materiál telesa odkaliska. Vrchné horizonty vrto SLO 1 tvorené struskou s vysokými obsahmi As, Cu, Pb, Sb, Ba nevykazovali výrazne zvýšené hodnoty vylúhovaných podielov prvkov oproti hlbším skúmaným horizontom s rádovo nižšími celkovými obsahmi. Tento trend bol pozorovaný len pri extrahovaných podieloch Sb a Ba.

Príloha 1 k nariadeniu vlády č. 296/2005 Z.z., ktorým sa ustanovujú všeobecné požiadavky na kvalitu povrchovej vody stanovuje odporúčané hodnoty pre As (0,03 mg.l^{-1}), Cu (0,02 mg.l^{-1}), Pb (0,02 mg.l^{-1}). Tieto hodnoty boli u uvedených prvkov prekročené a nevyhovujú požiadavkám pre

kvalitu povrchových vôd. Odporúčané hodnoty pre Sb a Ba nie sú definované.

Extrakcia podľa TCLP

Výsledky TCLP (Obr. 2B) extrakčnej metódy ukázali, že chovanie sledovaných kontaminátov je v porovnaní s vodným výluhom odlišný. Stanovené koncentrácie As presiahli len hodnotu hranice detekčného limitu ($0,001 \text{ mg.l}^{-1}$). US EPA (2005) definuje pre nie nebezpečné odpady najvyššiu limitnú hodnotu 5 mg.l^{-1} pre As a Pb. Pre Cu a Sb hodnoty nie sú definované, limitná hodnota pre Ba predstavuje 100 mg.l^{-1} . Nakoľko aj pri vysokom celkovom zastúpení Ba (max. 3021 mg.kg^{-1}) vo forme nerozpustného baritu neboli prekročené limitné hodnoty.

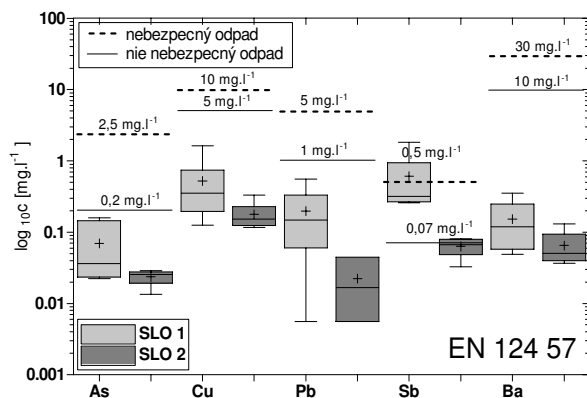
Porovnávanie sledovaných parametrov vo výluhoch SLO 1 a SLO 2 s limitnými hodnotami podľa nariadenia 606/1992 Zb. o nakladaní s odpadom ukázalo, že množstvo vylúhovaného As vyhovuje triede vylúhovateľnosti I. V prípade Cu, Pb, Sb hodnoty dosiahli triedu vylúhovateľnosti III. Množstvá extrahovaného Ba spadajú do triedy vylúhovateľnosti II.

Ako alternatívnu metódu pre hodnotenie anorganických kontaminantov vylúhovaných z priemyselného kalu Piatak et al. (2004), Ettler et al. (2009) porovnali koncentrácie vylúhovaných prvkov s hodnotami akútnej a chronickej toxicity definovanej USEPA podľa National Recommended Water Quality Criteria (2006). Limitné hodnoty pre akútnu toxicitu vody podľa USEPA pre sledované

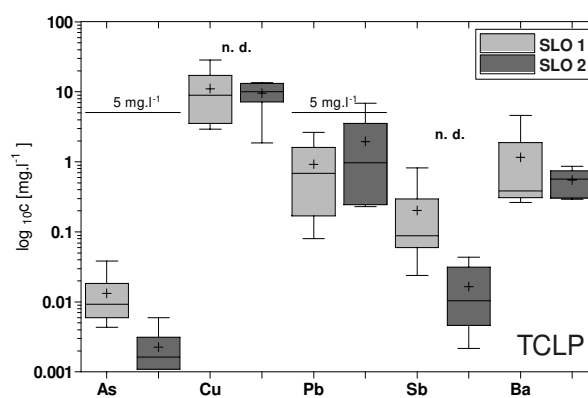
prvky sú As ($0,340 \text{ mg.l}^{-1}$), Sb, Ba (nie je definované), Cu ($0,013 \text{ mg.l}^{-1}$) a Pb ($0,065 \text{ mg.l}^{-1}$). U sledovaných parametrov As (max. $0,038 \text{ mg.l}^{-1}$), Sb (max. $0,82 \text{ mg.l}^{-1}$), Ba ($4,6 \text{ mg.l}^{-1}$) nebola prekročená limitná hodnota. Uvoľnené množstvá Pb dosiahli max. $6,89 \text{ mg.l}^{-1}$, čo predstavuje 106 násobné prekročenie stanovenej limitnej hodnoty pre povrchové vody. Koncentrácie uvoľnenej Cu dosiahli najvyššiu hodnotu (max. $28,48 \text{ mg.l}^{-1}$), čo predstavuje viac ako 2190 násobné prekročenie limitnej hodnoty. Dôležitý fakt je, že táto vysoká hodnota bola zaznamenaná len vo výluhoch zo strusky vo vrchných horizontoch vrtu SLO 1. U ostatných sledovaných prvkoch v rôznych hĺbkových horizontoch odkaliska, celková vysoká koncentrácia prvkov nemala vplyv na jeho vylúhovanie.

ZÁVER

Predkladaná štúdia bola zameraná na porovnanie extrahovaných množstiev sledovaných anorganických kontaminantov z pevného materiálu antropogénnych sedimentov neaktívneho odkaliska Slovinky dvomi odlišnými štandardizovanými extrakčnými metódami. Hydraulicky deponovaný antropogénny kal vznikol ukladaním minerálnych odpadov z flotácie sideritovej Fe rudy z ložiska Slovinky. Medzi hlavné kontaminanty v materiály odkaliska patria As, Cu, Pb, Sb, Ba.



Obr. 2A. Koncentrácie sledovaných stopových prvkov vo vodnom výluhu vo vzorkách z vrtov SLO 1, SLO 2 podľa metodiky EN 12457. Na grafe sú vynesené limitné hodnoty podľa Van Gerven et al. (2005) pre hodnotenie As ($0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ pre nie-nebezpečný odpad, $2,5 \text{ mg.l}^{-1}$ pre nebezpečný odpad), Cu (5 mg.l^{-1} pre nie-nebezpečný odpad, 10 mg.l^{-1} pre nebezpečný odpad), Pb (1 mg.l^{-1} pre nie-nebezpečný odpad, 5 mg.l^{-1} pre nebezpečný odpad), Sb ($0,07 \text{ mg.l}^{-1}$ pre nie-nebezpečný odpad, $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ pre nebezpečný odpad), Ba (10 mg.l^{-1} pre nie-nebezpečný odpad, 30 mg.l^{-1} pre nebezpečný odpad)



Obr. 2B. Koncentrácie sledovaných stopových prvkov vo výluhu vo vzorkách z vrtov SLO 1, SLO 2 podľa metodiky TCLP 1311. Na grafe sú vynesené limitné hodnoty pre hodnotenie a charakterizáciu nebezpečných odpadov podľa USEPA (2005): As – 5 mg.l^{-1} pre nebezpečný odpad, Pb – 5 mg.l^{-1} pre nebezpečný odpad, Sb – bez limitnej hodnoty, Ba – 100 mg.l^{-1} pre nebezpečný odpad (na grafe nie je limitná hodnota vynesená z dôvodu navýšenia osi Y).

Vysušené vzorky sedimentov boli podrobené štandardizovaným lúhujúcim experimentom (vodný výluh EN 12457 a kyslý výluh TCLP). Extrahované množstvá podľa metodiky EN 12457 nepreukázali zvýšené hodnoty (As_{max} 0,16 mg.l⁻¹, Cu_{max} 1,62 mg.l⁻¹, Pb_{max} 0,55 mg.l⁻¹, Sb_{max} 1,83 mg.l⁻¹, Ba_{max} 0,351 mg.l⁻¹).

Z experimentov podľa TCLP pri hodnotení výsledkov podľa nariadenia vlády Slovenskej republiky č. 606/1992 Zb. vyplýva, že množstvo vylúhovaného As vyhovuje triede vylúhovateľnosti I, Cu, Pb, Sb spadá do triedy vylúhovateľnosti III, Ba spadá do triedy vylúhovateľnosti II. Výsledky TCLP extrakcie značia o pomerne vysokej stabilite minerálnych fáz materiálu odkaliska, čo potvrdilo meranie hodnôt pôdnej reakcie v podmienkach blízkych prírodným pomerom. Antimón sa javí ako mobilnejší prvok v porovnaní s arzénom. Mobilita medi je zjavne závislá na pH podmienkach, kedy v kyslých podmienkach mobilita Cu viacnásobne vzrastá.

Pod'akovanie: Práca bola podporená APVV projektom s názvom „Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín, č. VMSP-P-0115-09 a Grantom UK č. G-11-166-00.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Antal, B., 1990:** Geochémia niektorých minerálov v slovinsko-gelnickom rudnom poli. *Mineralia Slovaca*, Bratislava, 22, 218.
- Antal, B., Zlocha, M., Hudáček, M., 1998:** Hodnotenie vplyvu banskej činnosti na životné prostredie v regióne Stredný Spiš, orientačný prieskum GČ ŽP, stav k 30.5.1998., MŽP SR, Bratislava, *PF UK*, 1998, 263 s., 30 príl., 2 diely.
- EN 12457, 2002:** Characterisation of Waste – Leaching – Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges. Part 2. One Stage Batch Test as a Liquid to Solid Ratio of 10 for Materials with Particle Size Below 4 mm (Without or With Size Reduction). *Czech Standard Institute, Prague*.
- Ettler, V., Johan, Z., Křibek, B., Šebek, O., Mihaljevič, M., 2009:** Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Applied Geochemistry* 24, 1–15.
- Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Bläss, U., Brecht, B., Göttlicher, J., Steiniger, R., Hug, K., Ziegler, S., Gescher, J., 2011:** A mineralogical, geochemical, and microbiological assessment of the antimony- and arsenic-rich neutral mine drainage tailings near Pezinok, Slovakia. *American Mineralogist*. Vol. 96, No. 1 (2011), 1-13.
- MŽP SR, SAŽP, 2005:** Investičná stratégia odstraňovania environmentálnych záťaží v Slovenskej republiky, 42 s.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 606/1992 Zb.** Triedy vylúhovateľnosti odpadov. Nariadenie vlády Slovenskej republiky o nakladaní s odpadmi. MŽP, Bratislava, 1992.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 296/2005 Z.z.** z 21. júna 2005, ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd (účinnosť od 1. júla 2005).
- Piatak, N.M., Seal II, R.R., Hammarstrom, J.M., 2004:** Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Applied Geochemistry*. 19, 1039–1064.
- Richards, L.A., 1954:** Diagnosis and improvement of saline and alkali soils, *Agriculture handbook*, no. 60. *U.S. Department of Agriculture*. 159p.
- US EPA, 1994:** Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Method 1311, Solid Waste Characterization Manual SW-848, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Athens, Georgia, *USA*
- US EPA, 2005:** Introduction to hazardous waste identification. Solid Waste and Emergency Response (5305W), EPA530-K-05-012. US EPA, Athens, Georgia, *USA*.
- US EPA, 2006:** National Recommended Water Quality Criteria. Office of Water, US EPA, Athens, Georgia, *USA*
- Van Gerven, T., Geysen, D., Stoffels, L., Jaspers, M., Wauters, G., Vandecasteele, C., 2005:** Management of incineration residues in Flanders (Belgium) and in neighbouring countries. A comparison. *Waste Management*. 25, 75–87.

OCHRANA ZLOŽIEK ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA PRI PRIEMYSELNÝCH ČINNOSTIACH SPRACOVANIA ROPY A ROPNÝCH PRODUKTOV

Robert Polc¹, Ján Milička²

¹ SLOVNAFT, a.s. – SD & HSE Rafinéria, robert.polc@slovnaft.sk

² Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, milicka@fns.uniba.sk

ÚVOD

Osobitné postavenie v procese ovplyvňovania jednotlivých zložiek životného prostredia má chemický a špeciálne petrochemický priemysel, ktorý sa výrazne podieľa na znečisťovaní ovzdušia, produkcii odpadov, odpadových vôd a kontaminácií horninového prostredia. Súčasný ponímanie ochrany životného prostredia kladie na spracovateľov ropy a ropných produktov výrazne vyššie kvalitatívne nároky, zohľadňujúce jednak legislatívu SR ale aj EU. Cieľom príspevku je načrtnúť rôzne spôsoby ochrany životného prostredia v priemyselnom podniku. Dôraz bude kladený najmä na popis spôsobu produkcie odpadového katalyzátora ako typického odpadu, ktorý vzniká v procese krakovania ťažkých ropných frakcií.

VYMEDZENIE ÚZEMIA A CHARAKTERISTIKA PETROCHEMICKEJ SPOLOČNOSTI SLOVNAFT, A.S.

Komplex SLOVNAFT, a.s. sa rozprestiera na juhovýchodnom okraji priemyslovo-mestskej aglomerácie Bratislavy a leží na 650 ha územia v hornej časti Žitného ostrova, ktorý vzhľadom na veľké zásoby podzemnej vody, patrí z vodohospodárskeho hľadiska medzi najproduktívnejšie oblasti v SR. Hlavným poslaním spoločnosti je výroba motorových palív (5,5 – 6 mil.t spracovanej ropy), ktoré musia spĺňať náročné parametre stanovené Európskou úniou. Rafinéria SLOVNAFT, a.s. sa po intenzívnej modernizácii vyznačuje vysokým stupňom konverzie a flexibility, vďaka čomu patrí v súčasnosti medzi tri najmodernejšie rafinérie v Európe. Inštalované konverzné procesy a veľkokapacitné hĺbkové odsírenie umožňujú výrobu výlučne bezsírnych motorových palív.

STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA OCHRANY ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

Ochrana ovzdušia

Cieľom rafinérie v oblasti ochrany ovzdušia je trvalé zníženie emisií znečisťujúcich látok (ZL)

prostredníctvom efektívneho prevádzkovania nových ekologických zariadení a ekologizácie existujúcich zariadení.

Minimalizácia emisií ZL:

- realizácia projektu EFPA – produkcia paliva s obsahom S pod 1 %
- výmena horákových systémov (low-NOx horáky), recirkulácia spalín, úprava spaľovacích podmienok
- plynofikácia technologických pecí, doplnenie riadiacej techniky
- rekonštrukcia zariadení

Znižovanie emisií VOC:

- implementácia metodiky LDAR (Leak Detection and Repast Method) na meranie fugitívnych emisií
- zakrytie komôr čistiacich stupňov ČOV a MCHB ČOV
- rekonštrukcia skladovacích nádrží
- plne automatizovaná skvapalňovacia jednotka VRU pri plnení cisterien

Nakladanie s odpadovými vodami

V SLOVNAFT, a.s. Bratislava je kanalizačný systém rozdelený do dvoch základných sietí:

- kanalizácia chladiacich a dažďových neznečistených vôd,
- kanalizácia chemických, splaškových a dažďových znečistených vôd.

Účelom technológie ČOV bl. 11 a ČOV bl. 17-18 je vyčistenie dažďových a chladiacich odpadových vôd a vôd zo systému HOPV na požadované kvalitatívne ukazovatele pred ich vypustením do Malého Dunaja. Odpadové vody, znečistené ropnými látkami, sú privedené gravitačnou kanalizáciou do objektu odolejovača. Na začiatku čistiaceho procesu sa zbaví hrubých mechanických nečistôt, ďalej vstupujú do komôr odolejovača. Mechanické čistenie je založené na princípe gravitačného oddeľovania ropných látok a kalu v komorách odolejovačov. Mechanicky vyčistená chladiaca odpadová voda prepadá cez

prepadové hrany odolejovača a gravitačne odteká do Malého Dunaja.

Trojstupňová MCHB ČOV zaručuje stabilne vyrovnanú a takmer prírodnú kvalitu vypúšťaných vôd do Dunaja. Mechanický stupeň na vstupe zbavuje vodu nepolárnych extrahovateľných, nerozpustných látok a ďalších nečistôt, chemický stupeň odstraňuje zvyšné látky, okrem ropných hlavne sírniky, biologický stupeň odbúrava posledné stopy znečistenia účinkom mikroorganizmov.

Ochrana podzemných vôd

Znečisťovanie podzemných vôd horného Žitného ostrova sa prakticky datuje a úzko súvisí s budovaním rafinárskeho komplexu SLOVNAFT, a.s. začiatkom 50–tych rokov minulého storočia. Samotný výber lokality bol okrem politických dôvodov podmienený aj minimálne dvoma technologicko-inžinierskymi dôvodmi:

- *Blízkosť rieky* – zdroj chladiacich vôd (technologické vody všeobecne), recipient pre odpadové vody a možnosť prepravy surovín resp. samotných výrobkov a polotovarov formou lodnej dopravy.
- *Smer prevládajúcich vetrov* – vhodné podmienky na rozptyl znečisťujúcich látok v ovzduší, smer prevládajúcich vetrov cca 280 dní v roku zo smeru sever-sverozápad.

Samotné znečistenie horninového prostredia a tým aj podzemnej vody sa zintenzívnilo po roku 1957, kedy prebiehala intenzívna výstavba rafinárskeho komplexu. Postupnú kontamináciu terénu a podložia spôsobilo viacero faktorov, medzi najdôležitejšie patria (Pazourek et al., 1995):

- nízka úroveň technologickej disciplíny pri manipulácií s ropnou surovinou a ich derivátmi,
- nízka úroveň poznania, že ropa (všeobecne uhľovodíky) môžu znečistiť životné prostredie,
- vývoj analytických metód, ktoré boli v začiatkoch,
- za veľmi dôležitý faktor sa považuje šetrenie nákladov na stavbu a prevádzku technologických zariadení napr.:
- pri výstavbe nových zariadení boli projektované na chladenie aparátov cirkulačné centrá, ktoré však boli postavené až v polovici 60–tych rokov,
- neboli realizované projektové ochranné opatrenia proti úniku ropných látok do podložia ako napr. kvalitné havarijné nádrže, dvojplášťové nádrže so systémom indikácie netesností, kvalitná chemická kanalizačná sieť a pod.

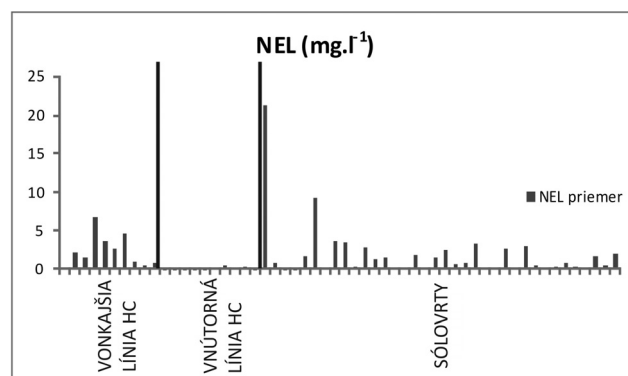
Postupne s pribúdajúcimi prejavmi kontaminácie podzemných vôd sa začali rodiť úvahy o možnostiach výberu ochranných opatrení na zamedzenie šírenia kontaminácie horninového

prostredia. Vo fáze návrhov sa diskutovalo v podstate o troch spôsoboch ochrany podzemnej vody, resp. ich kontaminácie (Pazourek et al., 1995a):

- infiltračná ryha,
- podzemná nepriepustná stena,
- ochrana hydraulickým spôsobom.

Základnou premisou celého systému je *HOPV – hydraulická ochrana podzemných vôd*, že čerpaním stanoveného množstva podzemnej vody z vhodne rozmiestnených čerpacích vrtoch sa podarí zmeniť smer prúdenia podzemnej vody v lokalite a tým vytvoriť veľkoplošnú uzavretú hydraulickú depresiu. Ropné látky, ktoré vtečú do centra depresie bude možné odčerpať. Týmto spôsobom bude postupne dochádzať ku dekontaminácii podzemnej vody, ale aj horninového prostredia.

Systém ako taký funguje od roku 1974, čím sa zabezpečuje účinný systém ochrany podzemných vôd, a to jej neprerušeným prevádzkovaním (Klátik, 1995). V súčasnosti sa voľná fáza ropných látok na hladine prejavuje len v niektorých častiach areálu. V rámci rozsahu voľnej fázy ropných látok na hladine PZV ale aj rozpustených ropných látok RRL, badať výrazný kvalitatívny rozdiel smerom k úbytku voľnej fázy RL, ale aj rozsahu kontaminácie PZV. Účinnosť systému prevádzkovania HOPV je vidieť na Obr. 1 (Polc, 2010)



Obr. 1: Účinnosť HOPV v ukazovateli NEL_{IR}.

CHARAKTERISTIKA ODPADOVÉHO HOSPODÁRSTVA

V rámci rozdelenia odpadov na jednotlivé druhy podľa genézy vzniku, môžeme odpady v petrochemickom priemysle rozdeliť na odpady:

- Odpady pochádzajúce z technologického procesu. Ich produkcia je relatívne ustálená, obsah znečisťujúcich látok je relatívne konštantný. Typickým príkladom tohto druhu odpadu sú katalyzátory (v zmysle katalógu odpadov 16 08 02 N – opotrebované katalyzátory obsahujúce nebezpečné prechodné kovy alebo zlúčeniny prechodných kovov), ktoré sa

petrochemickom priemysle používajú pri krakovacích procesoch konverzie uhľovodíkových reťazcov na kratšie reťazce. Typickým príkladom je krakovanie ťažkých ropných zvyškov za pomoci katalyzátorov.

- Odpady pochádzajúce z údržby, opráv a čistení zariadení – produkcia odpadu nie je ustálená, odpad vzniká nárazovite pri generálnych revíziách alebo technologických zarážkach, kedy dochádza k odstaveniu technologického zariadenia alebo jeho časti, za účelom vyčistenia častí zariadenia napr. výmenníkov tepla. Príkladom takéhoto druhu odpadu je odpad 05 01 06 N - kaly z prevádzkarne, zariadenia a činnosti údržby,
- Odpady pochádzajúce z investičných akcií, ktoré vznikajú pri demolačných resp. stavebných a výkopových prácach – produkcia odpadu je veľmi nevyrovnaná, medzi jednotlivými rokmi sa môže líšiť aj v tisíckach ton. Tak isto kolíše aj kvalitatívne parametre odpadu. V petrochemickom priemysle je typickým príkladom tohto druhu odpadu výkopová zemina obsahujúca nebezpečné látky 17 05 05 kategórie N.

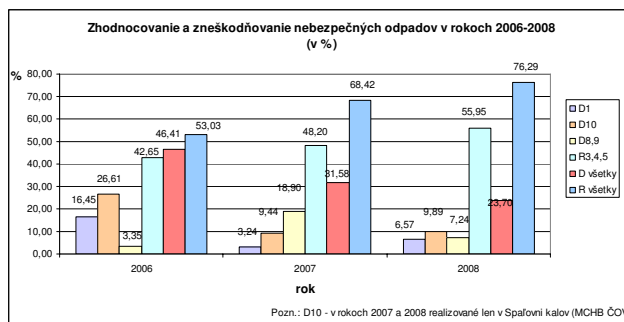
Z hľadiska zatriedenia odpadov (katalóg odpadov v zmysle vyhlášky 284/2001 Z.z. v platnom znení) môžeme odpady v SLOVNAFT, a.s. rozdeliť na odpady:

- Odpady spracovania ropy - kaly s obsahom ropných látok, kaly z dna nádrží, rozliate ropné látky, kaly z údržby, z čistenia odpadových vôd a pod. Odpady sa vyznačujú vysokým obsahom ropných látok. Preferovaný spôsob zhodnotenia je energetické zhodnotenie vzhľadom na ich vysokú výhrevnosť.
- Odpadové motorové, prevodové a mazacie oleje - sú to všetky mazacie a prevodové oleje, ktoré nie sú spôsobilé a nie sú použiteľné na svoj pôvodný účel. Odpad sa energeticky zhodnocuje.
- Použité katalyzátory - vznikajú ako technologický odpad v procese spracovania ropy. Odpad sa zhodnocuje buď regeneráciou alebo spätným získaním kovov a kovových zlúčenín.
- Stavebné odpady a odpady z demolácii - odpad vzniká pri búracích a demolačných prácach. Odpad je znečistený hlavne uhľovodíkmi z úkapov, netesností na zariadeniach, prípadne zlým technologickým postupom. Odpad sa zneškodňuje metódou biodegradácie.
- Odpady z čistiarní odpadových vôd a ich následnej likvidácie
- odpad sa produkuje v mechanicko-biologicko-chemickej čistiarni odpadových vôd

SLOVNAFT, a.s. (ďalej len MCHB ČOV). Biologický a mechanický kal je výsledok čistenia chemických odpadových vôd z areálu SLOVNAFT, a.s. v MCHB ČOV. Zmesný kal sa následne zneškodňuje v podnikovej Spaľovni kalov.

- popol a popolček vzniká ako produkt spaľovania mechanického a biologického kalu. Plynné produkty spaľovania, plynné inerty a odpadová voda odchádzajú ako dymové plyny, nespáliteľné tuhé látky ostávajú vo forme popola.

Na Obr. 2 je znázornená produkcia odpadu (ostatný aj nebezpečný) a percentuálneho podielu jednotlivých metód zhodnocovania a zneškodňovania. Z Obr. 2 je zrejmé, že podiel odpadov, ktoré sú určené na niektorý typ zhodnotenia sa postupne zvyšuje. Podiel spaľovaného odpadu má naopak klesajúcu tendenciu, ktorá je spôsobená odstavením Spaľovne odpadov v decembri 2006. Časť odpadov sa zneškodňuje v zariadeniach SLOVNAFT, a.s. Mechanicko-chemicko-biologickej čistiarne odpadových vôd MCHB ČOV a Spaľovne kalov.



Obr. 2: Produkciu odpadov v rokoch 2006, 2007 a 2008.

Z hľadiska „pestrosti“ produkcie odpadov patrí spracovanie ropy k najväčším producentom odpadov v rámci priemyselných činností. Nastavenie materiálového toku, reálne nastavenie spôsobu zhodnotenia a zneškodnenia odpadov, musí zohľadňovať chemické, fyzikálno-chemické a geochemické vlastnosti odpadov.

Proces zhodnocovania odpadového katalyzátora a opis prevádzky

V rámci technologického procesu spracovania ťažkých ropných frakcií vznikajú aj špecifické druhy odpadov, ktoré môžeme zaradiť do skupiny tzv. odpadov z technologického procesu. V našom prípade sa jedná o použitý odpadový katalyzátor s obsahom V, Ni, Mo, ktorý je v zmysle vyhlášky 284/2001 Z.z., (katalóg odpadov) klasifikovaný ako odpad 16 08 02 – použité katalyzátory obsahujúce prechodné kovy alebo nebezpečné zlúčeniny prechodných kovov kategórie N. Vzhľadom na obsah prechodných kovov, obsiahnutých priamo v čerstvom katalyzátore, ako aj obsahu kovov, ktoré sa

„nabaľujú“ v procese hydrogenačnej rafinácie, je tento odpad cenný z hľadiska separácie kovov. Samotný proces je definovaný ako metóda R8 – Spätné získavanie komponentov z katalyzátorov. Pre spoločnosť SLOVNAFT túto činnosť zabezpečuje rakúska spoločnosť Treibacher Industrie, AG, ktorá disponuje potrebnou technológiou. Opotrebovaný katalyzátor je prepravovaný v IBC kontajneroch. Po príchode do zariadenia na jeho spracovanie sú nádoby zvažované, z katalyzátora je odobraná reprezentatívna vzorka, ktorá je analyzovaná na obsah kovov a ďalšie kvalitatívne parametre. Úprava opotrebovaného katalyzátora sa deje v dvoch krokoch. V prvom kroku sa v rotačnej peci odpad zbavuje spáliteľných zložiek, hlavne uhlíkovdioxidu a sírnych zlúčenín. Energia generovaná procesom spaľovania v rotačnej peci je využívaná na výrobu horúcej vody a pary. Produkt odsírenia, tzv. kalcinát, je v plnej miere využívaný v ďalších odvetviach priemyslu. V druhom kroku sú produkované ferozliatiny a zvyšková troska, z ktorých bol pôvodne katalyzátor zložený (vanád, nikel, molybdén, Al_2O_3). Všetky produkty sa využívajú v oceliarskom priemysle.

RHC - Hydrokrak ťažkých zvyškov. Účelom jednotky je paralelné termické štiepenie a hydrogenačná rafinácia ťažkých ropných frakcií s obsahom síry 3 % a viac na ľahké produkty - najmä na vákuový destilát, stredné destiláty (petrolej a plynový olej) a nižšie množstvo ľahkého a ťažkého benzínu. Neskonvertovaný krakový zvyšok s obsahom síry do 1 % sa využíva ako vykurovací olej, resp. jeho zložka. Proces prebieha v troch sériovo zapojených fluidných reaktoroch pri vysokých tlakoch 17 -19 MPa a teplotách približne 415 °C za prítomnosti vodíka a katalyzátora, ktorý je vo vriacom ebulovanom lôžku. Čerstvý katalyzátor sa vplyvom zloženia reaktantov, teploty, tlaku a samotných reakčných mechanizmov v reakčnej sekcii deaktivuje. Z prebiehajúcich reakcií v reaktore (odsírenie, oddusíkovanie, odstránenie kyslíka, saturácia olefinov, saturácia arómatov a odstránenie kovov), má na zníženie aktivity katalyzátora najväčší vplyv koksovanie, chemisorbcia a adsorbcia ťažkých kovov. Ročná spotreba čerstvého katalyzátora je 1 100 ton a produkcia odpadového katalyzátora je na

úrovni cca 2 200 ton. Na produkciu a celkové množstvo vyprodukovaného opotrebovaného katalyzátora majú najväčší vplyv práve vyššie popísané deaktivácie procesy (Polc, Vdovjak, 2011).

ZÁVER

Šetrenie surovínovej základne recykláciou odpadov tvorí neoddeliteľnú súčasť hierarchie odpadového hospodárstva. Z pohľadu špecifických druhov odpadov, akým odpadový hydrokrakovací katalyzátor určite je, hrá nemalú úlohu aj ekonomika celého procesu. Hlavne počas ekonomickej krízy v rokoch 2008 a 2009, kedy sa ceny kovov na svetových burzách blížili k historickým minimám, bola recyklácia a vyňatie kovov z katalyzátora z pohľadu pôvodcu odpadu ekonomicky problematická.

Podakovanie: Príspevok vznikol s podporou grantovej úlohy VEGA 1/0389/10.

POUŽITÁ LITERATÚRA:

- Nariadenie Európskeho parlamentu a rady (ES) č. 1013/2006 z 14. júna 2006 o preprave odpadu.
- Klátik J., 1995: Konceptia ochrany vôd v SLOVNAFT, a.s. Bratislava, Ropa a uhlie, 37, 23 – 39.
- Pazourek, J., Puna, M., Žila J., 1994: Slovaft. Geol. Carpath., 45, 1, 66 – 68.
- Pazourek, J., Puna, M., Žila J., 1995: Hydraulická ochrana podzemných vôd, História a súčasnosť. Ropa a uhlie, 37, 15 – 19.
- Polc R., 2010: Monitoring a ochrana podzemných vôd ako prevencia znečisťovania životného prostredia pri priemyselných činnostiach spracovania ropy a ropných produktov, Rigorózná práca, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, 61 s.
- Polc, R., Vdovjak, L., 2011: Proces zhodnocovania odpadového katalyzátora z prevádzky „Krakovanie ťažkých zvyškov“. ODPADY. 11, 4, 4 – 7
- Trvalý technologický reglement pre VJ RHC, 2010
- Vyhláška č. 284/2001 Z.z. MŽP SR, ktorou sa ustanovuje katalóg odpadov
- Výročná správa 2010, SLOVNAFT, a.s.

CHEMICKÉ ZLOŽENIE A DISTRIBÚCIA IZOTOPOV C A O V DOLOMITOCH Z LOŽISKA RAJEC - ŠUJA

Libor Pukančík, Peter Ružička

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie
Mlynská dolina, 842 15, Bratislava, Slovenská republika, dtlibor@azet.sk.

ÚVOD

V roku 2010 boli na dolomitovom ložisku Rajec – Šuja zrealizované štyri prieskumné vrty s označením V-301 (hĺbka 162 m), V-302 (hĺbka 152 m), V-303 (hĺbka 110 m) a V-304 (hĺbka 90 m). Spoločnosť DOLKAM a.s., overovala kvalitatívne parametre ložiskovej dolomitovej suroviny z hľadiska jej potenciálneho využitia v sklárskom priemysle. Z vrtných profilov bolo odobraných 9 vzoriek (RŠ-1 až RŠ-9), z ktorých boli zhotovené chemické, izotopové a mikrosondové analýzy. Z hľadiska geologickej stavby ložisko stredno- až vrchnotriasových dolomitov tvorí súčasť príkrovu Ostrej Malenice v rámci tektonickej jednotky hronika (Kováč & Havrila, 1998).

Cieľom príspevku je objasnenie chemického a izotopového zloženia dolomitov z ložiska Rajec – Šuja, pre potreby kvalitatívneho vyhodnotenia ťaženej suroviny na priemyselné aplikácie.

METODIKA

Rtg. fluorescenčnou metódou (XRF) boli stanovené obsahy Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO a MgO prístrojom OXFORD MDX1000 v laboratóriu spoločnosti DOLKAM a.s. Kompletne boli analyzované vzorky zo 4 prieskumných vrtov. Pre monitorovanie kvalitatívneho zastúpenia chemického zloženia boli z jednotlivých vrtov analyzované vzorky v intervale 2 m. Z celkového množstva realizovaných analýz (283) vzoriek sme mali k dispozícii 9 reprezentatívnych vzoriek.

Na oddelení elektrónovej mikroanalýzy ŠGÚDŠ v Bratislave boli zhotovené mikrosondové analýzy (EMPA) z leštených, grafitom pokovených výbrusov dolomitov na prístroji CAMECA SX100. Meranie bodových 9 analýz dolomitov (vzorky RŠ-1, RŠ-2, RŠ-5, RŠ-6 a RŠ-7) prebiehalo pri urýchľovacom napätí 15 kV a prúde 20 nA. Priemer elektrónového lúča bol 10 μm . Chemické zloženie bolo merané WDS spektrometriami. Štruktúrne znaky (zonálnosť) sa pozorovali v

spätne rozptýlených elektrónoch (BSE – back scattered electron). Na meranie dolomitov boli použité štandardy: Mg – forsterit, Ca – wollastonit, Fe – fayalit, Mn – rodonit, Sr – SrTiO_3 .

Meranie izotopového zloženia uhlíka a kyslíka z 9 celohorninových vzoriek sa realizovalo na hmotnostnom spektrometri Finnigan MAT 251 (Česká geologická služba, Praha). Izotopové pomery sú vyjadrené pomocou konvenčnej δ -notácie a prepočítané na medzinárodné štandardy V-SMOW a V-PDB.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Prezentované výsledky z rtg. fluorescencie (tab. 1) vyjadrujú z hľadiska zastúpenia hlavných oxidov v jednotlivých vzorkách len minimálne rozdiely. Maximálne zastúpenie Fe_2O_3 , Al_2O_3 a SiO_2 bolo stanovené vo vzorke RŠ-7, z dôvodu jej kontaminácie ílovými minerálmi.

Pozorovaním vzoriek v BSE boli viditeľné prírastkové zóny niektorých dolomitových kryštálov, ktoré sa prejavovali striedaním svetlých a tmavých fáz. Prejav chemickej zonálnosti bol potvrdený mikrosondovými analýzami. Svetlejšie fázy sú obohatené o FeO na rozdiel od tmavých fáz. Vo vzorke RŠ-7 bol pozorovaný zvýšený obsah ílových minerálov, čo sa prejavilo poklesom hodnoty MgO a nárastom FeO (tab. 2).

Hodnoty izotopových pomerov $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) a $\delta^{18}\text{O}$ (PDB, SMOW) v dolomitoch indikujú podmienky diagenézy počas stredného až vrchného triasu (tab. 3, obr.1). Izotopové pomery $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) sa nachádzajú v rozhraní hodnôt od 2,025 do 4,015 ‰ a pre $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) od 0,017 do -3,194 ‰. Z uvedených hodnôt predpokladáme kombinovaný diagenetický vývoj v prostredí hlbokého pochovania s evaporizačnými účinkami. Táto skutočnosť vychádza z výsledkov celohorninových izotopových analýz dolomitov, kde hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ nedosahujú záporné hodnoty významné pre hlbokom pochovaní. Zároveň stanovené údaje $\delta^{18}\text{O}$ nedosahujú kladné hodnoty typické pre evaporitové diagenetické prostredie.

Vzorka	Označenie vrtu	Hĺbka (m)	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
RŠ-1	V-301	35,5	21,51	30,99	0,04	0,04	0,14
RŠ-2	V-301	124,5	21,31	30,64	0,12	0,40	0,79
RŠ-3	V-301	148,5	21,01	30,66	0,15	0,37	0,02
RŠ-4	V-302	101,4	21,33	30,86	0,10	0,07	0,14
RŠ-5	V-302	131,5	21,17	30,19	0,21	0,51	1,30
RŠ-6	V-303	59,8	21,40	31,04	0,29	0,04	0,06
RŠ-7	V-303	99,9	17,86	30,52	0,69	1,44	4,77
RŠ-8	V-304	47,2	21,63	31,06	0,03	0,01	0,01
RŠ-9	V-304	76,4	21,57	31,07	0,02	0,01	0,02

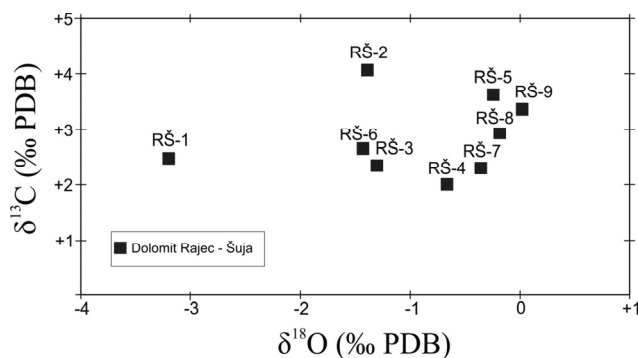
Tab. 1: Obsahy hlavných oxidov (v hmt. %) stanovené rtg. fluorescenčnou metódou.

Vzorka/analýza	Meraná fáza	MgO	CaO	FeO	SrO	MnO
		(hmot. %)				
RŠ-1/1	dolomit	21,40	30,82	0,00	0,00	0,00
RŠ-2/1	dolomit - svetlá fáza	20,75	31,51	0,06	0,03	0,01
RŠ-2/2	dolomit - tmavá fáza	21,40	30,82	0,03	0,00	0,00
RŠ-5/1	dolomit - tmavá fáza	21,15	30,50	0,01	0,01	0,01
RŠ-5/2	dolomit - svetlá fáza	20,49	31,72	0,03	0,01	0,01
RŠ-6/1	dolomit - tmavá fáza	20,97	31,13	0,05	0,01	0,01
RŠ-6/2	dolomit - svetlá fáza	20,44	30,64	0,42	0,00	0,00
RŠ-6/3	dolomitická brekcia	21,19	30,73	0,09	0,01	0,01
RŠ-7/1	dolomit	18,76	32,38	0,43	0,01	0,03

Tab.2: Mikrosondové analýzy vzoriek z ložiska Rajec – Šuja.

Vzorka	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)
RŠ-1	2,500	-3,194	26,751
RŠ-2	4,105	-1,386	28,615
RŠ-3	2,360	-1,301	28,703
RŠ-4	2,025	-0,667	29,356
RŠ-5	3,648	-0,252	29,784
RŠ-6	2,654	-1,435	28,565
RŠ-7	2,318	-0,355	29,678
RŠ-8	2,944	-0,186	29,852
RŠ-9	3,384	0,017	30,062

Tab. 3: Izotopové zloženie C a O dolomitov z ložiska Rajec – Šuja.



Obr.1 Vzťah medzi $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) a $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB) vzoriek dolomitu ložiska Rajec-Šuja.

ZÁVER

V chemickom a izotopovom zložení dolomitov z ložiska Rajec - Šuja boli zistené lokálne zmeny v zastúpení hlavných oxidov, z hľadiska monitorovania kvalitatívnych parametrov ťaženej suroviny pre rozšírenie možností priemyselných aplikácií. Výsledky rtg. fluorescencie potvrdili len minimálne rozdiely v chemickom zložení vzoriek dolomitových vrtov. Kolísanie hodnôt hlavných oxidov potvrdili aj mikrosondové analýzy. Prvé výsledky zloženia stabilných izotopov uhlíka a kyslíka z vybraných celohorninových vzoriek naznačujú kombinovaný vývoj dolomitizácie v prostredí hlbokého pochovania s pôsobením evaporitizácie.

Predmetom ďalšieho výskumu bude spresnenie modelu dolomitizácie, ktorá prebiehala počas diagenézy ložiskovej suroviny.

Pod'akovanie: Príspevok vznikol v rámci riešenia projektu APVV LPP-0109-09. Ďakujeme spoločnosti DOLKAM a.s., Rajec – Šuja za poskytnutie informácií a chemických analýz dolomitových vrtov a zároveň vyslovujeme pod'akovanie Mgr. Ivane Filovej, PhD., zo spoločnosti GET s.r.o., za odborné konzultácie.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Kováč, P. & Havrila, M., 1998: Inner structure of Hronikum. Slovak Geol. Mag., 4, 4, 275–280.

VPLYV GEOLOGICKEJ ZLOŽKY ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA NA ZDRAVOTNÝ STAV OBYVATEĽSTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY

Stanislav Rapant¹, Veronika Cvečková¹, Zuzana Dietzová²,
Katarína Fajčíková¹, Mária Letkovičová³

¹Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, stanislav.rapant@geology.sk

²Regionálny úrad verejného zdravotníctva Košice

³Environment, a.s. Nitra

ÚVOD

Geologická stavba Slovenskej republiky je veľmi rôznorodá. Jej odrazom je rozdielne geochemické pozadie, ktoré má rôzny vplyv (pozitívny alebo negatívny) na ľudské zdravie. Dôležitú úlohu zohráva aj antropogénna kontaminácia geologického prostredia, zdokumentovaná na približne 10 % územia Slovenskej republiky. Doterajšie výskumy naznačujú, že ľudský organizmus reaguje na rôzne geologické (geochemické) podložie rôznymi zdravotnými prejavmi. Najmä sedimentárne a karbonátové horniny emitujú z geologického podložia také zoskupenie chemických prvkov, ktoré je pre ľudské zdravie priaznivé. Naproti tomu, najmä silikátové horniny (vulkanity, granitoidy a kryštalické bridlice) sa väčšinou vyznačujú deficitným obsahom chemických prvkov potrebných pre ľudské zdravie. Zrejme aj tieto skutočnosti majú vplyv na to, že na území Slovenskej republiky sa vyskytujú oblasti (okresy, obce, skupiny obcí), kde je priemerná dĺžka života obyvateľstva signifikantne nižšia a kde pozorujeme zvýšenú incidenciu rôznych ochorení (2 – 5 krát), najmä kardiovaskulárnych a onkologických, v porovnaní s priemernými hodnotami za Slovenskú republiku.

Veľmi dôležitou úlohou geologických vied je nájsť a odvodiť hodnoty koncentrácie chemických prvkov v geologickom prostredí, ktoré pozitívne pôsobia na ľudské zdravie a určiť limitné hodnoty koncentrácie zdraviu škodlivých, resp. pre zdravie potrebných chemických prvkov (minimálne potrebné a maximálne prípustné hodnoty z hľadiska ľudského zdravia).

Túto úlohu budeme riešiť v novom projekte LIFE 10 ENV/SK/086 – Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky.

ENVIRONMENTÁLNO GEOCHEMICKÉ MAPOVANIE SLOVENSKEJ REPUBLIKY

Podkladom na začatie medicínsko-geochemických projektov bolo rozsiahle environmentálo-geochemické mapovanie Slovenskej republiky. Toto jednoznačne začalo projektom „Výskum geologických faktorov životného prostredia Slovenskej republiky (Vrana, 1992), v rámci ktorého bol zostavený Geochemický atlas Slovenskej republiky (6 dielov) a boli zostavené prvé geochemické mapy regiónov geofaktorov životného prostredia (v mierke 1 : 50 000), ktoré sú postupne zostavené takmer z 2/3 územia Slovenskej republiky. V rámci environmentálno-geochemického mapovania boli zostavené národné geochemické databázy pre všetky hlavné zložky geologického prostredia, a to: horniny, podzemné a povrchové vody, pôdy, riečne sedimenty, taktiež pre lesnú biomasu a pre rôzne parametre prírodnej rádioaktivity v pôdach a v prírodných vodách (Rapant et al., 1999).

Na základe výsledkov národných geochemických databáz bola spracovaná environmentálno-geochemická regionalizácia Slovenska. V rámci nej, najmä na základe obsahu potenciálne toxických prvkov v pôde, podzemnej vode a riečnych sedimentoch, bolo definovaných päť základných úrovní životného prostredia Slovenskej republiky. Okrem toho sa vyčlenili a charakterizovali najviac kontaminované regióny Slovenska (www.geology.sk).

Úroveň znečistenia obcí Slovenskej republiky je uvedená na internetovom portáli www.geology.sk. Rôznu úroveň kontaminácie geologického prostredia územia Slovenskej republiky presvedčivo dokumentuje hodnota environmentálneho rizika z najmenej a najviac kontaminovaných obcí Slovenska. Obec Ruská Bystrá (okres Sobrance) má index environmentálneho rizika 0,06 a obec Závadka (okres Gelnica) má tento index 439,2.

CHARAKTERISTIKA ZDRAVOTNÉHO STAVU OBYVATEĽSTVA – ZDRAVOTNÉ INDIKÁTORY

Zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky podávame na základe zdravotných indikátorov – ukazovateľov demografického vývoja a zdravotného stavu obyvateľstva Slovenskej republiky. Zdravotný indikátor je premenná, ktorá umožňuje prostredníctvom priameho alebo nepriameho pozorovania vyjadrovať zdravotný stav osôb v spoločnosti. Zdravotný indikátor vždy popisuje ucelenú časť obyvateľstva, určitú populáciu, napr. jednu obec. Je vždy zovšeobecňovaním a ako taký sa nikdy nezaobera konkrétnym jedincom. Obvykle je zostavený ako určitá miera alebo pomer, aby sa dali porovnávať rôzne populácie, resp. obce/oblasti navzájom.

Všetky údaje použité pri našom výskume sú prevzaté z oficiálnych databáz Štatistického úradu Slovenskej republiky (prípadne z bývalého Československého štatistického ústavu). Použité boli priemerné údaje z rokov 1994 – 2003. Pri hodnotení zdravotného stavu obyvateľstva sme vychádzali len z týchto štátom garantovaných údajov. V prvom kroku sme spracovali 100 zdravotných indikátorov, ktoré mohli súvisieť so životným prostredím (geologické prostredie). Z týchto 100 indikátorov sme potom matematicko-štatistickými operáciami vybrali 30 najdôležitejších zdravotných indikátorov (tab. 1), ktoré preukázateľne najviac súviseli so životným prostredím.

Úroveň zdravotného stavu obyvateľstva Slovenskej republiky môžeme najnázornejšie vyjadriť (30 hlavných zdravotných indikátorov) prostredníctvom fuzzy c-zhlukovej analýzy (obr.1). V analýze sme modelovali slovný pojem „daj okresy s podobným stavom v 30 zdravotných indikátoroch do jedného zhluku“.

Slovensko je jasne rozdelené na horší juh a lepší sever. To odráža vyššiu úroveň kontaminácie geologického prostredia, resp. nepriaznivejšiu skladbu chemických prvkov v geologickom prostredí v južnej časti územia Slovenskej republiky. Najpriaznivejší zdravotný stav obyvateľstva je charakteristický pre okresy s najpriaznivejším geologickým prostredím a najmenšou mierou kontaminácie (Tvrdošín, Bardejov, Trenčín). Naproti tomu, najhorší zdravotný stav obyvateľstva je zaznamenaný v okresoch s najnepriaznivejším geologickým prostredím, resp. v okresoch s najväčšou mierou kontaminácie (Krupina, Detva, Banská Štiavnica).

VPLYV KONTAMINÁCIE RESP. VHODNOSTI GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA NA ZDRAVOTNÝ**STAV OBYVATEĽSTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY**

V zmysle všeobecnej deklarácie WHO je zdravotný stav obyvateľstva podmienený najmä životným štýlom (spôsob života a práce), ktorému sa pripisuje podiel približne 50 %. Ďalším trom hlavným faktorom – životnému prostrediu, úrovni medicínskej starostlivosti a genetickým faktorom – sa prisudzuje väčšinou približne rovnaký podiel (10 – 20 %). Podiel vplyvu životného prostredia v prípade kontaminovaných oblastí však môže výrazne narastať.

Všetky tieto hlavné faktory sa vzájomne prelínajú a vzájomne ovplyvňujú. V mnohých oblastiach sa negujú alebo interferujú. Vplyv týchto hlavných faktorov je určite v rôznych oblastiach Slovenskej republiky rozdielny. Cieľom našej práce sa však je len vyjadriť k vplyvu životného (geologického) prostredia na ľudské zdravie.

Úroveň životného prostredia Slovenskej republiky, ktorú môžeme sprostredkovanou hodnotiť podľa obsahu chemických prvkov/zložiek v geologickom prostredí (najmä podzemná voda a pôda), je z regionálneho hľadiska veľmi rozdielna. Geochemické pozadie územia Slovenskej republiky je na jednej strane najmä odrazom rôznorodosti geologickej stavby, na druhej strane je výrazne modifikované prínosom prvkov a látok sekundárneho pôvodu z antropogénnej kontaminácie. Tieto dve základné skutočnosti sa zrejme odrážajú aj na zdravotnom stave obyvateľstva. Z toho vyplývajú dve závažné úlohy pre geológiu a to zhodnotenie:

- antropogénnej kontaminácie geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky,
- vhodnosti/nehodnosti geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky.

Zhodnotenie vplyvu antropogénnej kontaminácie geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky

Na základe výsledkov troch regionálnych prác (Spišsko-gemerské rudohorie, Horná Nitra, banskoštiavnická oblasť) môžeme jednoznačne konštatovať, že obyvateľstvo žijúce v kontaminovaných oblastiach sa vyznačuje horším zdravotným stavom (menšou dĺžkou života) v porovnaní s nekontaminovanými oblasťami Slovenskej republiky. Pre kontaminované oblasti sú charakteristické najmä nasledovné skutočnosti:

- kontaminovaná pôda. Vo viac ako 50 % vzoriek pôd zo záhrad pri rodinných domoch sa vyskytuje zvýšený (nadmerný) obsah potenciálne toxických prvkov.

- kontaminovaná podzemná voda. Vo viac ako 60 % vody z individuálnych domových studní používanej na pitné účely sa vyskytuje nadlimitný obsah zdraviu škodlivých prvkov/zložiek. Táto situácia je však charakteristická pre celé územie Slovenskej republiky. Ide najmä o miestne komunálne a poľnohospodárske znečistenie, a to je charakteristické pre celé územie Slovenskej republiky.
- nadlimitný obsah potenciálne toxických prvkov v biologických materiáloch ľudí. Vo vzorkách biologických materiálov (vlasy, nechty, krv a moč) ľudí žijúcich v kontaminovaných oblastiach bol dokumentovaný výrazne vyšší (nadlimitný) obsah najmä potenciálne toxických prvkov (As, Sb a Pb) ako v nekontaminovaných oblastiach.
- nadlimitný obsah potenciálne toxických prvkov v miestne pestovanej zelenine. Vo vzorkách miestne pestovanej zeleniny (mrkva, petržlen, zemiaky) v kontaminovaných oblastiach bol vo viac ako 50 % prípadoch dokumentovaný obsah potenciálne toxických prvkov (As, Sb, Pb a Hg) prevyšujúci limitné hodnoty potravinového kódexu Slovenskej republiky. V nekontaminovaných oblastiach boli prekročené limity len približne v 10 % prípadoch.
- zhoršené hodnoty zdravotných indikátorov. Obyvateľstvo žijúce v kontaminovaných oblastiach sa vyznačuje výrazne horšou úrovňou zdravotných indikátorov v porovnaní s ostatnými oblasťami Slovenskej republiky.

	Skratka	Obsah	Skupina
1	DOZM	očakávané dožitie mužov pri narodení	vekové charakteristiky
2	DOZZ	očakávané dožitie žien pri narodení	
3	V60a	podiel obyvateľstva vo veku 60 a viac rokov	
4	V85a	podiel obyvateľstva vo veku 85 a viac rokov	
5	BIR	hrubá pôrodnosť	reprodukčné zdravie
6	GFR	generálna miera fertility (plodnosť)	
7	POD	podiel detí s nízkou pôrodnou hmotnosťou	
8	SPOT	podiel spontánnych potratov	
9	HUM	hrubá úmrtnosť mužov	úmrtnosť
10	HUZ	hrubá úmrtnosť žien	
11	SMRV	nepriamo vekovo štandardizovaná úmrtnosť	
12	SMRM	nepriamo vekovo štandardizovaná úmrtnosť mužov	
13	SMRZ	nepriamo vekovo štandardizovaná úmrtnosť žien	predčasná úmrtnosť
14	PUM	podiel predčasných úmrtí mužov	
15	PUZ	podiel predčasných úmrtí žien	
16	PUSBU	podiel predčasných úmrtí z prirodzených príčin	
17	Pyll1m	počet PYLL na 1 úmrtie muža	
18	Pyll1z	počet PYLL na 1 úmrtie ženy	
19	Pyll100	počet PYLL na 100 000 obyvateľov	
20	PyllC	počet PYLL zo zhubných nádorov na 100 000 obyvateľov	relatívna úmrtnosť
21	ReC	relatívna úmrtnosť na zhubné nádory	
22	ReE	relatívna úmrtnosť na choroby žliaz s vnútorným vylučovaním a metabolizmu	
23	ReI	relatívna úmrtnosť na kardiovaskulárne choroby	nepriamo vekovo štandardizovaná úmrtnosť
24	SMRC	SMR – zhubné nádory	
25	SMRC1526	SMR – zhubné nádory tráviacej sústavy	
26	SMRC3039	SMR – zhubné nádory dýchacej sústavy	
27	SMRI2125	SMR – srdcové infarkty	
28	SMRI6364	SMR – mozgové porážky a infarkty	
29	SMRJ	SMR – dýchacia sústava (okrem nádorov)	
30	SMRK	SMR – tráviaca sústava (okrem nádorov)	

Tab. 1: Zoznam 30 najdôležitejších zdravotných indikátorov.

V kontaminovaných oblastiach Slovenskej republiky pozorujeme v geologickom prostredí zvýšený obsah rizikových prvkov. Tie prestupujú do pôdy, podzemnej vody, potravinového reťazca a

následne do ľudských tkanív a tekutín a podmieňujú tak zvýšený výskyt chronických aj karcinogénnych ochorení.

Zhodnotenie vplyvu vhodnosti/nehodnosti geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky

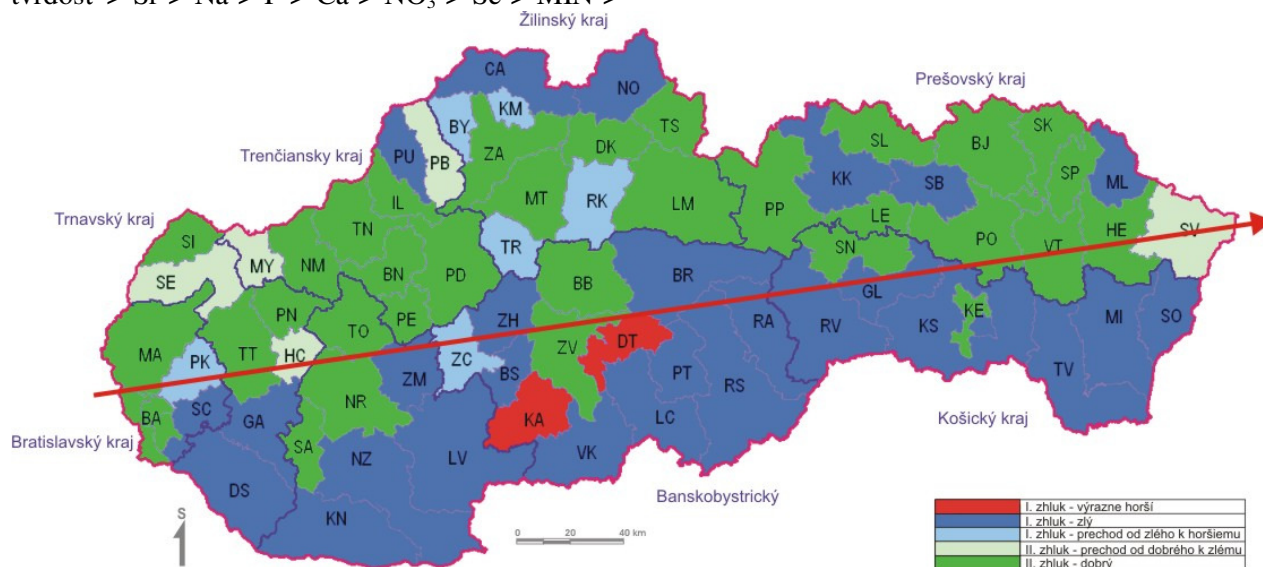
Vzhľadom na skutočnosť, že približne len 10 % územia Slovenskej republiky zaberajú kontaminované oblasti, a z toho asi polovica sú horské oblasti bez osídlenia, pre drvivú väčšinu obyvateľstva Slovenskej republiky má oveľa väčší vplyv na zdravotný stav základné geologické prostredie a z neho odvodený obsah chemických prvkov. Poradie vplyvu chemických prvkov (na základe výpočtov neurónových sietí) na zdravotný stav obyvateľstva (Rapant et al., 2010) je v prípade pôdy a vody takéto:

Pôda: $Be > Na > pH_{H_2O} > pH_{KCl} > Mg > V > Se > \text{karbonáty} > Mn > K > Ca > Se > F > Co > Mo > Fe > Al > W > P > Cr > Ba > Sr > Bi > Sn > B > Ni > Zn > Cd > Cu > Pb > As > Sb > Hg$.

Podzemná voda: $SiO_2 > pH > Mg > Cl > \text{tvrdosť} > Sr > Na > F > Ca > NO_3 > Se > MIN >$

$ChSK_{Mn} > SO_4 > Ba > Zn > HCO_3 > NO_3 > Al > Cu > K > PO_4 > Sb > Fe > Cr > Pb > NH_4 > Mn > Li > Hg > Cd > As$.

Z uvedeného prehľadu je zrejmé, že potenciálne toxické prvky ako As, Sb, Cd, Hg a Pb a bežné antropogénne kontaminanty podzemnej vody ako NO_3^- , SO_4^{2-} a Cl^- majú oveľa menší vplyv, ako sme sa dosiaľ domnievali. Významnú úlohu majú len v silne kontaminovaných oblastiach. V nekontaminovaných oblastiach Slovenskej republiky je ich vplyv výrazne potlačený a hlavnú úlohu zohrávajú makroprvky a bežné súčasti chemického zloženia vody a pôdy. Obsah týchto najvplyvnejších makroprvkov z hľadiska ľudského zdravia však nie je prakticky vôbec hodnotený a limitovaný v normách pre pitnú vodu a pôdu. Ich obsah závisí najmä od geologickej stavby.



Obr. 1. Zdravotný stav obyvateľstva na Slovensku ako 30-rozmerná fuzzy c-zhluková analýza.

PROJEKT LIFE 10 ENV/SK/086 – VPLYV GEOLOGICKEJ ZLOŽKY ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA NA ZDRAVOTNÝ STAV OBYVATEĽSTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY

Táto problematika – vplyv rôzneho geologického podložia na zdravotný stav obyvateľstva je náplňou novoriešeného projektu (od 01. 09. 2011) LIFE 10 ENV/SK/086 – GEOHEALTH.

Hlavné okruhy prác v navrhovanom projekte LIFE 10 ENV/SK/086:

- Zostavenie súboru environmentálnych indikátorov
- Zostavenie súboru zdravotných indikátorov

- Spracovanie environmentálnych a zdravotných indikátorov
- Prepojenie environmentálnych a zdravotných indikátorov
- Environmentálna analýza
- Vypracovanie návrhu opatrení
- Realizácia opatrení

ZÁVER

Hodnota ľudského zdravia je nevyčísľiteľná. Nikde vo svete, v Európskej únii, ani na Slovensku neexistujú žiadne predpisy, metódy alebo legislatívne normatívy, ktoré by umožňovali finančne oceňovať ľudské zdravie. Treba však upozorniť na to, že finančné prostriedky

vynaložené do životného prostredia, environmentálno-zdravotnej výchovy a osvedy sa väčšinou mnohonásobne vrátia vo forme znížených nákladov na zdravotnú starostlivosť. Do výskumu zaoberajúceho sa zdravotným stavom obyvateľstva Slovenskej republiky je určite potrebné zapojiť aj geologické vedy.

Pod'akovanie: Projekt je podporovaný z finančného nástroja LIFE+ a z príspevku MŽP SR



POUŽITÁ LITERATÚRA

- Rapant, S., Rapošová, M., Bodiš, D., Marsina, K., Slaninka, I., 1999:** Environmental-geochemical mapping program in the Slovak Republic. Journal of Geochem. Exploration, 66, 151 – 158.
- Rapant, S., Letkovičová, M., Cvečková, V., Fajčíková, K., Galbavý, J., Letkovič, M., 2010:** Environmentálne a zdravotné indikátory Slovenskej republiky. ŠGÚDŠ Bratislava, 245 s.
- Vrana, K., 1992:** Výskum geologických faktorov životného prostredia – perspektívny program slovenskej geológie. In: Miner. Slovaca, 24, 441 - 451.

HODNOTENIE KONTAMINÁCIE PÔD SLOVENSKA PODĽA TOMLINSONOVHO INDEXU (PLI)

Peter Šefčík, Silvester Pramuka

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava
peter.sefcik@geology.sk, silvester.pramuka@geology.sk

ÚVOD

Kontaminácia životného prostredia je celosvetovým problémom, ktorý je dôsledkom ekonomického rozvoja a vývoja ľudskej spoločnosti (Borsos a kol., 2003; Celine a kol., 2008; Nriagu, 1996; Hong a kol., 1994, 1996; Nriagu a Pacyna, 1988; Klee a Graedl, 2004). Antropogénny vplyv na kontamináciu jednotlivých zložiek životného prostredia, najmä pôd, vôd a atmosféry, bol preukázaný vo viacerých regiónoch Zeme (Biester a kol., 2007; Dunlap a kol., 1999; Krachler a kol., 2008; Martínez Cortizas a kol., 2002) a zároveň bol dokázaný vplyv znečistenia vôd a pôd na zdravie človeka (Abrahams, 2002; Olivier, 1997; Schwarzenbach a kol., 2010).

K hodnoteniu stupňa kontaminácie zložiek životného prostredia sa používajú rôznorodé metódy, faktory a koeficienty, ktoré sú založené na základe geochemických poznatkov distribúcie, akumulácie a migrácie prvkov v pôdach, horninách, vodách a biomase. K takýmto faktorom a indexom patria napr.: index geoakumulácie, faktor obohatenia, faktor antropogénneho obohatenia, Tomlinsonov index – PLI (pollution load index) a iné.

Tomlinsonov index (PLI) – index záťaže zo znečistenia bol aplikovaný pri hodnotení kontaminácie jazerných sedimentov (Priju a Narayama, 2007), pobrežných sedimentov (Angulo, 1996; Huerta-Diaz a kol., 2008; Kumar a Patterson, 2009; Praveena a kol., 2007; Sekabira a kol., 2010; Seshan a kol., 2010) a pôd (Aikpokpodion, 2010; Boamponsem a kol., 2010; Lu a kol., 2007; Madejón a kol., 2002, 2006; Madrid a kol., 2002; Wang a Qin, 2005) a je vhodný pre hodnotenie a porovnanie stavu „sumárnej“, resp. „celkovej“ kontaminácie pôd a sedimentov viacerými prvkami.

Cieľom predloženého príspevku je na základe Tomlinsonovho indexu zhodnotiť kontamináciu humusových horizontov pôd Slovenska toxickými a potenciálne toxickými prvkami: As, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se a Zn.

METODIKA

Vzorkovanie pôd

Pôdne vzorky boli odobraté z humusového A-horizontu, hmotnosť vzoriek bola v priemere 2,5–5 kg. Po vysušení vzoriek pri laboratórnej teplote, rozrušení agregátového stavu boli presitované cez sito s veľkosťou oka 0,125 mm.

Chemické analýzy pôd

Celkové obsahy prvkov boli stanovené zo zrnitostnej frakcie pod 0,125 mm, ktorá bola pulverizovaná na analytickú jemnosť pod 0,09 mm. Pulverizované vzorky boli podrobené totálnemu rozkladu v zmesiach anorganických kyselín (HCl, HClO₄, HNO₃, HF, H₂SO₄, H₃BO₄). Obsahy prvkov sme stanovili rôznymi analytickými metódami: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn plameňovou atómovou absorpčnou spektrometriou (FAAS); Cr atómovou emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (AES-ICP); As, Bi, Se a Sb atómovou absorpčnou spektrometriou s generovaním hydridov (HG-AAS); Hg jednoúčelovým analyzátorom (AMA).

Tomlinsonov index – index záťaže zo znečistenia (Pollution Load Index – PLI) bol vypočítaný podľa vzorca (Tomlinson a kol., 1980):

$$PLI = (AF_1 \times AF_2 \times AF_3 \times \dots \times AF_n)^{1/n},$$

kde: AF – antropogénny faktor kontaminácie pre sledované prvky. Ak je PLI < 1, vzorka je nekontaminovaná, pričom hodnoty PLI > 1 indikujú kontamináciu. Hodnoty PLI ≥ 10 indikujú silnú kontamináciu (Praveena a kol., 2007). Ak sú hodnoty PLI > 50 je potrebný podrobný výskum a hodnoty PLI ≥ 100 zodpovedajú veľmi silnej kontaminácii (Angulo, 1996).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na hodnotenie kontaminácie pôd Slovenska podľa PLI boli použité stredné-mediánové hodnoty koncentrácie prvkov v „nekontaminovaných“ pôdach (Šefčík a kol., 2008) a vypočítané hodnoty antropogénneho faktora (AF) v povrchových-humusových horizontoch pôd (Šefčík a Pramuka, 2009).

Hodnoty PLI v skúmaných pôdach varírujú v intervale 0,1401 až 23,9215, pričom hodnoty PLI > 1 indikujúce kontamináciu pôd boli zistené v cca 60% vzorkách a v 19 vzorkách bola hodnota PLI > 10 – indikujúca silnú kontamináciu (Tab. 1).

Percentily	PLI	Interval	N
Minimum	0,1401	Min. - 10 p.	1005
10 percentil	0,7658	10 p. - 20 p.	1006
20 percentil	0,8688	20 p. - 30 p.	1004
30 percentil	0,9439	30 p. - 40 p.	1006
40 percentil	1,0207	40 p. - 50 p.	1006
50 percentil	1,1033	50 p. - 60 p.	1004
60 percentil	1,2085	60 p. - 70 p.	1006
70 percentil	1,3388	70 p. - 80 p.	1005
80 percentil	1,5279	80 p. - 90 p.	1005
90 percentil	1,8650	90 p. - Max.	1006
Maximum	23,9215	Spolu	10053

Tab. 1: Štatistické parametre variability PLI (p. = percentil, N = počet vzoriek)

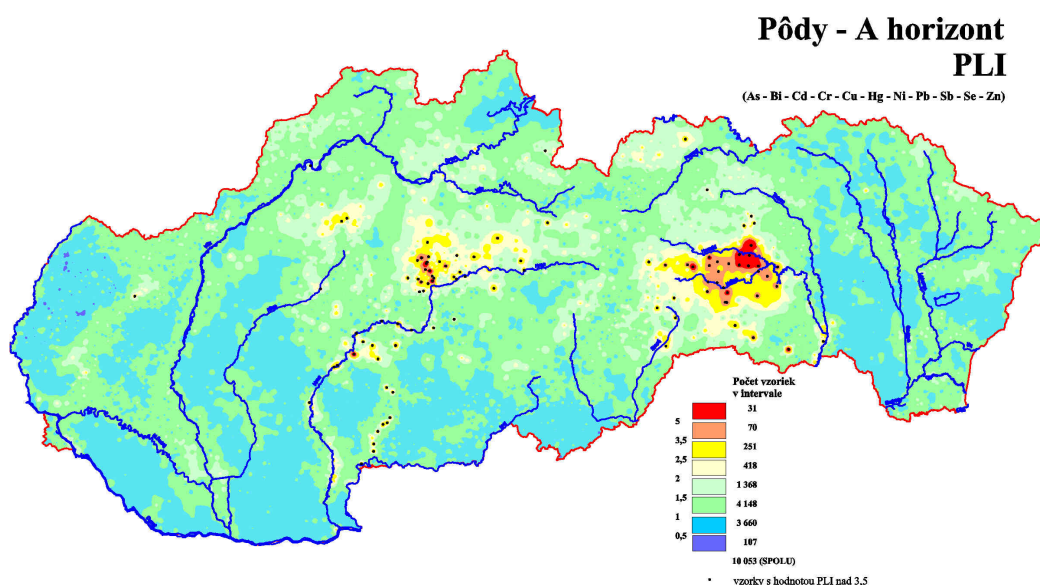
Pôdy s hodnotami PLI < 1 (nekontaminované pôdy – 3767 vzoriek) sa vyskytujú najmä na Záhorskej nížine, Žitnom ostrove, na sprašových pahorkatinách západného Slovenska (Trnavská, Nitrianska, Žitavská, Hronská a Ipel'ská), Oravskej kotliny, Krupinskej planiny, južnej časti Štiavnických vrchov, Juhoslovenskej kotliny, Cerovej vrchoviny, Východoslovenskej a Toryskej pahorkatiny, východoslovenských tabulách (Malčická, Iňačovská, Závadská a Sobranecká) a lokálne v údoliach riek – Laborec, Ondava, Udava, Topľa a Cirocha.

Dominantné zastúpenie majú pôdy s PLI v intervale 1–2 (5516 vzoriek). Pôdy s hodnotami PLI > 2 (779 vzoriek) sa vyskytujú najmä v Spišsko-gemerskom rudohorí, Branisku, Nízkych Tatrách, Starohorských vrchoch, Štiavnických vrchoch, Malej a Veľkej Fatre, Špišskej Magure a dolinách riek Nitra, Hron, Štiavnica, Slaná, Hornád.

Priestorová distribúcia hodnôt PLI indikuje, že kontaminácia pôd sa vyskytuje v regiónoch so stáročnou banskou a hutníckou činnosťou, v horských a vysokohorských pôdach v dôsledku cezhraničnej a globálnej migrácie kontaminantov v atmosfére, v niektorých údoliach odvodňujúcich staré banské a hutnícke regióny (Obr. 1).

ZÁVER

Hodnotenia kontaminácie pôd pomocou Tomlinsonovho indexu je vhodné na zhodnotenie celkovej kontaminácie a získané výsledky indikujú výskyt kontaminácie pôd toxickými a potenciálne toxickými prvkami (As, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se a Zn) najmä v oblastiach výskytu ložísk železných, polymetalických a drahokovových rúd, hydrotermálne-metasomaticky alterovaných hornín (Spišsko-gemerské rudohorie, Nízke Tatry, Štiavnické a Starohorské vrchy), horských a vysokohorských pôd – rendziny, kambizeme, podzoly a rankre (Malá a Veľká Fatra, Špišská Magura, Branisko) a v niektorých riečnych nivách (Hron, Štiavnica, Hornád, Hnilec, Slaná).



Obr. 1: Variabilita PLI v humusovom horizonte pôd Slovenska

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Abrahams, P.W., 2002:** Soils: their implications to human health. *The Science of the Total Environment*, 291(2002), 1–32
- Aikpokpodion, E.P., 2010:** Assessment of heavy metals pollution in fungicide treated Cocoa plantations in Ondo state, Nigeria. *Journal of Applied Biosciences* 33, 2037–2046
- Angulo, E., 1996:** The Tomlinson Pollution Load Index applied to heavy metal, „Mussel-Watch“ data: a useful index to assess coastal pollution. *The Science of the Total Environment* 187(1), 19–56
- Biester, H., Bindler, R., Martinez-Cortizas, A. & Engstrom, D., 2007:** Modeling the Past Atmospheric Deposition of Mercury Using Natural Archives. *Environ. Sci. & Technol.*, vol 41, 2007, no. 14, 4851–4860
- Boamponsem, L.K., Adam, J.I., Dampare, S.B., Nyarko, B.J.B. & Essumang, D.K., 2010:** Assessment of atmospheric heavy metal deposition in the Tarkwa gold mining area of Ghana using epiphytic lichens. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010), 1492–1501
- Borsos, E., Makra, L., Béczi, R., Vitányi, B. & Szentpéteri, M., 2003:** Anthropogenic air pollution in the ancient times. *Acta Climatologica et Chorologica*, Tom. 36 – 37, 2003, 5–15
- Celine, S.L.L., Shi-Hua, Q., Gan, Z., Chun-Ling, L., Lu, Y.L.Z. & Xiang-Dong, L., 2008:** Seven Thousand Years of records on the Mining and Utilization of Metals from Lake Sediments in Central China. *Environ. Sci. & Technol.*, vol. 42, 2008, no. 13, 4732–4738
- Dunlap, C.H.E., Steinnes, E. & Flegal, A.R., 1999:** A synthesis of lead isotopes in two millennia of European air. *Earth and Planetary Science Letters* 167, 1999, 81–88
- Hong, S., Candelone, J.P., Paterson, C.C. & Bourton, C.F., 1994:** Greenland Ice Evidence of Hemispheric Lead Pollution Two Millennia Ago by Greek and Roman Civilizations. *Science*, vol. 265, 1994, 1841–1843
- Hong, S., Candelone, J.P., Paterson, C.C. & Bourton, C. F., 1996:** History of ancient copper smelting pollution during Roman and medieval times recorded in Greenland Ice. *Science*, vol. 272, 1996, 246–248
- Huerta-Diaz, M.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Hernández-Ayón, M., Segovia-Zavala, J.A., García-Esquivel, Z., López-Zárte, H., Siqueiros-Valencia, A. & Galindo-Bect, S., 2008:** Diagnosis of trace metal contamination in sediments: the example of Ensenada and El Sauzal, two harbors in Baja California, Mexico. *Marine Environmental Research* (2008), Vol. 66, No. 3, 345–358
- Klee, R.J. & Graedel, T.E., 2004:** *Elemental Cycles: A Status report on Human or Natural Dominance.* *Annu. Rev. Environ. Resour.*, 2004, 29, 69–107
- Krachler, M., Zheng, J., Fisher, D. & Shotyk, W., 2008:** Atmospheric Sb in the Arctic during the past 16000 years: Responses to climate change and human impact. *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 22, 2008, GB 1015, 1–9
- Kumar, S.P. & Patterson Edward, J.K., 2009:** Assessment of metal concentration in the sediment cores of Manakudy estuary, south west coast of India. *Indian J. of Marine Science* 38(2), 235–248
- Lu, S.G., Bai, S.Q. & Xue, Q.F., 2007:** Magnetic properties as indicator of heavy metals pollution in urban topsoils: a case study from the city of Luoyang, China. *Geophys. J. Int.* (2007) 171, 568–580
- Madejón, P., Murillo, J.M., Marañón, T., Cabrera, F. & López, R., 2002:** Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcóllar mine spill (SW Spain). *The Science of Total Environment* 290, 105–120
- Madejón, P., Marañón, T. & Murillo, J., 2006:** Biomonitoring of trace elements in the leaves and fruits of wild olive and holm oak trees. *Science of Total Environment* 355 (2006), 187–203
- Madrid, L., Díaz-Barrientos, E. & Madrid, F., 2002:** Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville. *Chemosphere* 49(2002), 1301–1308
- Martínez Cortizas, A., García-Rodeja, E., Pontevedra Pombal, X., Nóvoa Muño, J.C., Weiss, D. & Cheburin, A., 2002:** Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implication for the use of peat as archive. *The Science of the Total Environment* 292, 2002, 33–44
- Nriagu, J.O., 1996:** A history of global metal pollution. *Science*, 272, 1996, 223–224
- Nriagu, J.O. & Pacyna, J.M., 1988:** Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 1988, 134–139
- Oliver, M.A., 1997:** Soil and human health: a review. *European J. of Soil Sci.*, 48 (4), 573–592
- Praveena, S.M., Radojevic, M. & Abdullah, M.H., 2007:** The Assessment of Mangrove Sediment Quality in mengkabong Lagoon: An Index Analysis Approach. In: *Inter. J. of Environ. & Sci. Education*, Vol. 2, 2007, N. 3, 60–68
- Priju, C.P. & Narayana, A.C., 2007:** Heavy and Trace Metals in Vembanad Lake Sediments. *Int. J. Environ. Res.*, 1(4), Autumn 2007, 280–289
- Schwarzenbach, R.P., Egli, Th., Hofstetter, Th.B., von Gunten, U. & Wehrli, B., 2010:** *Global Water Pollution and Human Health.* *Annu. Rev. Environ. Resour.* 35(2010), 109–136

- Sekabira, K., Oryem Origa, H., Basamba, T.A., Mutumba, G. & Kakudidi, E., 2010:** Assessment of heavy metal pollution in the urban stream sediments and its tributaries. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (3), Summer 2010, 435–446
- Seshan, B.R.R., Natesan, U. & Deephi, K., 2010:** Geochemical and statistical approach for evaluation of heavy metal pollution in core sediments in southeast coast of India. *Int. J. Environ. Res.*, 7(2), Spring 2010, 291–306
- Šefčík, P., Pramuka, S., Gluch, A., 2008:** Hodnotenie kontaminácie pôd podľa indexu geoakumulácie. *Agriculture (Poľnohospodárstvo)*, 54 (3), 119–130
- Šefčík, P. & Pramuka, S., 2009:** Faktor obohatenia a hodnotenie kontaminácie pôd Slovenska potenciálne toxickými prvkami. In: *Geochémia 2009*, Bratislava, 110–113
- Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R. & Jeffrey, D.W., 1980:** Problem in the assessment of heavy metal levels in estuaries and formation of a pollution index. *Helgoland Marine Research*, Volume 33, Numbers 1-4, 566–575
- Wang, X.S. & Qin, Y., 2005:** Correlation between magnetic susceptibility and heavy metals in urban topsoil: a case study from the city of Xuzhou, China. *Environ. Geol.* (2005) 49, 10–18

ZMENY V PÔDNEJ ORGANICKEJ HMOTE VPLYVOM ZVYŠUJÚCEJ SA TEPLoty

Maroš Sirotiak¹

¹Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva MTF STU, maros.sirotiak@stuba.sk

Úvod

Organická hmota pôd (POH) má významný podiel na všetkých fyzikálnochemických procesoch prebiehajúcich v pôde. Jej zloženie, a tým aj smerovanie dôležitých pôdnych procesov, je však pomerne ľahko ovplyvniteľné, napríklad tepelnými zmenami, ktoré môžu nastať vplyvom požiarov.

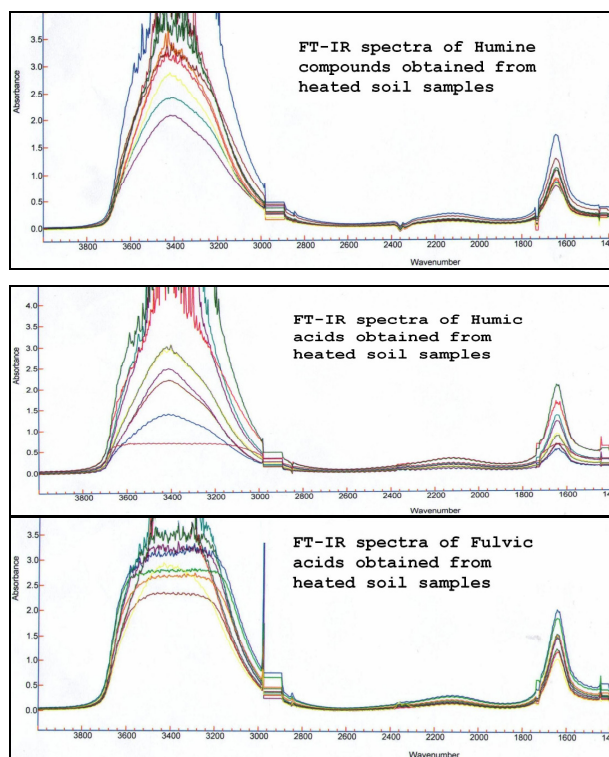
METODIKA

Vzorka pôdy – vrchných 15 cm A horizontu hnedozeme kultizemnej sa odobrala v areáli MTF STU v Trnave. Vzorka bola odobraná a upravená štandardným spôsobom. Tepelne alternované vzorky sa pripravili ich zahrievaním v muflovej peci po dobu 1 hodiny pri rôznej teplote, resp. pri konštantnej teplote 250°C po rôzny čas. Zloženie humusových látok sa vykonalo metódou podľa Kononovej a Belčikovej, frakcionácia fosforu podľa Scharafata a Deana a formy dusíka vo vodnom výluhu postupmi uvedenými v Fiala (1999). Infračervené spektrá boli merané na FT-IR spektrofotometri Varian 660.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

K najvýznamnejšiemu poklesu obsahu POH dochádza už po 60 min od začiatku experimentu, čo môže byť spôsobené najmä degradáciou jednoduchších organických látok. Ako vyplýva z Obr.1, najvýznamnejšie zmeny nastávajú pri rozsahu spektier 3700-3000 cm⁻¹, čo zodpovedá vibráciám -OH skupín karboxylových kyselín, alkoholov, fenolov, alkylov a tiež N-H vibráciám amidov a/alebo amínových skupín. Významné sú aj zmeny pri rozsahu spektier 1700-1500 cm⁻¹, čo zodpovedá vibráciám C=O väzbám karbonylových skupín a C=C väzbám aromatických jadier (Vergnoux et al., 2011). Podrobnejšej interpretácii nameraných spektier bude venovaný samostatný článok. Proporcionálne zastúpenie vybraných zložiek POH sa nachádza v Obr. 2. V prípade fosforu je dobre viditeľný jeho úbytok s rastúcim časom aj s rastúcou teplotou. Nedegraduje sa len organická forma fosforu, zvyšuje sa aj podiel silne viazaných foriem fosforu. Požiare teda nemusia mať vždy zúrodňujúci efekt (Knicker, 2007).

Vplyvom zvyšujúcej sa teploty rastie obsah amónnych iónov, pravdepodobne na úkor organických foriem dusíka. Dusíkaté látky sa postupne hydrofobizujú a zároveň dochádza aj k postupnej volatilizácii dusíka.

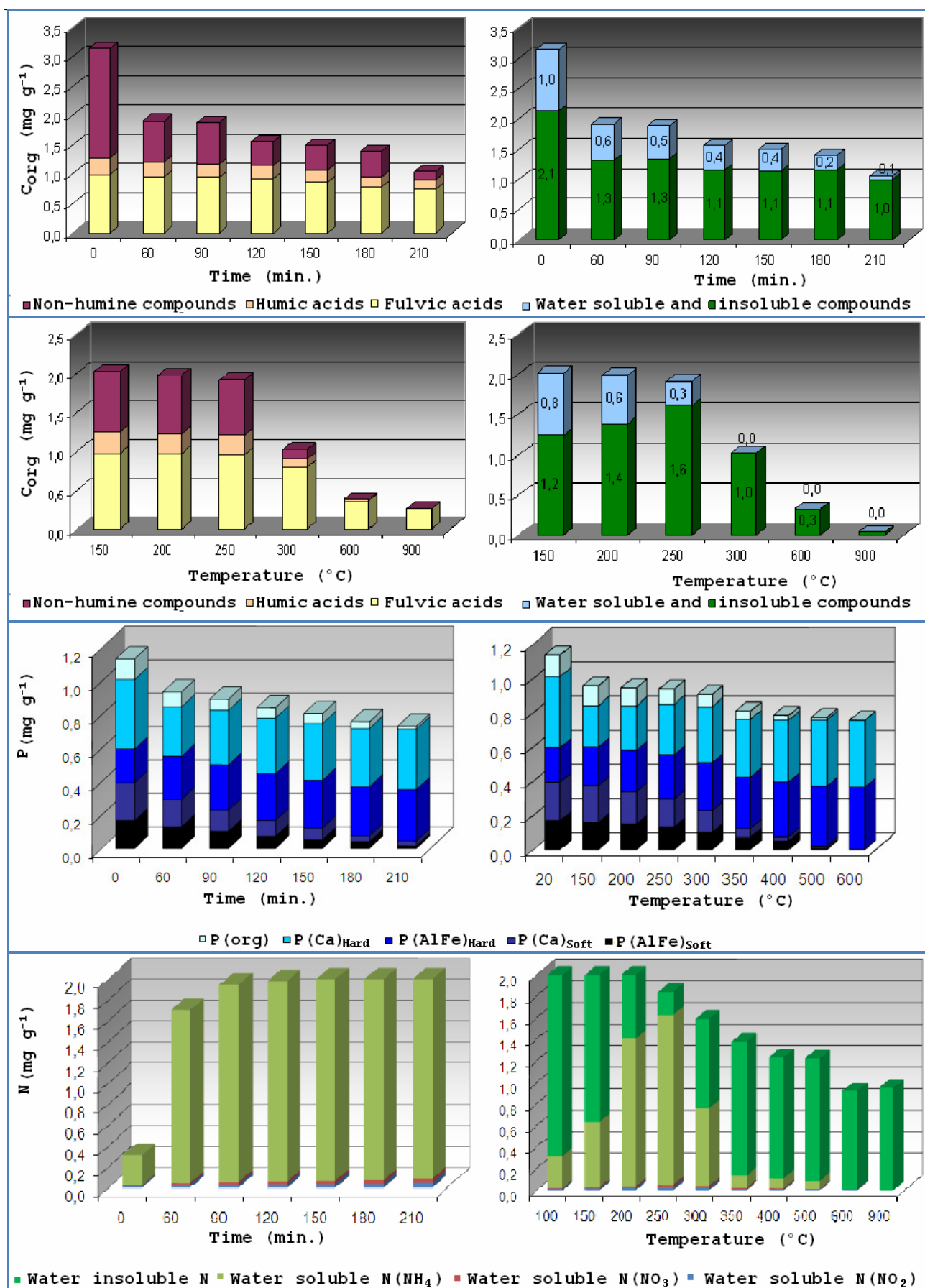


Obr.1 IČ spektrá humínových látok, humínových kyselín a fulvokyselín vyextrahovaných z tepelne ovplyvnených vzoriek (150-900°C)

Pod'akovanie: Práca bola podporená z Programu na podporu mladých výskumníkov STU.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Fiala, K., 1999: Závazné metódy rozborov pôd. Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany prírody, Bratislava. ISBN 80-85361-55-8
- Knicker, H., 2007: How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. *Biogeochemistry*, 85, 91-118
- Vergnoux, A., Guiliano, R., Di Rocco, R., Domeizel, M., Théraulaz, F., Doumenq, P. 2011: Quantitative and mid-infrared changes of humic substances from burned soils. *Environmental Research*, 111, 205-214



Obr.2: Zastúpenie foriem organického uhlíka (nehumínové látky, humínové kyseliny, fulvokyseliny), fosforu (organický fosfor, ťažko extrahovateľný fosfor viazaný vápník a na hliník a železo, ľahko extrahovateľný fosfor viazaný vápník a na hliník a železo) a foriem dusíka (vo vode nerozpustný dusík, amoniakálny, dusičnanový a dusitanový dusík) vo vzorkách tepelne ovplyvnených pôd

GEOCHEMICKÉ MAPOVANIE POĽNOHOSPODÁRSKÝCH PÔD EURÓPY

Igor Slaninka¹, Peter Šefčík¹, Silvester Pramuka²

¹Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Spišská Nová Ves

ÚVOD

Kontaminácia životného prostredia, najmä pôd, a používanie rôznych chemických zlúčenín si vyžiadala prijatie viacerých celoeurópskych legislatívnych zmien (EC 2006, 2009) a tiež rozsiahlu spoluprácu v rámci Európy. Na základe aktivity EuroGeoSurvey a spolupráce s EUROMETAUX sa ŠGÚDŠ zapojilo do medzinárodného projektu “Geochemical mapping of agricultural and grazing land soil of Europe” (ďalej ako GEMAS), ktorého cieľom je prispieť k zlepšeniu kvality poznatkov o distribúcií prvkov a vplyve geologického podložia na kvalitu poľnohospodárskej pôdy a pasienkov Európy. Hlavnými cieľmi projektu GEMAS sú:

- jednotnou metodikou získať celoeurópsky „obraz“ o distribúcii chemických prvkov v poľnohospodársky využívaných pôdach (orné pôdy a pasienky);
- charakterizovať bioprístupnosť študovaných prvkov;
- vytvoriť metodiku na odlíšenie antropogénneho vstupu prvkov do pôdy od prirodzeného geogénneho pozadia a
- charakterizovať prejavy dlhodobého vplyvu prvkov z antropogénnych činností na kvalitu pôdy.

Ciele projektu budú dosiahnuté na základe použitia nasledovného analytického programu:

- pH (CaCl₂), celkový obsah organického uhlíka (TOC), celkový obsah uhlíka (TC), celkový obsah síry, strata žíhaním (LOI), kationová výmenná kapacita (CEC);
- extrakcia 15g pôdy v lúčavke kráľovskej a stanovenie obsahov: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn a Zr;
- celkové obsahy (XRF): SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, SO₃, Cl, F, As, Ba, Bi, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn a Zr;

- izotopy Pb a Sr;
- stanovenie K_d pre prvky: Ag, B, Co, Cu, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, V a Zn;

Do projektu GEMAS sa zapojila väčšina krajín Európy (33): Belgicko, Bulharsko, Bosna a Hercegovina, Cyprus, Česko, Čierna Hora, Dánsko, Estónsko, Fínsko, Francúzsko, Grécko, Holandsko, Chorvátsko, Írsko, Litva, Lotyšsko, Luxembursko, Macedónsko, Maďarsko, Nemecko, Nórsko, Poľsko, Portugalsko, Rakúsko, Slovensko, Slovinsko, Srbsko, Španielsko, Švajčiarsko, Švédsko, Veľká Británia, Taliansko a Ukrajina.

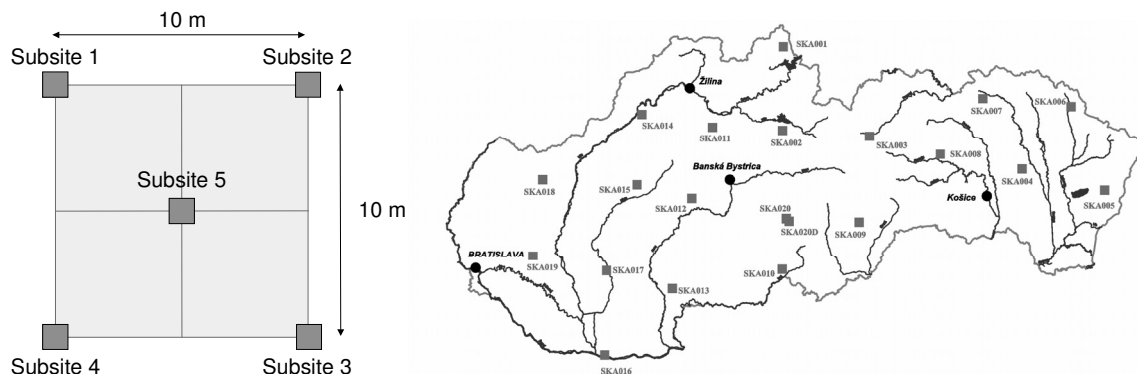
MATERIÁL A METÓDY

Všetky terénne práce a odber vzoriek boli vykonané podľa schváleného manuálu: Field manual (EGS GWG, 2008). Hustota odberu vzoriek z orných pôd a pasienkov v rámci Európy bola stanovená na 1 vzorka na 2500 km² – štvorec 50x50 km. Na Slovensko pripadlo dvadsať vzoriek z orných pôd a dvadsať z pasienkov, navyše bola odobratá jedna kontrolná vzorka z orných pôd a jedna kontrolná vzorka z pasienkov v katastri obce Detvianska Huta.

Celkovo tak bolo z územia Slovenska odobratých 42 kompozitných vzoriek o hmotnosti 2 až 2,5 kg, ktoré boli odobraté na rôznych materských substrátoch pôd a v rôznych katastroch Slovenska (Obr. 1): fluviálne piesky – holocén (Iža a Pusté Úľany), neogénne piesky (Jelšovec, Dolný Kalník), ílovité bridlice (Rabča, Krásny Brod, Richvald, Lutilla, Branč, Spišská Teplica), pieskovce (Slatvina), vápence (Beluša a Košariská), dolomity (Hradište), fylity (Kameňany), granodiority (Svätý Kríž, Detvianska Huta) a andezity (Zámutov, Hlivištie, Hontianska Vrbica).

Kompozitné vzorky pôd boli odobraté podľa schémy uvedenej na obr. 1. Orné pôdy boli vzorkované v hĺbkovom intervale 0 – 20 cm a pasienky 0 – 10 cm, minimálna veľkosť vzorkovanej plochy musí byť 25x50 m. Medzi ďalšie podmienky vzorkovania bolo to, že miesto vzorkovania musí byť minimálne 2000 m vzdialené od priemyselných komplexov a elektrární, 200 m

vzdialené od hlavných ciest a železníc, 100 m vzdialené od elektrického vedenia.



Obr. 1: Schéma odberu kompozitných vzoriek pôd, (EGS, 2008) a schematická mapa odberu vzoriek v rámci Slovenska

V rámci celého medzinárodného projektu GEMAS bolo v Európe odobratých 2211 vzoriek z poľnohospodárskych orných pôd a 2118 vzoriek pôd z pasienkov (obr. 2). Odobraté vzorky z celej Európy boli na analýzy pripravované v Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ. Vysušené vzorky boli preosiate cez sito s veľkosťou ôk 2 mm a následne homogenizované.

Stanovenie obsahov chemických prvkov boli urobené v ACME laboratories – Vancouver (Kanada). Detailný popis použitých analytických postupov, kontrola kvality a reprezentatívnosti výsledkov je publikovaný v práci Reinmann a kol. (2009).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

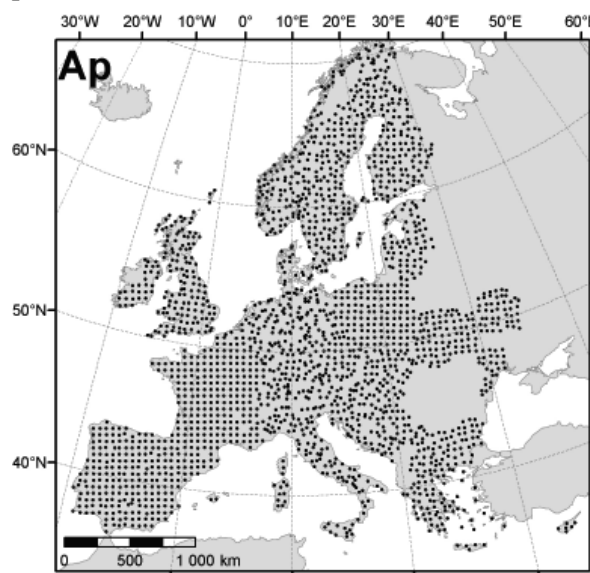
V projekte GEMAS bola sledované široká škála prvkov, vrátane takých ktoré nie sú obvykle analyzované. Dobrý prehľad o obsahoch bežne sledovaných prvkov je daný v mnohých prácach (napr. Čurlík a Šefčík, 1999; Šefčík 2008; Šefčík a kol., 2008) v príspevku sme sa preto zamerali na ukážku získaných výsledkov vybraných menej často prezentovaných, príp. inak zaujímavých prvkov: **Hf, In, Nb, Sb, Sc, Th, Tl a U**.

Obsahy **hafnia** v pôdach varíujú v intervale < 0,02 až 0,19 mg.kg⁻¹, v pôdach pasienkov sú jeho obsahy vyššie ako v orných pôdach. Nízke obsahy sú podmienené charakterom materských hornín pôd, pretože väčšina vzoriek bola odobratá z pôd na sedimentárnych horninách.

V analyzovaných pôdach Slovenska sú obsahy **india** relatívne nízke a varíujú v intervale < 0,02 až 0,05 mg.kg⁻¹, a neboli zistené ani výrazné rozdiely jeho obsahov v orných pôdach a pôdach pasienkov.

Niób je litofilným prvkom a vyskytuje sa hlavne buď v Nb-Ta mineráloch (pyrochlór kolumbit – tantalit, stibiokolumbit) alebo v horninotvorných mineráloch (biotit, rutil, titanit, kassiterit, zirkón). Obsahy Nb v pôdach sú závislé

od charakteru pôdotvorných substrátov. V pôdach Slovenska obsahy Nb varíujú v intervale 0,16 až 0,88 mg.kg⁻¹, s mediánovými hodnotami 0,51 mg.kg⁻¹ – orné pôdy a 0,43 mg.kg⁻¹ – pôdy pasienkov.

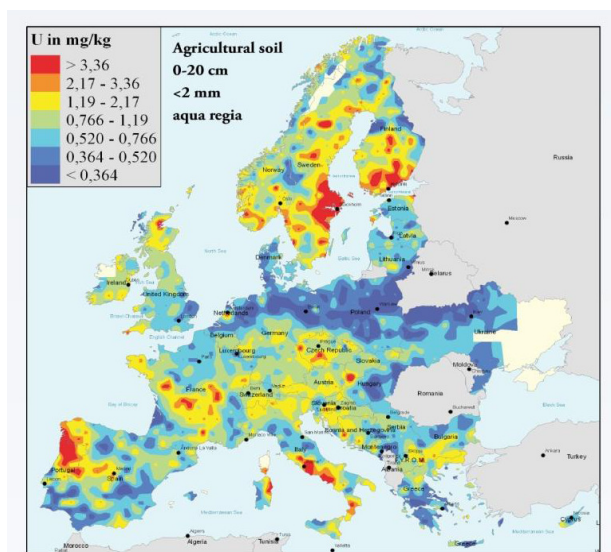


Obr. 2: Prehľad odberov vzoriek v Európe: Ap – orné pôdy (Reinmann a kol., 2009).

V hodnotených vzorkách projektu GEMAS je medián obsahu **antimónu** pre orné pôdy 0,73 mg.kg⁻¹ (tab. 1). V pôdach pasienkov je medián nižší (0,64 mg.kg⁻¹), maximálna hodnota je však až 7,96 mg.kg⁻¹ z lokality Lutilla-Slaská. Táto extrémna hodnota je spôsobená pravdepodobne vplyvom rozptylu antimónu zo zrudnených zón v horninovom prostredí. Podobné hodnoty boli v danej lokalite zistené aj prostredníctvom predchádzajúcich pedogeochemických výskumov (Čurlík – Šefčík, 1999). Vzorky pôd Slovenska, odobratých v rámci projektu GEMAS, sa vyznačujú najvyššou strednou hodnotou obsahu antimónu. Slovensko je tak na prvom mieste v Európe vzhľadom na obsah tohto prvku (obr. 4).

Skandium má litofilný charakter v horninovom prostredí je často rozptýlené. V

poľnohospodárskych pôdach Slovenska sa zistila hodnota mediánu obsahu extrahovateľného skandia $3,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ a pre pasienky $3,3 \text{ mg.kg}^{-1}$. Rozpätie hodnôt nie je príliš veľké, pre orné pôdy je to od 1 do $5,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ a pre pasienky od 0,8 do $5,9 \text{ mg.kg}^{-1}$.



Obr. 3: Príklad distribúcie uránu v orných pôdach Európy (Reinmann a kol., 2009).

Tórium patrí k aktinoidom, je litofilným prvkom, ktorý sa akumuluje hlavne monazite thorite. V pôdach Slovenska boli zistené jeho obsahy v intervale $1,3 - 7 \text{ mg.kg}^{-1}$, pričom výrazná variabilita distribúcie Th v pôdach nebola zistená. Mediánový obsah Th v orných pôdach je $4,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ a pôdach pasienkov $4,3 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Tálium v dôsledku svojich chalkofilných a litofilných vlastností vytvára samostatné minerály. Zvýšené obsahy Tl v pôdach sa vyskytujú v okolí ložísk Ag, As, Cd, Hg a Sb. V pôdach Európy sú stredné hodnoty (medián) celkového obsahu tália $0,67 \text{ mg.kg}^{-1}$ pre C-horizonty a $0,66 \text{ mg.kg}^{-1}$ pre A-horizonty (De Vos – Tarvainen a kol., 2006). V

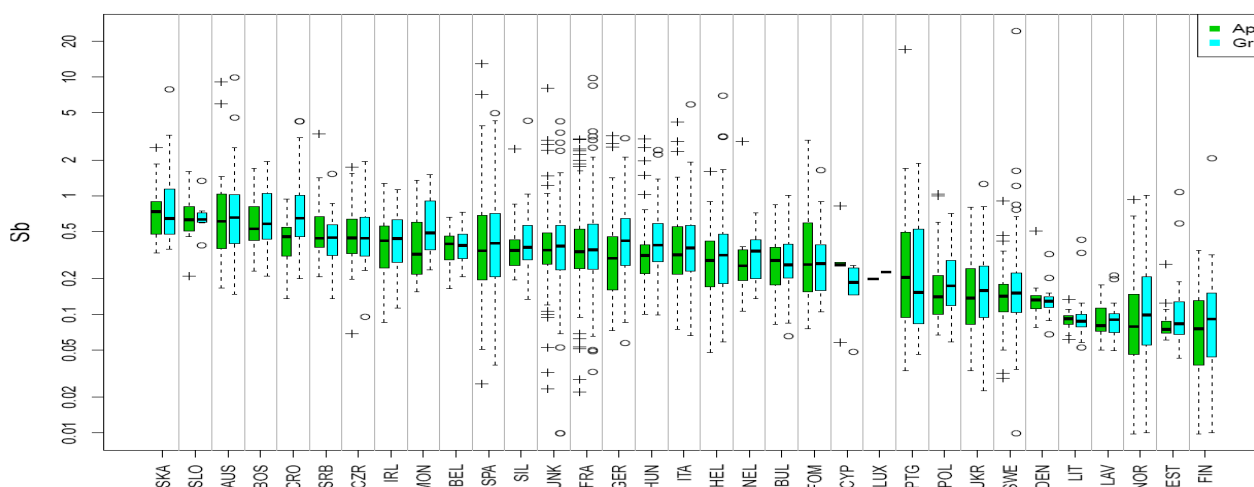
pôdach Slovenska sme v rámci projektu GEMAS zistili relatívne rovnomernú distribúciu Tl: orné pôdy rozpätie od 0,06 do $0,26 \text{ mg.kg}^{-1}$ a pôdy pasienkov od 0,07 do $0,37 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Charakteristické intervaly obsahu **uránu** pôdach Slovenska sú $0,7 - 1,2 \text{ mg.kg}^{-1}$.a distribúcia uránu je relatívne rovnomerná. V údajoch pre pasienky sa vyskytla extrémna anomálna hodnota ($8,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) na lokalite Pusté Úľany. V rámci výsledkov obsahu uránu v pôdach Európy (Obr. 3) je obsah v slovenských pôdach priemerný až mierne nadpriemerný.

Prvok	DL	Orné pôdy					
		Min.	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Max.	
Hf	0,02	<	0,02	0,05	0,07	0,11	0,18
In	0,02	<	<	<	<	<	<
Nb	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05
Sb	0,02	0,16	0,3	0,51	0,56	0,78	0,78
Sc	0,02	0,33	0,48	0,73	0,89	2,54	2,54
Sc	0,1	1	2,3	3,4	3,6	5,9	5,9
Th	0,1	1,7	4,5	4,8	5,5	6,7	6,7
Tl	0,02	0,06	0,1	0,14	0,18	0,26	0,26
U	0,1	0,5	0,7	1	1,2	1,5	1,5

Prvok	DL	Pôdy pasienkov					
		Min.	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Max.	
Hf	0,02	<	0,02	0,05	0,08	0,13	0,19
In	0,02	<	<	<	<	<	<
In	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04
Nb	0,02	0,19	0,26	0,43	0,55	0,88	0,88
Sb	0,02	0,35	0,47	0,64	1,14	7,96	7,96
Sc	0,1	0,8	2,8	3,3	4	5,9	5,9
Th	0,1	1,3	2,9	4,3	5,4	7	7
Tl	0,02	0,07	0,1	0,15	0,2	0,37	0,37
U	0,1	0,4	0,7	0,8	1,2	8,5	8,5

Tab. 1: Štatistické parametre distribúcie vybraných prvkov v orných pôdach a pôdach pasienkov Slovenska (mg.kg^{-1}), DL-detekčný limit, Q₁-prvý kvartil, Q₂-druhý kvartil, Q₃-tretí kvartil.



Obr. 4: Porovnanie obsahu antimónu (mg.kg^{-1}) v pôdach Slovenska (SKA) a ostatných krajín Európy

ZÁVER

Vo väčšine prípadov sa obsahy sledovaných prvkov v poľnohospodárskych orných pôdach a pôdach pasienkov Slovenska pohybovali z celoeurópskeho hľadiska na priemerných hodnotách.

Ak by sa zoradili krajiny Európy podľa priemerných obsahov jednotlivých prvkov (príkladom zoradenia je obr. 4), tak Slovensko sa pohybuje najčastejšie v druhej desiatke krajín. Konkrétne poradie Slovenska, resp. priemerných hodnôt jednotlivých prvkov slovenských vzoriek, v rámci Európy je nasledovné (v zátvorke je poradie a boldom sú označené prvky v prvej desiatke): Ag (20), Al (11), As (12), B (15), **Ba (7)**, Be (11), Bi (12), Ca (17), Cd (16), **Ce (4)**, Co (11), Cr (19), Cs (16), Cu (15), Fe (12), Ga (15), Ge (13), Hf (11), **Hg (7)**, **In (7)**, **K (9)**, **La (6)**, Li (11), **Mg (14)**, **Mn (6)**, Mo (18), Na (25), Nb (23), Ni (12), P (18), Pb (16), Rb (15), S (19), **Sb (1)**, **Sc (10)**, **Se (7)**, Sn (18), Sr (12), Ta (25), Te (11), **Th (6)**, Ti (19), Tl (12), U (11), V (18), W (23), Y (12), Zn (13), **Zr (8)**.

Podrobnejšie výsledky projektu je možné nájsť v práci (Slaninka et al., 2011) a neskôr v pripravovanej európskej publikácii výsledkov.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čurlík, J. a Šefčík, P., 1999:** Geochemický atlas Slovenskej republiky – Pôdy. Geochemical atlas of the Slovak republic – Soils. MŽP SR, Bratislava, 99 s., ISBN–80–88833–14–0
- De Vos, W., Tarvainen, T. (Chief-editors), Salminen, R., Reeder, S., De Vivo, B., Demetriades, A., Pirc, S., Batista, M. J., Marsina, K., Ottesen, R. T., O'Connor, P. J., Bidovec, M., Lima, A., Siewers, U., Smith, B., Taylor, H., Shaw, R., Salpeteur, I., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Slaninka, I., Lax, K., Gravesen, P., Birke, M., Beward, N., Ander, E.L., Jordan, G., Duris, M., Klein, P., Locutura, J., Bellan, A., Pasieczna, A., Lis, J., Mazreku, A., Gilucis, A., Heitzmann, P., Klaver, G., Petersell, V., 2006:** Geochemical Atlas of Europe, Part 2: Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications. Geological Survey of Finland, Espoo, Finland, 690p. ISBN 951-690-956-6
- EC, 2006:** Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), Official Journal of the European Union, Luxemburg, L 396/1-849
- EC, 2009.** Towards 2020: Making Chemicals Safer - The EU's contribution to the Strategic Approach to International Chemicals Management. Office for Official Publications of the European Communities, Luxemburg, 40p.
- EGS GWG, 2008:** EuroGeoSurveys Geochemistry Working Group. EuroGeoSurveys geochemical mapping of agricultural and grazing land in Europe (GEMAS) - Field manual. NGU Report 2008.038, Trondheim, Norway, 46 p., ISSN 0800-3416
- Reimann, C., Siewers, U., Tarvainen, T., Bityukova, L., Eriksson, J., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Lukashov, V.K., Matinian, N.N., Pasieczna, A., 2003:** Agricultural Soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas. Geologisches Jahrbuch Sonderhefte, Reihe D, Heft SD5, ISBN 3-510-959066-X, Stuttgart, 279 p.
- Reimann, C., Demetriades, A., Eggen, O. A., Filzmoser P. and the EuroGeoSurveys Geochemistry expert group. 2009:** The EuroGeoSurveys geochemical mapping of agricultural and grazing land soils project (GEMAS) - Evaluation of quality control results of aqua regia extraction analysis. NGU Report 2009.049, 92 p.,
- Reimann, C., Demetriades, A., Ola, A., Eggen, O. A., Filzmoser P. and the EuroGeoSurveys Geochemistry expert group. 2011:** The EuroGeoSurveys geochemical mapping of agricultural and grazing land soils project (GEMAS) – Evaluation of quality control results of total C and S, total organic carbon (TOC), cation exchange capacity (CEC), XRF, pH, and particle size distribution (PSD) analysis. NGU Report 2011.043, 90 p.,
- Salminen, R., Batista, M.J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Đuriš, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P.J., Olsson, S.A., Ottesen, R.T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandstrom, H., Siewers, U., Steenfelt A., Tarvainen, T., 2005:** Geochemical Atlas of Europe. Part 1 – Background Information, Methodology and Maps. ISBN 951-690-921-3, Espoo, 526 p.
- Slaninka, I. a Šefčík, P., 2008:** Geochemické mapovanie Európy v rámci EGS - význam, výsledky a perspektívy. In: Geochémia 2008, Bratislava, ISBN 978-80-89343-19-5, s. 131 – 134
- Slaninka, I., Šefčík, P. a Pramuka, S., 2011:** Geochemické mapovanie poľnohospodárskych pôd a pasienkov Európy - slovenská časť. Záver. správa, ŠGÚDŠ Bratislava, 211 s.
- Šefčík, P., 2008:** Distribúcia ťažkých kovov v pôdach Slovenska. Geologické práce, Správy 115, s. 27 – 36
- Šefčík, P., Pramuka, S. a Gluch, A., 2008:** Hodnotenie kontaminácie pôd podľa indexu geoakumulácie. Agriculture (Poľnohospodárstvo), 54 (3), s. 119 – 130

GEOCHÉMIA FLYŠOVÝCH SEDIMENTOV KLAPSKÉJ JEDNOTKY NA LOKALITE DUBOVÝ HÁJ PRI NOSICKEJ PRIEHRADÉ

Adam Straka¹, Štefan Méres², Milan Sýkora³

¹Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9 P.O. Box 106, 840 05 Bratislava 45, adam.straka@savba.sk

^{2,3}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

²Katedra geochémie, meres@fns.uniba.sk, ³Katedra geológie a paleontológie, sykora@fns.uniba.sk

ÚVOD

V geologickej stavbe pieninského bradlového pásma (PBP) sa rozlišujú okrem integrálnych jednotiek, czorsztynskej a kysuckej aj členy tzv. pribradlovej zóny (neoravické jednotky) manínska, drietomská a klapská jednotka. Z hľadiska stavby PBP tieto jednotky nepatria k primárnym, ale sú sekundárne tektonicky pričlenenými jednotkami postkolíznych eventov. Na základe litologického vývoja sú čorštýnska a kysucká jednotka považované za paleogeograficky viac externé jednotky a sú označované ako oravikum, kým klapská a manínska jednotka majú afinitu k jednotkám vnútorných Karpát a niektorými autormi sú pokladané za súčasť tatrika (Plašienka, 1996; Rakús a Marschalko, 1997; Rakús a Hók, 2005).

Klpská jednotka v oblasti od Púchova po Žilinu predstavuje systém dvoch tektonických šupín s vekom alb až vrchná krieda, ktoré sú prevrásnené a zväčša v obrátenej pozícii (Marshalko, 1986). Charakteristickou črtou klapskej jednotky je prítomnosť hlavne jurských vápencových bradiel, ktoré sú obklopené slieňmi. Vystupujúce bradlá pravdepodobne predstavujú tektonické šupiny alebo olistolity na styku s flyšom, ktorý sa nachádza v okolí Považskej Bystrice, v okolí Nosickej priehrady a medzi Púchovom a Nosicami (Rakús a Hók, 2005).

Albský flyš je v rámci klapskej jednotky spojený aj s megatesami konglomerátov s veľmi pestrú litologickou skladbou, ktorá zahŕňa materiál litoteliu vlastnej panvy, materiál zo starších sedimentárnych cyklov, materiál vulkanického/plutonického pôvodu alebo z rôznych metafácií (napr. Marshalko a Samuel, 1975, Demko, 2006 a iní).

Objektom nášho výskumu bola psamitická a aleuriticko-pelitická frakcia flyšových sedimentov z profilu v záreze lesného potoka, ktorý ústi do Nosickej priehrady (bývalá Priehrada mládeže) neďaleko Nosíc. Sedimenty sú súčasťou púchovského úseku klapskej jednotky. Profil sa nachádza na ľavej strane priehrady (N 49°8'28''

a E 18°23'19'') a predstavuje tzv. marginálny flyšový systém.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Petrografickému, mineralogickému a geochemickému výskumu sme podrobili osemnásť vzoriek flyšových sedimentov (9 vzoriek pieskovcov a 9 vzoriek ílovcov/siltovcov).

Petrografický výskum pozostával z mikroskopického opisu, klasifikácie sedimentov a petrofaciálnej analýzy. Na základe výsledkov modálnej analýzy boli pieskovce klasifikované ako litické arenity s prechodom do sublitenitov alebo arkózových arenitov (Pettijohn et al., 1972). Diskriminácia podľa Folk et al. (1970) klasifikovala vzorky ako litarenity/živcové litarenity s prechodom do litických arkóz. Petrofaciálna analýza a provenienčné zaradenie nosických pieskovcov do geotektonického prostredia bola realizovaná pomocou diagramov Yerino a Maynard (1984) a Dickinson (1985). V prvom diagrame (Yerino a Maynard, 1984) spadá časť vzoriek do zdrojovej oblasti pasívneho kontinentálneho okraja a časť vzoriek pochádza zo zdrojovej oblasti typu transformného okraja. Z diagramov Dickinsona (1985) sa dá definovať zdrojová oblasť ako kombinovaná: od magmatického oblúku, ktorý produkuje tzv. vulkanickú alebo vulkanicko-plutonickú petrofáciu so sedimentáciou v predoblúkových alebo medzioblúkových bazénoch po recyklovaný orogén, ktorý môže zahŕňať kolízny i subdukčný typ orogénu.

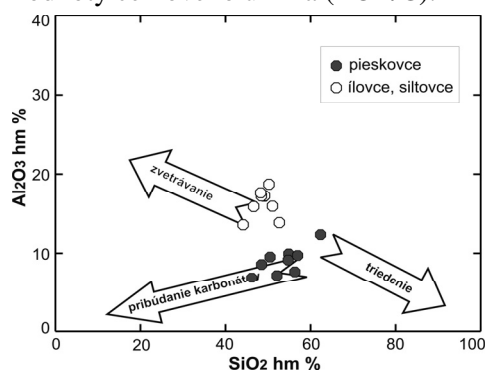
Mineralogický výskum bol zameraný na separáciu ťažkých minerálov z pieskovcov. V tomto štádiu výskumu bol študovaný pôvod turmalínov na základe ich chemického zloženia. Podľa klasifikačného diagramu (Novák et al., 2009) prevládajú v pieskovcoch alkalické turmalíny. Klastické turmalíny predstavujú predovšetkým zmes dvoch koncových členov radu skoryl–dravit spolu so sporadickým výskytom uvitu, pričom jednotlivé členy sú v zastúpení: skoryl (24%), dravit (74%) a uvit (2%). Podľa

ternárnych diagramov AlFeMg a CaFeMg (Henry a Guidotti, 1985) materskými horninami klastických turmalínov boli najmä metasedimenty ochudobnené o Ca a kremenno-turmalínové horniny obohatené o Fe^{3+} , menej zastúpené boli granitoidy, pegmatity a aplity ochudobnené o Li a vápenato-kremité horniny.

Geochemický výskum flyšových sedimentov pozostával z vyhodnotenia celohorninových chemických analýz (hlavné oxidy, stopové prvky a REE).

Podľa binárnej geochemickej diskriminácie (Herron, 1988) boli študované ílovce/siltovce klasifikované ako íly a pieskovce sú klasifikované ako droby/litické arenity. V geochemickej klasifikácii sedimentov (Pettijohn et al., 1972) boli flyšové sedimenty klasifikované ako litické arenity.

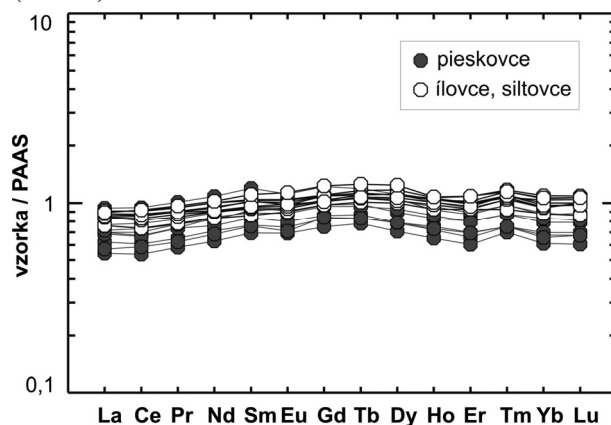
Vo vzťahových diagramoch rôznych oxidov hlavných prvkov vs. SiO_2 tvoria pieskovce a ílovce/siltovce dve relatívne homogénne geochemické skupiny (Obr. 1). Pieskovce majú v porovnaní s jemnozrnnejšou frakciou nižšie obsahy Al_2O_3 , Fe_2O_{3tot} , MgO, K_2O a vyššie obsahy najmä CaO. Obsahy SiO_2 , Na_2O a MnO sú v oboch skupinách veľmi podobné. Porovnateľné obsahy SiO_2 (40 - 60 hm%) poukazujú na protolit rovnakého zloženia. Tieto geochemické parametre oboch frakcií svedčia o tom, že rozdiely v chemickom zložení sú výsledkom mechanického vytriedenia a že protolit bol len slabo chemicky zvetraný. Vyššie obsahy Al_2O_3 , Fe_2O_{3tot} , MgO a K_2O v ílovcach a siltovcoch sú spôsobené vyšším podielom najmä detritických slúd. Zastúpenie karbonátov, ktoré je relatívne vyššie najmä v pieskovcoch potvrdzujú nižšie obsahy Al_2O_3 a SiO_2 (Obr. 1), vyššie obsahy CaO, vysoké hodnoty straty žíhaním a vyššie hodnoty celkového uhlíka (TOT/C).



Obr. 1.

Obrazy normalizovaných REE na chondrit sú charakteristické obohatením o LREE a negatívnou Eu-anomáliou ($Eu/Eu^* = 0,56 - 0,64$). V hodnotách La_N/Yb_N , Eu/Eu^* nie je principiálny rozdiel medzi pieskovcami a ílovcami/siltovcami. V porovnaní s PAAS (priemerná austrálska

bridlica, Taylor a McLennan, 1985) majú ílovce/siltovce podobné obsahy REE. Pieskovce sa od ílovcov/siltovcov odlišujú najmä nižšími ΣREE (Obr. 2).

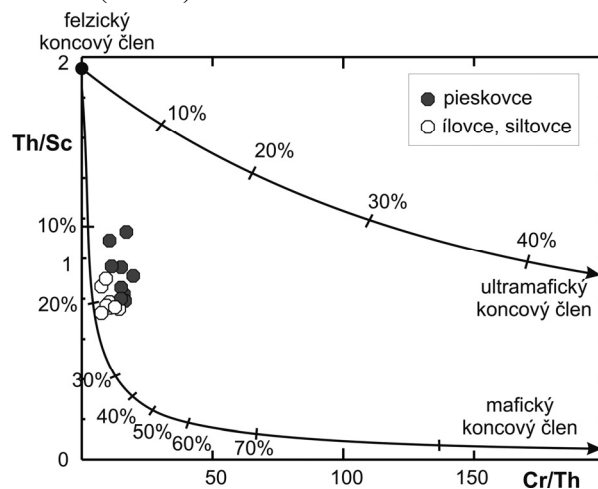


Obr. 2.

Pozícia flyšových sedimentov z klapskej jednotky v diagrame La/Th vs. Hf (Floyd a Laveridge, 1987) poukazuje na protolit z acidného oblúkového zdroja. Nárast Hf v súlade s trendom prírúbania starých recyklovaných sedimentárnych zložiek poukazuje na koncentráciu zirkónov v pieskovcoch.

V diagrame Th/Sc vs. Zr/Sc (McLennan et al., 1993) sú pieskovce, ílovce a siltovce charakteristické výrazným nárastom hodnoty Zr/Sc pri podstatne menšom náraste hodnoty Th/Sc. Takýto trend je typický pre recyklované sedimenty.

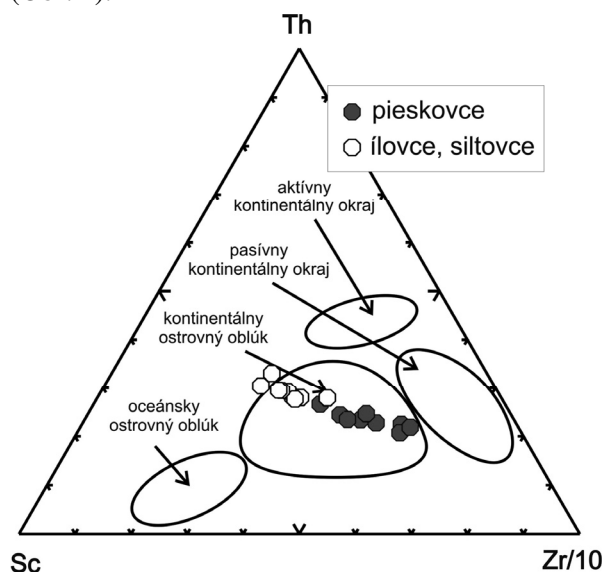
Pozícia flyšových sedimentov v diagrame Th/Sc vs. Cr/Th (Condie a Wronkiewicz, 1990, Totten et al., 2000) poukazuje na prevahu felzických hornín nad bázickými a relatívne vyššie hodnoty Cr/Th svedčia aj o prítomnosti malého množstva ultramafického materiálu v zdrojovej oblasti (Obr. 3).



Obr. 3.

Pozícia flyšových sedimentov v diskriminačných diagramoch La-Th-Sc a Th-Sc-Zr/10 (Bhatia a Crook, 1986) zodpovedá

sedimentom z kontinentálneho ostrovného oblúka (Obr. 4).



Sc

Zr/10

Obr. 4.

Hlavným problémom a permanentne diskutovanou otázkou pri klapskej jednotke je jej paleogeografia, teda umiestnenie a charakter sedimentačnej panvy v spojení so zdrojovou oblasťou, ktorá dodávala materiál do priestoru uzatvárajúceho sa oceánu Tethys. Prevažná časť doterajších výskumov bola zameraná najmä na analýzu obliakov vyskytujúcich sa v zlepencoch.

Podľa Mišíka a Sýkoru (1981) bola pravdepodobne zdrojová oblasť tektonicky veľmi komplikovaná. Jedna z hypotéz hovorí o „exotickej kordiliére“, ktorá dodávala materiál od albu až do miocénu, teda po jej zánik v subdukčnom režime. Plašienka (1995, 1996) zasa vysvetľuje prítomnosť podobných obliakov klapskej jednotky a VnZK, tým, že sedimentačný priestor bol pôvodne súčasťou fatrika a materiál obliakov pochádzal z príľahlých jednotiek ZK. Výskum obliakov v telesách konglomerátov (Demko, 2006) potvrdil, že niektoré obliaky vrchnokriedového a paleogénneho veku v konglomerátoch majú svoje analógy v centrálnych a vnútorných ZK. Obliaky andezitových vulkanitov však doposiaľ svoj ekvivalent v rámci ZK alebo Alp nemajú. Podľa Demka (2006) je prítomnosť obliakov v kriedových konglomerátoch bradlového pásma a ich analogických ekvivalentov v centrálnych VnZK dôkazom o dôležitosti južných zdrojov (západokarpatských) klastického materiálu zlepenčov jednotiek bradlového pásma.

Náš výskum potvrdil, že študované flyšové sedimenty z klapskej jednotky pochádzajú zo zdrojovej oblasti s pestrou asociáciou hornín. Výskyt kremenno-turmalínových hornín, vápenato-kremitých hornín, granitoidov, pegmatitov aplitov v zdrojovej oblasti indikuje zloženie klastických

turmalínov. Z celohorninových chemických analýz zasa vyplýva, že na zložení pieskovcov a ílovcov/siltovcov sa podieľali najmä recyklované sedimenty/metasedimenty, acídne horniny, v menšej miere mafické horniny, ultramafity a karbonáty. Celkové chemické zloženie sedimentov poukazuje na geotektonickú pozíciu sedimentačného bazéna v kontinentálnom ostrovnom oblúku.

ZÁVER

Petrografický, mineralogický a geochemický výskum flyšových sedimentov klapskej jednotky na lokalite Dubový háj pri Nosickej priehrade potvrdil s pestrú litológiu zdrojovej oblasti. Výskyt acídnych, mafických, ultrabázických hornín, siliciklastických sedimentov, metasedimentov a karbonátov svedčí o tom, že zdrojová oblasť mala zložitú tektonickú stavbu.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantami VEGA 1/0274/10, VEGA 1/0291/10 a VEGA 1/0388/10.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bhatia, M. R., Crook, K. A. W., 1986:** Trace element characteristics of greywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basin. *Contr. Miner. Petrol.*, 92, 181-193.
- Condie, K. C., Wronkiewicz, D. J., 1990:** The Cr/Th Ratio in Precambrian Pelites From the Kaapvaal Craton as an Index of Craton Evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 97, 256-267.
- Demko, R., 2006:** Geochémia a petrografia obliakov metamorfovaných vulkanických hornín z kriedových konglomerátov bradlového pásma. Dizertačná práca. Manuskript, Pírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Bratislava.
- Dickinson, W. R., 1985:** Interpreting provenance relation from detrital modes of sandstones. In Zuffa, G.G. (ed.): *Provenance of Arenites*, NATO ASI Series, C 148, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 333-361.
- Floyd, P. A., Leveridge, B. E., 1987:** Tectonic environment of the Devonian mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. *J. Geol. Soc. London*, 144, 531-542.
- Folk, R. L., Andrews, P. B., Lewis, D. W., 1970:** Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 13, 937-968.
- Folk, R. L., Andrews, P. B., Lewis, D. W., 1970:** Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 13, 937-968.

- Henry, D. J., Guidotti, C. V., 1985:** Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *American Mineralogist*, vol. 70, 1-15.
- Herron, M. M., 1988:** Chemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *J. Sed. Petrology*, 58, 5, 820-829.
- Marshalko, R., 1986:** Vývoj a geotektonický význam kriedového flyšu bradlového pásma. VEDA – Vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, Bratislava. 1-140.
- Marshalko, R., Samuel, O., 1975:** Sedimentológia a stratigrafia hruboklastického flyšu od Nosíc (Priehrada mládeže). *Geologické práce – správy, ŠGÚDŠ, Bratislava*, 63, 105-114.
- McLennan, S. M., Hemming, S., McDaniel, D. K., Hanson, G. N., 1993:** Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. In Johnson, M. J., and Basu, A., eds.: Processes controlling the composition of clastic sediments. *Geological Society of America Special Paper*, 284, 21-40.
- Novák, M., Henry, D. J., Hawthorne, F. C., Ertl, A., Uher, P., Dutrow, B. L., Pezzotta, F., 2009:** Nomenclature of the Tourmaline-group minerals. Report of STN to the IMA's Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification, 1-45.
- Pettijohn, F.J., Potter, P.E., Siever, R., 1972.** Sand and sandstone. Springer, New York. 1-618.
- Plašienka, D., 1996:** Kryptické chrby alebo kolízne orogénne pásma? *Miner. slov.*, 28, 75-79.
- Rakús, M., Hók, J., 2005:** Manínska a klapská jednotka – litostratigrafická náplň, tektonické zaradenie, paleogeografická pozícia a vzťah k váhiku. *Miner. slov.*, 37, 9-26.
- Rakús, M., Marschalko, R., 1997:** Position of the Manín, Drietoma and Klape Units at the boundary of the Central and Outer Carpathians. In: Plašienka, D., Hók, J., Vozár, J. & Elečko M. (eds.), *Alpine evolution of the Western Carpathians and related areas*. Bratislava, D. Štúr Publ., 79-97.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985:** The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 1-312.
- Totten, M. W., Hanan, M. A., Weaver, B. L., 2000:** Beyond the whole-rock geochemistry of shales: The importance of assessing mineralogic controls for revealing tectonic discriminants of multiple sediment sources for the Ouachita Mountain flysch deposits. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 112, 1012-1022.
- Yerino, L.N., Maynard, J.B., 1984:** Petrography of modern marine sands from Peru – Chile Trench and adjacent areas. *Sedimentology*, 31, 83-89.

ŠTÚDIUM ZLOŽENIA A SORPČNÝCH VLASTNOSTÍ ÍLOVÝCH MINERÁLOV AKO PRÍRODNÝCH SORBENTOV ŤAŽKÝCH KOVOV Z OBLASTI ĽUBIETOVÁ

Martina Sýkorová¹, Iveta Nagyová²

¹Geologický ústav SAV, Ďubierska 1, Banská Bystrica, sykorova@savbb.sk

²Univerzita Mateja Bela, Fakulta prírodných vied, Tajovského 41, Banská Bystrica, Iveta.Nagyova@umb.sk

Úvod

Ťažké kovy patria medzi základné skupiny znečisťujúcich látok a zistenie ich zvýšenej koncentrácie nám môže oznamovať riziko kontaminácie vôd, pôd, ovzdušia a vzniku kyslých banských vôd (AMD).

Ľubietová patrila v minulosti medzi najvýznamnejšie lokality ťažby medi a železa. V uvedenej oblasti sú známe tri hlavné haldové polia – Podlpa, Svätodušná a Kolba. Skúmané haldové polia nie sú prvkoovo stabilné, preto sú ťažké kovy predmetom pravidelného monitoringu.

Cieľom práce bolo analyzovať oblasť Ľubietová – Podlpa z pohľadu chemického zloženia prírodných vôd ako aj zloženia a vlastností ílových minerálov ako prírodných sorbentov, ktoré v danej lokalite tvoria prirodzenú geochemickú bariéru. Štúdium možnosti tvorby kyslých banských vôd (AMD) a voľnej sorpčnej kapacity prírodných sorbentov poskytuje pohľad na možné správanie sa toxických kovov v sledovanej lokalite. Na základe zistených skutočností je možné navrhnúť ďalší postup na odstránenie toxických kovov z vôd.

METODIKA

Na stanovenie Cu, Pb, Co, Cd, Ni, As a Sb bol použitý spektrometer s plameňovou a elektrotermickou atomizáciou. Na stanovenie As a Sb bola použitá metóda AAS s technikou generovania hydridov (Sýkorová, 2010). Obsah toxických kovov v ílových mineráloch bol stanovený metódou AAS po mikrovlnnom rozklade (Sýkorová, 2010).

Pre zistenie neutralizačného potenciálu (NP) sa použil postup podľa Lintnerovej a Majerčička (2005), potenciál tvorby kyslosti (AP) sa vypočítal z obsahu celkovej (S_{tot}) aj sulfidickej síry (S_s) (Andráš et al., 2009).

Pre štúdium sorpčných vlastností ílových minerálov sa použila ílová frakcia získaná zo vzorky sedimentu, z haldového poľa Ľubietová – Podlpa, s najvyšším obsahom toxických kovov (ďalej sorbent). Mineralogické zloženie študovanej

ílovej frakcie sa získalo pomocou Rtg - difrakčnej analýzy na Geologickom ústave SAV v Bratislave. Rtg-difrakčnou analýzou frakcií sa zistilo, že ílové minerály sú tvorené zmesou illitu, muskovitu a minerálmi skupiny smektitu, kaolinitu a chloritu (Andráš et al., 2008).

Vplyv času na sorpciu med'natých iónov sa zistil podľa postupu Bhattacharyya a Gupta (2006). Celková kapacita ílového minerálu pre med'natý ión sa stanovila prietokovou metódou podľa firmy Iontosorb, ČR (www.iontosorb.cz). Postupom uvedeným v práci Bhattacharyya a Gupta (2006) sa stanovovala kationová výmenná kapacita pôvodnej ílovej frakcie ako aj po jej kyslej aktivácii a aktivácii s roztokom NaCl. Na základe sorpčných experimentov pri pH = 5,4 sa vypočítali koeficienty Langmuirevej adsorpčnej izotermy (Sýkorová, 2010).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obsah kovov vo vodách a zloženie ílových sorbentov

Získané hodnoty koncentrácií (minimálnych ρ_{min} a maximálnych ρ_{max}) vybraných ťažkých kovov (Tab.1) v podzemných, povrchových a pitných vodách nepresahujú limitné hodnoty, okrem vzoriek drenážnych vôd spod haldového poľa Podlpa, kde bola presiahnutá limitná hodnota koncentrácie medi pre povrchové vody (20 $\mu\text{g/l}$), aj pre povrchové vody určené na závlahy (500 $\mu\text{g/l}$) podľa NV SR 296/2005 Z.z. Zvýšené koncentrácie medi vo vodách svedčia o nasýtení prírodných sorbentov, ílových minerálov, a vyplavovaní tohto potenciálne toxického kovu do vodného prostredia.

Obsah	Cu	Pb	Co	Cd	Ni	As	Sb
ρ_{min}	0,39	0,031	0,2	0,02	0,05	0,1	0,1
ρ_{max}	2220	5,8	12,2	0,23	14,60	0,3	0,5

Tab.1 Obsah kovov vo vodách ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

Nasýtenie ílových minerálov med'ou súvisí s jej uvoľňovaním do prírodných vôd a vytváraním sekundárnych minerálov. Pre med' boli namerané najvyššie obsahy v ílových mineráloch, od 546 do 2722 mg.kg^{-1} . Obsah olova v ílových mineráloch sa pohyboval v rozmedzí 6,8 až 249,4 mg.kg^{-1} ;

kobaltu 4,6 až 37,6 mg.kg⁻¹; niklu 8,4 až 119,4 mg.kg⁻¹ a kadmium nebolo zistené. Nami získané výsledky sú v dobrej zhode s výsledkami uvedenými v práci Andráš et al. (2009) nameranými metódou ICP-MS.

Posúdenie možnosti vzniku kyslých bankských vôd

Pre posúdenie rizika vzniku AMD sa určil neutralizačný potenciál a potenciál tvorby kyslosti. Z výsledkov vyplýva, že haldový materiál je schopný neutralizovať vznikajúcu kyslosť (Tab.2), pomer NP:AP je výrazne vyšší ako 3, ktorý predstavuje zanedbateľné riziko AMD.

Sorpčné experimenty

Stanovením celkovej kapacity sorbentu prietokovou metódou sa zistilo, že použitý sorbent bol schopný sorbovať už len 0,3 mg medi na gram sorbentu.

Štúdiom časovej závislosti sorpcie medi na sorbent sa zistilo, že rovnovážna koncentrácia sa ustálila už po 240 minútach.

Z Langmuirovej adsorpčnej izotermy pre aktivovaný a neaktivovaný sorbent a med' bol potvrdený nasýtený stav sorbentu. Pomocou Langmuirových koeficientov sa zistilo maximálne sorbované množstvo Cu(II), ktoré sa blíži k hodnote celkovej kapacity zistenej prietokovou metódou (0,3 mg/g sorbentu). Záporná hodnota adsorpčnej rovnovážnej konštanty poukazuje na desorpciu Cu zo sorbentu do vodného roztoku.

Stanovená katiónová výmenná kapacita sorbentu (4,726 meq/100 g sorbentu) je v porovnaní so sorbentom montmorillonitového typu (Bhattacharyaa a Gupta, 2006) výrazne nižšia.

	NP (kg CaCO ₃ /t)	S _{tot} (%)	AP (kg CaCO ₃ /t)	NNP	NP:AP	S _s (%)	AP (kg CaCO ₃ /t)	NNP	NP:AP
priemer	30,39	0,2	6,09	24,3	15,3	0,09	2,92	27,48	41,9

Tab.2 Hodnoty neutralizačného potenciálu (NP), celkovej acidity (AP), čistého neutralizačného potenciálu (NNP)

ZÁVER

V práci sú zhodnotené výsledky monitoringu vybraných ťažkých kovov vo vodách z oblasti Ľubietovej za obdobie od 6.5.2009 do 18.3.2010. Získané hodnoty koncentrácií kovov vo vodách nepresahovali limitné hodnoty, okrem vzoriek drenážnych vôd z haldového poľa Podlipa, kde bol preukázaný nadlimitný obsah medi (v priemere 1655 mg.l⁻¹).

Pravdepodobnosť vzniku kyslých bankských vôd je zanedbateľná, čo potvrdzujú aj hodnoty pH prírodných vôd, ktoré sú v rozpätí od 7,30 do 7,87 (Sýkorová, 2010).

Potvrdilo sa, že ílová frakcia, ktorej hlavnou zložkou je illit a muskovit, získaná zo vzorky s maximálnym obsahom kovov disponuje minimálnou voľnou sorpčnou kapacitou pre med' a preto zmenou podmienok môže dochádzať k reverzibilnému deju - vyplavovaniu medi do vodného roztoku, čo je v súlade so skutočnosťou.

Zistená katiónová výmenná kapacita je výrazne nižšia oproti ílovým minerálom montmorillonitového typu.

Pod'akovanie: Práca bola vypracovaná v rámci riešenia projektu MŠ SR a SAV VEGA č.1/0789/08 a č.2/0065/11.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andráš, P., Nagyová, I., Melichová, Z., 2008: Ílové materiály z haldových polí ložiska Ľubietová ako vhodné sorbenty pre sorpciu ťažkých kovov. In: Výskum a manažment zachovania prírodných hodnôt Zvolenskej kotliny, zborník príspevkov z vedeckej konferencie, 17. 10. Banská Bystrica. Banská Bystrica: Univerzita Mateja Bela, Fakulta prírodných vied, Ústav vedy a výskumu UMB, s. 213-220.
- Andráš, P., Lichý, A., Križáni, I., Ruskov, J., 2009: Haldové pole Ľubietová – Podlipa ako zdroj environmentálneho rizika a možnosti využitia ílovej frakcie ako prírodného sorbentu ťažkých kovov. Mineralia Slovaca, vol. 41, 201–212.
- Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. S., 2006: Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu (II) from aqueous solution. Separation and Purification Technology, vol. 50, 388–397.
- Lintnerová, O., Majerčík, R., 2005: Neutralizačný potenciál sulfidického odkaliska Lintich pri Banskej Štiavnici – metodika a predbežné hodnotenie. Mineralia Slovaca, vol. 37, 517–528.
- Sýkorová, M., 2010: Stanovenie toxických prvkov v prírodných vodách z oblasti Ľubietová. Diplomová práca, Banská Bystrica : Univerzita Mateja Bela, 63 p.

VPLYV RETENCIE A DEGRADÁCIE HERBICÍDU MCPA V PÔDACH ŽITNÉHO OSTROVA NA MOŽNOSŤ JEHO PRECHODU DO PODZEMNÝCH VÔD

Veronika Tatarková¹, Mikuláš Bartal²

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

²Stredná odborná škola chemická, Vlčie Hrdlo 50, 821 07 Bratislava, mikulas.bartal@gmail.com

ÚVOD

Používanie herbicídov je v súčasnosti bežnou súčasťou moderného poľnohospodárstva na Slovensku, ako aj vo svete. Oblasť Žitného ostrova je vďaka úrodným pôdam využívaná na poľnohospodárske účely a zároveň sa tu vyskytujú rozsiahle zásoby kvalitnej podzemnej vody, ktoré je potrebné chrániť pred akýmkoľvek znečistením. Každoročne sa na pôdy Žitného ostrova, v okrese Dunajská Streda, aplikuje v priemere 64 ton aktívnych látok herbicídov, čo predstavuje približne 75 % z celkovej spotreby prípravkov na ochranu rastlín (ÚKSÚP, 2008).

Akonáhle sa herbicídy dostanú na pôdu, podliehajú redistribučným, transportným a transformačným procesom. Sorpcia, desorpcia ako aj degradácia herbicídov sú kľúčové procesy, ktoré významne vplyvajú na mobilitu herbicídov v pôdach a teda aj na možnosť ich prechodu až do podzemných vôd. Rôzne fyzikálno-chemické a mikrobiologické ukazovatele pôd a vlastnosti herbicídov ovplyvňujú redistribučné a degradačné procesy v pôdach (Thorstensen et al., 2001, Sørensen et al., 2006).

Cieľom štúdie je na základe laboratórnych experimentov porovnať mieru sorpcie, desorpcie a degradácie najpoužívanejšieho selektívneho herbicídu MCPA v troch reprezentatívnych pôdach Žitného ostrova a zároveň použitím GUS indexu zhodnotiť možnosť prechodu herbicídu až do podzemných vôd.

METODIKA

Vzorky pôd boli odobraté z horizontov troch pôdných typov bežne sa vyskytujúcich v oblasti Žitného ostrova: černozem karbonátová kultizemná (1/A, 1/B, 1/C), čiernica karbonátová kultizemná (2/A, 2/B) a fluvizem karbonátová kultizemná (3/A, 3/B). Zemina bola voľne usušená na vzduchu a preosiata cez sito s priemerom oka 2 mm. Vybrané fyzikálno-chemické a mikrobiologické vlastnosti pôd boli stanovené v laboratóriách podľa štandardizovaných metódik a sú uvedené v tab. 1.

Skúmaný bol najčastejšie používaný, slabokyslý ($pK_a = 3,07$) a vo vode relatívne dobre rozpustný ($S_w = 825 \text{ mg l}^{-1}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$) selektívny herbicíd MCPA (kyselina 2-metyl-4-chlórofenoxycetová) (Tomlin, 2001).

Sorpčno-desorpčné experimenty boli realizované v statickom systéme v zmysle OECD normy č. 106. Do sklenených centrifugačných skúmaviek bolo navážených po 3 g zeminy. Následne sa do skúmaviek pridal vodný roztok KCl (10 mM) s obsahom biocídnej zložky NaN_3 (1,54 mM) pre zabezpečenie stabilnej iónovej sily roztoku. Skúmavky sa uzavreli a premiešavali v tme na multirotátore po dobu 24 hodín. Následne sa do skúmaviek pridal zásobný roztok herbicídu, ktorý sa pripravil rozpustením analytického štandardu MCPA vo vodnom roztoku KCl s obsahom NaN_3 . Celkový objem vodného roztoku pri experimentoch bol 5 ml s počiatočnými koncentraciami MCPA v rozsahu 0,58 – 26,93 mg l^{-1} . Nádoby sa opäť uzavreli a premiešavali ďalších 24 hodín do ustálenia rovnováhy. Vodný roztok sa oddelil od pôdnej suspenzie centrifugáciou (3500 RPM po dobu 15 minút) a v prípade potreby aj filtráciou (Whatman 0,45 μm , nylon). Desorpcia nasledovala hneď po sorpčných experimentoch tak, že sa odobralo 2,5 ml roztoku a pridalo sa také isté množstvo vodného roztoku bez obsahu herbicídu. Skúmavky sa uzavreli a premiešavali po dobu 12 hodín. Roztok sa oddelil od pôdnej suspenzie centrifugáciou (3500 RPM po dobu 15 minút) a analyzoval sa. Uvedený postup sa zopakoval 4 krát. Rovnovážne množstvo herbicídu v roztoku C (mg l^{-1}) bolo stanovené metódou HPLC. Sorbované množstvo herbicídu S (mg kg^{-1}) bolo vypočítané z rozdielu medzi počiatočnou a rovnovážnou koncentraciou herbicídu v roztoku. Všetky experimenty boli realizované v dvoch paralelných meraniach. Do série experimentov boli zahrnuté aj kontrolné nádoby iba s obsahom roztoku herbicídu.

Degradačné experimenty boli realizované v zmysle OECD normy č. 307 nasledovne: do kadičiek sa navázilo po 20 g zeminy a pridal sa 1

ml 10 mM roztoku KCl s obsahom MCPA tak, aby sa dosiahla počiatková koncentrácia herbicídu v pôde 10 mg kg⁻¹. Obsah kadičiek sa dôkladne premiešal a pridalo sa do nich také množstvo destilovanej vody, aby sa dosiahla vlhkosť pôdy zodpovedajúca 70 % maximálnej vododržnej kapacity (WHC). Kadičky sa zakryli perforovanou hliníkovou fóliou a inkubovali sa v tme pri

konštantnej teplote 20 °C a pôdnej vlhkosti 70 % WHC. Doba inkubácie bola pre povrchové horizonty 0, 7, 16, 24 a 48 dní a pre spodné horizonty až 70 dní. Experimenty boli realizované v 2 paralelných meraniach. Zostávajúce množstvo MCPA bolo z pôdy extrahované vhodným činidlom a analyzované metódou HPLC.

Vzorka	Pôdny typ	Horizont (cm)	TOC ^a (%)	HK ^b (%)	FK ^c (%)	Íl < 2µm (%)	Ílové minerály ^d	pH (H ₂ O)	KTJ ^e (g ⁻¹ suchej zemin)
1/A	Černozem	0-15	2,087	0,422	0,288	15,04	Chl/Il/Exp	7,825	32,4 × 10 ⁴
1/B	Černozem	30-40	1,387	0,299	0,230	16,41	Chl/Il/Sm	8,025	33,34 × 10 ⁴
1/C	Černozem	90-110	0,578	0,130	0,099	17,68	Ch/Il/Sm	8,235	37,94 × 10 ⁴
2/A	Čiernica	0-15	4,411	0,887	0,761	7,16	Chl/Il	7,685	22,34 × 10 ⁴
2/B	Čiernica	30-40	2,311	0,529	0,343	13,23	Chl/Il/Exp	7,990	62,54 × 10 ⁴
3/A	Fluvizem	0-15	1,473	0,233	0,281	10,82	Chl/Il/Sm	7,905	31,64 × 10 ⁴
3/B	Fluvizem	40-60	0,885	0,133	0,170	9,93	Chl/Il/Sm	8,115	36,64 × 10 ⁴

Tab. 1: Vybrané fyzikálno-chemické vlastnosti pôd, ^a celkový obsah organického uhlíka, ^b obsah humínových kyselín, ^c obsah fulvokyselín, ^d Chl-chlorit, Il-illit, Sm-smektit, Exp–expandujúci silikát, ^e kolóniu tvoriaca jednotka (baktérie)

Priebeh sorpcie a desorpcie MCPA bol popísaný linearizovanými formami Freundlichových izoteriem:

$$\log S = \log K_F + n \log C \quad (1)$$

kde K_F (mg¹⁻ⁿ lⁿ kg⁻¹) je Freundlichov koeficient, ktorý je ukazovateľom miery sorpcie, resp. desorpcie a n je Freundlichov exponent, ktorý udáva mieru nelinearity sorpčnej, resp. desorpčnej izotermy.

Desorbované percento MCPA P_{des} (%) bolo vypočítané zo vzťahu:

$$P_{des} = (S_{des}/S) \times 100 \% \quad (2)$$

kde S_{des} (mg kg⁻¹) je desorbované množstvo MCPA z pevnej fázy prepočítané na jej hmotnosť.

Rýchlosť degradácie MCPA bola vyjadrená polčasom rozkladu DT_{50} (dní), ktorý sa vypočíta z rovnice:

$$DT_{50} = \ln 2/k \quad (3)$$

kde k (deň⁻¹) je rýchlostná degračná konštanta prvého poriadku.

Na zhodnotenie možnosti prechodu herbicídu do podzemných vôd bol použitý jednoduchý index GUS – Groundwater Ubiquity Score, ktorý do praxe zaviedol Gustafson (1989):

$$GUS = \log DT_{50} \times (4 - \log K_{oc}) \quad (4)$$

kde K_{oc} (l kg⁻¹) je distribučný koeficient normalizovaný na podiel organického uhlíka a vypočíta sa zo vzťahu:

$$K_{oc} = K_F/oc \times 100 \% \quad (5)$$

kde oc (%) je obsah organického uhlíka v pôde.

Na základe hodnôt GUS indexu sa pohyblivosť herbicídu klasifikuje ako nízka ($GUS < 1,8$), stredná ($1,8 < GUS < 2,8$) a vysoká ($GUS > 2,8$).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

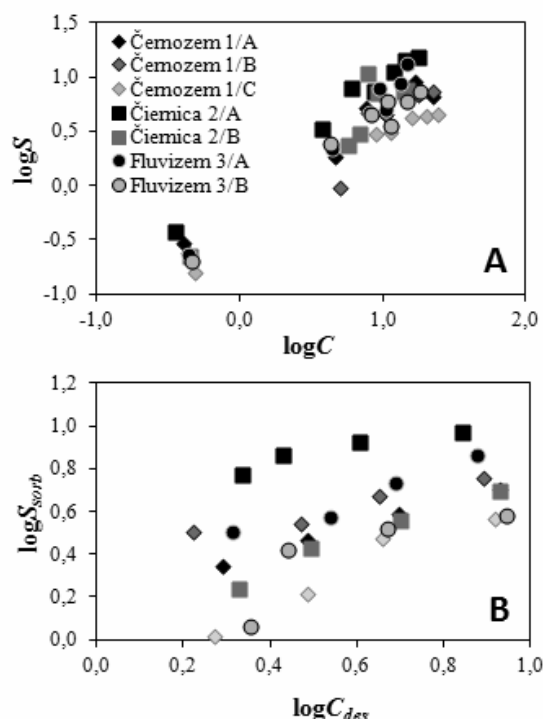
Sorpčia a desorpčia MCPA v pôdach

Priebeh sorpcie a desorpcie herbicídu MCPA v pôdach je znázornený na obr. 1 a vybrané parametre Freundlichových izoteriem sú uvedené v tab. 2. Hodnoty Freundlichových sorpčných K_{Fs} a desorpčných K_{Fdes} koeficientov poukazujú na slabú sorpciu, avšak relatívne intenzívnu desorpciu MCPA. Takéto správanie herbicídu je možné pripísať jeho slabej afinite k organickým a anorganickým pôdnym komponentom v dôsledku jeho slabo kyslého charakteru a pomerne dobrej rozpustnosti vo vode (Jacobsen et al., 2008).

Vzorka	K_{Fs}	n_s	K_{oc}	K_{Fdes}	n_{des}	P_{des}
1/A	0,64	0,87	31	1,44	0,62	71,0
1/B	0,44	0,94	32	2,61	0,36	51,3
1/C	0,37	0,87	64	0,82	0,67	72,8
2/A	1,03	0,96	23	5,00	0,33	48,4
2/B	0,49	1,02	21	1,08	0,73	76,7
3/A	0,53	1,09	36	1,99	0,60	64,2
3/B	0,48	0,97	54	0,95	0,69	80,6

Tab. 2: Vybrané priemerné hodnoty parametrov popisujúcich sorpciu a desorpciu MCPA

K najvyššej sorpcii a súčasne k najnižšej desorpcii dochádzalo v čiernici (2/A), ktorá sa vyznačuje najvyšším obsahom organického uhlíka a súčasne najnižším pH. Naopak k najnižšej sorpcii a k pomerne výraznej desorpcii MCPA dochádzalo v podpovrchovom horizonte černoze (1/C), kde bol obsah organického uhlíka najnižší a pH najvyššie. Tieto dve pôdne vlastnosti zohrávajú kľúčovú úlohu pri sorpcii organických kontaminantov a obyčajne platí, že čím vyšší je obsah organickej hmoty v pôde a čím nižšie je jej pH, tým intenzívnejšie viaže na seba organické kontaminanty. Prevažne konvexný tvar sorpčných izoteriem ($n < 1$) naznačuje, že postupným zvyšovaním koncentrácie MCPA v roztoku, dochádza k obsadzovaniu voľných sorpčných miest, ale nedochádza k tzv. kooperatívnej sorpcii, čiže k tvorbe nových sorpčných pozícií. Uvedené zistenia sú v dobrej zhode so závermi autorov Thorstensen et al. (2001), Hiller et al. (2008).



Obr. 1: Priebeh sorpcie (A) a desorpcie (B) MCPA v pôdach

Degradácia MCPA v pôdach

Degradácia MCPA prebiehala vo všetkých pôdnych vzorkách relatívne rýchlo. Priemerné hodnoty degradačných konštánt a polčasov rozkladu sú uvedené v tab. 3.

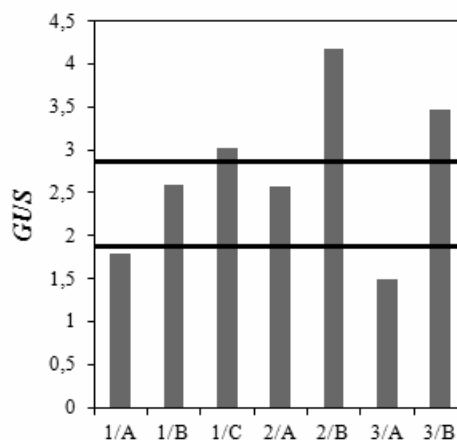
Vz.	1/A	1/B	1/C	2/A	2/B	3/A	3/B
k	0,14	0,07	0,04	0,07	0,03	0,17	0,02
DT ₅₀	4,9	11,1	21,0	9,4	38,5	4,3	32,8

Tab. 3: Priemerné hodnoty parametrov popisujúcich degradáciu MCPA

V povrchových horizontoch prebiehala degradácia niekoľkonásobne rýchlejšie ako v spodnejších horizontoch, čo môže byť spôsobené lepšími podmienkami (napr. aeráciou) pre aktivitu pôdnej mikroflóry. Toto tvrdenie je podložené aj zistením kolektívu autorov Sørensen et al. (2006), ktorí nepozorovali žiadnu degradáciu MCPA v anaeróbných podmienkach. Pôdna vzorka 2/B s pomerne vysokým obsahom organického uhlíka sa síce vyznačovala najvyššou bakteriálnou početnosťou (tab. 1), ale súčasne aj najpomalšou degradáciou MCPA (tab. 3) ako pôdy s nižším obsahom organickej hmoty a s nižšou bakteriálnou početnosťou. Podobný jav bol pozorovaný v predchádzajúcej štúdií autorov Guo et al. (2000) a pripisujú ho zníženej bioprístupnosti herbicídu pôdnym mikroorganizmom v dôsledku jeho sorpcie na pôdnu organickú hmotu. Degradácia MCPA v tejto pôdnej vzorke mohla byť pomalšia aj v dôsledku uprednostňovania iného zdroja uhlíka mikroorganizmami pred uhlíkom z cudzorodej látky – herbicídu (De Liphay et al., 2007).

Mobilita MCPA v pôdach

Na zhodnotenie mobility a možnosti prechodu herbicídu MCPA až do podzemných vôd bol použitý index GUS (4), ktorého vypočítané hodnoty sú graficky znázornené na obr. 2.



Obr. 2: Vypočítané hodnoty GUS pre MCPA v pôdach

Na základe jednoduchého výpočtu GUS indexu je zrejmé, že MCPA sa vyznačuje vysokou mobilitou až v troch pôdnych vzorkách pochádzajúcich z podpovrchových horizontov. Najvyššiu hodnotu dosiahol GUS pri vzorke 2/B, ktorá má pomerne vysokú sorpčnú kapacitu, avšak degradácia herbicídu v nej prebiehala najpomalšie. Naopak herbicíd je slabobobilný v povrchových horizontoch, najmä vo vzorke 3/A, ktorá vykazuje stredne silnú afinitu k MCPA a súčasne jeho najrýchlejšiu degradáciu spomedzi všetkých pôdnych vzoriek. GUS použili na zhodnotenie mobility MCPA aj Hiller et al. (2006). Použitie indexu GUS na hodnotenie pohyblivosti pesticídov

však môže byť mimoriadne nepresné, nakoľko nezohľadňuje vlastnosti prostredia, ako je výška hladiny podzemnej vody, resp. mocnosť pôdnych horizontov, intenzitu a frekvenciu zrážok (Brodsky et al., 1997). Merania SHMÚ za posledné roky nepotvrdili výskyt MCPA v podzemných vodách nad limitnú koncentráciu stanovenú EÚ $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ na monitorovacej stanici Mliečany (okres Dunajská Streda) (osobná informácia). Je však mimoriadne dôležité sledovať výskyt herbicídov v podzemných vodách, najmä v dolnej časti Žitného ostrova, kde je hladina podzemnej vody len niekoľko desiatok centimetrov pod povrchom. Intenzívne privalové zrážky, ktoré sú v súčasnosti bežným javom môžu dočasne zvýšiť mobilitu herbicídov aj v oblastiach s prevládajúcim výparným režimom (Isensee & Sadeghi, 1995), medzi ktoré patrí aj región Žitného ostrova (Havrila & Novák, 2006).

ZÁVER

Sorpcia, desorpcia degradácia MCPA bola významne ovplyvnená fyzikálno-chemickými ako aj biologickými vlastnosťami pôdy a to najmä celkovým obsahom organického uhlíka a pôdnym pH ako aj početnosťou pôdnych mikroorganizmov. Intenzita sorpcie MCPA v pôdnych vzorkách na základe hodnôt Freundlichových koeficientov klesala nasledovne: $2/A > 1/A > 3/A > 2/B > 3/B > 1/B > 1/C$. Desorbované množstvo MCPA stúpalo v poradí $2/A < 1/B < 3/A < 1/A < 1/C < 2/B < 3/B$. Rýchlosť degradácie MCPA stúpala nasledovne: $2/B < 3/B < 1/C < 1/B < 2/A < 1/A < 3/A$ a mobilita MCPA sa na základe indexu GUS zvyšovala v poradí $3/A$ (nízka) $< 1/A$ (nízka) $< 2/A$ (stredná) $< 1/B$ (stredná) $< 1/C$ (vysoká) $< 3/B$ (vysoká) $< 2/B$ (vysoká).

Pod'akovanie: Štúdia vznikla s finančnou podporou grantových úloh VEGA/1/0492/11 a UK/104/2011. Pod'akovanie patrí aj Strednej odbornej škole chemickej v Bratislave a Výskumnému ústavu vodného hospodárstva v Bratislave za vykonanie potrebných analýz.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Brodsky, J., Brodessa, J., Bauer, Ch., Römbke, J., 1997: The environmental fate of six existing chemicals in laboratory tests. *Chemosphere*, 34, 515–538.
- De Liphay, J.R., Sørensen, S. R., Aamand, J., 2007: Effect of herbicide concentration and organic and inorganic nutrient amendment on the mineralization of mecoprop, 2,4-D and 2,4,5-T in soil and aquifer samples. *Environmental Pollution*, 148, 83–93.
- Guo, L., Jury, W.A., Wagenet, R.J., Flury, M., 2000: Dependence of pesticide degradation on sorption: non equilibrium model and application to soil reactors. *Journal of Contaminant Hydrology*, 43, 45–62.
- Gustafson, D.I., 1989: Groundwater Ubiquity Score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8, 339–357.
- Havrila, J. & Novák, V., 2006: Metóda určenia režimu odberu vody z pôdy rastlinami pre potreby produkcie biomasy. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 54, 15–25.
- Hiller, E., Khun, M., Zemanová, L., Jurkovič, E., Bartal, M., 2006: Laboratory study of retention and release of weak acid herbicide MCPA by soils and sediments and leaching potential of MCPA. *Plant Soil and Environment*, 52, 550–558.
- Hiller, E., Krascenits, Z., Čerňanský, S., 2008: Sorption of acetochlor, atrazine, 2,4-D, chlorotoluron, MCPA and trifluralin in six soils from Slovakia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80, 412–416.
- Isensee, A.R. & Sadeghi, A.M., 1995: Long-term effect of tillage and rainfall on herbicide leaching to shallow groundwater. *Chemosphere*, 30, 671–685.
- Jacobsen, C.S., van der Keur, P., Iversen, B.V., Rosenberg, P., Barlebo, H.C., Torp, S., Vosgerau, H., Juhler, R.K., Ernsten, V., Rasmussen, J., Brinch, U.C., Jacobsen, O.H., 2008: Variation of MCPA metribuzine, methyltriazine-amine and glyphosate degradation, sorption, mineralization and leaching in different soil horizons. *Environmental Pollution*, 156, 794–802.
- Sørensen, S.R., Schultz, A., Jacobsen, O.S., Aamand, J., 2006: Sorption, desorption and mineralisation of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. *Environmental Pollution*, 141, 184–194.
- Thorstensen, Ch.W., Lode, O., Eklo, O.M., Christiansen, A., 2001: Sorption of bentazone, dichlorprop, MCPA, propiconazole in reference soils from Norway. *Journal of Environmental Quality*, 30, 2046–2052.
- Tomlin CDs, 2001: The e-pesticide manual, 12th edn. CD-ROM from version 2.0. British Crop Protection Council.
- ÚKSÚP, 2008: Prehľad spotreby prípravkov na ochranu rastlín v okrese Dunajská Streda v roku 2008 v účinných látkach vrátane malospotrebitel'ských balení (v gramoch).

ZHODNOTENIE POTENCIÁLU VYLÚHOVANIA TOXICKÝCH PRVKOV Z ANTROPOGÉNNYCH SEDIMENTOV ODKALISKA MARKUŠOVCE

Roman Tóth¹, Marián Petrák²

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina,

¹Katedra geochémie, tothr@fns.uniba.sk, ²Katedra ložiskovej geológie, petrak@fns.uniba.sk,

ÚVOD

Významným problémom spojeným s dobývaním a spracovaním nerastných surovín je vznik odkalísk. Tie sú potenciálnym zdrojom mnohých toxických prvkov, ktoré sa za určitých podmienok môžu stať mobilnými a výrazne kontaminovať okolité zložky životného prostredia.

Študované Odkalisko Markušovce, nachádzajúce sa v severovýchodnej časti Slovenského rudohoria, neďaleko obce Rudňany, slúži na ukladanie flotačného kalu pochádzajúceho z úpravy a spracovania sideritovo-barytovo-sulfidických rúd žilných ložísk rudnianskeho rudného poľa (Grecula, 1995).

Súčasný objem uložených, prevažne piesčitých až prachovo-piesčitých kalov s premenlivým obsahom ílovej frakcie, podľa informácii Želba, a.s., Spišská Nová Ves, dosahuje približne 9 901 160 ton (Jančura et al., 2005).

Najvýznamnejšími procesmi ovplyvňujúcimi geochemické správanie sa toxických prvkov v sedimentoch odkalísk sú procesy desorpcie, ionovýmeny, špecifickej adsorpcie a vyzrážania sekundárnych minerálov. Aj kvôli tomu je pre hodnotenie potenciálu kontaminácie životného prostredia dôležité poznať nielen celkové obsahy znečisťujúcich látok, ale tiež stanoviť podiel rozpustnej a mobilizovateľnej frakcie sledovaných toxických prvkov (Bird et al., 2003).

Cieľom štúdie bola geochemická charakterizácia odkaliskového materiálu a experimentálne stanovenie podielu rozpustnej a mobilizovateľnej frakcie vybraných potenciálne toxických prvkov z antropogénnych sedimentov odkaliska, použitím extrakčných metód.

METODIKA

Geochemická charakterizácia a hodnotenie vylúhovania vybraných toxických prvkov z odkaliskového materiálu boli experimentálne študované na vzorkách odkaliskového materiálu odobraného prostredníctvom hĺbkového vrtu RU 1 (hĺbka 37,5 m), ktorý bol vykonaný v spodnej

(bilančnej) časti odkaliska, kde aj v súčasnosti prebieha ťažba. Celkovo ide o 16 vzoriek deponovaného materiálu z jednotlivých hĺbkových horizontov odkaliska, od najvrchnejšej vrstvy (0 – 0,3 m) až po najspodnejšiu (podložnú) vrstvu odkaliska (35 – 36 m). Vzorky odkaliskového materiálu boli vysušené pri laboratórnej teplote, homogenizované a presitované na veľkosť < 1mm. Niektoré vybrané charakteristiky boli, kvôli možnému porovnaniu metodických postupov, študované taktiež na pôvodných (nevysušených) vzorkách antropogénnych sedimentov odkaliska.

Silikátová analýza a základné chemické zloženie odkaliskového materiálu bolo stanovované prostredníctvom akreditovaných laboratórii EL spol., s.r.o., Spišská Nová Ves, použitím vhodných analytických metód (AAS, AES-ICP a iné).

V prvej fáze experimentálnych pokusov boli stanovované základné geochemické charakteristiky odkaliskového materiálu. Hodnoty aktívneho a výmenného pH a Eh pevných vzoriek boli merané v zmesi 20 g vysušenej vzorky odkaliskového materiálu a 50 ml destilovanej vody, resp. 1M KCl podľa Van Reeuwijk (1995). Za účelom porovnania vhodnej metodiky merania pôdnej reakcie a redox potenciálu odkaliskových materiálov bolo pH a Eh merané aj na pôvodných (nevysušených) vzorkách podľa rovnakej metodiky a metódou nasýtenej pôdnej pasty podľa metodiky Richards (1954). Merná elektrická vodivosť (EC) bola stanovovaná vo výluhu s destilovanou vodou po odfiltrovaní kvapalnej fázy.

Pre experimentálne zhodnotenie potenciálu vylúhovania vybraných toxických prvkov z antropogénneho sedimentu odkaliska bola v ďalšej fáze laboratórnych pokusov použitá štandardizovaná (nádobková) extrakčná metóda EN 12457-2 (2002). Podľa tejto extrakčnej metódy bolo pomocou laboratórnej trepačky (pri 30 ot./min) premiešavaných 10 g pevnej vzorky odkaliskového materiálu so 100 ml destilovanej vody po dobu 24 hodín. Následne bol vodný roztok od pevnej fázy oddelený centrifugáciou a získaný vodný výluh bol použitím vákuovej pumpy

filtrovaný, cez filtračný papier (Pragopor 6) s veľkosťou pórov 0,4 μm .

Druhou extrakčnou metódou, použitou kvôli stanoveniu vylúhovateľnosti sledovaných toxických prvkov, bola extrakčná metóda TCLP 1311 (US EPA, 1994), používaná pre hodnotenie rizikových materiálov. K samotnej extrakcii bol vzhľadom na alkalický charakter a pufráciu schopnosť materiálu, použitý roztok I. ($\text{pH} = 4,93 \pm 0,05$), určený na základe predkroku, ako to udáva metodika TCLP 1311. Roztok bol pripravený rozpustením 5,7 ml bezvodovej kyseliny octovej v 500 ml demineralizovanej vody a pridaním 64,3 ml 1M NaOH. Získaná zmes bola nariadená demineralizovanou vodou na objem 1 l. Pri extrakcii sa na laboratórnych trepačkách (pri 30 ot./min.) premiešavalo 50 ml roztoku I. s 2,5 g vzorky odkaliskového materiálu po dobu 18 hodín. Následne sa zmes nechala 6 hodín sedimentovať, bola centrifúgovaná a filtrovaná (vákuovou pumpou, filtračný papier Pragopor 6).

Jednokroková nádobková extrakčná metóda s použitím silnej kyseliny, podľa Kubovej et al. (2008), bola ďalšou použitou extrakčnou metódou. Podľa tejto metódy sa na laboratórnej trepačke (pri 30 ot./min.) premiešavalo 2,5 g vzorky odkaliskového materiálu s 50 ml 0,5M HCl po dobu 1 hodiny. Získaná suspenzia bola centrifúgovaná a filtrovaná (vákuovou pumpou, filtračný papier Pragopor 6).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Antropogénny materiál, uložený na odkalisku Markušovce, je z chemického hľadiska zložený najmä z SiO_2 (priem. 30,7 %), Fe_2O_3 (28,6 %), Al_2O_3 (5,3 %), Ba (6,34 %), S_{tot} (3,8 %) a S_{sulf} (0,2 %). Z potenciálne toxických prvkov, ktoré môžu predstavovať významné riziko znečistenia pre okolité zložky životného prostredia, boli zistené výrazne zvýšené koncentrácie hlavne pri Cu (624,3 mg.kg^{-1}), Hg (118,19 mg.kg^{-1}), Mn (13108,46 mg.kg^{-1}), Sb (114,9 mg.kg^{-1}) a As (48,3 mg.kg^{-1}).

Stanovené celkové obsahy sledovaných prvkov v 13 hĺbkových horizontoch odkaliska dokumentujú vertikálne rozdiely v obsahoch kovov a metaloidov. Koncentrácie Ba (vo forme BaSO_4), As, Sb, Hg a Cu rastú úmerne s hĺbkou (obr. 1).

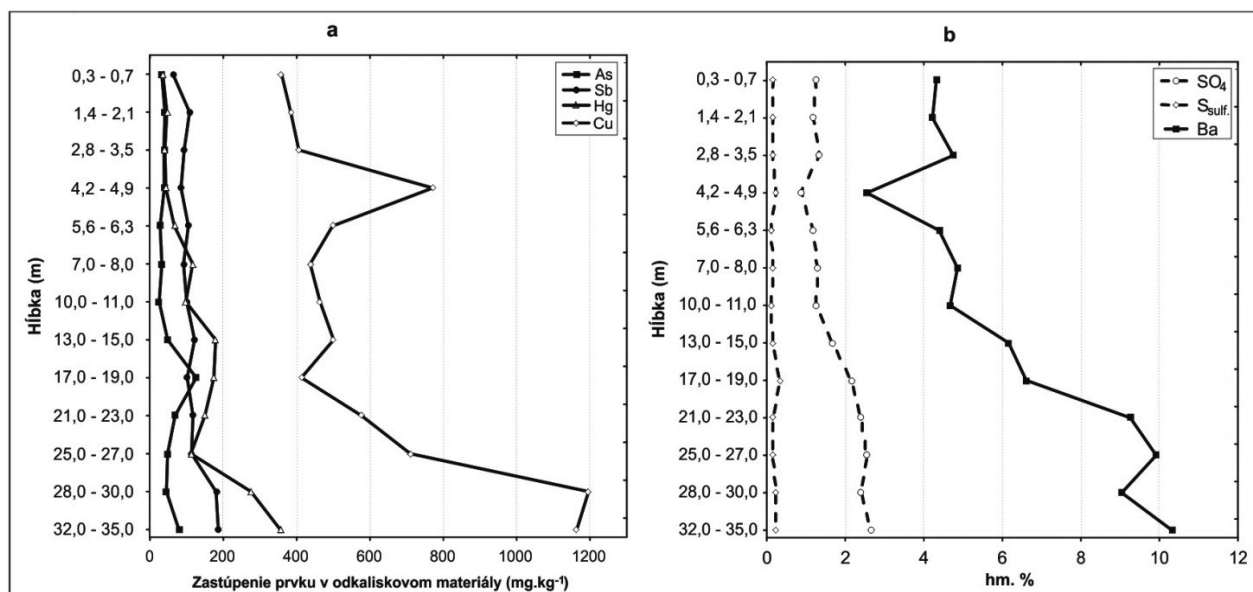
Meraním základných fyzikálno-chemických charakteristík (pH, Eh a EC) bolo zistené, že odkaliskový materiál má alkalický charakter, pričom aktívne a vymeniteľné pH merané na suchých vzorkách odkaliskového materiálu bolo 8,85, resp. 9,15. Pre možné porovnanie a určenie vhodnej metodiky merania pH odkaliskových a iných antropogénnych materiálov bolo pH

vzoriek merané taktiež na pôvodných (nevysušených) vzorkách a v nasýtenej pôdnej paste. Meraním pH na pôvodných vzorkách boli namerané približné rovnaké hodnoty pH, ako pri vysušených vzorkách, zatiaľ čo meraním pH v nasýtenej pôdnej paste boli namerané nižšie hodnoty pH odkaliskového materiálu ($\text{pH} = 7,58$). K zmene oxidačných podmienok na redukčné dochádza v telese odkaliska v hĺbke 13 až 15 m, ako to vyplýva z meraní Eh odkaliskového materiálu. Hodnoty elektrickej vodivosti (EC) materiálu smerom do hĺbky mierne klesali, čo môže byť spôsobené vylúhovaním rozpustných solí v hlbších častiach odkaliska.

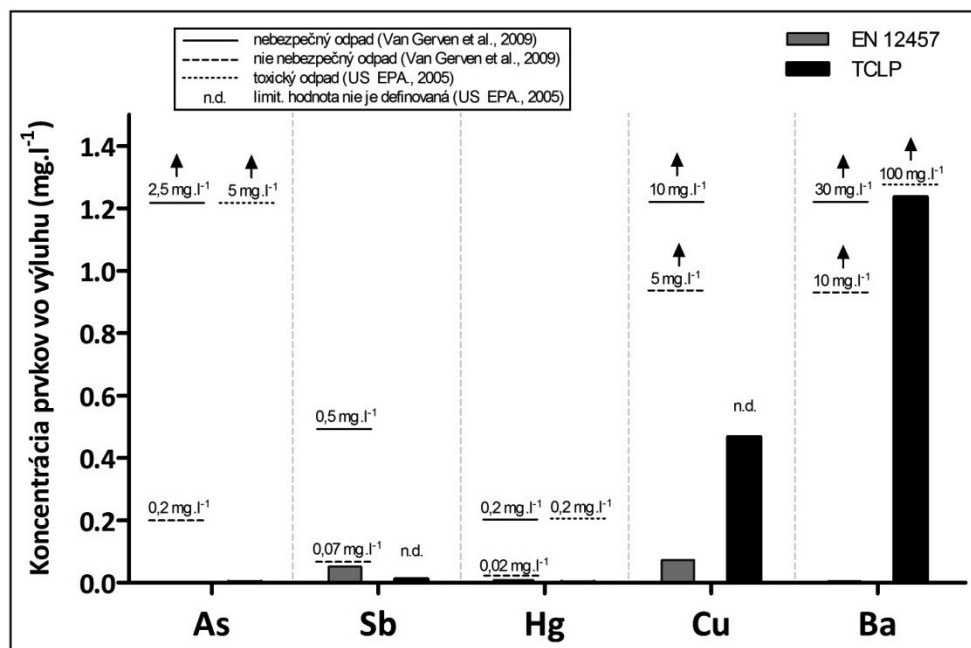
Stanovenie ľahko mobilizovateľných vodorozpustných foriem sledovaných toxických prvkov bolo študované použitím jednoduchých extrakčných experimentov s destilovanou vodou podľa EN 12457-2 (2002). Pri extrakciách s dest. vodou boli zo vzoriek odkaliskového materiálu z jednotlivých hĺbkových horizontov do vodného roztoku uvoľnené iba relatívne malé množstvá prvkov, menej ako 1 mg.kg^{-1} pri sledovaných toxických prvkoch As, Sb, Cu. Koncentrácie Hg vo výluhu presiahli 1 mg.kg^{-1} iba v horizonte 17,0 – 19,0 m a Fe v horizonte 4,2 – 4,9 m. Vo vodných výluhoch boli analyzované nízke priemerné koncentrácie As, Sb, Hg, Cu, Fe a Mn, ktoré neprekračujú odporúčané koncentrácie daných prvkov uvádzané vo všeobecných požiadavkách na kvalitu povrchovej vody ustanovených Nariadením vlády SR č. 296/2005 Z.z..

Na základe rozsahov hodnôt koncentrácií, stanovených Van Gervenom et al. (2009), pre odlíšenie nebezpečných a nie nebezpečných odpadov, ktoré sa používajú pre interpretáciu výsledkov získaných extrakčnými experimentmi podľa EN 12457-2, je možné študovaný odkaliskový materiál hodnotiť ako nie nebezpečný, nakoľko pri žiadnom z hodnotených prvkov (As, Sb, Hg, Cu, Ba) neboli prekročené limitné hodnoty, zaraďujúce odkaliskový materiál medzi nebezpečný odpad.

Výsledky extrakčných experimentov TCLP 1311, podľa US EPA (1994), poukazujú na existenciu stabilných zlúčenín sledovaných prvkov v odkaliskovom materiály, nakoľko boli vo výluhoch analyzované iba nízke koncentrácie As, Sb, Hg, Cu a Ba. Koncentrácie As, Hg a Ba vo výluhoch neprekračujú limitné koncentrácie (5,0 mg.l^{-1} , 0,2 mg.l^{-1} , resp. 100 mg.l^{-1}) týchto prvkov, na základe ktorých je odpad možné charakterizovať ako toxický (US EPA, 2005). Limitné koncentrácie pre Sb a Cu v týchto regulatívach nie sú uvádzané.



Obr. 1: Zloženie odkaliskového materiálu: a.) zastúpenie vybraných stopových prvkov (mg.kg^{-1}), b.) zastúpenie Ba, SO_4 a S_{sulf} (hm. %).



Obr. 2: Výsledky extrakčných experimentov podľa EN 12457-2 a TCLP 1311. V grafe sú uvedené limitné koncentrácie prvkov, používané pre charakterizáciu nie nebezpečného a nebezpečného odpadu, podľa legislatívy EU (Van Gerven et al., 2009) a uvedené sú taktiež limitné koncentrácie pre As, Hg a Ba, podľa ktorých je možný odpad charakterizovať ako toxický (US EPA, 2005).

Vyššie uvoľnené podiely Cu a Ba z odkaliskového materiálu, pri extrakcii s TCLP 1311, ako pri extrakcii podľa EN 12457-2 (obr. 2), môžu byť spôsobené nižším pH extrakčného činidla a taktiež zvýšenou extrakčnou schopnosťou octanov (Ettler et al., 2009).

Jednoduchá extrakčná metóda s použitím 0,5 M HCl bola použitá kvôli stanoveniu totálnych extrahovateľných množstiev sledovaných toxických prvkov z odkaliskového materiálu, ktoré

môžu byť potenciálne prijateľné rastlinami a živočíchmi. Najväčšie extrahované množstvá sledovaných prvkov boli zaznamenané pri Fe (35,85 g.kg⁻¹), Cu (0,26 g.kg⁻¹) a Mn (1,81 g.kg⁻¹). Uvoľnené množstvá ostatných sledovaných prvkov (As, Sb a Hg), zo vzoriek odkaliskových materiálov boli nižšie (0,018 – 118,15 mg.kg⁻¹). Pri tejto metóde bol použitím suchých a pôvodných (nevysušených) vzoriek sledovaný vplyv sušenia a sitovania vzoriek na výsledky extrakčných experimentov. Z výsledkov extrakčných experimentov vyplýva, že celkovo väčšie podiely

sledovaných prvkov boli do roztoku uvoľnené pri použití vysušených vzoriek.

Chemické a minerálne zloženie odkaliskového materiálu v telese odkaliska je vzhľadom na rôzne zloženie spracovávaných rúd a rôznu účinnosť úpravy rúd v jednotlivých etapách banskej činnosti rôzne (Jančura et al., 2005).

Vzhľadom k tomu, že odkaliskový materiál bol odoberaný prostredníctvom hĺbkového vrtu, sledované boli taktiež rozdiely vo vylúhovaní toxických prvkov z rôznych hĺbok odkaliska. Vo výsledkoch z extrakčných experimentov však nie je možné pozorovať výrazné rozdiely vo vylúhovaní sledovaných prvkov, avšak pri niektorých hĺbkových horizontoch dochádzalo k vylúhovaniu takmer všetkých sledovaných prvkov vo väčšej miere, čo súvisí práve z rozdielnym chemickým a pravdepodobne aj mineralogickým zložením odkaliskového materiálu v danom hĺbkovom horizonte, nakoľko vo vzorkách z týchto horizontov boli analyzované vyššie obsahy sledovaných prvkov.

ZÁVER

V antropogénnom sedimente ukladanom na odkalisku Markušovce boli zistené zvýšené koncentrácie najmä As, Sb, Hg, Cu, Mn, Fe a Ba, ktoré môžu predstavovať potenciálne riziko pre človeka a okolité zložky životného prostredia. Z výsledkov použitých extrakčných experimentov však vyplýva, že sledované prvky sú v odkaliskovom materiáli pomerne pevne viazané, nakoľko pri všetkých použitých extrakčných metódach boli z odkaliskového materiálu uvoľnené iba nízke podiely sledovaných prvkov. Koncentrácie sledovaných prvkov vo výluhoch neprekračovali v ani jednom z prípadov limitné koncentrácie, charakterizujúce materiál (odpad), ako nebezpečný alebo toxický. Na základe týchto poznatkov je možné skúmaný odkaliskový materiál, v daných podmienkach hodnotiť, ako stabilný.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-VMSP-P-0115-09.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bird, G., Brewer, P. A., Macklin, M. G., Balteanu, D., Driga, B., Serban, M., Zaharia, S., 2003: The solid state partitioning of contaminant metals and As in river channel sediments of the mining affected Tisa drainage basin, northwestern Romania and eastern Hungary. Applied Geochemistry, 18, 1583-1595.
- EN 12457-2, 2002: Charakterizácia odpadov. Vylúhovanie. Overovacia skúška na vylúhovanie zrnitých odpadových materiálov a kalov. Časť 2: Jednostupňová dávková skúška pri pomere kvapaliny a tuhej látky 10 l/kg materiálov s veľkosťou častíc menšou ako 4 mm (bez zmenšovania alebo so zmenšovaním veľkosti), Úrad pro technickou normalizáci, metrologii a štátní skušebnictví, Praha.
- Ettler, V., Johan, Z., Křibek, B., Šebek, O., Mihaljevič, M., 2009: Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. Applied Geochemistry, 24, 1–15.
- Grečula, P., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria – zväzok 1. Geokomplex Bratislava, s. 834.
- Jančura, M., Midlák, J., Jakúbek, E., 2005: Markušovce – odkalisko, prieskum látkového zloženia a výpočet zásob výhradného ložiska „Markušovce – odkalisko – Baryt“. Záverečná správa geologicko-prieskumnej úlohy. Rudnohorská investičná spoločnosť, s.r.o., Spišská Nová Ves, s. 46.
- Kubová, J., Matúš, P., Bujdoš, M., Hagarová, I., Medved', 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, 75, 1110–1122.
- NV SR č. 296/2005 Z. z. z 21. júna 2005, ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd (účinnosť od 1. júla 2005).
- Richards, L. A., 1954: Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. USDA Agricultural Handbook No. 60, US Department of Agriculture, Washington DC, s. 160.
- US EPA, 1994: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Method 1311, Solid Waste Characterization Manual SW-848, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Athens, Georgia, USA.
- US EPA, 2005: Introduction to hazardous waste identification. Solid Waste and Emergency Response (5305W), EPA530-K-05-012. USEPA, Athens, Georgia, USA.
- Van Gerven, T., Geysen, D., Stoffels, L., Jaspers, M., Wauters, G., Vandecasteele, C., 2005: Management of incineration residues in Flanders (Belgium) and in neighbouring countries. A comparison. Waste Management, 25, 75–87.
- Van Reeuwijk, L. P., 1995: Procedure for soil analysis. Technical paper no. 9. International Soil Reference and Informations Center and FAO, Rome.

VARIABILITA ZLOŽENIA PYROXÉNOV, AMFIBOLOV A GRANÁTOV AKO INDIKÁTOR PÔVODU A METAMORFNEJ EVOLÚCIE METABAZITOV PRÍKROVU BÔRKY

Roman Tvarožka¹, Peter Ivan²

^{1,2} Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

¹Katedra ložiskovej geológie, roman.tvarozka@gmail.com, ²Katedra geochémie, ivan@fns.uniba.sk

ÚVOD

Charakteristickým znakom hornín zaraďovaných do príkrovu Bôrky meliatika Západných Karpát je ich vysokotlaková/nízko-teplotná (HP/LT) metamorfóza. Najvýraznejšie sa prejavuje pri horninách bázičného zloženia, kde produkuje horniny so špecifickou minerálnou asociáciou, v ktorej dominujú sodné amfiboly charakteristickej modrej farby, z čoho vyplýva ich označenie ako modré bridlice, prípadne glaukofanity. Glaukofanity príkrovu Bôrky sa tradične považujú za súčasť jednej litostratigrafickej subjednotky, označovanej ako hačavská sekvencia s predpokladaným vekom spodný trias až jura. Ich detailnejší výskum však ukázal, že medzi nimi existujú významné petrografické, mineralogické aj geochemické rozdiely, takže ich v žiadnom prípade nemožno chápať ako jednotnú skupinu (Ivan, 2002). Tieto rozdiely boli hlavným podnetom pre návrh nového litostratigrafického členenia čiastkových jednotiek príkrovu Bôrky (Ivan, 2007). V predkladanej práci sme sa pokúsili konfrontovať túto novú litostratigrafickú schému s výsledkami skúmania zloženia typomorfných minerálnych fáz glaukofanitov: pyroxénov, amfibolov a granátov.

METODIKA

Skúmané bolo zloženie typomorfných minerálnych fáz HP/LT metamorfovaných metabazitov a to pyroxénov, amfibolov a granátov. V prípade pyroxénov bol zaznamenaný nielen ich výskyt ako metamorfnej fázy, ale v niektorých vzorkách sa zachovali aj relikticky magmatického klinopyroxénu. Analýzy minerálov sa previedli elektrónovým mikroanalýzátorom Cameca SX-100 za štandardných podmienok, na Štátnom geologickom ústave D. Štúra v Bratislave.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Geológia

Príkrov Bôrky je tektonickou jednotkou vnútorných Západných Karpát a je považovaný za

súčasť meliatika. Mello et al. (1998) takto označili komplex hornín permského(?) až mezozoického veku. Najväčšie rozšírenie dosahuje v nižnoslanskej depresii v západnej časti Spišsko-gemerského rudohoria, menšie výskyty sú tiež v juhovýchodnej časti tohto pohoria na rozhraní so Slovenským krasom. Príkrov Bôrky je považovaný za zachovalý relikt akrecnej prizmy spojenej so subdukciou triasovo-jurského Meliatského oceánu.

Na základe novších štúdií Ivan (2007) predbežne vyčlenil v príkrove Bôrky nasledovné litostratigrafické formácie: (1) nižnoslanskú, (2) jasovskú, (3) bučinskú, (4) hačavskú, (5) kobeliarovskú a (6) steinbergskú. Zatiaľ problematické zostáva zaradenie (7) rudníckej formácie. Novodefinované sú formácie nižnoslanská, kobeliarovská, steinbergská a rudnícka. Predpokladaný vek formácií je staršie paleozoikum až mezozoikum. Za staropaleozoické formácie pokladáme nižnoslanskú a rudnícku formáciu, mladopaleozoické sú formácie jasovská a bučinská, mezozoické sú formácie hačavská a kobeliarovská, snáď aj steinbergská formácia. Nižnoslanská formácia je vulkanicko-sedimentárna prevažne s detailným striedaním vulkanogénnych a sedimentogénnych pelitických hornín. Formácie jasovská a bučinská sú kontinentálneho pôvodu s prejavmi acídneho pravdepodobne suprasubdukčného vulkanizmu. Hačavská a kobeliarovská/steinbergská formácia sú oceánskeho pôvodu a obsahujú relikticky sedimentárnej výplne a magmatogénnej kôry bazénu oceánskeho typu. Litologicky sú si blízke a hlavný rozdiel je v metamorfnej evolúcii metavulkanitov – progresívna HP/LT metamorfóza vs. HP/LT metamorfóza so silnou retrogresiou do LP/LT podmienok fácie zelených bridlíc. Rudnícka formácia zahŕňa metamorfity amfibolitovej fácie (amfibolity, ruly) s naloženou HP/LT metamorfózou a litologicky zhodná s klátovskou skupinou gemerika.

Petrografia

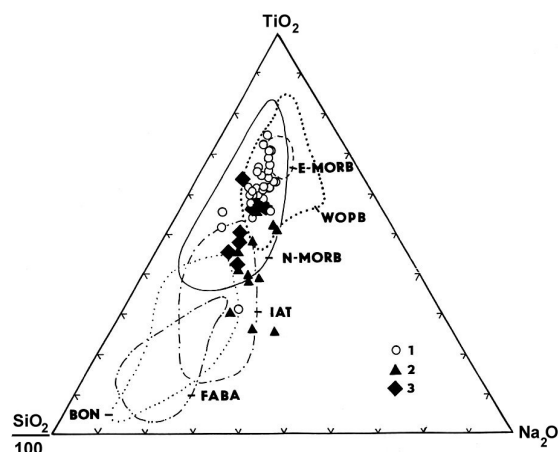
Metavulkanity nižnoslanskej formácie podľahli silnej metamorfnej rekryštalizácii, zo zachovalých reliktov pôvodných štruktúr sa možno

domnievať, že pôvodne boli tvorené prevažne porfyrickými bazaltami s výrastlicami plagioklasu. Na základe distribúcie imobilných stopových prvkov zodpovedajú vápenato-alkalickým bazaltom (CAB). Metamorfná evolúcia nižnoslanskej formácie má polyštádijný charakter, pričom uplatnenie mladších štádií lokálne varíruje. Najstaršou je premena vo fácií epidotických amfibolitov, na ktoré je naložená premena vo fácií modrých bridlíc a prípadne aj premena vo fácií zelených bridlíc. Charakteristickým metamorfným minerálom vo väčšine bazických hornín nižnoslanskej formácie je rutil. Zloženie granátov HP/LT štádia poukazuje na dosiahnuté vyššie p,T podmienky v porovnaní s typickými metabazaltami oceánskeho typu príkrovu Bôrky.

Metavulkanity hačavskej formácie sú súčasťou litologicky pestrej sedimentárnej melánže. Na základe litologických osobitostí patria olistolity v nej zväčša do dvoch podskupín: (1) prevažne karbonátové sedimenty lokálne so synchronným bazickým vulkanizmom a (2) útržky bazických magmatitov vystupujúce s klastickými. Metavulkanity v karbonátovom prostredí si v dôsledku ich primárne prevažne sklovitého charakteru, silnej následnej alterácie a metamorfnej rekryštalizácie svoje magmatické štruktúry nezachovali. Distribúciou imobilných stopových prvkov sú podobné diferencovaným tholeiitom ostrovných oblúkov (IAT), no horniny zhodného typu sa nachádzajú aj v zaoblúkových bazénoch. Vulkanity vystupujúce s pelitickými klastickými sedimentami tvorili pôvodne lávové príkrovy a možno aj pillow lávy, prítomné boli aj ofitické alebo doleritické bazalty. Boli nájdené aj metabazalty vystupujúce spolu s metamorfovanými rádiolaritmi. Z jedného miesta je známe aj metagabro. Všetky tieto horniny sú geochemicky blízke BABB s prechodom k N-MORB. Matrix melánže pravdepodobne tvoria spravidla páskované, silne deformované metasedimenty psamitické až pelitickej zrnitosti frakcie, reprezentujúce prevažne dezintegrovaný bazický vulkanický materiál. Hačavská formácia ako celok podľa hľadiska progresívnej subdukčnej metamorfózy s vrcholovým štádiom vo fácií modrých bridlíc (subfácia epidotických, zriedkavejšie granatických glaukofanitov), s výnimkou matrixu melánže bez znakov retrogresie. Melánž bola následne vtiahnutá do zóny subdukcie. Vek hornín tvoriacich olistolity melánže, ani vek samotnej melánže nie je známy. Vrchná hranica je vymedzená vekom HP/LT štádia metamorfózy, ktorý tu bol stanovený na 152-155 Ma (Faryad a Henjes-Kunst, 1997).

Kobeljarovská formácia je litologicky prakticky zhodná z hačavskou formáciou, významným odlišujúcim znakom je metamorfný

vývoj charakterizovaný silnou retrogresiou z vysokotlakovo-nízko teplotných podmienok do fácie zelených bridlíc. Svojou stavbou pripomína melánž, kde v metapelitickom matrixe sú rozmiestnené olistolity metabazitov a metakarbonátov. Metabazity sú reprezentované metabazaltami až metadoleritmi. Primárne kryštalizovali prevažne v subvulkanických podmienkach. Geochemicky sú blízke typu BABB, pričom ich magmy boli značne frakcionované. Asociácia metamorfných minerálov zodpovedá fácií zelených bridlíc, avšak miestami zachované relikty Na-amfibolu dokazujú, že vrcholové štádium metamorfózy zodpovedalo fácií modrých bridlíc. Vek kobeljarovskej formácie nebol dosiaľ exaktne určený, no pravdepodobne je vek zhodný s hačavskou formáciou.



Obr. 1: Diskriminačný diagram TiO₂-SiO₂/100-Na₂O (Beccalova et al., 1989) pre magmatické klinopyroxény metabazaltov jakloveckej (1), hačavskej (2) a meliatskej formácie (3)

Steinbergská formácia zahŕňa horniny, ktoré sa dosiaľ nezaraďovali do príkrovu Bôrky, ale boli pokladané za súčasť došbinskej resp. rakoveckej skupiny. Petrograficky rôznorodé metabazalty sú hlavnými litologickými členmi steinbergskej formácie a vyskytujú sa spoločne s červenými a až červenosivými metamorfovanými rádiolaritmi. Často sú prenikané sieťou epidotovo-karbonátových žiliek. Fantómovo zachované magmatické štruktúry (ofitická, poikilofitická, intersertálna, variolitická) sú dôkazom ich rýchlej kryštalizácie v lávových prúdoch. Geochemicky sú blízke k bazaltom typu BABB, pričom ich zloženie je veľmi podobné metabazaltom karbónskej(?) zlatníckej formácie. Metamorfná premena hornín steinbergskej formácie bola viacštádijná – po metamorfóze vo fácií modrých bridlíc, ktorú indikujú relikty Na a Na-Ca amfibolu nasledovala retrogresia do fácie zelených bridlíc spojená s tvorbou pre tieto horniny charakteristickým Na-

aktinolitom a oktaédrami magnetitu. Horniny steinbergskej formácie vznikli ako lávové prúdy budujúce najvrchnejšiu časť oceánskej kôry zaoblúkového bazéna v relatívne mladom štádiu jeho otvárania. Prítomnosť rádiolaritov potvrdzuje abysálne podmienky. Vek steinbergskej formácie nie je známy rovnako ako vek jej HP/LT metamorfózy. Pravdepodobne sú mezozoického (triasovo-jurského) veku.

Ako rudnícka formácia boli predbežne označené výskyty amfibolitov v asociácii s rulami, ktoré vykazujú prejavy naložených retrogresných metamorfných fáz, vrátane HP/LT štádia. O geochemickom type amfibolitov je k dispozícii len údaj týkajúci sa jedinej vzorky, aj to zo silne postihnutej retrogresiou, ktorý ukazuje na jej blízkosť k IAT resp. N-MORB.

Mineralógia

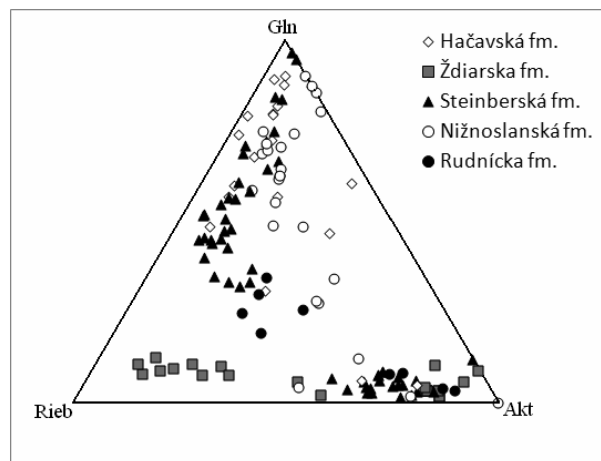
Reliktne magmatické pyroxény sa zistili v metabazaltoch hačavskej formácie. Pomerne hojne sa vyskytujú v metabazaltoch telesa na J svahu Radzimu a tiež v metadoleritoch v telese na SZ od Hačavy, kde ich zistil Faryad (1997). Zložením zodpovedajú, ako je zrejmé z klasifikačného diagramu podľa Morimota et al. (1988) augitu, zčasti aj diopsidu.

Ich zloženie je blízke klinopyroxénom slabo metamorfovaných oceánskych metabazaltov jakloveckej formácie. Z diskriminačného diagramu $TiO_2-SiO_2/100-Na_2O$ (Beccaluva et al., 1989) však vyplýva, že zloženie klinopyroxénov z metabazaltov hačavskej formácie poukazuje na väčšiu afinitu k tholeiitom ostrovných oblúkov v porovnaní s bazaltami jakloveckej formácie blízky N-MORB typu (Obr. 1).

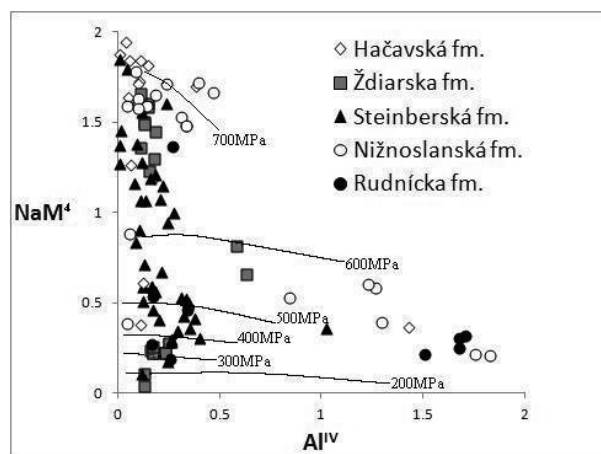
Metamorfné pyroxény sa zistili vo vzorkách metabazaltov z hačavskej a tiež nižnoslanskej formácie. V hačavskej formácii je známy z dvoch rôznych telies metabazaltov v oblasti Vyšnej Slanej a to v telese na JV svahu Malého Radzimu (961,1) a tiež v drobnom telese v sedle Široké pole (665,0) a tiež z telesa doleritu SZ od Hačavy. Lemuje po okrajoch magmatický klinopyroxén (Radzim, Hačava), alebo ho úplne nahrádza (Široké pole).

Pyroxén lemujúci reliktné magmatické klinopyroxény, t.j. reprezentujúci produkt jeho iniciálnej tvorby, zodpovedá zložením egirín-augitu, kým produkt pokročilejšieho štádia ekvilibračie zodpovedá omfacitu. V metabazaltoch nižnoslanskej formácie sa prakticky čistý jadeit našiel v podobe pomerne hojných zrn uzatváraných v albite a to vo varietách s granátom už chýba alebo sú prítomné len drobné relikty.

Amfiboly sú typickou metamorfnou fázou v skúmaných horninách a vyznačujú sa značnou variabilitou zloženia, ktorá je funkciou celkového zloženia horniny aj metamorfných podmienok. Sú klasifikované v diagramoch podľa Leake et al. (1997) na Obr. 2. Na-amfiboly sú predstavované predovšetkým glaukofánom alebo ferroglaukofánom, Na-amfiboly na rozhraní riebeckitu-magnézioriebeckitu boli zistené ako vzácne relikty v metabazaltoch žiarskej formácie, v steinbergskej formácii sú len ferroglaukofány, Na-amfibol nižnoslanskej formácie je tvorený glaukofánom.



Obr. 2: Zloženie amfibolov z metabazitov príkrovu Bôrky v diagrame Gln-Rieb-Akt



Obr. 3: Diagram AIV vs. NaM4 pre amfiboly metabazitov z príkrovu Bôrky

V hačavskej formácii je zrejмый trend k nižšej horečnatosti pri rastúcom podiele glaukofánovej zložky v amfibole. Na-Ca amfiboly takmer chýbajú v metabazaltoch hačavskej formácie, winchit s premenlivou horečnatosťou je typický pre steinbergsku formáciu, winchit aj barroisit sa vyskytujú ako v žiarskej, tak aj v nižnoslanskej formácii. Ca-amfiboly sú vo všetkých formáciách reprezentované aktinolitom, v nižnoslanskej a rudníckej aj tchermakitom,

v nižnoslanskej a steinbergskej aj magnézihornblendom.

Trendy zmeny zloženia medzi koncovými členmi amfibolových radov reprezentovaných aktinolitom riebeckitom a glaukofánom sú znázornené na Obr. 3. Rozdielne trendy medzi jednotlivými formáciami sú odrazom rozdielnej metamorfnej evolúcie. Ešte výraznejšie ilustruje rozdiely medzi metamorfnou evolúciou jednotlivých formácií diagram Al^{IV} vs. Na^{M4} , ktorý sa využíva aj ako empirický geobarometer (Brown, 1977). Hodnota Na^{M4} sa zväčšuje s rastúcim tlakom, kým Al^{IV} rastie s teplotou vzniku. Z diagramu po zohľadnení vekových vzťahov je zrejmé, že horniny rudníckej a nižnoslanskej formácie obsahujú staršie vyššie teplotné amfiboly, na ktoré narastajú amfiboly z nižšími až nízkymi hodnotami Al^{IV} , ale zvýšenými až vysokými hodnotami Na^{M4} . Ostatné formácie obsahujú len Na-amfiboly s nízkym až veľmi nízkym Al^{IV} a tiež Na-Ca a Ca-amfiboly s obdobným Al^{IV} ale postupne (steinbergská formácia) alebo skokovite sa znižujúcou hodnotou Na^{M4} .

ZÁVER

Skúmanie variability zloženia reliktného magmatického klinopyroxénu a metamorfných pyroxénov, amfibolov a granátov v metabazitoch jednotlivých formácií príkrovu Bôrky nás viedlo k nasledovným záverom:

Reliktné magmatické klinopyroxény z hačavskej formácie (Radzim) majú zloženie podobné ako klinopyroxény metabazaltov typu N-MORB meliatika v Jaklovciach, hoci ich materské bazalty mohli mať o niečo väčšiu afinitu k subdukčným bazaltom typu IAT.

Metamorfné pyroxény z metabazaltov hačavskej formácie sú egirín-augity a omfacity, kým v nižnoslanskej formácii prakticky čisté jadeity, čo je odrazom odlišného zloženia protolitu a p,T podmienok pri nástupe vysokotlakového štádia metamorfózy.

Variabilita zloženia prítomných amfibolov indikuje rozdielnú metamorfnú evolúciu metabazitov rozdielných formácií príkrovu Bôrky. V hačavskej, steinbergskej a kobeliarovskej (žiarskej) formácii mala charakter progresívnej metamorfózy z nemetamorfovaných prípadne veľmi slabo až slabo metamorfovaných bazaltov až po glaukofanity, kým v rudníckej a nižnoslanskej formácii je vysokotlakové štádium naložené na staršiu vyššieteplotnú amfibolitovú fáciu. Retrogresia prebehla za postupného poklesu tlaku (steinbergská formácia) alebo skokovo (ostatné

formácie) pri rozdielnej dobe ekvibrácie (najdlhšia pri kobeliarovskej formácii).

Zvýšený výrazne zvýšený podiel pyropovej zložky a nízky podiel spesartínovej zložky v granátoch metabazitov nižnoslanskej formácie v porovnaní s granátmi v hačavskej formácii indikuje metamorfózu pri vyšších tlakoch a aj o niečo vyššej teplote.

Podakovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 1/0291/10.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Beccaluva, L., Macciotta, G., Piccardo, G.B. & Zeda, O., 1989:** Clinopyroxene composition of the ophiolite basalts as petrogenetic indicator. *Chem. Geol.*, 77, 165–182
- Brown, E.H., 1977:** The crossite content of Ca-amphibole as a guide to pressure of metamorphism. *J. Petrology*, 18, 53–72
- Faryad, S.W. & Henjes-Kunst, F., 1997:** Petrologic and geochronologic constraints on the tectonometamorphic evolution of the Meliata unit blueschists, Western Carpathians. In: Grecula P., Hovorka D. & Putiš M. (eds.), *Geological evolution of the Western Carpathians*, Geol. Survey Slovak Rep., Bratislava, 145–154.
- Ivan, P., 2002:** Relics of the Meliata Ocean crust: Geodynamic implications of mineralogical, petrological and geochemical proxies. *Geologica carpath.*, 53, 245–256.
- Ivan, P., 2007:** Litostratigrafické jednotky príkrovu Bôrky: ich stručná charakteristika a možný pôvod. In: L. Jurkovič (edit.). *Geochémia v súčasných geologických vedách*. Cambelove dni, 2007. Bratislava, Univerzita Komenského, 42–48
- Leake, B.E. et al., Wooley, A.R., Arps, C.E.S., 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: Report of the Subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on new minerals and mineral names. *Mineral. Mag.*, 61, 295–321
- Mello, J., Reichwalder, P. & Vozárová, A., 1998:** Bôrka Nappe: high-pressure relic from the subduction-accretion prism of the Meliata ocean (Inner Western Carpathians, Slovakia). *Slovak geol. Mag.*, 4, 261–273.
- Morimoto, N. et al., 1988:** Nomenclature of pyroxenes. *Mineral. Petrology*, 39, 55–76

PEROVSKIT (CaTiO₃), AKCESORICKÝ MINERÁL MAGMATICKÝCH A METAMORFOVANÝCH HORNÍN ZÁPADNÝCH KARPÁT

Pavel Uher¹, Martin Radvanec², Marián Putiš¹, Peter Koděra³, Tomáš Vaculovič⁴

^{1,3}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

¹Katedra mineralógie a petrológie, ³Katedra ložiskovej geológie, puher@fns.uniba.sk

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Spišská Nová Ves

Markušovská cesta 1, 052 01 Spišská Nová Ves

⁴Ústav chemie, Prírodovedecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

ÚVOD

Minerálom so štruktúrou perovskitu a ich syntetickým analógom je v poslednom čase venovaná veľká pozornosť špecialistov. Syntetické analógy majú unikátne fyzikálne vlastnosti od izolátorov, cez polovodiče až po supravodivé materiály pri relatívne vyšších teplotách. Prírodná MgSiO₃ fáza s perovskitovou štruktúrou zrejme tvorí 70–80 % zloženia spodného plášťa Zeme a je teda pravdepodobne najrozšírenejším minerálom na Zemi (napr. Shim et al., 2010; McCammon et al., 2010), čo má zásadný význam pre pochopenie zloženia a evolúcie sublitosférických zón zemského telesa.

Perovskit s.s. (CaTiO₃) je relatívne zriedkavý akcesorický minerál, ktorý sa však vyskytuje v rôznych typoch magmatických a metamorfovaných hornín plášťového aj kôrového pôvodu. Sú to najmä (ultra)bázické a alkalické horniny, ochudobnené Si, ale bohaté Ca a Ti, napr. pyroxenity, melility, nefelínové syenity, kimberlity, karbonatity, serpentinity, ako aj vápenaté skarny; perovskit je prítomný aj v chondritických meteoritoch (Deer et al. 1995; Bernard a Hyršl, 2006 a i.).

V oblasti Západných Karpát bol perovskit zistený ako zriedkavý akcesorický minerál len na niekoľkých lokalitách. Tvorí inklúzie v biotite v permskom granite typu A na lokalite Pákozď v pohorí Velence v Maďarsku (Pantó, 1975), ktoré patrí k transdanubiku Interných Západných Karpát. Perovskit sa vyskytuje aj v alterovanom sille olivínického glimeritu, patriacemu do kriedovej tešinitovej formácie na lokalite Międzyrzecze Górne pri Bielsko-Biała v poľských Externých Západných Karpatoch (Włodyka a Karwowski, 2000). Nedávno bol perovskit identifikovaný aj z metaultramafických hornín v serpentinitových telesách meliatika, a to v sférických fragmentoch metakarbonatitu (?) na lokalite Danková neďaleko Dobšinej (Radvanec, 2009), v serpentinite na lokalite Perkupa v SV Maďarsku (Zajzon et al.,

2010), ako aj v serpentinizovanom metaperidotite v Dobšinej (Putiš et al., 2011; Uher et al. 2011a). Navyše bol perovskit zistený aj v skarnovom telese Vysoká – Zlatno pri Banskej Štiavnici (Uher et al., 2011a, b) a z xenolitu metaultramafickej horniny (?) v alkalickom bazalte pri Blhovciach v Cerovej vrchovine (Uher, nepubl.). Perovskit z Dobšinej, Zlatna a Blhoviec je bližšie charakterizovaný v tomto príspevku.

METODIKA

Leštené výbrusy hornín s perovskitom boli študované opticky, chemické zloženie minerálov bolo analyzované pomocou WDS elektrónovej mikroanalýzy – EMPA (prístroj CAMECA SX-100, Štátny geologický ústav D. Štúra v Bratislave a Ústav geologických vied, Masarykova univerzita v Brne). Vedľajšie a stopové prvky v perovskite z Dobšinej a Vysokéj – Zlatna boli stanovené aj metódou LA-ICP-MS (prístroj UP 213 a Agilent 7500 CE, Ústav chemie, Masarykova univerzita v Brne). Podmienky merania sú uvedené v práci Uher et al. (2011b).

VÝSLEDKY

Výskyt a paragenéza perovskitu

Perovskit z Dobšinej sa vyskytuje v podobe idiomorfnych kryštálov zväčša hexaedrického habitu (veľkosť do 300 μm) a ich zrastov v alterovaných kryštáloch enstatitu, v asociácií so zvyškami forsteritu a chrómového spinelu. Perovskit často vykazuje sektorovú vnútornú zonalitu, lokálne obsahuje drobné inklúzie milleritu (NiS) a po okrajoch býva ztláčaný pyrofanitom MnTiO₃ (Putiš et al., 2011; Uher et al. 2011a).

Na Cu-Au skarnovo-porfýrovom ložisku Vysoká – Zlatno bol perovskit identifikovaný vo vrte R-1, v hĺbke 677 m, na kontakte strednotriasových dolomitov a miocénnych granodioritových porfýrov, kde tvorí idiomorfne až hypidiomorfne kryštály (do 200 μm veľké), v asociácií s monticellitom, clintonitom,

andraditom, hydroxylellestaditom, magnetitom, spinelom, kalcitom a anhydritom (Uher et al. 2011a, b).

Perovskit bol zistený aj v metasomaticky alterovanej hornine, pôvodne zrejme ultramafického charakteru, ktorá tvorí xenolit v pliocénno-pleistocénno alkalickom bazalte pri Blhovciach. Tvorí tu xenomorfne ohraničené reliktu (2 až 70 μm veľké), intenzívne zatláčané titanitom. Perovskit asociuje s diopsidom, anortitom, lokálne s rutilom, chromitom a fluórapatitom, pričom táto pravdepodobne primárna minerálna asociácia je intenzívne metasomaticky alterovaná za vzniku K-Na živcov (anortoklas, sanidín), kremeňa, titanitu, zirkónu a REE apatitu až britolitu; finálne štádium alterácie reprezentuje sepiolit a kalcit.

Chemické zloženie perovskitu

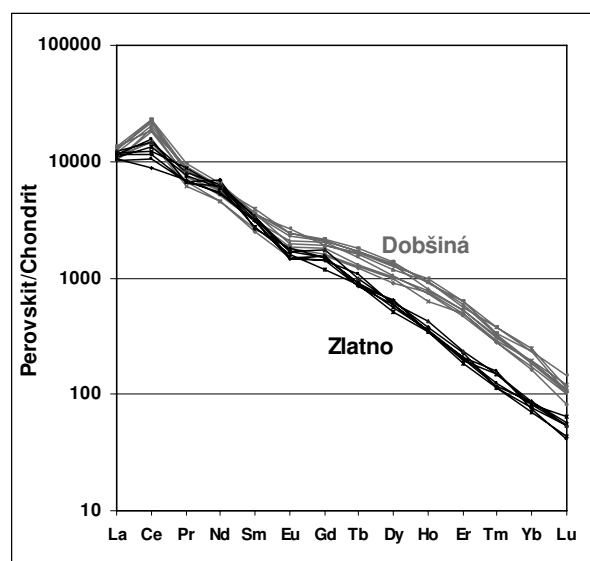
Perovskity zo všetkých troch skúmaných lokalít (Dobšiná, Zlatno, Blhovce) majú chemické zloženie, blízke koncovému členu; obsahuje 92,5 až 99,3 mol. % CaTiO_3 (tab. 1). EMPA a LA-ICP-MS analýzy ukázali, že hlavné izomorfné prímеси v študovaných perovskitoch sú Fe^{3+} (v Dobšinej a Zlatne ~0,7 až 2,5 hmot. % Fe_2O_3 , ale v Blhovciach len do 0,5 % Fe_2O_3), Nb (do 500 ppm v Dobšinej, 1000–1200 ppm v Zlatne, 350–13000 ppm v Blhovciach) a Zr (do 500 ppm v Dobšinej a Blhovciach, 4800–5700 ppm v Zlatne). Perovskit z Dobšinej obsahuje zvýšené obsahy Cr (~2200 ppm) a W (~600 ppm). V perovskitoch z Vyskej - Zlatna boli lokálne zistené domény, obohatené Th (do 5,5 % ThO_2) a REE, najmä La-Nd (do 6 % REE_2O_3), zóna s Nb-Ta obohateným perovskitom (1,9 % Nb_2O_5 a 0,3 % Ta_2O_5) bola identifikovaná v Blhovciach (tab. 1). Obsahy Na sú obyčajne veľmi nízke (pod 0,1 % Na_2O), len vzácne dosahujú 0,2–0,3 % Na_2O (najmä Blhovce). Obsahy ostatných prvkov v študovaných perovskitoch sú relatívne nízke (pod 1000 ppm).

Distribúcia REE v študovaných perovskitoch poukazuje na jasnú preferenciu ľahkých REE nad ťažkými REE, normalizované krivky REE v perovskite z Dobšinej a Vyskej - Zlatna ukazuje takmer pravidelný pokles od La po Lu, s pozitívnou Ce anomáliou a slabou negatívnou Eu anomáliou (obr. 1).

Variácie chemického zloženia indikujú nasledovné substitučné mechanizmy v perovskite: $\text{Fe}^{3+}\text{Cr}^{3+}_{-1}$ (Dobšiná), ZrTi_{-1} (Zlatno), $\text{REEFe}^{3+}\text{Ca}_{-1}\text{Ti}_{-1}$ (Zlatno, Dobšiná) a $\text{NaNbCa}_{-1}\text{Ti}_{-1}$ (Blhovce).

DISKUSIA A ZÁVER

Textúrne vzťahy a chemické zloženie perovskitu z Dobšinej indikujú jeho primárne magmatický vznik ako súčasť kryštalizácie vrchnoplášťového peridotitu. Subchondritický pomer Zr/Hf (13,4) v dobšinskom perovskite je obdobný, ako v plášťových peridotitoch, kde extrémne nízke pomery Zr/Hf (10–26) sú spôsobené procesom parciálneho tavenia a kontrolované najmä tavením klinopyroxénu (Weyer et al., 2000). Hydrotermálna alterácia a metamorfóza, spojená s alpínskou serpentinizáciou pôvodného peridotitu, viedla k čiastočnému zatláčaniu perovskitu a vzniku lemov pyrofanitu, podobne ako v prípade perovskitu zo serpentinitu v Perkupe (Zajzon et al., 2010). Pravdepodobne magmatického pôvodu je aj perovskit z metaultramafického (?) xenolitu z Blhoviec. Intenzívna, zrejme viacštádiálna metasomatická transformácia zastrela charakter pôvodnej, snád' vrchnoplášťovej magmatickej horniny ultrabázického charakteru, čo dokumentuje prítomnosť diopsidu (lokálne obohateného Cr), chromitu, anortitu a pravdepodobne primárneho perovskitu. Zatláčanie perovskitu titanitom dokumentuje prínos SiO_2 ($\text{CaTiO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaTiOSiO}_4$), spolu s alkáliami (Na, K) a CO_2 .



Obr. 1: Chondritom normalizované krivky REE perovskitu z Dobšinej a Zlatna (LA-ICP-MS)

Genéza perovskitu na skarnovo-porfýrovom ložisku Vysoká - Zlatno je spojená s vysokoteplotnou kontaktnou metamorfózou na styku strednotriasových dolomitov a miocénneho granodioritového porfýru. Asociácia perovskitu s monticellitom, andraditom, vesuvianitom, spinelom a ostatnými minerálmi indikuje vysokoteplotný vznik skarnu (nad 600°C), porovnateľný s inými výskytmi vo svete (Marincea et al., 2001; Rosa a Martin, 2010).

Lokalita Analýza č.	Dobšiná		Vysoká - Zlatno		Blhovce	
	DO-218	DO-201	R1-1B	R1-7B	GR-418C	GR-439C
Nb ₂ O ₅	0.00	0.00	0.46	0.55	0.13	1.86
Ta ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.27
SiO ₂	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16
TiO ₂	56.80	56.10	56.26	50.51	57.92	54.88
ZrO ₂	0.00	0.00	0.16	0.31	0.07	0.00
ThO ₂			0.08	5.48		
UO ₂			0.03	0.25		
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.14	0.66	0.05	0.30
Cr ₂ O ₃	0.37	0.40			0.00	0.00
La ₂ O ₃	0.21	0.39	0.14	0.66	0.00	0.00
Ce ₂ O ₃	0.87	1.12	0.39	1.85	0.15	0.05
Pr ₂ O ₃			0.18	0.32	0.08	0.00
Nd ₂ O ₃			0.14	0.68	0.03	0.05
Sm ₂ O ₃			0.05	0.05		
Fe ₂ O ₃	1.16	0.98	1.23	2.26	0.12	0.38
FeO	0.00	0.00	0.00	0.47	0.17	0.00
CaO	40.52	40.10	40.47	36.46	40.14	40.39
SrO	0.00	0.00	0.07	0.14	0.14	0.00
Na ₂ O	0.00	0.00	0.07	0.13	0.24	0.29
Suma	100.02	99.09	99.87	100.98	99.24	98.63
Kryštalochemické vzorce prepočítané na 3 atómy kyslíka						
Nb	0.000	0.000	0.005	0.006	0.001	0.019
Ta	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002
Si	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004
Ti	0.976	0.975	0.969	0.912	0.994	0.952
Zr	0.000	0.000	0.002	0.004	0.001	0.000
Al	0.000	0.000	0.004	0.019	0.001	0.008
Cr	0.007	0.007			0.000	0.000
Fe ³⁺	0.020	0.017	0.021	0.041	0.002	0.007
Fe ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.009	0.003	0.000
Suma B	1.004	0.999	1.001	0.992	1.002	0.992
Th			0.000	0.030		
U			0.000	0.001		
La	0.002	0.003	0.001	0.006	0.000	0.000
Ce	0.007	0.009	0.003	0.016	0.001	0.000
Pr			0.002	0.003	0.001	0.000
Nd			0.001	0.006	0.000	0.000
Sm			0.000	0.000		
Ca	0.992	0.993	0.993	0.938	0.982	0.998
Sr	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002	0.000
Na	0.000	0.000	0.003	0.006	0.011	0.013
Suma A	1.001	1.005	1.004	1.008	0.997	1.011
Suma kat.	2.005	2.004	2.005	2.000	1.999	2.003
CaTiO₃ mol. %	98.2	98.2	97.9	92.5	98.8	97.4

Tab.1 Chemické zloženie perovskitu z Dobšinej, Vysokej – Zlatna a Blhoviec (hmot. %)

Študované perovskity zo Západných Karpát zodpovedajú zloženiam s relatívne nízkymi obsahmi Na, Sr, REE, Nb, Ta a Zr, blízky k CaTiO₃, ktoré sú známe najmä z ultrabázických a alkalických hornín (napr. Frank-Kameneckij a Veselský, 1961; Jones a Wyllie, 1984; Ulrych et al., 1988; Mitchell, 1996; Yang et al., 2009).

Pod'akovanie: Práca bola financovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0081-10 a APVV-0537-10.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bernard, J. H., Hyršl, J., 2006:** Minerals and their localities. Granit, Praha, 1–824.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J., 1995:** An introduction to the rock-forming minerals. 2nd edition. Longman Group Ltd., Harlow, 1–696.
- Frank-Kameneckij, V. A., Veselský, J., 1961:** Rentgenovskoje issledovanije izomorfizma v perovskitach. Geochimija, 5/1961, 379–389.
- Jones, A. P., Wyllie, P. Y., 1984:** Minor elements in perovskite from kimberlites and distribution of the rare earth elements: an electron microprobe study. Earth Planet. Sci. Lett., 48, 97–110.
- Marincea, Ș., Bilal, E., Verkaeren, J., Pascal, M.-L., Fonteilles, M., 2001:** Superposed parageneses in the spurrite-, tilleyite- and gehlenite-bearing skarns from Cornet Hill, Apuseni Mountains, Romania. Can. Mineral., 39, 1435–1453.
- McCammon, C., Dubrovinsky, L., Glazyrin, K., Narygina, O., Wu, X., Kantor, I., Sergueev, I., Chumakov, A., 2010:** Nuclear resonance studies of lower mantle perovskite: spin state and elastic properties. Acta Mineral.-Petrogr. Abstr. Series, 6 (IMA 2010), 442.
- Mitchell, R. H., 1996:** Perovskites: a revised classification scheme for an important rare element host in alkaline rocks. In: Jones, A., Wall, F., Williams, C. T. (eds.): Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits. Chapman & Hall, London, 41–76.
- Pantó, Gy., 1975:** Trace minerals of the granitic rocks of the Velence and Mecsek Mountains. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. 19, 59–93.
- Putiš, M., Radvanec, M., Hain, M., Koller, F., Koppa, M., Snárska, B., 2011:** 3-D analýza perovskitu v mikrostavbe serpentinitu (lom Dobšiná) metódou RTG mikrotomografie. In: Ondrejka, M., Šarinová, K. (eds.): Petros. Termodynamické modelovanie petrologických procesov. Zborník recenzovaných abstraktov a príspevkov. Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava, 33–37.
- Radvanec, M., 2009:** P-T path of perovskite-clinopyroxene-grossular bearing rock fragments enclosed in meta-peridotite (Dankova, Gemer Area, Western Carpathians). In: 8th International Eclogite Conference, Program & Abstracts. Xining, Qinghai Province, China, 121–122.
- Rosa, D. F., Martín, R. F., 2010:** A spurrite-, merwinite- and srebrodolskite-bearing skarn assemblage, West Clearwater impact crater, northern Quebec. Can. Mineral., 48, 1519–1532.
- Shim, S.-H., Grocholski, B., Catalli, K., Sturhahn, W., Prakapenka, V., 2010:** Iron in mantle silicate perovskite. Acta Mineral.-Petrogr. Abstr. Series, 6 (IMA 2010), 442.
- Uher, P., Radvanec, M., Putiš, M., Koděra, P., Vaculovič, T., 2011a:** Perovskite from Dobšiná metaperidotite and Vysoká – Zlatno skarn (Western Carpathians, Slovakia): compositional variations and evolution. Mineralogia – Spec. Papers, 38, 180–181.
- Uher, P., Koděra, P., Vaculovič, T., 2011b:** Perovskite from Ca-Mg skarn – porphyry deposit Vysoká – Zlatno, Štiavnica stratovolcano, Slovakia. Mineralia Slov., 43, v tlači.
- Ulrych, J., Pivec, E., Povondra, P., Rutšek, J., 1988:** Perovskite from melilite rocks, Osečná complex, northern Bohemia, Czechoslovakia. N. Jahrb. Mineral. Mh., 2/1988, 81–95.
- Weyer, S., Muenker, C., Rehkaemper, Mezger, K., 2000:** Unusually low Zr/Hf and Nb/Ta ratios in the depleted mantle: precise ID analysis of ultra low concentrations by MC-ICPMS. In: J. Confer. Abstr., 5 (Goldschmidt 2000), 1080.
- Włodyka, R., Karwowski, L., 2000:** Perovskite from the Międzyrzecze sill near Bielsko-Biała in the Polish Carpathians (the type area of the teschenite association). Archiwum Mineral., 53, 109–130.
- Yang, Y.-H., Wu, F.-Y., Wilde, S. A., Liu, X.-M., Zhang, Y.-B., Xie, L.-W., Yang, J.-H., 2009:** In situ perovskite Sr-Nd isotopic constraints on the petrogenesis of the Ordovician Mengyin kimberlites in the North China Craton. Chem. Geol., 264, 24–42.
- Zajzon, N., Kristály, F., Szakáll, S., Fehér, B., Váczi, T., Pekker, P., 2010:** Pyrophanite after perovskite from serpentinite at Perkupa, northern Hungary. Acta Mineral.-Petrogr. Abstr. Series, 6 (IMA 2010), 446.

CHEMICKÉ ZLOŽENIE ŽIVCOV Z PIESKOVCOV MALUŽINSKÉHO SÚVRSTVIA (MALÉ KARPATY) A ICH PROVENIENČNÝ VÝZNAM

Marek Vd'ačný, Anna Vozárová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4; vďacnym@fns.uniba.sk, vozarova@fns.uniba.sk

Úvod

Hoci sú živce všeobecne veľmi zriedkavé alebo dokonca chýbajú v kremenných arenitoch, sú bežnou zložkou väčšiny ďalších pieskovcov. Živce disponujú niekoľkými vlastnosťami, ktoré z nich robia užitočné indikátory proveniencie (Helmold, 1985). Pretože živce sú chemicky a mechanicky menej stabilné ako kremeň, je menej pravdepodobné, že by boli recyklované. V závislosti na podmienkach môžu byť niektoré živce naozaj recyklované, avšak prítomnosť stredne hojných živcov v pieskovcoch poukazuje na deriváciu z kryštalických zdrojových hornín. Takto živce, a to skôr než kremeň, poskytujú informácie o zdrojových horninách prvej generácie. Tak mineralógia ako aj chemické zloženie živcov môžu mať provenienčný význam (Boggs, 2009). Napríklad mikroklín býva všeobecne derivovaný z felzických magmatických alebo metamorfovaných hornín a vápenatý plagioklas z bázičných magmatických alebo metamorfovaných hornín. Taktiež je známe, že chemické zloženie živcov je funkciou zdrojových hornín.

Cieľom tohto príspevku je hodnotiť mineralógiu a chemické zloženie živcov, ktoré sú súčasťou permských pieskovcov maluzinského súvrstvia patriaceho do *ipoltickej skupiny* sensu Vozárová & Vozár (1981) príkrovového systému hronika v Malých Karpatoch. Ako indikátory litológie zdrojových hornín nám skúmané živce pomôžu bližšie objasniť charakter zdrojových hornín spomenutých pieskovcov.

VYMEDZENIE ÚZEMIA

V Malých Karpatoch, medzi Smolenicami, Lošoncom a Sološnicou sú v bazálnej časti príkrovovej jednotky hronikum zachované tektonicky redukované zvyšky ipoltickej skupiny. Len ojedinele sú tieto zvyšky zastúpené nižnobiocianskym súvrstvím, ale v prevažnej miere sú tvorené maluzinským súvrstvom (Vozárová & Vozár, 1988). Maluzinské súvrstvie predstavuje v Malých Karpatoch klastickú, cyklicky usporiadanú sedimentárnu sekvenciu, asociovanú s výlevmi bazaltov a andezitov, s časťami polohami

vulkanoklastík, len sporadicky s medzivložkami chemogénnych sedimentov – karbonátov a evaporitov. Pre vnútornú stavbu maluzinského 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.

MATERIÁL A METÓDY

V rámci terénneho výskumu bol odobratý súbor reprezentatívnych vzoriek pieskovcov maluzinského súvrstvia. Vzorky boli odobraté nielen z hlavných priečných profilov, ale lokálne podľa geologickej situácie aj z vybraných lokalít, ktoré boli dostupné na území budovanom ipoltickou skupinou v pohorí Malé Karpaty. Zo získaných vzoriek pieskovcov boli vyhotovené výbrusy, ktoré boli študované v prechádzajúcom lineárnom polarizovanom svetle na mikroskopoch Zeiss Jena Jenapol a Leica DM 2500 P (Katedra mineralógie a petrológie, PriF UK, Bratislava).

Chemické zloženie živcov v pieskovcoch bolo stanovené pomocou elektrónovej mikroanalýzy. Merania boli urobené prístrojom CAMECA SX-100 v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave. Použité bolo urýchľovacie napätie 15 keV, vzorkový prúd 20 nA, priemer elektrónového lúča bol 5–10 μm a štandardy boli albit (Na K α), wollastonit (Si, Ca K α), ortoklas (K K α), Al₂O₃ (Al K α), barit (Ba L α), SrTiO₃ (Sr L α), forsterit (Mg K α) a fayalit (Fe K α).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Petrografia pieskovcov maluzinského súvrstvia

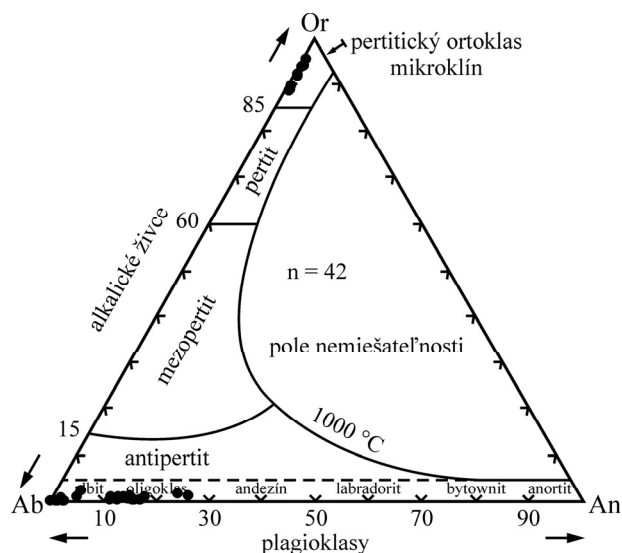
Pieskovce zodpovedajú petrograficky arkózam, subarkózam, litickým subarkózam a živcovým litarenitom. Ich štruktúra je subangulárne až semioválne psamitová, nerovnomerne zrnitá, pórová. Prevládajúcou zložkou v minerálnom zložení klastickej piesčitej frakcie je kremeň (~ 57 %). K ďalším základným stavebným zložkám patria živce (~ 24,5 %), ktoré sú sprevádzané klastickými sludami. Pomerne hojné sú úlomky hornín (~ 15,8 %), z ktorých

najrozšírejšími sú úlomky zo synsedimentárnych vulkanitov. Zistené boli úlomky kyslých vulkanitov mikrokryštalickej a felzitickej štruktúry; intermediárnych až bázických vulkanitov hyalopilitickej, pilotaxitickej a trachytickej štruktúry; limonitizovaného a rekryštalizovaného vulkanického skla; aplitických granitoidov; sericitických a kremitých fylitov, sericitických a muskovitických metakvarcítov, pararúl a svorov. Z akcesorických minerálov boli pozorované zirkón, turmalín, apatit, rutil, titanit, magnetit, ilmenit a granáty. Základná hmota pieskovcov (~ 2,7 %) je slabo rekryštalizovaná, zmenená na illit-sericitový agregát s obsahom zrn kremeňa. Bežne je zachovaný kremitý a karbonátový cement a taktiež hematitový pigment.

Mineralógia živcov

Euhedrálne až subhedrálne živcové zrná tvoria priemerne 24,5 % detritu. Tak draselné živce (~ 13,3 %) ako aj plagioklas (~ 11,2 %) sú prítomné v takmer rovnakých množstvách. V rámci draselných živcov boli mikroskopicky rozpoznané ortoklas, mikroklín a mikropertit (K-živce s orientovanou odmiešanou albitickou fázou). Ortoklas bol od kremeňa odlíšený vďaka svojej stiepatelnosti, zakaleniu (vystupuje slabo sericitizovaný, prípadne slabo kaolinitizovaný) a nižším indexom lomu. Mikroklín prejavuje charakteristické polysyntetické mriežkované dvojčatenie podľa albitového a periklínového zákona. Pri plagioklasoch najčastejšie pozorovať albitické dvojčatné lamelárne zrasty. Plagioklas sú čerstvé a nepremenené, ale niektoré sú nahradené karbonátom alebo sú čiastočne alterované na ílové minerály.

Analýza elektrónovou mikrosondou bola realizovaná na čerstvých živcových kryštáloch, ktoré vykazovali malé alebo žiadne štruktúry zatlačania. Mikrosondová analýza ukazuje, rovnako ako optická metóda, že v pieskovcoch maluzinského súvrstvia sú prítomné pertitické ortoklas a mikroklíny (Obr. 1). Podľa obsahu anortitovej (An) komponenty prítomné plagioklas zložením zodpovedajú albitu (An_{0-10}) a najmä oligoklasu (An_{10-30}) (Obr. 1). Využitie živcových zrn pri provenienčných štúdiách je značne obmedzované procesom albitizácie, ku ktorej dochádza počas diagenézy sedimentu. Za účelom minimalizácie vplyvu albitizácie boli analyzované len detritické živce, ktoré nevykazovali žiadne štruktúry zatlačania. Detritické živce odhaľujú bimodálnu distribúciu (Obr. 1), ktorá je dokonca pozorovateľná v jednotlivých výbrusoch. Dutta & Wheat (1993) naznačili, že takáto kompozičná bimodalita môže indikovať skutočnosť, že živcové zloženie je primárne.

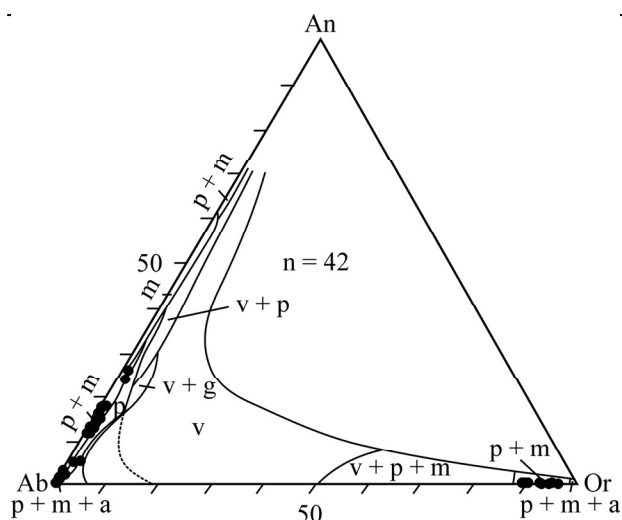


Obr. 1: Ternárny diagram znázorňujúci zloženie detritických živcových zrn z pieskovcov maluzinského súvrstvia (polia podľa Pichler & Schmitt-Riegraf, 1993).

Alkalické živce sú základné zložky felzických magmatických hornín, pegmatitov a mnohých felzických a intermediárnych rúl (Deer et al., 1992). Živcom v plutonických felzických horninách a vysokometamorfovaných horninách (sillimanitické ruly, granulity) je zvyčajne ortoklas a mikroklín, vrátane pertitického ortoklasu a mikroklínu (Boggs, 2009). Na základe vyššie uvedeného možno predpokladať, že alkalické živce pieskovcov maluzinského súvrstvia pochádzali z takýchto a/alebo podobných horninových typov. Podľa schémy prezentovanej v práci Pittman (1970) možno usúdiť, že sodné plagioklasové živce pieskovcov maluzinského súvrstvia boli čiastočne derivované z nízko metamorfovaných bridlíc, metamorfovaných hornín bohatých na sodný plagioklas, a hlavne z granitických hornín, ryolitov a tufov.

Chemické zloženie živcov

Pravdepodobne najkomplexnejšími štúdiami zloženia detritických živcov sú štúdie pochádzajúce od autorov Trevena & Nash (1979, 1981). Títo autori zozbierali, z mnohých zdrojov, približne 5300 mikrosondových analýz plagioklasových a alkalických živcov. Tieto analýzy urobili na množstve vulkanických, plutonických magmatických a metamorfovaných hornín. Výsledky ich kompilácie sú v podobe vyčlenených polí zobrazené v ternárnom diagrame na Obr. 2.



Obr. 2: Ternárny diagram znázorňujúci zloženie detritických živcových zŕn z pieskovcov maluzinského súvrstvia. Kompozičné rozpätia ôsmich provenienčných skupín živcov sú podľa Trevena & Nash (1981). Vysvetlivky: v, vulkanické živce; p, plutonické živce; m, metamorfné živce; v + g, vulkanické alebo granofýrové živce; v + p, vulkanické alebo plutonické živce; p + m, plutonické alebo metamorfné živce; v + p + m, vulkanické, plutonické alebo metamorfné živce; p + m + a, plutonické, metamorfné alebo autigénne živce.

Chemické zloženie živcov pieskovcov maluzinského súvrstvia je v zmysle An (Ca), Ab (Na), Or (K) koncových členov premietnuté na tento trojuholníkový diagram, ktorý má kompozičné rozpätia provenienčných skupín živcov vymedzené podľa autorov Trevena & Nash (1981) (Obr. 2). Študované živce tu jednoznačne obsadzujú pozície, ktoré sú typické pre živce z plutonických a/alebo metamorfovaných hornín. Na základe tohto je zrejmé, že živce pieskovcov maluzinského súvrstvia boli priamo derivované z plutonických a vysoko metamorfovaných hornín.

ZÁVER

Mineralógia a chemické zloženie živcov pieskovcov maluzinského súvrstvia poukazujú na deriváciu buď z jedného geologicky heterogénneho zdrojového teranu alebo z viacerých zdrojových oblastí. Bol identifikovaný vstup z niekoľkých odlišných litológií. Prítomnosť pertitického ortoklasu a mikroklínu a sodné zloženia plagioklasových živcov v pieskovcoch maluzinského súvrstvia naznačujú, že podstatné množstvá detritu boli derivované z teranov

s felzickými plutonickými horninami. Časť detritických plagioklasov indikuje provenienciu z metamorfného teranu, čo podporuje aj prítomnosť detritických horninových fragmentov v štruktúre pieskovcov maluzinského súvrstvia.

Pod'akovanie: Práca bola podporená Grantom Univerzity Komenského č. UK/236/2010.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Boggs, S. Jr., 2009:** Petrology of sedimentary rocks. 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge. 600 p.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992:** An introduction to the rock-forming minerals. 2nd ed. Longman, London, John Wiley and Sons, New York, NY, 696 p.
- Dutta, P.K. & Wheat, R.W., 1993:** Climatic and tectonic controls on sandstone composition in the Permo-Triassic Sydney Foreland Basin, Eastern Australia. In: Processes controlling the composition of clastic sediments (Eds. Johnson, M. J., Basu, A.), Geological Society of America Special Paper, 284, 187–202.
- Helmold, K. P., 1985:** Provenance of feldspathic sandstones – the effect of diagenesis on provenance interpretations: a review. In: Provenance of arenites (Ed. Zuffa, G. G.), NATO Advanced Science Series, 148, 139–163.
- Pichler, H. & Schmitt-Riegraf, C., 1993:** Gesteinbildende Minerale im Dünnschliff. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 230 p.
- Pittman, E.D., 1970:** Plagioclase feldspar as an indicator of provenance in sedimentary rocks. Journal of Sedimentary Petrology, 40, 591–598.
- Trevena, A.S., Nash, W.P., 1979:** Chemistry and provenance of detrital feldspars. Geology, 7, 475–478.
- Trevena, A.S. & Nash, W.P., 1981:** An electron microprobe study of detrital feldspar. Journal of Sedimentary Petrology, 51, 137–150.
- Vozárová, A. & Vozár, J., 1981:** Litostratigrafická charakteristika mladšieho paleozoika hronika. Mineralia Slovaca, 13, 385–403.
- Vozárová, A. & Vozár, J., 1988:** Late Paleozoic in West Carpathians (Mladšie paleozoikum v Západných Karpatoch). Geologický Ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 314 s.

CHEMICKÉ ZLOŽENIE BANSKÝCH VÔD AKTÍVNEHO ŤAŽOBNÉHO ÚSEKU LIGNITOVÉHO LOŽISKA GBELY

Zlatica Ženišová, David Krčmár, Renáta Flaková, Viktória Valková

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra hydrogeológie, Mlynská dolina, 842 15
Bratislava, zenisova@fns.uniba.sk, krmar@fns.uniba.sk, rflakova@fns.uniba.sk, valkova@gmail.com

ÚVOD

Baňa Čáry, a.s. s ložiskom lignitu Gbely je veľmi perspektívny zdroj suroviny na výrobu elektrickej energie. Lignit z tohto ložiska má nízky obsah síry a stabilnú výhrevnosť. Pri ročnej ťažbe cca 500 tis. ton je perspektíva minimálne na 50 rokov. Stav zásob v Bani Čáry, a.s. k 1.1.2007 predstavujú geologické zásoby 60 396 mil. ton a vyťažiteľné zásoby 26 346 mil. ton. V príspevku je zhodnotený chemický zloženie bankských vôd, ktoré boli odobraté z aktívneho ťažobného úseku.

CHARAKTERISTIKA ÚZEMIA

Ložisko sa nachádza v Borskej nížine, v severovýchodnom cípe kútskej priekopy, ktorá predstavuje tektonickú prepadlinu, ohraničenú na severe systémom farských porúch, na juhovýchode svätójánskym zlomom a na západe pokračuje na rakúske územie. Od obce Čáry smerom na Gbely sa ložisko rozširuje, pričom uhoľný sloj postupne klesá do hĺbky okolo cca 250 m. V geologickej stavbe územia sa podieľajú sedimenty neogénneho a kvartérneho veku. Neogén je reprezentovaný sedimentmi pestrej série, sedimentmi uhoľnej série bez priameho nadložnia, priamym nadložíom (nadložný kolektor), slojovým pásmom, priamym podložíom (podložný kolektor) a hlbokým podložíom. Kvartér je zastúpený hlavne eolickými jemnozrnnými až strednozrnnými pieskami s preplástkami piesčitých ílov a hlinitých pieskov (Senko et al., 1997).

METODIKA

V októbri a novembri 2010 bolo odobratých 6 vzoriek banskej vody priamo z vrtov a studní z bane Čáry a tiež z dvoch povrchových tokov, ktoré boli analyzované v laboratóriu BEL/NOVAMANN International s.r.o., skúšobné laboratórium GEL Turčianske Teplice. Dve vzorky bankských vôd boli z vrtov vystrojených v nadložnom kolektore, dve vzorky z vrtov v podložnom kolektore, dve vzorky z odberov z vrtov vystrojených v nadložnom i podložnom kolektore súčasne. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra (ŠGÚDŠ), regionálne centrum v Spišskej Novej Vsi, poskytol pre hodnotenie 3

vzorky banskej vody z roku 2010, ktoré boli odobrané z bane Čáry v rámci monitoringu bankských vôd Slovenska. Výsledkom sú chemické analýzy bankských vôd, v ktorých boli spracované klasifikácie chemických typov vôd, zároveň boli zhodnotený vody podľa Nariadenia vlády č. 496/2010 Z.z. a Nariadenia vlády č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. V hodnotení bankských vôd ložiska lignitu Gbely boli využité archívne materiály ŠGÚDŠ a originálne chemické analýzy Bane Čáry, a.s. (Valková, 2010). Najstaršie archívne chemické rozborý sú z rokov 1976 – 1988.

CHEMICKÉ ZLOŽENIE A KVALITA BANSKÝCH VÔD

Banské vody z nadložného kolektora sú klasifikované do troch genetických typov, a to základný výrazný Ca-Mg-HCO₃ typ, základný výrazný Mg-Ca-HCO₃ typ a základný nevýrazný Ca-Mg-HCO₃ typ. Pre vody čerpané z nadložného kolektora sú charakteristické najvyššie hodnoty vápnika, mangánu a fosforečnanov (tab.1).

Podložný kolektor je charakterizovaný bankskými vodami s najvyššími hodnotami pH, s najvyššou koncentráciou H₂SiO₃ a zvýšenými obsahmi sulfátu, ktorého je tu viac v porovnaní s bankskými vodami z nadložného kolektora, s bankskými vodami z vrtov vystrojených v nadložnom aj podložnom kolektore spoločne, s bankskými vodami z hlbokého podložnia a z vrtov za zlomami. Obsahy ostatných zložiek nie sú veľmi odlišné. Z kationov do týchto vôd prístupuje vo zvýšenej miere sodík. Typy bankských vôd podložného kolektora podľa Gazdovej klasifikácie sú rovnaké ako v nadložnom kolektore, vystupujú tu tiež ďalšie typy, a to základný nevýrazný Mg-Ca-HCO₃ typ a Mg-HCO₃ typ.

Banské vody vrtov vystrojených v nadložnom i podložnom kolektore súčasne, vody z hlbokého podložnia a za zlomami sú podľa chemického zloženia najrozmanitejšie. Podľa archívnych údajov (Valková, 2010) v bankských vodách v hlbokom podloží dosahujú najvyššie koncentrácie ióny sodíka, celkového železa,

amónnych iónov, chloridov, síranov, dusitanov a hydrogénuhličitanov. Zvýšená teplota je tiež prejavom vôd z podložia. Reakcia vody (pH) je v týchto vodách najnižšia. V dvoch vzorkách hlbokého podložia je mineralizácia banských vôd vysoká. Vo vrte Gbv-321p je mineralizácia až $13\,446\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, vystupujú tu i ďalšie podobné vysoké hodnoty ukazovateľov – draslík, vápnik, amónne ióny, chloridy a hydrogénuhličitan. Tieto vody sú základného výrazného Na-Cl typu. Banská voda z vrtu Gbv-329p je svojou mineralizáciou ($2\,196\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) tiež ojedinelá a typ vody je základný nevýrazný Na-HCO₃. Aj tu, i keď nie až tak výrazne, sú zvýšené hodnoty sodíka, amónnych iónov, chloridov a hydrogénuhličitanov. Genetické typy banských vôd z tohto prostredia sú najpestrejšie. Typické sú základné výrazné Na-Cl

typy a základné nevýrazné Na-HCO₃ typy, a tiež ďalšie genetické typy, ako prechodný Ca-Mg-Na-HCO₃ a Na-SO₄-Cl typ, zmiešaný typ s prevahou Na-HCO₃, zmiešaný typ s prevahou Mg-Ca-HCO₃ a zmiešaný typ s prevahou Na-SO₄.

Lignitové ložisko sa aj v súčasnej dobe odvodňuje, aby sa mohla realizovať ťažba. Vo vypúšťaných odpadových vodách z bane Čáry je analyzovaných päť ukazovateľov, reakcia vody, nerozpustené látky, železo, mangán a polycyklické aromatické uhlíkovodíky. Hodnotenie vypúšťaných odpadových vôd z bane za roky 2005 až 2009 ukázalo, že limitné hodnoty nie sú voči povoleným hodnotám na vypúšťanie prekročené ani v jednom prípade, a tým sa neznižuje ani kvalita povrchového toku Dúbrava, ktorá je recipientom odpadovej vody.

Zdroj	Kolektor	Dátum odberu	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Fe _{cellk.}	Mn ²⁺	Typ vody
			mg.l ⁻¹							
GN-939(n)	nadložný	16.11.10	40,2	70,0	56,4	32,1	537	0,33	0,21	z. v. Ca-Mg-HCO ₃
GN-882	nadložný	16.11.10	30,6	80,0	34,4	10,0	525	0,10	0,17	z. v. Ca-Mg-HCO ₃
Kolektor 119	nadložný	19.10.10	21,5	67,4	33,3	11,8	403	0,007	0,186	z. v. Ca-Mg-HCO ₃
ST-137	podložný	16.11.10	29,5	89,0	40,2	26,3	537	0,18	0	z. v. Ca-Mg-HCO ₃
ST-266	podložný	16.11.10	35,1	89,0	37,8	10,0	586	0,18	0	z. v. Ca-Mg-HCO ₃
Kolektor 118	podložný	19.11.10	33,5	90,0	44,6	8,08	555	0,056	0,2	z. v. Ca-Mg-HCO ₃
HČS-125	čerp. stan.	16.11.10	30,1	85,0	36,3	27,2	506	0,11	0,024	z. v. Ca-Mg-HCO ₃
Stariny 108		16.11.10	41,9	161,0	78,0	297,0	647	0,10	0,043	z. n. Ca-Mg-HCO ₃
Stariny 117		19.10.10	31,3	95,0	45,8	88,4	473	0,05	0,092	z. v. Ca-Mg-HCO ₃

Tab. 1: Chemické zloženie banských vôd z aktívneho ťažobného úseku lignitového ložiska Gbely

ZÁVER

Hodnotením chemického zloženia a genetických typov banských vôd bola overená zonalita chemického zloženia typická pre neogénne depresie. V nadložnom kolektore klesá s hĺbkou podiel iónov vápnika a tiež síranov. U banských vôd podložného kolektora ióny vápnika so zvyšujúcou sa hĺbkou postupne nahrádza horčík. V niektorých vrtoch s hĺbkou vstupuje do chemického zloženia banských vôd i sodík. Vo vrtoch vystrojených v nadložnom i podložnom kolektore a v hlbokom podloží je možné zonalitu chemického zloženia identifikovať tak, že s hĺbkou sa mení genetický typ Ca-Mg-HCO₃ na Ca-Mg-Na-HCO₃, hlbšie je to typ Na-HCO₃ a v najhlbších úrovniach Na-Cl typ vody.

V celom ložisku boli hodnotené ukazovatele podľa Nariadenia vlády č. 496/2010 Z.z. V banských vodách tohto ložiska bola väčšinou prekročená odporúčaná hodnota pre teplotu vody, ktorá je dôsledkom ich hlbokého obehu.

Najčastejšie prekračovaný ukazovateľ bol mangán. Z ďalších zložiek, ktoré prekračujú limitné hodnoty je to sulfán, amónne ióny, celkové železo a v hlbokom podloží boli prekročené limitné hodnoty pre sodík a chloridy.

PodĎakovanie: Práca bola podporená grantovým projektom VEGA č. 1/0921/11 financovaného Ministerstvom školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Senko, D., Beňáková, E., Hoplienčin, R., Kadlec, J., Caunerová, D., 1997: Gbely – Záverečná správa a výpočet zásob lignitu, vydateľské údaje: Holíč: Baňa Záhorie, 204 s.
- Valková, V. 2011: Chemické zloženie a kvalita banských vôd lignitového ložiska Gbely. Diplomová práca. Katedra hydrogeológie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, 108 s.

CHARAKTERISTIKA PREMENY TYPU POKROČILEJ ARGILITIZÁCIE NA Au PORFÝROVÝCH SYSTÉMOCH BIELY VRCH A KALINKA V JAVORÍ

Juraj Žitňan¹, Peter Koděra¹ & Pavel Uher²

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
¹Katedra ložiskovej geológie, jzitnan@gmail.com, ²Katedra mineralógie a petrológie

ÚVOD

Predmetom výskumu boli Au porfýrové ložisko Biely vrch a ložisko síry Kalinka v stratovulkáne Javorie. Stratovulkán Javorie sa nachádza vo východnej časti stredoslovenských neovulkanitov. Vyznačuje sa pomerne zložitou stavbou s vulkanotektonickými grabenmi a subvulkanickým intruzívnym komplexom, na ktorý sú viazané viaceré lokality s magmaticko-hydrotermálnymi systémami a mineralizáciami Au-porfýrového typu. Primárne horniny sú na oboch študovaných lokalitách sú postihnuté intenzívnymi premenami (Koděra et al., 2010).

Cieľom práce bolo identifikovať minerálnu asociáciu premeny typu pokročilej argilitizácie, chemické zloženie charakteristických minerálov a vlastnosti asociujúcich fluid.

METODIKA

Vzorky použité na výskum boli získané odberom z hálď v okolí obce Kalinka a zo skladov vrtných jadier spoločnosti EMED. Po vyhodnotení vzoriek v polarizačnom mikroskope boli vybrané vzorky podrobené elektrónovej mikroanalýze na prístroji Cameca SX-100 (ŠGUDŠ, Bratislava). Použité bolo urýchľovacie napätie 15 keV, prúd 20 nA, veľkosť elektrónového lúča 4 – 10 μm. RTG analýzy alterovaných hornín boli vykonané vo VVCE SOLIPHA (PriF UK v Bratislave). Analyzovala sa frakcia pod 2 μm. Mikrotermické merania fluidných inklúzií boli uskutočnené na stolíku Linkam THM-600 na ŠGUDŠ v Bratislave.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Premena typu pokročilej argilitizácie je najvrchnejšou a obvykle najmladšou zónou premien prítomnou na objektoch s porfýrovým typom mineralizácií, ktorá vzniká kondenzáciou magmatických pár obohatených o kyselinotvorné zložky (najmä SO₂). Na lokalitách Biely vrch a Kalinka je naložená na staršie typy premien, najmä strednú argilitizáciu a K-silikátovú premenu, pričom

lokálne má aj formu hydrotermálne-explozívnych brekcií.

Pre pokročilú argilitizáciu je charakteristický odnos hlavných horninotvorných prvkov Ca, Na, Mg, K, Fe. V zónach, kde bol účinok premeny najintenzívnejší, je vylúhovaný aj Al. V týchto miestach zostal zachovaný iba zvyškový kremeň (vuggy silica). V tesnej blízkosti týchto zón je zvýšený obsah S a P, čo odráža prítomnosť fosfátovo-sulfátovej mineralizácie.

Biely vrch

Na lokalite Biely vrch tvorí minerálnu asociáciu pokročilej argilitizácie woodhouseit, "Basvanbergit", svanbergit, natroalunit, augelit, andaluzit a taktiež sa potvrdila prítomnosť kremeňa, pyrofylitu, kaolinitu, alunitu, augelitu, diasporu, dumortieritu, topásu a rutilu. Zvýšené množstvo augelitu a iných fosfátových minerálov na ložisku Biely vrch indikuje, že hydrotermálny systém bol obohatený o P a Al. Prítomnosť APS (Aluminium Phosphate Sulphate) minerálov v asociácií s alunitom a inými hydrotermálnymi minerálmi vo vysokosulfidačných systémoch indikuje vysokú teplotu (300 – 350 °C) a nízke hodnoty pH (1 – 2) magmaticko-hydrotermálnych fluid (Hedenquist & Richards, 1998). Na ložisku Biely vrch ako prvé z roztoku kryštalizovali minerály so zvýšeným obsahom vzácnych zemín a taktiež so zvýšeným obsahom fosforu, svanbergit a "Ba – svanbergit", ktoré sú najmladšími minerálmi na ložisku. Ihneď po nich kryštalizoval woodhouseit. Neskôr, ako sa pravdepodobne menili hodnoty pH a aj teplota fluid, sa roztok obohatil o síru a naopak ochudobnil o fosfor a vzácne zeminy, kryštalizoval natroalunit a ako posledný kryštalizoval alunit.

Vlastnosti fluid súvisiacich s pokročilou argilitizáciou sa zisťovali mikrotermometriou fluidných inklúzií v zónach silicifikácie (primárne inklúzie) a v kremenných žilkách (sekundárne inklúzie). Homogenizačné teploty mali rozsah 169 – 333 °C (maximum v rozpätí 200 – 290 °C), salinity 0,2 až 28,9 hm. % NaCl ekv. resp. CaCl₂ ekv. (maximum 0 – 5 hm. % NaCl ekv.).

Oblasti postihnuté pokročilou argilitizáciou na lokalite Biely vrch nie sú zrudnené s výnimkou zón výskytu kremenných žiliek, ktoré aj inde na ložisku korešponujú s oblasťou výskytu Au-zrudnenia. Zlato sa vyskytuje najmä v širšom okolí kremenných žiliek v asociácii s kaolinitom, zriedkavejšie aj s rutíлом alebo v kremenných zrnách silicifikovaných zón. Rozmery zlata tu zvyčajne dosahujú rozmery 4 - 10 μm . Zlato v zónach s pokročilou argilitizáciou obvykle vykazuje veľmi vysokú rýdzosť (992 - 994) ktorá je vyššia ako v mineralizovaných zónach bez tejto premeny (875 - 978).

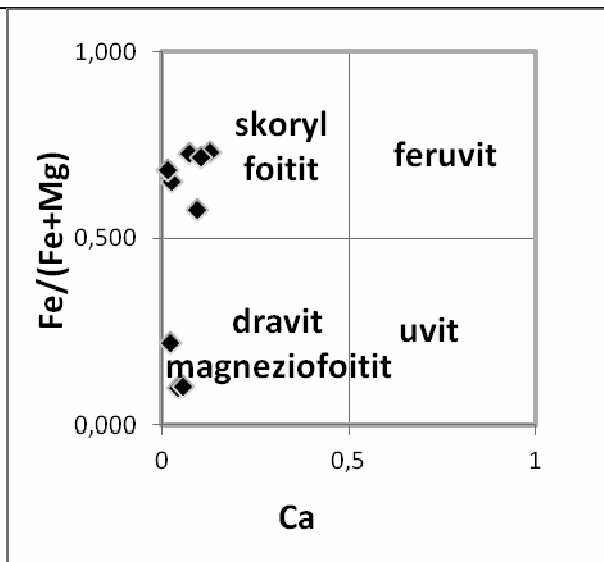
Lokálne zvýšené obsahy Au v zónach pokročilej argilitizácie boli v stratovulkáne Javorie zistené iba na lokalitách Biely vrch a Podpolom. Na ostatných lokalitách, vrátane ložiska Kalinka, sa prejavuje negatívna koreláciu pokročilej argilitizácie s obsahmi Au (Hanes et al., 2010) a teda tento typ premeny v stratovulkáne Javorie je z pohľadu zrudňovacích procesov možné považovať za neproduktívny.

Kalinka

Na lokalite Kalinka bola zistená nasledovná minerálna asociácia pokročilej argilitizácie: kremeň, kaolinit, pyrofyilit, rýdza síra, topás, pyrit, rutíl, Fe-Ti oxidy. Na tejto lokalite je na rozdiel od lokality Biely vrch vo veľkej miere prítomná rýdza síra, no len v menšej miere je zastúpený alunit a reziduálny kremeň. Prítomnosť rýdzej síry môže byť dôsledkom menšieho erozívneho zrezu na lokalite Kalinka ako na lokalite Biely vrch alebo iných lokalitách v stratovulkáne Javorie.

V zóne vysokoteplotných premien sa na lokalite Kalinka podarilo identifikovať doteraz neidentifikovateľné minerály turmalínovej skupiny: skoryl, foitit a magneziofoitit. Turmalíny najčastejšie asociujú s kremeňom, lokálne so živcami, sľudou, chloritmi, apatitom a inými minerálmi. Na ložisku Kalinka je na rozdiel od ostatných hydrotermálnych centier v Javorí vo veľkej miere prítomná rýdza síra, no len v menšej miere je zastúpený alunit a reziduálny kremeň.

Diagram $^{\text{X}}\text{Ca}$ vs. $^{\text{Y}}\text{Fe}/^{\text{Y}}(\text{Fe}+\text{Mg})$ je jednou z možných alternatív na určenie príslušnosti vzoriek turmalínu s nízkym obsahom $^{\text{X}}\text{Ca}$ a $^{\text{Z}}(\text{Fe}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+})$ k jednotlivým koncovým členom turmalínovej skupiny. Jednotlivé analýzy turmalínov z lokality Kalinka utvorili dve skupiny (Obr. 1).



Obr. 1: Klasifikačný diagram turmalínov Ca vs. Fe/(Fe+Mg) z lokality Kalinka (upravené podľa Hawthorne a Henry, 1999).

ZÁVER

Premena typu pokročilej argilitizácie je najmladšou zónou premien prítomnou na lokalitách Kalinka a Biely vrch. Naložená je na staršie typy premien, najmä strednú argilitizáciu a K-metasomatickú premenu, pričom lokálne má aj formu hydrotermálne-explozívnych brekcií.

Pre pokročilú argilitizáciu je charakteristický odnos hlavných prvkov Ca, Na, Mg, K, Fe. V zónach kde bol účinok premeny najintenzívnejší je vyluhovaný aj Al za vzniku zón s dominantným poréznyim kremeňom a intenzívnou silicifikáciou. Tieto zóny pravdepodobne predstavujú prírodné cesty kyslých alteračných fluíd s pH <2.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantom APVV-0537-10 a EMED Mining, Ltd.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Hanes, R., Bakoš, F., Fuchs, P., Žitňan, P., Konečný, V., 2010: Exploration results of Au porphyry mineralization in the Javorie stratovolcano. *Mineralia Slovaca*, 42, 15–32.
- Koděra, P., Lexa, J., Biroň, A., Žitňan, J., 2010: Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia. *Mineralia Slovaca*, 42, 33–56.
- Hawthorne F.C., Henry D. J., 1999: Classification of the minerals of the tourmaline group. *European Journal of Mineralogy*, 11, 2; 201–215.
- Hedenquist, J.W., Richards, J. P., 1998: The influence of geochemical techniques on the development of genetic models for porphyry copper deposits: *Reviews in Economic Geology*, v. 10, 235–256.

GEOCHÉMIA 2011
Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2011
Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský
Technické spracovanie: RNDr. Igor Slaninka, PhD., Gabriela Šipošová
Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský
Rukopis neprešiel jazykovou úpravou
Tlač a knižárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
ISBN 978-80-89343-59-1

*Opustená štôľňa po ťažbe Au – Telkibanya (HU)
(foto: Ľ. Jurkovič)*



*Striedanie sa pieskovcov, siltovcov a ílovcov
v profile flyšových sedimentov klapskej jednotky
na lokalite Dubový háj pri Nosickej priehrade.
(foto: Š. Méres)*





ISBN 978-80-89343-59-1