

KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE



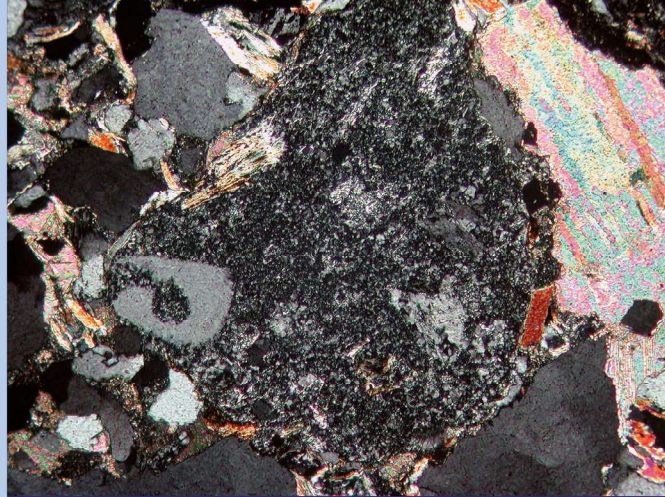
**Štátny geologický ústav Dionýza Štúra**  
*Oddelenie hydrogeológie, geotermálnej energie  
a geochémie životného prostredia*



**Univerzita Komenského v Bratislave**  
**Prírodovedecká fakulta**  
*Katedra geochémie*



**Slovenská asociácia geochemikov**



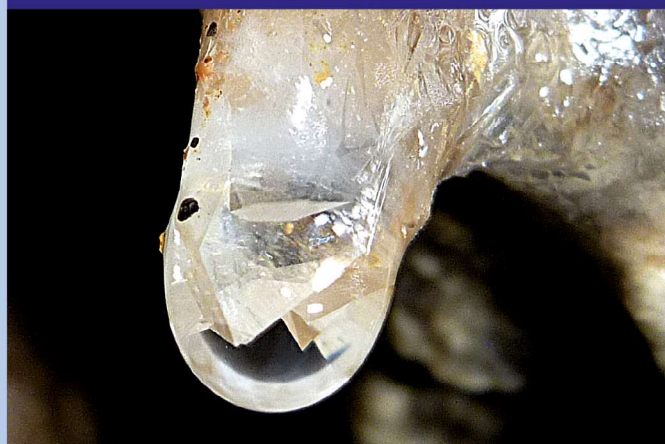
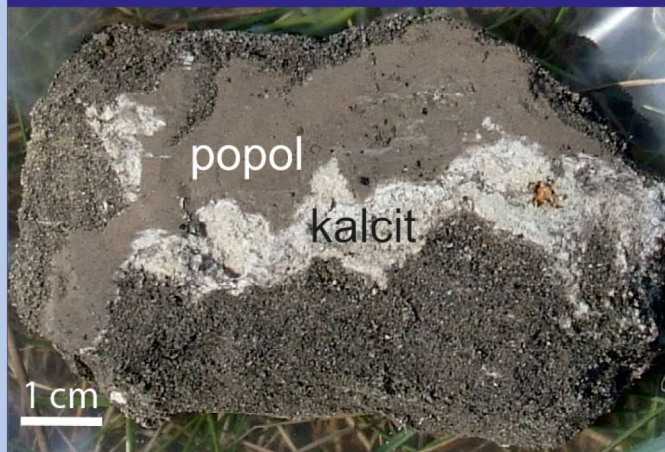
# GEOCHÉMIA 2012

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

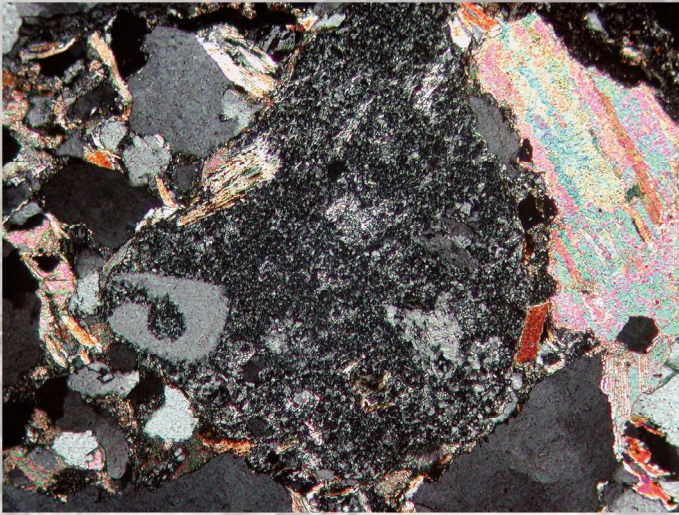
**Bratislava**  
**6. – 7. december 2012**

**Editori:**  
**Ľubomír Jurkovič, Igor Slaninka a Ondrej Ďurža**

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2012



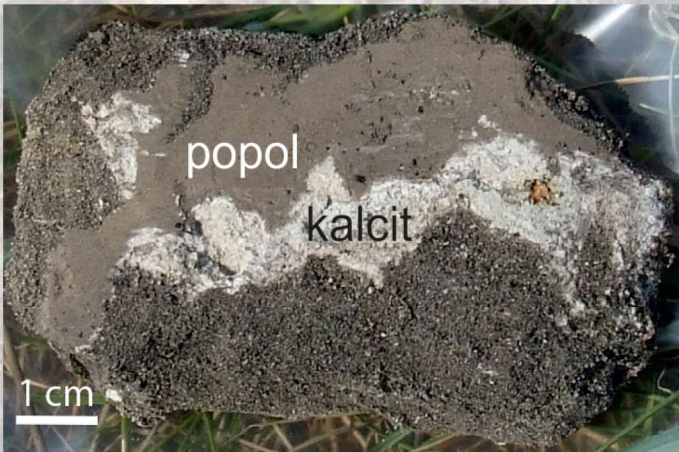




*Litoklast paleoryolitu v pieskovci zo siliciklastických sedimentov szlachtovského súvrstvia (stredná jura, bradlové pásmo, Zázrivá, Iaz Sihla).  
Foto: Š. Méres*



*Pohľad na odkalisko Markušovce.  
Foto: R. Tóth*



*Vrstva elektrárenského popolu pochovaného v pôde (Zemianske Kostolány).  
Foto: R. Hovorič*



*Tvorba kryštálov kalcitu v mieste odparovania na špičke speleotermy. Väčšie kryštály vznikajú pravdepodobne pri nižších teplotách. Jaskyňa Teplica – Muránska planina.  
Foto: T. Lanczos*





**Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava**

*Oddelenie hydrogeológie, geotermálnej energie a geochemie životného prostredia*



**Slovenská asociácia geochemikov**



**Univerzita Komenského v Bratislave,**

**Prírodovedecká fakulta**

*Katedra geochemie*

# **GEOCHÉMIA 2012**

**Zborník vedeckých príspevkov z konferencie**

**Bratislava**

**6. - 7. december 2012**

---

**Editori**

**E. Jurkovič, I. Slaninka a O. Ďurža**

**Čestné predsedníctvo**

RNDr. V. Jánová , PhD. (MŽP SR)  
Ing. B. Žec, CSc. (ŠGÚDŠ)  
doc. RNDr. M. Trizna, PhD. (PriF UK)

**Recenzenti**

doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.  
doc. RNDr. Edgar Hiller, PhD.  
RNDr. Štefan Méres, PhD.  
RNDr. Igor Slaninka, PhD.  
RNDr. Jozef Kordík, PhD.  
RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.  
Mgr. Peter Šottník, PhD.  
Mgr. Tomáš Klimko, PhD.

**Odborní garanti**

doc. RNDr. M. Khun, CSc. (PriF UK)  
RNDr. M. Kohút, CSc. (ŠGÚDŠ)

**Organizačný výbor**

prof. RNDr. P. Andráš, CSc. (GÚ SAV BB)  
doc. RNDr. O. Ďurža, CSc. (PriF UK)  
RNDr. Ľ. Jurkovič, PhD. (PriF UK)  
RNDr. J. Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)  
DOC. RNDR. P. Müller, CSc. (ČGS Brno)  
RNDr. I. Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ)  
Mgr. S. Škultétyová (PriF UK)



## Predslov

### Vážené kolegyně, vážení kolegovia,

začítali ste sa do zborníka príspevkov z vedeckej konferencie „GEOCHÉMIA 2012“, ktorý sa tradične začína prvý decembrový štvrtok v roku. V roku 2012 to vyšlo na 6. a 7. december. Priestory na konanie konferencie poskytol ŠGÚDŠ v Bratislave, za čo mu ďakujeme a veríme, že Vy, ako účastníci konferencie, sa tam budete dobre cítiť. Zborník predstavuje zhrnutie výsledkov základného a aplikovaného geochemického výskumu a prieskumu prezentovaných na tejto konferencii.

Konferencia je usporiadaná 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. Organizácia tejto konferencie má už dlhodobú tradíciu a v tomto roku sa tešíme už na pätnásty ročník.

Hlavným cieľom konferencie 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. V roku 2012 sa to určite podarilo, najmä vzhľadom k rekordnému počtu prihlásených ako aj prispievajúcich účastníkov konferencie.

Po jedenásty 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 konferencie „GEOCHÉMIA 2012“. Sú to predovšetkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garanti, členovia čestného predsedníctva a organizačného výboru, samozrejme vrátane sponzorov.

V Bratislave 26. novembra 2012

L. Jurkovič, I. Slaninka, O. Ďurža

### Sponzori:

ŠGÚDŠ, Bratislava;

GEOPRODUKT, Banská Bystrica

EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves



## Obsah

|   |    |
|---|----|
| <b>Peter Bačík, Jana Fridrichová, Pavel Uher:</b><br><i>Kryštalochémia minerálov gadolinitovo-datolitovej skupiny</i> .....   | 1  |
| <b>Natália Bačová, Igor Slaninka, Denisa Kókaiová:</b><br><i>Procesy formovania chemického zloženia Podzemných vôd s mineralizáciou vyššou ako 1 g·l<sup>-1</sup> v Rimavskej kotline</i> .....                                     | 5  |
| <b>Juraj Bebej, Emília Jurášová:</b><br><i>Vybrané chemické a fyzikálne vlastnosti pôdneho skeletu a ich interpretácia</i> .....  | 8  |
| <b>Katarína Boriová, Slavomír Čerňanský, Peter Matúš, Marek Bujdoš Lucia Čanecká, Alexandra Šimonovičová:</b><br><i>Kvantifikácia procesov bioakumulácie a biovolatilizácie rôznych chemických prvkov</i> .....                     | 12 |
| <b>Anna Brtáňová, Peter Komadel:</b><br><i>Zmeny sorpčných vlastností Cu-montmorillonitu vplyvom zahrievania</i> .....  | 14 |
| <b>Slavomír Čerňanský, Miloslav Khun:</b><br><i>Geochemické prostredie malokarpatskej vinohradníckej oblasti – výber vinohradníckych rajónov</i> .....  | 16 |
| <b>Ján Čurlík, Ondrej Ďurža:</b><br><i>Potreba integrovaného prístupu v geochemickom štúdiu krajiny v systéme pôda – voda</i> .....   | 18 |
| <b>Rastislav Demko, Adrián Biroň:</b><br><i>Aplikácia chaosu na interpretáciu chemického zloženia ryolitových magiem jastrabskej formácie</i> .....   | 21 |
| <b>Petr Drahota:</b><br><i>Mobility of arsenic at the mokrsko gold deposit</i> .....  | 25 |
| <b>Katarína Fajčíková, Veronika Cvečková, Stanislav Rapant:</b><br><i>Projekt GEOHEALTH – prístupnenie a diseminácia informácií formou webovej stránky</i> .....  | 29 |
| <b>Dagmar Haviarová, Renáta Fľaková, Milan Seman, Zlatica Ženišová:</b><br><i>Kvalitatívne parametre jaskynných vôd Silickej planiny (Slovenský kras)</i> .....   | 31 |
| <b>Katarína Gardošová, Martin Urík, Marek Bujdoš, Peter Matúš, Ivana Piřková:</b><br><i>Sorpčné vlastnosti humínových kyselín vo vodnom prostredí kontaminovanom iónmi potenciálne toxických kovov</i> .....                        | 33 |
| <b>Želmíra Greifová - Mária Gařiová:</b><br><i>Metodický pokyn č. 1/2012-7 z 27. januára 2012 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia</i> .....  | 35 |
| <b>Jozef Hančul'ák, Oľga Šestinová, Tomislav Špaldon, Lenka Findoráková, Tomáš Kurbel:</b><br><i>Štúdium vybraných zložiek atmosférickej depozície v špecificky zaťaženiých oblastiach východného Slovenska</i> .....               | 36 |
| <b>Robert Hovorič, Veronika Veselská:</b><br><i>Nosič arzénu v priemyselných odpadoch lokality Kyjov-Poša</i> .....   | 41 |
| <b>Edgar Hiller, Veronika Tatarková, Radoslav Haľko:</b><br><i>Sorpcia a desorpcia acetochlóru v pôdach žitného ostrova</i> .....   | 43 |
| <b>Michal Hlodák, Martin Urík, Marek Bujdoš, Ingrid Hagarová Katarína Boriová, Peter Matúš:</b><br><i>Zhodnotenie fytopristupnosti ortuti v systéme pôda-rastlina (<i>Hordeum vulgare</i> L.) v laboratórnych podmienkach</i> ..... | 47 |
| <b>Eva Chmielewská, Renáta Hodossyová, Marek Bujdoš:</b><br><i>Prírodné polyoxidy ako potenciálne adsorbenty anorganických nutričov</i> .....   | 49 |
| <b>Peter Ivan:</b><br><i>Minerálne a chemické zloženie dvojpyroxénových metabazitov v klátovskej skupine pri Dobšinej: nízkotlakové granulity spodnokôrového pôvodu?</i> .....  | 51 |
| <b>Peter Ivan:</b><br><i>Relikty variského Perneckého oceánu v západokarpatskom orogéne: zhodnotenie výsledkov geochemického výskumu</i> .....  | 55 |
| <b>Michal Jánošík, Peter Uhlík, Jana Madejová, Mária Čaplovičová, Ľubica Puřkelová:</b>   |    |



|  |     |
|--|-----|
| <i>Hydrotermálna premena typu pokročilej argilitizácie na Au-porfýrovom ložisku Biely vrch, Slovensko – predbežné výsledky</i> .....   | 59  |
| <b>Emília Jurášová , Marián Homolák:</b><br><i>Vplyv preferovaného prúdenia na redistribúciu živín v pôdnom profile</i> .....  | 61  |
| <b>Ľubomír Jurkovič, Peter Šottník, Bronislava Lalinská-Voleková, Vozár Jaroslav:</b><br><i>Prieskum environmentálnej záťaže okolia opusteného Sb ložiska Poproč a možnosti pilotnej remediácie</i> .....  | 65  |
| <b>Sherif Kharbish, Peter Andráš, Ismael Sayed Ismael:</b><br><i>Wadi Tarr Albitites, South Sinai Egypt: Geochemistry and Ore Evaluation</i> .....   | 67  |
| <b>Sherif Kharbish, Peter Andráš, Ingrid Turisová:</b><br><i>FspS: an Excel Worksheet for Fahlore Structural Formula and Sphalerite Geothermometry and Geobarometry</i> .....  | 69  |
| <b>Milan Kohút, Jaroslav Lexa, Juraj Michalko, Claudia Carl Hannu Huhma, Patrik Konečný:</b><br><i>Horninové zdroje a genéza neovulkanitov Západných Karpát vo svetle izotopického výskumu</i> .....   | 71  |
| <b>Peter Koděra, Jaroslav Lexa, Patrik Konečný:</b><br><i>Aplikácia minerálnych geotermometrov na stanovenie podmienok vzniku Au-porfýrového ložiska Biely vrch</i>  | 76  |
| <b>Tomáš Klímko, Silvie Hevianková, Iva Bestová, Eva Lacková:</b><br><i>Kyslé banské vody (AMD) na ložisku hnedého uhlia Sokolov (Česká republika)</i> .....   | 80  |
| <b>Martin Kolesár:</b><br><i>Transfer Ni z geogénne kontaminovaných pôd do rastlín v oblasti centrálno-karpatskej paleogénnej panvy a magurského flyšového pásma</i> .....   | 82  |
| <b>Lukáš Kopal, Ján Milička:</b><br><i>Vliv geologické stavby na geochemii vrstveních vod ložiska Hrušky</i> .....   | 86  |
| <b>Daniel Kupka, Michal Kovařík, Katarína Jablonovská, Erika Turianicová, Václav Křišťůfek, Peter Sekula:</b><br><i>Tvorba a transformácia okrových zrazenín na lokalite Smolník a ich vplyv na prirodzenú atenuáciu banských drenážnych vôd</i> ..... | 90  |
| <b>Lucia Lachká, Veronika Tatarková, Edgar Hiller:</b><br><i>Výskyt potenciálne toxických prvkov v pôdach materských škôlok Bratislavy</i> .....   | 94  |
| <b>Tomáš Lánczos:</b><br><i>Hydrogeochemia vybraných tokov na území TANAP-u</i> .....  | 98  |
| <b>Jaroslav Lexa, Patrik Konečný, Peter Koděra:</b><br><i>Niektoré petrologické aspekty materskej intrúzie Au-porfýrového ložiska Biely Vrch pri Detve</i> .....   | 100 |
| <b>Alena Luptáková:</b><br><i>Bakteriálna transformácia síranov</i> .....  | 104 |
| <b>Juraj Macek:</b><br><i>Hodnotenie fluviaálnych sedimentov z hľadiska obsahu a možného šírenia ropných látok (modelová lokalita)</i>   | 107 |
| <b>Kristína Mangová, Otilia Lintnerová, Lucia Kořenková:</b><br><i>Fyzikálno morfológické a chemické parametre antrozeme na povrchu rekultivovaného nízko-sulfidického odkaliska pri uzavretom ložisku Smolník</i> .....                               | 109 |
| <b>Peter Matejkovič, Marek Vaculík, Marianna Molnárová:</b><br><i>Bioprístupnosť arzénu a antimónu v pôdach na Sb-ložiskách Dúbrava a Poproč</i> .....   | 112 |
| <b>Štefan Méres, Milan Sýkora, Roman Aubrecht, Ján Soták:</b><br><i>Minerály ťažkej frakcie z valúna piesčitého bioklastického vápenca zo zlepenčov súvrstvia Ráztok (Zázrivá, Pazderovo)</i> .....  | 116 |
| <b>Štefan Méres, Milan Sýkora, Dušan Plašienka, Roman Aubrecht:</b><br><i>Pôvod granátov zo siliciklastických sedimentov szlachtowského súvrstvia (stredná jura, bradlové pásmo, Zázrivá, laz Sihla)</i> .....   | 120 |
| <b>Jana Michňová, Peter Koděra, Peter Paudiš:</b><br><i>Vizualizácia priestorovej distribúcie vybraných geochemických parametrov na ložisku Biely vrch v prostredí mapinfo discover 3D</i> .....   | 124 |



---

|   |     |
|---|-----|
| <b>Ján Milička, Miroslav Pereszlényi:</b><br><i>Uhľovodíkové prejavy v POdunajskej panve</i> .....  | 126 |
| <b>Alexandra Pažická, Matúš Koppa:</b><br><i>Hodnotenie chemického zloženia povrchových vôd tokov Ondava a Topľa v úseku ovplyvnenom odkaliskom Poša</i> .....  | 129 |
| <b>Marián Petrák, Valéria Bizovská, Gabriela Kučerová, Simona Škultétyová, Roman Tóth:</b><br><i>IR spektroskopia a RTG kvantitatívna analýza antropogénnych sedimentov odkalísk Markušovce a Slovinky</i> 131  |     |
| <b>Katarína Peťková, Alexandra Šimonovičová, Ľubomír Jurkovič, Slavomír Čerňanský, Marianna Molnárová:</b><br><i>Experimentálna aplikácia identifikovaných mikroskopických húb v procese biolúhovania pochovaných sedimentov (Zemianske Kostol'any)</i> .....               | 135 |
| <b>Ivana Pifková, Martin Urík, Peter Matúš, Marek Bujdoš, Katarína Gardošová:</b><br><i>Biolúhovanie hlinika z tuhej fázy <math>Al_2O_3</math> mikroskopickými vláknitými hubami v laboratórnych podmienkach statickej kultivácie</i> .....                                 | 138 |
| <b>Róbert Polc, Ľubomír Jurkovič, Bronislava Lalinská-Voleková, Mária Pörsok:</b><br><i>Geochemická a mineralogická charakteristika tuhých odpadov vznikajúcich zneškodňovaním odpadov spaľovaním</i> .....   | 140 |
| <b>Petra Rusinová:</b><br><i>Experimentálne štúdium tripuhytu (<math>FeSbO_4</math>) s predbežným vymedzením podmienok vzniku</i> .....   | 143 |
| <b>Miroslava Smolinská, Alžbeta Takáčová, Miloš Šušuliak, Gabriel Čík:</b><br><i>Systém metylénová modrá/zeolit ZSM-5 – účinnejší fotokatalyzátor vo fotoinaktivácii patogénnych mikroorganizmov</i> .....  | 147 |
| <b>Adam Straka, Štefan Méres:</b><br><i>Petrografia a geochémia turbiditných sedimentov na profile Údol – matysová (Lubovnianska vrchovina)</i> .....   | 149 |
| <b>Peter Šottník, Jana Michňová, Bronislava Lalinská-Voleková, Ľubomír Jurkovič:</b><br><i>Experimentálne stanovenie vlastností potenciálneho ťažobného odpadu z ložiska Zlatá Detva – Biely vrch</i> ...   | 152 |
| <b>Iveta Štyriaková, Igor Štyriak:</b><br><i>Biogeochemické aspekty zvetrávacích procesov využívaných v úprave surovín, pôd a sedimentov</i> .....  | 154 |
| <b>Alžbeta Takáčová, Miloš Šušuliak, Miroslava Smolinská, Gabriel Čík:</b><br><i>Zníženie koncentrácie chrómu v odpadovej vode využitím riasy <i>Chlorella sp.</i></i> .....  | 158 |
| <b>Veronika Tatarková, Marek Vaculík, Lucia Lachká:</b><br><i>Vplyv popola na rast slnečnice ročnej (<i>Helianthus annuus</i>) a na toxicitu herbicídu MCPA</i> .....   | 160 |
| <b>Roman Tóth, Edgar Hiller, Ľubomír Jurkovič, Peter Šottník, Jaroslav Vozár, Veronika Tatarková, Marián Petrák:</b><br><i>Štúdium mobility potenciálne toxických prvkov v sedimentoch odkaliska Markušovce použitím kolónových experimentov a pôdnych lyzimetrov</i> ..... | 164 |
| <b>Peter Vojtko, Igor Broska:</b><br><i>Akcesorický pyrite v granitoch Západných Karpát implikácia ku geochémií síry v kyslých taveninách</i> .....   | 167 |
| <b>Hana Vojtková:</b><br><i>CUPRIavidus METALLIDURANS, baktérie s výraznou adaptáciou k iontom toxických kovů</i> .....   | 169 |
| <b>Juraj Žitňan, Peter Koděra, Adrian Biroň:</b><br><i>Au porfýrový systém Kráľová v stratovulkáne Javorie</i> .....  | 173 |

## KRYŠTALOCHEMIA MINERÁLOV GADOLINITOVO-DATOLITOVEJ SKUPINY

Peter Bačík, Jana Fridrichová, Pavel Uher

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

Minerály gadolinitovo-datolitovej skupiny sú pomerne zriedkavé silikáty vyskytujúce sa v špecifických genetických prostrediach, najmä však v granitoch, pegmatitoch a metamorfných horninách. Datolit môže vznikáť pri hydrotermálnych procesoch veľmi často vo vulkanických horninách.

Datolitovo-gadolinitová skupina zahŕňa 9 platných koncových členov (tab. 1), ktorých všeobecný chemický vzorec je  $W_2X(B,Be)_2T_2(O,OH)_{10}$ . Na základe chemického zloženia sa dá rozdeliť na dve podskupiny – datolitovú a gadolinitovú. Pre určenie príslušnosti minerálov do jednotlivých podskupín a priradenie ku koncovým členom je determinujúce obsadenie pozícií *W* a *X*. Pozícia *W* je v datolitevej podskupine dominantne obsadená Ca a v gadolinitovej REE alebo Y. Pozícia *X* najčastejšie obsahuje Fe (gadolinity a homilit) alebo môže byť aj vakantná (hinganity, datolit a bakerit).

### KRYŠTÁLOVÁ ŠTRUKTÚRA MINERÁLOV GADOLINITOVO-DATOLITOVEJ SKUPINY

Minerály datolitovo-gadolinitovej skupiny kryštalizujú v monoklinickej sústave v priestorovej grupe  $P2_1/a$  (najmä gadolinity – Miyawaki et al., 1984, 1985), zvyknú sa však uvádzať aj v grupe  $P2_1/c$  (najmä datolity – Foit et al., 1973). Štruktúra minerálov datolitovo-gadolinitovej skupiny je

tvorená vrstvami tetraédrov  $SiO_4$  a  $BO_4$  alebo  $BeO_4$ , ktoré sa striedajú s vrstvami tvorenými polyédrami  $WO_8$  a oktaédrami  $XO_6$  (obr. 1).

#### Tetraédrické pozície

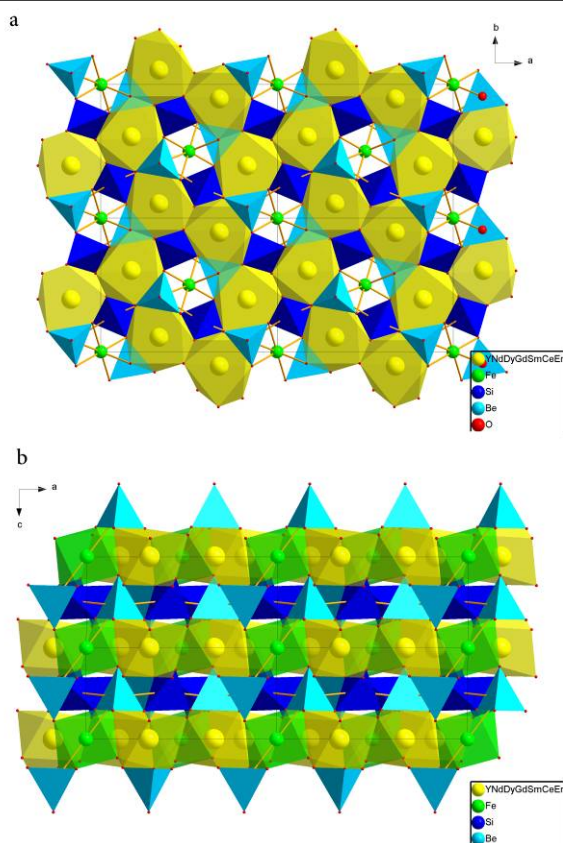
Tetraédrické pozície sú v štruktúre minerálov datolitovo-gadolinitovej skupiny navzájom prepojené do pravidelne sa striedajúcich štvorčlenných a osemčlenných prstencov (obr. 1a), ktoré vytvárajú vrstvy (obr. 1b) (Cámara et al., 2008). Osemčlenné prstence tetraédrov sú zúžené a podobne ako dvojice polyédrov  $WO_8$ , ktoré ohraničujú, orientované výrazne v smere vektora *a*. Tetraédre  $SiO_4$  a  $BO_4$  alebo  $BeO_4$  sa vo vrstve pravidelne striedajú. Keďže sú tetraédre  $SiO_4$  navzájom izolované troma susediacimi tetraédrami  $BO_4$  alebo  $BeO_4$ , minerály datolitovo-gadolinitovej skupiny patria medzi ortosilikáty.

V datolitevej podskupine dominujú tetraédre  $BO_4$ , v gadolinitovej prevažujú tetraédre  $BeO_4$ . Nahradzovanie B (0,11 Å; Shannon, 1976) za Be (0,27 Å; Shannon 1976) spôsobuje kontrakciu tetraédrov o približne 0,1 až 0,15 Å (DeMartin et al., 1993). To sa prejavuje kontrakciou celej tetraédrickej vrstvy v smere orientácie osemčlenných prstencov a následným zmenšením mriežkového parametra *a* v datolitevej podskupine oproti minerálom gadolinitovej podskupiny (tab. 2).

|                               | $W_2$                     | X  | (B,Be) <sub>2</sub> | T <sub>2</sub>    | (O,OH) <sub>10</sub>                                 |
|-------------------------------|---------------------------|----|---------------------|-------------------|--|
| <b>Podskupina datolitu:</b>   |                           |    |                     |                   |  |
| <b>Datolit</b>                | Ca <sub>2</sub>           |    | B <sub>2</sub>      | Si <sub>2</sub>   | O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub>                     |
| <b>Homilit</b>                | Ca <sub>2</sub>           | Fe | B <sub>2</sub>      | Si <sub>2</sub>   | O <sub>10</sub>                                      |
| <b>Bakerite*</b>              | Ca <sub>4</sub>           |    | B <sub>4</sub>      | Si <sub>3</sub> B | O <sub>12</sub> (OH) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) |
| <b>Podskupina gadolinitu:</b> |                           |    |                     |                   |  |
| <b>Gadolinit-(Y)</b>          | Y <sub>2</sub>            | Fe | Be <sub>2</sub>     | Si <sub>2</sub>   | O <sub>10</sub>                                      |
| <b>Gadolinit-(Ce)</b>         | (Ce,La,Nd,Y) <sub>2</sub> | Fe | Be <sub>2</sub>     | Si <sub>2</sub>   | O <sub>10</sub>                                      |
| <b>Hinganit-(Y)</b>           | (Y, Yb, Er) <sub>2</sub>  |    | Be <sub>2</sub>     | Si <sub>2</sub>   | O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub>                     |
| <b>Hinganit-(Ce)</b>          | Ce <sub>2</sub>           |    | Be <sub>2</sub>     | Si <sub>2</sub>   | O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub>                     |
| <b>Hinganit-(Yb)</b>          | (Yb, Y) <sub>2</sub>      |    | Be <sub>2</sub>     | Si <sub>2</sub>   | O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub>                     |
| <b>Minasgeraisit-(Y)</b>      | Y <sub>2</sub>            | Ca | Be <sub>2</sub>     | Si <sub>2</sub>   | O <sub>10</sub>                                      |

Tab. 1 Minerály datolitovo-gadolinitovej skupiny a ich vzorce. \* - vzorec bakeritu je zdvojnásobený.





**Obr. 1** Kryštálová štruktúra gadolinitu-(Y): a) projekcia v smere osi Z; b) projekcia v smere osi Y. Vysvetlivky: tmavomodré – tetraédre  $\text{SiO}_4$ , svetlomodré - tetraédre  $\text{BeO}_4$ , žlté – polyédre  $\text{YO}_x$ , zelené – katióny  $\text{Fe}^{2+}$  (podľa Miyawaki et al., 1984).

#### Pozícia W

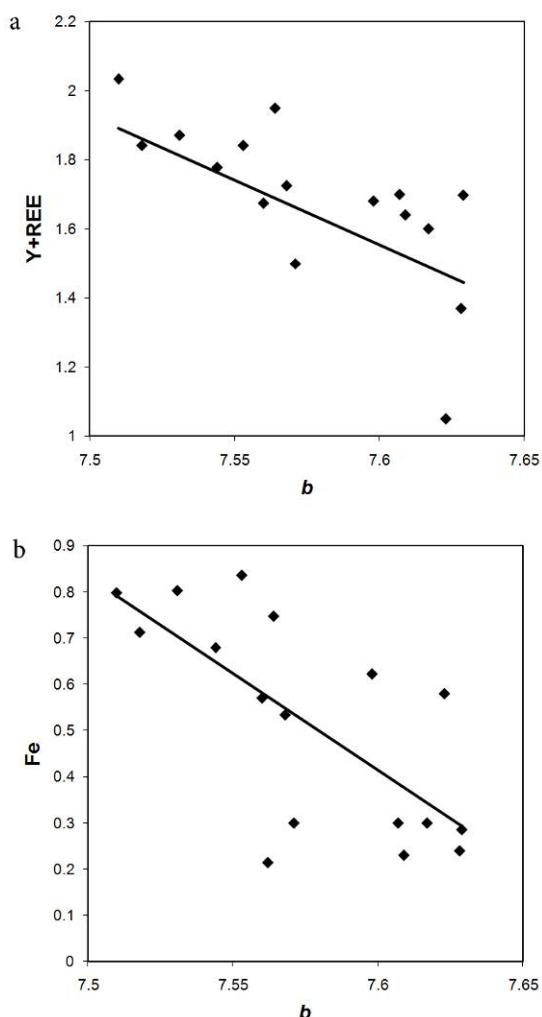
Pozícia W má v štruktúre minerálov datolitovo-gadolinitovej skupiny najvyššiu koordináciu (8) a tvorí deformovanú tetragonálnu antiprizmu (Cámara et al., 2008). Vďaka tomu do nej môžu vstupovať katióny s iónovými polermi medzi 1,16 (La) a 0,977 (Lu) Å (Shannon, 1976).

Polyédre  $\text{WO}_8$  sa nachádzajú v samostatných vrstvách medzi tetraédrickými vrstvami, pričom sa navzájom spájajú buď hranou medzi dvoma aniónmi O1 alebo vrcholmi (O3). Dvojice polyédrov spojených hranami sú orientované výrazne v smere vektoru  $a$  a zhora aj zdola sú ohraničené osemčlenným prstencom tetraédrov (obr. 1a). Vďaka tomuto usmerneniu sa prejavuje negatívna korelácia medzi pomerom Y+REE a Ca a mriežkovým parametrom  $b$  (obr. 2a). Iónový polomer Ca (1,12 Å; Shannon, 1976) je totiž väčší ako napríklad iónový polomer Y (1,019 Å; Shannon, 1976), ktoré je najbežnejším katiónom v pozícii W v gadolinitovej podskupine. Prítomnosť väčšieho katiónu spôsobuje zväčšenie a deformáciu tetragonálnych antipriziem  $\text{WO}_8$ , ktorá je obmedzená naviazanými oveľa rigidnejšími tetraédrami v osemčlenných prstencoch. Prstence tetraédrov sa môžu výraznejšie deformovať

smenom do šírky ako do dĺžky, teda práve v smere vektora  $b$ .

#### Pozícia X

Pozícia X sa nachádza vo vrstvách s polyédrami  $\text{WO}_8$  a má koordináciu 6. Tvorí mierne sploštený deformovaný oktaéder. Zhora aj zdola je ohraničená štvorčlennými prstencami tetraédrov. Dominantne býva obsadzovaná  $\text{Fe}^{2+}$ , v datolite, bakerite a v hingganitoch však býva nominálne vakantná. V minasgeraisite je v pozícii X uvádzaný Ca (Foord et al., 1985), avšak štruktúra tohto minerálu nebola vyriešená a prítomnosť Ca je v oktaédrickej pozícii z dôvodu výrazne väčšieho iónového polomeru veľmi nepravdepodobná. Prepočítaný zvýšený obsah Ca je pravdepodobne dôsledkom nesprávne zvoleného prepočtu na 10 kyslíkov, ktorý zanedbáva vakancie. Túto úvahu potvrdzujú aj mriežkové parametre minasgeraisitu, ktoré sú veľmi blízke hingganitu.



**Obr. 2** Diagramy porovnávajúce mriežkový parameter  $b$  s a) obsahom Y+REE v pozícii W, b) obsahom Fe v pozícii X.

|                   | a      | b     | c     | $\beta$ | Citácia                  |
|-------------------|--------|-------|-------|---------|--------------------------|
| Datolít           | 9.636  | 7.608 | 4.832 | 90.40   | Foit et al., 1973        |
| Homilit           | 9.786  | 7.621 | 4.776 | 90.61   | Miyawaki et al., 1985    |
| Bakerite          | 9.542  | 7.578 | 4.801 | 90.43   | Perchiazzi et al., 2004  |
| Gadolinit-(Y)     | 10.000 | 7.565 | 4.768 | 90.31   | Miyawaki et al., 1984    |
| Gadolinit-(Ce)    | 10.010 | 7.580 | 4.820 | 90.28   | Segalstad a Larsen, 1978 |
| Hingganit-(Y)     | 9.811  | 7.571 | 4.744 | 90.26   | DeMartin et al., 2001    |
| Hingganit-(Ce)    | 9.930  | 7.676 | 4.768 | 90.17   | Lulu a Zhi-Zhong, 1986   |
| Hingganit-(Yb)    | 9.898  | 7.607 | 4.740 | 90.45   | DeMartin et al., 2001    |
| Minasgeraisit-(Y) | 9.833  | 7.562 | 4.702 | 90.46   | Foord et al., 1985       |

Tab. 2 Mriežkové parametre minerálov datolítovo-gadolinitovej skupiny

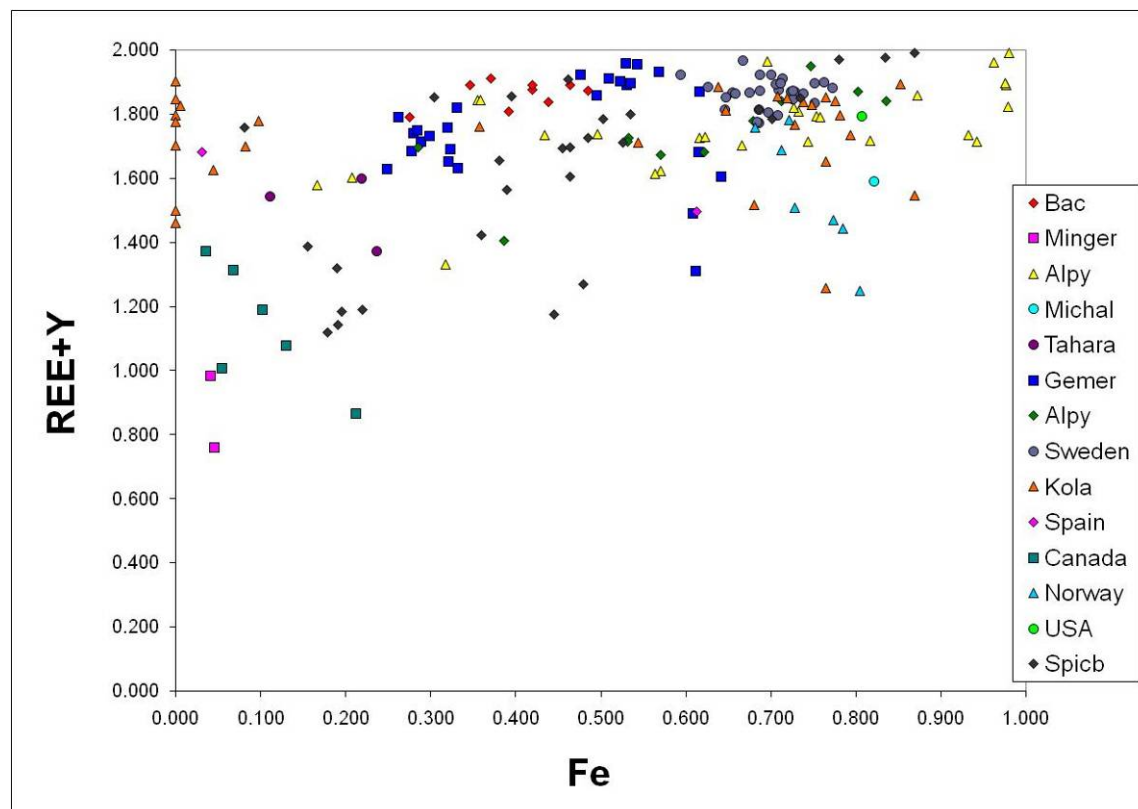
V štruktúre vakantných členov sa v priestore pozície  $X$  nachádzajú kanály, pričom v bakerite do nich vstupuje molekulová voda. Vo všetkých vakantných členoch dochádza k naviazaniu H na O v pozíciách O5, čím sa zároveň kompenzuje lokálna nábojová nerovnováha spôsobená absenciou Fe. Keďže dĺžka väzby  $\langle X-O5 \rangle$  je v oktaédri  $XO_6$  najkratšia, vylučuje to simultánnu prítomnosť Fe a OH v priestore pozície  $X$ . Obsah Fe má podobne ako v prípade Y+REE negatívnu koreláciu s mriežkovým parametrom  $b$ , avšak jeho vplyv je menej jasný ako v prípade substitúcií v pozícii W (obr. 2b).

#### KRYŠTALOCHEMIA MINERÁLOV GADOLINITOVO-DATOLITOVEJ SKUPINY

Kryštalochemické mechanizmy  
ovplyvňujúce chemické zloženie minerálov

datolítovo-gadolinitovej skupiny boli testované na vyše 200 originálnych aj publikovaných chemických analýzach.

Zo štruktúrneho usporiadania vyplýva, že zloženie minerálov datolítovo-gadolinitovej skupiny by malo byť kontrolované dvoma dominantnými komplexnými substitúciami -  $FeO_2(OH)_{-2}$ , ktorá mení zloženie v rámci jednotlivých podskupín a  $CaB(Y,REE)_{-1}Be_{-1}$ , ktorá posúva zloženie z jednej podskupiny do druhej. Tieto dva substitučné mechanizmy pôsobia nezávisle, ako potvrdzuje absencia korelácie medzi obsahom Fe a REE+Y (obr. 3). Substitúcia  $FeO_2(OH)_{-2}$  je priestorovo lokalizovaná na pozíciu  $X$ , nie je nábojovo ovplyvňovaná susediacimi pozíciami. Z toho vyplýva, že je kontrolovaná pravdepodobne výhradne obsahom Fe v prostredí.

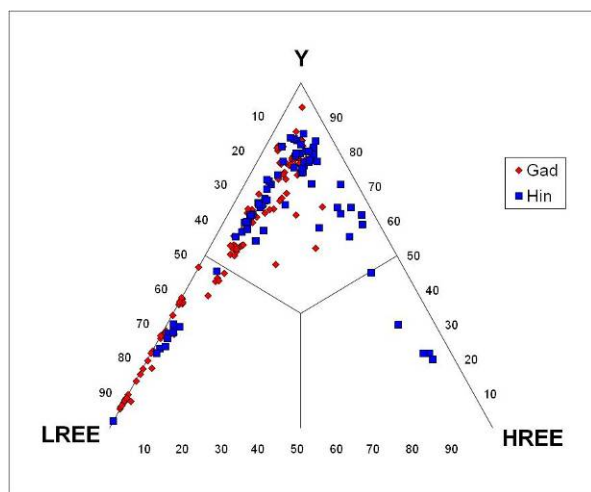


Obr. 3 Diagram (REE+Y) vs. Fe (v apfu).



Ďalším mechanizmom vedúcim k znižovaniu obsahu Fe v pozícii *X* by ešte mohla byť substitúcia Si za B alebo Be, ktorá bola zaznamenaná v datolite a bakerite, avšak v týchto mineráloch je zvýšený obsah Si kompenzovaný protonizáciou kyslíkov (Perchiazzi et al., 2004). Substitúcia  $\square\text{Si}(\text{FeBe})_{-1}$  nebola pozorovaná a je ťažko overiteľná elektrónovou mikroanalýzou.

Vstup  $\text{B}^{3+}$  nahradzujúceho  $\text{Be}^{2+}$  v tetraédrických pozíciách minerálov gadolinitovej podskupiny spôsobuje zvýšenie kladného náboja, ktorý je kompenzovaný substitúciou dvojmocného Ca za REE do susediacich polyédrov *W*. Nábojová nerovnováha takto môže byť vyrovnávaná priamo lokálne. Substitúcia  $\text{CaB}(\text{Y,REE})_{-1}\text{Be}_{-1}$  má výrazný rozsah v mineráloch gadolinitovej podskupiny, kde obsah REE+Y môže klesať aj pod 1 *apfu*. Na druhej strane, publikované analýzy minerálov datolitevej podskupiny ukazujú obsahy REE pod hranicou detekcie elektrónovej mikroanalýzy. Obsah Be v datolite, homilite, ani bakerite tiež nebol kvantifikovaný. Miešateľnosť medzi minerálmi datolitevej a gadolinitovej podskupiny je teda podľa doterajších znalostí obmedzená, čo však môže byť skôr dôsledkom geochemických vlastností prostredia a obsahu jednotlivých prvkov, keďže zo štruktúrneho hľadiska rozsah miešateľnosti nič neobmedzuje.



Obr. 4 Ternárny diagram Y-LREE-HREE.

Minerály gadolinitovej podskupiny, ktoré majú významný podiel REE vykazujú mierne odlišnosti v ich distribúcii. Gadolinity vo všeobecnosti preferujú REE od La po Dy (LREE), ktoré majú väčší iónový polomer ako Y (obr. 4). Hingganity na druhej strane môžu byť bohatšie na REE s menším iónovým polomerom ako Y, teda od Ho po Lu (HREE, obr. 4). To môže byť dôsledkom kontrakcie štruktúry *X*-vakantného hingganitu a preferenciou HREE s menšími iónovými polomerami do pozície *W*.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- DeMartin, F., Minaglia, A., Gramaccioli, C.M., 2001: Characterization of gadolinite-group minerals using crystallographic data only: The case of hingganite-(Y) from Cuasso al Monte, Italy. *Can. Mineral.*, 39, 1105–1114.
- Foit, F.F., Phillips, M.W., Gibbs, G.V., 1973: A refinement of the crystal structure of datolite,  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ . *Am. Mineral.*, 58, 909–914.
- Foord, E.E., Gaines, R.V., Crock, J.G., Simmons, W.B. Jr., Barbosa, C.P., 1986: Minasgeraisite, a new member of the gadolinite group from Minas Gerais, Brazil. *Am. Mineral.* 71, 603–607.
- Lulu, X. M. & Zhi-Zhong, P., 1986: Crystal structure of xinganite. *Geochemistry*, 5, 280–285.
- Miyawaki, R., Nakai, I., Nagashima, K., 1984: A refinement of the crystal structure of gadolinite. *Am. Mineral.*, 69, 948–953.
- Miyawaki, R., Nakai, I., Nagashima, K., 1985: Structure of homilite,  $\text{Ca}_{2.00}(\text{Fe}_{0.90}\text{Mn}_{0.03})\text{B}_{2.00}\text{Si}_{2.00}\text{O}_{9.86}(\text{OH})_{0.14}$ . *Acta Crystallographica*, C41, 13–15.
- Perchiazzi, N., Gualtieri, A.F., Merlino, S., Kampf, A.R., 2004: The atomic structure of bakerite and its relationship to datolite. *Am. Mineral.*, 89, 767–776.
- Segalstad, T.V. & Larsen, A.O., 1978: Gadolinite-(Ce) from Skien, southwestern Oslo Region, Norway. *Am. Mineral.*, 63, 188–195
- Shannon, R.D., 1976: Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* A32, 751–767.

## PROCESY FORMOVANIA CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD S MINERALIZÁCIOU VYŠŠOU AKO $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ V RIMAVSKEJ KOTLINE

Natália Bačová<sup>1</sup>, Igor Slaninka<sup>2</sup>, Denisa Kókaiová<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Štátny geologický ústav D. Štúra, Regionálne centrum, Jesenského 8, 040 01 Košice, natalia.bacova@geology.sk

<sup>2</sup>Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, igor.slaninka@geology.sk

<sup>3</sup>Inšpektorát kúpeľov a žriadiel, Limbová 2, 837 52 Bratislava, denisa.kokaiova@health.gov.sk

### ÚVOD

Najvýznamnejšou lokalitou minerálnych vôd Rimavskej kotliny sú kúpele Číž so vzácnou, veľmi vysoko mineralizovanou, jódovou, prírodnou liečivou vodou zo zdroja Hygiea (využívaného od roku 1889, kedy boli vybudované prvé kúpeľné objekty a liečení prví pacienti) a zdroja BČ-5 (využívaného Prírodnými jódovými kúpeľmi Číž, a. s. od roku 2009). Ďalšou významnou lokalitou je Tornaľa s plniarensky využívanými zdrojmi prírodnej minerálnej vody „Gemerka“ – vrtmi HVŠ-1 a ŠB-12. V regióne sú však známe aj ďalšie zdroje minerálnych vôd, najčastejšie využívané iba lokálne miestnymi obyvateľmi. V nasledujúcom texte sa zaoberáme chemickým zložením podzemných vôd v regióne s celkovým obsahom rozpustených látok vyšším ako  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  (s dôrazom na vody minerálne).

### METODIKA

Hodnoteniu vôd predchádzalo sústredenie dostupných výsledkov doteraz vykonaných analýz vzoriek vody zo zdrojov v Rimavskej kotline. Takto získaný výberový súbor dát obsahuje údaje zo 188 analýz. Chemické zloženie vôd je graficky znázornené na obrázku 2. Typy vôd sú nazvané podľa obsahu aniónov vyššieho ako 25 c-z %. Zvlášť sú odlišené minerálne vody najvýznamnejších zdrojov v Rimavskej kotline.

Langelierov-Ludwigov graf (Langelier a Ludwig, 1942 – na obr. 2 vpravo, v princípe zhodný s grafom Tolstichina /1937/) znázorňuje chemické zloženie prírodných vôd na princípe prevládajúcich iónov (obsahy sú vyjadrené v c-z %). Druhý graf na obr. 2 (Bačová, 2009) zobrazuje chemické zloženie vôd na základe údajov o hmotnostných koncentráciách (v  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) piatich makrozložiek vo vodách: kationov  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  a aniónu  $\text{HCO}_3^-$ . Do grafu s logaritmickou mierkou na oboch osiach sa vynášajú koeficienty  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$

a  $(\text{Na}^++\text{K}^+)/\text{HCO}_3^-$  vypočítané z hmotnostných koncentrácií jednotlivých zložiek.

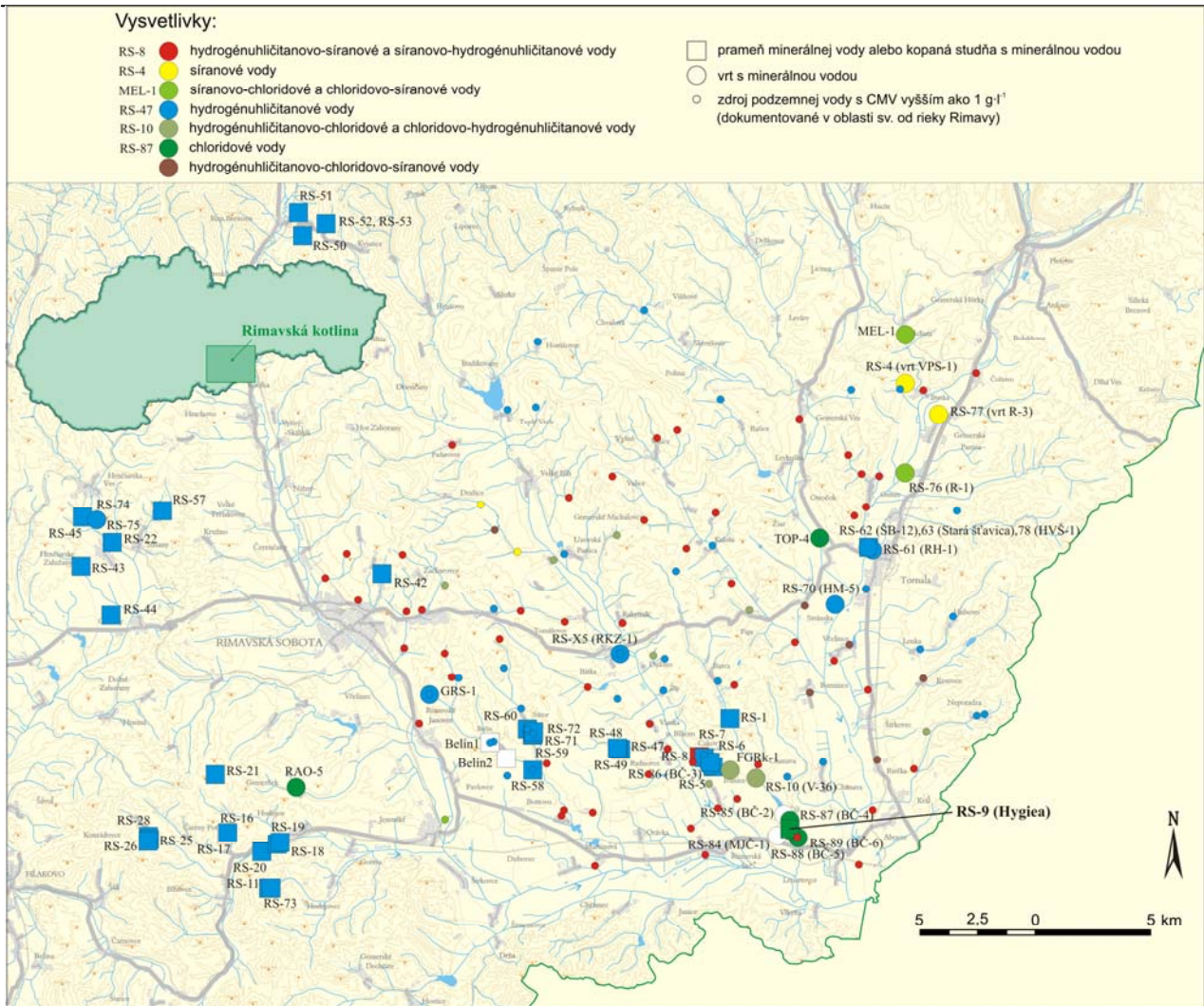
### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### *Chemické zloženie podzemných vôd Rimavskej kotl. s mineralizáciou vyššou ako $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$*

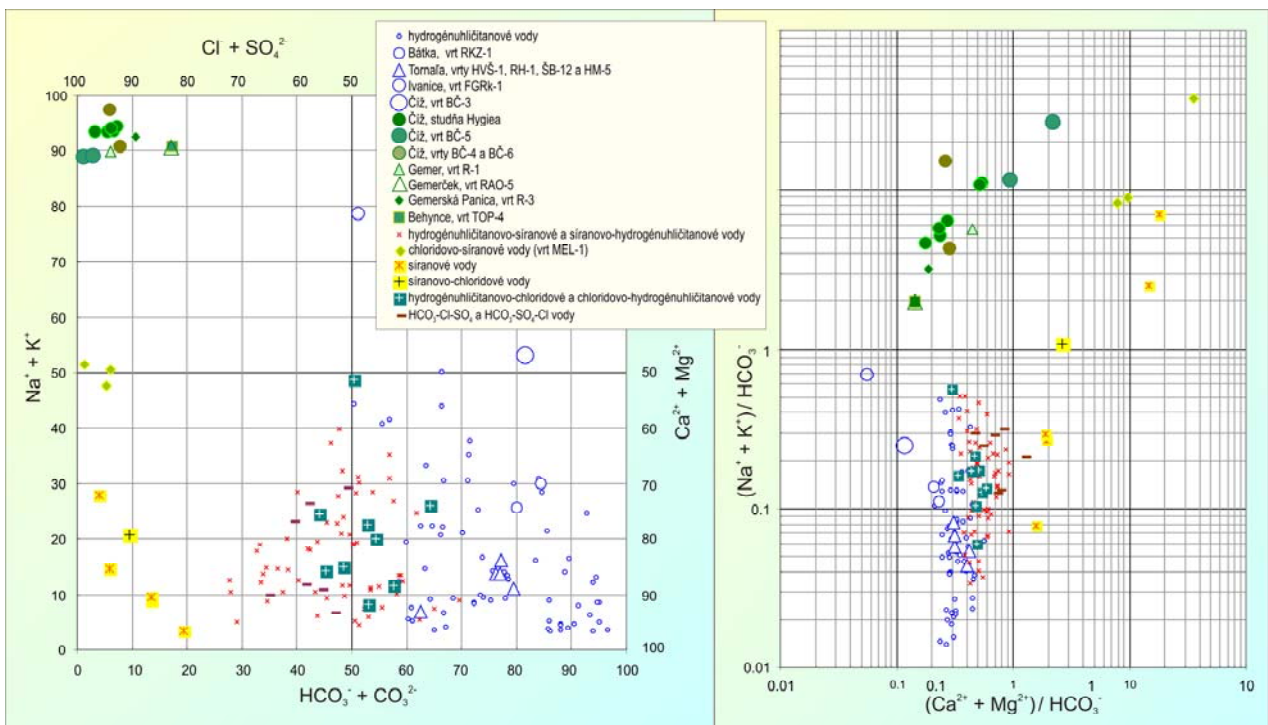
Veľké množstvo analyzovaných vzoriek vôd, odobratých nielen z registrovaných zdrojov minerálnych vôd, ale aj z iných zdrojov podzemných vôd s celkovým obsahom rozpustených látok vyšším ako  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , má vysoký podiel sulfidogénnej mineralizácie (označené na obr. 2 malými červenými krížikmi, na obr. 1 malými červenými krúžkami) a niekedy aj zvýšený obsah chloridov. Chemické zloženie týchto vôd sa pravdepodobne formuje v prostredí sedimentov sečenského šlíru lučenského súvrstvia. Síranové vody sú známe z lokalít Uzovská Panica a Dražice, Bretka a Gemerská Panica. Síranovo-chloridové alebo chloridovo-síranové vody sú známe z vrtu MEL-1 (Šindlár, 1985) a zo studne v Jesenskom. V grafoch (obr. 2) sa zreteľne vyčleňujú aj vody typu Na-Cl lokalít Číža, Behyniec, Gemera, Gemerskej Panice a ďalších – vody s thalasoogénou mineralizáciou. Minerálne vody Tornaľe sú zobrazené tmavomodrými trojuholníkmi. Ide o vody s prevažujúcou karbonátogénou mineralizáciou. Minerálne vody s rôznym podielom hydrosilikátogénnej mineralizácie sú zastúpené zväčšenými modrými krúžkami (vrty: Bátka – RKZ-1 /Zakovič et al., 1990/, Ivanice – FGRk-1 /Marcin et al., 2009/, Číž – BČ-3 /Bondarenková et al., 1988/).

V oboch grafoch na obr. 2 sa zreteľne vyčleňujú vody chloridové, hydrogenuhličitanové a síranové. V rámci posledných je možné odlišiť vody ovplyvnené procesmi rozpúšťania sadrovca (síranovo-chloridové a chloridovo-síranové) od vôd so zvýšeným obsahom síranov v dôsledku procesov oxidácie sulfidov (síranovo-hydrogenuhličitanových a hydrogenuhličitanovo-síranových).





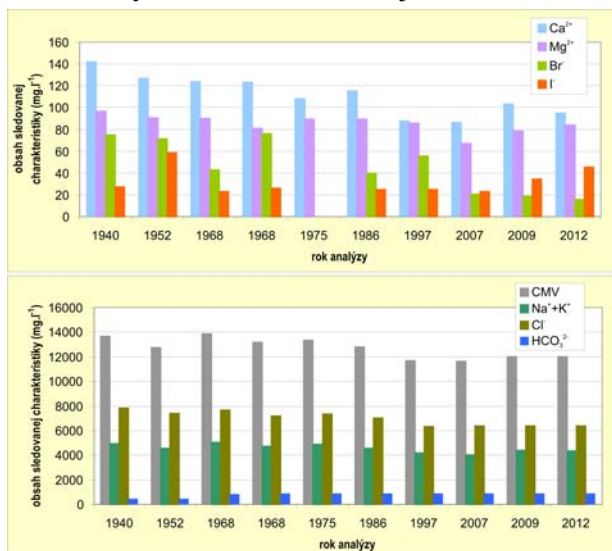
Obr. 1 Lokalizácia zdrojov podzemných vôd s mineralizáciou vyššou ako 1 g/l<sup>1</sup> v Rimavskej kotline



Obr. 2 Chemické zloženie podzemných vôd (vľavo Langelierov-Ludwigov graf, vpravo graf podľa Bačovej, 2009)

**Prírodný liečivý zdroj Hygiea v Číži**

Na obr. 3 je stĺpcovými grafmi znázornený obsah vybraných makro a mikrozložiek v prírodnej liečivej vode zo zdroja Hygiea v Číži a jej mineralizácia (za obdobie využívania zdroja od r. 1940 po súčasnosť). Pozorovateľný je trend poklesu niektorých charakteristík chemického zloženia prírodnej liečivej vody – napríklad obsahu chloridov, bromidov, vápnika. Analýzy vzoriek vody boli však vykonávané v rôznych laboratóriách a pravdepodobne aj rôznymi analytickými metódami. V dôsledku technických zásahov alebo rekonštrukcie zdroja Hygiea sa mohlo chemické zloženie prírodnej liečivej vody tiež buď krátkodobo alebo aj trvalejšie zmeniť. Preto najspoľahlivejšie údaje o stabilite chemického zloženia prírodnej liečivej vody budú získané po dlhšom období pozorovania bez vplyvov takýchto faktorov. Grafické hodnotenie potvrdzuje potrebu a opodstatnenosť dlhodobého pozorovania kvalitatívnych charakteristík zdroja.



Obr. 3 Vybrané charakteristiky chemického zloženia prírodnej liečivej vody zo zdroja Hygiea v Číži

**ZÁVER**

V oboch grafoch na obr. 2 zaujímajú vody podobného pôvodu presne vymedzenú pozíciu. Pomerne rýchlo získavame prehľad

o najvýznamnejších procesoch formovania chemického zloženia hodnotených vôd v regióne a spätosti ich chemického zloženia s horninovým prostredím výskytu a tektonickými pomermi v území. Langelier-Ludwigov graf (podobne ako Pípperov graf, graf Tolstichina) si vyžadujú výsledky minimálne skrátenej analýzy vzoriek vody, aby bolo možné vypočítať obsah jednotlivých iónov v c.z %. Naproti tomu graf vyžadujúci údaje v hmotnostných koncentráciách (obr. 2 vľavo) zobrazuje obsah iba piatich hlavných iónov vo vodách v mg·l<sup>-1</sup> a zostrojíme ho podstatne jednoduchšie a rýchlejšie.

**POUŽITÁ LITERATÚRA**

- Bačová, N., 2009:** Význam grafickej interpretácie hydrogeochemických dát pri opise pôvodu minerálnych vôd flyšového pásma a predhľbné Západných Karpát. *Mineralia Slov.*, 41, 225–242.
- Bondarenková, Z., Dzúrik, J., Michalič, J., 1988:** Číž – ochranné pásma kúpeľov, vyhľadávaci hgp. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava.
- Langelier, W. F., Ludwig, H. F., 1942:** Graphical methods for indicating the mineral character of natural waters. *American Water Works Association Journal* 34, 335–352.
- Marcin, D., Elečko, M., Polák, M., Boorová, D., Zlinská, A., Malík, P., Michalko, J., Švasta, J., Kordík, J., Krčmová, K., Maďar, D., Kubeš, P., Kucharič, L., Pašteka, R., Olejník, M., Hodák, E., Bottlik, F., Černák, R., Gregor, M., Bačová, N., Lenhardtová, E., Hrdlovič, R., Repková, R., Juhás, M., Makovinská, J., Král, J., Čech, P., Harčová, M., Gluch, A., 2009: Hydrogeotermálne zhodnotenie Rimavskej kotliny. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 264 s.
- Šindlár, V., 1985:** Meliata Mel-1. Zpráva o hydrodynamických zkouškách. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 20 s.
- Tolstichin, N. I., 1937:** Numeracija prirodnych vod. *Problemy sovetskoj geologii*, Tom VII, № 8.
- Zakovič, M., Bodiš, D., Lopašovský, K., 1990:** Hydrogeologická mapa Rimavskej kotliny a východnej časti Cerovej vrchoviny 1 : 50 000. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 51 s.

## VYBRANÉ CHEMICKÉ A FYZIKÁLNE VLASTNOSTI PÔDNEHO SKELETU A ICH INTERPRETÁCIA

Juraj Bebej, Emília Jurášová

*Katedra prírodného prostredia, Lesnícka fakulta Technickej univerzity vo Zvolene  
bebej@tuzvo.sk, emilia.jurasova@gmail.com*

### ÚVOD

Nové poznatky v oblasti štúdia pôdneho skeletu (t.j. minerálnej frakcii pôd s veľkosťou pôdnych častíc > 2 mm) zdokumentovali zásadný význam tejto zrnitostnej frakcie pôd pri bio-geochemickom cykle živín. Zistila sa negatívna korelácia medzi intenzitou zvetrávania a zrnitostnou frakciou pôdneho skeletu (Corti et al., 1998) a taktiež prepojenie medzi štruktúrou mikrobiálnych spoločenstiev pôd (Certini et al., 2004) a pôdnym skeletom, celkovou výmennou sorpčnou kapacitou kationov pôd (Heiser et al. 2004), nasýtením sorpčného komplexu bázičnými kationmi (Corti et al., 2002), obsahom organického uhlíka v minerálnom podiele pôdneho skeletu (Ugoliniho et al., 1996). Ďalej sa zdokumentoval súvis medzi obsahom organického uhlíka v pôdnom skelete a intenzitou jeho degradácie (Agnelli et al., 2008), podmienený špecifickou štruktúrou intragranulárnej pórovej siete v pôdnom skelete, ktorá spomaľuje degradačné procesy v pôde v dôsledku pôsobenia mikrobov a enzýmov (napr. Elliott a Coleman, 1988). Pôdny skelet podľa zistení Nováka a Šurdu (2010) významne ovplyvňuje aj hodnoty vodnej kapacity pôdy a jej hydraulikej vodivosti, pričom tieto parametre sú funkčne prepojené s horninovým zložením, tvarom a veľkosťou horninových úlomkov, intenzitou ich zvetrania, priestorovým usporiadaním a ich pozíciou v rámci pôdneho profilu (Hanson a Blevins, 1979; Jones a Graham, 1993 a pod.).

Všetky vyššie uvedené zistenia sú v kauzálnej súvislosti s fyzikálnymi vlastnosťami pôdneho skeletu (merná a objemová hmotnosť, pórovitosť, ...) a predovšetkým mineralogicko-geochemickými dôsledkami transformácie úlomkov pôdneho skeletu počas procesov vnútro pôdneho zvetrávania, ktoré na podklade mikromorgologického štúdia popísali vo svojich pionierskych prácach už Stoops et al., (1979), Bisdorn et al., (1982). Podľa spomínaných autorov najvýznamnejšími mikromorfologickými charakteristikami zvetrávania minerálnych zŕn sú okrem iného: (a) vznik sekundárnej pórovitosti, (b)

jej špecifická lokalizácia štruktúr premien/alterácie v rámci primárnych horninotvorných minerálov, (c) vznik špecifických produktov zvetrávania, ktoré môžu byť lokalizované „in situ“, resp. môžu byť translokované z prostredia produktov zvetrávania (t.j. pôdneho skeletu) do bezprostredného okolia skeletovej frakcie, v závislosti od klimatických, vlhkosťných a topografických parametrov príslušného územia. Takýmto spôsobom vzniknuté sekundárne ílové minerály, seskvioxidy a autigénne amorfné minerály môžu objasniť pôvod anomálne vysokých hodnôt sorpčného komplexu pôdneho skeletu zdokumentovaných napr. v prácach Cortiho et al. (1998) a Bebeja et al. (2011).

### METODIKA

Z pôdnych vzoriek odobratých v neporušenom stave podľa príslušných pôdnych horizontov sme vyseparovali pôdny skelet podľa frakcií: 2,0 – 2,8 mm, 2,8 – 5,0 mm, 5,0 – 7,0 mm, 7,0 – 9,0 mm a > 9,0 mm. Pri každej z týchto frakcií sme následne stanovili jej objemové a hmotnostné zastúpenie v rámci celej vzorky. Pri štúdiu mernej a objemovej hmotnosti príslušných frakcií skeletu sme aplikovali hydrostatickú metódu, merania sme uskutočnili na laboratórnej váhe RADWAG AS 220/C/2, v klimatizovanej miestnosti pri konštantnej teplote vzduchu 25 °C. Objemovú hmotnosť skeletu podľa jednotlivých zrnitostných frakcií sme stanovili imerziou vzoriek do parafínu roztopeného vo vodnom kúpeli pri cca 60 °C. Z takto získaných meraní mernej a objemovej hmotnosti skeletu sme následne vypočítali pórovitosť skeletu (P) podľa vzorca  $P (\%) = (1 - D_b/D_s) \cdot 100$ , kde  $D_b$  predstavuje objemovú hmotnosť a  $D_s$  mernú hmotnosť.

Na verifikáciu údajov takto vypočítanej pórovitosti pôdneho skeletu sme aplikovali nezávislú metódu „farebnej porozimetrie“, pri ktorej boli vzorky pôd v pôvodnom uložení naimpregnované nízko viskóznou dvojzložkovou sfarbenou organickou živicom Araldit (CIBA-GEIGY). Z týchto vzoriek sme následne vyhotovili preparáty na mikroskopickú analýzu (tzv. pôdne výbrusy), z ktorých metódou digitálnej analýzy



obrazu sa získali informácie o veľkosti a distribúcii pórov v rámci príslušnej vzorky.

Expresné chemické analýzy skeletových frakcií ako aj jemnozeme sme získali pomocou RTG spektrometra NITON XL3T Gold, pričom tieto údaje boli verifikované v laboratóriách spoločnosti SPECTRO Analytical Instruments GmbH (SRN). Obsah bázičných katiónov v sorpčnom komplexe jemnozeme, resp. skeletových frakcií sme stanovili podľa štandardných laboratórnych postupov v laboratóriách KPP LF TU vo Zvolene.

Mikroskopiú pôdných výbrusov sme zrealizovali na petrografickom mikroskope Amplival (Carl Zeiss Jena), elektrónovú mikroskopiú a kvantitatívne mikroanalýzy vzoriek sme uskutočnili na mikrosonde CAMECA SX-100 v laboratóriách ŠGÚDŠ v Bratislave.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Údaje uvedené v tomto príspevku sa viažu na výsledky štúdia lesných pôd z lokalít Šachtičky (Pánsky diel, Starohorské vrchy – lokalita č. 1: podzol kambizemný) a Vysoké Tatry (lokalita č. 3 – Tichá dolina: podzol humusovo-železitý, lokalita č. 4 - Vyšné Hágy: podzol kambizemný).

Najdôležitejšie zistenia:

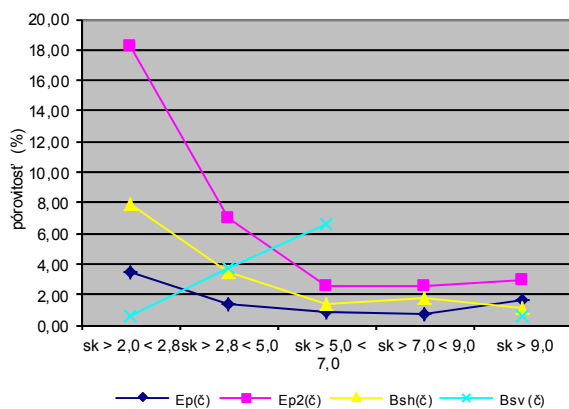
1). Merania mernej a objemovej hmotnosti pôdneho skeletu s následným stanovením pórovitosti potvrdili skutočnosť, že najvyššie hodnoty pórovitosti sú typické pre najmenšie zrnitostné frakcie pôdneho skeletu. Táto skutočnosť platí tak pre vzorky skeletu s tzv. očisteným povrchom zŕn, ako aj pre identické vzorky s obalom jemnozeme, čo je v plnom súlade so zisteniami Cortiho et al. (1998) - Obr. 1.

2). Preukázal sa súvis medzi nameranými hodnotami pórovitosti pôdneho skeletu a pôdnymi horizontmi. Táto skutočnosť sa prejavuje hlavne u Ep horizontov, kde na základe našich zistení sa dosahujú maximálna hodnota pórovitosti prakticky vo všetkých zrnitostných triedach pôdneho skeletu, čo súvisí s výrazným premyvným režimom v týchto horizontoch, s intenzívnymi interakciami cirkulujúcej pôdnej vody v relatívne otvorenom pórovom systéme s najintenzívnejšími procesmi rozpúšťania minerálov.

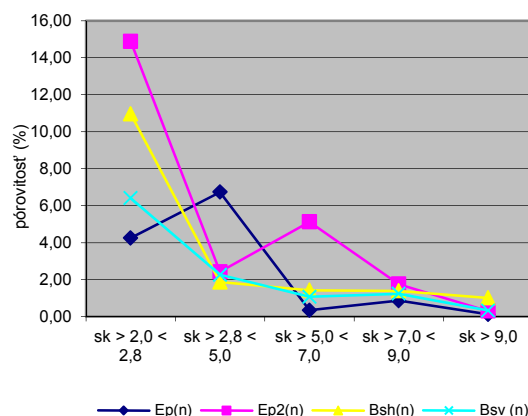
3). Chronicky známy proces ochudobňovania o Al ako aj Fe v eluviálnom horizonte a naopak, proces ich obohatenia vo vrchnej časti iluviálneho horizontu sa zaznamenal nielen pre jemnozeme, ale analogické trendy sme zdokumentovali aj pri zrnitostných frakciách skeletu so zrnitostným módom 2,0–5,0 mm (Obr. 2). Táto skutočnosť naznačuje veľmi zreteľné prepojenie medzi látkovými tokmi v sústave pôdny skelet – jemnozeme – pôdny roztok a v konečnom dôsledku aj so samotným sorpčným komplexom pôd.

4). Najnižšie hodnoty pH v H<sub>2</sub>O možno pozorovať na úrovni frakcie jemnozeme a najmenších zrnitostných tried s tým, že tieto hodnoty sa významne zvyšujú smerom k vyšším zrnitostným triedam prakticky na úrovni všetkých sledovaných pôdných horizontov (Obr. 3). Pozoruhodná je tiež výrazná separácia v trendoch hodnôt pH v H<sub>2</sub>O medzi Ep a Bs horizontmi. Táto skutočnosť je v plnom súlade s predpokladmi Cortiho et al. (1998), a teda hodnoty pH v H<sub>2</sub>O pôdneho skeletu podľa zrnitostných frakcií možno považovať za indikátor stupňa ich sekundárnej alterácie.

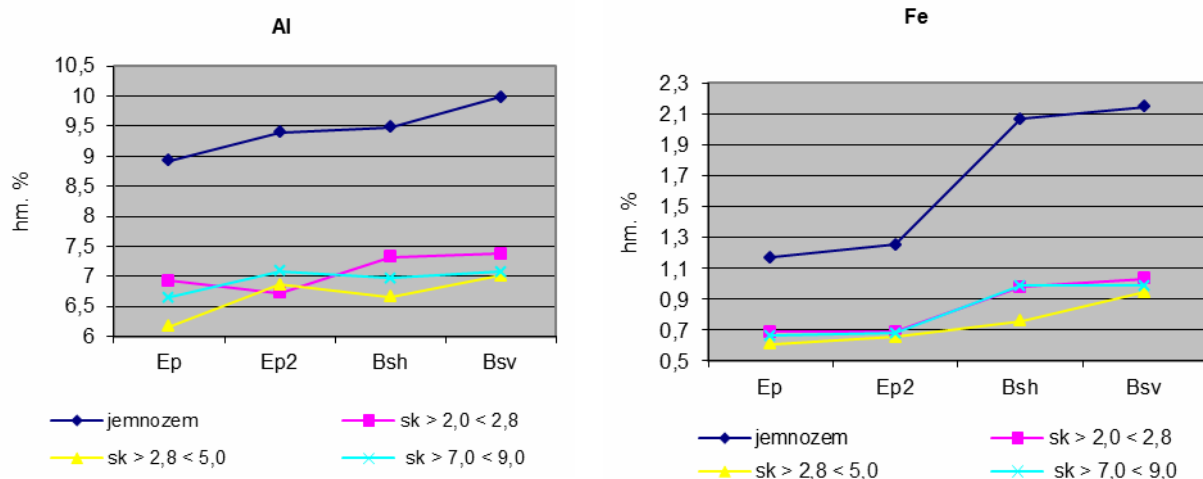
Vzorka 3: Tichá dolina: očistený skelet



Vzorka 3: Tichá dolina: neočistený skelet



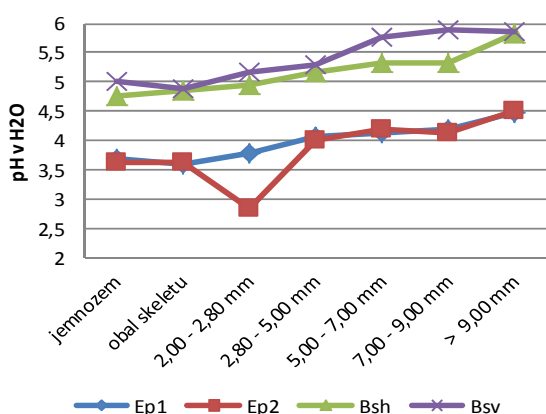
Obr. 1 Distribúcia pórovitosti (%) stanovená v jednotlivých zrnitostných frakciách pôdneho skeletu na lokalite č. 3 (Tichá dolina: V. Tatry) podľa príslušných zrnitostných frakcií pôdneho skeletu a podľa pôdných horizontov



Obr. 2 Porovnanie trendov v koncentráciách prvkov stanovených XRD analýzou pre frakciu jemnozeme a frakcie skeletu podľa príslušných pôdnych horizontov na lokalite č. 3: Tichá dolina

Výsledky štúdia koncentrácia bázických kationov  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) v sorpčnom komplexe pôd z lokalít Tichá dolina a Vyšné Hágy (Bebej et al., 2011) podľa pôdnych horizontov a jednotlivých zrnitostných frakcií pôdneho skeletu poukazujú na anomálne vysoké koncentrácie týchto kationov v pôdnom skelete, ktoré sú vyššie ako vo frakcii jemnozeme.

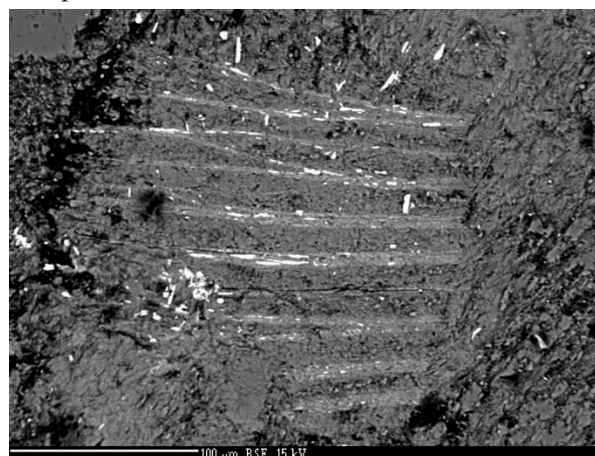
Analýza optickej pórovitosti, ako aj výsledky štúdia produktov zvetrávania pôdneho skeletu spomínaných lokalít pod elektrónovým mikroskopom a pomocou elektrónovej mikroanalýzy potvrdila predpoklad súvislosti týchto zmien s mineralogicko-geochemickou transformáciou primárnych horninotvorných minerálov pôdneho skeletu (Obr. 4 – 7).



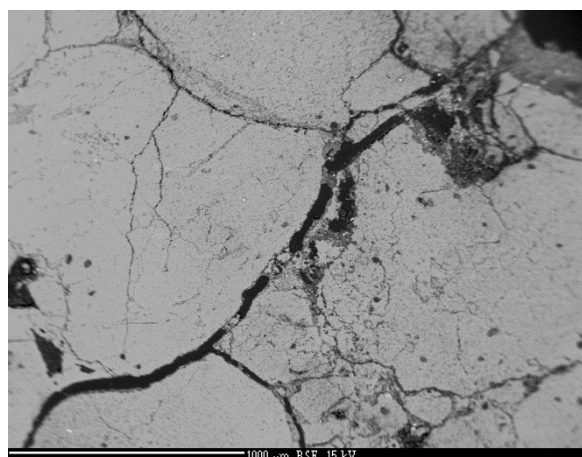
Obr. 3 Hodnoty pH v  $\text{H}_2\text{O}$  v jemnozemi a jednotlivých zrnitostných frakciách skeletu podľa pôdnych horizontov na lokalite č. 3 (Tichá dolina)

Z výsledkov tohto štúdia je zrejmé, že sorpčný komplex „skeletovej“ frakcie minerálneho podielu je v kauzálnej súvislosti s procesmi porogenézy, poronekrózy (t.j. autigenézy IM v sekundárnej pórovej sieti), procesmi tvorby

seskvioxidov pri vnútropôdnom zvetrávaní slúd (muskovitu a biotitu), ako aj s pohybom a väzbou organickej hmoty v rámci sekundárnej pórovej siete pôdneho skeletu.

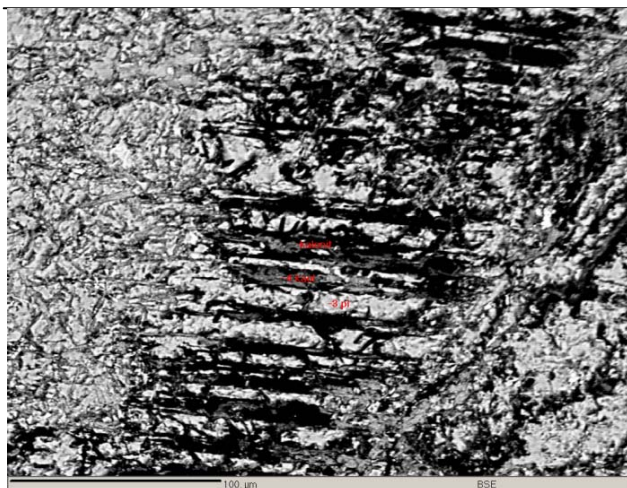


Obr. 4 Odmiešavanie seskvioxidov pri zvetrávaní muskovitu (lokalita Šachtičky,  $B_{sh}$  horizont)

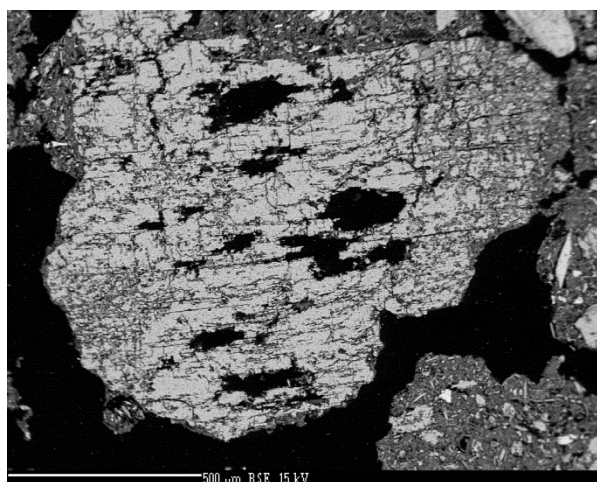


Obr. 5 Akumulácie organickej hmoty (tmavá farba) v intergranulárnej pórovej sieti fragmentu pôdneho skeletu (lokalita Šachtičky,  $B_{sh}$  horizont)





Obr. 6 Vyšné Hágy –  $Ep_1$  horizont s procesmi zatlačania plagioklasu kaolinitom



Obr. 7 Porogenéza (nepravidelné čierne diery) v albite (lokality Tichá dolina,  $Ep_1$  horizont)

## ZÁVER

Zásadným dôsledkom vyššie uvedených zistení je fakt, že pôdny skelet je aktívnym činiteľom minerálneho podielu pôd počas všetkých etáp pedogenézy, že jeho fyzikálne charakteristiky (merná a objemová hmotnosť, pórovitosť) sú indikátorom intenity týchto procesov, že ruka v ruku so zmenou fyzikálnych parametrov pôdneho skeletu prebiehajú mineralogicko-geochemické zmeny na úrovni procesov porogenézy (t.j. tvorby sekundárnej pórovitosti) a poronekrózy (t.j. vylučovania sekundárnych minerálov a redukcie sekundárnej pórovitosti), ktoré v konečnom dôsledku vedú k chemickým zmenám pôdneho skeletu tak, že geopotenciál tejto frakcie minerálneho podielu pôd sa svojimi vlastnosťami približuje vlastnostiam, ktoré sa doposiaľ pripočítavali len frakcii jemnozeme.

**Pod'akovanie:** Tento článok vznikol vďaka podpore operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum excelentnosti pre integrovaný

výskum geosféry Zeme (ITMS: 2622012006), ktorý je spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Agnelli, A., Celi, L., Corti, G., Condello, L., 2008: Organic matter stabilization in soil aggregates and rock fragments as revealed by low-temperature ashing (LTA) oxidation. *Soil Biology & Biochemistry*, 40: 1379–1389.
- Bisdorn, E.B.A., Stoops, G., Delvigne, J., Curmi, P., Altenmüller, H.-J., 1982: Micro-morphology of weathering biotite and its secondary products. *Pedologie*, XXXII, 2: 225–252.
- Bebej, J., Janega, A., Maňúch, T., 2011: Výskum fyzikálnych a chemických vlastností pôd s vysokým obsahom skeletu na území Vysokých Tatier. In: *Veterná kalamita a smrekové ekosystémy* (Tužinský, L., Gregor, J. eds.). Vedecká monografia, ISBN 978-80-228-2252-7, Zvolen, 39–70.
- Certini, G., Campbell, C.D., Edwards, A.C., 2004: Rock fragments in the soil support different microbial community from the fine earth. *Soil Biology & Biochemistry* 36: 119–1128.
- Corti, G., Ugolini, F.C., Agnelli, A., 1998: Classing the soil skeleton (greater than two milimeters): propose approach and procedure. *Soil Science Society of America Journal* 62: 1620–1629.
- Corti, G., Ugolini, F.C., Agnelli, A., Certini, G., Cuniglio, R., Berna, F., Sanjurjo Fernández, M., 2002: The soil skeleton, a forgotten pool of carbon and nitrogen in soil. *European Journal of Soil Science*, 53: 283–298.
- Elliot, E.T., Coleman, D.C., 1988: Let the soil work for us. *Ecol. Bull.* 39: 23–32.
- Heiser, U., Raber, B., Hildebrand, E.E., 2004: The importance of the soil skeleton for plant-available nutrients in sites of the Southern Black Forest, Germany. *Eur. J. Forest Res.*, 123: 249–257.
- Jones, D.P., Graham, R.C., 1993: Water holding characteristics of weathered granitic rock in chaparral and forestry ecosystems. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 57: 256–261.
- Novák, V., Šurda, P., 2000: The water retention of a granite rock fragments in High Tatras stony soils. *J. Hydrol. Hydromech.*, 58, 3: 181–187.
- Stoops, G., Altenmüller, H.-J., Bisdorn, E.B.A., Delvigne, J., Dobrovolsky, V.V., Fitzpatrick, E.A., Paneque, G., Sleeman, J., 1979: Guidelines for the description of mineral alteration in soil micromorphology. *Pedologie*, XXIX, 1, 121–135.
- Ugolini, F.C., Corti, G., Agnelli, A., Piccardi, F., 1996: Mineralogical, physical and chemical properties of rock fragments in soils. *Soil Sciences* 161: 521–542.



## KVANTIFIKÁCIA PROCESOV BIOAKUMULÁCIE A BIOVOLATILIZÁCIE RÔZNYCH CHEMICKÝCH PRVKOV

Katarína Boriová<sup>1</sup>, Slavomír Čerňanský<sup>2</sup>, Peter Matúš<sup>1</sup>, Marek Bujdoš<sup>1</sup>  
Lucia Čanecká<sup>1</sup>, Alexandra Šimonovičová<sup>3</sup>

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

<sup>1</sup>Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, <sup>2</sup>Katedra ekoszológie a fyziotaktiky, <sup>3</sup>Katedra pedológie  
boriova@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Vplyv na mobilitu látok v prirodzenom prostredí majú mnohé faktory, mikroorganizmy v tomto prípade zohrávajú taktiež dôležitú úlohu. Procesy bioakumulácie a biovolatilizácie sú dôležitými procesmi, prebiehajúcimi pri biogeochemickom cykle látok. Pri procese biovolatilizácie dochádza k transformácii anorganických zlúčenín kovov a polokovov na organické prchavé formy za účasti niektorých druhov mikroorganizmov. Následne dochádza k uvoľneniu prchavej látky do prostredia. Pri bioakumulácii sa príslušná látka dostáva do vnútra živých buniek, kde sa viaže a uskladňuje v rôznych štruktúrach, prípadne premieňa na iné formy (Crane et al., 2010; Andrewes et al., 2000; Gharieb et al., 1999). Cieľom príspevku je kvantifikovať procesy bioakumulácie a biovolatilizácie Sb, Se, Te, Hg a Bi v rôznych oxidačných stupňoch druhom mikroskopickej huby *Scopulariopsis brevicaulis* v laboratórnych podmienkach.

### METODIKA

#### Príprava biomasy

V experimentoch bol použitý druh *Scopulariopsis brevicaulis*, kultivovaný na šikmom agare (Sabouraudov agar). Druh je deponovaný v zbierke mikroskopických húb v Českých Budějoviciach (ČR) pod číslom 1524.

#### Roztoky chemických prvkov

Sledovala sa schopnosť biovolatilizácie a bioakumulácie 5 rôznych prvkov, niektorých v rôznom oxidačnom stupni. Roztoky prvkov boli pripravené z ich solí, oxidov, prípadne hydratovaných solí rozpustením v destilovanej vode. V prípade potreby bolo upravované pH na neutrálne alebo slabozásadité (max. 9), zásobné roztoky boli pripravené o koncentrácii 500 a 50 mg.l<sup>-1</sup> príslušného prvku. Boli použité nasledovné chemické zlúčeniny: Na<sub>2</sub>Se<sup>VI</sup>O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Se<sup>IV</sup>O<sub>3</sub>\*5H<sub>2</sub>O,

K<sub>2</sub>(SbO)<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(Tart)\*3H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Sb<sup>V</sup>(OH)<sub>6</sub>,  
Te<sup>IV</sup>O<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>Te<sup>VI</sup>O<sub>6</sub>, Hg<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub> a Bi<sup>III</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*5H<sub>2</sub>O.

#### Biovolatilizácia a bioakumulácia

Na študovanie procesov biovolatilizácie a bioakumulácie rôznych prvkov sa použili 100 ml Erlenmeyerove banky, do ktorých sa pridalo 40 ml Sabouraudovho tekutého živného média, 5 ml roztoku skúmaného prvku a 5 ml suspenzie spór. Sabouraudovo tekuté živné médium bolo pred použitím autoklávované pri teplote 121 °C po dobu 20 min a ochladené na laboratórnu teplotu. Suspenzia spór sa získala zo skúmaviek so šikmým agarom so 14 dní starými kultúrami *Scopulariopsis brevicaulis*. Proces biovolatilizácie a bioakumulácie prebiehal 30 dní, za laboratórnej teploty na tmavom mieste. Biomasa *S. brevicaulis* bola po prebehnutí procesov oddelená od roztoku filtráciou. Roztok bol kvantitatívne prenesený do 100 ml odmerných baniek a následne analyzovaný metódou optickej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP OES), v prípade Hg(II) metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s technikou studených pár (CV AAS). Biomasa bola vysušená pri 40 °C na konštantnú hmotnosť, následne rozložená v autoklávoch pri 160 °C počas 4 hodín s prídavkom 5 ml 65 % HNO<sub>3</sub>. Vzniknutý roztok bol analyzovaný metódou ICP OES, v prípade Hg(II) metódou CV AAS. Všetky experimenty sa previedli v troch paralelných opakovaníach.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tab. 1 sú výsledné množstvá skúmaných prvkov po prebehnutí experimentu biovolatilizácie a bioakumulácie. Biovolatilizované množstvo prvku bolo vypočítané ako rozdiel medzi počiatočným množstvom prvku v roztoku a množstvom prvku v biomase a v roztoku po bioakumulácii a biovolatilizácii.

|         | počiatočné množstvo v roztoku (mg) | množstvo v roztoku po ukončení procesov (mg) | bio-akumulované množstvo (mg) | bio-akumulované množstvo (%) | bio-volatilizované množstvo (mg) | bio-volatilizované množstvo (%) | celkové odstránené množstvo(%) |
|---------|------------------------------------|--|-------------------------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Se(IV)  | 0,329                              | 0,04±0,01                                    | 0,217±0,003                   | 65,90                        | 0,072                            | 21,90                           | 87,80                          |
|         | 3,290                              | 1,52±0,01                                    | 0,240±0,072                   | 7,30                         | 1,530                            | 46,50                           | 53,80                          |
| Se(VI)  | 0,127                              | 0,11±0,02                                    | 0,012±0,00                    | 9,40                         | 0,005                            | 3,90                            | 13,30                          |
|         | 2,750                              | 2,61±0,01                                    | 0,041±0,002                   | 1,50                         | 0,099                            | 3,60                            | 5,10                           |
| Te(IV)  | 0,233                              | 0,03±0,01                                    | 0,195±0,031                   | 83,70                        | 0,008                            | 3,40                            | 87,10                          |
|         | 2,330                              | 1,21±0,04                                    | 1,048±0,007                   | 45,00                        | 0,072                            | 3,10                            | 48,10                          |
| Te(VI)  | 0,219                              | 0,2±0,01                                     | 0,016±0,00                    | 7,30                         | 0,003                            | 1,40                            | 8,70                           |
|         | 2,190                              | 1,74±0,10                                    | 0,538±0,004                   | 24,60                        | 0,005                            | 0,25                            | 24,85                          |
| Sb(III) | 0,256                              | 0,19±0,03                                    | 0,052±0,017                   | 20,30                        | 0,014                            | 5,50                            | 25,80                          |
|         | 2,560                              | 2,35±0,04                                    | 0,087±0,041                   | 3,40                         | 0,123                            | 4,80                            | 8,20                           |
| Sb(V)   | 0,280                              | 0,21±0,02                                    | 0,028±0,007                   | 10,00                        | 0,042                            | 15,00                           | 25,00                          |
|         | 2,800                              | 2,20±0,18                                    | 0,297±0,051                   | 10,60                        | 0,303                            | 10,80                           | 21,40                          |
| Hg(II)  | 0,214                              | 0,01±0,00                                    | 0,158±0,007                   | 73,80                        | 0,046                            | 21,50                           | 95,30                          |
|         | 2,140                              | 0,22±0,01                                    | 0,848±0,006                   | 39,60                        | 1,072                            | 50,10                           | 89,70                          |
| Bi(III) | 0,254                              | 0,09±0,01                                    | 0,139±0,016                   | 54,70                        | 0,025                            | 9,80                            | 64,50                          |
|         | 2,540                              | 0,26±0,03                                    | 2,233±0,035                   | 87,90                        | 0,047                            | 1,90                            | 89,80                          |

Tab. 1 Biovolatilizácia a bioakumulácia rôznych prvkov druhom *Scopulariopsis brevicaulis* po 30 dňoch kultivácie. Hodnoty sú priemerom troch paralelných opakovaní.

## ZÁVER

Biovolatilizácia a bioakumulácia sú bežnými javmi vyskytujúcimi sa v prírode. Zohrávajú dôležitú úlohu pri kolobehu prvkov, významne vplývajú na ich mobilitu či imobilitu v pôdach a tým aj na ich bioprístupnosť pre rastliny. Svoje uplatnenie však nachádzajú aj v bioremediačných technológiách a iných odvetviach ľudskej činnosti. V našej práci sme sledovali bioakumuláciu a biovolatilizáciu rôznych prvkov mikroskopickou vláknitou hubou *Scopulariopsis brevicaulis*. Pri procese bioakumulácie sa na biomasu najviac viazal Bi(III) (87 %, teda 2,23 mg Bi(III)). Najvyššie percento volatilizácie mala Hg(II) (50 %, teda 1,07 mg Hg(II)). Z experimentálneho roztoku bolo bioakumuláciou aj biovolatilizáciou odstránených až 95 % Hg(II) pri počiatočnom množstve 0,214 mg Hg(II) a 89,8 % Bi(III) pri počiatočnom množstve 2,54 mg Bi(III).

**Pod'akovanie:** Táto práca vznikla v rámci riešenia projektov finančne podporených grantmi

Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV LPP-0038-06 a Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0860/11, VEGA 1/1155/12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andrewes P., Cullen W.R., Polishchuk E., 2000: Antimony biomethylation by *Scopulariopsis brevicaulis*: characterization of intermediates and the methyl donor. *Chemosphere*, 41, 1717-1725.
- Crane S., Dighton J., Barkay T., 2010: Growth responses to and accumulation of mercury by ectomycorrhizal fungi. *Fungal Biol.*, 114, 873-880.
- Gharieb M. M., Kierans M., Gadd G. M., 1999: Transformation and tolerance of tellurite by filamentous fungi: accumulation, reduction and volatilization. *Mycol. Res.*, 103, 299-305.

# ZMENY SORPČNÝCH VLASTNOSTÍ CU-MONTMORILLONITU VPLYVOM ZAHRIEVANIA

Anna Brtáňová, Peter Komadel

Ústav anorganickej chémie, SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava, anna.brtanova@savba.sk

## Úvod

V súčasnosti sa venuje veľká pozornosť výskumu adsorpcie ťažkých kovov na ílové minerály. Sorpčné vlastnosti môžu ovplyvniť viaceré faktory, napr. teplota, hodnota pH a prítomnosť iných katiónov. Vplyvom teploty dochádza k dehydratácii vymeniteľných katiónov v medzivrstvovom priestore montmorillonitu, ak je polomer katiónov menší ako 0,85 Å, môže dochádzať k ich migrácii do vrstiev, kde sa môžu fixovať. Migrácia katiónov z medzivrstvového priestoru ovplyvňuje sorpčné vlastnosti montmorillonitu v dôsledku poklesu náboja na vrstvách. Konečná poloha Cu<sup>2+</sup> nie je doteraz jasná. Niektoré štúdie uvádzajú, že Cu<sup>2+</sup> sa po zahrievaní môžu dostať až do voľných oktaedrických pozícií (Mosser et al., 1997; McBride, 1974), zatiaľ čo iné popisujú konečnú pozíciu Cu<sup>2+</sup> v ditrigonálnych dutinách tetraedrickej siete (Tettehorst, 1962; Karakassides et al., 1999; Alvaro et al., 1994; Alba et al., 1998). Niektorí autori sa prikláňajú k obom možnostiam (Calvet a Prost, 1971; Madejová et al., 1999). Cieľom práce bolo sledovať vplyv zahrievania na sorpčné vlastnosti Cu-montmorillonitov z dvoch slovenských ložísk (Jelšovský Potok a Lieskovec).

## METODIKA

V práci sa použili bentonity z priemyselne významných ložísk Jelšovský Potok a Lieskovec. Sedimentačnou metódou sa pripravili ich jemné (<2 μm) frakcie, teda montmorillonity so štruktúrnymi vzorcami M<sup>+</sup><sub>0,73</sub>(Si<sub>7,89</sub> Al<sub>0,11</sub>)(Al<sub>3,13</sub> Fe<sub>0,32</sub> Mg<sub>0,52</sub>)O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub> a M<sup>+</sup><sub>0,66</sub>(Si<sub>7,44</sub> Al<sub>0,56</sub>)(Al<sub>2,93</sub> Fe<sub>0,82</sub> Mg<sub>0,33</sub>)O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>. Opakovaným premývaním 1M roztokom CuCl<sub>2</sub> sa pripravili Cu-formy (Cu-JP, Cu-L). Časť vzoriek sa následne zahrievala 24 hodín pri teplotách 100, 150, 200 a 300 °C, čím vznikli série vzoriek s pravdepodobne rôzne dostupnými katiónmi Cu<sup>2+</sup>.

Na základnú charakterizáciu vzoriek sa použila röntgenová difrakčná analýza (RTG), pomocou merania orientovaných preparátov (2,5–15 2θ, 40s) prístrojom Pananalytical EMPYREAN, s CuKα žiarením a infračervená

spektroskopia (IČ) v strednej oblasti (4000–400 cm<sup>-1</sup>), meraná prístrojom FTIR spektrometer NICOLET 6700 transmisnou technikou (200 mg KBr a 1 mg vzorky).

Zmena sorpčných vlastností sa sledovala pomocou kationóymenej kapacity (KVK) metódou „BaCl<sub>2</sub>”. Tri solvatačné činidlá s rôznym dipólovým momentom (voda, acetonitril, dimetylsulfoxid) sa použili na popisovanie solvatačných vlastností vzoriek. Množstvo nasorbovaného činidla sa určilo gravimetrickou metódou.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Zmeny štruktúry vplyvom zahrievania

Zahrievaním vzoriek dochádza k ich dehydratácii a Cu<sup>2+</sup> čiastočne migrujú do vrstiev, čo spôsobuje zmenu medzivrstvovej vzdialenosti (Tab. 1). Hodnota 1,22 nm, zodpovedá prítomnosti hydratovaných katiónov v medzivrstvovom priestore, zatiaľ čo hodnoty okolo 0,96 nm predstavujú hrúbku samotnej vrstvy bez medzivrstvových katiónov.

|                | ν(SiO)<br>[cm <sup>-1</sup> ] | δ(AlAlOH)<br>[cm <sup>-1</sup> ] | d <sub>001</sub><br>[nm] |
|----------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| <b>CuJP</b>    | 1043                          | 917                              | 1,22                     |
| <b>CuJP100</b> | 1043                          | 914                              | 1,22                     |
| <b>CuJP150</b> | 1044                          | 923                              | 1,14                     |
| <b>CuJP200</b> | 1051                          | 926                              | 0,97                     |
| <b>CuJP300</b> | 1055                          | 927                              | 0,96                     |
| <b>CuL</b>     | 1039                          | 914                              | 1,22                     |
| <b>CuL100</b>  | 1039                          | 914                              | 1,22                     |
| <b>CuL150</b>  | 1042                          | 915                              | 1,22                     |
| <b>CuL200</b>  | 1044                          | 916                              | 1,22                     |
| <b>CuL300</b>  | 1047                          | 916                              | 0,97                     |

Tab. 1 Základná charakteristika vzoriek

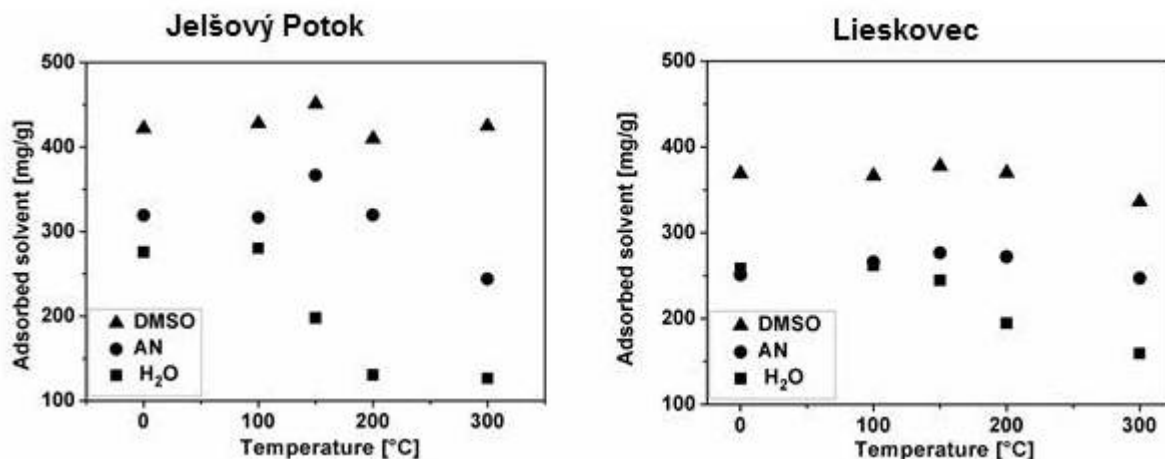
Zmeny v štruktúre sa pozorovali aj infračervenou spektroskopiou, kde migrácia Cu<sup>2+</sup> do ditrigonálnych dutín spôsobila posun vibračných pásov k vyšším vlnočtom (Tab. 1).

Fixácia Cu<sup>2+</sup> sa potvrdila výrazným poklesom hodnôt KVK. Pre vzorky CuJP sa pokles zaznamenal pri zahrievaní nad 150° C a pre vzorku CuL nad 200 °C. Reverzibilita fixácie sa sledovala



pomocou solvatácie tromi činidlami. Porovnanie solvatačných činidiel pri oboch vzorkách je zobrazené na Obr 1. Množstvo nasolvatovaného činidla klesá v rade DMSO > AN > H<sub>2</sub>O pri oboidvoch vzorkách. Množstvo nasorbovanej vody, ktorá má najmenší dipólový moment (1,84 D),

klesá so zvyšujúcou sa teplotou pri ich príprave, zatiaľ čo táto teplota má len malý vplyv na solvataciu acetonitrilom (2,58 D). DMSO s najväčším dipólovým momentom (3,96 D) je schopný solvatovať všetky vzorky.



Obr. 1 Sorpčné vlastnosti vzoriek

## ZÁVER

Zahrievanie Cu<sup>2+</sup>-montmorillonitu spôsobuje fixáciu vymeniteľných katiónov, ako aj pokles vrstvého náboja, čím dochádza aj k poklesu sorpčných vlastností. Fixácia Cu<sup>2+</sup> závisí od chemického zloženia montmorillonitu. Náboj lokalizovaný v tetraedrickej sieti posúva teplotu fixácie k vyšším hodnotám. Pre vzorku z Jelšového Potoka, kde prevažuje oktaedrický náboj, je teplota, pri ktorej dochádza k fixácii okolo 150°C a pre vzorku z Lieskovca, ktorý má náboj lokalizovaný v tetraedrickej sieti, je to teplota okolo 200°C. Cu<sup>2+</sup> sa fixujú v ditrigonálnych dutinách tetraedrickej siete, čím spôsobujú posun SiO a OH vibrácií v IČ spektrách. Fixácia je čiastočne reverzibilná, čo sa potvrdilo zmenami medzivrstvovej vzdialenosti a zmenami v IČ spektrách po solvatacii. Solvatačná schopnosť rastie s rastúcim dipólovým momentom solvatačného činidla.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

Alba, M.D., Alvero, R., Becerro, A.I., Castro, M.A., Trillo, J.M., 1998: Chemical behavior of lithium ions in reexpanded Li-montmorillonites. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 2207–2213.

Alvero, R., Alba, M.D., Castro, M.A., Trillo, J.M., 1994: Reversible migration of lithium in montmorillonite. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 7848–7853.

Calvet, R. & Prost, R., 1971: Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays and Clay Minerals*, 19, 175–186.

Karakassides, M.A., Madejová, J., Arvaiová, B., Bourlinos, A., Petridis, D., Komadel, P., 1999: Location of Li(I), Cu(II), and Cd(II) in heated montmorillonite. Evidence from specular reflectance infrared and electron spin resonance spectroscopies. *Journal of Materials Chemistry* 9, 1553–1558.

Madejová, J., Arvajová, B., Komadel, P., 1999: FTIR spectroscopic characterisation of thermally treated Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Li<sup>+</sup> montmorillonites. *Spectrochimica Acta A*, 55, 2467–2476.

McBride, M. B., Mortland, M. M., 1974: Copper (II) interactions with montmorillonite. Evidence from physical methods. *Soil Science Society of America Proceedings*, 38, 408–414.

Mosser, C., Michot, L.J., Villieras, F., Romeo, M., 1997: Migration of cations in copper (II)-exchanged montmorillonite and laponite upon heating. *Clays and Clay Minerals*, 45, 789–802.

Tettenhorst, R., 1962: Cation migration in montmorillonites. *American Mineralogist*, 47, 769–773.

## GEOCHEMICKÉ PROSTREDIE MALOKARPATSKEJ VINOHRADNÍCKEJ OBLASTI – VÝBER VINOHRADNÍCKYCH RAJÓNOV

Slavomír Čerňanský<sup>1</sup>, Miloslav Khun<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra ekozozológie a fyziotaktiky, <sup>2</sup>Katedra geochémie, cernanskys@fns.uniba.sk, khun@fns.uniba.sk

### ÚVOD

V poslednom čase sa v súvislosti s vinohradníctvom a vinárstvom stretávame so slovným spojením „precízne vinohradníctvo“. Čo je jeho cieľom? Lakonicky povedané – porozumieť variabilite vinohradov. Precízne vinohradníctvo umožňuje vinohradníkovi lepšie pochopiť rozdiely v rôznych parametroch kvality, ktoré sa vyskytujú v jednom vinohrade a tieto využiť vo svoj prospech. Tu sa potom často pertraktuje pojem „terroir“ – francúzske slovo, ktoré v podstate nemá ekvivalent v iných jazykoch. Je integrujúcim termínom pre kombináciu topografie, klímy, pôdy a pôdotvorného substrátu, pestovanej odrody viniča a technológie ako aj celej krajiny, ktorá udáva tomuto viniču jeho vlastnú originalitu (Johnson a Robinsonová, 2009). Aj slovenská vinohradnícka legislatíva sa inšpirovala touto francúzskou školou a máme zákon č. 313/2009 Z.z. o vinohradníctve a vinárstve v znení neskorších predpisov, kde sa kladie dôraz pri hodnotení vín aj na jeho vzťah k územiu odkiaľ pochádza. Takto sa pri hodnotení vín vytvoril priestor aj pre vstup geologických vied do tohto procesu (Kraus a Laštincová, 2011). Je isté, že pôda je jedným z uvedených činiteľov, ktorý najviac ovplyvňuje charakter viniča. Preto je aj cieľom tohto príspevku podať akési prvé priblíženie vplyvu geochemického prostredia vybraných vinohradníckych rajónov Malokarpatskej vinohradníckej oblasti na originalitu vín z aspektu pôdy.

Podľa vyššie citovaného zákona sa slovenský vinohradnícky región člení na šesť vinohradníckych oblastí, z ktorých Malokarpatská vinohradnícka oblasť je rozlohou najväčšia (5 369 ha) a z aspektu historického najstaršia pestovateľská oblasť. Rozdeľuje sa na 12 vinohradníckych rajónov a 119 vinohradníckych obcí. Objektom tohto príspevku je oblasť, piatich vinohradníckych rajónov, v ktorej sa nachádzajú malokarpatské vinohrady v užšom slova zmysle rozprestierajúce sa na JZ svahoch Malých Karpát od Bratislavy po Horné Orešany. Pôdnym typom viníc tejto oblasti sú kultizeme - kambizeme.

Hlavným pôdotvorným substrátom sú granitoidy, na ich elúviách sú napr. vinohrady v okolí Bratislavy, Rače, Sv. Jura, Limbachu, Pezinka či Modry. Na tvorbe pôdy viníc pri Dubovej a Doľanoch sa ako pôdotvorný substrát uplatnili kryštalické bridlice, najmä fylity, v okolí Orešian k nim pristupuje aj spodnotriasový kremenec. V časti pezinského a doľanského rajónu (napr. Budmerice, Viničné, Slovenský a Chorvátsky Grob) sa uplatnili i sedimenty najmladšieho neogénu a kvartéru. Originálne víno od Horných Orešian sa dopestuje na vápenato hlinitej pôde, ktorá vznikla na vápencoch jury (Mišík, 1996).

Kvantitatívne údaje o obsahoch niektorých makroživín a mikroživín v pôde sledovanej oblasti ako aj o pH<sub>H2O</sub> pôd boli získané z projektu LIFE 10 ENV/SK/086, ktorý sa rieši na ŠGÚDŠ (www.geology.sk/geohealth). Použili sa údaje z katastrov vinohradníckych obcí, ktoré sú uvedené vo vysvetlivkách tabuľky. Je to samozrejme pomerne hrubá extrapolácia, no zahŕňa a zohľadňuje v sebe aj vinohradnícke hony v daných katastroch. Pre bratislavský rajón boli k dispozícii len údaje za celé okresy (Bratislava III a IV) a nie jednotlivito pre 5 obcí. Údaje boli konfrontované s údajmi Geologického atlasu SR, časť pôdy (Čurlík a Šefčík, 1999) s presnosťou, ktorú umožňovala malá mierka atlasu. Excerptované údaje rozsahu obsahov (min. a max. obsahy zo súboru vinohradníckych obcí daného rajónu) sú uvedené v Tab. 1. Pokiaľ ide o makroživiny, ich obsahy v jednotlivých sledovaných vinohradníckych rajónoch sú pomerne vyrovnané, z dôvodu predpísaného rozsahu tohto príspevku nie je možné ich z geochemického aspektu bližšie charakterizovať. Ako však uvádzajú Bezák a Suk (1999) v celej Malokarpatskej vinohradníckej oblasti je deficit P, Mg a okrem vápencových oblastí aj Ca (tu je aj deficit K). Taktiež mikroživiny Cu a Zn sú podľa týchto autorov v deficite. Sú však aj iné názory (Kraus, osobné oznámenie). Na druhej strane je obsah B vo všetkých častiach priaznivý. Hodnoty pH zodpovedajú pôdotvorným substrátom, resp. materským horninám, z ktorých tieto pôdy vznikli. K vyšším hodnotám pH v bratislavskom rajóne

môže prispievať piesok a piesčité vápenec (vinice nad Devínom), v prípade orešanského rajónu sa môže prejavovať vplyv vápenca. Zaujímavé sú však obsahy B v orešanskom rajóne, tieto sú v priemere o 20 % vyššie ako v ostatných sledovaných rajónoch. Ponúka sa vzťahovať tieto obsahy k jedinečnému červenému vínu z Orešian – Modrému Portugalu. Potom je však na mieste aj otázka – a čo ostatné jedinečné originálne červené vína Malokarpatskej vinohradníckej oblasti, račianska Frankovka modrá či Frankovka zo Skalice – známy skalický rubín. Pokiaľ ide o Raču, údaje v tabuľke sú ovplyvnené sumárnou hodnotou okresu Bratislava III. No ak excerptujeme z Geochemického atlasu (Čurlík a Šefčík, 1999) údaje pre bór v A-horizonte pôd lokalilty Rača, získame rozpätie jeho obsahov 61 – 73 mg.kg<sup>-1</sup>.

Podobne pre skalický vinohradnícky rajón (podoblasť Záhoria, Malokarpatská vinohradnícka oblasť), kde sa ako pôdotvorný substrát uplatnili ílovité bridlice a pieskovce flyšového pásma, má rozsah obsahov B rozmedzie 48,6 – 66,4 mg.kg<sup>-1</sup> (údaje z [www.geology.sk](http://www.geology.sk)). V oboch týchto rajónoch sú obsahy B v pôde porovnateľné s orešanským rajónom, teda bór, ktorý má veľký význam pri raste viniča a vytváraní kvalitatívnych parametrov hrozna, môže byť jedným zo signifikantných prvkov – mikroživín pre jedinečnosť pestovaných červených odrôd viniča v Malokarpatskej vinohradníckej oblasti. Samozrejme toto je len jeden námet do ďalších aspektov skúmania zloženia prírodného prostredia viníc vo vzťahu k originalite tam dorábaných vín.

| Rajón        | K %               | Ca %                  | Mg %                   | P %                    |
|--------------|-------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Bratislavský | 1,84–1,86         | 1,78–2,09             | 0,86–1,06              | 0,083–0,086            |
| Pezinský     | 1,83–1,92         | 1,03–2,61             | 0,73–1,18              | 0,097–0,110            |
| Modranský    | 1,82–1,92         | 0,85–1,56             | 0,67–0,82              | 0,089–0,100            |
| Dol'anský    | 1,67–1,91         | 0,86–1,05             | 0,61–0,72              | 0,078–0,104            |
| Orešanský    | 1,69–1,93         | 0,84–1,42             | 0,57–0,69              | 0,067–0,077            |
|              |                   |                       |                        |                        |
| Rajón        | pH <sub>H2O</sub> | B mg.kg <sup>-1</sup> | Zn mg.kg <sup>-1</sup> | Cu mg.kg <sup>-1</sup> |
| Bratislavský | 6,01–6,60         | 48,6–50,9             | 66,0–76,8              | 18,8–34,5              |
| Pezinský     | 4,31–6,91         | 50,9–60,1             | 73,4–91,4              | 32,5–71,8              |
| Modranský    | 4,36–6,08         | 51,0–57,8             | 81,9–91,3              | 19,4–58,0              |
| Dol'anský    | 4,13–5,92         | 52,2–64,2             | 56,6–79,3              | 16,9–27,7              |
| Orešanský    | 5,24–6,43         | 61,6–74,8             | 54,2–75,0              | 18,8–21,4              |

Tab. 1 Minimálne a maximálne obsahy makroživín, mikroživín a hodnoty pH<sub>H2O</sub> v pôdach vybraných vinohradníckych rajónoch Malokarparskej vinohradníckej oblasti

Vysvetlivky: vybraté vinohradnícke obce v uvedených vinohradníckych rajónoch – *bratislavský*: Nové mesto, Rača, Vajnory, Devín, Karlova Ves; *pezinský*: Chorvátsky Grob, Limbach, Pezinok, Slov. Grob, Sv. Jur, Viničné; *modranský*: Dubová, Modra, Píla, Šenkvice, Vinosady; *dol'anský*: Budmerice, Častá, Dol'any, Štefanová, Vištuk; *orešanský*: Borová, Dlhá, Dolné a Horné Orešany, Košolná, Ružindol, Suchá nad Parnou, Zvončín.

**Pod'akovanie:** Táto práca vznikla v rámci riešenia projektu Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/1155/12.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

Bezák, V., Suk., M., 1999: Kameň a víno. Geologická služba SR, Bratislava, 67 s.  
 Čurlík, J., Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. MŽP SR a VÚPOP, Bratislava, 99 s.

Johnson, H., Robinsonová, J., 2009: Svetový atlas vína. Ikar, Bratislava, 400 s.

Kraus, I., Laštincová, J., 2011: Slovenské vinohradníctvo a jeho terroir očami geológa. Vinič a víno, 2, 43–45.

Mišík, M., 1996: Slovenské vína a vinohrady z hľadiska geológie. Mineralia Slovaca, 28, 6, Geovestník, 14.

[www.geology.sk/geohealth](http://www.geology.sk/geohealth)

Zákon č. 313/2009 Z.z. o vinohradníctve a vinárstve



## POTREBA INTEGROVANÉHO PRÍSTUPU V GEOCHEMICKOM ŠTÚDIU KRAJINY V SYSTÉME PÔDA – VODA

Ján Čurlík, Ondrej Ďurža

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochemie  
Mlynská dolina, Bratislava, jcurlik@mail.t-com.sk, durza@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Rámcová smernica EÚ o vode predstavuje základné východisko európskej politiky pre hospodárenie s vodou na úrovni povodí (krajiny) a do legislatívneho rámca bola zahrnutá prvýkrát. Jej cieľom je dosiahnuť dobrú kvalitu a potrebnú kvantitu povrchových a podzemných vôd. Sedimenty a pôdy tvoria základnú, integrálnu a dynamickú časť riečnych bazénov. Pôda, voda, vegetácia a klíma sú totiž súčasťou vzájomne spätého systému – krajiny. Integrovaný prístup k poznaniu tohto systému v historickom kontexte, poskytuje oveľa lepší obraz o funkčnosti krajiny a jej zmenách, ako len poznanie jednotlivých komponentov tohto systému. Predovšetkým chápanie pôdy ako priestorovo-teritoriálneho systému v krajine, v ktorom laterálna vodná migrácia látok hrá veľmi dôležitú úlohu, môže pomôcť porozumieť a riešiť nepriaznivé dopady degradačných a klimatických zmien na jednotlivé zložky životného prostredia, najmä na povrchové a podzemné vody. Ak zanedbáme špecifické funkcie pôd, akými sú prostredie života, transformačné funkcie a s tým spojené prepady a zdroje kontaminujúcich látok, obvykle dochádzame aj k nesprávnym záverom o dosiahnutom stave vôd. Stav vôd a pôd ovplyvňujú prírodné faktory akými sú geológia a klíma a tiež aktivity človeka. Práve ľudské aktivity a klimatické zmeny sú hnacími silami spôsobujúcimi tlak na terestriálne a akvatické prostredie. Klimatické zmeny sú reálnou skutočnosťou. Tie zrejme povedú k zmenám hydrologických režimov riek, odnosu sedimentov a pôd a k zmenám hydrologie aluviálnych systémov. Práve z toho môžu rezultovať nepriaznivé dopady na akvatické ekosystémy. Zachovanie života a biodiverzity na Zemi závisí od našej schopnosti zachovať integritu ekologických procesov, ktoré sú odrazom biogeochemického vývoja spojeného s kolobehom vody, energie a dynamiky živín (makro- a mikroprvkov) v krajine (v povodí, riečnom bazéne).

Cieľom tohto príspevku je prezentovať koncepčný rámec, do ktorého je potrebné vkladať úvahy o možných dlhodobých rizikách pre krajinu, zároveň na jednotlivých prípadových štúdiách zo Slovenska poukázať najmä na potrebu integrálneho prístupu k ochrane v systéme pôda – voda, lebo predovšetkým tieto zložky sa navzájom podmieňujú a ovplyvňujú. Pre túto integrálnu ochranu je potrebné identifikovať charakteristiky, ktoré potrebujeme na vysvetlenie schopnosti krajiny (ekosystému, povodia) kumulovať a udržiavať resp. uvoľňovať a mobilizovať látky. To sa reálne prejavuje a odráža na diferenciácii chemického zloženia pôd a podzemných vôd aj mimo stanovišťa, často ďaleko od zdrojov kontaminácie. Dlhodobé riziká, najmä prechody látok z pôd do rastlín, do vody a ľudského organizmu nie sú dostatočne identifikované a preštudované. Nepriaznivé dopady na jednotlivé zložky životného prostredia cez pôdy, sú spojené s postupnou zmenou kolobehov hlavných prvkov (uhlíka, dusíka a síry), ktoré kontrolujú kapacitné (intenzitné) faktory celého systému – teda krajiny (ekosystému, povodia).

### MATERIÁL A METÓDY

Systematické geochemické štúdium prebieha na Slovensku zhruba 20 rokov a zahŕňa výsledky niekoľkých veľkých programov:

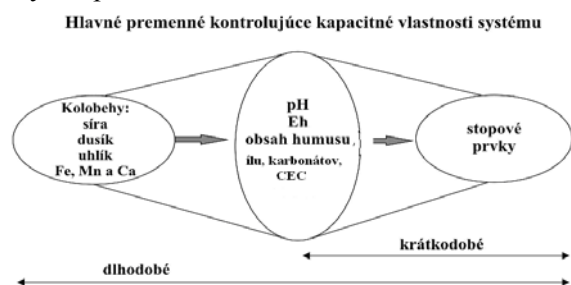
- Geochemický atlas SR (horniny – Marsina et al., 1996; podzemné vody – Rapant et al., 1996; biota – Maňkovská, 1996; riečne sedimenty – Bodíš a Rapant, 1999; pôdy – Čurlík a Šefčík, 1999; prirodzená rádioaktivita – Daniel et al., 1999).
- Súbor máp geologických faktorov životného prostredia SR ( $M = 1 : 50\,000$ ) z jednotlivých regiónov Slovenska (v súčasnosti okolo 3/5 celého územia).
- Jednotlivé čiastkové geochemické projekty na poznanie kontaminácie pôd (Čurlík et al., 2011), poznatky z atlasu ťažkých minerálov SR (Bačo et al., 2004), ako aj projektov zameraných na poznanie zdravotných a ekologických rizík (Rapant et al., 2010).

Aj v celosvetovom meradle predstavujú získané výsledky veľmi bohatú databázu údajov. Dá sa z nich dedukovať vzťah k jednotlivým litopedologickým zvláštnostiam Slovenska, ale aj k rozdielnym zdrojom geogénnej a antropogénnej kontaminácie. Syntéza týchto poznatkov tvorí aj základ tohto príspevku.

### KONCEPČNÝ MODEL PRE POSUDZOVANIE MIGRÁCIE PRVKOV V KRAJINE

Z krátkodobého hľadiska je niekedy dostatočné pochopiť ako hlavné premenné (pH, oxidačno-redukčný potenciál, CEC, mechanické zloženie, objemová hmotnosť, teplota, kvantita a kvalita ílu, organických látok, prítomnosť oxihydroxidov Fe, Mn a Al, prítomnosť karbonátov a solí), ovplyvňujú biogeodynamiku chemických prvkov v pôdach. Senzitívne, kontaminované pôdy sa môžu na určitom stanovišti, aj v kratšom časovom meradle, prejavíť kontamináciou rastlín alebo podzemných vôd ako bezprostredných receptorov. Avšak v mnohých prípadoch súčasný dopad na tieto receptory je malý (Salomon a Stigliani, 1995).

Avšak z dlhodobého hľadiska a na ekosystémovej úrovni (úrovni povodia, krajiny) je potrebné poznať faktory kontrolujúce kapacitu celého systému, ktoré ovplyvňujú kolobehy hlavných prvkov (N, C, S) (Obr. 1). Medzi také patria zmeny obsahu organických látok, oxidačno-redukčných a acido-bázických procesov i zmeny eróžno-denudačných procesov, ktoré prispievajú k mobilite a k laterálnej migrácii prvkov v krajine. Pre pochopenie týchto procesov v krajine je potrebné definovať problém takpovediac „zhora nadol“ a identifikovať charakteristiky potrebné na vysvetlenie schopnosti krajiny (ekosystému, povodia) kumulovať a udržiavať kontaminujúce látky, resp. ich uvoľňovať a mobilizovať.



Obr. 1 Hlavné faktory kontrolujúce kapacitné vlastnosti systému (Salomon a Stigliani, 1995).

V dlhodobom časovom meradle, sú ovplyvnené iné zraniteľné receptory, vody, pôdy, aj mimo stanovišťa, často ďaleko od zdroja kontaminácie (Adriano, 2001). Kyslé banské vody,

vody hald a odkalísk, vody zo skládok, transportujú rozpustené a suspendované zložky v povrchových (v pôdnych) a v podzemných vodách. Tie sa ukladajú na vhodných geochemických bariérach (sorpčných, výparných, oxidačno-redukčných), v rôznych vzdialenostiach od zdroja (Čurlík a Jurkovič, 2012). Pomerne veľký okruh kontaminantov z banskej činnosti, priemyslu, spaľovania fosílnych palív, z poľnohospodárstva a cezhraničného transportu podmienil vznik difúzných kontaminácií, ktoré poškodzujú pôdne funkcie ako sú kvalita pôd, ich pufrčné a filtračné schopnosti.

Cez atmosféru sa cezhraničným transportom alebo z lokálnych zdrojov dostávajú do pôd stopové prvky (Pb, Cd, Hg, As, Cu, Zn, ai.), ktoré prekračujú kritické limity pre pôdu. Tie sa koncentrujú najviac vo vysokohorských pôdach, kde sa uplatňujú viaceré prepadové mechanizmy. Vysokohorské pôdy súčasne podliehajú acidifikácii, ktorá spôsobuje ich mobilizáciu do vôd a do pôd.

V súvislosti s tým považujeme za vhodné poukázať na niektorých prípadových štúdiách zo Slovenska (Čurlík, 2011) ako môže integrujúci princíp v systéme pôda – voda osvetliť geochemickú diferenciáciu látok a s ňou spojenú zonálnosť procesov krajinné, redistribúciu antropogénne vnášaných prvkov (As, Pb, Cd a Ni), ich kumuláciu na vhodných geochemických bariérach, ako aj kumulatívnu koncentráciu látok. V prednesenej prednáške je uvádzaný aj príklad difúznej geogénnej kontaminácie Cr a Ni, ktorá vplýva na ich bazálne geochemické obsahy a charakter distribúcie v pôdach Slovenska.

### ZÁVER

Hrozby pre životné prostredie sú spoločné pre všetky alebo prinajmenej pre niekoľko zložiek prírodného prostredia, akými sú povrchové a podzemné vody, sedimenty a pôdy. Aby sme zamedzili alebo redukovali negatívne dopady ľudskej činnosti na tieto zložky, musíme voliť integrovaný prístup a ich ochranu. Manažment krajiny (povodí) musí pritom vychádzať z podrobného poznania funkčnosti celého systému.

V tejto súvislosti musí byť pôda vnímaná ako multifunkčný priestorovo-teritoriálny systém, ktorý plní funkciu základného segmentu globálnych biogeochemických kolobehov (C, N, vody, stopových prvkov), ale aj kľúčovej zložky pre kumuláciu, filtráciu a transport kontaminantov. Globálne klimatické zmeny, zmeny využitia zeme a poľnohospodárskeho využitia pôd môžu mať ďalekosiahle zmeny na kvalitu a kvantitu vody. Súčasné poznatky o individuálnych subsystémoch

nie sú dostatočné na posúdenie týchto dopadov. Len pochopenie geochemických procesov v krajine môže poskytnúť bázu pre integrovaný manažment povodí, pre potreby ochrany kvality a kvantity vôd.

Migrácia látok v krajine sa reálne prejavuje a odráža v diferenciácii chemického zloženia pôd a podzemných vôd často ďaleko od zdrojov kontaminácie. Táto laterálna migrácia je dlhodobý fenomén, ktorý podlieha základným geochemickým princípom a pravidlám hypergennej migrácie. Rozpracovanie poznatkov o tejto laterálnej migrácii sa musí zakladať na poznaní funkčných geochemických väzieb v systéme pôda – sediment – rieka – podzemná voda.

*Pod'akovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0231-07.*

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Adriano, D.C., 2001:** Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag, Berlin, 533 p.
- Bačo, P. a kol., 2004:** Reinterpretácia šlichového prieskumu na území Slovenska. Štátny geologický ústav D. Štúra, MŽP SR, Bratislava, 119 s.
- Čurlík, J., 2010:** Landscape geochemical aspects of soil contamination, some principles and case studies in Slovakia. Contaminated sites, Bratislava, Conference Proceedings. Ekotoxikologické centrum Bratislava, s.r.o., Vol. 1. Scientific papers, 15–22
- Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, E., Hodossyova, R., Kolesár, M., 2011:** Geogénna kontaminácia chrómom a nikelom a „serpentinické“ pôdy v oblasti centrálno-karpatského paleogénu východného Slovenska. Mineralia Slovaca, Vol.43, 4 (2011), 365–376
- Čurlík, J., 2011:** Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. Suma Print, Bratislava, 463 s.
- Čurlík, J. & Jurkovič, E., 2012:** Pedogeochémia. Vysokoškolská učebnica, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Bratislava, 228 s.
- Geochemický atlas SR Časť I - VI (Kolektív autorov), MŽP SR, 1996-1999**
- Rapant, S., Letkovičová, M., Cvečková, V., Fajčíková, K., Galbavý, J., Letkovič, M., 2010:** Environmentálne a zdravotné indikátory Slovenskej republiky. ŠGÚDŠ Bratislava, 245 s.
- Salomons, W. & Stigliani, W. M., 1995:** Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments: Risk Assesment of Delayed And Non-Linear Responses. Springer-Verlag, 352 p.

# APLIKÁCIA CHAOSU NA INTERPRETÁCIU CHEMICKÉHO ZLOŽENIA RYOLITOVÝCH MAGIEM JASTRABSKEJ FORMÁCIE

Rastislav Demko<sup>1</sup>, Adrián Biroň<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Štátny Geologický Ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava, rastislav.demko@geology.sk

<sup>2</sup>Slovenská akadémia vied, Ďumbierska 1, Banská Bystrica, biron@savbb.sk

## ÚVOD

Teória CHAOSU v súčasnosti od svojho vzniku vstúpila okrem známeho umeleckého znázornenia rozmanitých bizarných atraktorov pravdepodobne do všetkých vedných a technických odvetví počínajúc matematikou, prírodovednými vedami a končiac humanitnými smermi.

Predložený príspevok sa snaží ukázať jednu z jej aplikácií pri interpretácii geochemických údajov, ktoré vykazujú určitý stupeň zdanlivo „nelogického“ usporiadania. Príklad čerpá z geochemického a petrologického štúdia neogénnych ryolitov jastrabskej formácie „RJF“ (Demko & Biroň, 2009; Demko, 2010), ktorá patrí do vulkanického aparátu stredoslovenských neovulkanitov Západných Karpát.

**Charakteristika ryolitov JF:** Petrografické štúdia RJF ukázali, že ryolitové horniny možno rozdeliť na základe kvality asociácie porfyrických výrastlíc na plagioklasové, plagioklas - sanidínové a sanidínové typy (Forgáč, 1970; Lexa, et al., 1998; Konečný et al., 1998; Demko & Biroň, 2009). S porfyrickými živcami asociujú biotity, amfiboly, kremene a sporadické Fe-Ti oxidy. Chemické zloženie radí ryolity JF k peralumíniovým vysokodraselným typom. Geochemické štúdium identifikovalo výraznú systematickú magmatickú variabilitu stopových prvkov REE, LILE, HFSE ale s identickým zložením rádiogénnych izotopov  $\epsilon Nd_{12,5}$  (-3,2; -3,7), svedčiac o ich petrogenetickej jednotnosti (Demko, 2010). Táto geochemická rozmanitosť je generovaná spôsobom vzniku – pretavenie trachyandezitových nie úplne solidifikovaných plutónov v zemskej kôre a magmatickou diferenciáciou materskej magmy ryolitových hornín v podmienkach polybarickej frakcionácie v magmatických krboch (Demko, 2010; Demko & Biroň, 2009).

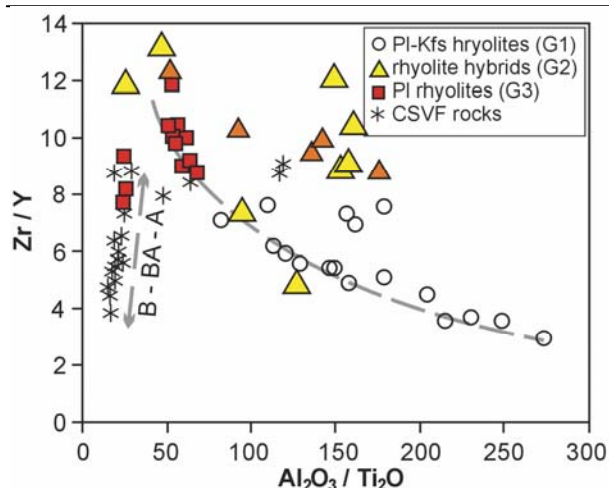
Magmatická diferenciácia primárnych „ryolitových“ magiem nesie svoj podpis v identifikovaných geochemických trendoch v systéme Rb-Ba-Sr-Zr-Ti-Nb-Y. Jednotlivé prvky sú počas diferenciácie kontrolované kvalitou kryštalizujúcej asociácie minerálov, sanidín

kontroluje Ba, plagioklas Sr, Zr-Y-HREE vstupujú do zirkónu a Rb sa správa výrazne inkompatibilne. Ba a Sr sa správajú inkompatibilne do nástupu kryštalizácie Pl alebo Kfs. Ti je kontrolovaný prednostne biotitom. Zr je kontrolované obsahom zirkónu a významne pozitívne koreluje s modálnym obsahom porfyrických výrastlíc. Príčinou je ranná kryštalizácia zirkónu, ktorý inkorporuje do svojej mriežky skoro všetok Zr, čím sa zirkón stáva dominantným rezervoárom Zr. Tieto vlastnosti transformované do pomerov Ba/Rb, Sr/Rb, Zr/Rb, Zr/Y, Zr/Ti, Al/Ti, Eu/Eu\* sa premietajú do významných lineárnych a nelineárnych trendov, ktoré je nutné chápať ako diferenciačné (Obr. 1).

**Geochemické skupiny ryolitov** označené ako G1, G2, G3 resp. G4 predstavujú skupiny ryolitových telies, ktoré sa navzájom líšia stupňom magmatickej diferenciácie. Okrem ich systematickej geochemickej variability pri relatívnej diferenciacii  $G1 > G3$  existuje priame prepojenie s petrografickými typmi, pričom G3 korešponduje s plagioklasovými, G1 s plagioklas sanidínovými a sanidínovými typmi. Skupiny G2 a G3 majú hybridnú povahu. Rozmiestnenie geochemických skupín ryolitov v priestore vulkanickej provincie JF má taktiež svoje pravidlá (Demko & Bazarnik, 2010).

**Predloženie problému:** Napriek petrogenetickej príbuznosti skupín ryolitových hornín (totožné  $^{87}Sr/^{86}Sr$ ;  $\epsilon Nd_i$ ), významným geochemickým koreláciám prakticky celej chémie vo vnútri každej skupiny G1-2-3-4 a významným diferenciačným trendom, existujú odchýlky, ktoré sa nedajú vysvetliť jednoduchým diferenciačným modelom vývoja  $G3 \rightarrow G2$ ,  $G4 \rightarrow G1$  (Obr. 1). Uvedený problém naznačuje prítomnosť existencie magmatického procesu, ktorý dokáže tieto zdanlivo chaotické zmeny generovať. Rekonštrukcia a identifikácia procesu porovnávaním chemického zloženia na úrovni prvok – prvok (Rb-Ba) alebo pomer – pomer (Ba/Rb-Sr/Ba) je náročná, resp. ťažko preukázateľná a naznačuje vyšší stupeň komplexnosti magmatického systému.





Obr. 1 Vývoj pomeru Zr/Y v závislosti od diferenciačného indexu Al/Ti. \* CSVF bazalty andezity a rhyolity stredoslovenských neovulkanitov, – údaje od Harangy et al. (2007).

### METODIKA

Riešenie vzťahov medzi jednotlivými trendmi a ich odchýlkami si vyžaduje komplexnú vizualizáciu s citlivosťou na dynamický vývoj. Pre tento účel sú vhodné pomery Ba/Rb, Sr/Rb, Zr/Rb, Al/Ti, Zr/Y. Problémom je ich komplexné znázornenie a rôzne číselné intervaly alebo mierky, v ktorých sa ich hodnoty pohybujú.

Ponúkajúcim riešením je použitie ternárnej projekcie, teda trojfázového priestoru znázorneného v 2D. Na zvýšenie komplexnosti je do projekcie zakomponovaný dodatočný „časový“ diferenciačný faktor D.I.(Zr/Y) určujúci konkrétny chemický vývoj zachytený analyzovanými vzorkami. Priestor sa týmto stáva štvorfázovým.

Riešenie samotnej chemickej trajektórie je riešené použitím aproximačného trendového znázornenia grafu, ktorý predstavuje už reálnu približnú rekonštrukciu atraktora.

Postup konštrukcie komplexnej chemickej trajektórie začína určením diferenciačných pomerov a vzostupné usporiadanie vzoriek podľa získaných hodnôt. Každé vzorke je následne priradené celé číslo zodpovedajúce ich poradiu. Náhradou pomerov hodnôt analyzovaných prvkov X/Y za celočíselné poradie D.I.(X/Y) sa obory premenných pohybujú v rovnakom intervale.

Postup sa zopakuje pre každý pomer zvlášť a ukončí sa záverečným konečným usporiadaním podľa Zr/Y a určením príslušných D.I.(Zr/Y). Získané hodnoty D.I. sú použité ako projekčné premenné do ternárnej projekcie. Štvrtá premenná D.I.(Zr/Y) určuje záverečné usporiadanie a znázorňuje trajektóriu vývoja chemického systému (Obr. 2).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

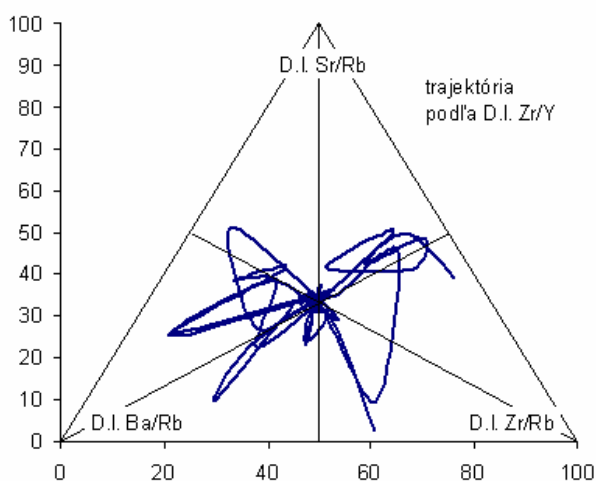
Znázornená trajektória („textúra reality“) vývoja chemického rhyolitového systému (Obr. 2) má niekoľko dôležitých vlastností, ktoré majú interpretačnú hodnotu.

1) Trajektória nemá svoj typický začiatok a ukončenie, tie sú dané len prvou a poslednou hodnotou, ale sa vracia naspäť od diferencovaného k primitívnejšiemu zloženiu D.I.(Sr/Rb) alebo D.I.(Zr/Rb).

2) Trajektória prebieha cez stred projekcie (50-50).

3) Lalokovitý charakter trajektórie je určený pohyblivosťou všetkých projekčných parametrov.

4) Laloky sú z časti symetrické podľa osy uhla pri D.I.(Ba/Rb), ale taktiež od nej odbiehajú.



Obr. 2 Pribeh geochemického atraktora v ternárnej projekcii. V skutočnosti sa jedná o štvorfázový geochemický priestor, kde D.I. (Zr/Y) slúži ako „časový faktor“ a určuje trajektóriu atraktora. Vstupné hodnoty sú uvedené v Tab. 1.

Interpretácia priebehu krivky (trajektórie) si vyžaduje vysvetliť kolísanie hodnôt vstupných pomerov, ktoré sú založené na Ba, Sr, Zr, Y. Vychádzajúc z počiatočnej petrogenetickej jednotnosti rhyolitových vzoriek (rovnaké  $\epsilon_{Nd_{12.5}}$  - Demko, 2010) je systém modifikovateľný len rôznym stupňom diferenciácie, ktorý zahŕňa stupeň diferenciácie liquidu, spôsob kryštalizácie (frakčný alebo rovnovážny, jednorázový, kontinuálny alebo etapovitý) a kumulátovej extrakcie. Principiálnymi rezervoármi pre Ba, Sr, Zr, Y sú sanidín, plagioklas a zirkón. Biotit, kremeň a amfibol, ktoré sú súčasťou porfyrických asociácií, nemajú na vývoj tohto systému vplyv.

Odpoveďou, ktoré z uvedených podmienok pri magmatickej diferenciácii prevládali, sú samotný tvar a priebeh atraktora.

a) V prípade rovnovážnej kryštalizácie bez kumulátovej extrakcie bude morfológia atraktora

blízka bodu, ktorý by zodpovedal modálnym normatívnym porpciám Pl, Kfs, Zrn.

b) Podmienky chemickej diferenciácie, ktorá je diktovaná úspešnou extrakciou kumulátu by viedli k trajektórii zodpovedajúcej krivke líniového priebehu. V ternárnej projekcii by zodpovedala osy uhla pri D.I.(Ba/Rb). Priebeh trajektórie by mal svoj diskretný začiatok a ukončenie.

Priebeh trajektórie a jej posun do centra projekcie (1:1:1) ukazuje, že časť ryolitových hornín nebola ovplyvnená úspešnou extrakciou kumulátu.

Rôzny stupeň diferenciácie týchto hornín je kompenzovaný adekvátnym obsahom fenokrystov.

Uzavretosť trajektórie a pohyb všetkých projekčných parametrov dokladajú variabilné % obohacovania a ochudobňovania o plagioklas, sanidín a zirkón, pričom proporcie Pl/Kfs nie sú konštantné.

Aby boli splnené všetky uvedené podmienky, tak diferenciácia ryolitov si žiada podmienky rovnovážnej kryštalizácie (dominuje) s variabilným % kumulátovej extrakcie. Selektívne obohacovanie a ochudobňovanie o Pl, San, Zrn si vyžaduje existenciu polybarickej kryštalizácie so samostatnou kryštalizáciou plagioklasu a samostatnou kryštalizáciou sanidínu. Cyklický vývoj trajektórie naznačuje miešanie medzi diferencovanou taveninou a polybarickými frakciami fenokrystov. *Navrhovaný proces prebiehal v dôsledku flotačnej separácie a kontaminácie porfyrických fáz počas synerupčného pohybu ryolitovej magmy.*

## ZÁVER

Predložený model vzniku zmiešaných fenokrystových asociácií v porfyrických vulkanických horninách nie je ničím novým, ale je prirodzeným a očakávaným. Vymenované fenomény miešania sú pozorované aj petrograficky. Za progres možno považovať nový komplexnejší prístup spracovania a interpretácie geochemických dát, pretože CHAOS, ktorý má svoje pravidlá, možno pri dostatočnom porozumení problému využiť prakticky na každom kroku.

**Pod'akovanie:** Spracované analýzy boli realizované v rámci úlohy MŽP 15 06: „Mapy

*paleovulkanickej rekonštrukcie ryolitových vulkanitov Slovenska a analýza magmatických a hydrotermálnych procesov". Práca vznikala aj vďaka podpore Operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme (ITMS: 26220120064).*

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Forgáč, J., 1970:** Geochémia ryolitov na Slovensku. Zbor. Geol. Vied, rad ZK, 12, 137–192.
- Harangi, S., Downes, H., Thirlwall, M., Gméling, K., 2007:** Geochemistry, Petrogenesis and Geodynamic Relationships of Miocene Calc-alkaline Volcanic Rocks in the Western Carpathian Arc, Eastern Central Europe. *J. Petrology*, 48, 2261–2287.
- Konečný, V., Lexa, J., Halouzka, R., Hók, J., Vozár, J., Dublan, L., Nagy, A., Šimon, L., Havrila, M., Ivanička, J., Hojstričová, V., Mihaliková, A., Vozárová, A., Konečný, P., Kováčiková, M., Filo, M., Marcin, D., Klukanová, A., Liščák, P., Žáková, E., 1998:** Vysvetlivky ku geologickej mape Štiavnických vrchov a Pohronského Inovca (štiavnický stratovulkán). Geologická služba SR, Bratislava.
- Lexa, J., Halouzka, R., Havrila, M., Hanzel, V., Kubeš, P., Liščák, P., Hojstričová, V. 1998:** Vysvetlivky ku geologickej mape Kremnických vrchov. Geologická služba SR, Bratislava.
- Demko, R. & Biroň, A., 2009:** Asociácie intratelurických fáz v neogénnych ryolitoch jastrabskej formácie Stredoslovenských neovulkanitov. *Petros*, zborník abstraktov, Katedra mineralógie a petrológie PriF UK, Bratislava, 26–30.
- Demko, R. & Bazarnik, J., 2010:** Priestorové rozmiestnenie petrogenetických skupín ryolitov Jastrabskej formácie stredoslovenských neovulkanitov. *Geochémia 2010. Konf. Symp. Sem., ŠGÚDŠ*, Bratislava, 43–46.
- Demko, R., Lexa, J., Koděra, P., Biroň, A., Biroň, A., Smolka, J., Šesták, P., Konečný P., Tuček, E., Ferenc, Š., Bačo, P., Repčiak, M., Kollárová, V., Pipík Kyška, R., Mikušová, J., Kotulová, J., Bystrická, G., Vlachovič J., 2010:** Mapy paleovulkanickej rekonštrukcie ryolitových vulkanitov Slovenska a analýza magmatických a hydrotermálnych procesov. *ZS správa ŠGÚDŠ, archív Geofondu*. 728 s.

Konferencie, sympóziá, semináre – Geochémia 2012

| Vzorky   | Ba/Rb | D.I. (Ba/Rb) | Sr/Rb | D.I. (Sr/Rb) | Zr/Rb | D.I. (Zr/Rb) | Zr/Y   | D.I. (Zr/Y) |
|----------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|--------|-------------|
| NB-021/2 | 0,628 | 1            | 0,153 | 9            | 0,326 | 13           | 2,917  | 1           |
| NB-021   | 0,880 | 3            | 0,210 | 18           | 0,355 | 15           | 3,550  | 2           |
| RH-2     | 1,229 | 9            | 0,214 | 19           | 0,373 | 17           | 3,571  | 3           |
| NB-021/5 | 0,815 | 2            | 0,205 | 17           | 0,361 | 16           | 3,700  | 4           |
| NB-021/4 | 1,005 | 6            | 0,234 | 21           | 0,422 | 24           | 4,500  | 5           |
| Mo-6a    | 2,005 | 18           | 0,299 | 27           | 0,413 | 20           | 4,882  | 6           |
| BR-2     | 0,982 | 5            | 0,256 | 23           | 0,390 | 18           | 5,118  | 7           |
| NB-020/5 | 1,271 | 11           | 0,137 | 5            | 0,261 | 6            | 5,375  | 8           |
| NB-020/4 | 1,364 | 12           | 0,166 | 12           | 0,282 | 7            | 5,437  | 9           |
| NB-025/1 | 1,261 | 10           | 0,153 | 8            | 0,247 | 3            | 5,563  | 10          |
| NB-012/1 | 2,029 | 19           | 0,252 | 22           | 0,325 | 12           | 5,933  | 11          |
| NB-020/1 | 1,190 | 8            | 0,126 | 3            | 0,239 | 1            | 6,200  | 12          |
| Tb-1     | 2,650 | 27           | 0,315 | 28           | 0,457 | 26           | 6,923  | 13          |
| VO-3     | 2,905 | 29           | 0,603 | 32           | 0,553 | 30           | 7,071  | 14          |
| BL-8     | 2,301 | 23           | 0,159 | 10           | 0,315 | 11           | 7,308  | 15          |
| NB-011/4 | 1,383 | 13           | 0,122 | 2            | 0,258 | 5            | 7,400  | 16          |
| JA-1     | 4,132 | 35           | 0,626 | 34           | 0,538 | 29           | 7,538  | 17          |
| ST-1     | 2,542 | 26           | 0,276 | 24           | 0,516 | 27           | 7,615  | 18          |
| NB-010/4 | 1,581 | 14           | 0,135 | 4            | 0,416 | 23           | 7,682  | 19          |
| NB-002/1 | 0,956 | 4            | 0,182 | 15           | 0,347 | 14           | 8,200  | 20          |
| LB-1     | 3,443 | 30           | 0,630 | 35           | 0,776 | 36           | 8,765  | 21          |
| BLT-1    | 4,207 | 36           | 0,670 | 36           | 0,592 | 31           | 8,833  | 22          |
| SZ-2     | 4,027 | 32           | 0,739 | 39           | 0,832 | 37           | 9,000  | 23          |
| JP-7a    | 1,689 | 15           | 0,139 | 6            | 0,243 | 2            | 9,111  | 24          |
| JP-7b    | 1,996 | 17           | 0,185 | 16           | 0,303 | 9            | 9,111  | 25          |
| HL-b2    | 2,702 | 28           | 0,281 | 25           | 0,518 | 28           | 9,118  | 26          |
| NB-013/7 | 1,102 | 7            | 0,149 | 7            | 0,299 | 8            | 9,313  | 27          |
| SK-2a    | 4,207 | 37           | 0,523 | 30           | 0,655 | 33           | 9,500  | 28          |
| VY-2     | 2,525 | 25           | 0,182 | 14           | 0,415 | 22           | 9,824  | 29          |
| NB-024/1 | 5,090 | 41           | 0,850 | 41           | 0,952 | 39           | 9,938  | 30          |
| BLT-2    | 4,044 | 33           | 0,803 | 40           | 0,656 | 34           | 10,000 | 31          |
| HL-b3    | 2,277 | 22           | 0,168 | 13           | 0,408 | 19           | 10,000 | 32          |
| KB-2     | 4,253 | 38           | 0,574 | 31           | 0,953 | 40           | 10,056 | 33          |
| DV-1     | 4,076 | 34           | 0,611 | 33           | 0,670 | 35           | 10,333 | 34          |
| HL-1     | 5,541 | 42           | 1,064 | 42           | 1,326 | 42           | 10,364 | 35          |
| VY-3     | 2,500 | 24           | 0,226 | 20           | 0,413 | 21           | 10,375 | 36          |
| JS-1     | 4,735 | 40           | 0,700 | 38           | 0,618 | 32           | 10,500 | 37          |
| KB-1     | 3,777 | 31           | 0,359 | 29           | 0,864 | 38           | 11,867 | 38          |
| NB-009/2 | 2,179 | 21           | 0,298 | 26           | 0,255 | 4            | 11,909 | 39          |
| BL-6     | 2,106 | 20           | 0,163 | 11           | 0,303 | 10           | 12,125 | 40          |
| PH-3     | 4,547 | 39           | 0,698 | 37           | 0,966 | 41           | 12,357 | 41          |
| NB-015/3 | 1,921 | 16           | 0,105 | 1            | 0,440 | 25           | 13,231 | 42          |

Tab. 1 Tabuľka hodnôt použitých pri rekonštrukcii geochemického atraktora (Obr. 2). Vzorky sú niekoľkokrát usporiadané vzostupne vždy podľa príslušného pomeru Ba/Rb, Sr/Rb, Zr/Rb. Po usporiadaní je vzorkám priradené celé číslo, ktoré zodpovedá ich poradiu, napr. D.I.(Ba/Rb) – diferenciálny index. Finálne usporiadanie tabuľky určuje D.I.(Zr/Y). Farebné označenie vzoriek zdôrazňuje efekt konečného premiešania medzi vzorkami jednotlivých skupín G1 (žltá), G2 fialová, G3(okrová), G4(modrastá). Zdroj analýz je z práce Demko et al. (2010).

## MOBILITY OF ARSENIC AT THE MOKRSKO GOLD DEPOSIT

Petr Drahota

*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Charles University, Albertov 6, 128 43 Prague 2, Czech Republic, drahota@natur.cuni.cz*

## INTRODUCTION

The fate of arsenic (As) in soils, surface water, and groundwater are mainly controlled by redox reactions, adsorption/desorption processes including competitive adsorption (ion exchange, solid phase precipitation), and biological activity. In uncontaminated soils As concentrations rarely exceed 10 mg/kg due to As adsorption by Fe-, Al-, and Mn-(hydr)oxides, clay minerals, and organic matter, or its incorporation in low-solubility minerals such as phosphates. Higher As-concentrations may be associated with geochemical anomalies, which act as steady state sources of As, as well as with anthropogenic sources, including former mines, and industrial sites.

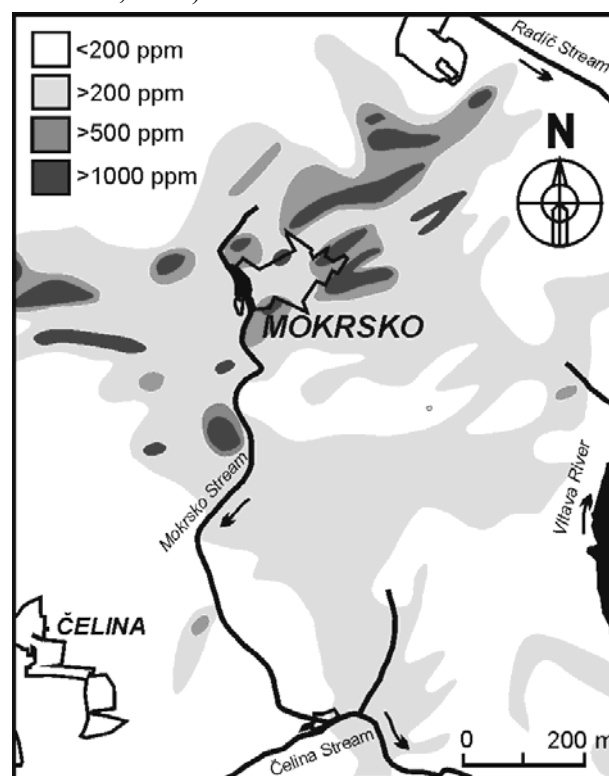
Arsenic geochemical anomalies are widely used in geochemical exploration for Au, W, Sn, and other ore deposits. Arsenic geochemical anomalies also provide examples of long-term regional contamination from which geochemists can learn about the transformations of As-bearing minerals and the mobility of toxic contaminant over long periods of geologic time. A major question concerns the mechanisms underlying the long-term behavior of As in soils during historical times and geological time periods: are the mechanisms similar and can they be modeled in laboratory?

In this paper we illustrate how sorption, dissolution, and precipitation processes involving As interact with each other using the example of a natural, As-enriched geochemical anomaly in central Czech Republic where As is sequestered as sorbed species and crystalline precipitates.

## MOKRSKO GOLD DEPOSIT

The Mokrsko deposit (MD) is unique among European Variscan deposits, both from the economic (Au reserves of about 100 t), and mining (unaffected by mining activities) points of view. The MD is located in Central Bohemia, approximately 50 km south of Prague. Gold-bearing quartz veins and sheeted veinlets are the main types of mineralization in the deposit, which developed in the marginal part of the Variscan

granodiorite (Morávek et al., 1989). The MD is characterized by low sulfide content (generally below 1% by vol.), quartz-dominated gangue with minor calcite and silicate minerals (microcline, amphibole, and biotite) and by a lack of extensive hydrothermal alterations (Morávek et al., 1989). Arsenopyrite (FeAsS) is the most abundant sulfide in the mineralization; pyrite (FeS<sub>2</sub>), pyrrhotite (FeS) and molybdenite (MoS<sub>2</sub>) are less frequent. The large extent of diffusive As contamination around the MWD is indicated by As levels in the soil of >200 mg/kg over approximately 1.12 km<sup>2</sup> (Fig. 1). The concentrations of other metals and metalloids in soil are relatively low and often do not exceed background values (Janatka and Morávek, 1990).



**Fig. 1** Distribution of As in soils (fraction < 0.063 mm of B soil horizon) around the Mokrsko deposit (from Janatka and Morávek, 1990)

The elevated As concentrations in the ore and the mobility of As also constitute a potential environmental hazard with groundwater leaching from saprolite and soils. High concentrations of As in the shallow groundwater were previously

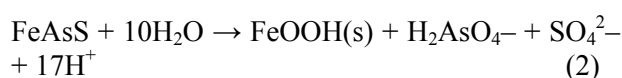
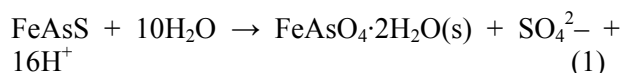


encountered in private wells of the village of Mokrsko (up to 1690  $\mu\text{g/L}$ ) (Jílek, 1985). The highest As concentrations in groundwater were detected in the shallow wells that were used to supply drinking water for residents until the symptoms of As-related peripheral vascular diseases were detected (Jílek, 1985).

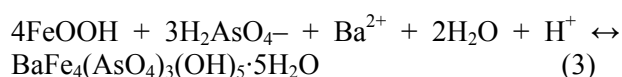
## ARSENIC IN THE SHALLOW SUBSURFACE

### *Arsenic in soil and stream sediment*

Weathering of arsenopyrite-bearing bedrock resulted in soils with As concentrations of up to 6000 mg/kg usually in the lowermost weathered horizon (saprolite) and decreasing to 400–2000 mg/kg in the topsoil, which is slightly acidic (pH = 5.5–6.0) (Filippi et al., 2004; Drahotá et al., 2009). The mineralogical evolution of As-bearing minerals in the weathering profiles starts in the deep saprolite where primary arsenopyrite alters *in situ* to scorodite [ $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] or poorly crystalline As-rich hydrous ferric oxides (HFO) [ $\text{FeOOH}$ ] (eqn. 1 and 2, respectively) (Fig. 2).

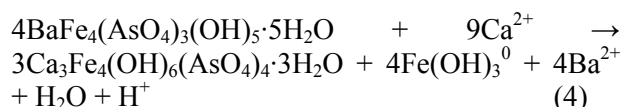


Minerals of the pharmacosiderite supergroup [e.g.,  $\text{BaFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] probably form upon aging, remobilization, and recrystallization of As-rich HFO under near neutral conditions (Fig. 2), under which the HFO is less soluble than scorodite (Majzlan et al., 2012) (eqn. 3).

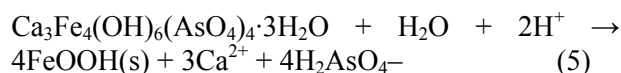


At all studied profiles, quantitative mineralogical analyses have shown that the proportion of As hosted by the pharmacosiderite minerals decreases systematically from the saprolite to topsoil; in the upper soil horizons, the system evolves toward As-rich Fe oxides, probably via solid-state reaction (Drahotá et al. 2009). These observations imply that pharmacosiderite minerals form in the deep saprolite where perennial high dissolved As and Fe concentrations are guaranteed by low groundwater flow. The increasing Fe/As molar ratio and/or decreasing Fe and As concentrations during pedogenesis destabilizes pharmacosiderite and drives its transformation into As-rich Fe oxides (reversed eqn. 3). Although the As-rich Fe oxides are the end-products in this chemical system, arseniosiderite

[ $\text{Ca}_3\text{Fe}_4(\text{OH})_6(\text{AsO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] has previously formed (Drahotá et al. 2009). It is always younger than pharmacosiderite and scorodite which are evidently replaced by massive aggregates and veins of younger arseniosiderite (Fig. 2; eqn. 4).



At the Mokrsko site, Ca in the weathering solution is derived from the dissolution of carbonate minerals during pedogenesis. Carbonates buffer the pH of the solutions at about 7–8 and thus the formation of arseniosiderite occurs at near-neutral to slightly alkaline condition. As pedogenesis proceeds, the ratio of arseniosiderite to pharmacosiderite in the soil profiles increases from the saprolite upward, however, arseniosiderite disappears in the topsoil horizons (Drahotá et al. 2009). In the topsoils, arseniosiderite most likely transforms to As-bearing Fe oxides while buffering acidity (eqn. 5).



In summary, the evolution of secondary arsenic minerals in the organic-poor oxidizing soil at the Mokrsko can be described by the sequence (arsenopyrite)  $\rightarrow$  (scorodite, As-rich HFO)  $\rightarrow$  (pharmacosiderite)  $\rightarrow$  (arseniosiderite)  $\rightarrow$  (As-bearing Fe oxide).

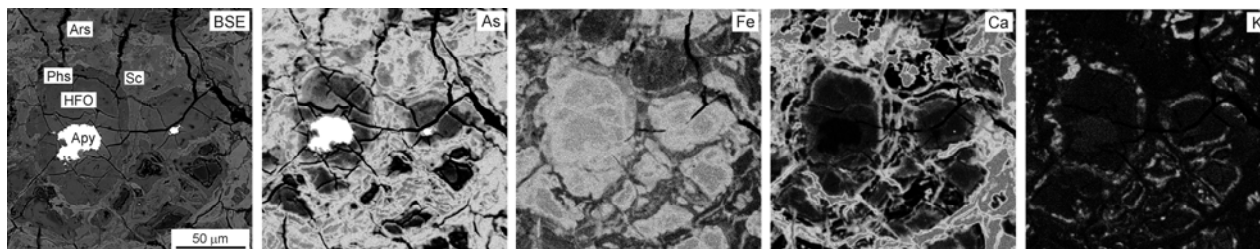
A minor amount of As-bearing goethite and arseniosiderite was also detected in the organic-rich stream sediments. In addition to these minerals, many organic aggregates and large organic particles contain yellow-orange powdery coatings with only As and S peaks in the EDS analysis (Fig. 3), indicative of As sulfide, realgar [ $\text{As}_4\text{S}_4$ ], confirmed by XRD and Raman microspectroscopy. Thermodynamic calculations show that formation of realgar is possible at ambient temperature depending on the activity of the sulfide and As, and on the system pH and Eh (O'Day et al., 2004). However, previous studies have also noted the difficulty in precipitating crystalline realgar abiotically at ambient temperature (Kirk et al., 2010), which may point to the importance of microbial mediation in the formation of low-temperature As sulfides.

### *Arsenic in groundwater*

Dissolved As concentrations in undisturbed shallow subsurface (taken by suction lysimeters at approx. 1 m depth) are very high (from 7.33 to 8.08 mg/L with fraction of As(III) from 80% to 90%) in the MD (Drahotá et al., in prep). The lower As

concentrations in the shallow wells (<1.14 mg/L with predominance As(V)) as well as very low concentrations of Fe (<15 µg/L) and higher concentrations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (up to 86 mg/L) correspond to oxidizing conditions and an important role of Fe (hydr)oxides in sequestration of As from the groundwater in the wells (Drahota et al., 2009).

Although the groundwater samples from the undisturbed shallow subsurface more reduced (<143 mV), none of the groundwater sample fell within the predominant stability fields of aqueous As(III) and dissolved Fe(II) that were found by chemical analyses as the major aqueous species.

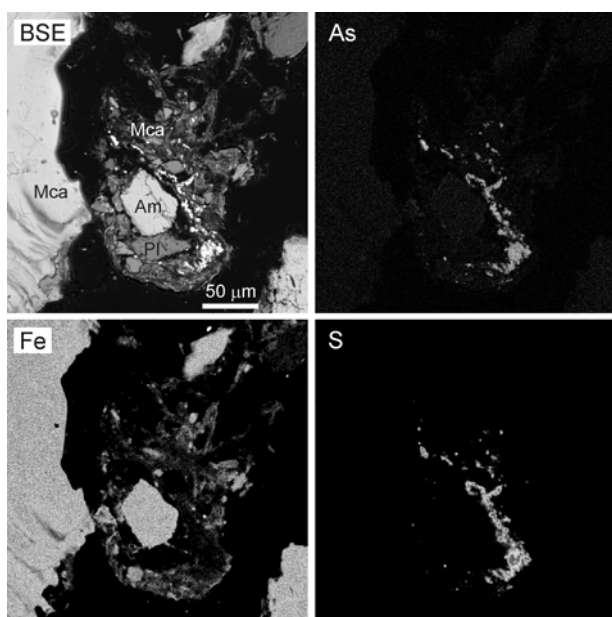


**Fig. 2** BSE image and the distribution maps of As, Fe, Ca, and K in secondary arsenic minerals in soils overlying the Mokrsko geochemical anomaly. The Fe(hydr)oxides (HFO; dark grey) pseudomorphoses after arsenopyrite crystals with enclosed arsenopyrite relics (Apy; light) are surrounded by pharmacosiderite (Phs; dark grey). Scorodite (Sc; middle grey) forms cement between the pharmacosiderite rims. The youngest arseniosiderite (Ars; pale grey) fills the cracks between the minerals. The mineral identification is based on electron microprobe and Raman microspectroscopy data (from Majzlan et al., in press).

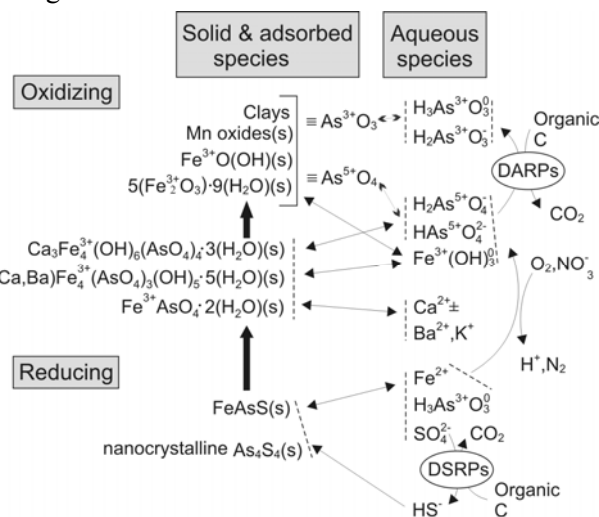
Apparent nonequilibrium thermodynamic conditions thus necessarily indicate active biogeochemical reduction of As and Fe from sediment and regolith and partitioning to groundwater

#### SUMMARY

Our findings provide evidence that natural As contamination of soils and waters is substantially affected by a set of (bio)geochemical processes, which determine the consequent mobility and speciation of as under various redox conditions in the solid-water system. These processes are summarized by the schematic model in Fig. 4.



**Fig. 3** BSE image and related distribution maps of realgar coating on mineral aggregate from the organic-rich stream sediment at the Mokrsko geochemical anomaly. Am: Amphibole, Mca: mica, Pl: plagioclase. The mineral identification is based on electron microprobe and Raman microspectroscopy data (from Drahota et al., in rev).



**Fig. 4** Biogeochemical model of As under oxidizing and reducing conditions, summarizing the main precipitation / dissolution and adsorption / desorption reactions controlling the mobility of As at the Mokrsko geochemical anomaly. The full arrows denote precipitation / dissolution reactions, the dashed arrows denote adsorption / desorption reactions and the curved arrows denote oxidation/reduction reactions, which can be catalyzed by microbiological activity (DARPs-dissimilatory arsenate reducing prokaryotes; DSRPs-dissimilatory sulfate reducing prokaryotes).

*Acknowledgements:* This study was supported by a grant from the Czech Science Foundation (P210/10/P096). I wish to thank all MSc. students and colleagues, who collaborated in this study.

## REFERENCES

- Drahota, P., Falteisek, L., Redlich, Al., Rohovec, J., Matoušek, T., Čepička, I., in review:** The influence of microbes on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface of a natural geochemical anomaly. *Water Research*.
- Filippi, M., Goliáš, V., Pertold, Z., 2004:** Arsenic in contaminated soils and anthropogenic deposits at the Mokrsko, Roudný, and Kašperské Hory gold deposits, Bohemian Massif (CZ). *Environmental Geology*, 45, 716–730.
- Janatka, J., Morávek, P., 1990:** Geochemical exploration in the Jilové belt: case history of the Celina deposit, Bohemian Massif, Czechoslovakia. *Journal of Geochemical Exploration*, 37, 367–384.
- Jílek, V., 1985:** Mokrsko-geomedical study. Technical Report, Geofond, Prague. (in Czech)
- Kirk, M.F., Roden, E.E., Crossey, L.J., Brealey, A.J., Spilde, M.N., 2010:** Experimental analysis of arsenic precipitation during microbial sulfate and iron reduction in model aquifer sediment reactors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 2538–2555.
- Majzlan, J., Drahota, P., Filippi, M., in press:** Parageneses and Crystal Chemistry of Arsenic Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*.
- Majzlan, J., Drahota, P., Filippi, M., Grevel, K.D., Kahl, W.A., Plášil, J., Boerio-Goates, J., Woodfield, B.F. 2012:** Thermodynamic properties of scorodite and parascorodite, (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), kaňkite (FeAsO<sub>4</sub>·3.5H<sub>2</sub>O), and FeAsO<sub>4</sub>. *Hydrometallurgy*, 117-118, 47–56.
- Morávek, P., Janatka, P., Pertoldová, J., Straka, E., Ďurišová, J., Pudilová, M., 1989:** Mokrsko gold deposit – the largest gold deposit in the Bohemian Massif, Czechoslovakia. *Economic Geology Monographs*, 6, 252–259.
- O'Day, P.A., Vlassopoulos, D., Root, R., Rivera, N., 2004:** The influence of sulphur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101, 13703–13708.

## PROJEKT GEOHEALTH – SPRÍSTUPNENIE A DISEMINÁCIA INFORMÁCIÍ FORMOU WEBOVEJ STRÁNKY

Katarína Fajčíková, Veronika Cvečková, Stanislav Rapant

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, katarina.fajcikova@geology.sk

### ÚVOD

Problematika kontaminácie geologickej zložky životného prostredia a jej vplyvu na zdravotný stav obyvateľstva je nielen vo svete ale aj na Slovensku vysoko aktuálna téma. Viaceré doposiaľ realizované výskumy na Slovensku, medicínsko-geochemického zamerania, preukázali v menšej či väčšej miere, že výskyt zvýšených koncentrácií najmä stopových potenciálne toxických prvkov v geologickom prostredí, či už podmienený prírodne alebo antropogénne, môže mať vplyv na zdravotný stav obyvateľstva prostredníctvom rôznych expozičných ciest (pôda – voda – potravinový reťazec). Popri štúdiu nadbytku chemických prvkov/látok v životnom prostredí sa výskumy začínajú sústreďovať aj na analýzu vzťahu medzi výskytom deficitných obsahov prvkov/látok v geologickom prostredí, ktoré sú esenciálne pre život ľudí (napr. makroprvky Ca, Mg) a vyššou resp. špecifickou chorobnosťou obyvateľstva v týchto oblastiach (Rapant et al., 2010). Doposiaľ dosiahnuté výsledky naznačujú, že deficit pre život potrebných prvkov/látok v životnom prostredí môže mať väčší vplyv na zvýšený výskyt rôznych ochorení u obyvateľstva ako lokálne zvýšené koncentrácie potenciálne toxických stopových prvkov, ktorých toxicita je v geologickom prostredí často redukovaná vplyvom špecifických geochemických faktorov (znížená bioprístupnosť pre človeka). V súčasnosti na Slovensku chýba relevantná informácia o možných negatívnych dopadoch nepriaznivého geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva, okrem výrazne kontaminovaných oblastí. Riešenie tejto úlohy si dáva za cieľ projekt GEOHEALTH (LIFE 10 ENV/SK/086).

### PROJEKT GEOHEALTH

Projekt GEOHEALTH - "Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky" je riešený od 1. septembra 2011 Štátnym geologickým ústavom

Dionýza Štúra. Finančne je podporovaný nástrojom LIFE+ a príspevkom MŽP SR. Hlavným cieľom projektu je eliminovať resp. redukovať vplyv geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva SR. Za týmto účelom bude zrealizovaná komplexná identifikácia príčin a možných negatívnych účinkov geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva. Do realizácie odporúčení ako minimalizovať vplyv geologického prostredia budú zapojené nielen štátne administratívne orgány, ale taktiež aj bežné obyvateľstvo a starostovia obcí.

Ciele projektu sa dosiahnu riešením viacerých odborných aktivít, zameraných najmä na:

- zostavenie súboru environmentálnych (aktivita A1) a zdravotných indikátorov (aktivita A2), vzájomne vplývajúcich na zdravotný stav obyvateľstva SR,
- vymedzením a charakterizovaním oblastí Slovenskej republiky so zhoršeným zdravotným stavom obyvateľstva v dôsledku kontaminovaného alebo prírodne podmieneného nepriaznivého geologického prostredia (aktivita A3),
- definovaním limitných hodnôt environmentálnych indikátorov (pôdy, podzemná voda) z hľadiska ich vplyvu na ľudské zdravie (aktivity A4, A5),
- spracovaním návrhu opatrení na redukcii nepriaznivého vplyvu geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva SR (aktivita A6),
- implementáciou navrhnutých opatrení a environmentálno-zdravotnou osvetou (aktivita A7).

Spríevodné aktivity projektu zahŕňajú sprístupnenie a disemináciu informácií o projekte širokej odbornej a laickej verejnosti, najmä formou:

- webovej stránky projektu,
- prezentácie čiastkových výsledkov (semináre, workshopy, konferencie),
- publikovania výsledkov v medzinárodných a domácich odborných časopisoch,
- prezentácie výsledkov prostredníctvom médií (rozhlas, televízia, tlač).



## WEBOVÁ STRÁNKA PROJEKTU

Webová stránka projektu ([www.geology.sk/geohealth/](http://www.geology.sk/geohealth/)) je najdôležitejším nástrojom pre disemináciu. Sprístupnené informácie o projekte sú rozdelené do nasledovných sekcií: základné informácie o projekte (názov, ciele, rozpočet), diseminácia projektu (vývesná tabuľa, prednášky, publikácie, tlačové konferencie, tlačové správy, novinové články), podujatia (konferencie, mítingy, semináre, workshop), fotografie, výsledky (čiastkové a finálne výsledky, reporty).

### **Databázy environmentálnych a zdravotných indikátorov**

Neoddeliteľnou súčasťou webovej stránky je zverejňovanie dosiahnutých čiastkových výsledkov projektu. Doposiaľ boli ukončené prvé dve odborné aktivity (A1, A2), v rámci ktorých boli zostavené a formou webovej stránky aj sprístupnené komplexné databázy environmentálnych a zdravotných indikátorov SR. Tieto databázy tvoria základný podklad pre riešenie ďalšieho čiastkového cieľa projektu, a to ich rozčlenenie podľa geologickej stavby a rozčlenenie na kontaminované územia, ktoré nám umožní v ďalších plánovaných aktivitách hľadať a dokazovať vzťahy medzi geologickým prostredím a zdravotným stavom obyvateľstva SR.

### **Odborné publikácie a prednášky**

Projekt GEOHEALTH je založený na prezentácii výsledkov odbornej verejnosti formou odborných článkov publikovaných v zahraničných a domácich periodikách a laickej verejnosti formou novinových článkov v celoslovenskej resp. regionálnej tlači. Doposiaľ boli publikované 4 odborné príspevky, ktoré boli prezentované na domácich aj zahraničných podujatiach, napr. Geochémia 2011, ERA-ENVHEALTH 2012, ISEG 2012 (Rapant et al., 2011a, Rapant et al., 2011b, Rapant et al., 2012, Cvečková et al., 2012) a 2 novinové články. Publikované príspevky ako aj prezentácie sú zverejnené na webovej stránke projektu v sekcii „Diseminácia“. Finálne výsledky budú spracované formou monografie v slovenskom jazyku a brožúry v anglickom jazyku pred ukončením projektu (31. august 2015).

### **Podujatia**

Projekt sa zakladá na organizácii viacerých podujatí za účelom odbornej aj laickej diskusie o cieľoch projektu, spôsoboch ich riešenia ako aj dosiahnutých výsledkoch. V dňoch 31.05. – 01.06.2012 v Bratislave bol usporiadaný medzinárodný workshop, ktorého cieľom bol výber skladby environmentálnych a zdravotných indikátorov a metód ich vzájomného spájania za účasti domácich

a zahraničných odborníkov z oblasti geochémie a medicíny. Prezentácie účastníkov a dosiahnuté výsledky sú sprístupnené na webovej stránke v sekcii „Podujatia“.

### **Výsledky**

Čiastkové plnenie cieľov projektu je súhrnne prezentované formou správ (reportov) v anglickom jazyku. Doposiaľ bola zverejnená úvodná správa („Inception report“), ktorá informuje o počiatkovej fáze riešenia projektu a priebežná správa („Progress report“), ktorá podáva informáciu o priebehu prác na projekte za prvý rok jeho riešenia (webová stránka-sekcia „Výsledky“).

## ZÁVER

Projekt GEOHEALTH rieši vzájomné vzťahy medzi geologickým prostredím a zdravotným stavom obyvateľstva SR. Hlavným výstupom projektu je identifikácia možných negatívnych vplyvov geologického prostredia na zdravie obyvateľstva a návrh opatrení pre ich elimináciu/redukciu. Prezentácia čiastkových výsledkov a sprístupnenie všetkých informácií o projekte prostredníctvom webovej stránky predstavuje dôležitý nástroj pre propagáciu výsledkov odbornej komunite a laickej verejnosti a pre environmentálno-zdravotnú osvetu.

*Pod'akovanie: Projekt je podporovaný z finančného nástroja LIFE+ a príspevkom MŽP SR.*



## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cvečková, V., Dietzová, Z., Fajčíková, K., Letkovičová, M., Rapant, S., Sedláková, D., 2012: The impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic. 9<sup>th</sup> ISEG Book of abstracts, 214–215.
- Rapant, S., Cvečková, V., Dietzová, Z., Fajčíková, K., Letkovičová, M., 2011: Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky. Geochémia 2011, 101–105.
- Rapant, S., Cvečková, V., Dietzová, Z., Fajčíková, K., Letkovičová, M., Sedláková, D., 2011: Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky. Mineralia Slovaca, 43, 4, 437–448.
- Rapant, S., Letkovičová, M., Cvečková, V., Fajčíková, K., 2012: Geological component of the environment and breast cancer, Slovak Republic. 9<sup>th</sup> ISEG Book of abstracts, 31–32.
- Rapant, S., Letkovičová, M., Cvečková, V., Fajčíková, K., Galbavý, J., Letkovič, M., 2010: Environmentálne a zdravotné indikátory Slovenskej republiky. ŠGÚDŠ Bratislava, 245 s.

## KVALITATÍVNE PARAMETRE JASKYNNÝCH VÔD SILICKEJ PLANINY (SLOVENSKÝ KRAS)

Dagmar Haviarová<sup>1</sup>, Renáta Fláková<sup>2</sup>, Milan Seman<sup>3</sup>, Zlatica Ženišová<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Štátna ochrana prírody, Správa slovenských jaskýň, Hodžova 11, Liptovský Mikuláš

<sup>2,3</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava,

<sup>2</sup>Katedra hydrogeológie, <sup>3</sup>Katedra molekulárnej biológie

### ÚVOD

Slovenský kras je od decembra 1995 zapísaný v zozname svetového prírodného dedičstva UNESCO. Vyznačuje sa vysokou koncentráciou podzemných a povrchových krasových foriem. Silická planina predstavuje najväčšiu planinu Slovenského krasu. Povrchová riečna sieť na planine chýba a je prenesená do podzemia, na úpätí krasových planín podzemné vody vyvierajú v prameňoch a vyvieráčkach (Kilík, 2010, Gaál, 2010, Malík et al., 2011).

V roku 2007 sa začal na Silickej planine podrobný hydrogeochemický a mikrobiologický výskum jaskynných systémov, ktorý vykonávali pracovníci Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave (ďalej PriF UK) v spolupráci s pracovníkmi Správy slovenských jaskýň. Práce boli realizované v období rokov 2007 až 2011 v rámci Plánu hlavných úloh (PHÚ) Správy slovenských jaskýň, ako aj v rámci grantových projektov MŠ SR VEGA č. 1/4043/07 „Hydrogeochemia a mikrobiológia vôd jaskynných systémov“, VEGA č. 1/0117/09 „Mikrobiálne patogény vo vodách. Izolácia, identifikácia a charakteristika definovaných problémových species v akvatických biotopoch Slovenska“ a pokračujú v rámci grantu VEGA č. 1/0899/12 „Formovanie krasových vôd Silickej planiny so zameraním na hydrogeologický systém Krásnohorskej jaskyne“.

### METODIKA

V rámci Silickej planiny bolo samostatne hodnotené chemické zloženie a kvalita vôd štyroch najvýznamnejších jaskynných systémov s vodným tokom (silicko-gombasecký systém, systém Krásnohorskej jaskyne, systém jaskyne Domica a brezovsko-kečovský systém). Vlastné odbery vzoriek vody boli realizované vo viacročnom cykle, za rôznych vonkajších klimatických pomerov. Jaskynné systémy Silickej planiny boli vzorkované v období rokov 2007–2011 (silicko-gombasecký jaskynný systém – 6 odberných miest

17-krát v období 2007–2011, Krásnohorská jaskyňa – 10 odberných miest 8-krát v období 2009–2011, jaskyňa Domica – 5 odberných miest 15-krát v období 2007–2010, brezovsko-kečovský jaskynný systém – 4 odberné miesta 15-krát v období 2007–2010).

Pri každom odbere vody boli vykonané terénne merania základných fyzikálno-chemických parametrov, a to teploty vody, konduktivity (EC), hodnoty pH, oxidačno-redukčného potenciálu ( $E_H$ ), obsahu rozpusteného kyslíka, kyslíkového nasýtenia a zákalu. Teplota vody a konduktivita boli stanovené prenosným prístrojom firmy WTW Multi 350i (respektíve LF 323) s elektródou TetraCon<sup>R</sup>325, pH prenosným prístrojom WTW Multi 350i s elektródou SenTix<sup>R</sup>41.  $E_H$  bol stanovený prenosným prístrojom WTW pH meter 340i s elektródou SenTix<sup>R</sup>ORP, pričom stanovené hodnoty boli prepočítané na štandardnú vodíkovú elektródu. Rozpustený kyslík a kyslíkové nasýtenie boli stanovené prenosným prístrojom WTW Oxi meter 340i/SET s elektródou DurOx<sup>R</sup>325-3, zákal prenosným fotometrom pHotoFlex<sup>®</sup>Turb430. Súčasťou každého odberu bolo aj titračné stanovenie ukazovateľov ZNK<sub>8,3</sub> a KNK<sub>4,5</sub> s následným prepočtom na koncentráciu voľného CO<sub>2</sub> a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iónu.

Chemické analýzy boli urobené v laboratóriu Katedry hydrogeológie PriF UK v Bratislave v rozsahu: CHSK<sub>Mn</sub>, BSK<sub>5</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> štandardnými metodikami. Koncentrácie Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>2+</sup>, Fe a Mn boli vo vodách stanovené v laboratóriu spoločnosti BELNOVAMANN International s.r.o. v Nových Zámkoch, respektíve v laboratóriu LL s.r.o. Liptovský Mikuláš. Vzorky vody vôd z mája 2009 boli analyzované v Geoanalytickom laboratóriu ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi v rozsahu: Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe, Mn, Si, Al<sup>3+</sup>, As, Cd, Co, Cr, Cu, Sb, Ni, Pb, Zn a TOC. Vzorky vody odoberané na stanovenie stopových prvkov boli pri odbere konzervované a filtrované.

Mikrobiologické analýzy vychádzali zo súboru legislatívne definovaných ukazovateľov pre povrchové vody v rozsahu: kultivovateľné

mikroorganizmy pri 22 °C (KM22), koliformné baktérie (KB), termotolerantné koliformné baktérie (TKB) a črevné enterokoky (EK), doplnené o kultivovateľné mikroorganizmy pri 36 °C (KM36). Mikrobiologické vzorky vody boli odoberané a spracované štandardným spôsobom (referenčná metóda ISO 9308-1 podľa Häusler, 1995).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Krasové vody sledovaných jaskynných systémov sú typické vody s karbonátogénnou mineralizáciou, základného výrazného Ca-HCO<sub>3</sub> (Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>) typu, resp. základného nevýrazného Ca-HCO<sub>3</sub> alebo Ca-SO<sub>4</sub> typu (Krásnohorská jaskyňa). Študované jaskynné systémy na základe termodynamických výpočtov je možné zaradiť k otvoreným krasovým systémom s neustálym dopĺňovaním CO<sub>2</sub> (Freeze & Cherry, 1979). Hodnoty parciálnych tlakov CO<sub>2</sub> poukazujú na jeho atmosférický a biogénny pôvod (Domica: 1,13·10<sup>-4</sup> až 7,73·10<sup>-4</sup> MPa, Milada: 5,85·10<sup>-4</sup> až 2,97·10<sup>-3</sup> MPa, Gombasecká jaskyňa: 9,4·10<sup>-4</sup> až 2,7·10<sup>-2</sup> MPa, Krásnohorská jaskyňa: 1,88·10<sup>-4</sup> až 2,57·10<sup>-2</sup> MPa). Celkové mineralizácie jaskynných vôd zodpovedajú parciálnym tlakom (Haviarová et al., 2010, Haviarová et al., 2011, Haviarová et al., 2012a, Haviarová et al., 2012b).

Najviac citlivý na antropogénne vplyvy je jaskynný systém Domice, výrazné prejavy sú v čase topenia snehu a privalových zrážok. V tomto období dochádza k zaktivizovaniu hlavných ponorov, voda bez prekážok vstupuje do podzemia a na podzemných tokoch dochádza k zvyšovaniu zákalu, obsahu organických látok, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> a K<sup>+</sup>. Pozorované bolo aj občasné zvýšenie dusičnanov vo vode (Haviarová et al., 2010). V ostatných systémoch nebola preukázaná výraznejšia kontaminácia vôd (Haviarová et al., 2011, Haviarová et al., 2012a, Haviarová et al., 2012b).

Sledovanie hlavných mikrobiologických parametrov vo vodných ekosystémoch ukázalo dynamiku mikrobiálnej populácie počas sledovaného obdobia. V ňom bol zaznamenaný výrazný excus ukazovateľov na jar 2010 vo vodách jaskyne Domica. Mikrobiálne znečistenie krasových bolo sprevádzané aj organickým znečistením (Haviarová et al., 2010).

Z hľadiska ochrany sú krasové a puklinovo-krasové obehové veľmi zraniteľné. Špecifický charakter vôd jaskynných systémov je určený

podmienkami krasových obehov (Tometz, Prekopová, 2009).

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA č. 1/0899/12 financovaným Ministerstvom školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky. Autori článku chcú touto cestou poďakovať Zoltánovi Jergovi a Jaroslavovi Stankovičovi zo Speleoklubu Minotaurus v Rožňave za ústretovosť pri realizácii výskumu, Marte Šramelovej z Katedry hydrogeológie PriF UK v Bratislave za pomoc pri terénnych prácach a za vykonané laboratórne práce.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Freeze, R.A. & Cherry, J.A., 1979: Groundwater. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 604 p.
- Gaál, E., 2008: Geodynamika a vývoj jaskýň Slovenského krasu. Speleologia Slovaca 1, Štátna ochrana prírody Slovenskej republiky – Správa slovenských jaskýň, Liptovský Mikuláš, 166 s.
- Haviarová, D., Fľaková, R., Seman, M., Ženišová, Z., 2010: Formovanie chemického zloženia vôd v jaskyni Domica. Podzemná voda, 13, 153–161.
- Haviarová, D., Fľaková, R., Ženišová, Z., Seman, M., 2011: Chemické zloženie a mikrobiologické vlastnosti krasových vôd jaskyne Milada a jej podzemného hydrologického systému (Silická planina, Slovenský kras). Podzemná voda, 17, 34–51.
- Haviarová, D., Fľaková, R., Seman, M., Gaálová, B., Ženišová, Z., 2012a: Chemické zloženie a mikrobiologické vlastnosti krasových vôd silicko-gombaseckého jaskynného systému (Silická planina, Slovenský kras). Aragonit, 17, 3–14.
- Haviarová, D., R., Seman, M., Stankovič, J., Fľaková, R., Ženišová, Z., 2012b: Chemické zloženie a mikrobiologický profil krasových vôd Krásnohorskej jaskyne (Silická planina, Slovenský kras). Acta Geologica Slovaca, 4, 31–52.
- Häusler, J., 1995: Mikrobiologické kultivačné metódy kontroly jakosti vody. Díl III. Stanovení mikrobiologických ukazatelů. Ministerstvo zemědělství ČR, Praha, 408 p.
- Kilík, J., 2010: Povrchové a podzemné vody Silickej planiny (Slovenský kras). Aragonit, 15, 11–18.
- Malík, P., Gregor, M., Švasta, J., Haviarová, D., 2011: Interpretácia meraní teploty a mernej elektrickej vodivosti v profile podzemného toku Krásnohorskej jaskyne. Slovenský kras, 49, 41–55.
- Tometz, L., Prekopová, M., 2009: Osobitosti ochrany krasovo-puklinových vôd na Silickej planine v Slovenskom krase. Slovenský kras, 47, 79–98.

# SORPČNÉ VLASTNOSTI HUMÍNOVÝCH KYSELÍN VO VODNOM PROSTREDÍ KONTAMINOVANOM IÓNMI POTENCIÁLNE TOXICKÝCH KOVOV

Katarína Gardošová\*, Martin Urík, Marek Bujdoš, Peter Matúš, Ivana Pifková

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava  
Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, \*gardosova@fns.uniba.sk

## ÚVOD

Vznik komplexov organických ligandov s iónmi kovov v prostredí má významný vplyv na ich mobilitu a biodostupnosť v terestrických aj vodných prostrediach (Terbouche et al., 2011). Jedným z najvýznamnejších organických ligandov prirodzene sa vyskytujúc v pôdach, vodách a sedimentoch sú humínové látky, ktorých jednu z komplexnejších frakcií tvoria humínové kyseliny (HK).

Humínové kyseliny sú vysokomolekulové organické látky s vysokým zastúpením karboxylových, hydroxylových a fenolických skupín, ktoré v štruktúre podmieňujú ich vysokú komplexačnú kapacitu. Táto vlastnosť humínových kyselín môže významným spôsobom ovplyvniť mobilitu potenciálne toxických prvkov v prostredí a umožniť ich využitie v remediačných technológiách (Perminova a Hatfield, 2005). Preto cieľom tohto článku je zhodnotiť schopnosť humínových kyselín imobilizovaných v alginátových peletách viazať Zn(II) z jeho vodných roztokov a vplyv pH na túto interakciu.

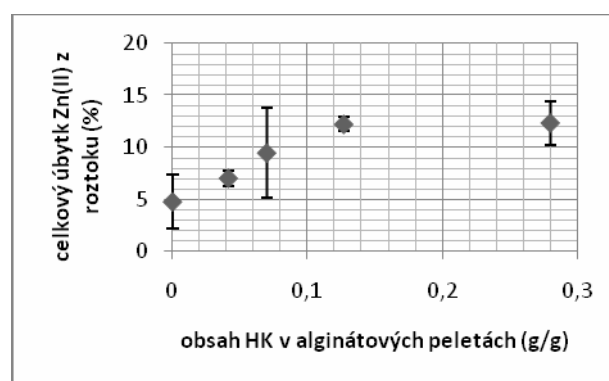
## METODIKA

Sorpčné experimenty boli realizované nádobkovou metódou v 250 ml kadičkách na rotačnej trepačke (Unimax 2010, Heidolph, Nemecko) po dobu 24 hodín pri 25°C. Ako sorbent boli použité Ca-alginátové pelety (0,08 g) modifikované humínovými kyselinami (0 až 0,2 g HK/ g alginátu), s približným priemerom 2 mm. Ako sorbát bol použitý roztok Zn(II) (0,7 mmol/L), ktorého hodnota pH bola upravená na hodnoty 3 až 9. Po 24 hodinách boli pelety od roztoku oddelené filtráciou. Celková koncentrácia zinku bola vo filtráte stanovená metódou FAAS (Perkin-Elmer model 1100, USA).

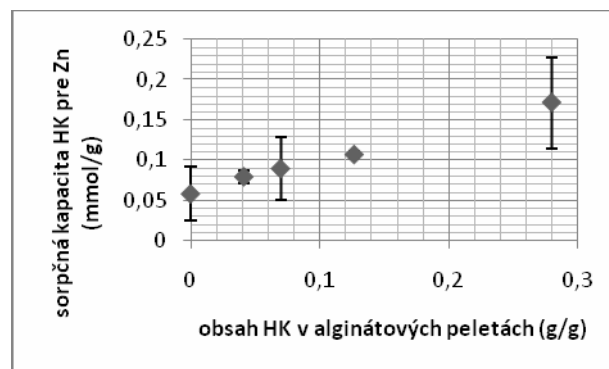
## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Po 24 hodinách celkový obsah Zn(II) v roztokoch klesol (Obr. 1) a najvýraznejší úbytok (12,3%) bol zaznamenaný pri Ca-alginátových

peletách s najvyšším obsahom humínových kyselín. Tomuto úbytku zodpovedala sorpčná kapacita humínových kyselín pre Zn(II) 0,16 mmol/g (Obr. 2).



Obr. 1 Relatívny úbytok Zn (II) z roztokov ako funkcie rôzneho obsahu humínových kyselín v alginátových peletách

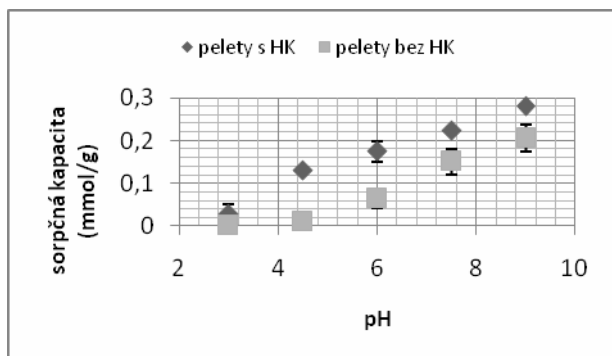


Obr. 2 Sorpčná kapacita humínových kyselín pre Zn(II)

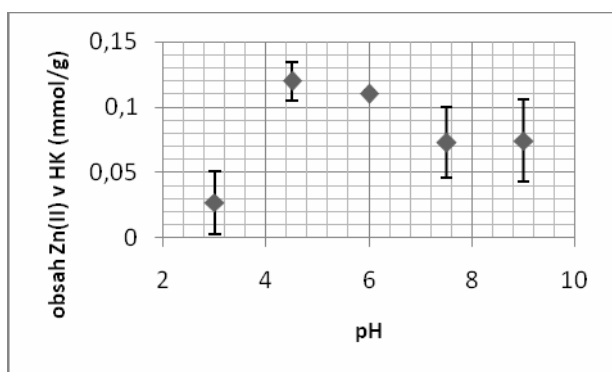
Sorpciu zinku na Ca-alginátové pelety okrem obsahu humínových kyselín značne ovplyvňuje aj zmena hodnôt pH, čo potvrdzujú experimentálne výsledky uvedené na Obr. 3. Najnižšia sorpčná kapacita (0,06 mmol/g) bola pozorovaná pri pH~3 pri alginátových peletách bez obsahu humínových kyselín, rovnako ako aj pri peletách s obsahom 0,03 g humínových kyselín/g sorbentu.



Vplyv hodnoty pH na sorpčné vlastnosti humínových kyselín je znázornený na Obr. 4, z ktorého vyplýva, že sorpcia bola najefektívnejšia pri pH 4,5, pri ktorej sa na HK viazalo 0,12 mmol Zn(II)/g sorbentu.



Obr. 3 Sorpcia Zn(II) z jeho vodných roztokov s rôznou hodnotou pH na alginátové pelety, respektíve na alginátové pelety upravené humínovými kyselinami (0,2 g/g)



Obr. 4 Vplyv hodnôt pH na sorpciu Zn(II) na humínové kyseliny

## ZÁVER

Alginátové pelety s imobilizovanými humínovými kyselinami sa prejavili ako schopný sorbent pre viazanie Zn(II) z vodných roztokov.

Hodnota pH roztoku značne ovplyvňuje sorpciu Zn(II) na humínové kyseliny. Najvyššia sorpčná kapacita HK pre Zn(II) bola zaznamenaná pri pH 4,5.

**PodĎakovanie:** Práca bola finančne podporená VEGA 1/0778/11 a VEGA 1/0860/11.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Terbouche, A., Ramdane-Terbouche, C., Hauchard, D., Djebbar, S., 2011: Evaluation of adsorption capacities of humic acids extracted from Algerian soil on polyaniline for application to remove pollutants such as Cd(II), Zn(II) and Ni(II) and characterization with cavity microelectrode. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 23, 1095–1103.
- Perminova, I.V. & Hatfield, K., 2005: Remediation chemistry of humic substances: theory and implications for technology, In: *Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice*, Springer, Netherlands, 3–36.

## METODICKÝ POKYN Č. 1/2012-7 Z 27. JANUÁRA 2012 NA VYPRACOVANIE ANALÝZY RIZIKA ZNEČISTENÉHO ÚZEMIA

**Želmíra Greifová - Mária Gažíová**

*Ministerstvo životného prostredia SR, Sekcia geológie a prírodných zdrojov  
Nám. L. Štúra 1, 812 35 Bratislava, zelmira.greifova@enviro.gov.sk*

Podľa § 16 ods. 6 zákona č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení neskorších predpisov, záverečná správa z geologickej úlohy, pri riešení ktorej sa zistilo a overilo závažné znečistenie územia spôsobené činnosťou človeka, musí obsahovať ako samostatnú časť analýzu rizika znečisteného územia.

Obsah analýzy rizika znečisteného územia je od 1. septembra 2010 zadefinovaný v prílohe č. 1E vyhlášky č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon v znení vyhlášky č. 340/2010 Z. z., ktorou sa mení a dopĺňa vyhláška Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon. Podľa § 18 ods. 2 zákona č. 569/2007 Z. z. záverečnú správu s analýzou rizika znečisteného územia schvaľuje Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky bez ohľadu na zdroj financovania.

Pre zabezpečenie jednotného charakteru spracovania analýzy rizika znečisteného územia požadovanej geologickým zákonom, vypracovala

sekcia geológie a prírodných zdrojov metodický pokyn v spolupráci so zástupcami odborných organizácií ministerstva - Slovenská agentúra životného prostredia, Výskumný ústav vodného hospodárstva a zástupcami odbornej verejnosti.

Metodický pokyn sa delí na 15 článkov a obsahuje 14 odborných príloh. Články metodického pokynu definujú náplň jednotlivých kapitol analýzy rizika znečisteného územia a odborné prílohy, názorne prostredníctvom príkladov, podávajú návod ako vypracovať jednotlivé kapitoly analýzy rizika znečisteného územia, tak ako požaduje vyhláška č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon.

Metodický pokyn ustanovuje všeobecné princípy analýzy rizika znečisteného územia, základný obsah a formu analýzy rizika znečisteného územia. Metodický pokyn je určený pre riešiteľov, ktorí budú analýzu rizika znečisteného územia vypracovávať a pre všetky subjekty, ktoré budú analýzu rizika znečisteného územia využívať.

## ŠTÚDIUM VYBRANÝCH ZLOŽIEK ATMOSFÉRICKEJ DEPOZÍCIE V ŠPECIFICKY ZAŤAŽENÝCH OBLASTIACH VÝCHODNÉHO SLOVENSKA

Jozef Hančulák\*, Oľga Šestinová, Tomislav Špaldon, Lenka Findoráková, Tomáš Kurbel

Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, \* hanculak@saske.sk

### ÚVOD

Znečisťujúce látky, ktoré sa do ovzdušia dostávajú z prírodných aj antropogénnych zdrojov, po určitom čase prostredníctvom atmosférickej depozície (AD) prechádzajú na zemský povrch. Tento proces často predstavuje hlavný vstup rôznych polutantov, napr. ťažkých kovov do ostatných zložiek životného prostredia (Nicholson et al., 2003). Emisie znečisťujúcich látok z antropogénnych zdrojov výrazne vplývajú na kvalitu a kvantitu jednotlivých zložiek AD, predovšetkým v ich blízkosti. Ich štúdium môže byť vhodným nástrojom pre identifikáciu, časové a priestorové rozšírenie, rozptyl, kvantifikáciu a zdroje týchto látok v ovzduší a následne taktiež stanovenie relatívnej miery environmentálnej záťaže a kvality sledovaného územia. Z tohto dôvodu sa problematikou AD zaoberá množstvo prác z hľadiska jej rôznych parametrov a aspektov (Golomb et al., 1997; Spiegel et al., 2003; Azimi et al., 2005; Hančulák et al., 2005; Wong et al., 2008; Kyllonen et al., 2009; Mijić et al., 2011; Davis a Birch, 2011).

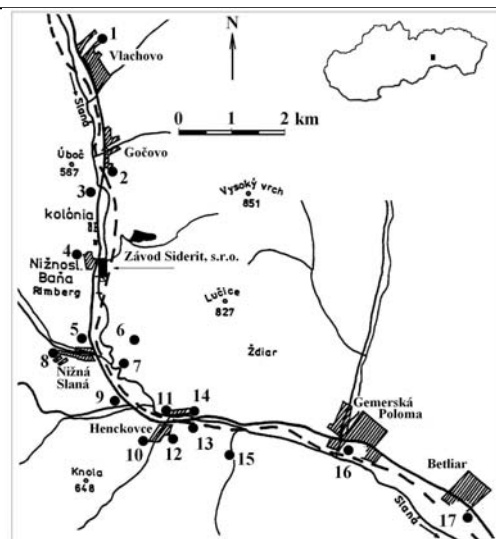
V príspevku sú prezentované niektoré výsledky monitoringu vybraných zložiek atmosférickej depozície realizovanom Ústavom geotechniky SAV v troch špecificky zaťažovaných oblastiach – z ukončeného monitoringu z rokov 2001–2010 v oblasti pôsobenia železorzudného banskú-úpravárenského závodu v Nižnej Slanej, ktorý ukončil činnosť v auguste 2008, monitoringov v oblasti Krompách s medenými kovohutami a z mestského prostredia Košíc, s vplyvom blízkych železiarní a ďalších zdrojov so začiatkom v roku 2009. Jednotlivé územia boli podrobnejšie zhodnotené z hľadiska hlavných zdrojov znečisťovania, emisných pomerov meteorologických podmienok a ďalších špecifik v prácach Hančulák et al. (2011a,b,c; 2012a,b). Výskum bol prednostne zameraný na obsah a stanovenie depozičných tokov vybraných kovov (Fe, Al, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Cd, As), vplyv antropogénnych a prírodných zdrojov na ich depozíciu, sezónne variácie, ich zastúpenie v tuhej

a rozpustnej fáze a ďalšie charakteristiky. Pozornosť bola venovaná aj štúdiu deponovaných tuhých častíc z hľadiska ich fázového zloženia, morfológie a granulometrických vlastností

### METODIKA

Metodiky odberov, spracovania, prípravy a analýzy vzoriek a popis použitej techniky z jednotlivých monitoringov boli podrobnejšie popísané (Hančulák et al., 2011a,b, 2012a). Pre odber vzoriek AD bola použitá modifikovaná metodika „bulk deposition“, zachytávajúca vertikálnu zložku mokrej a nedefinovanú časť suchej depozície do otvorených PET nádob tvaru valca. Odbery boli vykonávané v cca. mesačných intervaloch ( $35 \pm 5$  dní). V oblasti Nižnej Slanej boli nádoby umiestnené na stojanoch po dvoch, s celkovou sedimentačnou plochou  $245 \text{ cm}^2$ , vo výške cca. 2,5 m nad terénom, plnené 200 ml deionizovanej vody s prídavkom 50 ml izopropanolu. Vzorky boli odoberané zo 17, od roku 2009 zo 14 stanovišť. V laboratóriu bol obsah nádob po odparení na odparovacích miskách gravimetricky vyhodnotený. Vyhodnotený vzorky AD z jednotlivých stanovišť boli kumulované do jednej ročnej vzorky a po mineralizácii v mikrovlnnom rozkladnom zariadení pripravené na chemickú analýzu. Časť materiálu vybraných vzoriek (tuhé častice) bola odobratá pre iné analýzy (SEM, granulometria, RTG difrak. analýza).

V oblasti Košíc a Krompách boli použité držiaky pre 4 nádoby plnené deionizovanou vodou so sedimentačnou plochou  $490 \text{ cm}^2$ . Monitorovaných bolo 8 resp. 6 stanovišť. Podtlakovou filtráciou (membránové filtre  $0,40 \mu\text{m}$ ) bol analyt rozdelený na „rozpustnú“ a „nerozpustnú“ (tuhú fázu). Chemická analýza vzoriek rozpustnej fázy bola prevedená z každého odberu samostatne. V prípade nerozpustnej (tuhej) fázy, boli vzorky po gravimetrickom vyhodnutení jednotlivých odberov kumulované do jednej vzorky v cca. polročných intervaloch (letné a zimné obdobie) a analyzované po mineralizácii mikrovlnným rozkladom. Analýzy na obsah sledovaných prvkov boli prevedené metódou AAS s využitím GTA a VGA.



Obr. 1 Rozmiestnenie stanovišť odberov vzoriek atmosférickej depozície a) oblasť Nížná Slaná, b) Košice, c) Krompachy

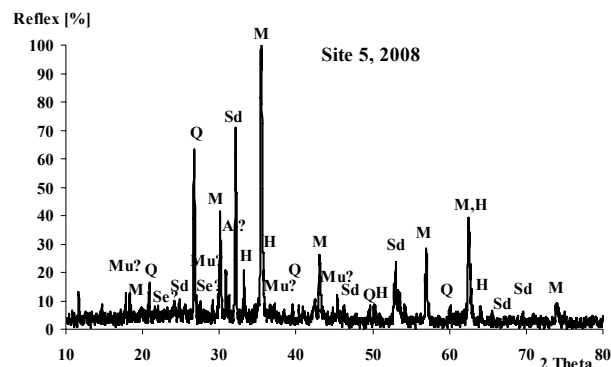
Na základe doby expozície, sedimentačnej plochy, gravimetrie, objemov vodnej fázy a chemických analýz boli vypočítané depozičné toky sledovaných prvkov pre každé stanovište. Lokalizácia jednotlivých odberných miest je znázornená na obr. 1.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Oblasť Nížná Slaná

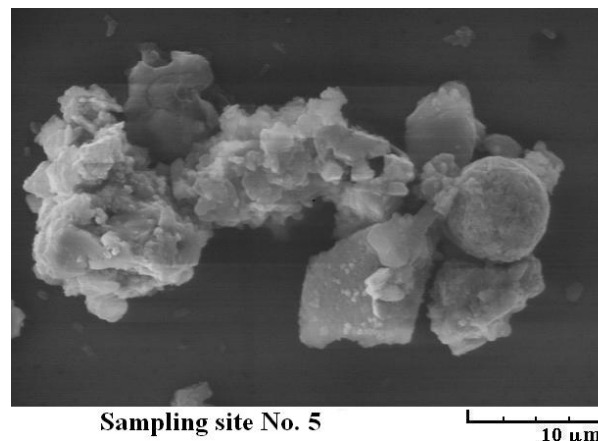
RTG difrakčná, granulometrická a morfológická analýza tuhých častíc AD bola urobená z vybraných vzoriek odobratých v roku 2008 a bola podrobnejšie popísaná (Hančulák et al., 2009,

2011b). Na obr. 2 je RTG difrakčný záznam vzorky zo stanovišťa č.5. Vo vzorkách boli zastúpené prevažne minerály ako sú magnetit s maghemitom, hematit a siderit, ktoré pochádzajú z technológií závodu. Taktiež kremeň bol zastúpený vo všetkých vzorkách a podiel jeho zastúpenia s rastom vzdialeností, na rozdiel od Fe – minerálov, stúpal. Minoritne boli vo vzorkách zastúpené ankerit, sericit a muskovit. V práci Hredzáka et. al. (2010) bola na určenie Fe minerálov použitá Mössbauerova spektroskopia. Vo vzorkách úletov z rotačných pecí závodu bolo zistené dominantné zastúpenie maghemitu.



Obr. 2 RTG difrakčný záznam vzorky zo stanovišťa č.5 (Legenda: M – magnetit + maghemit, H – hematit, Sd – siderit, Se – sericit, Mu – muskovit)

Vzorky obsahovali častice so stredným hydrodynamickým priemerom 23–36  $\mu\text{m}$ , s pomerne vysokým obsahom častíc pod 10  $\mu\text{m}$ , ktoré sú zastúpené v intervale 13,9–25,8 % celkového objemu ale aj prítomnosť nanočastíc. Na obr. 3 je SEM snímka vzorky zo stanovišťa č.5. Vo vzorkách sú prítomné rôzne ostrohranné častice, častice s rôznym stupňom natavenia hrán, platničkovité častice, jasne ohraničené hranolovité tvary s viac aj s čiastočne zachovanými plochami minerálnej štiepatelnosti, porézne popolovité a expandované guľovité útvary.



Obr. 3 SEM snímka vzorky zo stanovišťa č. 5



| Parameter | Fe      |      |      | Mn      |      |      | Zn      |       |       | Pb      |      |      |
|-----------|---------|------|------|---------|------|------|---------|-------|-------|---------|------|------|
|           | 2001-08 | 2009 | 2010 | 2001-08 | 2009 | 2010 | 2001-08 | 2009  | 2010  | 2001-08 | 2009 | 2010 |
| Priemer   | 4741    | 779  | 440  | 280,4   | 19,2 | 10,1 | 22,8    | 42,8  | 7,9   | 1,10    | 0,90 | 0,74 |
| Minimum   | 192     | 459  | 216  | 23,1    | 7,5  | 3,8  | 3,2     | 10,2  | 4,0   | 0,01    | 0,29 | 0,22 |
| Maximum   | 18231   | 1700 | 659  | 1106,6  | 38,9 | 19,9 | 198,4   | 350,4 | 16,7  | 10,63   | 3,83 | 2,43 |
| Medián    | 4111    | 628  | 409  | 236,6   | 19,2 | 9,2  | 14,9    | 13,2  | 7,4   | 0,39    | 0,44 | 0,54 |
| Parameter | Cu      |      |      | Cr      |      |      | Cd      |       |       | As      |      |      |
|           | 2001-08 | 2009 | 2010 | 2001-08 | 2009 | 2010 | 2001-08 | 2009  | 2010  | 2001-08 | 2009 | 2010 |
| Priemer   | 3,41    | 2,79 | 2,06 | 2,63    | 1,26 | 1,52 | 0,046   | 0,028 | 0,019 | 11,68   | 1,03 | 0,57 |
| Minimum   | 0,23    | 1,62 | 1,12 | 0,26    | 0,62 | 0,75 | 0,003   | 0,018 | 0,009 | 0,16    | 0,36 | 0,15 |
| Maximum   | 9,20    | 5,69 | 3,17 | 17,79   | 2,06 | 3,52 | 0,182   | 0,066 | 0,041 | 48,50   | 3,12 | 1,27 |
| Medián    | 3,25    | 2,57 | 1,98 | 2,28    | 1,08 | 1,35 | 0,038   | 0,025 | 0,019 | 8,05    | 0,80 | 0,42 |

Tab. 1 Základné štatistické parametre ročnej depozície sledovaných kovov v oblasti Nižnej Slanej v rokoch 2001 až 2008 počas prevádzky a po ukončení činnosti závodu v rokoch 2009 a 2010 [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ ].

| Parameter | Fe   | Al   | Mn   | Zn   | Pb   | Cu   | Cr   | Cd    | As    |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| Priemer   | 996  | 347  | 20,5 | 32,2 | 2,99 | 2,23 | 1,90 | 0,110 | 0,183 |
| Minimum   | 400  | 63   | 7,0  | 14,0 | 0,44 | 0,33 | 0,11 | 0,015 | 0,007 |
| Maximum   | 3009 | 1641 | 51,9 | 88,0 | 6,39 | 7,63 | 5,11 | 0,288 | 1,588 |
| Medián    | 858  | 287  | 17,7 | 30,5 | 3,10 | 1,79 | 1,72 | 0,095 | 0,150 |

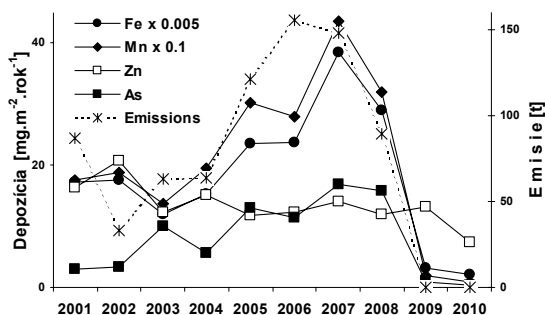
Tab. 2 Základné štatistické parametre ročnej depozície sledovaných kovov v oblasti Košíc v období jún 2009 až apríl 2012 z ôsmich stanovišť [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ ].

| Parameter | Fe  | Al  | Mn   | Zn    | Pb     | Cu     | Cr   | Cd    | As    |
|-----------|-----|-----|------|-------|--------|--------|------|-------|-------|
| Priemer   | 204 | 175 | 5,6  | 121,9 | 16,90  | 30,55  | 1,24 | 1,110 | 0,310 |
| Minimum   | 39  | 28  | 1,3  | 29,5  | 0,40   | 2,70   | 0,24 | 0,172 | 0,004 |
| Maximum   | 408 | 481 | 14,3 | 371,5 | 103,33 | 101,21 | 5,18 | 3,818 | 1,073 |
| Medián    | 169 | 132 | 4,7  | 74,6  | 6,53   | 17,23  | 0,82 | 0,613 | 0,186 |

Tab. 3 Základné štatistické parametre ročnej depozície sledovaných kovov v oblasti Krompách v období október 2009 až apríl 2012 zo šiestich stanovišť [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ ].

V tab. 1 sú spracované základné štatistické parametre ročnej depozície sledovaných kovov zo sedemnástich stanovišť z rokov 2001 až 2008 a štrnástich stanovišť v rokoch 2009 a 2010 po ukončení činnosti závodu. Sledované kovy z kvantitatívneho hľadiska sú v AD zastúpené v poradí: Fe >> Mn >> Zn > As > Cu > Cr > Pb. Hodnoty depozície prvkov Zn, Pb, Cu, Cd čiastočne Cr (medián 2001–2008) na jednotlivých odberných miestach sú relatívne vyrovnané, bez výrazného vplyvu ich lokalizácie vzhľadom na hlavný zdroj emisií. Veľké rozdiely v depozícii na rôznych odberných miestach boli zistené v prípade Fe, Mn a As. Najvyššie hodnoty ich depozície boli namerané na stanovištiach lokalizovaných južne od závodu, v centrálnej časti údolia v jeho blízkosti. Vývoj depozície sledovaných kovov a emisií tuhých znečisťujúcich látok (TZL) je prezentovaný na obr. 4. Po ukončení činnosti závodu bol zaznamenaný výrazný pokles hlavne depozície Mn, Fe a As, oproti depozícii z rokov 2001–2008. Čo je zrejme z tab. 1 a obr. 5. Pri porovnaní s výsledkami z rôznych vidieckych aj urbánnych lokalít (Golomb et al., 1997; Spiegel et al., 2003; Azimi et al., 2005; Wong et al., 2008; Mijić et al., 2011) boli v oblasti Nižnej Slanej zistené veľmi

vysoké hodnoty depozície železa, mangánu a hlavne toxického arzenu v období činnosti železorzudného závodu.

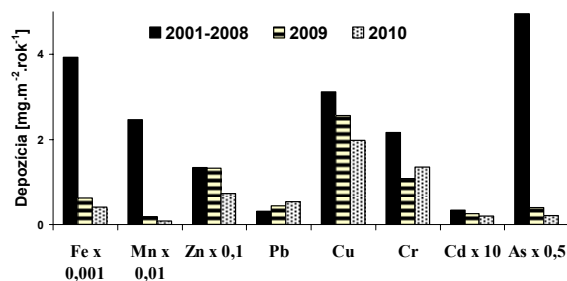


Obr.4 Vývoj depozície sledovaných kovov a emisií TZL v oblasti Nižnej Slanej v rokoch 2001 až 2010.

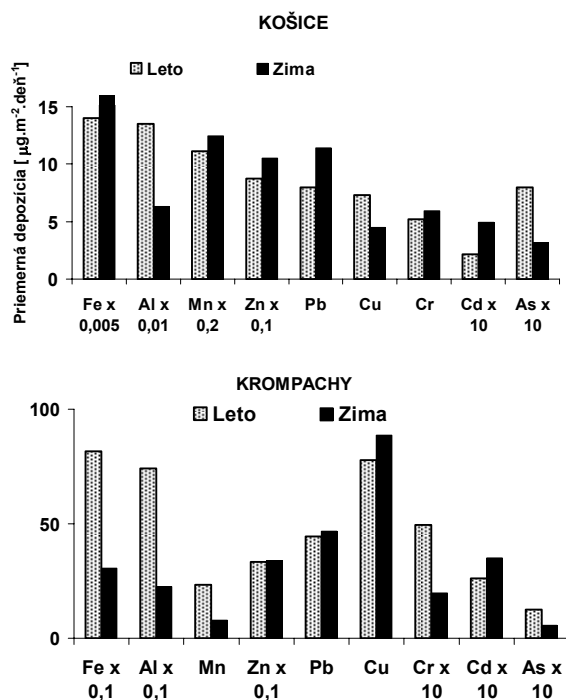
#### Oblasť Košíc a Krompách

V tab. 2 sú spracované hodnoty depozície z ôsmich odberných miest z Košíc lokalizovaných na strechách obytných blokov. V celkovej depozícii po kvantitatívnej stránke boli sledované kovy zastúpené v poradí: Fe > Al >> Zn > Mn >> Pb > Cu > Cr >> As > Cd (medián). Najvyššie priemerné denné hodnoty depozičných tokov sledovaných kovov vo vzorkách boli namerané na stanovišti č.5.

Odborné miesto je situované v centrálnej časti mesta vo vzdialenosti približne 2 km severne od mestskej teplárne, ktorá na výrobu tepla okrem zemného plynu využíva aj čierne uhlie. Okrem priameho vplyvu teplárne je toto miesto ovplyvnené zvýšenou stavebnou činnosťou v hodnotenom období, intenzitou dopravy a veternými podmienkami ktoré spôsobujú zvýšenú depozíciu častíc v centrálnej časti mesta a údolia. Zvýšené hodnoty boli namerané na stanovištiach, ktoré sú lokalizované v južnej časti mesta, vo vzdialenosti cca. 7 km od areálu železiarní v prípade Zn, Mn, Fe, Al a Cr. Sledované kovy sú viazané hlavne na tuhú nerozpustnú fázu, okrem Zn a Cd, ktoré prevažujú vo vodoropustnej fáze. Sezónne vplyvy na depozíciu sledovaných prvkov z oblasti Košíc a Krompách sú znázornené na obr. 6.



Obr. 5 Vývoj depozície sledovaných kovov po ukončení činnosti železorzudného závodu (medián)



Obr. 6 Porovnanie depozície sledovaných kovov v letnom a zimnom období– priemerná depozícia zo všetkých stanovišť [mg.m<sup>-2</sup>.deň<sup>-1</sup>]

V tab. 3 sú spracované hodnoty depozície sledovaných kovov zo šiestich odborných miest z oblasti Krompách. Ich depozícia je zastúpená v poradí Fe ≥ Al > Zn > Cu > Pb > Mn > Cr ≥ Cd > As (medián). Najväčšie rozdiely medzi depozíciou na jednotlivých stanovištiach boli zistené hlavne v prípade Pb, Cu, Cd a Zn. Hodnoty depozície ostatných kovov nevykazujú také výrazné rozdiely. Najvyššie hodnoty okrem prvkov, ktoré sú v tomto prostredí hlavne terigeného pôvodu Fe, Al a Mn, boli namerané na stanovištiach č. 4, č. 6 a č. 5 lokalizovaných vo vzdialenosti 1,2; 2,4 a 1,4 km od päty komína kovohút. S rastúcou vzdialenosťou hodnoty depozície týchto kovov vykazujú výrazný pokles a najnižšie boli namerané na najvzdialenejšom odbornom mieste č. 1, vo vzdialenosti cca. 10 km. V oblasti Krompách v porovnaní s depozíciou sledovaných kovov z iných lokalít boli zistené veľmi vysoké až extrémne hodnoty hlavne v prípade Cd, Cu, Zn a Pb. V oblasti Košíc okrem vysokej depozície Fe boli nadpriemerné hodnoty depozície Mn, Cr a Zn porovnateľné s hodnotami z iných urbánnych lokalít.

## ZÁVER

Kvalitatívne a kvantitatívne hodnotenie vybraných zložiek AD poukázalo na vplyv priemyselných a urbánnych aktivít na mieru a rozdiely v environmentálnej záťaži relatívne blízkych území. Štúdium AD je vhodný nástroj pre identifikáciu škodlivých látok, ich zdrojov, mechanizmov ich šírenia a rozptylu a ďalších z toho vyplývajúcich aspektov.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR (VEGA) pri riešení projektu č. 2/0187/11 a Operačným programom Výskumu a vývoja pre projekt: Centrum excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme (ITMS: 26220120064), ktorý je spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Azimi, I.S., Rocher, V., Garnaud, S., Varrul, T. G., Thevenot, D.R., 2005: Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France), *Chemosphere*, 6, 645–651.
- Davis, B.S., Birch, G. F., 2011: Spatial Distribution of Bulk Atmospheric Deposition of Heavy Metals in Metropolitan Sydney. *Water Air and Soil Pollution*, 214, 147–162.

- Golomb, D., Ryan, D., Eby, N., Underhill, J., Zemba, S., 1997:** Atmospheric deposition of toxic onto Massachusetts Bay - I. Metals. *Atmospheric Environment*, 31, 1349–1359.
- Hančulák, J., Bobro M., Brehuv J., Slančo P., 2005:** Deposition of heavy metals from dust fallout in selected areas of Eastern Slovakia: *Acta Montanistica Slovaca* 10, 2005, 246–253.
- Hančulák, J., Briančin, J., Fedorová, E., Šestinová, O., Fabián, M., Špaldon, T., 2009:** Granulometrické a morfológické vlastnosti tuhých imisií z oblasti Nižnej Slanej. *Recyklace odpadů XIII*“, VŠB-TU Ostrava, 77–83.
- Hančulák, J., Fedorová, E., Šestinová, O., Špaldon, T., Matik, M., 2011a:** Influence of iron ore works in Nižná Slaná on the atmospheric deposition of heavy metals, *Acta Montanistica Slovaca*, 16, 3, 220–228.
- Hančulák, J., Fedorová, E., Šestinová, O., Špaldon, T., Matik, M., Remiášová, J., 2011b:** Atmospheric deposition of heavy metals in the area of Košice city (Slovakia). 11th International Multidisciplinary Scient. GeoConference, SGEM 2011, Albena, Bulgaria, Vol. II, 1157–1163.
- Hančulák, J., Fedorová, E., Šestinová, O., Špaldon, T., Matik, M., Remiášová, J., 2011c:** Development of atmospheric deposition of heavy metals in the vicinity of iron ore works in Nižná Slaná (Slovakia). 11th International Multidisciplinary Scient. GeoConference, SGEM 2011, Albena, Bulgaria, Vol. II, 1213–1220.
- Hančulák, J., Šestinová, O., Špaldon, T., Findoráková, L., Kurbel, T., 2012a:** Influence of the copper smeltery in Krompachy (Slovakia) on atmospheric deposition of heavy metals. 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2012, Albena, Bulgaria, Vol. IV, 339–346.
- Hančulák, J., Šestinová, O., Špaldon, T., Findoráková, L., Kurbel, T., 2012b:** Monitoring of selected elements in the atmospheric deposition in the urban environment of Košice. 16th Conference on Environment and Mineral Processing, VŠB –TU Ostrava 2012, Ostrava, 103–108.
- Hredzák, S., Lovás, M., Matik, M., Jakabský, Š., Gešperová, D., Briančin, J., Balog, M., 2010:** Mineral characteristics of dust outlets from rotary furnaces of iron ore works Siderite, Ltd., Nižná Slaná. *Mineralia Slovaca*, 42, 3, 295–300.
- Kyllonen, K., Karlsson, V., Ruoho-Airola, T., 2009:** Trace element deposition and trends during a ten year period in Finland. *Science of the Total Environment*, 407, 2260–2269.
- Mijić, Z., Stojić, A., Perisić, M., Rajsíć, S., Tasić, M., Radenković, M., Joksić, J., 2010:** Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment*, 44, 3, 3630–3637.
- Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, C., Chambers, B.J., 2003:** An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the Total Environment*, 311, 205–219.
- Spiegel, H., Böhm, K.E., Roth, K., Sager, M., 2003:** Atmospheric deposition of trace metals onto arable land in Austria.. 7th Intern. Conf. On the Biogeochem. Of Trace Elements; Uppsala'03, 90–99.
- Wong, C.S.C., Li, X.D., Zhang, S.H.Qi., Peng., X.Z., 2003:** Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, *Atmospheric Environment*, 37, 767–776.

## NOSIČ ARZÉNU V PRIEMYSELNÝCH ODPADOCH LOKALITY KYJOV-POŠA

Robert Hovorič<sup>1\*</sup>, Veronika Veselská<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra mineralógie a petrológie, <sup>2</sup>Katedra geochémie, \*robert.hovoric@mail.com

### ÚVOD

Aplikované štúdium antropogénneho odkaliska Kyjov-Poša prinieslo nové výsledky na poli environmentálnej geochémie. Autor podrobil predošlým výskumom preverené mineralogické vzorky mikroanalytickým metódam za účelom identifikácie nosičov arzénu. Kontaminácia arzénom na lokalite Kyjov-Poša je dokumentovaná niekoľkými prácami (Hiller et al., 2009; Jurkovič et al., 2006; ai) avšak bez identifikácie nosičov arzénu. Prezentovaná práca identifikuje fázy s arzénom v ich vnútornej štruktúre.

### METODIKA

Z časti vysušených a presitovaných vzoriek boli vyhotovené leštené výbrusy s hrúbkou 50  $\mu\text{m}$  a časť nebola nijak následne upravená.

Chemizmus a distribúcia jednotlivých prvkov boli analyzované pomocou röntgenovej mikro fluorescencie, konkrétne EDAX Eagle 3-XPL vyrobený firmou Röntgenanalytik Messtechnik GmbH. Prístroj bol ovládaný VISION 32 software-ovým balíkom na pracovisku Dipartimento di Scienze Mineralogiche e Petrologiche, Università degli Studi di Torino, Torino (Ita). Prístroj pracoval za nasledovných podmienok: 40kV, 1000  $\mu\text{A}$ , s 25  $\mu\text{m}$  Ti filtrom primárneho lúča. Priemer lúča zaostreného pomocou polykalpilárnych šošoviek bol 30  $\mu\text{m}$ . Štandardizácia prístroja bola vykonaná použitím NIST SRM 610 a NIST SRM 612 štandardov. Obsah analytov (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Mg, P, K, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Sr, Y, Zr) v štandardoch bol v intervale 50–500 ppm a teda meraný obsah minoritných a stopových prvkov je reprezentatívny. Röntgenová mikro fluorescencia sa ukázala ako ideálna metodika pre rýchle a nedeštruktívne určenie chemizmu vzoriek.

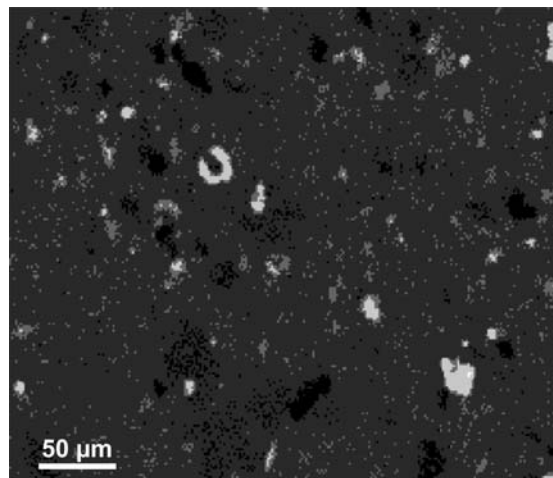
Röntgenová mikro difrakcia bola použitá za účelom identifikácie nosičov arzénu na základe ich štruktúry. Bol použitý prístroj Rigaku D max Rapid s Cu K $\alpha$  lampou a Ni monochromátorom primárneho lúča. Meranie prebiehalo pri 40 kV, 20 mA a s kolimátormi (800  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ ) na pracovisku

Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico, Torino (Ita). Difrakčné obrazce boli zachytávané zakrivenou zobrazovacou platňou firmy Fuji Photo Film Co. pracujúcom na BaFBr : Eu<sup>2+</sup> princípe. Meranie prebiehalo v transmisnom a reflexnom režime. Geometria vzorkového držiaka v reflektornom režime bola  $\varphi=0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$  and  $\omega=25^\circ$ . Geometria vzorkového držiaka v transmisnom režime bola  $\varphi=0^\circ, +45^\circ, -45^\circ$  and  $\omega=25^\circ$ . V oboch prípadoch meranie prebiehalo v statickom režime. 2D difrakčné záznamy boli transformované na 1D pomocou Rint Rapid XRD a následne analyzované v prostredí software-u Bruker Eva operujúcim s PDF 4 databázou.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Odkalisko Kyjov-Poša obsahuje približne 4,25 milion ton odpadu s primerným obsahom arzénu 461 mg.kg<sup>-1</sup> (34 vzoriek), čiže v deponovaných materiáloch v telese odkaliska sa celkovo nachádza približne 1960 ton arzénu.

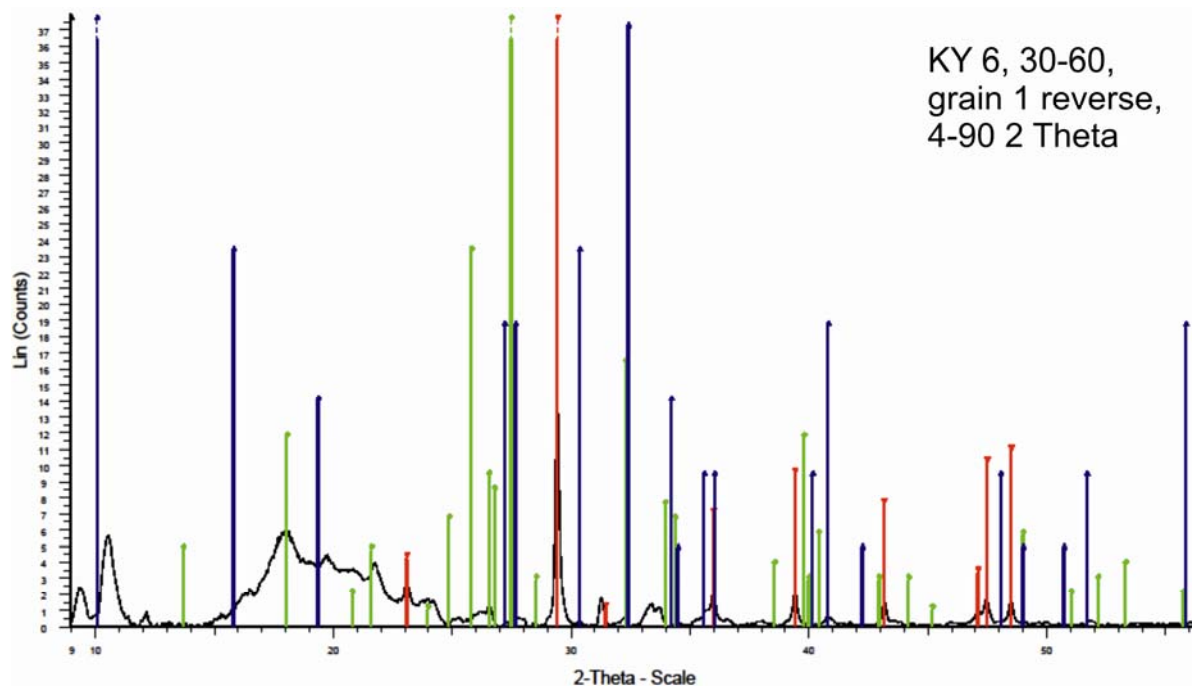
Plošné mapovanie koncentrácie arzénu vo výbrusoch pomocou röntgenovej mikro fluorescencie ukázalo jeho distribúciu dominantne na povrchu zrn odpadu (obr. 1). Toto sa však nepotvrdilo zo vzoriek, ktoré prišli do styku s vodou počas ich úpravy, čo potvrdzuje rozpustnosť fáz obsahujcich arzén vo vode publikovanými prácami Hiller et al., 2009; Jurkovič et al., 2006; ai.



Obr. 1 Plošná distribúcia arzénu (svetlé pixely) vo vzorke KY 6 odobratej z odkaliska z hĺbky 30-60 cm

Na základe mikrodifrakčných záznamov zrn odpadu bohatých na arzén bola zistená prítomnosť slabo kryštalických oxidov arzenu. Bližšou identifikáciou sa zistila prítomnosť claudetitu (mon.) a arzenosideritu (mon.) (obr. 2). Interpretácia difraktogramov z mikrodifrakcie bola sťažená nízkym obsahom As na povrchu zrn odpadu ako aj nesplnením difrakčnej podmienky neusporiadania mriežky meraného kryštalického materiálu a dochádza tak k rozdielnosti intenzít jednotlivých difrakčných maxim od ideálneho stavu. Podobný nežiadúci vplyv môže mať veľkosť zrn a slabo vyvinutá mriežka fáz obsahujúcich As.

Vznik As bohatých fáz je pripisovaný oxidácii realgáru a auripigmentu z uhlia počas jeho spaľovania v kondenzačných kotloch. Táto teória podporená experimentami (napr. Seames & Wendt, 2000) je v praxi podložená zvýšenou koncentráciou arzenu na povrchu zrn odpadu pozorovanou v študovaných vzorkách. Identifikované fázy zodpovedajú na arzén najbohatším fázam identifikovaným v odpade. Vzhľadom na jeho relatívne nízku koncentráciu v ostatných fázach odpadu sa nepodarilo identifikovať iný nosič tohto prvku.



Obr. 2 Mikrodifrakčný záznam claudetitu (zelený) arzenosideritu (modrý) na zrne kalcitu (červený).

## ZÁVER

Relatívne nízka rozpustnosť identifikovaných fáz vo vode spôsobuje ich pomalé a dlhodobé vylučovanie do akvatického systému. Výskyt arzenu so železom môže tak isto viesť k dezinterpretáciám správania tohto prvku v antropogénnych systémoch na základe nepriamych analytických metód. Identifikácia claudetitu a arzenosideritu – arzén obsahujúcich fáz bol chýbajúcim článkom dokumentujúcom znečistenie arzénom na tejto lokalite. Podobne, práca dokladuje možnosť využitia nedeštruktívnych mikroanalytických techník v rámci aplikovaných vedných disciplín.

**Pod'akovanie:** Práca vznikla za podpory projektu VEGA 1/1034/11.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Hiller, E., Jurkovič, E., Kordík, J., Slaninka, I., Jankulár, M., Majzlan, J., Göttlicher, J., Steining, R., 2009: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments – Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. Applied Geochemistry, 24, 2175–2185.
- Jurkovič, E., Kordík, J., Slaninka, I., 2006: Geochemical study of arsenic mobility in secondarily influenced Kyjov brook and Ondava river (Eastern Slovakia), Slovak geological magazine, 12, 1, 31–38.
- Seames, W.S. & Wendt J.O.L., 2000: The partitioning of arsenic during pulverized coal combustion. Proceedings of the Combustion Institute, 28, 2305–2312.



## SORPCIA A DESORPCIA ACETOCHLÓRU V PÔDACH ŽITNÉHO OSTROVA

Edgar Hiller<sup>1</sup>, Veronika Tatarková<sup>1</sup>, Radoslav Hal'ko<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra geochémie, <sup>2</sup>Katedra analytickej chémie

hiller@fns.uniba.sk; tatarkovav@fns.uniba.sk, halko@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Acetochlór (2-chlóro-N-(etoxymetyl)-N-(2-etyl-6-metylfenyl) acetamid) je selektívny, pre-emergentný herbicíd a používa sa na zabránenie rastu burín (jednoročné trávnaté a široko-listé buriny) pri pestovaní kukurice, obilovín, slnečnice, cukrovej repy a repky olejnej. Výsledky viacerých prác ukazujú, že veľmi často sa vyskytuje v podzemných a povrchových vodách (Kolpin et al., 1996, 2000) a to aj v koncentráciách vyšších ako je povolená hranica 0,1 µg/l podľa smernice 2006/118/EC (Council of the European Union, 2006). Prítomnosť zvyškov acetochlóru vo vodách a pôdach po dlhší čas je nežiaduca, pretože tento herbicíd škodlivo pôsobí na viaceré pôdne a vodné organizmy (Xiao et al., 2006) a dokonca poškodzuje aj rast obilovín (Chao et al., 2007).

Všeobecne, rozdeľovacia rovnováha organických látok v sústave pôda–voda a teda aj ich prestup z pôd do povrchových a podzemných vôd sú podmienené sorpčnými a desorpčnými javmi (Chiou, 2002). Vyššia miera sorpcie a nízka miera desorpcie znamená, že organická látka bude mať menšiu tendenciu prechádzať z pôdy do vody, ale keď sa daná organická látka ľahko desorbuje z pôdy, tak aj jej prestup do vôd bude pravdepodobnejší (Hiller et al., 2011). Sorpčné a desorpčné javy organických látok v pôdach sú v závislosti od fyzikálno–chemických vlastností organických látok a pôd riadené celým radom fyzikálnych alebo chemických väzbových mechanizmov, ktoré v konečnom dôsledku rozhodujú o prerozdelení organických látok medzi jednotlivé komponenty životného prostredia (pôda–voda–vzduch–rastlina–živočích) (Wauchope et al., 2002).

Cieľom tohto príspevku je experimentálne štúdium sorpčných a desorpčných procesov acetochlóru v troch pôdnych typoch, ktoré sú súčasťou pôdneho fondu Žitného ostrova, jednej z našich významných obilníc Slovenska a zásobárne kvalitnej podzemnej vody.

### METODIKA

Záujmová oblasť sa nachádza v hornej časti Žitného ostrova (JZ Slovensko). Pre túto časť Žitného ostrova sú charakteristické tri pôdne typy, ktoré pokrývajú 98% plochy: černoze typické, karbonátové (53%), čiernice typické, karbonátové (27%) a fluvizeme typické, karbonátové (18%). Hladina podzemnej vody leží približne 4 m pod povrchom a počas roka kolíše o 1 m.

Vzorky pôd sa odoberali z jednotlivých pôdnych horizontov (Tab. 1). Pred stanovením pôdnych ukazovateľov sa vzorky pôd voľne vysušili, homogenizovali a presitovali na jemnozeme (<2 mm). Stanovené ukazovatele pôd sú uvedené v Tab. 1.

Sorpcia a desorpcia acetochlóru sa merala prostredníctvom štandardizovaných, rovnovážnych nádobkových pokusov za stálej teploty podľa inštrukcií OECD č. 106 (OECD, 2000). V stručnosti, získanie závislosti sorbovaného množstva herbicídu v pôde (S, mg/kg) od jeho koncentrácie vo vodnom roztoku za rovnováhy (C, mg/l) spočíva v miešaní navážky pôdy (v tomto prípade 2 g) s vodnými roztokmi herbicídu (10 ml) s rozdielnymi počiatočnými koncentraciami (tu 0,45; 2,47; 5,03; 10,37 a 20,02 mg/l). Po určitom čase sa vhodnou metódou oddelí vodný roztok od pôdy a v roztoku sa stanoví koncentrácia herbicídu. Pre acetochlór sa použila analýza metódou vysoko–účinnnej kvapalinovej chromatografie s detekciou v UV svetle. Množstvo herbicídu v pôde sa potom vypočíta z rozdielu jeho počiatočnej a rovnovážnej koncentrácie v roztoku. Údaje sa vynesú do grafu (t.j. získa sa adsorpčná izoterma) a numericky vyhodnotia fyzikálne zmysuplným vzťahom, akým je napr. Freundlichova adsorpčná izoterma:

$$S = K \times C^n$$

a v lineárnom tvare:

$$\log S = \log K + n \times \log C$$

kde K je Freundlichova konštanta, ktorá udáva adsorpčnú kapacitu vzorky pôdy pútať herbicíd a n

je bezrozmerný Freundlichov exponent, ktorý vyjadruje mieru zakrivenia závislosti S od C.

Desorpcia herbicídu z pôd do vodného roztoku sa sledovala z najvyššieho bodu na adsorpčnej izoterme pre každú pôdnu vzorku. Postup je taký, že po sorpcii sa zvyšný roztok odstráni a nahradí vodným roztokom bez herbicídu, čím sa vyvolá extrakcia herbicídu z pôdy do roztoku. Desorpcia sa robila v štyroch nasledujúcich cykloch. Podrobnosti metodiky je možné nájsť v práci Hiller et al. (2012).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

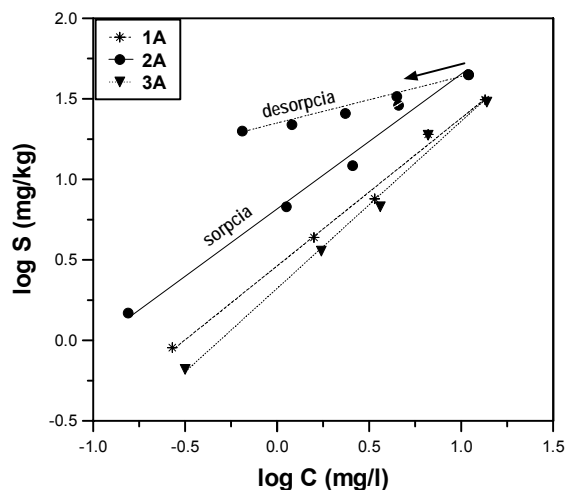
### Sorpcia acetochlóru

Všetky namerané závislosti S od C acetochlóru v pôdach sa dali preložiť Freundlichovou adsorpčnou izotermou (Obr. 1). Najvyššie hodnoty Freundlichovej konštanty (Tab. 2), ktorá udáva adsorpčnú kapacitu pôdy pre danú látku, boli zistené pre A a B horizont čiernice, nasledovali A horizonty černoze a fluvizeme a najnižšiu hodnotu K mal C horizont černoze. Takéto poradie adsorpčnej kapacity pôd nebolo vôbec náhodné a súviselo s vlastnosťami týchto pôd. Bol preukázaný štatistický významný, priamo úmerný vzťah medzi hodnotami K a obsahom organického uhlíka pôd (OC) ako aj obsahom uhlíka humínových kyselín (HK) a fulvo kyselín (FK). To znamená, že A horizont čiernice s najvyšším obsahom OC mal aj najväčšiu adsorpčnú schopnosť pre acetochlór spomedzi skúmaných pôd (Tab. 1 a Tab. 2). Súčasne tieto výsledky potvrdzujú skutočnosť, že práve pôdna organická hmota, a nie iné komponenty pôd (napr. ílové minerály), reguluje mieru sorpcie acetochlóru v pôdach, ako sa to už ukázalo aj v predchádzajúcich prácach (Hiller et al., 2008, 2009). Tento záver bol ďalej podporený dodatočnými pokusmi na vzorkách pôd po odstránení organickej hmoty použitím  $H_2O_2$ . Ako si možno všimnúť z Obr. 2, po čiastočnom odstránení pôdnej organickej hmoty došlo k výraznému zníženiu adsorpčnej kapacity týchto pôd voči acetochlóru.

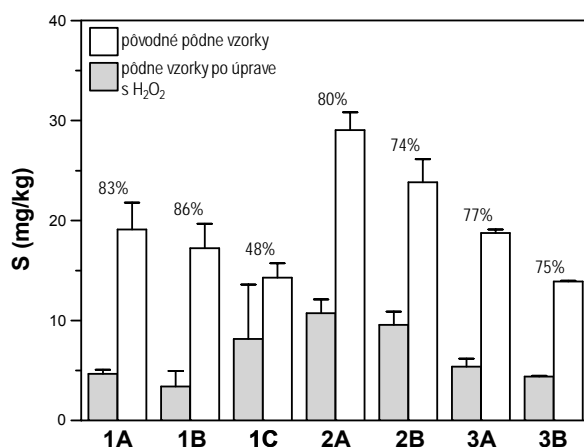
### Desorpcia acetochlóru

Po štyroch desorpčných cykloch sa uvoľnila len časť z naviazaného acetochlóru z pôd do vodného roztoku, čo znamená, že sa prejavila len čiastočná (hysterézná) desorpcia. Poukazujú na to nasledujúce skutočnosti: (1) rozdielny priebeh sorpcie a desorpcie acetochlóru pre všetky pôdne vzorky (pozri Obr. 1), (2) hodnoty K pre desorpciu sú výrazne vyššie ako hodnoty K pre sorpciu (Tab. 2) a (3) percentuálny podiel acetochlóru ( $P^{desorpcia}$ ), ktorý sa uvoľnil z pôd z jeho sorbovaného množstva bol oveľa menší ako 100% (Tab. 2).

Zaujímavé zistenie je, že najvyššie percentuálne podiely desorbovaného acetochlóru boli zistené pre pôdy s najvyšším obsahom organického uhlíka a nízkymi pomermi obsahu ílovej frakcie k OC (A horizonty černoze a čiernice a B horizont čiernice). Možno teda usudzovať, že aj keď pre sorpciu nebol nájdený žiadny významný vzťah k anorganickým (minerálnym) komponentom pôd, predsa len môžu zohrávať dôležitú úlohu v dynamickej sorpčno-desorpčnej rovnováhe acetochlóru v pôdach a dokonca ovplyvňovať jeho migračné správanie v pôdach.



Obr. 1 Ukážka nameraných adsorpčných izoterm (symboly) pre sorpciu acetochlóru v A horizontoch černoze (1A), čiernice (2A) a fluvizeme (3A) spolu s preložením pomocou Freundlichovej adsorpčnej izotermy (priamky). Vložená je aj ukážka desorpčnej izotermy acetochlóru z pôdneho horizontu A čiernice



Obr. 2 Dopad odstránenia pôdnej organickej hmoty použitím peroxidu vodíka na sorbované množstvo acetochlóru v pôdach (S). Chybové úsečky udávajú smerodajnú odchýlku a čísla v % nad jednotlivými pármami stĺpcov vyjadrujú o koľko sa znížila hodnota S v porovnaní s pôvodnými vzorkami pôd

| Pôdny typ<br>Označenie      | Černozem karbonátová |       |        | Čiernica karbonátová |       | Fluvisem karbonátová |       |
|-----------------------------|----------------------|-------|--------|----------------------|-------|----------------------|-------|
|                             | 1A                   | 1B    | 1C     | 2A                   | 2B    | 3A                   | 3B    |
| Miesto odberu               | Most pri Bratislave  |       |        | Lehnice              |       | Most pri Bratislave  |       |
| Hĺbka (cm)                  | 0-15                 | 30-40 | 90-110 | 0-15                 | 30-40 | 0-15                 | 40-60 |
| OC (%)                      | 2,09                 | 1,39  | 0,58   | 4,41                 | 2,31  | 1,47                 | 0,89  |
| HK (%)                      | 0,42                 | 0,30  | 0,13   | 0,89                 | 0,53  | 0,23                 | 0,13  |
| FK (%)                      | 0,29                 | 0,23  | 0,10   | 0,76                 | 0,34  | 0,28                 | 0,17  |
| pH(H <sub>2</sub> O)        | 7,83                 | 8,03  | 8,24   | 7,69                 | 7,99  | 7,91                 | 8,12  |
| pH(KCl)                     | 7,28                 | 7,55  | 7,67   | 7,31                 | 7,53  | 7,42                 | 7,55  |
| CaCO <sub>3</sub> (%)       | 19,2                 | 28,0  | 9,30   | 16,1                 | 27,4  | 24,3                 | 27,4  |
| KVK (cmol <sup>+</sup> /kg) | 26,2                 | 26,5  | 21,1   | 41,6                 | 33,0  | 19,3                 | 18,7  |
| Piesok (%)                  | 22,7                 | 21,9  | 18,9   | 39,4                 | 42,9  | 29,1                 | 31,1  |
| Prach (%)                   | 62,3                 | 61,7  | 63,4   | 53,4                 | 43,9  | 60,1                 | 59,0  |
| Íl (%)                      | 15,0                 | 16,4  | 17,7   | 7,20                 | 13,2  | 10,8                 | 9,90  |

Tab. 1 Základné ukazovatele použitých pôd

|  | 1A   | 1B   | 1C   | 2A   | 2B   | 3A   | 3B   |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| K <sup>sorp.</sup> (mg <sup>1-n</sup> ×l <sup>n</sup> /kg) | 2,90 | 1,66 | 0,71 | 6,58 | 4,01 | 2,13 | 1,45 |
| n <sup>sorp.</sup>   | 0,92 | 1,25 | 1,08 | 0,82 | 0,88 | 1,04 | 1,10 |
| R <sup>2</sup>   | 0,99 | 0,99 | 0,85 | 0,99 | 0,98 | 0,99 | 0,98 |
| K <sup>des.</sup> (mg <sup>1-n</sup> ×l <sup>n</sup> /kg)  | 20,1 | 33,8 | 12,0 | 21,5 | 18,3 | 22,2 | 28,2 |
| n <sup>des.</sup>  | 0,1  | 0,04 | 0,02 | 0,26 | 0,15 | 0,05 | 0,02 |
| R <sup>2</sup>   | 0,93 | 0,92 | 0,57 | 0,97 | 0,92 | 0,73 | 0,67 |
| p <sup>desorpcia</sup> (%)                                 | 38,6 | 25,9 | 7,80 | 54,5 | 50,1 | 30,3 | 15,7 |

Tab. 2 Hodnoty Freundlichových veličín pre sorpciu a desorpciu acetochlóru v študovaných pôdach a percentuálny podiel acetochlóru uvoľnený z pôd ( $P^{desorpcia}$ ) po štyroch za sebou nasledujúcich vyplachovacích cyklov

## ZÁVER

V tomto príspevku sú uvedené experimentálne výsledky štúdia sorpčných a desorpčných javov acetochlóru v pôdach Žitného ostrova. Na základe získaných výsledkov sa dá priebežne konštatovať, že herbicíd acetochlór môže mať tendenciu k migrácii pôdnymi profilmi týchto troch pôdnych typov. Je to z toho dôvodu, že po akumulácii vo vrchných A horizontoch pôd sa relatívne ľahko a v dosť vysokých koncentráciách uvoľňuje späť do pôdnych roztokov a v nižších B a C pôdnych horizontoch má acetochlór nižšiu sorpčnú afinitu k pôdnej matici. Možno teda očakávať prítomnosť acetochlóru alebo jeho degradačných produktov v podzemných vodách ležiacich pod poľnohospodárskymi pôdami Žitného ostrova ako aj v povrchových vodách kanálov, ktoré odvodňujú polia.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená finančnými prostriedkami z projektov VEGA 1/0492/11 a VEGA 1/1349/12 a grantu UK 113/2012.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Council of the European Union, 2006:** Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration. Official Journal of the European Union, L 372, 19-31.
- Hiller, E., Čerňanský, S., Krascenits, Z., Milička, J., 2009:** Effect of soil and sediment composition on acetochlor sorption and desorption. Environmental Science and Pollution Research, 16, 546–554.
- Hiller, E., Čerňanský, S., Tatarková, V., 2011:** Sorpcia priemyselných organických látok v pôdach a sedimentoch (Monografia). Univerzita Komenského v Bratislave, ISBN 978-80-223-3110-4, 296 s.
- 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.
- Hiller, E., Tatarková, V., Šimonovičová, A., Bartal, M., 2012:** Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia. Chemosphere, 87, 437–444.
- Chao, L., Zhou, Q.-X., Chen, S., Cui, S., Wang, M.-E., 2007:** Single and joint stress of acetochlor and Pb on three agricultural crops in northeast China. Journal of Environmental Sciences, 19, 719–724.

- Chiou, C. T., 2002:** Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems. John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, ISBN 0-471-233325-0, 257 s.
- Kolpin, D. W., Barbash, J. E., Gilliom, R. J., 2000:** Pesticides in ground water of the United States, 1992-1996. *Ground Water*, 38, 858–863.
- Kolpin, D. W., Nations, B. K., Goolsby, D. A., Thurman, E. M., 1996:** Acetochlor in the hydrologic system in the midwestern United States, 1994. *Environmental Science and Technology*, 30, 1459–1464.
- OECD, 2000:** OECD guideline for the testing of chemicals. Adsorption-desorption using a batch equilibrium method.
- Wauchope, R. D., Yeh, S., Linders, J. B. H. J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane, M., Unsworth, J. B., 2002:** Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pesticide Management Science*, 58, 419–445.
- Xiao, N., Jing, B., Ge, F., Liu, X., 2006:** The fate of herbicide acetochlor and its toxicity to *Eisenia fetida* under laboratory conditions. *Chemosphere*, 62, 1366–1373.

## ZHODNOTENIE FYTOPRÍSTUPNOSTI ORTUTI V SYSTÉME PÔDA-RASTLINA (*HORDEUM VULGARE L.*) V LABORATÓRNYCH PODMIENKACH

Michal Hlodák, Martin Urík, Marek Bujdoš, Ingrid Hagarová  
Katarína Boriová, Peter Matúš

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov  
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, michal.hlodak@gmail.com

### ÚVOD

Akumulácia ortuti v rastlinách, obzvlášť v systéme pôda–rastlina, je v súčasnosti predmetom seriózneho záujmu vedeckého výskumu, vzhľadom na potenciálnu akumuláciu ortuti v potravinovom reťazci a jej negatívne účinky na fyziologické a biochemické procesy v bunkách, čomu nasvedčujú viaceré metódy skúmajúce transfer a bioakumuláciu ortuti v rastlinných častiach (Rauret et al., 1999; Schwesig a Krebs, 2003; Kubová et al., 2008; Sierra et al., 2009).

Cieľom tejto práce bolo vyhodnotenie bioakumulácie Hg(II) v jačmeni (*Hordeum vulgare L.*) v systéme pôda–rastlina a taktiež vyhodnotenie fytoprístupnosti ortuti pomocou korelácie medzi frakciou ortuti v pôde extrahovateľnou 0,11 M kyselinou octovou a ortuťou akumulovanou v nadzemnej časti rastlín (Kubová et al., 2008).

### METODIKA

Pôdu, ktorú sme použili v experimente ako rastový substrát, sme odobrali z lokality v blízkosti bývalej tehelne pri Senci (SV od mesta Senec). Odoberali sme vrchnú časť A-horizontu pôdy (cca 20 cm), ktorú sme klasifikovali ako černozem modálna, var. karbonátová, následne sme odobranú pôdu nechali voľne sušiť v laboratórnych podmienkach.

Do plastových kelímkov (25 ks) sme pridali po 200 g vysušenej a preosiatej pôdy (sito 0,5 cm). Do 20 kelímkov s pôdou sme zasiali po 10 semien jačmeňa (*Hordeum vulgare L.*). Následne sme do každého kelímka (aj do 5 ks bez rastliny) pridali po 60 ml vodného roztoku s rôznou koncentráciou ortuti (príprava z HgCl<sub>2</sub>) tak, aby finálna koncentrácia ortuti v pôde bola v rozpätí 0–130 mg.kg<sup>-1</sup> Hg (5 koncentračných rozsahov). Pre každú koncentráciu sme použili 5 ks kelímkov (4 ks s rastlinou + 1 kontrolný bez rastliny). Kultivácia prebiehala v laboratórnych podmienkach pri stálej teplote 25°C

a optimalizovaných svetelných podmienkach (16 h svetla počas 24 h). Po uplynutí prvých 3 dní sme do každého kelímka pridali po 20 ml vodovodnej vody.

Po 7 dňoch sme experiment ukončili, rastliny sme rozdelili na nadzemné časti a korene, zmerali sme ich dĺžku a hmotnosť a dali sme ich voľne sušiť pri stálej teplote 25 °C, rovnako tak aj pôdy. Totálny obsah ortuti v pôdach aj rastlinných častiach (len nadzemné časti) sme stanovovali priamo pomocou spektroskopickéj metódy CV AAS (AMA-254).

„Fytoprístupnú“ ortuť sme získali aplikáciou prvého kroku optimalizovanej trojkrovej sekvenčnej extrakčnej metódy (aplikácia 0,11 M kyseliny octovej) (Rauret et al., 1999), pričom získaný extrakt sme analyzovali pomocou CV AAS (AMA-254).

### Pôdne a chemické analýzy rastového substrátu

V pôde, ktorú sme použili v experimente, sme stanovili podľa zaužívaných metodík aktívnu a výmennú pôdnu reakciu (pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 7,98, resp. pH<sub>KCl</sub> = 7,45), obsah humusu (= 4,9 %) a požadovú koncentráciu ortuti (= 0,061 mg.kg<sup>-1</sup>).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

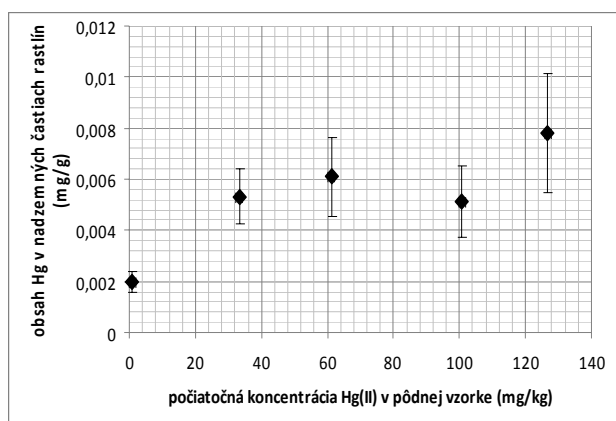
Na ilustračnom obr. 1 jednoznačne vidieť toxický účinok ortuti prejavujúci sa inhibíciou rastu rastlín jačmeňa (*Hordeum vulgare L.*).



Obr. 1 Ilustračné foto experimentu (koncentrácia ortuti v pôde sa zvyšuje zľava doprava)

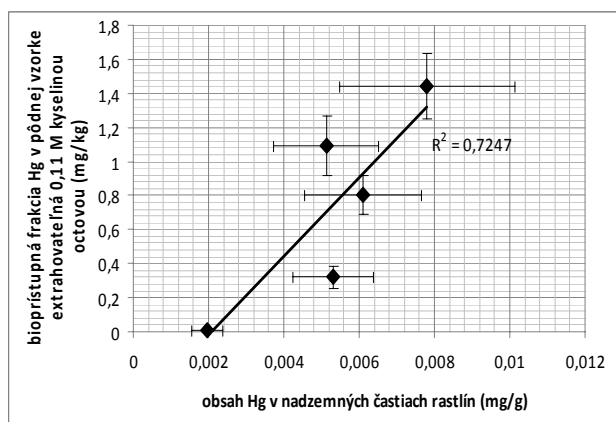


Totálny obsah ortuti v nadzemných častiach rastlín vykazuje pozitívnu koreláciu s narastajúcou počiatočnou koncentráciou ortuti v pôde (obr. 2).



Obr. 2 Závislosť medzi počiatočnou koncentráciou Hg(II) v pôdnej vzorke (mg.kg-1) a totálnym obsahom Hg v nadzemných častiach rastlín (mg.g-1)

Z obr. 3 vyplýva pozitívna korelácia medzi akumuláciou ortuti v nadzemných častiach rastlín jačmeňa a ortuťou extrahovateľnou 0,11 M kyselinou octovou (priemerné hodnoty pre každú koncentráciu ortuti), čo však treba interpretovať opatrne, kvôli vyšším hodnotám štandardných odchýlok vypočítaných pre každú koncentráciu ortuti.



Obr. 3 Korelácia medzi totálnym obsahom Hg v nadzemných častiach rastlín (mg.g-1) a obsahom Hg v pôde (mg.kg-1) extrahovanej kyselinou octovou (0,11M)

## ZÁVER

Naše výsledky potvrdili významný toxický účinok ortuti na rastliny jačmeňa (*Hordeum vulgare* L.) a to najmä pri vyšších koncentráciách ortuti v pôde. Taktiež bola preukázaná bioakumulácia ortuti v nadzemných častiach rastlín, i keď je obtiažne určiť, a to obzvlášť v prípade nekontaminovaných pôd, vstup ortuti do rastlín (cez pôdu alebo vzduch).

Taktiež sa nám podarilo dokázať pozitívnu koreláciu medzi ortuťou akumulovanou v nadzemných častiach rastlín a ortuťou extrahovanou 0,11 M kyselinou octovou. Táto jednoduchá extrakčná metóda sa teda javí ako efektívna metóda na predpoveď obsahov bioprístupnej frakcie ortuti v pôdach.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantom LPP-0038-06 a grantom VEGA 1/0860/11.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Kubová, J., Matuš, P., Bujdoš, M., Hagarová, I., Medveď, J., 2008: Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands. *Talanta*, 75, 1110–1122.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999: Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 57–61.
- Schwesig, D. & Krebs, O., 2003: The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem. *Plant and Soil*, 253, 445–455.
- Sierra, M.J., Millán, R., Esteban, E., 2009: Mercury uptake and distribution in *Lavandula stoechas* plants grown in soil from Almadén mining district (Spain). *Food and Chemical Toxicology*, 47, 2761–2767.

# PRÍRODNÉ POLYOXYDY AKO POTENCIÁLNE ADSORBENTY ANORGANICKÝCH NUTRIENTOV

Eva Chmielewská<sup>1</sup>, Renáta Hodossyová<sup>1</sup>, Marek Bujdoš<sup>2</sup>

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava  
 1Katedra ekozozológie a fyziotaktiky, 2 Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov (ÚLGV)  
 chmielewska@fns.uniba.sk, RHodossy@gmail.com

## ÚVOD

Keďže koncom 19. stor. sa účinnosť biologického čistenia odpadových vôd akosi nedokázala efektívnejšie zvýšiť a isté obdobie akoby stagnovala, začali sa intenzívnejšie skúmať alternatívne fyzikálno-chemické spôsoby odstraňovania znečistenia z vôd, ako napr. používanie koagulačných prostriedkov alebo rôznych adsorbentov (Ribicki, 1997).

Zdrojom fosforu vo vodách sú zvyčajne živočíšne fekálie (30–50%), avšak hlavne detergenty (50–70%) a v menšej miere priemyselné odpadové vody (2–20%). Z tohto dôvodu sa predovšetkým od 70-tych rokov minulého storočia začal legislatívne minimalizovať obzvlášť fosfor pochádzajúci z detergentov v komunálnych odpadových vodách (NEP č. 259/2012).

V surovej odpadovej vode sa fosfor vyskytuje prevažne vo forme anorganických ortofosforečnanov  $\text{PO}_4^{3-}$ , ale tiež komplexných polyfosforečnanov a ako organicky viazaný fosfor Porg, pričom do zrážacích reakcií vstupuje len  $\text{PO}_4^{3-}$ . Chemické zrážanie sa realizuje zväčša pridávaním buď  $\text{Ca}^{2+}$  za vzniku nerozpustného apatitu rôzneho zloženia –  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4(\text{HPO}_4)_3$ , alebo solí kovov  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  a vznikajú zrazeniny  $\text{FePO}_4$ , resp.  $\text{AlPO}_4$  (Drtil a Hutňan, 2007). Okrem týchto dvoch skupín zrážadiel poznáme aj ďalší spôsob precipitácie fosforu, a to zrážanie tzv. struvitu  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ktorý intenzívne vypadáva v alkalickom prostredí pri simultánnom odstraňovaní  $\text{PO}_4^{3-}$  a  $\text{NH}_3$ .

## METODIKA

Rovnovážne koncentrácie fosforu (následne prepočítané na fosforečnany) po adsorpcii boli stanovené metódou ICP-OES pri vlnovej dĺžke 213.6 nm. Použitý bol ICP spektrometer Jobin Yvon 70 Plus (Francúzsko). V experimente sme použili nasledovné adsorbenty: **zeolit** s obsahom klinoptilolitu cca 85% z ložiska pri Nižnom Hrabovci (granulometria 0,2 – 0,5 mm);

**montmorillonit**, sedimentačnou metódou oddelený od ostatných zložiek bentonitu z ložiska Jelšovský potok – Stará Kremnička (granulometria < 0,2 mm); **Slovakit** □ komerčný geokompozit vyrobený spoločnosťou IPRES inžiniering, s.r.o. Bratislava (granulometria 0,2 – 0,5 mm); **GEH<sup>104</sup>** – syntetický oxohydroxid železa dodávaný spoločnosťou Wasserchemie GmbH & Co. KG, Osnabrück, Nemecko (granulometria 0,2 – 0,5 mm).

Uvedené adsorbenty sa odskúšali a porovnali v modelových laboratórnych podmienkach spravidla postupom statickým ale aj dynamickým, pomocou kolónového (prietokového) režimu adsorpcie.

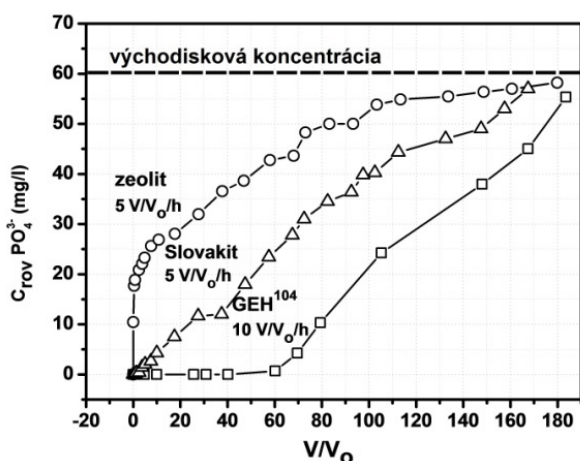
Ramanove spektrá boli merané pri laboratórnej teplote na prístroji Nicolet 6700 FTIR s ramanovským modulom Nicolet NXR FT-Raman (InGaAs detektor, polovodičový laser, pri 976 nm).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Štandardná, takmer esovitá prieniková krivka sa získala len u produktu GEH, sorpčné čelo u slovakitu a zeolitu bolo nesymetrické a pomerne rýchlo dochádzalo k prieniku adsorbátu do odfiltrovaných podielov roztoku (obr. 1). Z doterajších skúšok teda vyplynulo, že jedine GEH produkt sa osvedčil na použitie aj kolónovou technikou, pretože montmorillonit, ako je známe, nemá požadované hydrodynamické vlastnosti a zeolit so slovakitom vyžadujú na dosiahnutie rovnováhy podstatne dlhšie doby kontaktu s filtrovanou vodou (tab. 1). Tab. 1 uvádza pre ilustráciu získané hodnoty statickej a dynamickej kapacity vrátane maximálne dosiahnuteľnej, ktorá sa odpočítala z adsorpčných izoteriem.

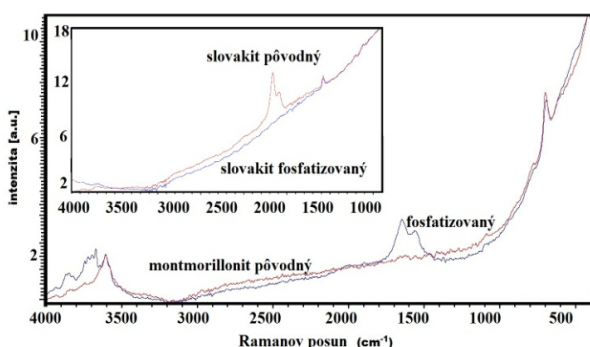
| adsorbent          | prietočnosť' | $a_{\text{dynam}}$ | $a_{\text{max}}$ | $a_{\text{stat}}$ |
|--------------------|--------------|--------------------|------------------|-------------------|
| klinoptilolit      | 5            | 1,14               | 11               | 3                 |
| montmorillonit     | –            | –                  | 20               | 0,9               |
| Slovakit           | 5            | 2,12               | 14               | 5                 |
| GEH <sup>104</sup> | 10           | 2,84               | 18               | 10                |

Tab. 1 Experimentálne hodnoty kapacity pre skúmané adsorbenty;  $a_{\text{dynam}}$ ,  $a_{\text{max}}$ ,  $a_{\text{stat}}$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), prietočnosť' ( $\text{V}/\text{Vo}/\text{h}$ )



Obr. 1 Prienikové krivky z kolónového experimentu a systém: modelový roztok fosforečnanov vs. GEH<sup>104</sup>, zeolit (klinoptilolit) a slovakit

Overiť teoretické úvahy o sile väzieb fosfátu na štyroch rôznych povrchoch skúmaných adsorbentov sme sa pokúsili pomocou elúcie týchto aniónov resp. ich solí z fosfátizovaných vzoriek do vodovodnej vody a 2%-ného roztoku chloridu amónneho (formou kinetickej závislosti). Ako sa ukázalo, z montmorillonitu sa počas 4-hodinového vyluhovacieho testu uvoľnilo do roztoku (bez rozdielu, či to bola vodovodná voda alebo 2% NH<sub>4</sub>Cl) až 50% adsorbovaného fosfátu, takže možno predpokladať, že išlo len o jeho fyzikálnu interkaláciu do medzivrstevového priestoru. Na rozdiel od zeolitu, kde vodovodná voda takmer žiaden fosfát nedesorbovala, roztok chloridu amónneho eluoval 16,6% viazaných fosfátov z povrchu, pravdepodobne z dôvodu jeho vysokej selektivity k amónnemu iónu. Najnižšiu účinnosť vyluhovania fosfátov z povrchov prejavili produkt GEH a slovakit (2,1 a 2,5%), z čoho vyplynula najsilnejšia intenzita väzieb na tieto materiály.



Obr. 2 Ramanové spektra slovakitu a montmorillonitu pred a po adsorpcii fosfátov (zhora nadol)

Kým montmorillonit nevykazoval charakteristický Ramanov signál, fosfatizovaná vzorka prejavila výrazný spektrálny pás okolo 1600 cm<sup>-1</sup>, čo by mohlo poukázať na väzbové interakcie fosfátu s Mg<sup>2+</sup> - iónmi z jeho medzivrstevového priestoru. Naopak, u slovakitu, pozostávajúceho hlavne z dolomitu, je viditeľný pomerne výrazný Ramanov signál okolo 1700 cm<sup>-1</sup>, ktorý však po adsorpcii fosfátu zanikol (obr. 2). Zvyšné dva adsorbenty boli pre tento rozsah analýz inaktívne (Stefov et al., 2004).

## ZÁVER

Z fyzikálnochemických metód defosfatizácie vody sa doposiaľ najčastejšie používa odstraňovanie fosforečnanov zrážaním vápennou suspenziou alebo železovým koagulantom vsádzkovým spôsobom. Do úvahy by však mohla prichádzať aj adsorpcia a teda úprava vody na niektorých komerčných produktoch ako sú oxohydroxid železa GEH, Slovakit resp. prírodné materiály ako montmorillonit a zeolit. V rámci doterajších skúšok sa z horeuvedených adsorbentných materiálov pre dynamický (kolónový) režim adsorpcie najviac osvedčil komerčný oxohydroxid železa GEH.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená MŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0185/12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Rybicki, S., 1997: Advanced Wastewater Treatment. Phosphorus removal from wastewaters – A Literature Review. Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm, 106 p.
- Drtil, M & Hutňan, M., 2007: Technologický projekt - časť procesy a technológie čistenia odpadových vôd. Bratislava, FCHPT STU, 214 s.
- Nariadenie Európskeho parlamentu a rady (EÚ) č. 259/2012 zo 14. 3. 2012, ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie (ES) č. 648/2004.
- Stefov, V., Šoptrajnov, B., Spirovski, F., Kuzmanovski, I., Lutz, H.D., Engelen, B., 2004: Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. I spectra of protiated and partially deuterated magnesium potassium phosphate hexahydrate. Journal of Molecular Structure, 689, 1–10.

## MINERÁLNE A CHEMICKÉ ZLOŽENIE DVOJPYROXÉNOVÝCH METABAZITOV V KLÁTOVSKEJ SKUPINE PRI DOBŠINEJ: NÍZKOTLAKOVÉ GRANULITY SPODNOKÔROVÉHO PÔVODU?

Peter Ivan

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

### ÚVOD

Staropaleozoická klátovská skupina – komplex metamorfítov stredného až vysokého stupňa, ktorý vystupuje v prostredí slabo metamorfovaných paleozoických horninových komplexov severného gemerika, bol a neustále je predmetom mnohých kontroverzií. Ich história siaha dokonca ešte pred dobu definície tejto skupiny ako samostatnej litostratigrafickej jednotky. Spory sa viedli o samotnej existencii vyšších metamorfítov a dosiaľ pretrvávajú v otázke oprávnenosti jej vyčlenenia, pôvodného charakteru jej hornín, ako aj jej genézy. K našej predstave (Ivan, 1994), že ide o komplex litologicky zhodný s leptynitovo-amfibolitovými komplexami (LAK) centrálnych Západných Karpát, zostala značná časť geologickej verejnosti skeptická. Novým významným argumentom na podporu nášho stanoviska je nález dosiaľ neznámeho horninového typu v klátovskej skupine - dvojpyroxénových metabazitov, ktoré možno interpretovať ako retrogresiou postihnuté bázičné granulity. V tejto práci uvádzame prvé údaje o ich výskyte, petrografii, mineralógii a geochémii.

### GEOLÓGIA

Klátovskú skupinu sme v minulosti definovali (Hovorka, Ivan & Spišiak, 1984) ako novú samostatnú litostratigrafickú jednotku zloženú predovšetkým z rúl a amfibolitov, tvoriacu jeden z príkrovov v príkrovovo-šupinovej stavbe severného gemerika budovanej slabo metamorfovanými paleozoickými komplexami. Klátovská skupina vystupuje v podobe nesúvislého pruhu hornín orientovanom paralelne so severným okrajom gemerika. V západnej časti pruhu sú rozsiahlejšie výskyty na povrchu len na sever od Dobšinej, smerom ďalej na východ je známa len z podpovrchových výskytov (Mlynky, Rudňany), na povrchu sa opäť objavuje pri Slovinkách a vo východnej časti tvorí súvislejší pruh medzi Košickými Hámrami a Nižným Klátovom. Tektonické podložie tvorí rakovecká skupina, kým v nadloží vystupuje karbónska rudnianska formácia

a vrchnodevónsko-spodnokarbónska zlatnícka skupina.

Horniny radené dnes do klátovskej skupiny boli pôvodne považované za intruzíva (gabrá, diority). Klátovská skupina je tvorená predovšetkým amfibolitmi a rulami. Amfibolity sú zastúpené viacerými petrografickými typmi, prevládajú plagioklasové amfibolity, boli zistené aj granátické amfibolity, diopsidické amfibolity a zoizitické škvrnité amfibolity. V klátovskej skupine vyskytujú tiež ruly a to biotitovo-plagioklasové, granátovo-biotiticko-plagioklasové, amfibolovo-biotitické a svetlé plagioklasové ruly – leptynity (Ivan, 1994). Z ostatných typov hornín boli opísané antigoritické serpentinity, produkty ich alterácie – listvenity, ako i metamorfované karbonáty. Metamorfná premena hornín klátovskej skupiny má polyštádijný charakter. Vrcholná fáza prebehla v podmienkach amfibolitovej fácie (450–600 MPa, 550–630°C, pravdepodobne však dosiahla ešte vyšších hodnôt, čomu nasvedčuje prítomnosť retrogresných eklogitov. Po nej nasledovala mladšia fáza zodpovedajúca podmienkam fácie epidotických amfibolitov až zelených bridlíc (280–350 MPa, 400–500°C, resp. 200–300 MPa, 300–450°C; Ivan, 1994 a citácie v tejto práci). Produkty vrcholnej fázy premeny sú už súčasťou vrchnokarbónskych konglomerátov. Amfibolity majú prevažne zloženie zodpovedajúce málo diferencovaným bazaltom, v menšej miere diferenciátom typu Fe-bazaltov kumulátových gabier. Na základe predbežného štúdia distribúcie immobilných stopových prvkov (REE, HFSE) pripomínajú amfibolity prechodné typy medzi N- a E-MORB. Ruly boli považované za metamorfované psamitické sedimenty resp. za andezitové pyroklastiká. Modernými geochemickými metódami neboli dosiaľ skúmané. Predbežné výsledky datovania metabazitov klátovskej skupiny (U-Pb metóda na zirkónoch, SHRIMP) ukazujú na spodnoordovický magmatický vek protolitu (482±9 Ma) a vrchnodevónsky vek (383±3 Ma) naloženej migmatitizácie (Putiš et al., 2009). Klátovská skupina bola pôvodne interpretovaná ako oceánska kôra predoblúkového či zaoblúkového bazéna

metamorfovaná spolu so sedimentami pochádzajúcimi z príľahlej pevniny. Neskôr bola preukázaná podobnosť klátovskej skupiny s leptynitovo-amfibolitovými komplexami (častá páskovaná textúra, lokálny výskyt leptynitov, prítomnosť enkláv metaultramafitov, prítomnosť granáticko-pyroxenických metabazitov, lokálna migmatitizácia), ktoré sú považované za spodnú kontinentálnu kôru metamorfne prepracovaná a migmatitizovaná počas exhumácie (Ivan a Méres, 2000).

Dvojpyroxénové metabazity neboli dosiaľ v klátovskej skupine známe. Ide o odlišný typ hornín od spomínaných diopsidicko-granátických amfibolitov – pôvodne eklogitov, postihnutých retrogresnou premenou. Dvojpyroxénové metabazity boli dosiaľ identifikované na dvoch lokalitách v okolí Dobšinej. Lepšie zachovalé typy pochádzajú z južného svahu Eberbergu (Martinky, 1022,0). Ich primárny výchoz nie je známy, nachádzajú sa ako jednotlivé úlomky v prostredí rozsypového odkryvu tvoreného jemnozrnnými amfibolitmi. Iný výskyt bol zistený v záreze lesnej cesty z Malej Vlčej doliny doliny, kde taktiež tvoria v rozsypovom odkryve amfibolitov pomerne málo početné úlomky. O tomto mieste sa zmieňuje Rozložník, 1965 (in Ivan, 1995) ako mieste výskytu diopsidických amfibolitov.

## PETROGRAFIA

Makroskopicky sú dvojpyroxénové metabazity klátovskej skupiny prevažne jemnozrnné (veľkosť zŕn 0,5 až 1 mm), masívne, mierne usmernené horniny sivohnedej farby. Nápadná je výrazne hnedá farba amfibolu, pozorovateľná už voľným okom. Charakteristickým znakom je aj hojná impregnácia sulfidov, čo sa hrdzavými lomnými plochami u navetralých variet. Zdá sa, že medzi dvojpyroxénovými metabazitmi a v odkryvoch dominantnými tmavozelenými jemnozrnnými amfibolitmi existuje postupný prechod.

Mikroskopicky sa vyznačujú všesmernou až mierne usmernenou hetergranoblastickou až heteronematogranoblastickou štruktúrou. Primárne bola hornina tvorená agregátom pozostávajúcim z klinopyroxénu (Cpx), ortopyroxénu (Opx) a bazického plagioklasu (Plg) s charakteristickou dlaždicovou štruktúrou a typickou veľkosťou zŕn 0,3 až 0,4 mm. Ďalší podstatne zastúpený minerál – hnedý amfibol – je v tejto asociácii mladší a vzniká zatláčaním pôvodných minerálov od intergranulár. Podiel všetkých spomínaných zložiek bol približne vyrovnaný. Tendenciu k obmedzeniu kryštálovými plochami pozorovať len zriedkavo u ortopyroxénu. V menšej miere bol ešte zastúpený

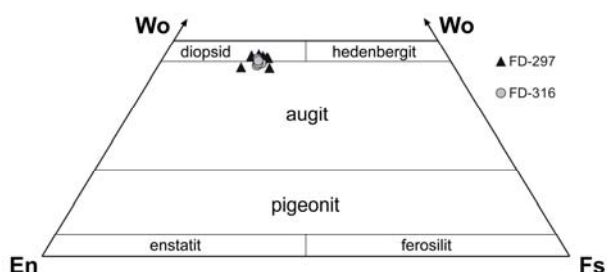
rudný minerál tvorený prevažne sulfidmi (pyrit) a a v menšej miere aj ilmenitom. Počas následnej ďalšej premeny boli tieto minerály v rôznej miere a vo viacerých etapách nahradené mladšími minerálnymi fázami. Klinopyroxén jemne svetlohnedej farby zostáva zachovaný aj pri rozsiahlejšej tvorbe hnedého amfibolu. Jeho premena sa prejaví len tvorbou uzavrenín oxidov železa na štiepných trhlinách. Oproti tomu je ortopyroxén takmer úplne premenený aj v podobe ojedinelých drobných relikto vnútri pôvodných zŕn. Vyznačuje sa výrazným pleochroizmom olivovozelená – ružová. V prevažnej miere je nahradený vláknitým uralitom (aktinolitom), niekde ešte s reliktným aktigoritom v centrálnych častiach s chloritom na pôvodných kataklázach. V niektorých vzorkách je časť takto premenených zŕn lemovaná rudným minerálom, ktorý súčasne vyplňa aj kataklázy zŕn. Uralit môže byť od okrajov pôvodného zrna zatláčaný stĺpčekovitým zeleným až modrastozeleným amfibolom. V niektorých vzorkách je pri zachovanom klinopyroxéne na mieste pôvodného ortopyroxénu len chlorit. Pôvodný bazický plagioklas bol kataklazovaný a postupne blokovo premieňaný na mozaiku viacerých minerálov resp ich agregátov pozostávajúcú zo šedo zakalených jemných prerastov klinozoizitu/epidotu, častí pozostávajúcich so stredného plagioklasu s uzavreninami drobného chloritu a zrejme najmladších úsekov tvorených svetlou sľudou. Kataklázy vyplňa zrejme albit s lemom chloritu na salbandoch. Vo väčšine skúmaných hornín bol draselný živec zistený len ojedinele, ale našla sa aj varieta, kde novotvorený albitický plagioklas spolu s draselným živcom úplne zatlačili pôvodný plagioklas.

Viacere vzorky nesú stopy ďalších premien pri klesajúcej termalite. Intenzívna amfibolitizácia spojená s tvorbou hnedozeleného až zeleného amfibolu môže prakticky zotrieť znaky po predchádzajúcej prítomnosti pyroxénov, ktorá sa len výnimočne prejaví prítomnosťou fantómov tvorených agregátom svetlo sfarbeného amfibolu. Rôzne intenzívne sa prejavila naložená metamorfóza v podmienkach fácie zelených bridlíc. Niekde ide len výplň trhlínok žilkami s epidotom, chloritom a aktinolitom, inde popri nezmenenom hnedom amfibole zostanú len nepatrné relikty klinopyroxénu a v hornine sú hojné striedajúce agregáty nízko-teplotného nazeleneného aktinolitu a drobnošupinkovitého sericitu po živcoch.



## MINERALÓGIA

V tejto etape štúdia bolo predbežne preskúmané zloženie hlavných mafických silikátov: klinopyroxénu, hnedého amfibolu a produktov premeny ortopyroxénu. Zloženie klinopyroxénu je jednotné a to aj medzi vzorkami z oboch lokalít a leží na hranici medzi diopsidom a augitom (Obr. 1). Hodnota  $Mg/Mg+Fe^{2+}$  sa pohybuje v intervale 0,62–0,72 (prevažne však 0,62–0,66),  $Al^{IV}$  prevažne v intervale 0,017–0,057,  $Al^{VI}$  prevažne 0,015–0,040, takže v diagrame  $Al^{IV}$  vs.  $Al^{VI}$  (Aoki a Kushiro, 1968) spadajú do výseče pre klinopyroxény z granulitov. Hnedý amfibol na základe zloženia zodpovedá v klasifikácii IMA (program CLASSAMP) magnézihornblendu a tschermakitu. Vyššie obsahy titánu ( $Ti = 0,19–0,24$ ) a ako aj hliníka ( $Al^{IV} = 1,392–1,492$ ;  $Al^{VI} = 0,433–0,574$ ) poukazujú na vyššie teploty jeho vzniku. Na základe empirického geotermobarometra Ernsta a Liu (1998) by podmienky ich vzniku bolo možné odhadnúť na cca 830–850°C pri tlaku okolo 0,4 GPa. Uralitický amfibol nahrádzajúci ortopyroxén zodpovedá zložením aktinolitu a vznikol pri výrazne nižších p,T podmienkach ( $Ti = 0,002–0,009$ ;  $Al^{IV} = 0,222–0,276$ ;  $Al^{VI} = 0,000–0,137$ ). Orientačne merané zloženie plagioklasu v relatívne najmenej retrogresiou postihnutej vzorke FD-297 zodpovedá  $An_{50-52}$ .

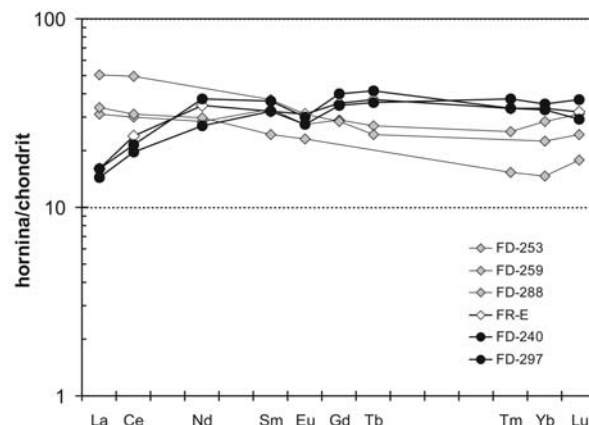


Obr. 1 Klinopyroxény z dvojpyroxénových metabazitov z klátovskej skupiny z okolia Dobšinej v klasifikačnom diagrame podľa Morimota et al (1988).

## GEOCHÉMIA

Predbežné výsledky geochemického štúdia dvojpyroxénových metabazitov z oboch lokalít v okolí Dobšinej ukázali neobyčajnú zhodu kľúčových geochemických charakteristík, hoci sa líšia intenzitou retrogresnej premeny. Obsahy hlavných prvkov v nich odrážajú ich bázičné zloženie zodpovedajúce skôr frakcionovaným typom bazaltov so zvýšeným obsahom Fe a Ti. Na základe pomeru Zr/Y ich možno označiť za blízke typu MORB, avšak pozícia v diagrame Ta/Yb vs.

Th/Yb by mohla naznačovať ich afinitu k suprasubdukčným typom bazaltov.



Obr. 2 Chondritovo normalizované obrazy REE v dvojpyroxénových metabazitoch z Dobšinej (krúžok) a v granátických amfiboloch z Dobšinej (plný kosoštvorec) a Rudnian (prázdny kosoštvorec). Normalizácia – McDonough a Sun (1995)

Chondritovo normalizované obrazy REE (Obr. 2) sú blízke výrazne frakcionovaným bazaltom typu N-MORB resp. IAT (relatívne plochý obraz –  $LaN/YbN = 0,41$  resp. 0,47; s ochudobnením o LREE –  $LaN/SmN = 0,44$  pri vyššom celkovom obsahu REE –  $YbN = 37,4$  resp. 29,3, negatívna Eu-anomália). Relatívne obohatenie o stredné REE je možným znakom frakcionácie amfibolu, čo by mohlo byť pripísané aj efektom parciálneho tavenia, avšak prakticky identický obraz pre granátický amfibolit z Rudnian (vzorka FR-E) a naopak úplne odlišné, ale vzájomne podobné obrazy pre granátické amfibolity z Dobšinej sa indikujú skôr primárne rozdiely v zložení protolitu.

## DISKUSIA A ZÁVERY

Petrografické, minerálne a geochemické charakteristiky dvojpyroxénových metabazitov z klátovskej skupiny v okolí Dobšinej indikujú, že uvedené horniny predstavujú retrogresne premenené nízkotlakové dvojpyroxénové bázičné granulity. Identické horniny boli opísané ako súčasť zvrstvených magmatických komplexov, predstavujúcich spodnú až strednú kôru magmatických oblúkov (Karakoram, Pyreneje, severné Apeniny, Calabria a i. – Widley, 1980; Jan a Hovie, 1980; Montanini a Tribuzio, 2001; Acquafredda et al., 2008 a i.) a tiež ako spodnokôrové xenolity vynášané alkalickými bazaltami (napr. Massive Central alebo oblasť Balatonu či Novohradu – Downes et al., 1990; Kempton et al., 1997). Ich zistenie je prvým výskytom granulitov v predterciérnych jednotkách Západných Karpát, hoci záznam metamorfnych podmienok zodpovedajúcich granulitovej fácií bol

už evidovaný (napr. Vozárová, 1993). Prítomnosť granulitov v klátovskej skupine je spolu s prítomnosťou retrogresných eklogitov významnou podporou pre hlbinný pôvod tejto litostratigrafickej jednotky a ďalším dôkazom oprávnenosti jej vyčlenenia. Nemožno vylúčiť, že dvojpyroxénové bazické granulity mohli byť protolitom monotónnych jemno- až strednozrnných amfibolitov, ktoré sú rozšíreným horninovým typom nielen v klátovskej skupine, ale aj leptyno-amfibolitových komplexoch centrálnych Západných Karpát. Táto otázka však ešte musí byť ďalej skúmaná s ohľadom na evidentnú prítomnosť horninových enkláv rôzneho typu v týchto komplexoch a tiež nedostatočnú geochemickú preskúmanosť práve monotónnych typov amfibolitov. Avšak už teraz môžeme konštatovať, že klátovská skupina obsahuje horniny sformované v spodnej kôre ordovického magmatického oblúka a bola exhumovaná vo vrchnodevónsko-spodnokarbónskom období v súvislosti s riftingom otvorením oceánskeho bazénu. Vyplýva to z prítomnosti eklogitov a granulitov v klátovskej skupine v kombinácii s geochronologickými údajmi a novozistenými relikami variských ofiolitov v severnom gemeriku (Ivan a Méres, 2012).

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Acquafredda, P., Fornelli, A., Piccarreta, G., Pascasio, A., 2008:** Multi-stage dehydration–decompression in the metagabbros from the lower crustal rocks of the Serre (southern Calabria, Italy). *Geol. Mag.*, 145, 3, 397–411
- Aoki, K., Kushiro, I., 1968:** Some clinopyroxenes from ultramafic inclusions in Dreiser Weiher, Eifel. *Contr. Mineral. Petrology*, 18, 326–337
- Downes H., Dupuy C., Leyreloup A. F., 1990:** Crustal evolution of the Hercynian Belt of Western Europe - Evidence from-lower-crustal granulitic xenoliths (French Massif Central). *Chem. Geol.*, 83, No. 3–4, 209–232
- Ernst, W.G., Liu, J., 1998:** Experimental phase-equilibrium study of Al- and Ti-contents of calcic amphibole in MORB – A semiquantitative thermobarometer. *Amer. Mineralogist*, 83, 952–969
- Hovorka, D., Ivan, P., Spišiak, J., 1984:** Nappe with amphibolite facies metamorphites in the inner Western Carpathians its position, origin and interpretation. *Mineralia slov.*, 16, 73–86
- Ivan, P., 1994:** Early Paleozoic of Gemic Unit (Inner Western Carpathians): Geodynamic setting as inferred from metabasalt geochemistry data. *Mitt. Österr. geol. Gesell.*, 86, 23–31
- Ivan, P., Méres, Š., 2000:** Protolit amfibolitov klátovskej skupiny: súčasné problémy a geochemické možnosti ich riešenia. In: *Geochémia 2000*. O. Ďurža & S. Rapant (eds.). *Konf. Symp. Sem. Bratislava, Vyd. D. Štúra*, 38–42
- Ivan, P., Méres, Š., 2012:** The Zlatník Group – Variscan ophiolites on the northern border of the Gemic Superunit (Western Carpathians). *Mineralia slov.*, 44, 1, 39–56
- Jan, M.Q., Howie, R.A., 1980:** Ortho- and clinopyroxenes from the pyroxene granulites of Swat Kohistan, northern Pakistan. *Mineral. Mag.*, 43, 715–726
- Kempton, P.D., Downes, H., Embey-Isztin, A., 1997:** Mafic granulite xenoliths in Neogene alkali basalts from the western Pannonian Basin: Insights into the lower crust of a collapsed orogen. *J. Petrology*, 38, 7, 941–970
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995:** The composition of Earth. *Chem. Geol.*, 120, 223–253
- Montanini, A., Tribuzio, R., 2001:** Gabbro-derived granulites from the Northern Apennines (Italy): Evidence for lower-crustal emplacement of tholeiitic liquids in Post-Variscan times. *J. Petrology*, 42, 12, 2259–2277
- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K., Gottardi, G., 1988:** Nomenclature of pyroxenes. *Mineral. Petrology*, 39, 55–76
- Putiš, M., Ivan, P., Kohút, M., Spišiak, J., Siman, P., Radvanec, M., Uher, P., Sergeev, S., Larionov, A., Méres, Š., Demko, R., Ondrejka, M., 2009:** Meta-igneous rocks in the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. *Bull. Soc. géol. France*, 180, 6, 461–471
- Vozárová, A. 1993:** Pressure-temperature conditions of metamorphism in the northern part of the Branisko crystalline complex. *Geologica Carpathica*, 44, 219–232
- Windley, B.F., 1980:** Phanerozoic granulites. *J. geol. Soc.*, 138, 745–751

# RELIKTY VARISKÉHO PERNECKÉHO OCEÁNU V ZÁPADOKARPATSKOM OROGÉNE: ZHODNOTENIE VÝSLEDKOV GEOCHEMICKÉHO VÝSKUMU

Peter Ivan

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

## ÚVOD

Lineárne, niekedy oblúkovito ohnuté štruktúry kontinentálnej kôry veľmi zložitej geologickej stavby sa označujú ako orogény. Jedným z charakteristických znakov orogénu, ktorým sú aj Západné Karpaty ako súčasť Alpsko-Himalájskej orogénnej sústavy, je častá prítomnosť reliktov oceánskej kôry v podobe ofiolitových sutúr. Tieto sú stopami po pôvodných oceánoch, fosílnymi hranicami medzi litosférickými paleoblokmi, ktorých kolízia viedla k vytvoreniu orogénu. Najjednoduchším modelom orogénu je Wilsonov cyklus – zákonitá postupnosť geodynamických prostredí končiacia sa orogenézou. Len málo orogénov je produktom jedného orogénneho cyklu, spravidla sa pri formovaní orogénu kolízia blokov spojená s orogenézou opakuje viackrát a zanechá aj príslušný počet ofiolitových sutúr. V Západných Karpatoch boli identifikované tri veľké orogenézy – kaledónská, variská a alpínska, ale len k tej poslednej máme dobre dokumentovateľné relikty pôvodného oceánu označeného ako Meliatsky oceán, hoci presná pozícia sutúry jasná nie je. V prípade starších orogenéz chýbali donedávna akékoľvek stopy. Situácia sa výrazne zmenila až v posledných rokoch, kedy sa nám podarilo identifikovať stopy oceánu zodpovedného za variskú orogenézu, ktorý dostal označenie Pernecký oceán. Hlavnú zásluhu na jeho identifikácii treba pripísať výsledkom geochemického výskumu. Cieľom tohto príspevku je podať prvé sumárne zhodnotenie výsledkov dokazujúcich existenciu Perneckého oceánu a tiež poznatkov, ktoré z nich vyplývajú pre charakter tohto oceánu, jeho evolúciu a význam pre zostavenie modelu variskej orogenézy v západokarpatskom priestore.

## OCEÁNSKA KÔRA V OROGÉNOCH – PROBLÉM IDENTIFIKÁCIE

Odhalit prítomnosť oceánskej kôry v zložitej stavbe orogénov nie je vždy jednoduché. Jej časti ako dôkaz minulej existencie oceánskeho bazénu sa do orogénov primárne dostávajú ako (1) ofiolitové

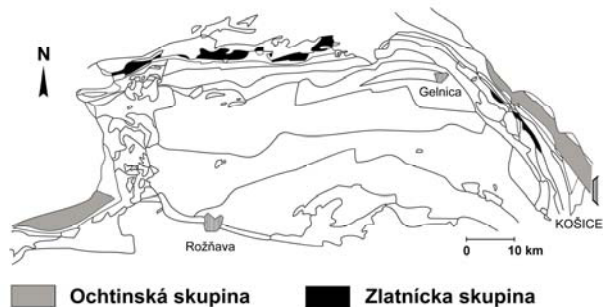
príkrovy alebo (2) vo forme ofiolitových melánží, tektonického či sedimentárneho charakteru. Ofiolitové príkrovy predstavujú tektonicky presunuté doskovité útvary obsahujúce kompletný profil celou oceánskou kôrou spravidla s dobre vyvinutou magmatickou pseudostratifikáciou a navyše aj najvrchnejšiu časť plášť'a).

Melánže obsahujú bloky hornín variabilných rozmerov (rádovo cm až km) pochádzajúcich zväčša z najvrchnejších častí oceánskej kôry uložených v sedimentárnom či serpentinitovom matrixe. Počas evolúcie orogénu sú príkrovy tektonicky rozlámané, dezintegrované a extenzne stenšované, melánže stenšované a vyvalcované. Zvyšky oceánskej kôry, ktoré boli čiastočne metamorfované už v oceánskych prostrediach, podliehajú ďalším metamorfným premenám, stávajú sa súčasťou nových príkrovov, sú dezintegrované zvetrávaním a ukladané do sedimentov. Identifikovať relikty oceánskej kôry za týchto podmienok možno spravidla len kombináciou petrografických a geochemických metód a pre ich prítomnosť svedčí: (1) nález asociácie aspoň časti hornín typických pre ofiolitový profil, (2) geochemický typ bazaltov N-prípadne aj E-MORB (u suprasubdukčných typov aj BABB a IAT), (3) nález špecifického typu metamorfózy (metamorfóza typu oceánskych riftov, subdukčná metamorfóza). Pre spoľahlivejšiu identifikáciu je nevyhnutné splnenie aspoň prvých dvoch podmienok. Vzájomná korelácia identifikovaných reliktov a ich priradenie ku konkrétnemu oceánskeму bazénu si vyžaduje aj znalosť veku reliktov a predstavu o tektonickej stavbe skúmaného regiónu.

## RELIKTY VARISKÉHO PERNECKÉHO OCEÁNU V ZÁPADNÝCH KARPATOCH

Uplatnenie vyššie spomenutého postupu v predalpínskych horninových komplexoch Západných Karpát prekvapivo odhalilo prítomnosť pomerne významných reliktov oceánskej kôry súvisiacej s variskou orogenézou. Nachádzajú sa pri severnom okraji gemerika a SV okraji tatrika, majú charakter tektonicky redukovaných

ofiolitových príkrovov alebo melanží a sú už súčasťou alpínskej príkrovovej stavby. Výskyty v gemeriku sú súčasťou zlatníckej a ochtinskej skupiny, v tatriku tvoria perneckú skupinu.

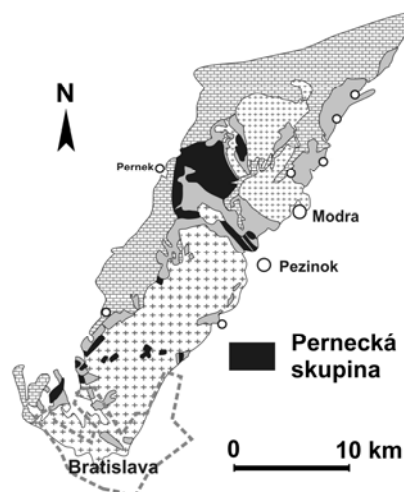


**Obr. 1** Rozšírenie zlatníckej a ochtinskej skupiny na severe gemerika

Zlatnícka skupina je reprezentovaná horninovým pruhom, ktorý sa s prerušením tiahne od Dobšinej až do oblasti Košíc (Obr. 1). Jeho tektonické podložie tvoria prevažne horniny klátovskej skupiny a rudnianskej formácie, tektonické nadložie horniny permskej krompašskej skupiny. Pozostáva z dvoch formácií s odlišným litologickým obsahom: (1) grajnárskej a (2) závistliveckej. Vrchnú grajnársku formáciu tvoria lávové príkrovy afyrických až porfyrických metabazaltov s čiastočne zachovalými primárnymi minerálmi. Jej najvyššia časť je budovaná pelitickými, podradne aj psamitickými klastickými metasedimentami. Spodná závistlivecká formácia, má charakter metamorfovej sedimentárnej melánže, kde v primárne pelitickom až psamitickom matrixe sú prítomné bloky metagabier, metadoleritov, metabazaltov, keratofýrov a epidozitov značne variabilnej veľkosti (cm až desiatky m). Prítomnosť ultramafitov v zdroji indikuje chromspinelidový detrit. Horniny zlatníckej skupiny podľahli polyštádijnej metamorfovej premene, ktorá v grajnárskej formácii zahŕňa veľmi slabú metamorfózu v subfácii pumpellyit-aktinolitovej s lokálne naloženou metamorfózou vo fácií zelených bridlíc, kým v závistliveckej formácii k nim pristupujú ešte prejavy ranej metamorfózy typu oceánskych riftov a subdukčnej metamorfózy vo fácií modrých bridlíc nasledujúcej po veľmi slabej metamorfóze (Ivan a Méres, 2012). Vek zlatníckej formácie je pravdepodobne vrchnodevónsky (cca 385 Ma; Putiš et al., 2009).

Ochtinská skupina vystupuje v podobe úzkeho pruhu hornín ako na západe v gemerskej ostrohe, tak aj na SV gemerika v oblasti medzi Margecanmi a Košicami (Obr. 1). Zo severu sa stýka už s permskou rimavickou skupinou veporika, z juhu s jednotkou tvorenou

metakarbonátmi a metabazitmi (dúbravská formácia). Podľa Vozárovej (1996) sa ochtinská skupina skladá z dvoch formácií: (1) spodnej hrádockej a (2) vrchnej ľubeníckej. Pôvodne samostatná črmeľská skupina je ekvivalentom prvej z nich. Hrádocká formácia pozostáva predovšetkým zo sivých až čiernych klastických metasedimentov (fylity, metapieskovce, zriedka aj metakonglomeráty) v ktorých vystupujú telesá bázičných metavulkanitov, zriedkavejšie aj metaultrabazitov, metagabier a drobných telies metamorfovaných karbonátov. Metamagmatity si len zriedka a v náznakoch zachovali pôvodné štruktúry, navyše sú spravidla tektonicky deformované. Je veľmi pravdepodobné, že hrádocká formácia mala primárne charakter ofiolitovej melánže. Ľubenícku formáciu tvoria prevažne z čierne fylity spolu s karbonátovými fylitmi a metakarbonátmi zväčša zmenenými na magnezit. Vek formácie, stanovený biostratigraficky, je vrchný viséen až spodný namur – serpuchovej (Kozur et al., 1976 in Vozárová, 1996; cca 325 Ma). Metamorfóza ochtinskej formácie zodpovedá podmienkam fácie zelených bridlíc.



**Obr. 2** Rozšírenie perneckej skupiny v kryštaliniku Malých Karpát

Relikty oceánskej kôry v tatriku sú reprezentované perneckou skupinou, ktorá má najväčšie rozšírenie v kryštaliniku Malých Karpát (Ivan a Méres, 2006; Obr. 2), menšie výskyty sú aj v J časti Považského Inovca, v Suchom a Malej Magure (Ivan a Méres, 2010 in Ivan a Méres, 2012). Pernecká skupina je tvorená metamorfovanými bazaltami, doleritmi a gabrami spolu s malým množstvom metamorfovaných pelitických sedimentov so stratiformným pyritovým zrudnením cyperského typu v najvrchnejšej časti profilu. Predstavuje tektonicky redukovaný ofiolitový príkrov tvorený neúplnou metamorfovanou ofiolitovou sekvenciou (len najvyššie členy). V mieste najväčšieho rozšírenia



medzi Pezinkom a Pernekom sa tektonicky viackrát opakuje a je deformovaný do vejárovitej štruktúry medzi bratislavským a modranským granitoidným masívom (Obr. 3). Jeho podložie tvorí riftogénna pezinská skupina, nadložie nie je známe. Obe jednotky sú intrudované oboma granitoidnými masívmi, ktorých vek je synchronný a dosahuje cca 350 Ma (Kohút et al., 2009). Spoločne s granitoidmi sú súčasťou mladšej alpínskej príkrovovej stavby. Horniny perneckej skupiny podľahli viacštádijnej metamorfnej premene, kde prejavy staršej oceánskej a akrečnej metamorfózy sú prekryté rôzne intenzívnou periplutonickou a kontaktne-metasomatickou rekryštalizáciou. Vek perneckej skupiny na základe predbežných výsledkov datovania je  $371 \pm 4$  Ma (Putiš et al., 2009).

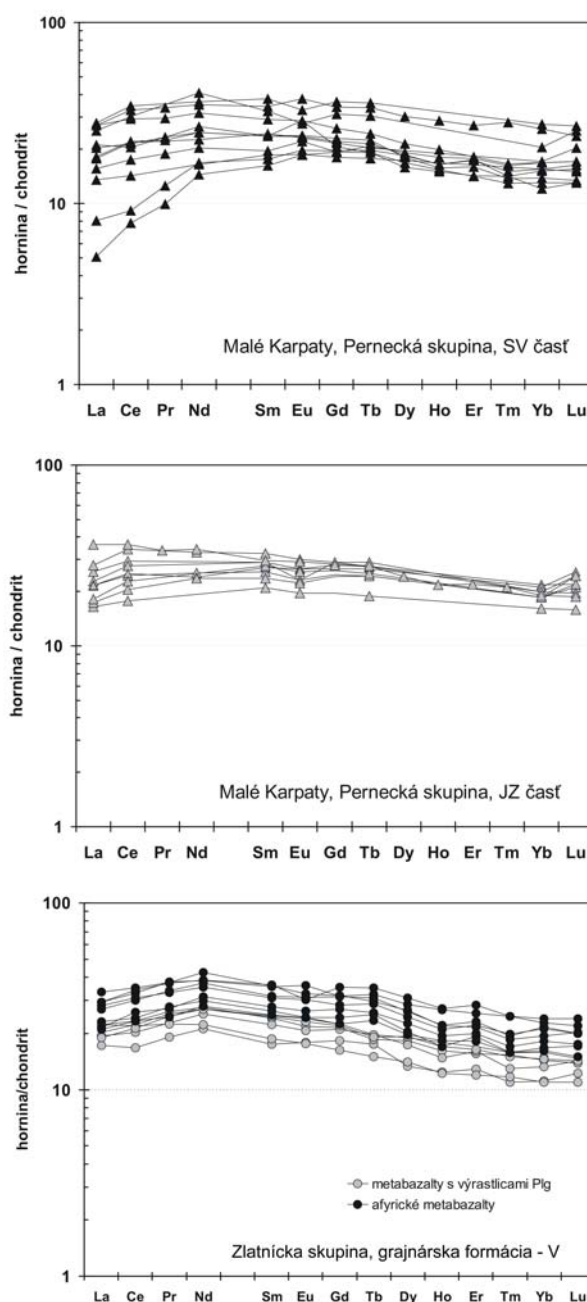
### VÝSLEDKY GEOCHEMICKÉHO VÝSKUMU HORNÍN OCEÁNSKEHO DNA PERNECKÉHO OCEÁNU

Rozhodujúcim kritériom pre identifikáciu hornín oceánskej kôry vo vyššie uvedených litostratigrafických jednotkách boli výsledky geochemického výskumu metamagmatitov, najmä metabazaltov. V základných rysoch majú zhodný geochemický charakter, lokálne rozdiely sú však v miere frakcionácie ako aj v prítomnosti či absencii extrémnych diferenciátov. Na základe geochemických parametrov založených na immobilných stopových prvkoch prevažná väčšina metabazaltov má prechodný charakter medzi oceánskymi N-MORB a E-MORB typmi, len ojedinele sa objavujú typy s afinitou k suprasubdukčným typom BABB resp. IAT. Najlepšie to možno ilustrovať na základe distribúcie REE a diagramu Ta/Yb vs. Th/Yb, ktorý citlivo odrážajú najmä charakter plášťového zdroja.

Chondritovo normalizované obrazy sú typicky takmer ploché, zväčša s charakteristickým ochudobnením o LREE a pomerne nízkymi celkovými koncentraciami REE. Variabilita REE vo všetkých litostratigrafických jednotkách je prakticky zhodná (napr. pernecká skupina v Malých Karpatoch -  $La_N/Yb_N=0,30-1,92$ ;  $La_N/Sm_N=0,28-1,22$ ;  $Yb_N=12,11-25,77$ ; zlatnícka skupina -  $La_N/Yb_N=0,60-2,05$ ;  $La_N/Sm_N=0,50-1,19$ ;  $Yb_N=10,93-24,03$ ; Obr. 4).

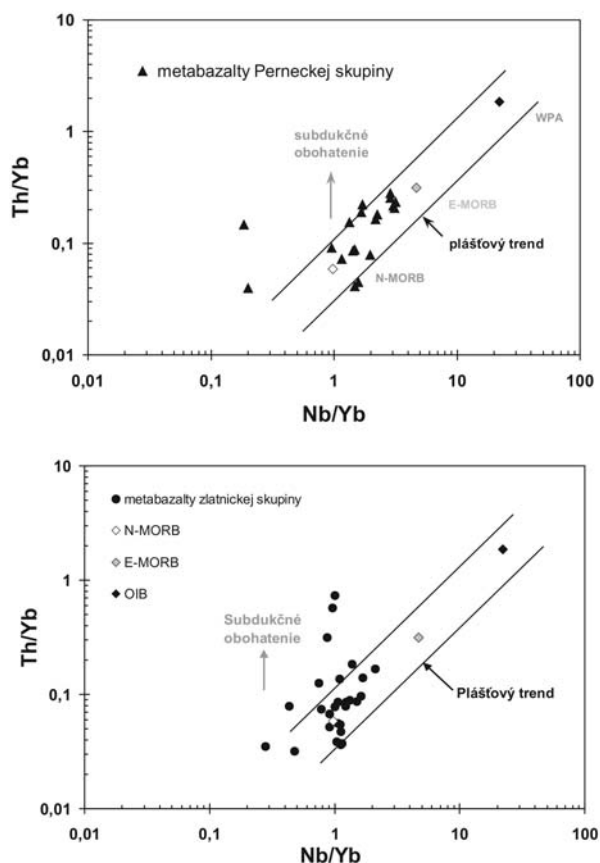
Prejavom genetickej blízkosti metabazaltov vo všetkých uvádzaných jednotkách je aj ich pozícia v diagrame Ta/Yb vs. Th/Yb (Obr. 5). Prejavom regionálnych rozdielov je napr. vyššia miera frakcionácie vo perneckej skupine v SZ časti v porovnaní s JV časťou, kde sa vyskytujú aj Fe,Ti bazalty a gabroidné kumuláty obohatené o Cr, Ni a Co (Ivan, 2009). Extrémne diferenciáty typu

plagiogranitov boli zistené v závistliveckej formácii zlatníckej skupiny (Ivan a Méres, 2012). Významné regionálne rozdiely boli zaznamenané v metasedimentoch asociujúcich s metabazaltami. Metamorfované silicity a metapelity bohaté na organickú hmotu, ktoré sprevádzajú, metabazalty perneckej skupiny boli identifikované ako typické hlbkooceánske sedimenty (v porovnaní s PAAS relatívne ochudobnenie o LREE a obohatenie o HREE, negatívna Ce-anomália, žiadna alebo pozitívna Eu anomália, zvýšené obsahy V a Cr v typoch bohatých na organickú hmotu). Časť metasedimentov zložením identická s metabazaltami vznikla ich dezintegráciou pri podmorskom zvetrávaní (Méres, 2005 in Ivan a Méres, 2012).



Obr. 3 Chondritovo normalizované obraty REE v metabazaltoch perneckej a zlatníckej skupiny





Obr. 4 Diagram  $Ta/Yb$  vs.  $Th/Yb$  pre metabazalty perneckej a zlatnickej skupiny

Metasedimenty vo vrchnej časti grajnárskej formácie zlatnickej skupiny (prevažne chloriticko-sericitické fylity) majú geochemické charakteristiky blízke dacitom vulkanických oblúkov a predstavujú ich redeponované a metamorfované pyroklastiká. Sedimenty závisliveckej formácie tvoriace matrix melánže sú produktom miešania troch zdrojov: 1) pyroklastického materiálu dacitového zloženia z vulkanického oblúka, (2) klastického materiálu rôznej zrnitosti z metabazitov ofiolitov a (3) alterovaných plášťových ultramafitov (Méres et al., 2007 in Ivan a Méres, 2012).

#### PERNECKÝ OCEÁN A JEHO VÝZNAM PRE POZNANIE VARISKEJ OROGENÉZY

Geochemicky identický typ oceánskych metabazaltov v zlatnickej, ochtinskej a perneckej skupine, prítomnosť ďalších hornín ofiolitovej sekvencie a súčasne blízky geologický vek uvedených jednotiek nás doviedol k predpokladu, že by mohli navzájom geneticky súvisieť. Napriek geografickej odľahlosti v súčasnej geologickej stavbe zrejme reprezentujú zvyšky oceánskej kôry pôvodne jednotného oceánskeho bazénu, ktorý sme označili ako Pernecký oceán (Ivan a Méres, 2012).

Reprezentujú pôvodnú sutúru ako finálne štádium evolúcie tohto oceánu, ktorá súvisela s kolíziou a tvorbou variského orogénu. Jej súčasná pozícia je výsledkom naloženej alpínskej príkrovovej stavby a naznačuje, že sever gemerika a SZ okraj tatrika (tzv. infratatrikum) predstavujú podobne ako Oberostalpin vo Východných Alpách štruktúrne vyššiu jednotku ako veporikum a zvyšné tatrikum. Zvyšky kôry perneckého oceánu vykazujú zaujímavú zonalitu, kedy v súčasných súradniciach severne umiestnené časti sú tvorené distálnymi úsekmi s hlbokooceánskymi sedimentami, južnejšie sú relikty pokryté vulkanosedimentami z vulkanického oblúka, v ich podloží je ofiolitová melánž so znakmi HP/LT subdukčnej metamorfózy a štruktúrne najnižšie ofiolitová melánž s pravdepodobne mladšími karbonátmi, ako je vek samotných oceánskych hornín. Hlbší význam tejto zonality a jej vzťah k susediacim produktom variského orogénneho cyklu bude predmetom ďalšieho štúdia.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantom VEGA 1/0291/10.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Ivan, P., 2009: Staropaleozoický bázičný vulkanizmus Západných Karpát. Acta Geol. Univ. Com., Monograph. Ser., Bratislava, Univ. Com., 1–110.
- Ivan, P., Méres, Š., 2006: Litostratigrafické členenie a pôvod staropaleozoickej časti kryštalinika Malých Karpát – nový pohľad na základe výsledkov geochemického výskumu. Mineralia slov., 38, 165–186.
- Ivan, P., Méres, Š., 2012: The Zlatník Group – Variscan ophiolites on the northern border of the Gemeric Superunit (Western Carpathians). Mineralia slov., 44, 1, 39–56.
- 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 Mts. (Western Carpathians): evidence of Meso-Hercynian successive S- to I-type granitic magmatism. Geologica carpath., 60, 5, 345–350.
- Putiš, M., Ivan, P., Kohút, M., Spišiak, J., Siman, P., Radvanec, M., Uher, P., Sergeev, S., Larionov, A., Méres, Š., Demko, R., Ondrejka, M., 2009: Meta-igneous rocks in the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. Bull. Soc. géol. France, 180, 6, 461–471.
- Vozárová, A., 1996: Tectono-sedimentary evolution of Late Paleozoic basins based on interpretation of lithostratigraphic data (Western Carpathians; Slovakia). Slovak geol. Mag, 3-4/96, 251–271.

## HYDROTERMÁLNA PREMENA TYPU POKROČILEJ ARGILITIZÁCIE NA AU-PORFÝROVOM LOŽISKU BIELY VRCH, SLOVENSKO – PREDBEŽNÉ VÝSLEDKY

Michal Jánošík<sup>1</sup>, Peter Uhlík<sup>1</sup>, Jana Madejová<sup>2</sup>,  
Mária Čaplovičová<sup>1</sup>, Ľubica Puškelová<sup>3</sup>

*1Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie*

*Mlynská dolina, Bratislava, mjanosik1@gmail.com, uhlik@fns.uniba.sk*

*2Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, Bratislava*

*3Geologický ústav, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, Bratislava*

### ÚVOD

Ložisko Biely vrch obsahuje nový ekonomický typ Au-porfýrovej mineralizácie, ktorý bol nedávno objavený aj na Slovensku. Ložisko sa nachádza v centrálnej zóne stredno-miocénneho andezitového stratovulkánu Javorie, vo východnej časti stredoslovenských neovulkanitov.

Podrobný prieskum a vrtné práce boli realizované od roku 2006 firmou EMED Mining Ltd.. Pri výpočte zásob sa zistilo, že ložisko obsahuje 461 000 uncí Au v kategórii predpokladaných zásob (17,7 mil. ton rudy pri 0,81 g/t zlata) a 596 000 uncí Au v kategórii odvodených zásob (24 mil. ton rudy pri 0,77 g/t zlata; www.emed-mining.com).

Au-porfýrové ložiská predstavujú relatívne nový typ ložísk v kategórii porfýrov a ich význam vo svete stále narastá. Ložisko Biely vrch má mnoho vlastností typických pre Au-porfýrové ložiská. Na základe výsledkov predbežného výskumu je známe, že materská intrúzia je intenzívne ovplyvnená najmä premenou typu strednej argilitizácie, ktorá nahrádza K-silikátovú premenu a v hlbších častiach aj Ca-Na premenu. Zóny s pokročilou argilitizáciou sú situované v najvrchnejšej časti porfýrového systému a predstavujú najmladší typ premeny. Sú rozšírené od povrchu do hĺbky niekoľko sto metrov v tvare zužujúcich sa klinov (Koděra et al., 2010).

Základným cieľom tohto príspevku je opísať minerálne zloženie premeny typu pokročilej argilitizácie v dvoch vybraných vrtoch (DVE-10 a DVE-51), pričom pozornosť je sústredená na ílové minerály.

### METODIKA

Charakterizácia študovaných vzoriek bola realizovaná nasledujúcimi technikami: RTG prášková difrakčná analýza neorientovaných

celohorninových preparátov a orientovaných preparátov ílovej frakcie boli vykonané na difraktometri Philips PW 1710 (CuK $\alpha$  žiarenie s grafitovým monochromátorom). Vzorky pre kvantitatívnu analýzu boli mleté v mlyne McCrone Micronising Mill s vnútorným štandardom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kvantitatívna analýza bola prevedená z RTG difrakčných údajov programom RockJock11 (Eberl, 2003). FTIR (Fourier Transform Infrared) spektra boli získané použitím spektrometra Nicolet Magna 750. Technika stlačených KBr peliet (1 mg vzorky a 200 mg KBr) bola použitá pre transmisné merania. Riadkovacia elektrónová mikroskopia (SEM) bola použitá na určenie chemického zloženia, tvaru minerálov a ich vzájomného vzťahu. Vzorky boli pozorované na prístroji JEOL JXA-840A v režime sekundárnych elektrónov (SE). Leštené výbrusy boli analyzované elektrónovým mikroanalýzátorom CAMECA SX-10 spolu s ED detektorom KEVEX delta IV+. Snímky boli zaznamenané v režime spätne rozptýlených elektrónov (BSE). Geochemické údaje poskytnuté firmou EMED Slovakia, s.r.o., boli spracované v programe Surfer 9 (Golden Software).

### VÝSLEDKY

Hlavný ílový minerál v študovaných vzorkách je kaolinit. Jeho priemerný obsah bol takmer 33 hm. %. Táto hodnota bola získaná RTG práškovou difrakčnou kvantitatívnou analýzou trinástich celohorninových preparátov z hĺbky v rozsahu 2 až 205 m. Obsah kaolinitu tu kolísal v rozsahu 3 až 54 hm. %. Pyrofylit sprevádza kaolinit ako druhý ílový minerál vo vrchnej časti zóny s pokročilou argilitizáciou. Dickit ako ďalší indikačný minerál premeny typu pokročilej argilitizácie sa vyskytoval s kaolinitom častejšie ako pyrofylit, ale v menších množstvách. Takmer v polovici študovaných vzoriek bola identifikovaná výrazná prítomnosť illitu. Ílové minerály boli

študované tiež elektrónovou mikroskopiou a IČ spektroskopiou. Kremeň bol určený ako hlavný neílový minerál. Prvé kvantitatívne analýzy ukázali veľký potenciál použiť produkt premeny typu pokročilej argilitizácie ako sekundárny zdroj silikátovej suroviny s vysokým obsahom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Okrem pokročilej argilitizácie bola v študovaných vzorkách v menšej miere pozorovaná aj zóna typu strednej argilitizácie s typickou ílovou minerálnou asociáciou: illit, zmiešanovrstevnatý illit-smektit (I-S), smektit a chlorit.

Pri korelácii dosiahnutých výsledkov s vyhotovenými 2D vertikálnymi modelmi distribúcie chemických prvkov sa potvrdil odnos K, Ca, Na, Mg, Fe a relatívne zvýšený obsah Al v rámci zón pokročilej argilitizácie. Modely distribúcie prvkov môžu v budúcnosti pomôcť pri vymedzovaní zón s potenciálne ekonomickými akumuláciami kaolinitu a pyrofylytu, ktoré sa nachádzajú v miestach, kde sa v modelovom zobrazení prejavil zvýšený obsah Al ~8,4 – 11,6 % a znížený obsah Fe ~1 – 4 %, Mg 0 – ~0,7 % a K 0 – ~1,2 %.

## ZÁVER

Zóny s premenou typu strednej (illit, I-S, smektit a chlorit) a pokročilej argilitizácie (kaolinit, dickit, pyrofylyt) boli od seba úspešne odlišené. V prvých metroch oboch skúmaných vrtoch DVE-10 a DVE-51 boli zaznamenané reliktu premeny typu strednej argilitizácie, ktoré boli sprevádzané pokročilou argilitizáciou. Vzhľadom k tomu, že predpokladaná ťažba zlata na ložisku Biely vrch je plánovaná povrchovým spôsobom, treba počítať s veľkým množstvom hlušiny. Využitie takéhoto materiálu by mohlo ešte viac zvýšiť ekonomický potenciál ťažby. Práve premena typu pokročilej argilitizácie, ktorá je zároveň aj najmladšou premenou v tomto porfýrovom systéme by mohla obsahovať potenciálne ekonomické množstvá ílových minerálov s priemyselným využitím, najmä

kaolinit a v menšej miere aj pyrofylyt. Modely distribúcie vybraných prvkov doplnili mineralogickú charakterizáciu premeny typu pokročilej argilitizácie. Bolo pozorovaných niekoľko dobrých korelácií distribúcií prvkov, premien a ich produktov.

**Pod'akovanie:** Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0537-10 a firmou EMED Mining, Ltd..

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Eberl, D.D., 2003:** User's guide to RockJock – A program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data: U.S. Geological Survey, Open-File Report 2003, 78, 47 p.
- Hanes, R., Bakos, F., Fuchs, P., Žitňan, P., Konečný, V., 2010:** Exploration results of Au porphyry mineralizations in the Javorie Stratovolcano. Mineralia Slovaca, Vol. 42, no. 1, 5–33
- Konečný, V. Bezák, V., Halouzka, R., Konečný, P., Mihaliková, A., Marcin, D., Iglárová, E., Panáček, A., Štohl, J., Žáková, E., Galko, I., Rojkovičová, L., Onačila, D. 1998:** Vysvetlivky ku geologickej mape Javoria 1 : 50 000. Geological Survey of Slovak Republic, Bratislava, 304 s.
- Koděra, P., Lexa, J., Biron, A., Žitňan, J. 2010:** Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia In: Mineralia Slovaca. Vol. 42, no. 1, 33–56
- Lexa, J., Koděra, P., Biron, A., Bakoš, F., 2007:** Metallogenetic model of the Biely vrch Au porphyry deposit, Slovakia. Internal report of EMED Slovakia, Banská Štiavnica, 87 p.
- [www.emed-mining.com](http://www.emed-mining.com)

## VPLYV PREFEROVANÉHO PRÚDENIA NA REDISTRIBÚCIU ŽIVÍN V PÔDNOM PROFILE

<sup>1</sup>Emília Jurášová, <sup>2</sup>Marián Homolák

*Katedra prírodného prostredia, Lesnícka fakulta Technickej univerzity vo Zvolene,*

<sup>1</sup>emilia.jurasova@gmail.com

<sup>2</sup>homolak@tuzvo.sk

### ÚVOD

Slovenská republika patrí medzi krajiny z najväčšou lesnatosťou v rámci Európy a lesné pôdy sa významne podieľajú na celkovej výmere pôdneho fondu (Šály, 1986). Lesné pôdy sú charakteristické vysokým podielom pôdneho skeletu, ktorý tvoria minerálne zrná väčšie ako 2 mm. Napriek tejto skutočnosti takmer všetky doterajšie pedologické práce berú vo svojich fyzikálno-chemických analýzach do úvahy len frakciu menšiu ako 2 mm, tzv. jemnozeme.

Niektoré vedecké práce si dali za cieľ zhodnotiť význam skeletovej frakcie na látkovo-energetických tokoch pôdy (Ugolini et al. 1996) (Corti et al. 2002) a štruktúre mikrobiálnych spoločenstiev v pôde (Certini et al. 2004). Šály (1986) upozornil, že pôdny skelet predstavuje inertnú zložku pôdy rovnako významnú ako jemnozeme. Poesen a Lavee (1994) konštatovali, že pôdny skelet môže významne ovplyvňovať mnohé hydrologické, fyzikálno-mechanické a taktiež nutričné vlastnosti pôd. Novák et al. (2000) venoval pozornosť retenčným vlastnostiam skeletu.

Heiser et al. (2004) poukázal na význam pôdneho skeletu pri výžive rastlín s tým, že pôdny skelet má rádovo analogickú výmennú sorpčnú kapacitu kationov ako jemnozeme a nasýtenosť základnými kationmi u pôdneho skeletu prevyšuje analogické parametre zistené pre frakciu jemnozeme. Na základe toho, že približne 70% frakcie skeletu lesných pôd vo Schwarzwalde je prerastených rhizomorfnými hubami a/alebo jemnými koreňovými systémami, Kohler (2001) vyslovil hypotézu o priamom toku živín z tohto prostredia.

Zistenia Bebeja et al. (2011), ktorí analyzovali vzorky podzolov z lokalít Tichej doliny a Vyšných Hágov a porovnávali vybrané vlastnosti jemnozeme a skeletu potvrdili v plnom rozsahu hypotézu účasti pôdneho skeletu na pôdotvorných reakciách predloženú Cortim et al. (1997), Kohlerom (2001), Heiserom et al. (2004). Bola potvrdená skutočnosť, že skeletová frakcia s rozmermi 2,0–5,0 mm je pri pôdotvorných

procesoch a reakciách najaktívnejšou zložkou skeletu lesných pôd.

Cieľom našich súčasných analýz je pokračovať v objasňovaní procesov, ktoré ovplyvňujú látkovo-energetické toky v pôde na úrovni skeletu a prostredníctvom kvantifikácie kationovej výmennej kapacity (skrátene CEC z angl. Cation Exchange Capacity) určiť podiel jednotlivých frakcií skeletu na toku živín v pôde. Keďže jednou z priorít nášho pracoviska je aj výskum v oblasti pôdnej fyziky, prúdenia vody v pôde a hydromeliorácií, sledovali sme aj vplyv preferovaného prúdenia vody na vlastnosti jemnozeme a skeletu, predovšetkým na uvoľňovanie nutrientov z jednotlivých frakcií skeletu a ich následný transport v pôdnej matici Flury (2006). Za týmto účelom sme vykonali sériu závlahových skúšok s pomocou indikátorového aplikátora (Homolák et al. 2010), kedy bol na pôdny povrch aplikovaný roztok vhodného indikátorového farbiva.

Predložený príspevok pojednáva o problematike distribúcie živín v lesných pôdach v sústave jemnozeme – skelet na rozhraní preferovaného prúdenia pôdnej vody s okolitým prostredím.

### METODIKA

Pre účely sledovania redistribúcie živín v pôdnom profile bol navrhnutý a zrealizovaný terénny indikátorový experiment. Odberové práce boli vykonané na území Panského dielu (Starohorské vrchy) v bukovo-smrekovom poraste lokality Šachtičky. Masív Panský diel je rozsiahly členitý horský celok ležiaci severne od Banskej Bystrice. Patrí k orografickému celku Starohorské vrchy v rámci Fatransko-tatranskej oblasti, subprovincie Vnútrotných Západných Karpát.

Na lokalite Šachtičky bol v mesiaci máj 2012 na pôdu pomocou indikátorového aplikátora (Obr. 1) aplikovaný roztok farbiva Brilliant Blue FCF s koncentráciou 10 g.l<sup>-1</sup> (Flury, Flühler, 1995). Závlahová skúška potravinárskym farbivom Brilliant Blue bola vykonaná na ploche o rozlohe 1m<sup>2</sup> po dobu cca. 1 hod. Následne bol odkrytý,

zdokumentovaný (Obr. 2). a popísaný pôdny profil (Tab. 1).

**Tab.1 Popis pôdneho profilu lokality Šachtičky**

| Názov pôdneho horizontu | Hĺbka (cm)   | Opis pôdneho horizontu  |
|-------------------------|--------------|---|
| Ool                     | 1,5 – 7,0    | opad listnatý (listy, konáriky)<br>opad ihličnatý (ihličie, šišky, konáriky).   |
| Oof                     | 0,5 – 1,5    | drvina listnatá<br>drvina ihličnatá   |
| Ooh                     | 0,0 – 0,5    | melina listnatá<br>melina ihličnatá<br>- mull / kyslý   |
| Ao(u)                   | 0 -3,0 - 5,0 | tmavohnedý,<br>-piesčitohlinitý, vhlký,<br>jemne odrobinkovitý,<br>kyprý, 5 % štrčku,<br>stredne prekorený,<br>postupný prechod do Bv horizontu (zreteľný)  |
| Bv                      | 5 - 110      | hnedý,<br>Pozn.<br>- časť svetlo hnedá<br>farebný odtieň HUE 5<br>YR value H chromat. 4<br>- pomiestne jazykovito<br>tmavší fialovejší farebný<br>odtieň HUE 5YR value 3<br>chrom 3 (Fulajtár, 2006)<br>(fialovo hnedá, fialové<br>bridlice)<br>-piesčito hlinitý, mierne<br>vlhký, uľahnutý, hrubo<br>odrobinkovitý, až 25 %<br>skeletu, pomiestne<br>stredne prekorený,<br>v dolnej časti málo,<br>postupný prechod do C1 |
| C1                      | 110 +        | bledohnedý (po belavej<br>svetlej bridlici),<br>piesočnatý, až 70 %<br>navetrálneho skeletu<br>(bridlice), vlhký,<br>uľahnutý   |

V súlade s kritériami Morfogenetického klasifikačného systému zemín (Šály et al., 2000) bol identifikovaný aj pôdny typ pôdy, ktorým je na sledovanej lesnej ploche podzol kambizemný. Skeket bol tvorený granodioritmi, metamorfytmami, miestami kremencami.

In situ bola metódou TDR (Time domain resistivity) každých 10 cm hĺbky po hĺbku 1m určená momentálna vlhkosť pôdy a salinita.. Taktiež boli každých 10 cm hĺbky Kopeckého fyzikálnymi valčekmi s objemom 100 cm<sup>3</sup> na

dvakrát odobraté po tri vzorky na ďalšie podrobné laboratórne analýzy :

1) nesfarbenej zeminy – teda zeminy mimo preferovaného prúdenia farbiaceho roztoku (označenie NF),

2) vzorky slabo sfarbenej zeminy na okraji vlhkostného frontu ( označenie SF),

3) vzorky intenzívne sfarbenej zeminy v preferovanom prúdení farbiaceho roztoku (označenie IF).

Použitý indikátorové farbivo patrí do skupiny trifenylmetánových potravinárskych farbív s obsahom sodíka, čo môže mať vplyv na celkový obsah sodíka v analyzovaných vzorkách SF a IF, ktoré budú pravdepodobne zaťažené touto chybou. Bude však možné ich vzájomné relatívne porovnanie.

V priebehu nasledujúcich troch týždňov boli vykonané ďalšie tri rezy v danom pôdnom profile a z každého boli identicky odobraté tri vzorky každých 10 cm po hĺbku 1 m, čím sme celkovo získali základnú sadu 120 vzoriek. Z odobratých pôdnych vzoriek sme vykonali komplexný rozbor základných fyzikálnych a chemických vlastností pôdy, ktorý má za cieľ zistiť, či existujú gradienty v rámci jednotlivých sledovaných frakcií a taktiež v rámci jednej veľkostnej frakcie v závislosti od intenzity sfarbenia pôdneho roztoku s pridaným indikátorovým farbivom.

Gravimetricky sme stanovili objemovú hmotnosť pôdy, nasledovalo vysušenie vzorky pri laboratórnej teplote po dobu 5 až 7 dní a zistenie momentálnej vlhkosti pôdy v hmotnostných percentách a neredukovanej objemovej hmotnosti.

Jednotlivé frakcie jemnozeme a skeletu sa separovali na sústave sít suchou cestou, čím sa získala z každej vzorky päť frakcií skeletu a jedna frakcia jemnozeme:

- 1) frakciu jemnozeme - < 2 mm.
- 2) frakciu skeletu od 2,0 mm – 2,5 mm
- 3) frakciu skeletu od 2,5 mm – 2,8 mm
- 4) frakciu skeletu od 2,8 mm – 5,0 mm
- 5) frakciu skeletu od 5,0 mm – 7,0 mm
- 6) frakciu skeletu > 7,0 mm,

čo spolu tvorilo 720 vzoriek rôznych frakcií pôdy pre ďalšie porovania a štatistické analýzy. Pri každej z týchto frakcií sme následne stanovili jej pomerné hmotnostné a objemové zastúpenie v rámci celej vzorky.

Ďalej sme stanovili hmotnosť sušiny a pôdnu vlhkosť ako rozdiel hmotnosti vzorky pred a po vysušení 10 g jemnozeme vysušenej pri teplote 105 °C a následne dosušenej v exikátore do konštantnej



hmotnosti a vypočítali sme aj redukovanú objemovú hmotnosť pôdy podľa vzťahu (1)

Výpočet redukovanej objemovej hmotnosti pôdy  $\rho_d$ :

$$\rho_d = m_s / V_t \text{ [kg.m}^{-3}\text{]} \quad (1)$$

kde  $m_s$  je hmotnosť sušiny a  $V_t$  je objem pôdy v prirodzenom uložení (Fulajtár, 2006).

Pozn. na všetky gravimetrické stanovenia sme použili analytické váhy s presnosťou  $\pm 2 \cdot 10^{-3}$  g.

Objemovú hmotnosť skeletu podľa jeho jednotlivých zrnitostných frakcií stanovíme imerziou skeletu do parafínu roztopeného vo vodnom kúpeli pri cca. 60°C, ktorého merná hmotnosť stanovená piatimi nezávislými meraniami bola určená na 0,9 g.cm<sup>-3</sup>.

Percentuálne zastúpenie jednotlivých zrnitostných frakcií jemnozeme (piesku, prachu a ílu) taktiež indikuje ako preferované cesty prúdenia pôdneho roztoku ovplyvňujú distribúciu živín v pôdnom profile a taktiež je potrebné na porovnanie obsahu živín vo frakciách skeletu.

Zrnitostné zloženie pôd sme stanovili sedimentačnou metódou v stojacej vode, ktorá podľa spôsobu odberu zrnitostných frakcií z vodnej hydrosuspenzie zeminy vo vodnom stĺpci sedimentačného valca sa označuje ako „pipetovacia metóda“, (Obr. 3). Stanovenie zrnitostného zloženia sme realizovali metodikou uvádzanou podľa Nováka a FAO (Kobza et. al. 2011).

Keďže pH pôdy má vplyv na väčšinu chemických a biologických procesov v pôde a jeho stanovenie patrí k základným požiadavkám pri zisťovaní kvality pôdy, bolo merané v celej základnej sade vzoriek jemnozeme (Kobza et. al. 2011) a bol určený jeho gradient v rámci daného analyzovaného pôdneho profilu..

Za kľúčovú analýzu na určenie podielu skeletovej frakcie na nutričnom potenciáli pôd považujeme stanovenie výmennej kapacity pôdy a jednotlivých výmenných kationov (Na, Ca, Mg, K) v pôde.

Použili sme NH<sub>4</sub>Cl roztok 0,15 N a 8,0244 g NH<sub>4</sub>Cl na 1000 ml vody. Navážili sme 2 g zeminy do 125 ml banky ku vzorke sme pridali 50 ml 0,15 N NH<sub>4</sub>Cl. Banku sme zazátkovali a najviac za 15 min sme začali s trepaním, po skončení trepania sa suspenzia filtrovala a merala. Bolo výhodné použiť dva filtre. Prvých asi 20 ml filtrátu sa vylialo, ďalší filtrát sa použil na meranie Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> na atómovom absorpčnom spektrometri.

Vyššie uvedené analýzy kationovej výmennej kapacity (CEC – z angl. cation exchange capacity) pôd predstavujú rozsiahly súbor analýz

s prístrojovými a personálnymi limitáciami a v súčasnej dobe boli vykonané na 120 vzorkách jemnozeme a započaté v jednotlivých frakciách skeletu.

Celkový obsah výmenných kationov bude stanovený na vzorkách vylisovaných do peliet röntgenovým analyzátorom NITON.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pracovná hypotéza predpokladá, že na rozhraní frakcií skelet - jemnozeme dochádza k javom, ktoré môžu výraznou mierou prispievať k uvoľňovaniu iónov do pôdneho roztoku. Tieto ióny môžu byť v ďalšom procese distribuované preferovaným prúdením v pôdnej matici a stať sa tak prístupnejšie pre rastliny, alebo naopak môžu byť vyplavované do hlbších vrstiev pôdy z dosahu koreňovej sústavy. Obsah kationov Na<sup>+</sup> v sfarbených analyzovaných vzorkách je vyšší dôsledku použitia indikátorového farbiva na báze Na<sup>+</sup>.

Predbežné zistenia potvrdzujú časť pracovnej hypotézy o vyplavovaní iónov do hlbších vrstiev pôdy v preferovanom prúdení a naznačujú korelácie medzi intenzitou sfarbenia zafarbeného pôdneho roztoku a obsahom jednotlivých sledovaných kationov. Taktiež sa potvrdzuje obsah kationov Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> a Ca<sup>2+</sup> v jednotlivých frakciách skeletu, ktorý môže tvoriť významný rezervoár živín v skeletných pôdach.

Keďže súčasné analýzy pre stanovenie obsahu výmenných kationov skeletu a vplyvu prúdenia pôdnych roztokov na distribúciu živín boli vykonané na minerálne chudobných pôdach t.j. podzolochoch, navrhujeme podobné rozborové realizovať aj na minerálne bohatších pôdnych typoch (napr. kambizemiach), pri ktorých je predpoklad vyššej korelácie medzi obsahom živín uvoľnených zo skeletovej frakcie a obsahom živín v preferovaných cestách.

## ZÁVER

Predkladaný príspevok mal ambíciu prispieť k navrhnutiu a overeniu nových metód na sledovanie obsahu a transportu nutrientov uvoľňovaných z frakcií skeletu do pôdy. Keďže doterajšie metódy pre stanovenie obsahu výmenných kationov vo frakciách skeletu sú neštandardizované, odporúčame pokračovať vo výskume zameranom na fyzikálne a chemické analýzy menších zrnitostných frakcií skeletu (predovšetkým od 2mm- 5mm).

**PodĎakovanie:** Táto štúdia/publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu *Výskum a vývoj pre projekt: Centrum*

*excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme, ITMS: 26220120064, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.“*

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bebej, J., Janega A., Maňúch T., 2011:** Výskum fyzikálnych a chemických vlastností lesných pôd s vysokým obsahom skeletu na území Vysokých Tatier. Veterná kalamita a smrekové ekosystémy, ISBN 978-80-228-2252-7, 39-70.
- Certini, G., Campbell, C.D., Edwards, A.C., 2004:** Rock fragments in the soil support different microbial community from the fine earth. Soil Biology & Biochemistry 36, 119-1128.
- Corti, G., Ugolin, F.C., Agnelli, A., Certini, G., Cuniglio, R. Berna, F., Sanjurjo Fernández, M., 2002 :** The soil skeleton a forgotten pool of carbon and nitrogen in soil. European Journal of Soil Science, 53, 283-298.
- Flury, M., 2006:** Preferential flow in the vadoze zone and implication for contaminant transport. *In:* Roulier, S., and R. Schulin (ed.) 2006. Preferential flow and transport processes in soil. Abstracts. Swiss Federal Institute of Technology, Zürich (ETHZ), 31.
- Flury, M., Flühler, H., 1995:** Tracer characteristics of Brilliant Blue FCF. Soil Sci. Soc. Am. J. 59, 22–27.
- Fulajtár, E., 2006:** Fyzikálne vlastnosti pôdy. VÚPOP Bratislava, 142.
- Heiser, U., Raber, B., Hildebrand, E.E., 2004:** The importance of the soil skeleton for plant-available nutrients in sites of the Southern Black Forest, Germany. Eur. J. Forest Res., 123, 249-257.
- Homolák, M., Pichler, V., Jury, W. A., Capuliak, J., O’Linger, J., Gregor, J., 2010:** Unsaturated hydraulic conductivity estimation of a forest soil assuming a stochastic-convective process. Soil Science Society of America Journal. - ISSN 0361-5995. - Vol. 74, no. 1 (2010), 292-300.
- Kobza et. al. 2011:** Jednotné pracovné postupy rozborov pôd. VÚPOP Bratislava.
- Kohler, M., 2001:** Inonenspeicher and Ionenmobilisierungspotentiale der Skelettfraction von Waldböden im Schwarzwald. Freib. Bodenk. Abh., 39, 1-158.
- Poesen, J., Lavee, H., 1994:** Rock fragments in top soils: significance and processes, Catena 23: 1-28.
- Šály, R., 1986:** Svahoviny a pôdy Západných Karpát. Veda, Bratislava, 200.
- Šály et. al. 2000:** Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska. VÚPOP Bratislava, Societas pedologica slovacica, Bratislava.
- Ugolini, F.C., Corti, G., Agnelli, A., Piccardi, F., 1996:** Mineralogical, physical and chemical properties of rock fragments in soils Sciences 161, 521-542.



Obr. 1 Aplikácia indikátorového farbiva na pôdu



Obr. 2 Odkrytý pôdny profil po aplikácii farbiva



Obr. 3 Zrnitostné analýzy frakcií jemnozeme

## PRIESKUM ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE OKOLIA OPUSTENÉHO Sb LOŽISKA POPROČ A MOŽNOSTI PILOTNEJ REMEDIÁCIE

Lubomír Jurkovič<sup>1\*</sup>, Peter Šottník<sup>2</sup>, Bronislava Lalinská-Voleková<sup>3</sup>, Vozár Jaroslav<sup>4</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra geochémie, <sup>2</sup>Katedra ložiskovej geológie, <sup>3</sup>Katedra mineralógie a petrológie, \*jurkovic@fns.uniba.sk

<sup>4</sup>EL spol. s r.o., Radlinského 17A, Spišská Nová Ves

### ÚVOD

Modelová lokalita pre realizáciu pilotnej pasívnej sanácie – opustené Sb ložisko Poproč – patrí podľa Štátneho programu sanácie environmentálnych záťaží (2010–2015), vydaného Ministerstvom životného prostredia Slovenskej republiky (Sekcia geológie a prírodných zdrojov) a Slovenskou agentúrou životného prostredia (2010) k environmentálnym záťažiam odporúčaným na realizáciu podrobného prieskumu, rizikovej analýzy, prípadne sanácie.

Opustené Sb ložisko Poproč, sa nachádza v jv. časti Spišsko-gemerského rudohoria v oblasti Petrovej doliny v katastri obce Poproč a je situované v staropaleozoických metapelitoch a kyslých pyroklastikách, do ktorých neskôr intrudovali permské granity (Grecula et al., 1995). Podrobný prieskum na lokalite potvrdil, že okolie ložiska Poproč je výrazne zaťažené bývalou banskou činnosťou. Tento vplyv je spojený s priamym pôsobením bodových zdrojov znečistenia, ktorými sú opustené štôlne, drenážne banské vody, haldy, odkaliská. Prírodné vody na lokalite Poproč sú znečistené drenážnymi vodami štôlne Ágnes a priesakmi z odkaliska v areáli Rudných baní (Chovan et al., 2010, Jurkovič et al., 2010, Fľaková et al., 2009).

Hlavnými kontaminantami v prírodných zložkách životného prostredia sú arzén (As) a antimón (Sb), a lokálne sú zvýšené obsahy Pb, Zn, Cu, Co – (pôdy:  $As_{max}$  1714 mg.kg<sup>-1</sup>,  $Sb_{max}$  6786 mg.kg<sup>-1</sup>, riečne sedimenty:  $As_{max}$  5560 mg.kg<sup>-1</sup>,  $Sb_{max}$  1360 mg.kg<sup>-1</sup>, banská voda vytekajúca zo štôlne Ágnes: As 2400 µg.l<sup>-1</sup>, Sb 380 µg.l<sup>-1</sup>, Jurkovič et al., 2010, Fľaková et al., 2009). Dôležitým zdrojom kontaminácie vôd je neriadené odkalisko v areáli Rudných baní nad obcou Poproč. Vo vytekajúcej vode pod odkaliskom bola zistená koncentrácia Sb 400 µg.l<sup>-1</sup> a As 1950 µg.l<sup>-1</sup>.

### POTENCIÁLNE REMEDIÁČNÉ OPATRENIA

V rámci projektu APVV-0344-11 „Pilotná realizácia sanácie banských vôd na vybranom

opustenom Sb ložisku“ prebiehajú na lokalite Poproč jednotlivé fázy realizácie pilotného pasívneho remediáčného postupu na čistenie banských a drenážnych vôd. Pilotná remediácia kontaminovaných vôd je založená na použití viacerých pasívnych dekontaminačných procesov – použitie nula-valentného železa (Fe granulát, Fe chip, práškové Fe, odpadové Fe špony) resp. oxyhydroxidov železa (napr. Chovan et al., 2010), aplikácia kontrolovanej kryštalizácie resp. precipitácie sekundárnych minerálov Sb (napr. Lalinská-Voleková et al., 2011, Rusinová, 2012a), aplikácia mikroskopických húb na bioakumuláciu kontaminantov (napr. Čerňanský et al., 2007a, b). Kombinácia uvedených postupov predstavuje potenciálne vhodný spôsob odstraňovania arzenu a antimónu (Cu, Zn, Cd) v danej zaťaženej oblasti.

Účinnosť sorpcie vybraných prvkov (As, Sb, Cu, Zn, Cd) na Fe oxyhydroxidy tvoriace lem na Fe časticách bola potvrdená viacerými experimentálnymi štúdiami, pričom najlepšie výsledky boli dosiahnuté v prípade As, naopak Sb vykazovalo nižšiu afinitu ku sorpcii na Fe oxyhydroxidy (Lalinská-Voleková et al., 2011). Rovnaký trend sa potvrdil v prípade prírodných vzoriek, kde Sb často tvorí samostatné minerálne fázy, ako sú cervantit, stibikonit, romeit či tripuhyit (Klimko et al., 2011). Sekundárne minerály Sb sú pomerne stabilné a v súčasnosti sa experimentálne overuje v laboratórnych podmienkach vhodnosť a aplikovateľnosť kontrolovanej kryštalizácie resp. precipitácie Sb-minerálnych fáz pre účely čistenia kontaminovaných vôd (Rusinová, 2012b).

### ZÁVER

Obec Poproč a jej okolie sú výrazne zaťažené bývalou banskou činnosťou. Tento vplyv je spojený s priamym pôsobením bodových zdrojov znečistenia, ktorými sú opustené štôlne, drenážne banské vody, haldy, odkaliská. Prírodné vody na lokalite Poproč sú znečistené drenážnymi vodami štôlne Ágnes a priesakmi z neriadených odkalísk situovaných nad obcou Poproč. Hlavnými znečisťujúcimi látkami vo všetkých prírodných

zložkách životného prostredia sú arzén a antimón, a lokálne aj zvýšené obsahy Pb, Zn a Cu. Závažne informácie o kontaminovanosti povrchových vodách a vodách domových studní, resp. o nedávnej aplikácii odkaliskového materiálu na stavebné účely (výsyпка pod plynové potrubia) predstavujú reálne zdravotné riziká pre obyvateľstvo v obci Poproč. Uvedené skutočnosti významne podporujú realizáciu pilotnej pasívnej remediácie banských a drenážnych vôd na lokalite v rámci prebiehajúceho projektu APVV-0344-11, ktorá predstavuje potenciálne vhodný spôsob odstraňovania arzénu a antimónu v danej zaťaženej oblasti

*Pod'akovanie: Práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0344-11 „Pilotná realizácia sanácie banských vôd na vybranom opustenom Sb ložisku“ a projektom VEGA 1/0904/11.*

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čerňanský, S., Urík, M., Ševc, J., Littera, P., Hiller, E., 2007a: Biosorption of arsenic and cadmium from aqueous solutions. African Journal of Biotechnology, Vol. 6, No. 16, 1932–1934
- Čerňanský, S., Urík, M., Ševc, J., Khun, M., 2007b: Biosorption and Biovolatilization of Arsenic by Heat-Resistant Fungi. Environmental Science and Pollution Research, Vol. 14, Spec. Issue 1, 31–35
- Fľaková, R., Ženišová, Z., Jašová, I., Krčmář, D., 2009: Kontaminácia vôd arzénom a antimónom v okolí opusteného ložiska Poproč. Podzemná voda, 15, 2, 132–148.
- Grecula, P., Abonyi, A., Abonyiová, M., Antaš, J., Bartalský, B., Bartalský, J., Dianiška, I., Drzík, E., Ďud'a, R., Gargulák, M., Gazdočko, E., Hudáček, J., Kobulský, J., Lörinz, L., Macko, J., Návesňák, D., Németh, Z., Novotný, L., Radvanec, M., Rojkovič, I., Rozložník, L., Rozložník, O., Varček, C., Zlocha, J., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria, zv. 1. Bratislava, Geokomplex, 834 p.
- Chovan, M., Lalinská, B., Šottník, P., Jurkovič, E., Ženišová, Z., Fľaková, R., Krčmář, D., Lintnerová, O., Hiller, E., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Jašová, I., Lux, A., Vaculík, M., Hudáček, M., Michňová, J., Petrák, M., Andráš, P., Milovská, S., Majzlan, J., 2010a: Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu. Záverečná správa o riešení projektu. Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, 358 s.
- Jurkovič, E., Šottník, P., Fľaková, R., Jankulár, M., Ženišová, Z., Vaculík, M., 2010: Opustené ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy. Mineralia Slovaca, 42, 1, 109–120
- Klimko, T., Lalinská-Voleková, B., Majzlan, J., Chovan, M., Kučerová, G., Paul, Ch., 2011: Chemical composition of weathering products in neutral and acidic mine tailings from stibnite exploitation in Slovakia. Journal of Geosciences. Vol. 56, No. 3, 327–341
- Lalinská-Voleková, B., Jurkovič, E., Šottník, P., Vozár, J., Klimko, T., 2011: Využitie sekundárnych minerálov pri čistení kontaminovaných vôd. In: Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi 4. Chrudim, Vodní zdroje Ekomonitor, 1–4
- MŽP SR, 2010: Štátny program sanácie environmentálnych záťaží (2010–2015), Ministerstvo životného prostredia SR, Slovenská agentúra životného prostredia (2010), 127 s.
- Rusinová, P., 2012a: Sekundárne oxidy ako vhodné sorbenty potenciálne toxických prvkov. Diplomová práca, PriF UK v Bratislave.
- Rusinová, P., 2012b: Experimentálne štúdium tripuhytu (FeSbO<sub>4</sub>) s predbežným vymedzením podmienok vzniku. In: Geochémia 2012, ŠGÚDŠ, Bratislava, 4 s.



## WADI TARR ALBITITES, SOUTH SINAI EGYPT: GEOCHEMISTRY AND ORE EVALUATION

Sherif Kharbish<sup>1,2</sup> \*, Peter András<sup>2,3</sup>, Ismael Sayed Ismael<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Geology Department, Faculty of Science, Suez University, Suez Governate, El Salam City, 43518, Egypt,

<sup>2</sup>Katedra životného prostredia, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica;

<sup>3</sup>Geologický ústav SAV, Bratislava, Ďumbierska 1, Banská Bystrica

\*sherifkharbish@hotmail.com, Sherif\_abdallah@s-science.suez.edu.eg

Albitite is considered a valuable raw material for the ceramic industry. There are relatively few studies on Neoproterozoic albitite in Egypt, even though these are common in Sinai and the Eastern Desert. An excellent example of Neoproterozoic albitite is found at Wadi Tarr in southern Sinai (Fig. 1). This work presents new geochemical and field data to determine the origin of the Wadi Tarr albitites and to estimate the reserve.

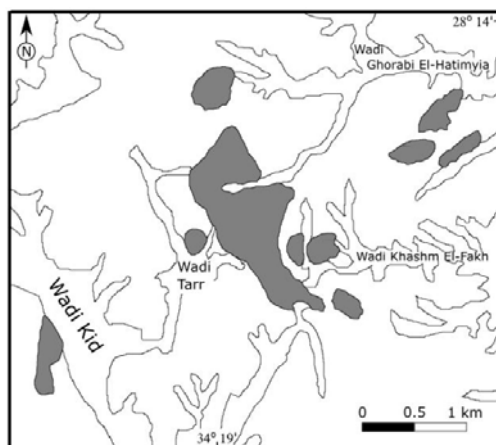


Fig. 1 Distribution map of the albitites

### GEOLOGICAL SETTING

Exposed Neoproterozoic basement rocks in the Tarr area consist of metasediments, Dokhan volcanics, Hammamate sediments, younger granites and albitite. The metasediments consist of well bedded successions of laminated, porphyroblastic schists. Dokhan volcanics include porphyritic-andesite, -trachyandesite, -dacite, -rhyodacite, -rhyolite, and associated pyroclastics. The Hammamate sediments and the younger granites consist of conglomerate, greywacke and siltstone and syenogranites, respectively

The albitites are exposed as scattered masses covering totally an area of about 1.2 km<sup>2</sup>. The larger mass is located at the upstream of Wadi Tarr, the other smaller masses are located at Wadi Khashm El-Fakh and Wadi Ghorabi El-Hatimiya. Albitite masses were intruded into the Dokhan volcanic-metasedimentary units (Fig. 2) and define a zone that trends NE. The albitites are white and

yellowish to greyish white in color with moderate relief. The rocks are medium to coarse-grained, whereas the fine-grained porphyritic varieties are recorded particularly from the smaller outcrops. They compose of plagioclase (~ 85 %), orthoclase (~ 7 %), quartz (~ 5 %) and biotite (~ 2 %). Chlorite and sericite are the secondary minerals. Microscopically, plagioclase (An0-9) occurs as subhedral crystals and shows albite-carlsbad twinning. Orthoclase is found as tabular subhedral crystals with some inclusions of quartz drops and fine flakes of biotite. Quartz is found as intergranular wedge shaped crystals, whereas biotite occurs as small flakes.

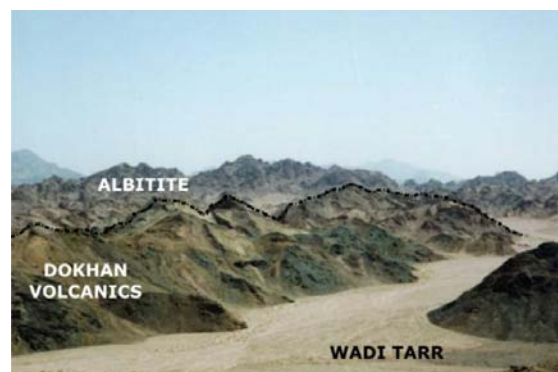


Fig. 2 Photo shows albitites intruding Dokhan volcanics

Fifteen albitites samples were analyzed for major and trace elements by XRF technique using a Philips PW 2400 series at Earth Science Institute, Vienna University, Austria. Geochemical diagrams reveals that the investigated albitites are low in Fe and Mg and rich in Na + K, meta-aluminous and trondjemite in composition (Fig. 3). They are related to I-type granitoids and have a calc-alkaline nature. Albitites fall in the field of "within plate magma" and are formed at depths of 25-30 km.

Biotite, plagioclase and potash feldspar from eight representative samples of the studied albitites were subjected to electron microprobe analyses using a CAMECA X-Ray Spectrometer at Cairo university.

The biotites lie in the field of magmatic environment when plotted in the (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>) -



MgO – (FeO + MnO) diagram. The X-group, which includes the coordinates Ca, Na and K cations, ranges from 1.77 to 2.19. K represents about 90 % of the X-group constituents. Ca (0.20 to 0.26 apfu) is higher in concentration in relation to Na (0.06 to 0.22 apfu). The Y- group contains the coordinates Fe<sup>2+</sup>, Mg, Ti, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>VI</sup> and Mn and ranges between 5.01 and 5.15. Fe<sup>2+</sup> and Mg are higher in concentration relative to Ti, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>VI</sup> and Mn. On plotting the member of Y group in Mg – (Al<sup>VI</sup> + Fe<sup>3+</sup> + Ti) – Fe<sup>2+</sup> ternary diagram. The studied biotites fall within the field of Fe<sup>2+</sup> biotites. The Z- group, which contains Si and Al<sup>IV</sup> cations, ranges between 7.99 and 8 apfu. Microprobe analyses of plagioclase revealed that these plagioclases are albitite (An<sub>0.9</sub>) in composition. The Z- group, which contains Si and Al, ranges between 15.80 and 15.95. The X- group usually tends to increase slightly than the theoretical value (4), but is not more than 4.11. It contains the coordinating large cations Ca, Na and K. Na ranges from 3.87 to 3.99, while the Ca varies between 0.11 to 0.15. K ranges from 0.01 to 0.03 apfu. The Y-group ranges between 0.09 and 0.12. Potash feldspar in the studied albitites is dominated by orthoclase (Or<sub>75-79</sub>). Orthoclase falls within the orthoclase- microcline field in the Or-Ab-An ternary diagram. The Z- group ranges between 15.76 and 15.92. The X- group ranges from 3.83 to 4.25. The Y- group ranges between 0.13 and 0.25.

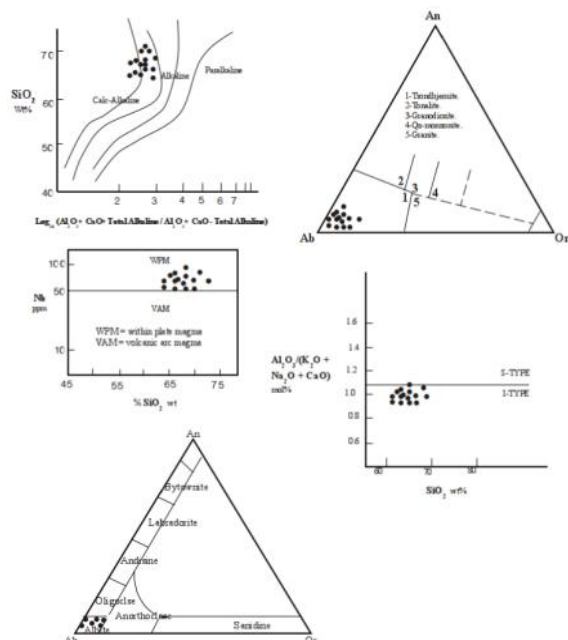


Fig. 3 Examples of some geochemical diagrams

### ORE EVALUATION

The ore evaluation includes determination of ore resources and grade in tonnage. Calculations reveals that the total area (A) occupied by albitites is 1.06 km<sup>2</sup>. The average height (h) of the area is 80

m above ground level. The average specific gravity is 2.5 that was determined to convert the ore volume to weight in tonne. For calculate the resources in tonnage (T), the following equation was used:

$$T = Ahp$$

$$T = 1.06 \times 0.08 \times 2.5 = 212 \text{ million tonne}$$

Samples were collected from the outcrops of the ore at irregular distances due to the difficult topography surface of the ore. Modal analysis had done to determine the ore grade. The albitite area was divided into ten zones according to the albitite content in the ore. The area, the average height and resources of each zone were calculated. The two zones VI and V (the albitite content ranges between 75 – 74 % and 70 – 74 % respectively) represent the main resource zones (43 % of the total resources) and occupy 33.5% of the total area. Zones II and III represent 25 % of the total resources and occupy 18.7 % of the total area. Zones VI and VII represent 18.5 % of total resources and occupy 15.4 % of the total area. Zones VIII, XI, X and I represent 13.25 % of the total resources and occupy 32.4 % of the total area.

### GENESIS OF ALBITITES

The Nb/Zr and Y/Zr ratios of studied albitites are similar for all albitites suggesting one origin and are more comparable to the associated alkali basalt having Nb/Zr = 0.3 and Y/Zr = 0.2. Such constancy of these ratios between the albitite and the alkali basalts can be taken as an evidence for suggestion a gabbroic parental melt which is may be supported by presence of carbonatite dykes, through the associated volcanosedimentary rocks of the studied albitites. So the slow fractional crystallization and liquid immiscibility of gabbroic melt may be represent the suitable process of albitite formation. Furthermore, the Nb, Y, Ni and Co contents of studied albitites rocks are higher than most alkali granites, which may also support its relation to basic parental magma. The studied albitites are possibly derived from highly differentiated gabbroic magma that was probably generated in an environment of volcanic arc setting by the influx of the volatiles and mobile elements such as Na, Al and Si probably from mantle origin into the deep crustal rocks producing the calc-alkaline magma enriched in Na.

**Acknowledgements:** This work was realized thanks to the grants of grant agencies VEGA and APVV of Slovak Republic under No.: VEGA 2-0065-11 and APVV-0663-10. S.K. is grateful also to SAIA.

## FSpS: AN EXCEL WORKSHEET FOR FAHLORE STRUCTURAL FORMULA AND SPHALERITE GEOTHERMOMETRY AND GEOBAROMETRY

Sherif Kharbish<sup>1,2\*</sup>, Peter András<sup>2,3</sup>, Ingrid Turisová<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Geology Department, Faculty of Science, Suez University, Suez Governate, El Salam City, 43518, Egypt

<sup>2</sup>Katedra životného prostredia, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica

<sup>3</sup>Geologický ústav SAV, Bratislava, Ďumbierska 1, Banská Bystrica

\*sherifkharbish@hotmail.com, Sherif\_abdallah@s-science.suez.edu.eg

The fahlore formula can be generally obtained from the chemical analysis on the basis of 13S or 29 apfu. The crystal chemistry of fahlore can be characterized as (Johnson et al., 1988):  $M(1)_6^{[4]}M(2)_6^{[3]}[X^{[3]}Y_3^{[4]}]_4Z^{[6]}$ , [M(1) = Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe, Zn, Hg, Cd, Mn; M(2) = Cu, Ag; X = Sb, As; Y and Z = S]. The fahlore *a* cell edge tends to increase with increasing Sb- and decreasing Cu-contents (Foit - Ulbricht, 2001). The *a* value has been estimated by (Johnson et al., 1987) [ $a_{pred} = 10.379 + 0.082(Ag) - 0.01(Ag^2) - 0.09(Cu^*) - 0.066(Hg) - 0.038(As) - 0.144(Bi)$ , where  $Cu^* = 2 - (Fe + Zn + Hg + Cd)$ ]. On the basis of the tetrahedrite content (td = Sb/(Sb+As)100) the fahlores were divided into: (1) tennantite, td < 5 %, (2) intermediate fahlore, 5 ≤ td < 95 % and (3) tetrahedrite: td ≥ 95 % (Kharbish et al, 2007).

Sphalerite tends to preserve the chemical equilibrium achieved at their formation time or metamorphism. The sphalerite geobarometry is based on the continuously decreasing Fe content of sphalerite as a function of P at any given T and in equilibrium with a suitable buffer for FeS ( $a_{FeS}$ ). This geobarometer has been experimentally calibrated up to 10 kbar by (Hutchison - Scott, 1981) for T = 400-700 °C. (Hutchison - Scott, 1981) and (Lusk - Ford, 1978) gave useful equations for readily estimating the pressure of formation [ $P(kbar) = 26.18 - 1.903 (mol \% FeS) + 0.0309 (mol \% FeS)^2$ ;  $P = 42.30 - 32.10 \log (mol \% FeS^{sph})$ ]. The fraction of minor elements between coexisting minerals has been suggested to be generally applicable as a geothermometer. (Bethke - Barton, 1971) have determined the distribution coefficient ( $K_D$ ) over a wide range of compositions in the MnS-PbS-ZnS (600–850°C) and CdS-PbS-ZnS (600–890°C) systems and found that the  $K_D$  values are constant over the compositional range expected in natural samples.

This work aims to develop an Excel sheet for calculating the chemical composition of fahlore, sphalerite and other sulfides and for estimating the P and T based on sphalerite geothermobarometry

### SYSTEM REQUIREMENTS AND PROGRAM AVAILABILITY

FSpS is a Microsoft Excel sheet and requires Microsoft Excel 97 or later and Win. 95 or later. Compatibility with the Linux is tested. FSpS is available for download directly from the author by email to sherifkharbish@hotmail.com.

### Description of the program

FSpS program consists of 4 sheets; “Fah Calc” for the fahlore calculations, “Sph Baro” and “Sph Thermo” for sphalerites P and T estimation and “Sulf Calc” for calculating the other sulfides or sulfosalts formula. For an infinite number of calculations, the user should COPY and PASTE the given cells in FSpS into the other boxes labeled with the same number and then copied to any number of cells that are also labeled with the same numbers.

### “Fah Calc” sheet

In “Fah Calc” the chemical analysis (wt. %) should be given directly into the cells, e.g., D6–D16 (Fig. 1). The calculated chemical composition based on 13S apfu will appear in cells D21-D31, with the number of apfu in cell D32. The td ratio, the name of the fahlore and the  $a_{pred}$  will be displayed in cells D35, D36 and D37, respectively. The structure formula will occur in cells D47-D62.

### “Sph Baro” sheet

“Sph Baro” is for estimating the formation P and for calculating the chemical composition of sphalerite (Fig. 2). Chemical analysis (wt. %) should be given in cells D6-D16; the calculated cation proportion and formula will appear in cells D21-D31 and D36-D46, respectively. The formation P will be displayed in cells D64 and D65, respectively.

### “Sph Thermo” Sheet

“Sph Thermo” (Fig. 3) is for determining the formation T. Only Cd and Mn in both sphalerite and galena should be given in the same unit in cells D6-D8 and E6-E8, respectively. The T based on

the Cd content will occur in cell D23 and that based on the Mn content in cell E23.

**“Sulf Calc” sheet**

“Sulf Calc” calculates the formula of sulfides and sulfosalts (Fig. 4). Before editing the chemical analysis in cells D6-D20, the user should decide how many S apfu in the mineral that will be calculated. The number of S apfu must be typed for each calculated mineral in the cell labeled “Number of S atoms per formula unit” (e.g. D3).

**Testing the program and Results**

For testing FSpS program three fahlore chemical analyses given by different authors were used. The results obtained from FSpS together with the results given by the authors reflects high accuracy of the calculations in FSpS program.

Fig. 1 View of FSpS (Fah Calc) data entry and results.

**Acknowledgements:** This work was realized thanks to the grants of grant agencies VEGA and APVV of Slovak Republic under No.: VEGA 2-0065-11 and APVV-0663-10. S.K. is grateful also to SAIA

**REFERENCES**

Johnson NE, Craig JR, Rimstidt JD, 1988. Am. Min. 73, 389-397.  
 Foit FF, Ulbricht ME, 2001. Can. Min. 39, 819-830.  
 Johnson NE, Craig JR, Rimstidt JD, 1987. Can. Min. 25, 237-244.  
 Kharbish s, Libowitzky E, Beran A, 2007. Eur. J. Mineral. 19, 567–574  
 Hutchison MN, Scott SD, 1981. Econ. Geol. 76, 143-153.

Lusk J, Ford CE, 1978. Am. Min. 63, 516-519.

Bethke PM, Barton PB, 1971. Econ. Geol. 66, 140-163.

Fig. 2: View of sheet 2 (Sph Baro) data entry and results.

Fig. 3 (Sph Thermo) Sheet: data entry and results.

Fig. 4 View sheet 4 (Sulf calc) data entry and results.

## HORNINOVÉ ZDROJE A GENÉZA NEOVULKANITOV ZÁPADNÝCH KARPÁT VO SVETLE IZOTOPICKÉHO VÝSKUMU

Milan Kohút<sup>1</sup>, Jaroslav Lexa<sup>2</sup>, Juraj Michalko<sup>1</sup>, Claudia Carl<sup>3</sup>  
Hannu Huhma<sup>4</sup>, Patrik Konečný<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, milan.kohut@geology.sk

<sup>2</sup>Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Bratislava, geoljalx@savba.sk

<sup>3</sup>Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, Deutschland

<sup>4</sup>Geologian tutkimuskeskus (GTK) - Geological Survey of Finland, Espoo

### ÚVOD

Výskum neovulkanických hornín na Slovensku ma dlhú tradíciu, moderné petrografické štúdiom začal už v 30-tich rokoch 20. storočia F. Fiala, neskôr po II. Svetovej vojne v rámci ŠGÚDŠ zahájil systematický výskum M. Kuthan so spolupracovníkmi K. a E. Karolusovcami, A. Mihálikovou, J. Forgáčom, V. Konečným, A. Brlayom neskôr sa zapojili aj J. Burian, L. Dublan, J. Lexa, V. Hojstričová a L. Šimon. V povojnovom období bol výskum neovulkanitov prepojený na výskum ložísk, ako aj zostavenie podkladov pre mapu v mierke 1 : 200 000 a ich vysvetliviek. Významnú úlohu malo litologicko-stratigrafické poznanie vulkanitov, ich prepojenie na sedimenty neogénnych paniev a celkový tektonický vývoj. Nevyhnutnou súčasťou poznania neovulkanitov Slovenska sa stala geochémia, neskôr petrológia s využitím EMP minerálnych analýz, avšak aplikácia izotopov v petrogenéze mladých vulkanitov u nás stále trpí podvýživou. Hoci prvé Rb/Sr izotopické dáta z granitoidov a dioritických enkláv Hodruško-štiavnického komplexu prezentoval už Kumar (1991), väčšina dostupných izotopov zo stredoslovenských neovulkanitov (CSNF) pochádza od zahraničných autorov napr. Harangi et al. (2007). Už v 90-tych rokoch minulého storočia sa analyzovali vybrané vzorky CSNF v Sm/Nd a Rb/Sr ako aj Pb/Pb izotopickom systéme, neskôr izotopy O a dnes už máme aj prvé Lu/Hf izotopy zo zirkónov hodrušských granodioritov. Zámerom tohto príspevku je diskutovať tieto údaje s petrogenetickým modelom (Lexa et al., 1997; Lexa - Konečný, 1998).

### PETROGENETICKÝ MODEL

Petrologický model (l.c.) CSNF vychádza z:  
**a)** dôsledného poznania geologickej stavby a vývoja územia (Konečný - Lexa, 1984; Konečný et al., 1998); **b)** systematického petrografického spracovania viac ako 8 000 vzoriek; **c)** geochemickej databázy asi 900 vzoriek

analyzovaných na hlavné a stopové prvky; **d)** petrologického spracovania minerálnych asociácií a uzavrenín s využitím mikrosondy; **e)** aktuálnej petrologickej ideológie (Wilson, 1989).

Západné Karpaty boli v priebehu aktivity stredoslovenských neovulkanitov v neogéne aktívnym ostrovným oblúkom, ktorý okrem akrečnej prizmy sedimentov flyšových paniev zahrnoval na vnútornej strane aj bloky staršej kontinentálnej kôry. Stredoslovenské neovulkanity sa nepriamo spájajú so subdukciou oceanickej/suboceanickej litosféry v podloží flyšového bazénu, pričom táto subdukcia vyvolala metasomatické procesy v nadložnom kline plášťa. Priestorovú a časovú distribúciu vulkanizmu kontrolovali procesy diapirického výstupu plášťových hmôt v extenznom režime zaoblúkového priestoru. Geochemický charakter CSNF značne ovplyvnila skutočnosť, že sa vyvíjali v oblasti budovanej relatívne hrubou kontinentálnou kôrou, ktorá sa však v priebehu vulkanickej aktivity v dôsledku extenzie stenčovala.

Horniny CSNF patria k alkalicko-vápenatej, subalkalickej suite vulkanických hornín s diapazónom zloženia od bazaltov po ryolity. Diferenciačné trendy v diagrame K<sub>2</sub>O vs. SiO<sub>2</sub> ležia na hranici stredno a vysoko draselných hornín. Relatívne vyššiemu obsahu K<sub>2</sub>O korešpondujú vyššie obsahy inkompatibilných prvkov Rb, Ba, Cs, La, Ce, Th a nízke obsahy Ni, Co, Cr, Sc a V. Charakteristický je tiež vysoký pomer La/Yb a La/Y, teda vysoký stupeň frakcionácie ľahkých a ťažkých vzácnych zemín. V zmysle Bailey (1981) zaraďujeme horniny CSNF k orogénnej suite s prechodným postavením medzi ostrovným oblúkom s kontinentálnou kôrou a kontinentálnym okrajom andského typu. Vyššie obsahy inkompatibilných prvkov v týchto andezitoch, ako aj vysoký stupeň frakcionácie prvkov vzácnych zemín naznačujú, že primárna magma CSNF bola produktom len nižšieho stupňa parciálneho tavenia, s granátom medzi



reziduálnymi fázami, čo odpovedá oddeleniu magmy od rezídua v hĺbke minimálne 60 km.

Primárna bazaltová magma s najväčšou pravdepodobnosťou stagnovala a diferencovala sa najprv na báze kontinentálnej kôry v podmienkach vysokého tlaku frakcionáciou amfibolu ± granátu k zloženiu bazaltických andezitov až andezitov. Vytvorená magma andezitového zloženia najprv prenikala až na povrch, ale po vybudovaní mohutného stratovulkánu boli dosiahnuté podmienky pre sformovanie sa kôrového magmatického rezervoáru v úrovni hustotného rozhrania medzi spodnou a vrchnou kôrou, v ktorom diferenciácia pokračovala v podmienkach nižšieho tlaku až po kyslé andezity, respektívne dacity. Súčasťou prebiehajúcich procesov bola aj kontaminácia kôrovým materiálom, vývoj anatektických magiem a rozsiahly objem reziduálnych hornín z procesov frakcionácie. Diferenciačné procesy sa viacnásobne opakovali a diferencované horniny sa miešali tak so vznikajúcimi anatektickými taveninami, ako aj s novými porciami magmy z hlbinného zdroja. Vývoj veľkého objemu diferencovanej magmy v kôrovom rezervoáre podmienil gravitačnú nestabilitu vo vzťahu k nadložnej kôre a následne umiestnenie subvulkanických intrúzií a pokles kaldery vyvolaný poklesom centrálného krustálneho bloku do magmatického rezervoáru. Vývoj a hromadenie anatektických magiem ryolitového zloženia viedlo k finálnemu štádiu ryolitového vulkanizmu v spojení s výzdvihom resurgentnej hrasti.

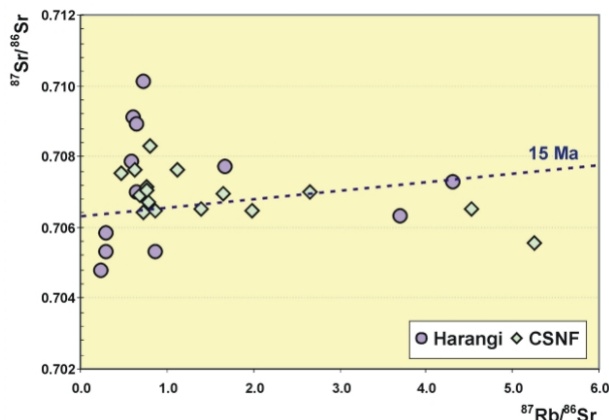
Za horninové zdroje CSNF sa všeobecne pokladajú obohatené plášťové horniny (E-MORB), ktoré boli metasomatizované fluidami zo subdukovaných metasedimentov (Harangi et al., 2007). Mafická magma na báze kôry natabvila spodnú kôru s následným miešaním tavenín a vývojom plášťovo/kôrových produktov. V kôrovom rezervoári pokračovali procesy diferenciácie, ako aj mixing a mingling s produktmi anatexie okolných kôrových hornín.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Rb/Sr izotopický systém

Prvé iniciálne Sr izotopické hodnoty granodioritov a dioritov  $I_{Sr} = 0.706$  (Kumar, 1991) indikovali ich spodnokôrový zdroj ovplyvnený plášťom. Iniciálne Sr hodnoty pre CSNF horniny (bazalty až ryolity) varujú v širokom intervale 0,704498 až 0,709985 poukazujúc na plášťový a plášťovo/spodnokôrový pôvod pestrej suity vulkanických hornín CSNF, čo obzvlášť pre ryolitické horniny majúce SiO<sub>2</sub> až 75,0 – 76,1 hm. % sú hodnoty pomerne nízke. Distribúcia

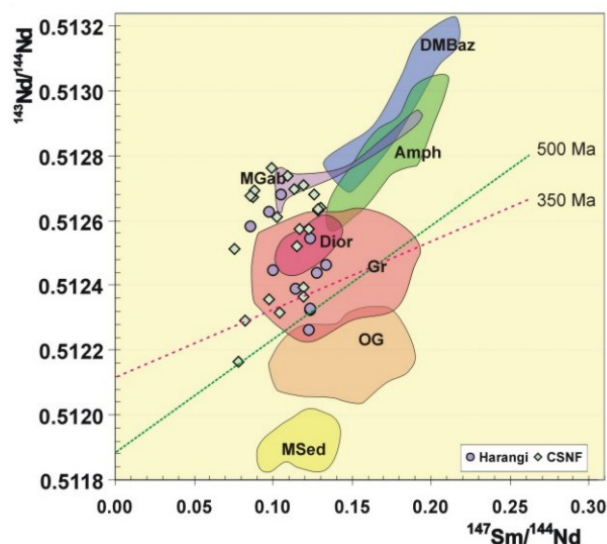
priemerných bodov analýz v Nicolaysenovom Rb/Sr (izochrónnom) diagrame Obr. 1 vykazuje len minimálny stupeň komagmaticnosti, avšak porovnanie pestrej suity (bazalt, andezit, ryolit) našich CSNF dát s obdobnými údajmi (Harangi et al., 2007) zo slovenského územia miocénnych neovulkanitov je v dobrej zhode.



Obr. 1 Nicolaysen Rb/Sr diagram s vyznačením 15 Ma pseudoizochrony pre horniny CSNF.

### Sm/Nd izotopický systém

Iniciálne hodnoty  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}(15)$  prepočítané na vek magmatizmu 15 Ma varujú v rozsahu od 0,512156 do 0,512752 a epsilon hodnotami ( $\epsilon\text{Nd}_{(15)} = -9,02$  až  $+2,61$ ) odpovedajú výrazne kôrovým až spodnokôrovo/plášťovým horninám s ovplyvnením zdroja z ochudobneného plášťa (DM). Distribúcia bodov v Nicolaysenovom diagrame (Obr. 2) sleduje vertikálny frakcionačný trend od bazaltov po ryolity.

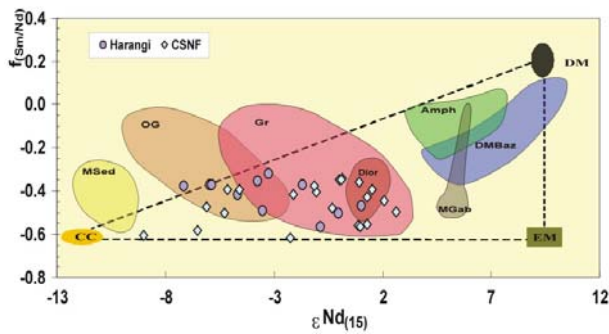


Obr. 2 Nicolaysen Sm/Nd diagram hornín CSNF s vyznačením polí hornín sokla ZK a ich vývojových pseudoizochron.

Hodnoty frakcionačného parametra  $f_{(Sm/Nd)}$  hornín CSNF v závislosti od iniciálnych epsilon hodnôt (spriemerovaných k chondritickému rezervoáru) vykazujú v diagrame na Obr. 3 trend

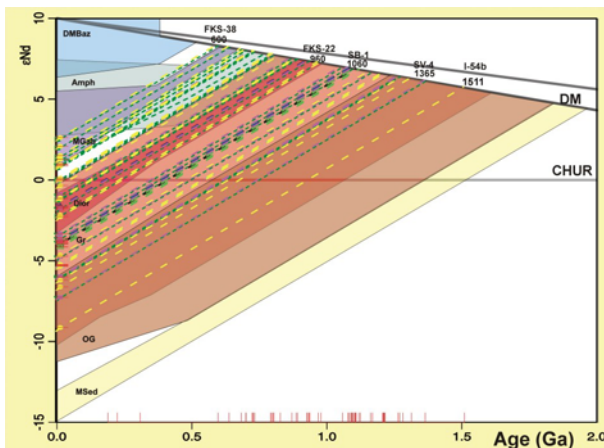


zmiešavania obohateného plášťa (EM) s kontinentálnymi sedimentmi (CC).



Obr. 3 Diagram  $f(\text{Sm}/\text{Nd})$  vs.  $\epsilon\text{Nd}(15)$  dokumentujúci zdrojovú afiliáciu hornín CSNF na podklade polí predmezozoického sokla ZK.

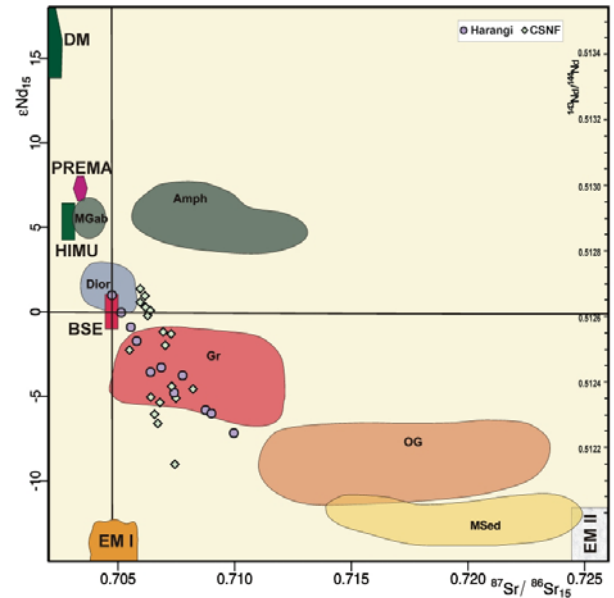
Zdanlivé kôrovo rezidenčné dvojstadiálne modelové veky  $T^{\text{Nd}}_{(\text{DM}2\text{st})}$  hornín CSNF podľa Liew & Hofmann (1988), indikujúce prvotné oddelenie sa zdrojových hornín od ochudobneného plášťa, varujú od 1511 po 600 Ma. Väčšina modelových vekov hornín CSNF (Obr. 4) je blízka mafickým členom ZK sokla ako diority, metagabrá a metabazity = amfibolity spodnej stavby s vekovým rozpätím 960 ~ 600 Ma, kým frakcionované produkty s vekmi nad 1 Ga sú analogické s granitmi a ortorulami. Tieto modelové veky viac-menej vylučujú priamu participáciu juvenilného kenozoického plášťa na genéze neovulkanitov stredného Slovenska.



Obr. 4 Diagram modelových  $T\text{Nd}(\text{DM}2\text{st})$  vekov hornín CSNF na podklade modelových vekov ZK sokla.

V binárnom izotopickom systéme Sr vs. Nd (Obr. 5) spadá väčšina priemerných bodov hornín CSNF do IV. kvadrantu (Faure, 1986) medzi kôrové horniny s  $I_{\text{Sr}} > 0,705$  a s negatívnymi hodnotami  $\epsilon\text{Nd}(15)$ , ktoré majú podobné izotopické zloženie ako variské diority a granitoidy sokla ZK. Izotopová kompozícia základných variet – bazaltov je blízka priemernému zloženiu silikátovej Zeme (BSE), kým frakcionované produkty javia výrazné

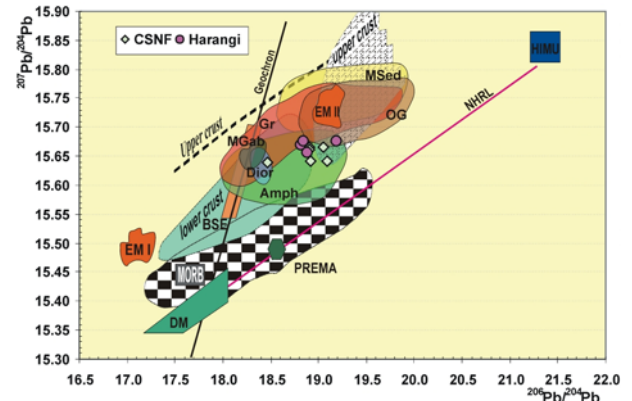
ovplyvnenia pôvodného plášťového zdroja kôrovými horninami, či v podobe subdukovaných pelagických sedimentov reprezentujúcich analóg obohateného plášťa II (EM II), alebo špecifickými spodnokôrovými / ± plášťovými recyklovanými horninami ovplyvnenými procesmi metasomatózy (EM I).



Obr. 5 Diagram iniciálnych hodnôt Sr a Nd izotopov CSNF hornín s plášťovými rezervoármi podľa Zindler & Hart (1986) a poliami ZK sokla.

#### Pb/Pb izotopický systém

Celohorninové Pb izotopy hornín CSNF s  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pomerom varujú od 18,47 do 19,18;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pomerom od 15,64 do 15,68 a pomerom  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,5 \sim 39,18$  sú výrazne vyššie ako hodnoty bazaltov stredoocéanskych chrbtov (MORB vid'. Obr. 6). Čiastočne zvýšené  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pomery nad 18,88, ktoré sú typické pre kôrové produkty kolíznych orogénov Himalájskeho typu, nekorešponujú s vyššími  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pomermi nad 15,80; čo by poukazovalo na tavenie metasedimentárneho protolitu.



Obr. 6 Diagram  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  izotopických pomerov hornín CSNF s rezervoármi podľa Zindler & Hart (1986) a poliami hornín ZK sokla.

Väčšina CSNF údajov v Pb/Pb izotopickom systéme je príbuzná stredným hodnotám  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pomerov od 18,30 do 18,80, ktoré sú typické pre horniny vzniknuté v subdukčnom režime Andského typu, interpretované ako mixing z plášťa derivovaného Pb a menej radiogénneho kôrového Pb (Davidson et al., 1991). Naše dáta sú analogické aj s Pb dátami z xenolitov mafických granulitov neogénnych bazaltov Panónskeho bazénu (Kempton et al., 1997).

#### Lu/Hf izotopický systém

Bodové Lu/Hf izotopické analýzy boli získané zo zirkónov, ktoré boli predtým datované U-Th-Pb metódou na SHRIMP-e vo VSEGEI Petrohrad. Diorit z Banky poskytol vek 15 Ma a granodiorit z Hodruše 13 Ma. Zirkónové  $\varepsilon_{\text{Hf}(15)} = 4,6 \sim -2,5$  indikujú zdroj CSNF v spodnej kôre s plášťovým (DM) ovplyvnením, na čo poukazujú  $\varepsilon$  hodnoty z dvoch jadier zirkónov dioritov s  $\varepsilon_{\text{Hf}(15)} = 15,9 \sim 16,3$ . Tieto jadrá majú aj nižšie  $T_{\text{DM2st}}^{\text{Hf}} = 65$  a 50 Ma indikujúce juvenilný plášťový zdroj, kým ostatné analýzy poskytli modelové veky 801 ~ 651 Ma poukazujúce na recyklovaný zdroj. Identické  $T_{\text{DM}}^{\text{Hf}}$  získala z andezitov CSNF aj A. Bouvier (personal communication).

#### Stabilné izotopy O

Celohorninové  $\delta^{18}\text{O}$  hodnoty hornín CSNF sú dosť heterogénne; v rozsahu od 5,2 do 11,1 ‰ vzhľadom k štandardu V-SMOW, odzrkadľujú čiastočne diferenciačné rozdiely medzi jednotlivými typmi hornín od andezitov po ryolity. Nižšie hodnoty  $\delta^{18}\text{O} = 5,2 \sim 8,5$  ‰ majú andezitické horniny, pričom namerané hodnoty sú v rámci plášťovo derivovaných produktov. Ryolity s  $\delta^{18}\text{O} = 9,6 \sim 11,1$  ‰ predstavujú horniny zmiešaného až kôrového pôvodu. Rozsah izotopov O v horninách CSNF je v každom prípade ovplyvnený procesmi asimilácie, ako aj subsolidovou interakciou s externými meteorickými fluidami.

#### ZÁVER

Predložené izotopické zloženie CSNF neovulkanitov je v zhode s petrogenetickým modelom (Lexa et al. 1997; Lexa & Konečný, 1998), ktorý predpokladá ich vznik v miocéne v dôsledku subdukcie oceanickej/suboceanickej litosféry v podloží flyšového bazénu. Viacetapovými komplikovanými procesmi s primárnou bazaltovou magmou z plášťového zdroja, tavením na rozhraní plášť/kôra, tvorbou rezervoára v kôre, pričom došlo k sekundárnemu taveniu okolných hornín, opakovaným procesom asimilácie a frakcionácie vznikla pestrá suita hornín od bazaltov po ryolity v rámci CSNF. Poly-štádiálnymi

procesmi od vykľutia astenolitu až po výlevy ryolitov, v dôsledku metasomatizmu, asimilácie, anatexie, mixingu a alterácie, astenosférický zdroj stratil plášťový N-MORB charakter a nadobudol charakter izotopicky obohateného zdroja so spodnokôrovými charakterom v zázname hornín.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č.: APVV-0549-07.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bailey, J.C., 1981:** Geochemical criteria for a refined tectonic discrimination of orogenic andesites. *Chemical Geology*, 32, 139–154.
- Davidson, J.P., Harmon, R.S., Worner, G., 1991:** The source of central Andean magmas; some considerations. In: Harmon, R.S., Rapela, C W., (Eds) *Andean Magmatism and its Tectonic Setting*. *Geol. Soc. Am., Spec. Paper 265*, 233–257.
- Faure, G., 1986:** *Principles of Isotope Geology*. Wiley, New York, 2nd ed., 589 p.
- Harangi, Sz., Downes, H., Thirlwall, M., Gméling, K., 2007:** Geochemistry, petrogenesis and Geodynamic relationships of Miocene calc-alkaline volcanic rocks in the Western Carpathian Arc, Eastern Central Europe. *Journal of Petrol.*, 48/12, 2261–2287.
- Kempton, P.D., Downes, H., Embey-Isztin, A., 1997:** Mafic granulite xenoliths in Neogene alkali basalts from the western Pannonian Basin: insights into the lower crust of a collapsed orogen. *J. Petrol* 38, 941–970.
- Konečný, V., Lexa, J., 1984:** Geologická mapa stredoslovenských neovulkanitov 1 : 100 000, GUDŠ, Bratislava.
- Konečný, V., Lexa, J., Halouzka, R., Dublan, L., Šimon, L., Stolár, M., Nagy, A., Polák, M., Vozár, J., Havrila, M., Pristaš, J., 1998:** Geologická mapa Štiavnických vrchov a Pohronského Inovca 1 : 50 000, GS SR. Bratislava.
- Kumar, S., 1991:** Petrology and geochemistry of microgranitoid enclaves and host granodiorites of Hodruša-Štiavnica intrusive complex, Western Carpathians. PhD práca, Univerzita Komenského, Bratislava, 163 s.
- Lexa, J., Konečný, V., 1998:** Geodynamic aspects of the Neogene to Quaternary volcanism. In: Rakús, M. (Ed.), *Geodynamic development of the Western Carpathians*, GS SR, Bratislava, 219–240.
- Lexa, J., Konečný, P., Hojstričová, V., Konečný, V., Köhlerová, M., 1997:** Petrologický model štiavnického stratovulkánu. Manuskript archív Geofondu.
- Liew, T.C., Hofmann, A.W., 1988:** Precambrian crustal components, plutonic associations, plate environment of the Hercynian fold belt of Central Europe: indications from a Nd and Sr isotopic study. *Contrib. Miner. Petrol.*, 98, 129–138.

**Wilson, M., 1989:** Igneous petrogenesis: a global approach. Harper Colins Academic, London, 466 p.

**Zindler, A., Hart, S., 1986:** Chemical Geodynamics. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 14, 493–571.

# APLIKÁCIA MINERÁLNYCH GEOTERMOMETROV NA STANOVENIE PODMIENOK VZNIKU Au-PORFÝROVÉHO LOŽISKA BIELY VRCH

Peter Koděra<sup>1</sup>, Jaroslav Lexa<sup>2</sup>, Patrik Konečný<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava, kodera@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava, jaroslav.lexa@savba.sk

<sup>3</sup>Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava, patrik.konecny@geology.sk

## Úvod

Minerálne geotermometre sa v posledných rokoch stávajú účinným nástrojom na relatívne presné stanovenie teploty magmatických ale aj hydrotermálnych procesov. Využíva sa pritom distribúcia prvkov medzi koexistujúcim minerálnymi fázami, respektíve vstup stopových prvkov do štruktúry minerálov, pričom ich koncentrácia je závislá na teplote. Experimentálne kvantifikované boli *Fe-Ti* dvojoxidový geotermometer (Ghiorsio a Evans, 2008), geotermometre *Ti* v kremeň (TitaniQ: Wark a Watson, 2006; Thomas et al., 2010), *Zr* v rutile a *Zr* v titanite (Watson et al., 2006; Tomkins et al., 2007), ktoré sú aplikovateľné na magmatické, ale aj vyššietermálne hydrotermálne podmienky.

V tomto príspevku prezentujeme predbežné výsledky aplikácie týchto termometrov na zistenie podmienok vzniku Au-porfýrovej mineralizácie a asociujúcich premien na ložisku Biely vrch. Ložisko sa nachádza v centrálnej zóne neogénneho stratovulkánu Javorie. Mineralizácia je viazaná na intrúziu dioritového až andezitového porfýru, kde sa vyskytuje v okolí kremenných žiliek až do hĺbky asi 750 m. Kremenné žilky sú viacerých generácií, čo poskytuje potenciál na stanovenie ich teplotného vývoja pomocou geotermometra TitaniQ. Intrúzia aj okolné andezity sú intenzívne postihnuté premenami (Koděra et al., 2010), v ktorých minerály obsahujúce Ti sú pomerne hojne zastúpené (rutil, titanit, ilmenit, Ti-magnetit). V nich sú súčasťou starších vyššietplotných premien (K-silikátová a Ca-Na silikátová premena v hlbších častiach systému), alebo asociujú s argilitizáciou (staršou strednou alebo mladšou pokročilou), čo umožňuje aplikovať geotermometre súvisiace s distribúciou Ti.

## METODIKA

Analýzy použité pre geotermometre sme získali v laboratóriu elektrónovej mikroanalýzy na ŠGÚDŠ v Bratislave. Zloženie magnetitu a

ilmenitu pre *Fe-Ti* dvojoxidový geotermometer bolo stanovené za štandardných podmienok pri urýchľovacom napätí 15 kV so vzorkovým prúdom 20 nA a elektrónovým lúčom priemeru 1-5  $\mu$ m. Nakoľko Fe a Ti sú hlavnými prvkami, merali sme 10 s (pík a pozadie).

Pre aplikáciu geotermometra *TitaniQ* sú potrebné presné analýzy stopových obsahov Ti v kremeň, čomu bola podriadená aj metodika merania. Pre zvýšenie citlivosti a dosiahnutie detekčného limitu 8-9 ppm sa meranie Ti vykonávalo na čiare Ti  $K\alpha$  simultánne na dvoch kryštáloch s veľkou plochou LPET počas 300 s (pík aj pozadie). Kalibrovali sme na štandarde  $TiO_2$  (Taylor), prúd pre dosiahnutie požadovanej citlivosti bol upravený na 180 nA pri urýchľovacom napätí 15 kV. Na potlačenie vplyvu deštrukcie naparenej vrstvy uhlíka bol elektrónový lúč rozšírený na 10-150  $\mu$ m. Aby sme zabránili nežiaducim vplyvom kolísania meracieho prúdu počas dlhého času ožarovania vzorky elektrónovým lúčom, bol merací čas rozdelený na päť časových úsekov, počas ktorých bolo merané pozadie aj pík v sekvencii s päťnásobným opakovaním.

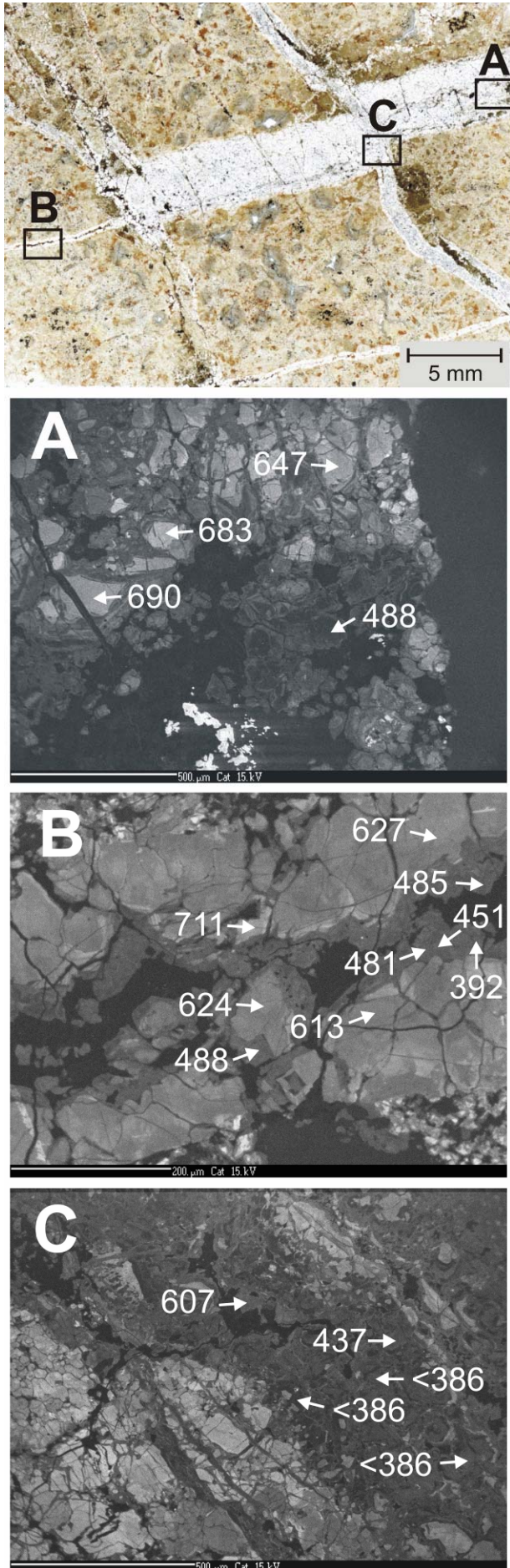
Termometer *Zr* v rutile je citlivý na presné stanovenie nízkych koncentrácií zirkónia. Meranie *Zr* v rutile je metodicky identické ako v predošlom prípade. *Zr* sme merali tiež simultánne na dvoch veľkých PET kryštáloch na čiare *Zr La*. Kalibrovali sme na  $ZrO_2$  štandarde (Taylor). Detekčný limit *Zr* bol 35 ppm. Ostatné meracie podmienky boli zhodné.

## VÝSLEDKY

### *Fe-Ti* dvojoxidový geotermometer

*Fe-Ti* dvojoxidový geotermometer využíva závislosť rozdelenia Fe a Ti medzi minerálnymi fázami na teplote a fugacite kyslíka. Predpokladom aplikácie termometra je dosiahnutie rovnovážneho stavu bez následnej modifikácie zloženia fáz. Minerálne páry magnetitu a ilmenitu na ložisku





Obr. 1 Aplikácia geotermometra TitaniQ na rôzne generácie kremenných žíliet na ložisku Biely vrch (DVE-1/72,1). A-C Katódoluminiscenčné obrázky kremennej žiloviny s vyznačením analyzovaných bodov a vypočítanej teploty.

variabilne vystupujú s minerálmi subsolidovej rekryštalizácie, s minerálmi K-silikátovej premeny (biotit, plagioklas, K-živec, aktinolit) a s minerálmi premien intermediálnej argilizácie (chlorit, illit-smektit). Zistené bolo aj spoločné vystupovanie magnetitu a ilmenitu vo forme drobných inklúzií v kremeň páskovaných žíliet. V alterovaných horninách bolo využitie geotermometra väčšinou znemožnené čiastočnou premenou ilmenitu na rutil, resp. leukoxén, čo malo za následok široký rozptyl nereálnych teplôt a aktivít  $\text{TiO}_2$ . Úspešne sa však podarilo aplikovať geotermometer na inklúzie v kremeň žíliet vo vzorke DVE-1/100,5 m, kde 16 analyzovaných párov poskytlo teploty v rozsahu 611 až 768°C (stredná hodnota 672°C) a aktivitu  $\text{TiO}_2$  0,42 až 0,68 (stredná hodnota 0,62). Je nutné však upozorniť, že zistené hodnoty môžu byť ovplyvnené dynamickou precipitáciou minerálov, dokumentovanou v reliktoch kolomorfnej textúry páskovaných kremenných žíliet (Koděra et al., 2010). Vzhľadom na precipitáciu z podchladeného fluidného systému tu nemusel byť vždy dosiahnutý rovnovážny stav kryštalizácie Ti-minerálov.

#### **TitaniQ**

Geotermometer TitaniQ je založený na koncentrácií Ti v kremeň, kde Ti vstupuje do mriežky kremeňa v závislosti na teplote, tlaku a aktivite  $\text{TiO}_2$ . Geotermometer bol aplikovaný na rôzne typy a generácie kremenných žíliet so zrejším sukcesným vzťahom a z rôznych hĺbkových úrovní porfýrového systému, celkom 89 meraní. Pred realizáciou mikrosondových analýz bola detailná štruktúra žíliet študovaná pomocou katódoluminiscencie, ktorá ukázala veľmi komplexnú zonálnosť výplne žíliet, ale aj jednotlivých kremenných zŕn s výrazne odlišnými emisnými vlastnosťami (Obr. 1). V katódoluminiscenčnom obraze najsvetlejšie zrná boli obvykle v rámci žíliet najstaršie, obrastané a tmelené tmavšími varietami kremeňa. Najhornejšie zastúpenie svetlých zŕn bolo obvykle v relatívne najstarších generáciách kremenných žíliet, pričom v najmladších generáciách dominoval katódoluminiscenčne tmavý kremeň. Namerané koncentrácie Ti sa pohybovali v rozpätí 326 až < 8 ppm s veľmi dobrou pozitívnou koreláciou intenzity emisie (Tab. 1). Na potvrdenie obsahu Ti boli nutné aspoň 3 analýzy z rovnakého typu kremeňa, keďže niektoré analýzy mohli byť ovplyvnené vnútornými submikroskopickými nehomogenitami



| Vzorka   | DVE1/72   | DVE1/72   | DVE1/72    | DVE4/112  | DVE4/112  | DVE5a/502 | DVE51/757 | DVE5a/417 | DVE4/140   |
|--|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Sukcesia žiliek  | 1         | 2         | 3          | 1         | 2         |           |           |           |            |
| Koncentrácia Ti v kremeňi (ppm)                              |           |           |            |           |           |           |           |           |            |
| Svetlý   | 193 - 277 | 326       |            | 137 - 251 | 251 - 322 |           | 253 - 284 |           |            |
| Svetlosivý   |           | 143-162   | 135        |           |           | 89 - 128  | 114 - 153 | 135 - 159 | 106 - 110  |
| Tmavosivý  | 36        | 9 - 36    |            | 28        | 51 - 107  | 12 - 23   | 39 - 41   | 57 - 79   | 41 - 65    |
| Tmavý  |           |           | 18 - <8    | <8        |           | <8        | <8        | <8        | 18 - <8    |
| Prepočet na teploty pri P 0,26 kbar a aTiO <sub>2</sub> 0,62 |           |           |            |           |           |           |           |           |            |
| Svetlý   | 647 - 690 | 711       |            | 609 - 678 | 678 - 709 |           | 679 - 693 |           |            |
| Svetlosivý   |           | 613 - 627 | 607        |           |           | 566 - 602 | 590 - 621 | 607 - 625 | 583 - 586  |
| Tmavosivý  | 488       | 392 - 488 |            | 468       | 516 - 584 | 410 - 454 | 494 - 498 | 525 - 555 | 498 - 537  |
| Tmavý  |           |           | <386 - 437 | <386      |           | <386      | <386      | <386      | <386 - 437 |
| Izotopové zloženie kremeňa so žiliek (%)                     |           |           |            |           |           |           |           |           |            |
| δ <sup>18</sup> O smow                                       | 9,7       |           |            |           |           | 9,2       |           | 9,2       | 10,1       |

**Tab. 1** Zhrnutie výsledkov geotermometra TitaniQ na rôznych vzorkách z ložiska Biely vrch. Samostatne sú uvádzané výsledky pre rôzne generácie žiliek v rovnakej vzorke a pre zóny s rôznymi emisnými vlastnosťami. Tučne sú znázornené zóny s prevažujúcim typom intenzity emisie. Uvedené je aj izotopové zloženie kyslíka kremeňa zo žiliek.

v kremeňi. Pre výpočet teplôt kremenných žiliek sme aplikovali tlak 0,26 kbar, (litostatický tlak v odhadovanej hĺbke uloženia intruzívneho telesa <1km), a strednú hodnotu aktivity TiO<sub>2</sub> stanovenej z Fe-Ti dvooxidového geotermometra (0,62). V katódoluminiscenčnom obraze najsvetlejšie miesta poskytli teploty v rozsahu 609–711°C (137–322 ppm Ti), svetlosivé 566–627°C (89–162 ppm Ti), tmavosivé 392–555°C (9–79 ppm Ti) a najtmavšie mali obvykle teplotu nižšiu ako 386°C, maximálne však 437°C (<8, max. 18 ppm Ti).

Aplikácia nižšieho tlaku má už len zanedbateľný vplyv na výpočet teploty. Podstatne väčšiu neistotu do výpočtu však vnáša aktivita TiO<sub>2</sub>. Pri aplikácii celého intervalu aktivít TiO<sub>2</sub> 0,68–0,42 vyplývajúci z výsledkov Fe-Ti dvojoxidovej geotermometrie bude pri najvyšších koncentráciách Ti možná odchýlka v rozsahu od -12 do +54°C a pri najnižších obsahoch Ti od -5 do +24°C.

### Zr v rutile

Geotermometer zirkón v rutile je založený koncentracii Zr, ktoré vstupuje do mriežky rutilu v závislosti na teplote a aktivite Zr, pričom závislosť na tlaku je len malá. Geotermometer bol aplikovaný na rutil, vystupujúci v agregátoch alebo v samostatných zrnách v rôznych asociáciách alteračných minerálov variabilne v asociácii s magnetitom, ilmenitom a titanitom. Jeho použitie však bolo limitované minimálnou veľkosťou zrn rutilu potrebnej na dostatočne presnú analýzu Zr, keďže rutil na ložisku vystupuje väčšinou vo forme veľmi drobných zrn (<5 μm). Pre výpočet teplôt kryštalizácie rutilu sa celkovo podarilo zrealizovať 18 meraní z 5 vzoriek, použitý bol tlak 0,26 kbar (Tab. 2). Zistila sa prítomnosť 2 generácií rutilov. Vysokotermálny rutil sa vyskytoval ako inklúzie

v kremeňi alebo vo forme agregátov v hornine postihnutej K-silikátovou premenou a naloženou strednou argilizáciou (564–612°C; 171–337 ppm Zr). Nižšiemtermálny rutil sa vyskytoval ako samostatné zrnká v centre alebo v okolí kremenných žiliek a mal nemerateľný obsah Zr, preto musel vzniknúť za teploty nižšej ako 468°C.

| DVE4/103  | DVE1/100  | DVE4/112  | DVE5/417 | DVE1/72 |
|---|-----------|-----------|----------|---------|
| Koncentrácia Zr v rutile (ppm)                              |           |           |          |         |
| 234 - 337   | 217 - 328 | 171 - 240 | <35      | <35     |
| Prepočet na teploty pri P 0,26 kbar a aZrO <sub>2</sub> 1,0 |           |           |          |         |
| 586 - 612   | 580 - 610 | 564 - 587 | <468     | <468    |

**Tab. 2** Zhrnutie výsledkov Zr v rutile v rôznych vzorkách z ložiska Biely vrch.

### DISKUSIA

Nové údaje o teplotách vzniku kremenných žiliek na ložisku Biely vrch sú v súlade s predpokladanými teplotami ich vzniku na klasických čilských Au-porfýrových systémoch (Muntean a Einaudi, 2001). Na základe pozorovaných asociácií fluidných inklúzií a fázových vzťahov v systéme NaCl-H<sub>2</sub>O autori predpokladajú, že prvé generácie žiliek vznikali už pri teplotách 620–720°C (A-typ žiliek) a najmladšie páskované žilky pri 200–380°C, pričom predpokladajú postupný pokles teplôt i tlaku.

Na ložisku Biely vrch bola pozorovaná rovnaká sukcesia kremenných žiliek, avšak z výsledkov katódoluminiscencie vyplýva, že štruktúra kremenných žiliek je v detaile veľmi komplexná so zastúpením viacerých generácií kremeňa, niekedy i s opakovaním vyššie teplotných

pulzov. Štúdium fluidných inklúzií zistilo prítomnosť soľných tavenín koexistujúcich s inklúziami pary, ktoré boli interpretované ako dôsledok heterogenizácie magmatického fluida pri nízkom tlaku a vysokej teplote (Koděra et al., 2011). Inklúzie soľných tavenín tu mali teploty homogenizácie  $>900^{\circ}\text{C}$  pravdepodobne v dôsledku prechodu  $\alpha$ -  $\leftrightarrow$   $\beta$ -kremeň pri ochladzovaní inklúzií, ku ktorému dochádza pri teplote  $573^{\circ}\text{C}$  (pri tlaku 1 kbar) a môže sekundárne zväčšiť objem inklúzií.

Ďalší nezávislý zdroj informácií o teplote pochádza z izotopového zloženia kremeňa zo žiliek a magnetitu z asociujúcich alterácií. Vzhľadom na častú prítomnosť drobných inklúzií magnetitu v kmeni žiliek je možné predpokladať, že oba minerály boli v rovnováhe s rovnakým fluidom, pričom teplota izotopovej rovnováhy sa vypočítala na  $672^{\circ}\text{C} \pm 40^{\circ}\text{C}$  (Koděra et al., 2011). Pri porovnaní izotopového zloženia kremeňov s teplotou odvodenou z termometrov (Tab. 1) sa zdá, že žilky s vyšším podielom nižšiemtermálneho kremeňa majú aj vyššiu hodnotu  $\delta^{18}\text{O}$ , čo je v súlade s trendom frakcionácie izotopov kyslíka medzi kremeňom a vodou pri poklese teploty.

Vysoké teploty kryštalizácie prvých generácií kremenných žiliek korešpondujú s teplotami kremeňa základnej hmoty porfýru  $598$ – $698^{\circ}\text{C}$ , ktorá bola zistená aplikáciou geotermometra TitaniQ (Lexa et al., 2012). Je možné preto predpokladať, že hydrotermálny systém už fungoval počas záverečných štádií solidifikácie magmatickej intrúzie. To potvrdzuje aj zistenie prítomnosti vykryštalizovaných taveninových inklúzií vo vysokotermálnej kremennej žilke v DVE-51/757 m.

## ZÁVER

Aplikácia minerálnych geotermometrov sa ukázala ako účinný nástroj na stanovenie teploty vývoja skorých fáz magmaticko-hydrotermálneho systému na ložisku Biely vrch. Geotermometer TitaniQ v kombinácii s katódoluminiscenciou poskytol detailné informácie o vývoji fluid na ložisku a komplexnom vývoji kremenných žiliek, na ktoré je naviazaná Au-mineralizácia. Fe-Ti dvojoxidový geotermometer je použiteľný len pre tie minerálne páry, ktoré boli ochránené pred sekundárnou premenou ilmenitu, čo bolo možné len v prostredí kremenných žiliek. Geotermometer poskytol aj informáciu o aktivite  $\text{TiO}_2$ , ktorá je potrebná pre spresnenie výpočtu geotermometra TitaniQ. Geotermometer Zr v rutile mal obmedzené použitie pre ojedinelý výskyt väčších zrn rutilu.

Nové výsledky z aplikácie minerálnych geotermometrov ukázali, že prvé fázy hydrotermálneho systému sa prejavovali už v čase záverečnej solidifikácie hostiteľskej intrúzie (od  $\sim 700^{\circ}\text{C}$ ). Systém sa ďalej kontinuálne vyvíjal až do epitermálnych teplôt ( $<386^{\circ}\text{C}$ ). Získané údaje dobre korešpondujú s informáciami o teplotnom vývoji systému, získané zo štúdia fluidných inklúzií a stabilných izotopov.

**Pod'akovanie:** Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0537-10 a spoločnosťou EMED Slovakia, s. r. o.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Ghiorso, M.S. & Evans, B.W., 2008:** Thermodynamics of rhombohedral oxide solid solutions and a revision of the Fe-Ti two-oxide geothermometer and oxygen-barometer. *American Journal of Science*, 308, 957–039.
- Koděra, P., Lexa, J., Biroň, A., 2010:** Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely Vrch Au-porphry deposit, Slovakia. *Mineralia Slovaca*, 1, 42, 33–56.
- Koděra, P., Heinrich, C.A., Wälle, M., Fallick, A.E., 2011:** Vlastnosti fluid na Au-porfýrovom ložisku Biely vrch: údaje z LA ICPMS fluidných inklúzií a stabilných izotopov. In: *Geochémia 2011, ŠGÚDŠ, Bratislava*, 48–68.
- Lexa, J., Konečný, P., Koděra, P., 2012:** Niektoré petrologické aspekty materskej intrúzie Au-porfýrového ložiska Biely vrch pri Detve. In: *Geochémia 2012, ŠGÚDŠ, Bratislava*.
- Muntean, J.L. & Einaudi, M.T., 2001:** Porphyry-epithermal transition: Maricunga belt, northern Chile. *Econ Geol*, 96, 743–772.
- Thomas, J.B., Watson, E.B., Spear, F.S., Shemella, F.S., Nayak, S.K., Lanzirótti, A., 2010:** TitaniQ under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz. *Contrib Miner Petrol*, 160, 743–759.
- Tomkins, H.S., Powell, R., Ellis, D.J., 2007:** The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer. *J Metamorph Geol*, 25, 703–713.
- Wark, D.A. & Watson, E.B., 2006:** The TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer. *Contrib Miner Petrol*, 152, 743–754.
- Watson, E.B., Wark, D.A., Thomas, J.B., 2006:** Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib Mineral Petrol*, 151, 413–433.

## KYSLÉ BANSKÉ VODY (AMD) NA LOŽISKU HNEDEHO UHLIA SOKOLOV (ČESKÁ REPUBLIKA)

Tomáš Klimko<sup>1</sup>, Silvie Hevianková<sup>1</sup>, Iva Bestová<sup>1</sup>, Eva Lacková<sup>1</sup>

<sup>1</sup>VŠB - Technická Univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta,  
17. Listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika. tomas.klimko@vsb.cz

### ÚVOD

Problematika kontaminácie životného prostredia sekundárnymi produktmi banskej činnosti je v súčasnosti veľmi aktuálna a venuje sa jej všeobecná pozornosť modernej spoločnosti. Ťažobná spoločnosť Sokolovská uhelná, právní nástupce a.s., správca ložiska Sokolov v severozápadných Čechách, je najväčším nezávislým dodávateľom elektrickej energie v Českej republike. V priebehu intenzívnej povrchovej ťažby dochádza na ložisku k oxidácií sulfidických minerálov (pyrit), ktoré tvoria súčasť ťaženého uhlia a tým ku vzniku kyslých bankských vôd (acid mine drainage AMD). Banské vody na ložisku Sokolov sa vyznačujú nízkymi hodnotami pH a obsahujú zvýšené koncentrácie síranov, železa, mangánu, hliníka a draslíka. Na ložisku sa v súčasnosti nachádza niekoľko zberných nádrží, z ktorých je banská voda odčerpávaná na úpravňu bankských vôd a upravená voda je následne vypúšťaná do rieky Svatavy. Príspevok predstavuje rešeršný náhľad na problematiku AMD na ložiskách nerastných surovín s prezentovaním prvotných výsledkov chemickej analýzy kyslých bankských vôd z hnedouhoľného ložiska Sokolov.

### LOŽISKOVÉ POMERY A HISTÓRIA ŤAŽBY (SOKOLOVSKÁ HNEDOUHOĽNÁ PANVA)

Ložisko hnedého uhlia Sokolov sa nachádza v severozápadnej časti Českej republiky približne 10 km juhozápadne od mesta Karlove Vary. Samotné ložisko leží v Sokolovskej hnedouhoľnej panve, ktorá sa rozprestiera na rozlohe 200 km<sup>2</sup> a je súčasťou Egerského riftového pásma. Panva je vyplnená eocénnymi až miocénnymi sedimentmi formácie Nové Sedlo, ktoré sú prekryté mladšími miocénnymi sedimentmi Sokolovskej formácie (Hokr, 1961).

Spodnú časť Sokolovskej formácie tvorí hnedouhoľný sloj Jozef, strednú časť tvoria sloje Anežka a Antonín a najvrchnejšia časť je tvorená jazernými sedimentmi. Sloj Jozef je prestúpený množstvom tenkých ílovitých vrstvičiek a v centrálnej časti dosahoval mocnosť 20 až 40

metrov, v okrajových častiach 17 metrov, pričom je rozštiepený do niekoľkých lavíc. Uhlie tu obsahuje zvýšené koncentrácie síry (do 5 Obj. %) a arzenu (60 – 70 mg.kg<sup>-1</sup>). Mladší uhoľný sloj Anežka je sústredený v západnej časti Sokolovskej panvy a spoločne so slojom Jozef bolo uhlie v tejto oblasti ťažené v povrchovom lome Medard. Sloj Antonín je v súčasnosti ťažený povrchovým spôsobom v lome Jiří. Koncentrácia síry a arzenu v uhlí je tu do 8 Obj. %. Tenkú kryciu vrstvu (130 – 200 m) uhoľných slojov na ložisku Sokolov tvoria jazerné ílovité sedimenty Cyprisového súvrstvia zložené prevažne z kaolinitu, ilitu a montmorilonitu (Rojík et al., 2003).

Prvé písomné zmienky o ťažbe uhlia v oblasti Sokolov pochádzajú z roku 1760, pričom k rozmachu ťažby prišlo až v roku 1871. V roku 1945 tu bolo činných 39 hlbinných baní a 15 menších lomov pod vedením firmy Dolové a priemyslové závody. Posledná hlbinná baňa Marie v Královském Poříčí ukončila činnosť v roku 1991. V súčasnosti spravuje ložisko spoločnosť Sokolovská uhelná, právní nástupce a.s., ktorá ťaží hnedé uhlie povrchovým spôsobom v lomoch Jiří vo Vintířově a Družba v Novém Sedle. Produkcia uhlia v roku 2011 bola 7 502 000 ton (www.suas.cz).

### KYSLÉ BANSKÉ VODY (ACID MINE DRAINAGE AMD)

Kyslé banské vody vznikajúce v dôsledku ťažby nerastných surovín často obsahujú toxické koncentrácie Fe, Al, Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Co a Cr. Hodnoty pH AMD sa zvyčajne pohybujú v rozmedzí od 2 do 5, ale taktiež v oblasti neutrálnych (pH = 7) až alkalických hodnôt (pH > 7). AMD môžu obsahovať zvýšené koncentrácie As, Sb, Mo, U a F. V prípade prieniku AMD do povrchových vôd tokov, jazier a morí dochádza k významnému znehodnoteniu kvality vody a života v nej. Hlavný proces vzniku AMD je oxidácia sulfidov – predovšetkým pyritu FeS<sub>2</sub> v dôsledku kontaktu so vzduchom a vodou, následného oxidatívneho rozpúšťania a bakteriálnej katalýzy (Nordstrom, 2011). Pyrit patrí medzi

rýchlo a ľahko rozpustné sulfidy, ktoré podliehajú rozkladu a rozpúšťaniu v prostredí ložísk nerastných surovín ako prvé (Jambor, 2003). Napriek tomu je jeho oxidácia veľmi zložitý proces, ktorý zahrňuje niekoľko typov oxidačno-redukčných reakcií, hydrolyzy a následný vznik komplexov ovplyvňuje rozpustnosť a pôsobí na kinetiku reakcií (Ritchie, 1994).

Banské vody na ložisku Sokolov sa vyznačujú nízkymi hodnotami pH (2,76) a obsahujú zvýšené koncentrácie síranov (1579,8 mg.l<sup>-1</sup>), Fe (20,0 mg.l<sup>-1</sup>), Mn (5,2 mg.l<sup>-1</sup>), Al (15,2 mg.l<sup>-1</sup>) a K (9,7 mg.l<sup>-1</sup>) – výsledky meraní v akreditovanom laboratóriu Aqualia infraestructuras inženýring, s.r.o., CENTRÁLNÍ LABORATOŘ Ostrava (október 2012). Technológia úpravy realizovaná na úpravni banských vôd Svataava spočíva v alkalizácii vápenným mliekom, oxidácií Fe<sup>2+</sup> na Fe<sup>3+</sup> vzdušným kyslíkom a následnej separácií vzniknutého kalu. Pre takto upravenú banskú vodu sú typické zvýšené hodnoty pH (>7) nízka koncentrácia Fe a zvýšené koncentrácie síranov a Mn.

Sírany sa vyskytujú prakticky vo všetkých druhoch vôd aké na Zemi existujú, pričom ich významným zdrojom je ťažba a úprava nerastných surovín (antropogenny zdroj). Raymond a Oh (2009) na základe meraní koncentrácie síranov v rieke Susquehanna (Maryland, Pennsylvania a New York) určili priemerne obohatenie vôd tejto rieky o sírany na 18 Tg/r (teragram/rok). Zdrojom síranov sú v tomto prípade ložiska uhlia a predpokladaný nárast koncentrácie SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> do roku 2030 je na hodnotu 25 Tg/r.

Ťažba nerastných surovín je taktiež významným zdrojom niektorých kovov vo vodách vodných tokov. Olías et al. (2003) na základe meraní koncentrácie Zn vo vodách dvoch španielskych riek - Tinto a Odiel, určili hodnotu obohatenia vôd o Zn na 3,5 kt/r (kiloton/rok). Hodnota celosvetového obohatenia riečnych vôd o Zn je pritom 23 kt/r (Gaillardet et al., 2003).

## ZÁVER

V dôsledku ťažby a spracovania nerastných surovým dochádza v postihnutých oblastiach k produkcií a úniku kontaminujúcich látok. Voda v týchto oblastiach je často o dané látky obohatená a jej prostredníctvom dochádza k ich transportu. Banské vody sa okrem obsahu toxických prvkov (As, Sb, Pb, Cu, Co,...) vyznačujú aj nízkymi alebo naopak vysokými hodnotami pH, čo negatívne pôsobí na prostredie, v ktorom sa nachádzajú. Hlavnou príčinou vzniku kyslých banských vôd je oxidácia pyritu, prípadne iných sulfidov.

Na ložisku hnedého uhlia v Sokolove vznikajú v dôsledku oxidácie predovšetkým pyritu, kyslé banské vody (pH = 2,76) so zvýšeným obsahom síranov, Fe a Mn.

**Pod'akovanie:** Článok vznikol s podporou projektu Ministerstva zemědělství č. QI 112A 132 - Výzkum opatrění k zajištění zásobování pitnou vodou v období klimatických změn a projektu Příležitost pro mladé výzkumníky, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/30.0016, podporeného Operačným programom Vzdělávání pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Európskym sociálnom fondom a štátnym rozpočtom Českej republiky.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Gaillardet, J., Viers, J., Dupre, B., 2003:** Trace elements in river waters. in: Drever. J.I. (ed) Surface and Ground Water, Weathering, and Soils. Treatise on Geochemistry 5, 225–272
- Hokr, Z., 1961:** Tercier Sokolovske hnedouhelne panve. Československá Akademie Vied, Praha, 26, 174 s.
- Jambor, J. L., 2003:** Mine-waste mineralogy. In: "Environmental Aspects of Mine Wastes", J.L. Jambor, D.W. Blowes, A.I.M. Ritchie, eds. Mineral Association of Canada, Short Course, 31, 117–145.
- Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S., Mills, A.A., 1987:** Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 51, 1561–1571.
- Nordstrom D.K., 2011:** Mine waters: Acidic to Circumneutral. Elements, Mineralogical Society of America. Vol 7, no 6, 393–398.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., 2003:** Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry*, 21, 1733–1749
- Raymond, P.A. & Oh, N.-H., 2009:** Long-term changes of chemical weathering products in rivers heavily impacted from acid mine drainage: Insights on the impact of coal mining on regional and global carbon and sulfur budgets. *Earth and Planetary Science Letters*, 284, 50–56
- Ritchie, A.I.M., 1994:** Sulfide oxidation mechanism: Controls an rates of oxygen transport. In: "The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waters", J. L. Jambor & D. W. Blowes, eds. Mineral Association of Canada, Short Course, 22, 210–245.
- Rojík, P., 2003:** New stratigraphic subdivision of the Tertiary in the Sokolov Basin in Northwestern Bohemia. *Journal of the Czech Geological Society*, 49/3, 173–186
- www.suas.cz**

# TRANSFER Ni Z GEOGÉNNE KONTAMINOVANÝCH PÔD DO RASTLÍN V OBLASTI CENTRÁLNO-KARPATSKEJ PALEOGÉNNEJ PANVY A MAGURSKÉHO FLYŠOVÉHO PÁSMA

Martin Kolesár

Univerzita Komenského Bratislava, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, Bratislava  
kolesar@fns.uniba.sk

## Úvod

Výskyt pôd s nadlimitnými obsahmi Ni, Cr, ako aj iných potenciálne toxických stopových prvkov (PTSP) bol preukázaný v oblasti centrálnokarpatského paleogénu (CKP), ako aj v oblasti magurského flyšového pásma (MF) na severovýchode Slovenska. Tieto pôdy sa vyvinuli na materských horninách, ktoré boli podľa doterajších poznatkov derivované z detritu ultrabázických hornín. Ide o výrazne geogénne kontaminované pôdy, ktoré vykazujú znaky tzv. serpentinitických pôd (Čurlík et al., 2011).

Anomálne obsahy Cr a Ni sú v týchto pôdach viazané na ílovú frakciu a na sprievodné seskvioxidy (Fe a Mn) a v závislosti od pôdnych podmienok sú mobilizované a bioprístupné pre rastliny. Chróm, ako málo pohyblivý v rastlinách, je viazaný najmä v koreňovej zóne a do nadzemných častí sa dostáva len v menšej miere. Naproti tomu je Ni rastlinami odoberaný ochotnejšie a je translokovaný do ich jednotlivých častí. Zvýšený príjem Ni v asimilačných orgánoch lesných drevín, viazaný na celú oblasť flyšového pásma Západných Karpát, vidieť na mape distribúcie Ni v Geochemickom atlase SR - biota (Maňkiovská, 1996). Tieto zvýšené obsahy v rastlinách, podobne ako v machoch, boli pripisované antropogénnym zdrojom kontaminácie (Suchara et al., 2007). Geogénne zdroje kontaminácie týchto pôd boli preukázané v práci Čurlík et al. (2011).

V predkladanom príspevku sú zhodnotené výsledky prechodu Ni do rastlín a faktory, ktoré tento prechod ovplyvňujú. V nami študovaných rastlinných vzorkách sú obsahy Ni veľmi kolísavé a pohybovali sa od 0,1 do 34,5 mg.kg<sup>-1</sup> čo výrazne prekračuje fónové hodnoty. Naše výskumy potvrdili, že popri možných druhových rozdieloch, na prístupnosť Ni pre rastliny vplýva celý rad pôdnych faktorov. Pri posúdení týchto faktorov sme vychádzali z tzv. transferového faktora (TF).

## METODIKA

Vzorky rastlín boli odoberané na miestach, kde boli potvrdené anomálne koncentrácie Cr a Ni v pôdach a to v oblasti CKP, v zóne tiahnucej sa od poľských hraníc smerom na JV až k Vranovu nad Topľou. Je to úzky pás, ktorý sa rozprestiera na západ pozdĺž bradlového pásma. V oblasti MF boli tieto rastliny odoberané v severnom cípe trojuholníka medzi mestami Bardejov, Zborov a Svidník.

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, stonky a ihličie, z obilnín zrná. Analyzovaných bolo dohromady 23 druhov rastlín. Jednalo sa o typické voľne rastúce dreviny a byliny, ako aj o kultúrne plodiny. Z listnatých drevín to boli *Fagus sylvatica*, *Carpinus betulus*, *Quercus species*, *Fraxinus excelsior*, *Acer pseudoplatanus*, *Betula pendula*, *Populus alba* a *Salix alba*. Ihličnaté dreviny tvorili *Picea abies*, *Abies alba*, *Pinus sylvestris* a *Larix decidua*. Zástupcov liečivých bylín tvorili *Taraxacum officinale*, *Agrimonia eupatoria* a *Plantago lanceolata*. Z kultúrnych plodín boli odobraté vzorky *Alfa alfa*, *Avena sativa*, *Brassica napus*, *Glycine max*, *Hordeum vulgare*, *Secale cereale*, *Solanum tuberosum* a *Triticum sativum*.

Pôdne i rastlinné vzorky boli analyzované v ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Kanada (metódy ICP-ES, resp. ICP-MS) 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 Bratislava.



## VÝSLEDKY A DISKUSIA

## Transferový faktor

Pri hodnotení schopnosti skúmaných rastlinných vzoriek odoberať nikel z geogénne kontaminovaných pôd CKP a MF sme vychádzali zo vzťahu – pomer totálneho obsahu Ni v rastline a v pôde. Tento pomer sa nazýva bioakumulačný koeficient (BAC), index bioakumulácie (IBA) alebo transferový faktor (TF) (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Termín transferový faktor definoval Freytag (1986):

$$TF = \frac{C_{\text{rastliny(sušina)}}}{C_{\text{pôdy(sušinã)}}$$

TF vyjadruje hodnotu predpokladaného príjmu prvku rastlinou z pôd za rovnovážnych podmienok (Sheppard & Sheppard, 1985 in Chojnacka et al., 2004; Davis et al., 1999 in Chojnacka et al., 2004).

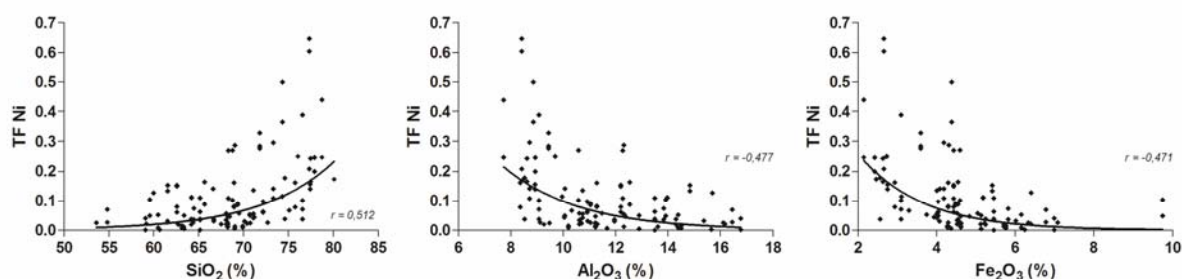
Hodnoty transferových faktorov sa pohybovali v intervale 0,003 – 0,68. Spomedzi jednotlivých skupín rastlín najlepšie prijímali Ni

z pôd lesné dreviny. Najvyššie priemerné hodnoty TF Ni boli zistené u listnatých drevín, napr. u *Carpinus betulus* a *Fagus sylvatica*.

## Vplyv pôdnych vlastností na TF Ni

Miera príjmu Ni z pôdy rastlinou teda bioprístupnosť, nie je závislá iba od konkrétneho druhu rastlín. Významnými faktormi príjmu Ni rastlinami sú popri type pôdnych substrátov, fyzikálne a chemické vlastnosti pôd.

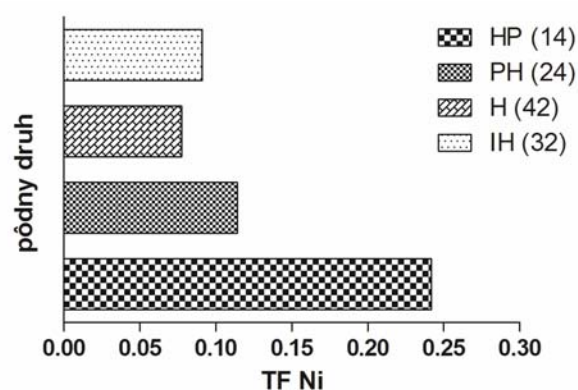
Najvýraznejšia pozitívna korelácia sa prejavila medzi TF Ni do rastlín a obsahmi  $\text{SiO}_2$  v pôdach. Z toho možno dedukovať, že prechod Ni do rastlín je väčší v zrnitejšie ľahších piesčitých pôdach.  $\text{SiO}_2$  sa viaže na piesčitú frakciu a kationy  $\text{Ni}^{+2}$  sa na ňu nedokážu sorbovať, čím sa zvyšuje bioprístupnosť Ni pre rastliny. Najvyššie negatívne korelácie boli zistené medzi TF Ni a obsahmi Fe a Al v pôde (Obr. 1). Ni sa v pôde silne viaže na íly a oxihydroxidy Fe a Mn (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Významnú pozitívnu koreláciu medzi obsahom Fe a Al v pôde a obsahom Ni potvrdili viacerí autori (Echevarria et al., 2006; Cheng et al., 2011).



Obr. 1 Korelácie medzi obsahom hlavných pôdotvorných oxidov a TF Ni vo všetkých študovaných vzorkách (180 vzoriek)

Negatívna korelácia medzi TF a obsahom Mg v pôde má rovnakú hodnotu ako pre Fe a Al, a to -0,47. V ílových mineráloch, najmä v smektitoch a vermikulitoch, Ni nahrádza Mg. Tým sa jeho transfer do rastlín znižuje (Cheng et al., 2011).

Príjem Ni rastlinami závisí od obsahu ílovej frakcie. Potvrdili to aj poznatky zo štúdia kambizeme modálnej z Pavloviec, kde najvyšší obsah Ni bol viazaný práve v ílovej frakcii (Čurlík et al., 2011). TF stúpajú s klesajúcim podielom ílovej frakcie a so stúpajúcim podielom hrubozrnnejšej frakcie (piesok). Ílová frakcia má vysokú sorpčnú kapacitu a môže sorpčne viazať kationy  $\text{Ni}^{+2}$  (Rinklebe et al., 2007). Ťažšie ílovito-hlinité (IH) a hlinité (H) pôdy vykazujú najnižšie hodnoty TF. Piesočnato-hlinité (PH) a hlinito-piesočnaté (HP) pôdy, ktoré majú vyššie koncentrácie  $\text{SiO}_2$  a nižšie hodnoty CEC, pH a nižší obsah humusu, vplyvajú na vyššiu mobilitu a bioprístupnosť Ni (Obr. 2).



Obr. 2 Závislosť medzi TF Ni a pôdnym druhom

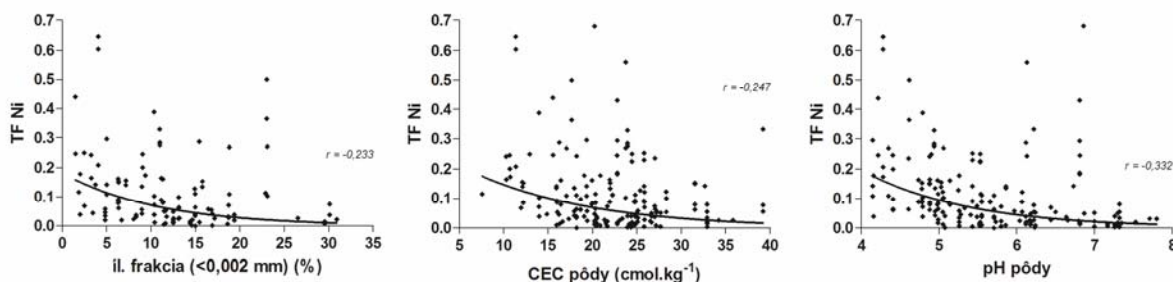
S obsahom ílových minerálov v pôde súvisí taktiež ďalšia pôdna vlastnosť a to **kationová výmenná kapacita (CEC)**, ktorá je vyššia práve v ílovitých pôdach a teda korelácia medzi ňou a TF je podobná ako u podielu ílovej zložky.

Významným faktorom pre vstup PTSP do rastliny je v mnohých prípadoch hodnota **pôdnej reakcie (pH)**. Príjem Ni rastlinami klesá so stúpajúcou hodnotou pH pôdneho roztoku, kedy sa vytvárajú málo rozpustné komplexné zlúčeniny s Ni (Yusuf et al., 2011). Zistili sme, že vo viacerých prípadoch bol obsah Ni v rastline značne vysoký, avšak v pôde nedosahoval nadlimitné koncentrácie.

Ukázalo sa, že hodnota pH bola v týchto prípadoch výrazne nízka (4 – 5).

Korelačné závislosti medzi TF Ni a ílovou frakciou, CEC a pH pôdneho roztoku sú uvedené na Obr. 3.

Ako jeden z ďalších významných faktorov ktorý sa uvádza pre príjem Ni rastlinami je podiel pôdnej organickej hmoty. V našom štúdiu sa tieto vzťahy nepotvrdili.



**Obr. 3** Korelácie medzi podielom ílovej frakcie, CEC, pH pôdneho roztoku a TF Ni vo všetkých študovaných vzorkách (180 vzoriek)

**Vplyv pôdnych vlastností na TF Ni u druhu *Abies alba***

U rozličných druhov a rozdielnych miest odberov vzoriek sa prejavovala vysoká variabilita v obsahoch Ni v pôdach a rastlinách. Pre pochopenie týchto rozdielov nám slúži príklad u druhu *Abies alba*, u ktorej hodnoty Ni v pôde (38–150 mg.kg<sup>-1</sup>) a ihličí (2,6–34,5 mg.kg<sup>-1</sup>) sú odrazom pedologických faktorov (Tab. 1). Porovnaním

vzoriek APR 11 a APR 13 zistíme jasné rozdiely v obsahu pôdnych zložiek a hodnôt pH a CEC. Ako môžeme vidieť hodnota Ni v ihličí APR 13 je prekročená oproti priemeru viac než 10 násobne. Naproti tomu obsah Ni v ihličí APR 11 je taktiež zvýšený, avšak TF je tu oveľa nižší ako u APR 13. Bioprístupnosť Ni je v tomto prípade nižšia v dôsledku vyšších obsahov seskvioxidov, humusu, ílovej frakcie, vyšších hodnôt CEC a pH.

| číslo vzorky | Ni v rastline (mg.kg <sup>-1</sup> ) | Ni v pôde (mg.kg <sup>-1</sup> ) | TF Ni | SiO <sub>2</sub> (%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | MnO (%)      | TiO <sub>2</sub> (%) | Humus (%)  | pH H <sub>2</sub> O          |
|--------------|--------------------------------------|----------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------|----------------------|------------|------------------------------|
| APR 10/A     | 2,6                                  | 41,00                            | 0,063 | 72,15                | 10,91                              | 4,04                               | 0,08         | 0,90                 | 1,49       | 4,41                         |
| APR 11/B     | 11,9                                 | 150,00                           | 0,079 | 68,95                | 11,28                              | 4,29                               | 0,11         | 0,81                 | 2,06       | 5,14                         |
| APR 13/G     | 34,5                                 | 89,00                            | 0,388 | 76,58                | 9,07                               | 3,09                               | 0,05         | 0,71                 | 1,29       | 4,79                         |
| APR 24/G     | 12,5                                 | 38,00                            | 0,329 | 71,80                | 9,44                               | 3,59                               | 0,19         | 0,73                 | 2,69       | 4,94                         |
| číslo vzorky | Ni v rastline (mg.kg <sup>-1</sup> ) | Ni v pôde (mg.kg <sup>-1</sup> ) | TF Ni | íl. frak. (%)        | I.kat. (%)                         | II.kat. (%)                        | III.kat. (%) | IV.kat. (%)          | pôdny druh | CEC (cmol.kg <sup>-1</sup> ) |
| APR 10/A     | 2,6                                  | 41,00                            | 0,063 | 13,13                | 34,86                              | 27,63                              | 19,53        | 17,98                | H          | 18,66                        |
| APR 11/B     | 11,9                                 | 150,00                           | 0,079 | 11,33                | 33,88                              | 29,93                              | 19,06        | 17,13                | H          | 19,92                        |
| APR 13/G     | 34,5                                 | 89,00                            | 0,388 | 10,36                | 28,69                              | 31,61                              | 13,47        | 26,23                | PH         | 14,00                        |
| APR 24/G     | 12,5                                 | 38,00                            | 0,329 | 11,00                | 37,24                              | 33,56                              | 17,77        | 11,43                | H          | 23,95                        |

**Tab. 1** Vplyv pôdnych faktorov na obsah Ni v pôde a ihličí (*Abies alba*)( íl. frakcia (< 0,002 mm));

Vysvetlivky: I. (< 0,01 mm) ; II. (< 0,01 – 0,05 mm) ; III. (< 0,05 – 0,1 mm) ; IV. (< 0,1 – 2 mm) kat.)

**Pôvod prvku** zohráva v príjme rastlinou taktiež dôležitú úlohu. Viaceré štúdie potvrdili fakt, že rastliny na antropogénne znečistených pôdach prijímajú vyššie množstvá PTSP ako na geogénne kontaminovaných (Czarnowska & Milewska, 2000; Hussain & Khan, 2010, Grupe & Kuntze, 1987).

**ZÁVER**

Na prechod Ni z pôdy do rastlín na geogénne kontaminovaných pôdach flyša v severovýchodnej časti Slovenska vplýva veľa faktorov. Okrem druhových odlišností a kumulatívnej schopnosti rastlín významným spôsobom vplývajú pôdne

faktory. Niektoré študované rastliny sa vyznačujú kumulatívnymi schopnosťami (napr. *Taraxacum offic.*)

Významnú úlohu hrá v tomto procese taktiež kationová výmenná kapacita pôdy a podiel ílovej frakcie, na ktorú sa viažu viaceré PTSP. So vzrastom CEC a podielu ílu sú menej prístupné pre biotu, naopak príjem sa zvyšuje s poklesom hodnôt pH. Pozitívna korelácia bola zistená medzi TF a obsahom Si v pôde. Najvyššie transferové faktory boli zistené u rastlín na zrnitostne ľahších pôdach s prevahou piesčitej frakcie (SiO<sub>2</sub>) a najmenej pre rastliny na hlinitých a ílovito-hlinitých pôdach. Výrazná negatívna korelácia sa prejavila u Fe a Al. Z toho vyplýva, že príjem sa znižuje so zvyšovaním obsahu seskvioxidov a ílu.

Celkové obsahy Ni v asimilačných orgánoch drevín skúmanej oblasti mnohonásobne prevyšujú priemerné hodnoty obsahov z územia Slovenska. U väčšiny vzoriek listov *Carpinus betulus* a *Fagus sylvatica* nebolo neobvyklé prekročenie koncentrácie Ni nad 10 mg.kg<sup>-1</sup>, v niektorých prípadoch až nad 20 mg.kg<sup>-1</sup>. Mediánová hodnota pre *Abies alba* je 7,1 mg.kg<sup>-1</sup> a pre *Fagus sylvatica* až 10,1 mg.kg<sup>-1</sup>, čo je viac než trojnásobne vyššia koncentrácia ako medián udávaný pre tento druh na SR (Maňkovská, 1996). To môže predstavovať potenciálne riziko, nielen pre rastliny, ale aj pre živočíchy a človeka.

**Pod'akovanie:** Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0231-07, grantami UK/237/2012 a VEGA 1/0989/12.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Czarnovska, K. & Milevska, A., 2000: The content of heavy metals in as indicator plant (*Taraxacum officinale*) in Warsaw. Polish Journal of Environmental studies, 9, 2. 125–128
- Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, E., Hodossyová, R., Kolesár, M., 2011: Geogénna kontaminácia chrómom a nikelom a „serpentinické“ pôdy v oblasti centrálnokarpatskej paleogénnej panvy východného Slovenska. Mineralia Slovaca, 43, 365–376.
- Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, E., Milička, J., Komanická, E., 2011: Environmentálne dôsledky

geogénnej kontaminácie pôd chrómom a nikelom v oblasti Východného Slovenska. Phytopedon, 10, 1, 31–39

- Echevarria, G., Massoura, S.T., Sterckeman, T., Becquer, T., Schwartz, Ch., Morel, J.L., 2006: Assessment and control of the bioavailability of nickel in soils. Environmental Toxicology and Chemistry, 25, 3, 643–651
- Freytag, J., 1986: Bestimmung von Transferfaktoren Boden/Pflanze einiger Elemente und Untersuchungen über deren Abhängigkeit von ausgewählten Bodeneigenschaften. Hamburger Bodenkundliche Arbeiten, 1, 43–51
- Grupe, M. & Kuntze, H., 1987: Zur Ni-Mobilität einer geogen belasteten Braunerde, Mitt. Disch. Bodenkundl. Gesellsch., 55, 333
- Hussain, I. & Khan, L., 2010: Comparative Study on Heavy Metal Contents in *Taraxacum Officinale*. International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research, 2 (1), 15–18
- Cheng, Ch., Jien, S., Iizuka, Y., Tsai, H., Hseu, Y., Ch., Z., 2011: Pedogenic Chromium and Nickel Partitioning in serpentine soils along a Toposequence. Soil Sci. Soc. Am. J., 75, 659–668
- Chojnacka, K., Chojnacký, A., Górecka, H., Górecki, H., 2004: Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. Science of the Total Environment, 337, 175–182
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., 2001: Trace elements in Soils and Plants, CRC Press, London, 409 p.
- Maňkovská, B., 1996: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť I: Lesná biomasa. – MŽP SR, Bratislava. 115 s.
- Rinklebe, J., Franke, C., Neue H., 2007: Aggregation of floodplain soils as an instrument for predicting concentrations of nutrients and pollutants. Geoderma, 141, 210–223
- 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.
- Yusuf, M., Fariduddin, Q., Hayat, S., Ahmad, A., 2011: Nickel: An Overview of Uptake, Essentiality and Toxicity in Plants. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 86, 1–17.

# VLIV GEOLOGICKÉ STAVBY NA GEOCHEMII VRSTEVNÍCH VOD LOŽISKA HRUŠKY

Lukáš Kopal<sup>1</sup>, Ján Milička<sup>2</sup>

<sup>1</sup> RWE Gas Storage, s.r.o Prosecká 855/68, Praha 9 Česká republika

<sup>2</sup> Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta,  
Katedra geochémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

## ÚVOD

Ropoplynové ložisko Hrušky se nachází v moravské části vídeňské pánve mezi obcemi Josefov a Kostice poblíž Břeclavi. Ložisko uhlovodíků je vázáno na miocenní klastické sedimenty porušené tzv. lanžhotsko-hrušeckým zlomovým systémem. Jedná se vícevrstevné ložisko v hloubkách od 700 m do cca 3500 m, přičemž jednotlivé akumulace jsou nejčastěji vázány na přízломové poloklenbovitě struktury někdy v kombinaci s litofaciálními změnami. Největší akumulace byly zjištěny zejména v písčitéch sedimentech spodního sarmatu a svrchního badenu. Ložisko bylo nalezeno v roce 1958 a do dnešní doby bylo tak na ploše ložiska realizováno téměř 250 vrtů, které jednak slouží pro těžbu uhlovodíků, tak od sedmdesátých let minulého století k podzemnímu skladování zemního plynu. Během vrtání takového počtu vrtů a při postupné otvírce ložiska byla z čerpacích pokusů získána obsáhlá množina analýz vrstevních vod, z různých částí ložiska, z různých obzorů o různém stratigrafickém stáří.

Cílem této práce bylo s využitím veškerých dostupných údajů o geologii oblasti (obr. 1) spolu s geochemickými údaji, zjistit zákonitosti a příčiny zjištěných geochemických anomálií ve složení vrstevních fluid. Geologická stavba, tak jak byla zjištěna strukturními vrty a interpretací 3D seismického měření (Kopal et al., 2004, 2005, 2006, 2007; Kopal a Čížek, 2007) je dána existencí lanžhotsko-hrušeckého zlomu který rozděluje ložisko na dvě dosti odlišné části. Zatímco na pokleslé kře ložiska dosahuje mocnost miocenních sedimentů vídeňské pánve cca 4500 m tak na vysoké kře a navazující týnecké elevaci je mocnost některých miocenních obzorů redukována z důvodu tektoniky a oscilace hladiny v pánvi spojených se střídáním období sedimentace a eroze.

## VZORKOVÁNÍ A ANALÝZA VRSTEVNÍCH FLUID

Většina vzorkového materiálu pochází z obsáhlé databáze protokolů analýz vod a plynů ČGÚ, kterou nashromáždil Michalíček. Ta byla v devadesátých letech převedena do digitální formy, pro další účely zpracování a byla zahrnuté do studie České geologické služby (Müller et al., 1999) zpracované pro společnost Transgas, s.p. Další analýzy byly získány ze vzorkovacích etap zaměřených na hermetičnost skladovacích obzorů, které je standardně prováněno od 80. let 20. století v rámci provozování podzemního zásobníku plynu PZP Tvrdonice (Kopal, 2006). 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 421 vzorků vrstevních vod.



Obr. 1: Lokalizace studované oblasti, ložiska Hrušky v rámci geologických jednotek Západních Karpat a Českého masívu.

Vzorky vrstevních vod byly analyzovány vesměs v laboratořích MND Hodonín. Ve vodách byly stanoveny  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HBO}_2$ .

Vzorky rozpuštěných plynů byly analyzovány na tyto složky:  $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , He, Ar vesměs v laboratořích MND. Dále

byly některé vzorky analyzovány na stabilní izotopy uhlíku v metanu a deuteria ve vodíku.

Výsledky analýz zařazené do zpracování byly zaneseny do relační databáze, v níž bylo provedeno přiřazení vzorku a vzorkovaného intervalu správnému stratigrafickému zařazení, příslušnost k dané části ložiska a dalších sledovaných parametrů.

### CHARAKTERISTIKA SLOŽENÍ VE VODĚ ROZPUŠTĚNÝCH PLYNŮ

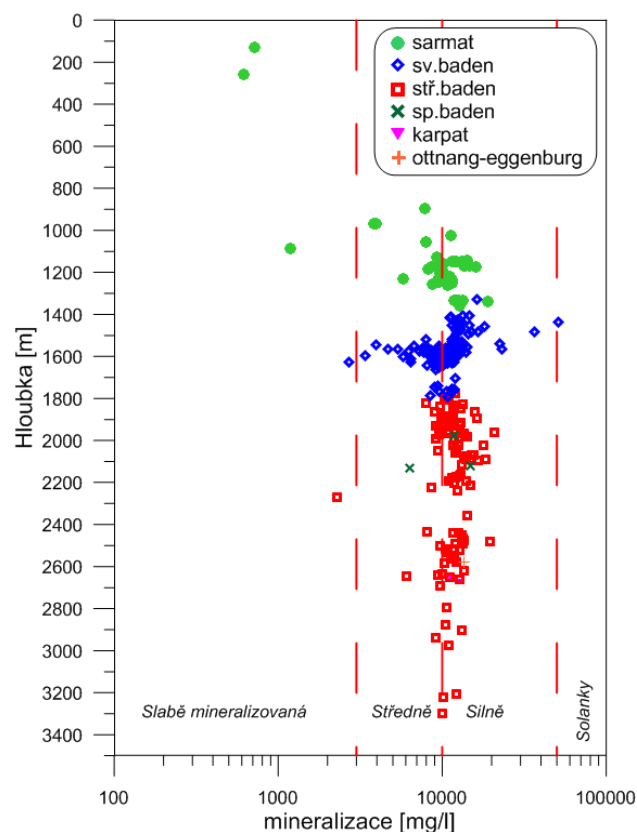
Vzorky plynů z několika málo vrtů získaných ze sarmatských obzorů nízké kry hrušeckého ložiska obsahují z 95-98 % metanu s obsahem vyšších alkanů kolem 1 obj. %. Zbytek směsi tvoří dusík. Obsahy vyšších alkanů jsou vyšší ropoplynosných obzorech badenu a karpátu na nízké a pokleslé kře ložiska. Obsahy hélia u původních ložiskových plynů dosahují hodnot v řádech tisícín objemových procent. Směrem do nadloží sarmatských obzorů, ve vodě rozpuštěných plynech narůstá obsah dusíku a kyslíku na úkor metanu, vyšší alkanů zde zcela chybí. Dle izotopického složení metanu se jedná v sarmatských obzorech o smíšené plyny na pomezí složení bakteriálního a termogenního s ropou asociovaného plynu. Rozpuštěné plyny v obzorech svrchního sarmatu jsou již převážně bakteriálního původu. Plyny asociované s ropou byly zjištěny v badenských a karpatských ropoplynových obzorech. Míra nasycení ložiskových vod zjištěná měřením fázového poměru voda/plyn z hlubinných vzorků při daném ložiskovém tlaku dosahuje 95-98 %, kde se v průměru z 1 litru vrstevní vody uvolní 2 litry rozpuštěného plynu. Tento poměr se příliš nemění i když je jsou vzorky odebírány ve větší vzdálenosti od plynem syčené části ložiskových struktur (Kopal, 2006).

### CHARAKTERISTIKA VZORKŮ VRSTEVNÍCH VOD

Většina studovaných vzorků vod představuje středně až silně mineralizované vody Na-Cl typu. Svými poměry rozpuštěných iontů jsou typickými vodami uzavřených pánví bez ovlivnění meteorickými vodami a odrážejí původní salinitu prostředí při jejich uzavření a infiltraci do miocenních sedimentů. Vzhledem ke zvýšenému obsahu bromidů, jodidů,  $\text{HBO}_2$  a amonných iontů doprovázené nízkými koncentracemi síranů lze složení vrstevních vod korelovat s ostatními vodami ložisek ropy a

zemního plynu v rámci celé vídeňské pánve. Jejich brakická salinita koresponduje s postupným vyslazováním dané část vídeňské pánve a střídání marinních, deltových a fluvialních sedimentačních prostředí. Hodnoty celkové mineralizace vrstevních vod ložiska Hrušky jsou nejčastěji v rozmezí 12 až 15  $\text{g l}^{-1}$ , přičemž vody z nejvyšších obzorů sarmatu a z panonských kolektorů mají nejnižší hodnoty mineralizace nepřesahující 5  $\text{g l}^{-1}$ . Směrem do hloubky mineralizace vod v sarmatu narůstá až k 13  $\text{g l}^{-1}$ . Mineralizace vod ottnangu, spodním a středním badenu vykazují navzájem podobnou závislost na hloubce, hodnoty dosahují v průměru 14  $\text{g l}^{-1}$ .

Gaficky je mineralizace vrstevních vod ve studované oblasti ve vztahu k hloubce uložení kolektoru znázorněna na obr. 2 a 3.



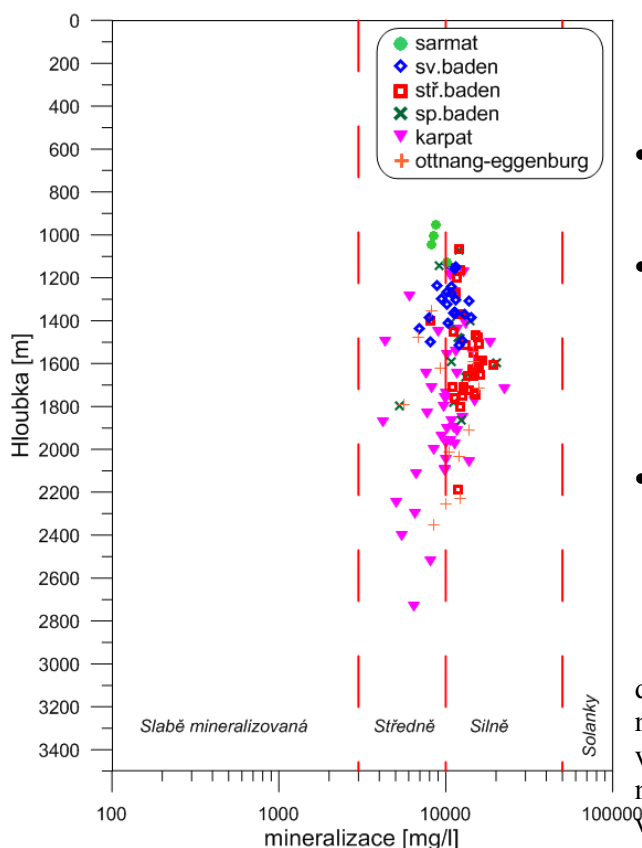
**Obr. 2: Mineralizace vrstevních vod pokleslé kry ložiska Hrušky ve vztahu k hloubce uložení kolektoru.**

Dalším charakteristickým jevem pro vody ložisek ropy a zemního plynu jsou zvýšené koncentrace  $\text{HBO}_2$ . Na ložisku Hrušky pozorujeme jasně patrný nárůst hodnot koncentrací  $\text{HBO}_2$  s rostoucí hloubkou uložení kolektoru.



Hydrogeologická uzavřenost horninových struktur bývá někdy posuzována z hlediska charakteristického koeficientu  $r \text{HCO}_3^-/r \text{Cl}^-$ :

- závislost koeficientu  $r \text{HCO}_3^-/r \text{Cl}^-$  na hloubce nabývá hodnot 0,01-0,4 v souvrstvích spodního sarmatu až ottnangu;
- vody pannonu mají nejvyšší poměr  $r \text{HCO}_3^-/r \text{Cl}^-$  právě z důvodu otevřenosti obzorů pannonu a pontu infiltrovaným meteorickým vodám;
- koeficient  $r \text{HCO}_3^-/r \text{Cl}^-$  roste s hloubkou ve vodách středního badenu.



Obr. 3: Mineralizace vrstevních vod vysoké kry ložiska Hrušky ve vztahu k hloubce uložení kolektoru.

Zhodnocení izotopického složení vod v této části vídeňské pánve bylo zpracováno v práci Buzka a Michalíčka (1997). Izotopické složení vod a koeficient  $r \text{Br}^-/r \text{Cl}^-$  koresponduje s brakickou salinitou vod a odráží 50-60 % zředení mořské vody avšak bez ovlivnění recentní infiltrací meteorických vod.

## ZÁVĚR

Vzorky ložiskových vod se navzájem odlišují svým chemickým složením podle stratigrafie kolektoru, podle příslušnosti do jednotlivých struktur (ker) a pozice vůči hlavní

hydrogeologické bariéře – lanžhotsko-hrušeckého zlomu. Geochemicky a geologicky lze studovanou oblast hodnotit následovně:

- Hlavním hydrogeologickým a hydrogeochemickým rozhraním ve studované oblasti je lanžhotsko-hrušecký zlom od hloubky 700 m pod povrchem, který odděluje vysokou a pokleslou kru ložiska Hrušky.
- Další hydrogeologickou bariérou je cca 30 m mocná vrstva jílu mezi 3. a 2. sarmatem nad níž v profilu odporových karotážních křivek dochází k nárůstu měrného odporu vrstevních vod a tedy k poklesu jejich salinity, což lze sledovat po ploše celého ložiska.
- U vod svrchního badenu a karpátu je patrný velký rozsah hodnot mineralizace ve srovnatelném hloubkovém intervalu.
- Kromě vzorků vod z pannonu, vzorky ze sarmatu, badenu, karpátu a ottnangu všechny představují vody Na(Ca)-Cl typu a můžeme je zařadit do vod polouzavřených nebo uzavřených hydrogeologických struktur (sensu Franko et al., 1975).
- 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 vrů. Je to efektivní nástroj a doplněk metod používaných pro vyhledávání uhlovodíků, struktur pro podzemní skladování kapalin a plynů.

*Poděkování: Příspěvek vznikl za podpory grantu VEGA 1/0989/12*

## POUŽITÁ LITERATURA

- Buzek F., Michalíček, M. 1997:** Origin of Formation Waters of S-E Parts of the Bohemian Massif and the Vienna Basin. *Applied Geochemistry*, 12, 333-343.
- Franko, O., Gazda, S., Michalíček, M. 1975:** Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát. GÜDŠ, Bratislava, 253 s.
- Kopal, L. 2006:** Geochemické zhodnocení chromatografických a izotopických analýz na PZP Tvrdonice v roce 2006. MS RWE Transgas Net, s.r.o. Brno,

- Kopal, L., Čížek, P., Helešicová, K. 2006:** Geologický model 3. – 5. sarmatu ložiska Hrušky. MS RWE Transgas Net,
- Kopal, L., Čížek, P. 2007:** Etapová zpráva č. 5: Interpretace geologické stavby obzorů 8. a 9. svrchního badenu na PZP Tvrdonice – tvorba geologického modelu. MS RWE Transgas Net,
- Kopal, L., Helešicová, K., Čížek, P. 2004:** Etapová zpráva č. 2: Interpretace geologické stavby komplexu 9. – 11. sarmatu na PZP Tvrdonice – tvorba geologického modelu. MS Transgas,
- Kopal, L., Helešicová, K., Čížek, P. 2005:** Etapová zpráva č. 3: Interpretace geologické stavby obzorů 8. sarmatu na PZP Tvrdonice – tvorba geologického modelu. MS RWE Transgas,
- Kopal, L., Helešicová, K., Čížek, P. 2007:** Etapová zpráva č. 4: Interpretace geologické stavby obzorů 12.-14. sarmatu na PZP Tvrdonice – tvorba geologického modelu. MS RWE Transgas Net,
- Miller et al. 1999:** Výběr a charakteristika objektů perspektivních na budování APZP, I. etapa – Oblast karpatské předhlubně, vídeňské pánve a flyše Západních Karpat na Moravě v úseku Jih. - MS ČGÚ Brno.

# TVORBA A TRANSFORMÁCIA OKROVÝCH ZRAZENÍN NA LOKALITE SMOLNÍK A ICH VPLYV NA PRIRODZENÚ ATENUÁCIU BANSKÝCH DRENÁŽNYCH VÔD

Daniel Kupka<sup>1</sup>, Michal Kovařík<sup>1</sup>, Katarína Jablonovská<sup>1</sup>, Erika Turianicová<sup>1</sup>  
Václav Křišťufek<sup>2</sup>, Peter Sekula<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ústav geotechniky, SAV, Watsonova 45, Košice, dankup@saske.sk

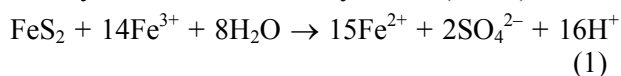
<sup>2</sup>Biologické centrum AV ČR, Ústav půdní biologie, Na Sádkách 7, České Budějovice, kristuf@upb.cas.cz

<sup>3</sup>Environcentrum, s.r.o. Rastislavova 58, Košice, sekula@environcentrum.sk

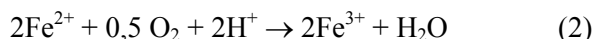
## ÚVOD

Stratiformné sulfidické ložisko Smolník s bohatou banskou históriou predstavuje v súčasnej dobe environmentálnu záťaž v podobe zatopeného banského diela a akumulácií vyťaženého banského odpadu, na haldách a odkaliskách (Jaško et al., 1996, Rojkovič et al., 2003, Lintnerová et al., 2009).

Zvetrávanie pyritu a ďalších kovových sulfidov pri nedostatočnej neutralizačnej kapacite sprievodných hornín má za následok acidifikáciu prostredia a vylúhovanie dvojvalentného železa a ostatných kovov do drenážnych vôd (AMD).



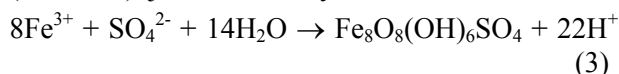
Oxidácia pyritu (reakcia 1) je nezávislá na prítomnosti kyslíka. Oxidantom je  $\text{Fe}^{3+}$  ión, ktorý sa v reakcii redukuje. Pre zachovanie kontinuity lúhovania pyritu a tvorby kyslých banských vôd je nevyhnutná regenerácia  $\text{Fe}^{3+}$  iónu (reakcia 2), ktorá je limitujúcim krokom tvorby AMD (Singer a Stumm, 1970), pretože chemická oxidácia  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$  molekulovým kyslíkom v kyslom prostredí je extrémne pomalá (Mathews a Robins, 1972, Lowson, 1982).



Rýchlosť bakteriálnej oxidácie železa prevyšuje kinetiku abiotickej reakcie o 6 poriadkov (Singer a Stumm, 1970; Kupka, 2001). Bakteriálna oxidácia železa regeneruje  $\text{Fe}^{3+}$  ión, udržuje vysoký oxidačno redukčný potenciál a je považovaná za najdôležitejší faktor katalyzujúci tvorbu kyslých banských vôd (Singer a Stumm, 1970).

Počas výstupu AMD z anoxického prostredia na povrch, pri styku s atmosférickým kyslíkom sa na základe už realizovaných kinetických meraní bakteriálnej oxidácie železa a výsledkov geochemického modelovania dá očakávať oxidácia redukovaných foriem Fe a Mn a následný pokles hodnôt pH v dôsledku hydrolyzy  $\text{Fe}^{3+}$  a tvorby

sekundárnych  $\text{Fe}^{\text{III}}$  minerálov, ako schwertmannitu (reakcia 3), jarozitu, ferrihydritu a ďalších.



Tvorba okrových precipitátov je spojená s dočasnou akumuláciou značnej časti rozpustených katiónov a oxyaniónov a následným znížením ich koncentrácie v banských vodách.

## METODIKA

Banská voda a okrové precipitáty boli odobraté z lokality Smolník z monitorovacieho bodu „Pech“. Jedná sa o betónovú hydrometrovaciu nádrž, do ktorej ústi podpovrchová horizontálna drenáž odvádzajúca vodu z bývalej šachty Pech.

Hodnota pH, oxidačno-redukčný potenciál (Eh), vodivosť (EC) a teplota banskej vody boli stanovené pomocou terénnych prístrojov. Vzorky vody určené na analýzu iónovou chromatografiou a na špeciáciu Fe boli prefiltrované cez 0,22  $\mu\text{m}$  striekačkové filtre a uzatvorené vo vialkách bez prístupu vzduchu. Vzorky na analýzu AAS boli pred transportom stabilizované superčistou HCl (5 ml Suprapur HCl na 1l vzorky). Sediment s obsahom okrových železitých minerálov bol transportovaný vo vlhkom stave v plastových uzavretých boxoch.

Vzorky sedimentov boli centrifúgované pri 5000 rpm kvôli separácii banskej vody. Pre experimenty lúhovania bola vzorka sedimentu umiestnená v laboratórnych kolónach (20 mm vnút. priemer, 200 mm výška, objem vzorky 60  $\text{cm}^3$ ) a kontinuálne premývaná deionizovanou vodou s prietokom 3  $\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$  (ret. čas 10 h). Chemické zloženie výluhov bolo analyzované metódou IC (Dionex ICS 5000) a AAS (Spectra AA-30, Varian).

Pre chemickú a mineralogickú analýzu bola vzorka sedimentu zbavená zvyškov banskej vody opakovaným premývaním deionizovanou vodou a centrifugáciou. Po odstránení supernatantu bol

sediment vysušený pri laboratórnej teplote a homogenizovaný v achátovej miske.

Prvkové zloženie vzoriek sedimentov bolo analyzované metódou AAS po rozpustení vzorky v mikrovlnnom rozkladnom systéme v prostredí lúčavky kráľovskej  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HCl}$  (1:3). Obsah síry, uhlíka, vodíka a dusíka bol stanovený na CHNS analyzátore VarioMacro (Elementar)

RTG difrakčné záznamy boli získané pomocou difraktometra D8 Advance (Bruker), pracujúcom s  $\text{CuK}\alpha$  radiáciou (40 kV, 40 mA). Na identifikáciu fáz bola použitý program Diffra<sup>plus</sup> Basic a PDF-2 2010 databáza.

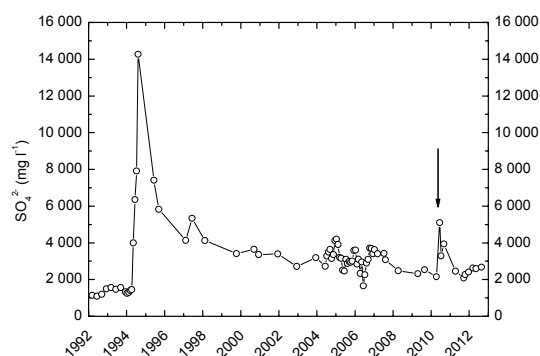
Morfológia povrchu prírodných a synteticky pripravených vzoriek bola študovaná pomocou rastrovacieho mikroskopu Cryo FE-SEM JSM 7401-F (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) s kryokomorou CryoALTO 2500 (Gatan). Vzorky boli fixované v tekutom dusíku a upravené mrazovým lámáním a pokovením platinou vo vákuovej predkomore pri  $-140^\circ\text{C}$ . Upravené vzorky boli pozorované pri vákuu v kryorežime pri 2 kV a  $-130^\circ\text{C}$ .

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Fyzikálno-chemické parametre AMD

Obr. 1 ukazuje dlhodobý trend vývoja kvality banskej vody vytekajúcej z bývalej šachty Pech, ktorá sústreďuje väčšinu drenážnych vôd zatopeného ložiska Smolník (Obr. 1. na základe našich meraní a publikovaných prác Jaško et al., 1996; Lintnerová et al., 1999; Šottník et al., 2002). Zatápanie banských priestorov bolo ukončené v máji 1994 a 9. 6. 1994 sa v potoku objavili v okolí šachty Pech prvé priesaky ložiskových vôd (Jaško et al., 1996). Po ekologickej havárii na vodnom toku Smolník v období tesne po ukončení zatápania boli v rámci postihnutého územia realizované rekultivačné opatrenia (Jaško et al., 1996), ktoré čiastočne eliminovali priesaky povrchových vôd do banského diela. Koncentrácie rozpustených látok v objekte Pech vykazovali pokles do roku 1998, odkedy možno pozorovať ustálený trend s hodnotou  $\text{pH} \sim 3,9$  a celkovou mineralizáciou okolo  $4000 \text{ mg l}^{-1}$  a výdatnosťou  $10 \text{ l s}^{-1}$ . Anomálne zrážky v druhom štvrtroku 2010 sa prejavili výrazným zvýšením hodnôt sledovaných parametrov (v grafe vyznačené šípkou) pri súčasne zvýšenom mernom prietoku. Vzorky banských vôd a okrových precipitátov z vytypovaných miest na lokalite Smolník sú odobierané v rámci monitoringu, ktorý je pravidelne vykonávaný pracovníkmi ÚGt SAV, Košice na ložisku Smolník od roku 2004.

Aktuálne hodnoty fyzikálno-chemických parametrov banskej vody zo šachty Pech sú uvedené v tab. 1 a 2.



Obr. 1 Koncentrácia síranov vbanskej drenážnej vode z odberového miesta Pech od obdobia zatápania dodnes

Vzhľadom na výdatnosť a obsahy kovov a oxyaniónov v banskej vode na výtoku zo šachty Pech, je tento objekt považovaný za najdôležitejší zdroj kontaminácie.

| Teplota          | pH   | Eh | EC                    | TDS                |
|------------------|------|----|-----------------------|--------------------|
| $^\circ\text{C}$ |      | mV | $\mu\text{S cm}^{-1}$ | $\text{mg l}^{-1}$ |
| 14,1             | 3,96 | 67 | 3150                  | 4308               |

Tab. 1 Fyzikálno-chemické parametre banskej vody na výtoku zo šachty Pech (august, 2012)

V rámci postihnutého územia existuje viacero minoritných zdrojov znečistenia vo forme, priesakov kyslých kovonosných drenážnych vôd, s typickým výskytom okrovo sfarbených zrazenín.

### Okrové precipitáty v sedimentoch AMD

Masívna tvorba okrových zrazenín v miestach výstupu drenážnych vôd na povrch je výsledkom zmeny termodynamických pomerov v roztoku, predovšetkým z dôvodu rýchlej oxidácie  $\text{Fe}^{2+}$  iónu na  $\text{Fe}^{3+}$  vzdušným kyslíkom a následnej saturácie hydrolýzy a precipiácie  $\text{Fe}^{3+}$  z roztoku. Oxidácia železa je akcelerovaná katalytickým účinkom autochtónnych Fe-oxidujúcich baktérií, ktorých výskyt v drenážnych vodách a horninovom prostredí sulfidických ložísk možno označiť za ubikvitárny. Prítomnosť Fe- a S-oxidujúcich chemolitotrofných baktérií bola dokázaná prakticky v každej vzorke vody odobratej z priesakov na ložisku Smolník (Kupka, 2001).

Okrové minerály odobraté z betónovej nádrže pri výtoku zo šachty Pech, precipitujú z banskej vody s relatívne stabilným chemickým zložením a konštantnou teplotou počas celého roka.

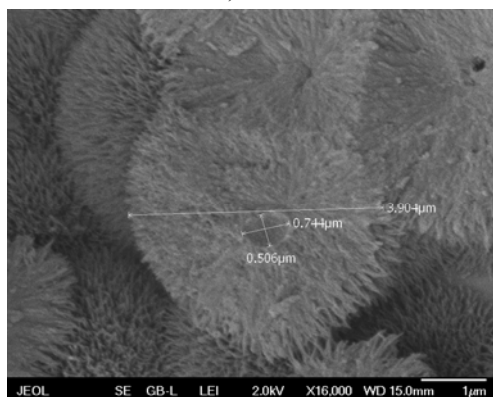
Okrem majoritného podielu železa (42,9 %) a síry (4,95 %), precipitáty kumulujú hliník, arzén a ďalšie rozpustené prvky z banskej vody (tab. 3).

| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Fe                 | Mg                 | Ca                 | Al                 | Mn                 | Zn                 | Na                 | K                  | Cu                 | Co                 | Ni                 | As                 |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| mg l <sup>-1</sup>            | mg l <sup>-1</sup> | mg l <sup>-1</sup> | mg l <sup>-1</sup> | mg l <sup>-1</sup> | mg l <sup>-1</sup> | mg l <sup>-1</sup> | mg l <sup>-1</sup> | mg l <sup>-1</sup> | mg l <sup>-1</sup> | μg l <sup>-1</sup> | μg l <sup>-1</sup> | μg l <sup>-1</sup> |
| 2672                          | 283                | 344                | 181                | 68,9               | 24,4               | 8,1                | 4,54               | 2,69               | 1,18               | 680                | 241,8              | 38,8               |

Tab. 2 Chemické zloženie banskej vody na výtoku zo šachty Pech (august, 2012)

Mólový pomer Fe/S má hodnotu 4,97 a zodpovedá hodnotám pre prírodné vzorky schwertmannitov (Bigham et al., 1994).

Minerál schwertmannit vytvára väčšinou ihličkovité kryštáliky nanorozmerov, ktoré sa zhlukujú do agregátov sférického tvaru „ježka“ angl. „hedhog“, o veľkosti až jednotiek μm. Táto morfológia minerálu s radiálnym usporiadaním nanokryštálických ihličiek, zodpovedá za vysoký špecifický povrch minerálu (175–225 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) a predstavuje typickú morfológickú črtu pri identifikácii schwertmannitu pomocou transmisnej a skenovacej elektrónovej mikroskopie (Bigham a Nordstrom, 2000).



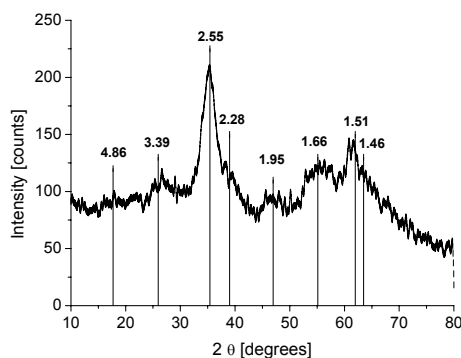
Obr. 2 Cryo FE-SEM mikrofotografia schwertmannitu z čerstvých okrových zrazenín z AMD na výtoku Pech s typickou „hedhog“ morfológiou

RTG-difrakčný záznam schwertmannitu z okrových sedimentov z Pechu (Obr. 3), vykazuje osem difrakčných maxim aj pomerne vysoké pozadie zodpovedajúce časticiam nano-rozmerov s nízkym stupňom kryštalinity. Hodnoty medzirovinných vzdialeností zodpovedajú referenčnej vzorke Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> [47-1775]. Okrem schwertmannitu bola v RTG-difrakčných záznamoch čerstvých precipitátov z AMD Pech detekovaná prítomnosť kremeňa, illitu a alunitových minerálnych fáz. Prítomnosť difrakčných maxim, ktoré by zodpovedali jarozitu a goethitu nebola identifikovaná.

Geochemické parametre banskej vody na výtoku z Pechu podporujú vznik schwertmannitu. Nízke koncentrácie jednomocných katiónov K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> limitujú tvorbu jarozitu (Bigham, 1994, Gramp et al., 2008). Okrové zrazeniny sa tvoria na stenách a dne betónovej nádrže a vytvárajú bloky veľkosti až niekoľkých desiatok cm. Tieto sú uvoľňované a transportované v smere toku.

Po premiestnení suspendovaných častíc z kyslej banskej vody bohatej na síranové anióny

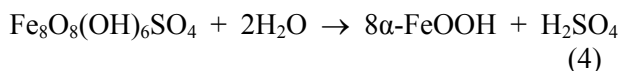
do termodynamicky odlišného prostredia neutrálnych povrchových vôd potoka Smolník, sa hydroxysíranové železité minerály transformujú na oxihydroxidy.



Obr. 3 RTG-difrakčný záznam okrových precipitátov z AMD na výtoku zo šachty Pech indikuje prítomnosť schwertmannitu ako dominantnej minerálnej fázy

#### Transformácia okrových minerálov

Transformácia schwertmannitu na goethit je hydrolytická reakcia produkujúca aciditu v spojení s uvoľňovaním kyseliny sírovej (reakcia 4).



Obr. 4 zobrazuje priebeh kontinuálneho lúhovania prírodného schwertmannitu zo šachty Pech deionizovanou vodou v laboratórnych kolónach pri teplote 25°C. Po vyplavení reziduí banskej vody zo vzorky v počiatočnej fáze sa desorpcia síranov z minerálu postupne stabilizovala, čo sa prejavilo ustálenou produkciou kyslých síranových výluhov s koncentráciou cca 300 mg l<sup>-1</sup>. Počiatočná hodnota pH výluhu klesla z 3,9 na stabilnú hodnotu 2,8. V súlade s reakciou 4 vzorka schwertmannitu produkovala aciditu a sírany za súčasnej mobilizácie ďalších asociovaných prvkov do roztoku (nepublikované údaje). Za daných experimentálnych podmienok (pri prietoku 3 ml hod<sup>-1</sup> bola rýchlosť lúhovania SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> z minerálu konštantná (14 mg kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), limitovaná disociáciou iónov z povrchu tuhej fázy. Zvýšenie prietokovej rýchlosti lúhovacieho roztoku (deminalizovanej vody) nemalo vplyv na kinetiku lúhovania. Rýchlosť transformácie schwertmannitu na goethit je závislá na hodnote pH prostredia. Lúhovanie s prídavkom neutralizačných látok s použitím pH-statu ukázalo kompletnú premenu schwertmannitu na goethit za 187 dní pri hodnote pH 9, zatiaľ čo pri hodnote pH 6 nebola dosiahnutá úplná konverzia ani po 514 dňoch (Jönsson et al., 2005).



## ZÁVER

Geochemické parametre ložiska Smolník podporujú tvorbu minerálu schwertmannitu, ktorého dominantné zastúpenie vo vzorkách sedimentov z danej lokality bolo potvrdené na základe chemickej a mineralogickej analýzy.

Výsledky experimentu dokazujú, že transformácia schwertmannitu na goethit v recipientoch kyslých banských vôd je proces spojený s dlhodobým uvoľňovaním síranov, produkciou acidity a mobilizáciou asociovaných prvkov.

**Pod'akovanie:** Práca vznikla vďaka podpore Operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme (ITMS: 26220120064), ktorý je spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja, Agentúry pre podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-

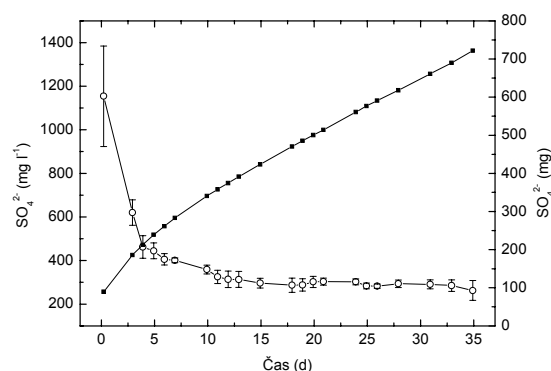
| Fe   | S <sup>-</sup> | C <sup>celk</sup> | H    | Al   | As   | Ca  | Mg   | Na   | K    | Cu    | Zn   | Mn  |
|------|----------------|-------------------|------|------|------|-----|------|------|------|-------|------|-----|
| %    | %              | %                 | %    | %    | %    | %   | %    | %    | ppm  | ppm   | ppm  | ppm |
| 42,9 | 4,95           | 0,30              | 2,56 | 0,38 | 0,28 | 0,1 | 0,07 | 0,02 | 47,5 | 112,5 | 72,5 | 35  |

Tab. 2 Chemické zloženie okrových precipitátov tvoriacich sa z AMD na výtoku zo šachty Pech (august, 2012)

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bigham, J.M., Carlson, L., Murad, E. 1994:** Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine*, 393, 641–648.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U. Pfab, G. 1996:** Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry* 11: 845–849.
- Bigham, J.M. & Nordstrom, D.K., 2000:** Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*. Rev. Mineral. Geochem. 40: 351–403 (eds C.N. Alpers, J.L. Jambor & D.K. Nordstrom), pp. 351–403. Mineralogical Society of America, Washington, DC
- Gramp, J.P., Jones, F.S., Bigham, J.M., Tuovinen, O.H., 2008:** Monovalent cation concentrations determine the types of Fe(III)-hydroxysulfate precipitates formed in bioleach solutions. *Hydrometallurgy*, 94, 29–33.
- Jaško, V., Cicmanová, S., Bajtoš, P., Pramuka, S., Šesták, P., Bašista, J., Gajdoš, V., Rozimant, K., Lintnerová, O., Hornung, L., Galajda, J. 1996:** Smolník - komplexné hydrogeologické a hydrochemické posúdenie ložiska Cu Fe rúd. Manuscript, Aquipur a. s., Bratislava, 125 s.
- Jönsson, J., Persson, P., Sjöberg, S., Lövgren, L., 2005:** Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties. *Applied Geochemistry*, 20, 179–191.
- Kupka, D., 2001:** Ferrous iron oxidation by bacteria *Thiobacillus ferrooxidans*, PhD. Thesis, UGt SAV Košice, 94 p.
- Lintnerová, O., Líšková, M., Kušnierová, M., 1999:** The environmental impact of acidification in the Banská Štiavnica mining area, *Geologica Carpathica* 50, (Special issue), 190–191.
- Lintnerová, O., Šoltés S., Šottník P. 2009:** Environmentálne riziká tvorby kyslých banských vôd na opustenom ložisku Smolník. 1. vyd. – Bratislava. Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, 158 s.
- Nordstrom, D.K., 1982:** Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In L.R. Hossaer (Ed.): *Acid sulfate weathering*. Soil Science Society of America, Madison, WI, 37–63.
- Rojkovič, I., Lintnerová, O., Šottník, P., Banasová, V., Šoltés, S., Uhlík, P., 2003:** Fyzikálno-chemická charakteristika banských odpadov na Slovensku a ich vplyv na životné prostredie. Záverečná správa, Manuscript - archív Katedry ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, 113 s.
- Singer, P. C. and Stumm, W. 1970:** Acidic mine drainage: The rate-determining step. *Science* 167: 1121–1123.
- Šottník, P., Dubíková, M., Lintnerová, O., Rojkovič, I., Šucha, V., Uhlík, P., 2002.** The links between the physico-chemical character of different mining waste in Slovakia and their environmental impacts. *Geologica Carpathica*, 53, (Special issue), 227–229.

0252-10 a Vedeckej grantovej agentúry z projektu VEGA 2/0166/11



Obr. 4 Koncentrácia síranov vo výluhu a kumulatívne množstvo extrahovaných síranov v priebehu lúhovania prírodného schwertmannitu v laboratórnych kolónach

## VÝSKYT POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV V PÔDACH MATERSKÝCH ŠKÔLOK BRATISLAVY

Lucia Lachká, Veronika Tatarková, Edgar Hiller

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

### ÚVOD

Potenciálne toxické prvky (PTP) sa bežne vyskytujú v pôdach, ale vplyvom antropogénnych aktivít sa ich obsahy spravidla zvyšujú v mestskom prostredí. Antropogénne zdroje PTP môžu byť bodové, ktoré sú v blízkosti miesta znečistenia, alebo difúzne, kedy môže dochádzať k rozptýleniu PTP na pomerne veľké vzdialenosti od zdroja (Čurlík a Jurkovič, 2012).

Zvýšená prítomnosť PTP v mestskom prostredí môže byť dôležitým zdrojom vstupu PTP do organizmu a to cestou inhalácie prachu, orálnym príjmom pôdy alebo dermálnym kontaktom. Niektoré PTP majú nežiaduce zdravotné účinky, zvlášť pre deti, vzhľadom na ich nízku telesnú hmotnosť a vyvíjajúcu sa nervovú sústavu (Ljung et al., 2006). Dvory materských škôlok a ihriská sú miesta, kde deti strávia väčšinu času a prichádzajú do kontaktu s pôdou. Cieľom tejto štúdie je zhodnotiť výskyt PTP v pôdach materských škôlok Bratislavy.

### METODIKA

#### Charakteristika územia

Bratislava, hlavné mesto Slovenskej republiky, leží na juhozápade krajiny. Na území Bratislavy sa rozkladajú tri fyzicko-geografické oblasti, a to Malé Karpaty, Záhorská nížina (súčasť Viedenskej panvy) a Podunajská nížina (súčasť Malej dunajskej panvy). Podnebie Bratislavy patrí do oblasti teplej až mierne teplej s nevýraznou zimou a teplým letom o priemernej teplote 10,3°C. Priemerný ročný úhrn zrážok sa pohybuje medzi 500–650 mm, prevládajú severozápadné vetry (Sobocká, 2007). Rozloha mesta je 367,584 km<sup>2</sup> a žije tu 465 327 obyvateľov. Významné zdroje znečistenia životného prostredia v Bratislave, sú odvetvia priemyslu ako chemický, energetický, strojársky, stavebný a sklársky priemysel, ďalej spaľovne komunálneho odpadu a doprava.

#### Odber vzoriek a laboratórne analýzy

Vzorky pôd z materských škôlok boli odobraté z rôznych častí Bratislavy. Celkovo pre

štúdium bolo použitých 52 pôdných vzoriek, pričom jedna vzorka pochádzala zo záhradkárskej pôdy v blízkosti križovatky Prievoz. Odberové miesta sú zaznačené na obr. 1. Po odstránení trávnatého pokryvu bolo odobratých v priemere 12 cm povrchovej pôdy. Pred analýzou sa vzorky vysušili pri izbovej teplote a následne preosiali cez sito s veľkosťou oka 2 mm. Zrnitostné zloženie pôd bolo analyzované podľa metodiky Fiala et al. (1999). Fyzikálne a chemické vlastnosti použitých pôd sú uvedené v tab. 1. Pôdne vzorky sa analyzovali pre prítomnosť Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Fe a As v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o. v Spišskej Novej Vsi. Výsledky analýz PTP boli vyhodnotené podľa limitných hodnôt rizikových prvkov v poľnohospodárskej pôde, ako uvádza zákon č. 220/2004 Z.z., pretože v legislatíve ochrany pôd chýba zákon hodnotiaci limitné hodnoty sledovaných rizikových prvkov v urbánnych pôdach.



Obr. 1 Mapa odberových miest

Na spracovanie získaných výsledkov z laboratórnych experimentov boli použité štandardné štatistické metódy. Korelačnou analýzou sme zistili závislosti medzi premennými.

Výstupy v podobe tabuliek a grafov boli použité na interpretáciu výsledkov.

|                         | MIN   | MAX   | MED        |
|-------------------------|-------|-------|------------|
| pH (H <sub>2</sub> O)   | 5,881 | 8,018 | 7,609      |
| pH (KCl)                | 5,301 | 7,528 | 7,157      |
| TOC (%)                 | 0,794 | 3,226 | 1,793      |
| Piesok [%] >0,25 mm     | 10,91 | 66,04 | 38,28      |
| Piesok [%] 0,25–0,05 mm | 6,92  | 41,80 | 23,17<br>5 |
| Prach [%] 0,05–0,01 mm  | 5,73  | 31,29 | 21,76<br>5 |
| Prach [%] 0,01–0,001 mm | 4,54  | 24,71 | 13,04      |
| Íl [%] <0,001 mm        | 0,04  | 20,02 | 2,7        |

Tab.1 Fyzikálne a chemické vlastnosti pôd

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z 52 pôdných vzoriek patrí 12 vzoriek do kategórie piesočnatá (s obsahom častíc <0,01 mm do 10%), 35 do kategórie hlinito-piesočnatá (10–20% častíc <0,01 mm) a 5 do kategórie piesočnato-hlinitá (20–30% častíc <0,01 mm). Podľa obsahu humusu patria pôdy do tried s veľmi nízkym (0,5–1%) až vysokým (3–5%) obsahom humusu. Tab. 2 zobrazuje výsledky z analýzy PTP a limitné hodnoty rizikových prvkov v pôdach. Hodnoty pH pôd boli v rozmedzí od 5,88 do 8,02 s priemernou hodnotou 7,61 – pôdy sú slabo kyslé až slabo alkalické.

### Distribúcia potenciálne toxických prvkov

|                 | Cu     | Zn     | Pb     | Cd    | As    | Hg    | Fe       |
|-----------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|----------|
| MED             | 21     | 72     | 19     | 0,27  | 7,21  | 0,105 | 13893    |
| MIN             | 9      | 33     | 11     | 0,18  | 2,69  | 0,024 | 7173     |
| MAX             | 67     | 551    | 183    | 0,84  | 11,93 | 0,431 | 21070    |
| SD              | 12,593 | 75,899 | 24,933 | 0,117 | 2,158 | 0,095 | 2573,739 |
| LH <sup>1</sup> | 30     | 100    | 25     | 0,4   | 10    | 0,15  | -        |
| LH <sup>2</sup> | 60     | 150    | 70     | 0,7   | 25    | 0,5   | -        |
| LH <sup>3</sup> | -      | -      | 200    | 10    | 25    | 10    | -        |

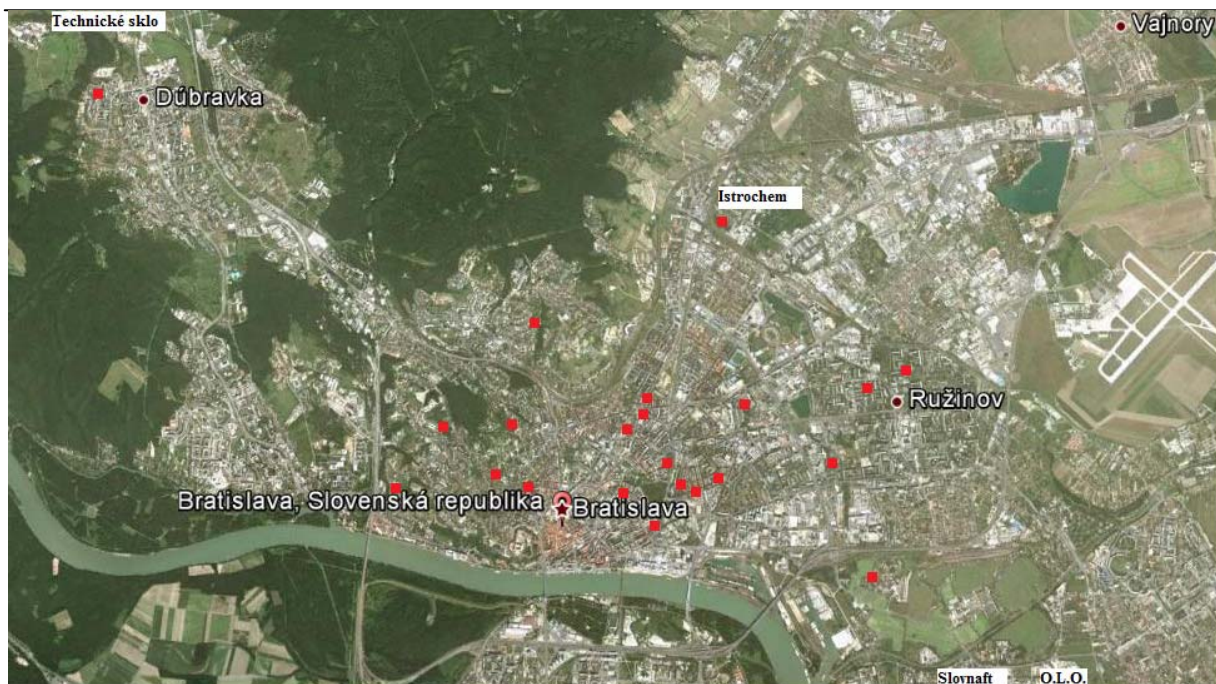
Tab. 2 Výsledky z analýzy PTP a limitné hodnoty rizikových prvkov v pôde (v mg.kg<sup>-1</sup>)

Poznámka: Limitné hodnoty rizikových prvkov v poľnohospodárskej pôde (Zákon č. 220/2004 Z.z.) – <sup>1</sup> pôdny druh piesočnatá, hlinito-piesočnatá, <sup>2</sup> pôdny druh piesočnato-hlinitá, hlinitá, <sup>3</sup> limitné hodnoty pre rizikové prvky v pôdach detských ihrísk podľa Spolkového zákona o ochrane pôdy (Sobocká, 2007)

Získané hodnoty z analýzy PTP boli porovnané s limitnými hodnotami rizikových prvkov v poľnohospodárskej pôde (podľa z.220/2004 Z.z.). K prekročeniu limitných hodnôt prišlo v 24 pôdných vzorkách (obr. 2) (Cu 10 krát, Zn 12 krát, Pb 16 krát, Cd 3 krát, As 4 krát, Hg 13 krát), ostatných 28 pôdných vzoriek bolo bez prekročenia. Najčastejšie zvýšené limitné hodnoty vykazovali Cu, Zn, Pb a Hg. Z jednotlivých častí Bratislavy boli bez prekročených limitných hodnôt pôdne vzorky z častí Lamač, Karlova Ves, Vrakuňa, Podunajské Biskupice, Rusovce, Jarovce. Naopak v časti Staré mesto, boli prekročené limitné hodnoty v 10 z 12 pôdných vzoriek (Cu, Zn, Pb, Cd, As, Hg), podobne v časti Ružinov 8 z 10 pôdných vzoriek (Zn, Pb, As, Cd, Hg) a v časti Nové mesto 3 zo 4 pôdných vzoriek (Cu, Zn, Pb, Hg). V časti Dúbravka prišlo k prekročeniu limitnej hodnoty pre Cu a Pb v 1 pôdnej vzorke z 5, v Petržalke 2 z 11 pre Hg a Zn, limitné hodnoty však boli prekročené len mierne.

Namerané koncentrácie PTP boli vyššie ako priemerné koncentrácie z Geochemického atlasu SR pre C–horizonty pôd (Čurlík a Šefčík, 1999), preto môžeme konštatovať, že zdroje PTP sú prevažne antropogénneho pôvodu.

Na kontaminácii pôdy v časti Dúbravka sa môžu podieľať závody Technického skla a blízka skládka, na ktorú sa ukladal prevažne stavebný odpad z výstavby sídliska. Časti Nové mesto a Ružinov sú zaťažené lokalizáciou chemických závodov a ich skládok odpadov, energetiky, dopravnej infraštruktúry vzhľadom na zvýšené koncentrácie prvkov Pb, Zn, Cd, As, Hg, podobne Staré mesto je zaťažené emisiami z dopravy.



Obr. 2 Vzorky pôd s prekročenými limitnými hodnotami (upravené podľa Google Earth)

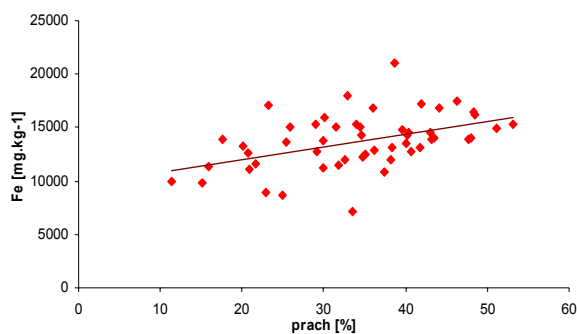
Keďže v slovenskej legislatíve chýba zákon, ktorý by hodnotil limitné hodnoty rizikových prvkov v urbánnej pôde, na porovnanie sú uvedené v tab. 2 limitné hodnoty pre rizikové prvky v pôdach detských ihrísk podľa Spolkového zákona o ochrane pôdy (Sobocká, 2007). Žiadna z nameraných hodnôt tieto limitné hodnoty neprekračuje.

#### Korelačná analýza

Z výsledkov korelačnej analýzy PTP s vlastnosťami pôdnej matrice bolo zistené, že Hg, Pb, Zn a Cu medzi sebou významne pozitívne korelujú. Konkrétne Pb, Zn a Hg, ktoré korelovali medzi sebou ( $p=0,6795-0,7502$  pri  $\alpha<0,001$ ), nám poukazujú na zdroj kontaminácie, a to dopravu a priemysel. Napriek tomu, že neboli stanovené významné korelácie medzi uvedenými prvkami a hodnotami pH, je predpoklad, že pri znížení hodnoty pH sa vyššie uvedené prvky a Cd budú v pôde mobilizovať.

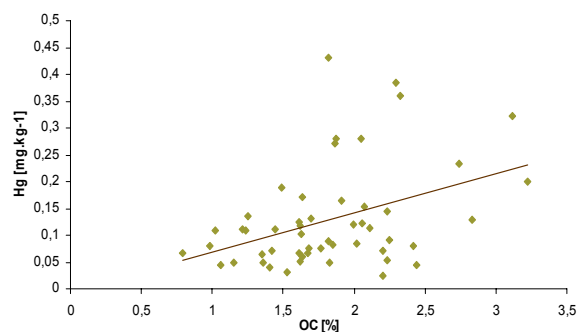
Arzén sa prevažne vyskytuje v aniónovej forme a preto je predpoklad, že so zvyšujúcimi sa hodnotami pH jeho koncentrácia v pôde rastie ( $p=0,6055$  pri  $\alpha<0,001$ ).

Obsah Fe sa zvyšuje s nárastom jemnej frakcie, čo dokazuje pozitívna korelácia Fe a prachu ( $p=0,4615$  pri  $\alpha<0,001$ ) (obr. 3) a negatívna pre Fe a piesok ( $p=-0,4010$  pri  $\alpha<0,01$ ). Rovnako to platí i pre As, keď sa jeho obsah zvyšuje s nárastom podielu prachovej frakcie ( $p=0,4758$  pri  $\alpha<0,001$ ) a znižuje sa s nárastom podielu pieskovej frakcie ( $p=-0,3836$  pri  $\alpha<0,01$ ).



Obr. 3 Závislosť medzi koncentráciou Fe a obsahom prachových častíc v pôde

Pozitívna korelácia vyšla medzi koncentráciou Hg a obsahom organickej hmoty ( $p=0,3989$  pri  $\alpha<0,01$ ), čo vysvetľuje afinita Hg k organickej hmote (obr. 4).



Obr. 4 Závislosť medzi koncentráciou Hg a obsahom organickej hmoty v pôde

## ZÁVER

Zistené zvýšené hodnoty PTP v pôde iba poukazujú na pravdepodobnosť výskytu možných rizík, ale nemusia v skutočnosti predstavovať výskyt nepriaznivých účinkov. Či zvýšené koncentrácie PTP budú mať nepriaznivý účinok, závisí na forme výskytu jednotlivého prvku a jeho biodostupnosti, ktoré sa odvíjajú od pôdnych vlastností a to pH, obsahu organického uhlíka a od zrnitostného zloženia pôdy (Xiao-san et al., 2012).

Práca poskytuje informáciu o výskyte PTP v pôdach materských škôlok Bratislavy a o možných zdrojoch znečistenia. Zistením celkových koncentrácií v pôdach a porovnaním s jednotlivými pôdnymi vlastnosťami (zrnitostné zloženie, obsah organického uhlíka, hodnota pH) môžeme do budúcnosti predpokladať správanie sa prvkov pri zmene jednotlivých vlastností pôd.

Najčastejšie zvýšené koncentrácie vykazovali Cu, Zn, Pb, Hg, pričom najväčšími zdrojmi znečistenia pravdepodobne budú emisie z chemických závodov a dopravy, odpadového hospodárstva a energetiky.

Vzhľadom na to, že areály materských škôlok patria k najrizikovejším územiám z hľadiska kvality pôdy, je nevyhnutný neustály monitoring a ďalšie štúdium foriem výskytu a dostupnosti jednotlivých PTP.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA 1/0492/11.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čurlík, J. & Jurkovič, E., 2012: Pedogeochémia. Univerzita Komenského v Bratislave, 228 s.
- Čurlík, J. & Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas SR, časť V – Pôdy. VÚPOP Bratislava, 100 s., 83 máp
- Fiala, K., Kobza, J., Matúšková, E., Brečková, V., Makovníková, J., Barančíková, G., Búrik, V., Litavec, T., Houšková, B., Chromaničová, A., Váradiová, D., Pechová, B., 1999: Záväzné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém pôd. Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, Bratislava, 142 s.
- Ljung, K., Selinus, O., Otabong, E., 2006: Metals in soils of children in urban environments in the small northern European city of Uppsala. Science of the Total Environment, 366, 749–759.
- Sobocká, J., 2007: Urbánne pôdy (Príklad Bratislavy). Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, Bratislava, ISBN 978-80-89128-39-6, 174 s.
- Zákon č. 220/2004 Z.z.: Zákon 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. (Novelizovaný 1. 11. 2009, Z. č. 219/2008 Z.z.)
- Xiao-san, L., Shen, Y., Xiang-dong, L., 2012: The mobility, bioavailability, and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong. Applied Geochemistry, 27, 995–1004.



## HYDROGEOCHÉMIA VYBRANÝCH TOKOV NA ÚZEMÍ TANAP-u

Tomáš Lánczos

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

### ÚVOD

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 alpske biotopy
- nájsť všeobecné trendy vo formovaní spoločenstiev akvatických organizmov a vybraných terestrických živočíchov v príbrežnej zóne ako aj prípadnú koincideniu týchto trendov medzi akvatickými a terestrickými organizmami
- vytypovať vhodné indikačné druhy (indikátory klimatických zmien)
- navrhnúť prvotný model odhadu teplotných a cenotických pomerov v altitudinálnom gradiente študovaných tokov, ako aj príbrežnej zóny.

### METODIKA

Pre splnenie cieľov bolo vybraných niekoľko skupín tokov reprezentujúcich:

a) extrémne biotopy – paranivál: Zelený potok v doline Zeleného plesa, vysychajúci Tichý potok, na doplnenie bola tiež odobratá vzorka vody vytekajúca z ľadovca v Medenom žľabe

b) prirodzené toky s odlišným teplotným režimom: Tomanov potok a potok v Javorovom žľabe v Tomanovej doline,

c) toky v území postihnutom veternou kalamitou rôznej vodnatosti: Belá, Biely Váh, Poprad, Batizovský potok, Hromadná Voda, Velický potok, Slavkovský potok

d) nenarušené toky – referenčné voči postihnutým veternou kalamitou Veľký Šum, Poprad a Tichý potok.

Celkovo bolo vybraných 18 lokalít, z nich sa podrobne sledovalo 14 lokalít. Z predbežných vyhodnotení sa potvrdili vo vegetačnom období vyššie teploty vody u tokov pretekajúcich v odlesnenom území postihnutom veternou

kalamitou v porovnaní s referenčným tokom Veľký Šum.

Vo vybraných tokoch sa taktiež sledovalo chemické zloženie vôd, bolo odobratých 58 vzoriek vôd. Súčasne s odberom vzoriek boli stanovené parametre: hodnota pH, merná elektrická vodivosť, kyselinová a zásadová neutralizačná kapacita (KNK<sub>4,5</sub> a ZNK<sub>8,3</sub>). Odobraté vzorky vody boli hneď po odbere prefiltrované cez mikrofilter (oko 0,45µm) a následne boli v deň odberu stanovené Si, Fe, Mn, P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> a CHSK. Chemická analýza bola realizovaná použitím prenosného kolorimetra Spectroquant® Multy.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zjavne najvýznamnejším faktorom tvorby chemického zloženia vody vybraných tokov sú interakcie voda–hornina, najmä rozpúšťanie karbonátových a alumosilikátových minerálov, čiže sú to litogénne meteorické vody v zmysle Gazdu (1974). Tieto dva spomenuté typy rozpúšťacích reakcií spôsobujú najvýraznejšie rozdiely v celkovom charaktere chemického zloženia vzoriek vôd.

Rozpúšťanie karbonátov sa navyznamennejšie prejavuje v prípade vzoriek z 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 v Javorovom žľabe sa nachádzajú spodnotriasové 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. fluvio-glaciálnych sedimentoch, ktoré sú z veľkej časti budované z materiálu nadložných mezozoických vápencov a dolomitov. Karbonátové minerály sú v porovnaní s alumosilikátmi rozpustnejšie a účinnejšie neutralizujú hodnoty pH zrážok, čo sa prejavuje vyššími hodnotami pH (7,5–8,4) a mernej elektrickej vodivosti (60–187 µS.cm<sup>-1</sup>). Typické sú zvýšené koncentrácie HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (nad 80 mg.l<sup>-1</sup>) a Ca<sup>2+</sup> (14–34 mg.l<sup>-1</sup>).

Aj keď v podloží miest odberu vzoriek z tokov Poprad, Batizovský potok, Hromadná voda, Velický potok a Slavkovský potok sa nachádzajú paleogénne sedimenty hutianskeho a zubereckého súvrstvia (vápnité ílovce a pieskovce), väčšia časť ich povodia je budovaná magmatickými horninami, najmä tonalitmi, granitmi až granodioritmi (Nemčok et al., 1993). Predkvartérne podložie miesta odberu vzoriek z toku Veľkého Šumu, ako aj Zeleného potoka je tvorené magmatickými horninami. 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 ( $16\text{--}27 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Typické koncentrácie  $\text{HCO}_3^-$  sú pod  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , koncentrácie  $\text{Ca}^{2+}$  do  $8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Typické sú zvýšené koncentrácie Si ( $2,5\text{--}4,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) oproti koncentráciám Si vo vodách ovplyvnených rozpúšťaním karbonátov ( $0,6\text{--}1,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Výnimku tvoria vzorky vôd zo Zeleného potoka, kde koncentrácie Si dosahujú iba  $0,6$  až  $0,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , čo je spôsobené malou plochou povodia nad odbernými miestami, keďže rozpúšťanie alumosilikátov je za daných podmienok kineticky kontrolovaný proces. Samotný Zelený potok je tvorený sútokom toku pritekajúcim z Veľkej zmrzlej doliny a ďalším z Medeného žľabu. Koncentrácie iónov vo vodách týchto tokov sú také nízke, že väčšina z nich je pod limitom stanovenia použitej kolorimetrickej metódy. Tieto dva toky sa líšia relatívne stabilnými hodnotami mernej elektrolytickej vodivosti, pre potok z Veľkej zmrzlej doliny je typická hodnota  $15 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , kým pre potok z Medeného žľabu je  $20$  až  $21 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Podobnú hodnotu sme stanovili aj z vody vytekajúcej z topiaceho sa ľadovca v Medenom žľabe. Mierne vyššie koncentrácie

rozpustených iónov vo vodách z ľadovca pri porovnaní s vodou vytekajúcej zo sute a puklinovho systému v kryštaliniku z Veľkej zmrzlej doliny je pravdepodobne spôsobená rozpúšťaním prachu zo suchého spádu zhromaždenému na ľadovci.

Narušený vegetačný pokryv sa 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. Tieto zmeny sa taktiež prejavujú aj v zmenách početnosti a biodiverzity sledovaných bezstavovcov (Krno et al., in press).

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

#### LITERATÚRA

- Gazda, S., 1974:** Chemizmus podzemných vôd Západných Karpát a jeho genetická klasifikácia. Materiály z III. celoslovenskej geologickej konferencie, II. časť. Bratislava
- Krno, I., Šporka, F., Lánzos, T., Štefková, E. (in press):** Influence of natural disturbances on the ecological status of the Carpathian streams using Plecoptera as a proxy, Ecological Indicators.
- 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.

## NIEKTORÉ PETROLOGICKÉ ASPEKTY MATERSKEJ INTRÚZIE Au-PORFÝROVÉHO LOŽISKA BIELY VRCH PRI DETVE

Jaroslav Lexa<sup>1</sup>, Patrik Konečný<sup>2</sup>, Peter Koděra<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Geologický ústav SAV, Dúbravská 9, Bratislava, geoljalx@savba.sk

<sup>2</sup>Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava

<sup>3</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie, Mlynská dol., Bratislava,

### ÚVOD

Au-porfýrové ložisko Biely vrch pri Detve vystupuje v centrálnej zóne stratovulkánu Javorie v prostredí andezitov starohutského komplexu. Jeho materskou intrúziou je štok porfýru, ktorého primárny charakter je až do hĺbky 500 m zastretý intenzívnymi premenami porfýrového systému (Hanes et al., 2010). Na základe tvaru a reliktov mafických minerálov a vývoja základnej hmoty Koděra et al. (2010) charakterizovali materskú intrúziu ako amfibolicko-pyroxénický andezitový/dioritový porfýr, ktorý sa výrazne líši od skôr opísaných dioritových porfýrov až kremitých monzonitov intruzívneho komplexu Kalinka (Konečný et al., 1998). V roku 2011 firma EMED odvrátila vrt DVE-51 hĺbky 761,4 m, ktorý v spodnej časti overil slabšie premenený dioritový porfýr materskej intrúzie, ktorý má variabilne zachované pôvodné magmatické minerály a štruktúry. To umožňuje presnejšiu charakteristiku materskej intrúzie vrátane niektorých jej petrologických aspektov.

### METODIKA

Detailná optická mikroskopia piatich leštených výbrusov z metrží 705,8, 716,0, 737,3, 757,0 a 759,8 m je nevyhnutým základom. Obrazy v odrazených elektrónoch, EDS identifikácia minerálov a WDS elektrónové mikroanalýzy boli realizované na prístroji CAMECA SX-100 v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra za asistencie dr. Ivana Holického. Analýza silikátových minerálov a Fe-Ti oxidov prebehla za štandardných podmienok – urýchľovacie napätie 15 kV a prúd 20 nA, merania na čiarach  $K\alpha$  kalibrovaných na štandardoch: Si, Ca – wollastonit, Ti – TiO<sub>2</sub>, Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe – fayalit, Mn – rodonit, Mg – MgO, Na – albit, K – ortoklas, Cr – chromit, P – apatit, Zn – willemite, Ni – Ni, V – V a  $L\alpha$  čiarach: Ba – barit, Sr – SrTiO<sub>3</sub>. Titán pre aplikáciu Ti-kremeňového termometra bol meraný pri prúde 180 nA súčasne na dvoch spektrometroch v piatich cykloch po 1 minúte, s presnosťou  $\pm 8 - 11$  ppm v závislosti na koncentrácii Ti.

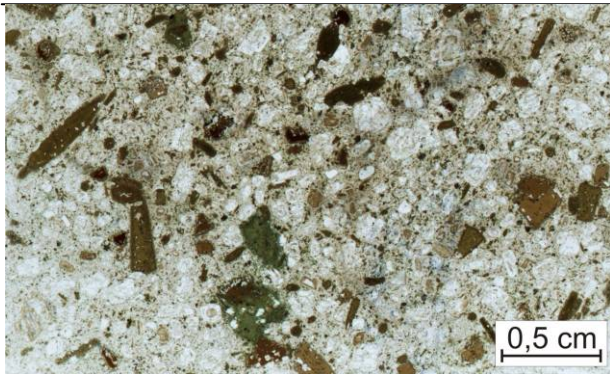
Izotopovú analýzu O a H monominerálnych frakcií amfibolu a biotitu sme vykonali v laboratóriách SUERC (Glasgow, UK). Analýzy izotopového zloženia kyslíka boli uskutočnené pomocou laserovej fluorinácie, izotopové zloženie vodíka pomocou termálnej extrakcie vody a konverzie H<sub>2</sub> na chróme pri 800°C.

V záujme stanovenia PT podmienok vývoja magmy a jej kryštalizácie sme aplikovali termobarometriu. Výber termometrov a barometrov bol daný reliktnými primárnymi magmatickými minerálmi – plagioklasu, ortoklasu, kremeňa, amfibolu, biotitu, magnetitu a ilmenitu. Pre stanovenie teploty a tlaku sme použili termometre/termobarometre plagioklas-amfibol (Blundy a Holland, 1990; Holland a Blundy, 1994; Schmidt, 1992; Anderson a Smith, 1995) vo forme Excel tabuľky spracovanej Andersonom ([http://www.minsocam.org/MSA/RIM/RiM69\\_Ch04\\_hbld\\_plag\\_thermo-jla.xls](http://www.minsocam.org/MSA/RIM/RiM69_Ch04_hbld_plag_thermo-jla.xls)), plagioklas-K-živec (Putirka, 1983; [http://www.minsocam.org/MSA/RIM/RiM69\\_Ch03\\_two-feldspar\\_T.xls](http://www.minsocam.org/MSA/RIM/RiM69_Ch03_two-feldspar_T.xls)), Fe-Ti oxidy (Ghiorso and Evans, 2008; online computation at <http://ctserver.ofm-research.org/OxideGeotherm/OxideGeotherm.php>) a Ti v kremeni (Thomas et al., 2010).

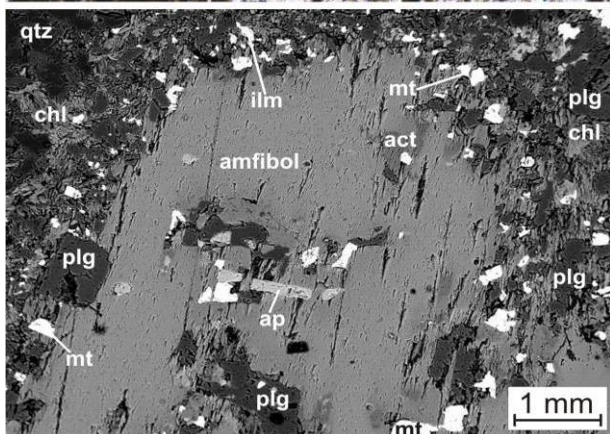
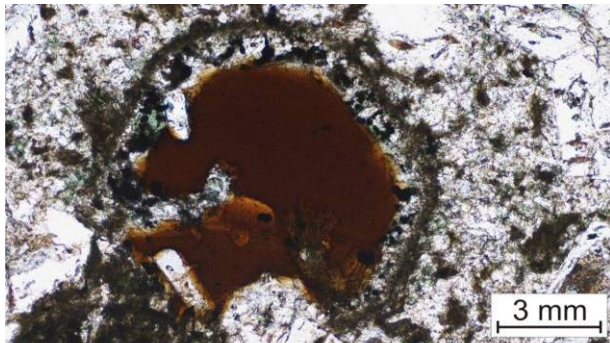
### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Petrografia

Materská intrúzia Au-porfýrového systému Biely vrch je v hĺbke 700 – 760 m reprezentovaná biotiticko-amfibolickým dioritovým porfýrom s výrastlicami amfibolu, biotitu, plagioklasu a zriedkavého kremeňa (obr. 1). Výrastlice pyroxénov neboli identifikované a to ani ako pseudomorfózy sekundárnych minerálov. Výrastlice hnedého amfibolu a biotitu majú vyvinutý výrazný reakčný lem tvorený agregátom plagioklasu, magnetitu, mafického minerálu preme-



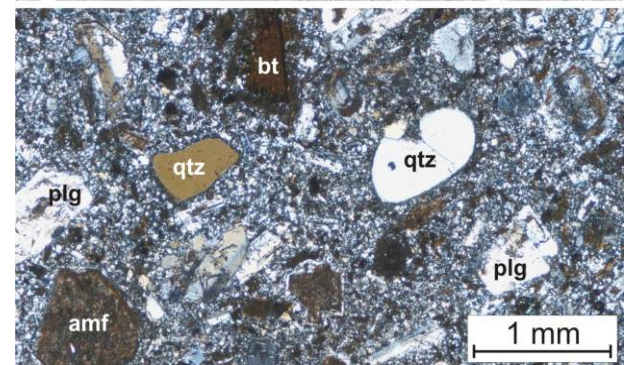
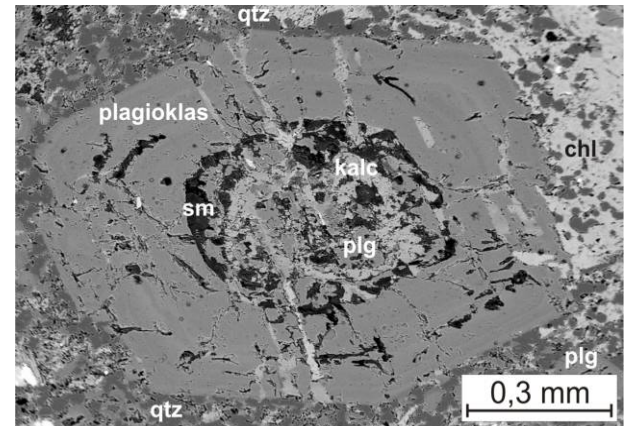
Obr. 1 Mikrofoto biotiticko-amfibolického dioritového porfýru materskej intrúzie Au-porfýrového ložiska Biely vrch. Vzorka DVE-51\_716,0 m. (foto J. Lexa)



Obr. 2 Hore: výrastlica biotitu s výrazným reakčným lemom, DVE-51\_716,0 m (foto J. Lexa); dole: výrastlica amfibolu s reakčným lemom plagioklasu, magnetitu, ilmenitu a Fe-chloritu, DVE-51\_757,0 m; amfibol uzatvára plagioklas, apatit, magnetit, ilmenit a sklo (BSE obraz I. Holický).

neného na Fe-chlorit (pyroxén?) a zriedkavého ilmenitu (obr. 2). Biotit uzatvára plagioklas a apatit, v amfibole sú uzavreniny plagioklasu, biotitu, magnetitu, ilmenitu, apatitu a skla rýolitového zloženia. Výrastlice plagioklasu sú zonálne (obr. 3), často s bázičkším jadrom, prevládajúcou oscilačnou zonálnosťou a kyslým lemom. Oscilačná zonanosť varíruje v rozmedzí zloženia An65 až An45, zloženie kyslého lemu a plagioklasu v základnej hmote je okolo An35. Výrastlice kremeňa sú intenzívne korodované (obr. 3). Je pravdepodobné, že pred koróziou boli väčšie a zastúpené vo väčšom množstve. Vo forme

mikrovýrastlic sú akcesoricky zastúpené apatit, Ti-magnetit a ilmenit. Základná hmota porfýru je mikrohypidiomorfne až mikroalotriomorfne zrnitá, zložená z kyslého plagioklasu (okolo An35), kremeňa, sporadického K-živca, mafických minerálov nahradených Fe-chloritom a sporadického magnetitu/ilmenitu.



Obr. 3 Hore: výrastlica zonálneho plagioklasu s An-bohatým jadrom nahradeným sekundárnymi minerálmi (BSE obraz I. Holický); dole: silno korodované výrastlice kremeňa; DVE-51\_716,0 m (foto J. Lexa)

Hornina je postihnutá premenami variabilnej intenzity. Najvýraznejšia je aktinolitizácia amfibolu, chloritizácia amfibolu, biotitu a mafických minerálov v reakčných lemoch a v základnej hmote (pyroxénov?). Bázičné zóny plagioklasu sú nahradané karbonátom a smektitom a ilmenit je zatlačovaný titanitom a rutilom. Premeny sú sprevádzané žilkami kremeňa s aktinolitom, biotitom, magnetitom, chloritom a epidotom variabilne obohateným o prvky vzácnych zemín.

#### Termobarometria

Fe-Ti termometria aplikovaná na 14 magnetit-ilmenitových párov v uzavreninách výrastlic amfibolu vzorky DVE-51\_716,0 m poskytla v jednom prípade vierohodnú teplotu 718 °C,  $\log f_{O_2}(NNO) = 0,80$  a aktivitu  $TiO_2 = 0,74$ . Ostatných 13 párov malo narušené zloženie ilmenitu čiastočnou premenou na leukoxén. Analýzy drobných magnetitov a ilmenitov vtrúsených v kremennej žilke vzorky DVE-1\_101,5 m umožnilo kombináciou hodnotiť 18 magnetit-ilmenitových párov. Vypočítané teploty



sa pohybujú v intervale 711–586 °C so strednou hodnotou 672 °C a smerodajnou odchýlkou 51 °C.  $\text{Log}/\text{O}_2(\text{NNO})$  varíruje v rozmedzí -0,88 až +1,74 so strednou hodnotou 0,28 a smerodajnou odchýlkou 0,5. Aktivita  $\text{TiO}_2$  varíruje v rozmedzí 0,45–0,68 so strednou hodnotou 0,62 a smerodajnou odchýlkou 0,07. Zo 40 magnetit-ilmenitových párov reprezentujúcich agregáty v základnej hmote a reakčných lemoch amfibolu a biotitu, len 15 bolo použiteľných pre výpočet teploty. Teploty v intervale 673–364 °C reflektujú vývoj subsolidových a hydrotermálnych procesov.

**Plagioklas-amfibolová termobarometria** bola aplikovaná na kontakty výrastlíc a uzavreniny plagioklasu v amfibole vo vzorkách DVE-51\_716,0 a DVE-51\_757,0 m. Celkove bolo zmeraných 9 párov. Teploty vypočítané podľa algoritmu Hollanda a Blundyho (1994), respektíve Andersona a Smitha (1995) varírujú v intervale 761–698 °C, respektíve 733–660 °C, so strednou hodnotou 733 °C, respektíve 703 °C a smerodajnou odchýlkou 19 °C, respektíve 22,6 °C. Vypočítané tlaky varírujú v intervale 7,5–4,4 kbar so strednou hodnotou 5,8 kbar a smerodajnou odchýlkou 0,9 kbar.

**Dvojživcová termometria** piatich párov živcov poskytla v jednom prípade údaj o teplote kryštalizácie základnej hmoty. Pár reprezentujúci drobný K-živcov uzavretý v kyslom leme výrastlice plagioklasu poskytol teplotu 695 °C.

**Ti-kremeňová termometria** bola aplikovaná na korodované výrastlice kremeňa a alotriomorfný kremeň základnej hmoty. Pre výpočet teplôt kremeňa žiliek a základnej hmoty sme aplikovali tlak 0,26 kbar, korešpondujúci s plytkým umiestnením intrúzie (Koděra et al., 2010). Aktivitu  $\text{TiO}_2 = 0,62$  sme odvodili z výsledkov Fe-Ti termometrie. Vypočítané teploty zo šiestich meraní kremeňov základnej hmoty varírujú v intervale 598–698 °C so strednou hodnotou 662 °C a smerodajnou odchýlkou 36 °C. Tento teplotný rozsah sa prekrýva s teplotným rozsahom kryštalizácie kremenných žiliek na ložisku. Podľa výsledkov geotermometrie Ti v kmeni (Koděra et al., 2012) najstaršie žilky alebo časti žiliek tu kryštalizovali v intervale 609–711 °C (stredná hodnota 683 °C).

**Ti-kremeňová barometria.** Obsahy Ti v kmeni výrastlíc, ktoré pravdepodobne kryštalizovali ešte v magmatickom rezervoári, bolo možné použiť ako barometer. Umožnili nám to známe údaje o teplote kryštalizácie (~718 °C) a aktivite  $\text{TiO}_2$  (~0,74), ktoré boli odvodené ako stredné hodnoty z plagioklas-amfibolovej a Fe-Ti termometrie analyzovanej vzorky. Výpočet poskytol tlak v magmatickom rezervoári 7,5 kbar,

odpovedajúci litostatickému tlaku v hĺbke asi 28 km.

### Zloženie taveninových inklúzií v amfibole

Taveniny v inklúziách vystupujú samostatne alebo v asociácii s apatitom, magnetitom, ilmenitom, biotitom a/alebo plagioklasom. Spravidla je v tavenine aj bublinka pary. Taveniny sú ryolitového zloženia (tab. 1).

| ana | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | suma  |
|-----|------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|-------|
| 25  | 74,44            | 12,8                           | 0,61 | 0,35 | 3,11              | 5,98             | 97,4  |
| 26  | 75,3             | 12,9                           | 0,60 | 0,33 | 3,15              | 5,88             | 98,3  |
| 87  | 72,0             | 16,9                           | 0,59 | 3,05 | 3,33              | 4,18             | 100,3 |
| 88  | 77,9             | 12,4                           | 0,81 | 0,38 | 2,66              | 5,56             | 100,0 |
| 89  | 80,9             | 12,5                           | 0,67 | 0,29 | 1,81              | 4,68             | 101,2 |
| 117 | 81,3             | 10,4                           | 0,75 | 0,13 | 2,17              | 4,16             | 99,1  |
| 118 | 79,1             | 11,5                           | 0,61 | 2,76 | 2,10              | 3,04             | 99,3  |

Tab. 1 Zloženie taveninových inklúzií vo výrastliciach amfibolov vo vzorke DVE-51\_716,0 m.  $\text{FeO} = \text{FeO}_{\text{total}}$

### Izotopy O a H v amfibole a biotite

Izotopové zloženie kyslíka a vodíka z vyseparovaných výrastlíc sa pohybuje v rozsahu 6,5 až 6,7‰  $\delta^{18}\text{O}$  a -133 až -119‰  $\delta\text{D}$  pri biotite a 6,5 – 7,3‰  $\delta^{18}\text{O}$  a -114 až -99‰  $\delta\text{D}$  pri amfibole. Mierne nižšie hodnoty sa zistili pre amfibol postihnutý aktinolitizáciou (6,0‰  $\delta^{18}\text{O}$  a -121‰  $\delta\text{D}$ ). Izotopové zloženie rovnovážneho fluida bolo vypočítané pre teplotu 718 °C. Hodnoty  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$  pre biotit (9,0 až 9,2‰) a amfibol (8,7 až 10,0‰) odpovedajú magmatickej vode felzických tavenín. Hodnoty  $\delta\text{D}_{\text{fluid}}$  sú podstatne nižšie (biotit: -73 až -87‰, amfibol: -76 až -98‰) ako má voda v takýchto taveninách, čo je dôsledkom Rayleighovej frakcionácie izotopov vodíka odplyňovaním magmy v otvorenom systéme (Taylor, 1997).

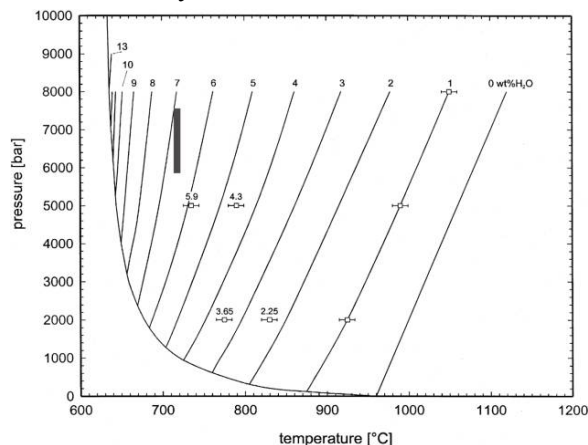
### Diskusia

Výrazné reakčné lemy amfibolov a biotitov a prítomnosť intenzívne korodovaných výrastlíc kremeňa poukazujú na vývoj magmy v podmienkach vyššieho tlaku. Fe-Ti termometria (1 pár) a plagioklas-amfibolová termometria (9 párov) poukazujú na finálnu rovnováhu výrastlíc zhruba pri teplote 718 ± 30 °C. Tejto teplote termometria Ti v kmeni odpovedá pri danej aktivite  $\text{TiO}_2$  tlak 7,5 Kbar. Tlaky vypočítané z plagioklas-amfibolového termobarometra sú o niečo nižšie v intervale 4,4–7,5 Kbar so strednou hodnotou 5,8 kilobaru. Do dnešnej pozície bola magma umiestnená pri teplote okolo 700 °C, čo vyplýva z teploty plagioklas-K-živcového páru (695 °C) a maximálnych teplôt epigenetických kremeňových žiliek. Nižšie teploty kremeňa základnej hmoty odpovedajú subsolidovej reekvilibrácii.

Skutočnosť, že hornina neobsahuje výrastlice pyroxénov, ale len hojné výrastlice biotitu



a amfibolu poukazuje na relatívne vodou nasýtenú magmu. Ako dokladá obr. 4 vyššie uvedenému tlaku a teplote odpovedá nasýtenie vodou na úrovni 6,5–7,0 hmot.%. Vysoký stupeň nasýtenia fluidmi potvrdzujú izotopové analýzy O a H v amfibole a biotite, ktoré indikujú odplyňovanie magmy v otvorenom systéme.



Obr. 4 Pozícia magmy materskej intrúzie v diagrame rozpustnosti vody v subaluminóznej granitovej tavenine (podľa Holtza et al., 2001).

Vysoký stupeň diferenciácie taveniny v záverečnom štádiu vývoja magmy indikuje rýolitové zloženie taveninových inklúzií v amfibole. Variabilita zloženia je pravdepodobne odrazom nehomogenity magmy, zmien zloženia v priebehu kryštalizácie výrastlíc amfibolov, alebo modifikácie zloženia po uzavretí dorastaním amfibolu a uzavretých minerálov. Diferenciácia taveniny je podmienená kryštalizáciou a frakcionáciou? amfibolu s nízkym obsahom SiO<sub>2</sub>.

## ZÁVER

Materská intrúzia Au-porfýrového ložiska Biely vrch reprezentovaná biotiticko-amfibolickým andezitovým/dioritovým porfýrom sa diametrálne líši od väčšiny doteraz známych intrúzií amfibolicko-pyroxénických dioritových porfýrov až monzodioritov intruzívneho komplexu Kalinka, ktoré sú nositeľom rudimentárnej Cu-Mo porfýrovej mineralizácie a vysokosulfidačných hydrotermálnych systémov (Konečný et al., 1998). Finálny vývoj magmy materskej intrúzie prebiehal pri teplote okolo 720 °C a tlaku 5,5–7,5 Kbar, pravdepodobne na báze spodnej kôry. Magma dosiahla vysoký stupeň diferenciácie a nasýtenia fluidmi (najmä H<sub>2</sub>O) na úrovni 6,5–7,0 hmot. %. Magma javí príbuznosť s andezitmi/porfýrmi s akcesorickým granátom, ktorých intrúzie sú na iných lokalitách nositeľom prejavov Au-porfýrovej mineralizácie (napr. Kráľová v stratovulkáne Javorie.

**Podakovanie:** Práca bola podporená projektom APVV 0537-10. Fírme EMED Slovakia s.r.o. ďakujeme za prístup k vrtným jadrám.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Anderson, J.L., Smith, D.R., 1995: The effect of temperature and oxygen fugacity on Al-in-hornblende barometry. *Am. Mineral.* 80, 549–559.
- Blundy, J.D., Holland, T.J.B., 1990: Calcic amphibole equilibria and a new amphibole-plagioclase geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 104, 208–224.
- Ghiorso, M.S., Evans, B.W., 2010: Thermodynamics of Rhombohedral Oxide Solid Solutions and a Revision of the Fe-Ti Two-oxide Geothermometer and Oxygen-barometer. *American J. of Science*, 308, 957–1039.
- Hanes, R., Bakos, F., Fuchs, P., Žitňan, P., Konečný, V., 2010: Exploration results of Au porphyry mineralizations in the Javorie Stratovolcano. *Mineralia Slov.*, 42, 15–33
- Holland, T., Blundy, J., 1994: Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 116, 433–447.
- Holtz, F., Johannes, W., Tamic, N., Behrens, H., 2001: Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: a reevaluation and implications. *Lithos*, 56, 1–14.
- Koděra, P., Lexa, J., Konečný P., 2012: Aplikácia minerálnych geotermometrov na stanovenie podmienok vzniku Au-porfýrového ložiska Biely vrch (v tomto zborníku).
- Konečný, V., Bezák, V., Halouzka, R., Konečný, P., Mihaliková, A., Marcin, D., Iškárová, E., Panáček, A., Štohl, J., Žáková, E., Galko, I., Rojkovičová, E., Onačila, D., 1998: Vysvetlivky ku geologickej mape Javoria 1 : 50 000. Geologická služba Slovenskej republiky, Bratislava, 304 p.
- Putirka, K.D., 2008: Thermometers and barometers for volcanic systems. In Putirka, K.D and Tepley III, F.J. (eds.): *Minerals, Inclusions and volcanic processes. Review in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 9, 61–120.
- Schmidt, M.W., 1992: Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: an experimental calibration of the Al-in-hornblende barometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 110, 304–10.
- Thomas, J.B., Watson, E.B., Spear, F.S., Shemella, P.T., Nayak, S.K., Lanzirotti, A., 2010: Titanium under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 160, 743–759.

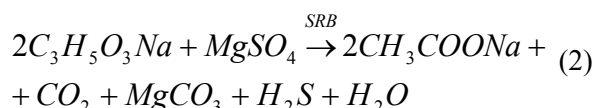
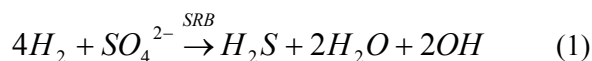
# BAKTERIÁLNA TRANSFORMÁCIA SÍRANOV

Alena Luptáková

Ústav geotechniky SAV, 043 53 Košice, [luptakal@saske.sk](mailto:luptakal@saske.sk)

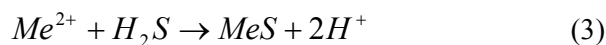
## Úvod

Základným metabolickým procesom síran-redukujúcich baktérií (SRB) je anaeróbna redukcia síranov, kde donorom elektrónov je organický substrát (laktát, malát a pod.) alebo plynný vodík a akceptorom elektrónov sírany (Odom a Singleton, 1993; Castro et al., 2000). Vzhľadom na anorganický alebo organický charakter energetického zdroja SRB poznáme autotófnu (reakcia 1) a heterotófnu redukciu síranov (reakcia 2):

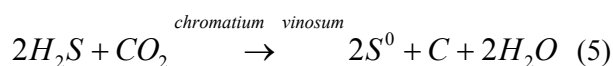
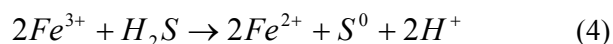


SRB v procese anaeróbnej redukcie síranov produkujú plynný sulfán, ktorý môže byť následne použitý na:

- prípravu sulfidov kovov, selektívnou precipitáciou ťažkých kovov (Tabak et al., 2003; Kaksonen a Puhakka, 2007; Luptáková et al., 2012) z priemyselných odpadových vôd, pretože sulfán vo vodnom roztoku v závislosti od pH prostredia, reaguje s kationmi ťažkých kovov ( $Me^{2+}$  -  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  a pod.) za vzniku málo rozpustných sulfidov kovov, čo popisuje rovnica (3):



- prípravu elementárnej síry, pretože bakteriálne vyprodukovaný sulfán môže byť chemicky (rovnica 4) alebo bakteriálne (rovnica 5) oxidovaný na síru:



Rovnice (1), (2) a (3) sú podstatou biologických metód odstraňovania síranov a ťažkých kovov z priemyselných odpadových vôd (najmä z kyslých banských vôd) a taktiež biologickej transformácie síranov (reakcia (2)).

Predmetom štúdia bolo experimentálne overiť možnosť bakteriálnej transformácie odpadového sádrovca nachádzajúceho sa v tzv. stabilizáte, t.j. v konečnom odpadovom produkte z desulfurizácie spalín zo spaľovania fosilných palív, s využitím SRB za účelom recyklácie odsírovacieho prostriedku – vápenca, ako aj výroby elementárnej síry z bakteriálne vyprodukovaného sulfánu.

## MATERIÁL A METODIKA

V práci boli použité SRB vyizolované metódou podľa J. Postgate (Postgate, 1984) zo vzorky minerálnej pitnej vody (prameň Gajdovka - lokalita Košice - sever).

Ako zdroj sádrovca bola aplikovaná vzorka „stabilizátu“ z elektrárne Vojany s nasledovným zložením: 40,84 %  $CaSO_4$ , 22,70%  $SiO_2$ , 10,70%  $Al_2O_3$ , 4,26%  $Fe_2O_3$ , 3,00%,  $CaO$ , strata žíhaním 18,50%.

Pre kultiváciu SRB bolo použité selektívne živné médium DSM-63 Postgate's C médium, ale bez obsahu síranov, s nasledovným zložením:  $K_2HPO_4$  0,5 g/l,  $NH_4Cl$  1 g/l,  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  0,1 g/l,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  0,3 g/l,  $C_3H_5O_3Na$  2,0 g/l,  $C_2H_3O_2SNa$  0,1 g/l a  $C_6H_8O_6$  0,1 g/l.

Pre chemickú oxidáciu bakteriálne vyprodukovaného sulfánu, bol použitý roztok s obsahom  $Fe^{3+}$  kationov, pripravený z  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  (stupeň čistoty p. a.) o koncentracii 8g  $Fe^{3+}$ /l.

Koncentrácia síranov v priebehu kultivácie SRB t.j. síran-redukcie, bola sledovaná nefelometricky (APHA, 1989) vo forme koloidného  $BaSO_4$  pri vlnovej dĺžke 420 nm. Vznik a prítomnosť sulfánu boli sledované orientačnou skúškou (reakcia  $Cu^{2+}$  so sulfánom v kyslom prostredí za vzniku hnedého zafarbenia t.j.  $CuS$ , ktorého intenzita je úmerná množstvu sulfánu. Kvalitatívne chemické zloženie „stabilizátu“ pred a po aplikácii SRB bolo skúmané kvalitatívnou RTG analýzou a bodovou energiovo-disperznou analýzou (EDS). Pevné vzorky boli pred EDS analýzou pokovované s Au.

Kultivácia SRB prebiehala v hermeticky uzatvorenom reaktore, za použitia kvapalného selektívneho živného média pre rast SRB (Postgate's C médium) bez obsahu síranov, pri

teplote 30°C, hodnote pH 7,5, s 10% inokulom SRB, za stacionárnych diskontinuálnych podmienok v anaeróbnom prostredí (inertný plyn – dusík). Návažok sádrovca bol 20g a objem kvapalnej fázy 500ml. Po uplynutí 40 dní kultivácie SRB, nasledovalo oddelenie tuhej fázy od kvapalnej filtráciou, jej vysušenie a identifikácia zmien kvalitatívnou RTG analýzou. V priebehu všetkých experimentov bola sledovaná koncentrácia síranov, hodnoty pH, prítomnosť sulfánu a SRB. Abiotické experimenty boli realizované za rovnakých podmienok, ale bez prítomnosti SRB.

Produkcia síry z bakteriálne vyprodukovaného sulfánu prebiehala po ukončení kultivácie SRB kontinuálnym privádzaním plynnej fázy pomocou inertného plynu (dusíka) z reaktora do nádoby naplnenej roztokom s obsahom  $Fe^{3+}$ , v ktorej dochádzalo k precipitácii síry.

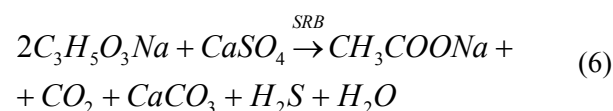
## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Bakteriálna transformácia síranov

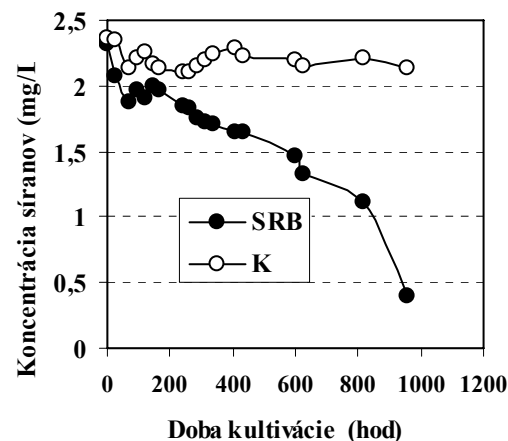
Vznik čiernych precipitátov FeS podľa rovníc (2) a (3), prítomnosť sulfánu, senzorická detekcia klasického zápachu po sulfáne a prítomnosť SRB, boli pri kultivácii SRB v reaktore (spozorované po uplynutí 3-4 dni od začiatku experimentu, a dokazujú tak rast SRB. Za abiotických podmienok tieto vyššie uvedené pozorovania neboli zaznamenané.

Zmeny koncentrácie síranov v kvapalnej fáze počas kultivácie SRB, v prítomnosti „stabilizátu“ ako zdroja síranov pre rast SRB, v priebehu 40 dní trvania experimentu, sú uvedené na Obr. 1. Zaznamenané zmeny poukazujú na aktívnu účasť SRB pri redukcii síranov (uvoľňovaných zo „stabilizátu“) na sulfán. V abiotickej kontrole boli zaznamenané len zanedbateľné zmeny, ktoré mohli súvisieť prirodzenou ale nízkou rozpustnosťou  $CaSO_4$  v aplikovanom živnom médiu.

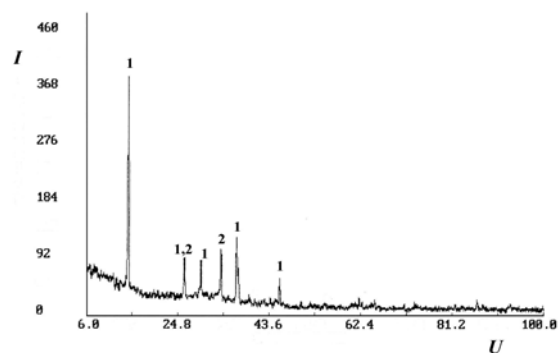
Výsledky kvalitatívnej RTG analýzy pôvodného „stabilizátu“ a bakteriálne upraveného t.j. transformovaného „stabilizátu“ sú zobrazené na Obr. 2. a Obr. 3. Poukazujú na jeho významné kvalitatívne zmeny, iniciované SRB. Síry z pôvodnej majoritnej zložky „stabilizátu“ –  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (Obr. 2), boli pravdepodobne podľa rovnice (6) zredukované resp. transformované prostredníctvom SRB za vzniku sulfánu, čo potvrdzuje, teda zániku  $CaSO_4$  a vzniku novej fázy  $CaCO_3$  (Obr. 3).



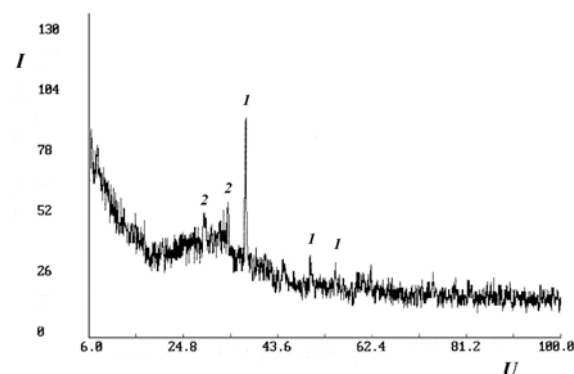
Túto skutočnosť dokumentuje aj Obr. 4, ktorý zobrazuje záznam kvalitatívnej RTG analýzy stabilizátu, po ukončení kontrolného experimentu za abiotických podmienok, pretože je zhodný s Obr. 2, teda s kvalitatívnou RTG analýzou pôvodného stabilizátu.



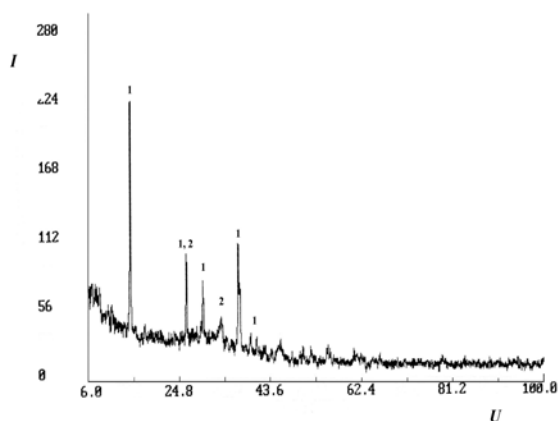
Obr. 1 Zmeny koncentrácie síranov v priebehu kultivácie síran-redukujúcich baktérií pri použití sádrovca zo „stabilizátu“ ako zdroja síranov. SRB – síran-redukujúce baktérie, K– abiotická kontrola



Obr. 2 Kvalitatívna RTG analýza „stabilizátu“ pred aplikáciou síran-redukujúcich baktérií; I – intenzita, U – 2-theta uhol, 1 –  $CaSO_4 \cdot H_2O$ , 2 –  $SiO_2$



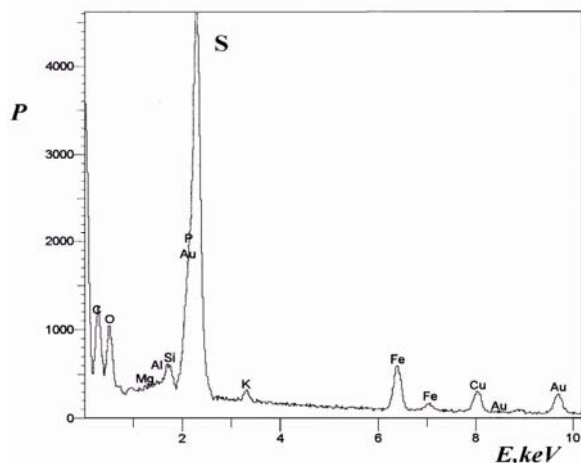
Obr. 3 Kvalitatívna RTG analýza tuhej fázy vzniknutej pôsobením SRB na „stabilizát“; I – intenzita, U – 2-theta uhol, 1 –  $CaCO_3$ , 2 –  $SiO_2$



Obr. 4 Kvalitatívna RTG analýza tuhej fázy vzniknutej za abiotických podmienok;  $I$  – intenzita,  $U$  –  $2$ -theta uhol, 1 –  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{SiO}_2$

### Produkcia síry

Pozitívny priebeh produkcie elementárnej síry z bakteriálne vyprodukovaného sulfátu pomocou  $\text{Fe}^{3+}$  katiónov podľa rovnice (4) potvrdzuje záznam kvalitatívnej bodovej energiovo-disperznej analýzy vznikajúcich precipitátov (Obr. 5).



Obr. 5 Kvalitatívna bodovo energiovo-disperzná analýza precipitátov, vznikajúcich z bakteriálne vyprodukovaného sulfátu pomocou  $\text{Fe}^{3+}$  katiónov;  $P$  – počet impulzov,  $E$  – energia

### ZÁVER

Aplikácia získaných poznatkov by v reálnych podmienkach mohla byť veľkým prínosom pre ekológiu procesov výroby elektrickej energie v tepelných elektrárnach, nakoľko by umožnila znížiť objem deponovaného stabilizátu a spotrebu desulfurizačných aditív (vápenca). Prezentované teoretické poznatky ako aj experimentálne výsledky poukazujú na bakteriálnu transformáciu síranov sádrovca zo stabilizátu, a tým aj na možnosť recyklácie desulfurizačného aditíva – vápenca, v spojení s výrobou elementárnej síry.

**Pod'akovanie:** Článok vznikol za finančnej podpory v rámci riešenia projektov VEGA 2/166/11 a APVV-0252-10.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- APHA, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 17th edition, American Public Health Association, USA, Washington D.C., 1989.
- Castro, H.F., Williams, N.H., Ogram, A., 2000: Phylogeny of Sulfate-reducing bacteria. *FEMS Microbiology Ecology*, 31, 1–9.
- Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A., 2007: Sulfate Reduction Based Bioprocesses for the Treatment of Acid Mine Drainage and the Recovery of Metals. *Eng. Life Sci.*, 7, 6, 541–564.
- Luptakova, A., Ubaldini, S., Fornari, P., Macingova, E., 2012: Physical-chemical and Biological-chemical Methods for Treatment of Acid Mine Drainage. *Chemical Engineering Transactions*, 28, 115–120.
- Odom, J.M. & Singleton, R., 1993: *The Sulfate-Reducing Bacteria: Contemporary Perspectives*. USA: Springer-Verlag New York Inc., 289 p.
- Postgate, J.R., 1984: *The sulphate-reducing bacteria*, 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- Tabak, H.H., Scharp, R., Burckle, J., Kawahara, F.K., Govind, R., 2003: Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals: Metal precipitation for recovery and recycle. *Biodegradation*, 14, 423–436.

## HODNOTENIE FLUVIÁLNYCH SEDIMENTOV Z HĽADISKA OBSAHU A MOŽNÉHO ŠÍRENIA ROPNÝCH LÁTOK (MODELOVÁ LOKALITA)

Juraj Macek

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

### ÚVOD

Cieľom práce je analyzovať obsah nepolárnych extrahovateľných látok v pôde. Vysoké obsahy NEL v médiu sú očakávané najmä vzhľadom k lokalite, ktorá je silne urbanizovaná a ovplyvnená únikom ropných látok veľkého rozsahu z dvoch prevádzok (havária ropnej rafinérie, opravovňa priemyselných strojov). Zvodnené štrky a piesky kvartéru sú veľmi dobre priepustné, pričom za obdobie posledných 50 rokov sa NEL prúdením podzemnej vody smerom na severo-východ, východ a juho-východ preukázateľne rozšírili na ploche cca 30 ha.

Vrstevná heterogenita zvodnenej vrstvy spôsobená striedaním priepustnejších vrstiev s menej priepustnými spolu s vlastnou anizotropiou prostredia podmienenou orientáciou sedimentovaných častíc ovplyvňuje hydraulickú aktivitu prostredia a prejavuje sa väčšou priepustnosťou v horizontálnom smere ako vo vertikálnom.

### METODIKA

Na sledovanom území sa v dôsledku geotektonického vývoja vytvorili dve stratigraficky aj litologicky odlišné súvrstvia (Maloveský, 2002): neogén (panónske až pontské sedimenty - íly, piesky, štrky) a kvartér (fluviálne sedimenty - štrk, hlina, piesok, organické sedimenty; antropogénne uloženy - navážky, stavebný a priemyselný odpad).

V neogénnom súvrství sa nachádzajú polohy nepriepustných ílov s polohami priepustných sedimentov, ako sú rôznorodé piesky, ojedinele štrky umožňujúce vznik podzemných vôd s napätou hladinou.

Koeficient filtrácie kvartérnych štrkov sa pohybuje v hodnotách 1 až  $8 \cdot 10^{-3}$  m/s, pričom sa môžu akumulovať veľké množstvá podzemnej vody s voľnou hladinou. Aj keď z geologického hľadiska tvoria štrky jednotný komplex, z hydrogeologického a hydraulického hľadiska nie sú

jednotné. Vzhľadom na premenlivé hydrogeologické podmienky pri ich sedimentácii v horizontálnom ako aj vertikálnom zmysle, obsahujú štrky rôzne množstvo pieskov, pričom sa mení aj ich zrnitosť a následne filtračné parametre.

Odber vzoriek prebiehal bezjadrovým vrtaním v rozstupoch 10 x 10 metrov. Bolo odobratých 71 vzoriek pôdy z troch hĺbkových úrovní na stanovenie obsahu NEL infračervenou spektroskopiou v sušine a vo výluhoch. Hĺbka vrtov bola v úrovniach 50 cm, 300 cm a 500 cm od zemského povrchu v rozmedzí 2–7 metrov v závislosti od podmienok v teréne. Zemevrtné náradie tvorila kolóna dutých špirál, zarážacia pažnicová kolóna so vzorkovačom pôdy a rozoberateľnými vzorkovačmi na pôdu a podzemnú vodu.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

V odobratých vzorkách boli stanovené obsahy NEL v sušine v rozmedzí 12 až 10010 mg.kg<sup>-1</sup>. Priemerná hodnota 531 mg.kg<sup>-1</sup> je skreslená dvoma extrémnymi hodnotami z vrtov 6 a 4 (Tab. 1). Zo zvyšných 69 hodnôt sa 65 nachádza v intervale do 1000 mg.kg<sup>-1</sup> a posledné štyri medzi 1000–2100 mg.kg<sup>-1</sup>. Vynechaním extrémnych hodnôt sa dostaneme k priemernému obsahu NEL v sušine 288 mg.kg<sup>-1</sup>.

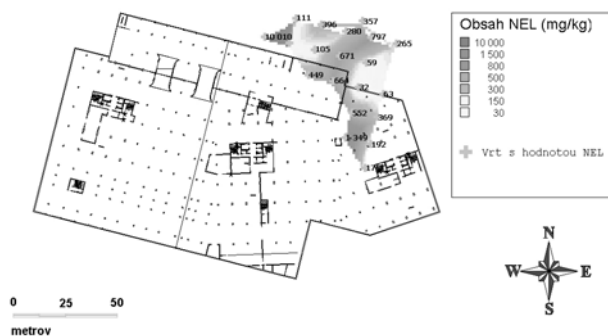
| Hĺbka       | vrt1 | vrt2 | vrt3 | vrt4 | vrt5 | vrt6  |
|-------------|------|------|------|------|------|-------|
| <b>0,5m</b> | 112  | 170  | 313  | 318  | 227  |       |
| <b>3,0m</b> | 111  | 396  | 280  | 797  | 265  | 10010 |
| <b>5,0m</b> | 64   | 25   | 219  | 7841 | 105  | 67    |

Tab. 1 Obsahy NEL v vzorkách z vrtov 1–6(mg/kg)

Na základe spracovania a vyhodnotenia získaných údajov o obsahu NEL v podloží na modelovej lokalite je zrejmé, že vrstva s najvyšším stupňom kontaminácie sa nachádza v hĺbke 300 cm (Obr. 1).



Obsah NEL na modelovej lokalite v hĺbke 300 cm



Obr. 1 Obsahy NEL v hĺbkovom profile 300 cm

Bola v nej nameraná maximálna hodnota NEL v sušine ( $10010 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) ako aj maximálna hodnota pre výluh NEL (Tab. 2).

| Hĺbka | vrt1 | vrt2 | vrt3 | vrt4 |
|-------|------|------|------|------|
| 0,5m  | 0,04 | 0,05 | 0,03 | 0,06 |
| 3,0m  | 0,08 | 0,04 | 0,1  | 0,04 |
| 5,0m  | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,08 |

Tab. 2 Obsahy NEL vo výluhoch z vrtov 1–4 ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

Najnižší obsah ropných látok je podľa výsledkov meraní v hĺbke 50 cm, výsledky pre tretiu (najhlbšiu) úroveň vrtov majú stredné hodnoty. Interolačné modely dokazujú pozvoľný prestup NEL horninovým prostredím a adsorpčný účinok ílových vrstiev v rozmedzí dvoch až štyroch metrov pod povrchom, kde sa nachádza najväčšiu časť kontaminantov. Organické látky prenikli hornou vrstvou antropogénnych naváziek, avšak do hĺbky 5 metrov sa dostala už iba menšia časť. Mrak znečistenia má s klesajúcou hĺbkou plošne rozširujúci sa charakter, avšak obsah NEL je klesajúci. Ropné látky v podloží tým pádom pochádzajú z povrchu a nie z kapilárneho vztlínania zo zvodnenej vrstvy, ktorá sa podľa údajov z vykonaných prieskumných vrtov nachádza zhruba v úrovni 6 metrov pod zemským povrchom

## ZÁVER

Obsah NEL v pôde v prevažnej miere spadajú pod  $500 \text{ mg.kg}^{-1}$ , čo reprezentuje hranicu, za ktorou sa pôda označuje minimálne za kontaminovanú. Z celkového počtu 71 vzoriek 12 spadá medzi kontaminované ropnými látkami (obsah NEL vyšší ako  $500 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), z nich 6 presahuje aj limit na sanačný zásah (obsah NEL vyšší ako  $1000 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), ak je preukázané riziko migrácie znečistenia do okolia a možnosť poškodenia ďalších zložiek životného prostredia. Na základe hodnôt výluhov z 12 prieskumných vrtov je však možné stanoviť riziko ďalšieho šírenia kontaminantov prostredníctvom podzemnej vody ako minimálne. Nakoľko sa na území nevykonali žiadne sanačné zásahy, je to pravdepodobne dôsledkom prirodzených biodegradačných procesov v horninovom prostredí. Vysoká prepracovanosť materiálu minimalizuje jeho možné toxické účinky na živé organizmy.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantovou agentúrou VEGA, Projekt č. 1/0989/12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Kerekeš, R., 2004:** Sanácia ekologickej záťaže v širšom priestore priemyselnej zóny bývalej rafinérie APOLLO Bratislava. Súhrnná technická správa. PIO Keramoprojekt, a.s., Trenčín 10, 23
- Kupka, D., 1997:** Mikrobiálna degradácia ropných uhl'ovodíkov v pôde. Acta Montanistica Slovaca, Ročník 2, č. 3, 279–283
- Maloveský, M., 2002:** Prieskum starej environmentálnej záťaže v území trasy a okolia stavby Most Košická. Manuskript - EnviGeo s.r.o., Banská Bystrica
- Nyer, E.K., 1992:** Practical Techniques In Groundwater And Soil Remediation. Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 16–42
- Škrbič, B., Đurišić-Mladenović, N., Cvejanov, J., 2000:** Evaluation of Soil Pollution at the Oil Refinery Site. XI International Conference "Danube - River of Cooperation", November 2000.

# FYZIKÁLNO MORFOLOGICKÉ A CHEMICKÉ PARAMETRE ANTROZEME NA POVRCHU REKULTIVOVANÉHO NÍZKO-SULFIDICKÉHO ODKALISKA PRI UZAVRETOM LOŽISKU SMOLNÍK

Kristína Mangová<sup>1</sup>, Otilia Lintnerová<sup>1</sup>, Lucia Kořenková<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra ložiskovej geológie, <sup>2</sup>Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, kristina.mangova@gmail.com

## ÚVOD

Odkalisko pri uzavretom Cu-pyritovom ložisku Smolník bolo rekultivované v rokoch 1998-1999, navezením tenkej vrstvy dreveného odpadu na vysušený povrch flotačného kalu. Minerálne zloženie kalu je zastúpené kremeňom, chloritmi, muskovitom, karbonátmi (siderit, dolomit) a pyritom, ktorého celkový obsah nepresahuje 5 hmotnostných percent (Lintnerová et al., 2011), (Lintnerová a Mangová, 2012). Napriek zvetrávaniu pyritu a značnej acidifikácii, ktorá sa prejavovala pred a po rekultivácii, sa na po niekoľkých rokoch odkalisku začala rozvíjať vegetácia. Povrch je pokrytý prevažne náletovou trávnatou vegetáciou, miestami súvislejšou opadavkou z ihličnatých stromov a machmi. Cieľom tejto práce je posúdiť stav pôdotvorného procesu využitím získaných poznatkov o chemických a fyzikálno-morfologických parametroch antrozeme.

## METODIKA

V septembri 2011 boli na odkalisku odobraté vzorky zo 14 bodov podľa vytvoreného pôdneho profilu(A-B-C), ktoré dosahovali rôznu hĺbku. Vo vzorkách boli stanovené základné morfologické znaky (farba, zrnitosť), pôdna reakcia (aktívna  $pH_{H_2O}$  a výmenná  $pH_{KCl}$ ) (podľa Fiala et al., 1999), elektrická konduktivita (EC), celkový obsah uhlíka (TOC), podiel organického a karbonátového uhlíka (TOC, TIC). V Tab. 1 sú uvedené hodnoty len pre uvedený A-humusový horizont. Farba bola určená pomocou Munsell-ových tabuliek. Pre detailné stanovenie zrnitostných frakcií pôdy (piesok, prach, íl) bola použitá pipetovacia metóda (podľa Fiala et al., 1999). Vo vzorkách boli stanovené obsahy železa a ďalších prvkov ako frakcia ditioničitan-citrát-bikarbonátová (DCB) a frakcia oxalátová (OX) podľa metodík Mehra a Jackson (1960) a Smith (1984) in Reuujewik (1995).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hĺbka pôdneho A horizontu sa pohybuje v rozsahu až do 40 cm, obvykle však len od 0 do 10 cm (Tab. 1). Farba sa pohybuje v hnedom odtieni (10YR, hodnoty v rozpätí 3–5) a odtieni sivo-hnedej farby (2,5Y, hodnota 4) (Tab. 1). V pôdnych vzorkách sme zaznamenali slabo kyslú až neutrálnu reakciu. Pri aktívnom pH sa namerané hodnoty pohybovali v rozmedzí 4,8–7,76, hodnoty výmenného pH v rozmedzí 5,01–7,8. Slabo alkalické pH bolo zaznamenané vo vzorke s vyšším podielom karbonátov (7/A). Hodnoty elektrickej vodivosti sa nachádzajú v rozsahu 629  $\mu S/cm$  (7/A) – 234  $\mu S/cm$  (6/A), táto hodnota môže vzhľadom na oxidáciu pyritu odrážať variabilitu sulfátových iónov. Celkový obsah organického uhlíka (TOC) sa pohybuje v rozmedzí 0,47–15,34 % . V porovnaní s ostatnými parametrami a údajmi o TOC v povrchovom horizonte (B–C, Lintnerová et al., 2010) je možné sledovať celkový nárast, ale aj výraznú variabilitu, typickú pre mladé pôdy.

DCB frakcia predstavuje celkový obsah železa v pôde vo forme oxidov, obsah Fe v OX frakcii predstavuje amorfnú až slabo kryštalickú formu Fe-oxidov (Tab. 2). Rozdiel medzi obsahom Fe vo frakcii DCB a OX reprezentuje podiel Fe v kryštalických formách (Raiswell et al., 1994 in Poulton & Canfield, 2005). Získané frakcie železa sú orientačne prepočítané na najpravdepodobnejšie minerálne Fe fázy v pôde: OX frakcia na molekulu ferrihydritu ( $Fe_5OH_8 \cdot H_2O$ ) a rozdiel obsahu Fe v DCB a OX frakcii na molekulu goethitu ( $FeOOH$ ) (Lintnerová a Mangová, 2012).

Transformácia Fe-oxidov významne ovplyvňuje stav antrozeme v iníciaľnom štádiu pôdotvorného procesu, osobitne ak máme v banských odpadoch aj siderit (Uzarowicz a Skiba, 2011). Okrem potenciálnej mobility kovov z banského odpadu ovplyvňujú aj zachovanie (akumuláciu) organickej hmoty a tvorbu pôdnych agregátov. Variabilné sfarbenie antrozeme a vysoké obsahy železa, získané ako DCB a OX frakcie indikujú tiež, že jemnozrnné fázy pôdy

(ílová frakcia zastúpená v rozmedzí 2,67–7,42 % (Tab. 1) môže byť vo veľkej miere tvorená Fe-oxidmi pochádzajúcimi zo zvetrávania pyritu a ďalších minerálov s obsahom Fe (chlorit,

dolomit). Výsledky budú konfrontované s obsahom hliníka a ďalších prvkov v Fe fázach a zahrnuté do celkovej bilancie povrchovo aktívnych oxidov.

| vz.  | hĺbka (cm) | Farba (Munsell) |             | Zrnitosť (mm) |            |         | pH (H <sub>2</sub> O) | pH (KCl) | EC μS/cm | TO C % | TIC % |
|------|------------|-----------------|-------------|---------------|------------|---------|-----------------------|----------|----------|--------|-------|
|      |            | za vlhka        | za sucha    | 2–0,05        | 0,05–0,002 | < 0,002 |                       |          |          |        |       |
| 1/A  | 0-10       | 2,5 Y 4/4       | 10 YR 3/3   | 30,16         | 64,06      | 5,78    | 7,67                  | 7,70     | 343      | 0,95   | -     |
| 2/A  | 10–40      | 2,5 Y 4/6       | 10 YR 4/3-4 | 48,00         | 46,59      | 5,41    | 6,28                  | 6,84     | 337      | 5,51   | -     |
| 3/A  | 0-10       | 10 YR 4/4-6     | 10 YR 4/3-4 | 58,52         | 37,13      | 4,35    | 6,54                  | 6,97     | 362      | 4,80   | -     |
| 4/A  | 0-10       | 10 YR 3/3-4     | 10 YR 2/3   | 57,20         | 35,09      | 7,71    | 6,50                  | 6,68     | 405      | 9,98   | -     |
| 5/A  | 0-20       | 2,5 Y 4/4       | 10 YR 3/3   | 64,40         | 32,20      | 3,40    | 7,30                  | 7,34     | 274      | 4,79   | -     |
| 6/A  | 0-20       | 10 YR 4/2       | 10 YR 3/2-3 | 65,52         | 30,67      | 3,81    | 6,84                  | 6,77     | 234      | 6,49   | -     |
| 7/A  | 0-5        | 5 Y 6/1-2       | 5 Y 3/2     | 75,16         | 22,18      | 2,67    | 7,23                  | 7,80     | 629      | 0,47   | 0,80  |
| 8/A  | 0-10       | 2,5 Y 5/3       | 2,5 Y 3/3   | 58,12         | 34,46      | 7,42    | 6,25                  | 5,94     | 452      | 2,93   | -     |
| 9/A  | 0-10       | 10 YR 3/3       | 10 YR 2/3   | 62,00         | 32,83      | 5,17    | 6,92                  | 6,82     | 413      | 9,81   | -     |
| 10/A | 0-5        | 10 YR 4/2-3     | 10 YR 2/3   | 43,32         | 50,16      | 6,52    | 4,80                  | 4,19     | 251      | 6,37   | -     |
| 11/A | 0-12       | 10 YR 2/2-3     | 10 YR 2/3   | 63,24         | 31,80      | 4,96    | 7,76                  | 6,70     | 353      | 15,34  | -     |
| 12/A | 0-10       | 10 YR 2/2-3     | 10 YR 2/3   | 61,24         | 35,40      | 3,36    | 6,76                  | 6,71     | 289      | 5,30   | -     |
| 13/A | 0-10       | 10 YR 4/3-4     | 10 YR 2/3   | 64,24         | 32,48      | 3,28    | 6,81                  | 7,06     | 341      | 5,40   | -     |

Tab. 1 Fyzikálne a chemické parametre z humusového horizontu antrozemu z povrchu odkaliska

| Označenie vzorky | Hĺbka (cm) | Fe DCB (mg.kg <sup>-1</sup> ) | Fe OX (mg.kg <sup>-1</sup> ) | Fe DCB - Fe OX (mg.kg <sup>-1</sup> ) | Goethit FeOOH (%) | Ferrihydrit Fe <sub>5</sub> OH <sub>8</sub> . H <sub>2</sub> O (%) |
|------------------|------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|-------------------|--|
| 2/A              | 10–40      | 20925                         | 13050                        | 7875                                  | 1,24              | 1,74   |
| 4/A              | 0-10       | 15525                         | 12200                        | 3325                                  | 0,53              | 1,63   |
| 11/A             | 0-5        | 16375                         | 14800                        | 1575                                  | 2,48              | 1,98   |
| 12/A             | 0-10       | 13700                         | 12800                        | 900                                   | 0,14              | 1,72   |
| 13/A             | 0-10       | 14800                         | 14550                        | 250                                   | 0,04              | 1,95   |

Tab. 2 Podiel železa v pôdach stanovená ako celkový obsah voľných oxidov: DCB frakcia a Fe v amorfných/slabo kryštalických oxidoch Fe (OX – frakcia). Rozdiel frakcií (DCB - OX) vyjadruje Fe v kryštalickej fáze a je prepočítaný na molekulu goethitu FeOOH, molekulu ferrihydritu Fe<sub>5</sub>OH<sub>8</sub>. H<sub>2</sub>O

## ZÁVER

Získané údaje o hĺbke pôdneho profilu a variabilné zastúpenia organického uhlíka indikujú, že k hromadeniu organickej hmoty v povrchovom (A) pôdnom horizonte dochádza v závislosti od podmienok stanovišťa (vodného režimu, akumulácie biomasy, biologického rozkladu a humifikácie dreveného odpadu, ai.), ale aj transformácii primárnych a akumulácii sekundárnych Fe-oxidov v pôde.

Vzrastajúce množstvo organickej hmoty v A-horizonte môžeme prezentovať ako pozitívny trend v pôdotvornom procese. V antrozemi sa vyskytujú prevažne amorfné až slabo vykryštalizované fázy (ferrihydrit) typické pre

neutrálne až kyslé prostredie a iníciaľne štádium pôdotvorného procesu. Kvantitatívne zmeny a obsahu Fe-oxidov, ktoré sledujeme aj ako zmeny zafarbenia povrchového profilu môžu súvisieť s rastúcim obsahom jemnozrnných frakcií pôdy. Postupná transformácia na stabilnejšie fázy môže mať zásadný vplyv na translokáciu organickej hmoty, ale taktiež mobilitu toxických prvkov.

**Pod'akovanie:** Táto práca je podporená projektom VEGA 1/0904/11 „Kontaminácia zložiek životného prostredia vo vybraných oblastiach Slovenska ovplyvnených ťažbou Sb ložísk“.

**POUŽITÁ LITERATÚRA**

- Buzek, F., Ptacek, T., Jackova, I., 2009:** Production of dissolved organic carbon in forest soils along the north-south European transect. *Applied Geochemistry*, 24, 1686–1701.
- Fiala, K., Kobza, J., Matúšková, E., Brečková, V., Makovníková, J., Barančíková, G., Búrik, V., Litavec, T., Houšková, B., Chromaničová, A., Váradiová, D., Pechová, B., 1999:** Závazné metódy rozboru pôd. Čiastkový monitorovací systém – pôda. Výskumný ústav pôdoznavectva a ochrany pôdy, Bratislava, 142 s.
- 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.
- Lintnerová, O. & Mangová, K., 2012:** Hodnotenie rekultivácie so sulfidmi na základe výskumu antropogénnej pôdy. In: *Těžba a její dopady na životní prostředí IV. Ekomonitor*, 100–105.
- 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., Cambell, P.G.C., Bisson, M., 1979:** Sequential extraction procedure for the spetiation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 54, 844–851.
- Uzarowicz, L. & Skiba, S., 2011:** Technogenic soils on mine spoils containing iron sulphides: Mineral transformations as an indicator of pedogenesis, *Geoderma*, 163, 95–108

## BIOPRÍSTUPNOSŤ ARZÉNU A ANTIMÓNU V PÔDACH NA SB- LOŽISKÁCH DÚBRAVA A POPROČ

Peter Matejkovič<sup>1</sup>, Marek Vaculík<sup>2</sup>, Marianna Molnárová<sup>3</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra geochémie, <sup>2</sup>Katedra fyziológie rastlín, <sup>3</sup>Katedra ekososológie a fyziotaktiky, matejkovic@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Staré opustené bankské diela, haldy a odkaliská predstavujú významný zdroj znečistenia prostredia ťažkými kovmi a toxickými prvkami. V materiáloch bankských hald a odkalísk, ako aj vo vodách drenujúcich bankské diela je často zvýšená koncentrácia rôznych kontaminantov. Tieto znečisťujúce látky sú schopné prostredníctvom potravinového reťazca vstupovať do ľudského organizmu. Arzén (As) podobne ako antimón (Sb) sú neesenciálne prvky pre rastliny (Kabata-Pendias, 2000). Rastlinné telo zvyčajne obsahuje iba minimálnu koncentráciu As a Sb, avšak existujú aj prípady, kedy sú ich koncentrácie v rastlinách abnormálne vysoké. Doteraz nie sú uspokojivo objasnené ich funkcie v raste a vývoji rastlín, ako aj ich funkcia v metabolizme (Verbruggen et al, 2009; Reimann et al, 2010). Jedným z najdôležitejších zdrojov kontaminácie životného prostredia arzénom a antimónom je bankská činnosť. Na území Slovenska existuje množstvo opustených bankských lokalít, ktoré sú často pokryté rôznymi rastlinami, vrátane liečivých. Ukázalo sa, že niektoré z liečivých rastlín sú známe pre svoje zvýšené akumulácie rôznych znečisťujúcich látok, vrátane ťažkých kovov (Masarovičová et al., 2010).

### METODIKA

#### *Odber pôdnych a rastlinných vzoriek*

Odber pôdnych vzoriek na lokalite Dúbrava bol realizovaný formou vopred vytýčených pôdnych profilov v doline toku Paludžanka (Križianka). Realizované 2 profily boli vedené naprieč alúviom toku, kolmo na predpokladaný smer prúdenia kontaminovaných roztokov, pričom profil 1 bol situovaný v lokalite Dúbrava, Predpekelná (DP), pod vyústením štôlne Svätopluk a profil 2 bol situovaný do priestoru pod sústavou odkalísk v lokalite Dúbrava, Dechtárka (DD). Pri odbere mali najväčšie zastupenie aluviálne pôdy.

Na lokalite Poproč bolo odobraných 9 pôdnych vzoriek, pozdĺž toku Olšavy. Odoberané pôdne vzorky v Poproči možno priradiť ku dvom

pôdnym typom - pôdy odoberané v okolí bankských diel, ktoré predstavujú rankre a aluviálne pôdy.

Odber rastlín bol realizovaný spoločne s odberom vzoriek pôd. Rastliny boli očistené od substrátu a listové a koreňové časti boli oddelené od stonky a zabalené do PET vriec. Vzorky boli uložené v laboratóriách PRIF UK a voľne sušené.

#### *Extrakcia a analýza pôdnych vzoriek*

Celkový obsah As a Sb v pôdach bol stanovený v laboratóriách ACME (Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Kanada) v zmesi HF/HClO<sub>4</sub>.

- Extrakcia destilovanou vodou – 1g vzorky pôdy v extrakčnej banke sa zmiešalo s 50 ml destilovanej vody. Získaná suspenzia sa premiešavala na lab. multirotátore pri 30 výkyvoch za minútu po dobu 16 hodín (Mackových et al., 2003).
- Extrakcia NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> – 20 g pôdnej vzorky sa navážilo do extrakčnej banky, do ktorej sa pridalo 50 ml roztoku 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Zmes bola premiešavaná na laboratórnom multirotátore pri 30 výkyvoch za minútu po dobu 2 hodín (Itanna et al., 2008).

#### *Extrakcia a analýza rastlinných vzoriek*

Rastlinný materiál bol dôkladne opláchnutý v destilovanej vode a sušený po dobu dvoch týždňov pri laboratórnej teplote 25°C. Suché vzorky boli homogenizované a 1 g vysušeného materiálu bol odoslaný na analýzu do akreditovaných laboratórií ACME Analytical Laboratories Ltd. (Canada), kde boli následne analyzované obsahy stopových prvkov metódou ICP-MS.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pôdy na troch študovaných lokalitách sa vzájomne odlišovali v hodnotách pH a celkových koncentráciách vybraných prvkov (Tab. 1). Najvyššia priemerná hodnota pH pôdy bola stanovená na lokalite **Dúbrava, Predpekelná (DP)**, nižšie hodnoty boli zaznamenané na lokalite **Dúbrava, Dechtárka (DD)**. Najnižšie hodnoty pH boli identifikované na lokalite **Poproč, Agnes**



(PA), ktorá sa vyznačuje prítomnosťou kyslejších pôd. Hlavné kontaminanty vyskytujúce sa v pôdach sú As a Sb (Tab. 1).

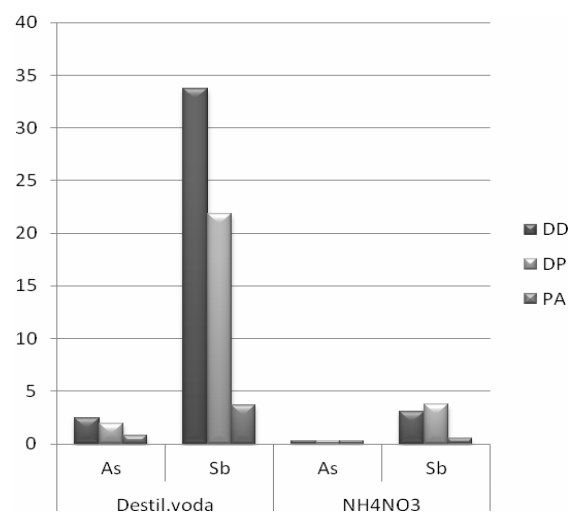
|                   | DD    | DP    | PA     |
|-------------------|-------|-------|--------|
| pH <sub>H2O</sub> | 5,96  | 7,50  | 4,48   |
| pH <sub>KCl</sub> | 5,57  | 7,21  | 3,5    |
| As                | 146,2 | 501,0 | 539,6  |
| Cd                | 0,2   | 0,3   | 1,0    |
| Co                | 5,3   | 12,2  | 14,7   |
| Cu                | 14,2  | 51,9  | 21,0   |
| Hg                | 0,1   | 0,2   | 0,2    |
| Ni                | 9,3   | 19,9  | 21,0   |
| Pb                | 75,0  | 377,4 | 109,3  |
| Sb                | 525,3 | 1346  | 4462,9 |
| Zn                | 60,0  | 85,5  | 85,0   |

Tab. 1 Priemerné hodnoty pH a koncentrácie vybraných prvkov (mg.kg<sup>-1</sup>) na študovaných lokalitách

Tieto prvky dosahujú hodnoty obsahov pre As (2484,40 mg.kg<sup>-1</sup>) a Sb (8738,81 mg.kg<sup>-1</sup>) (Hiller et al., 2012). Kontaminácia na lokalite DD dosahuje výrazne nižšiu úroveň v porovnaní s ďalšími dvoma lokalitami (DP a PA), kde sú významne zvýšené obsahy As ako aj Sb (Tab. 1). Pokiaľ ide o ostatné prvky, neboli pozorované významné rozdiely v ich koncentráciách s výnimkou mierne zvýšených obsahov Pb z oblasti DP v porovnaní s ostatnými lokalitami (Tab. 1).

Pre odhad biopristupnosti pozorovaných stopových prvkov (As, Sb) boli vybrané jednoduché extrakčné postupy s využitím destilovanej vody a NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (Obr. 1). Najvyššie hodnoty sledovaných kontaminantov boli namerané na lokalite DD, kde sa do destilovanej vody uvoľnilo v priemere 2,48 mg.kg<sup>-1</sup> arzenu a 33,71 mg.kg<sup>-1</sup> antimónu napriek tomu, že priemerné celkové koncentrácie v tejto lokalite vykazovali najnižšie hodnoty. Koncentrácie oboch kontaminantov klesali v závislosti na lokalite v poradí DD>DP>PA. Nepufračné soľné roztoky ako NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> sú široko používané na extrakciu vymeniteľných kovov. Monovalentné katióny ako NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sú prakticky nekonkurenčné resp. menej konkurencieschopné pre adsorbciu na organickej hmote, ílových mineráloch resp. oxidoch a hrajú dôležitú úlohu v iónovýmienných reakciách (Ettler et al., 2007). V súčasnosti sú limity pre kritické koncentrácie prvkov v poľnohospodárskych pôdach platné na Slovensku v zmysle zákona č.220/2004 Z.z. založené práve na koncentráciách prvkov v pôdných výluhoch v roztoku NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Všeobecne možno povedať, že pri použití tohto extrakčného činidla, výluhy obsahovali podstatne nižšie koncentrácie sledovaných prvkov ako vo výluhoch s destilovanou vodou. Bolo zistené, že

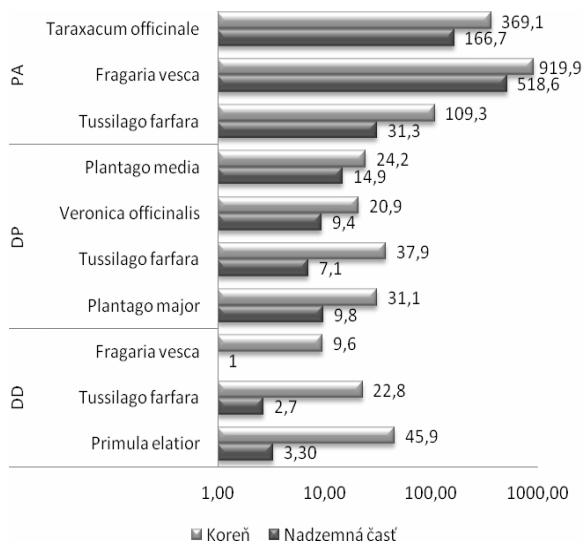
vzorka DP-7 dosahovala limitnú koncentráciu 0,4 mg.kg<sup>-1</sup> pre As, avšak ostatné vzorky túto úroveň v zmysle Zákona č. 220/2004 Z.z. neprekročali. Fakt, že do výluhov prechádza pomerne malé množstvo As a Sb spôsobuje najmä to, že značné množstvo As a Sb je v týchto pôdach viazané na redukovateľnú frakciu resp. na nerozpustné minerálne fázy (Klimko et al., 2011). Silné chemické väzby As a Sb na minerálne fázy potom ovplyvňujú stanovenú nízku úroveň indexu



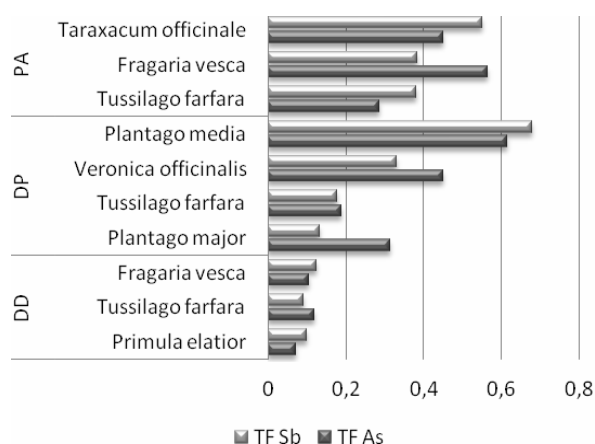
biopristupnosti.

Obr. 1 Priemerné hodnoty As a Sb vo výluhoch v destilovanej vode a NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (mg.kg<sup>-1</sup>).

Vysoká miera korelácie medzi As a Sb s hodnotou  $r = 0,827$  poukazuje na závislosť medzi obsahom totálneho arzenu a antimónu v pôdach, čo môžeme prisúdiť podobnostiam v geochemickom správaní oboch prvkov. Dlhú dobu sa však predpokladalo, že keď oba prvky majú podobné elektrónové štruktúry a patria do rovnakej skupiny periodickej tabuľky, tak ich správanie v životnom prostredí bude veľmi podobné (Adriano, 2001). Avšak zistilo sa, že biopristupnosť antimónu sa môže výrazne líšiť v porovnaní s arzénom (Tschan et al., 2008). Uvedenú skutočnosť potvrdzuje aj naša štúdia, vzhľadom k tomu, že pri hodnotení výluhov As a Sb v rôznych extrakčných experimentoch bola preukázaná iba nízka miera štatistickej závislosti s pomerne nízkymi korelačnými koeficientmi. Z toho vyplýva, že existujú dôležité rozdiely v uvoľňovaní biopristupných foriem As a Sb do životného prostredia, pričom dôležitú úlohu zohráva špeciácia a asociácia prvku vo frakciách, na ktoré sú prvky viazané. Extrémne vysoká koncentrácia As a Sb v pôdach sa odráža aj vo zvýšenej akumulácii týchto znečisťujúcich látok v rastlinách (Obr. 2).



Obr. 2 Obsah As a Sb v nadzemných a koreňových častiach rastlín (mg.kg<sup>-1</sup>).



Obr. 3 Hodnoty transferových faktorov As a Sb v sledovaných rastlinách.

Napriek tomu, že na lokalite PA boli zaznamenané najnižšie hodnoty vylúhovaného As a Sb, tamojšie rastliny akumulovali najvyššie množstvá As a Sb. Ako normálny obsah As v rastlinách sa udávajú hodnoty 0,02 – 0,7 mg.kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias, 2000). V lokalite PA však boli pozorované anomálne obsahy v rastlinách, ako napríklad v prípade rastliny *Fragaria vesca*, kde sa v nadzemnej časti akumulovalo 518,6 mg.kg<sup>-1</sup> As a v koreňovej až 919,9 mg.kg<sup>-1</sup>. Taktiež obsahovala aj vysoké množstvá Sb, pričom nadzemná časť obsahovala 269,6 mg.kg<sup>-1</sup> a koreňová časť 703,6 mg.kg<sup>-1</sup>. Táto úroveň môže byť považovaná za kritickú, vzľadom k tomu, že normálna úroveň Sb v pôdach podľa práce Kabata-Pendias (2000) 0,0001 až 0,2 mg.kg<sup>-1</sup>, bola výrazne prekročená. Z výsledkov transferových koeficientov (Obr. 3) vyplýva, že As aj Sb sa aktívne nepresúvajú do nadzemnej časti a akumulujú sa prednostne

v koreňoch rastlín, čo je dôsledkom mechanizmu blokácie príjmu toxických prvkov. Bioakumulačný koeficient As ako jediný pre koreňovú časť jahody lesnej (*Fragaria Vesca*) na lokalite PA dosiahol úroveň vyššiu ako 1, čo by už znamenalo, že táto rastlina môže mať hyperakumulačné schopnosti (Tab.2). Avšak je viac pravdepodobné, že bioakumulačné schopnosti, sú len odrazom vysokých obsahov As a Sb v pôdach, ako potvrdzujú aj štúdie Baroni et al., (2000, 2004), ktorí skúmali rastliny rastúce na Sb-ložiskách a taktiež zaznamenali vysoké obsahy As a Sb v podobných rastlinných druhoch.

|          |                             | As         |       | Sb         |       |
|----------|-----------------------------|------------|-------|------------|-------|
| Lokalita | Druh                        | Nadz. časť | Koreň | Nadz. časť | Koreň |
| DD       | <i>Primula elatior</i>      | 0,02       | 0,31  | 0,02       | 0,25  |
|          | <i>Tussilago farfara</i>    | 0,02       | 0,16  | 0,02       | 0,27  |
|          | <i>Fragaria vesca</i>       | 0,01       | 0,07  | 0,01       | 0,07  |
| DP       | <i>Plantago major</i>       | 0,02       | 0,06  | 0,02       | 0,17  |
|          | <i>Tussilago farfara</i>    | 0,01       | 0,08  | 0,01       | 0,07  |
|          | <i>Veronica officinalis</i> | 0,02       | 0,04  | 0,03       | 0,09  |
|          | <i>Plantago media</i>       | 0,03       | 0,05  | 0,05       | 0,07  |
| PA       | <i>Tussilago farfara</i>    | 0,07       | 0,20  | 0,02       | 0,05  |
|          | <i>Fragaria vesca</i>       | 0,96       | 1,48  | 0,06       | 0,16  |
|          | <i>Taraxacum officinale</i> | 0,31       | 0,68  | 0,05       | 0,10  |

Tab.2: Bioakumulačné koeficienty As a Sb pre nadzemnú časť a korene skúmaných rastlinných druhov.

### ZÁVER

Na základe štúdia kontaminovaných lokalít vybraných opustených Sb ložísk na Slovensku bola potvrdená skutočnosť, že koncentrácia As a Sb v koreňoch a výhonkoch rôznych rastlín prirodzene rastúcich na starých banských lokalitách je vyššia než v rastlinách z nekontaminovaných území. Pri vzájomnom porovnaní výluhov As a Sb z pôd v rôznych extrakčných experimentoch však bola preukázaná iba nízka miera štatistickej závislosti

s pomerne nízkymi korelačnými koeficientmi. Z toho vyplýva, že existujú dôležité rozdiely v uvoľňovaní biopristupných foriem As a Sb do životného prostredia, pričom dôležitú úlohu zohráva špeciácia a asociácia prvku vo frakciách, na ktoré sú prvky viazané. Rozdiely v bioakumulácii As a Sb v rámci rovnakého druhu rastúcich na rôznych miestach ukazujú, že príjem As a Sb je nielen charakteristickým rysom rastlinného druhu, ale môže sa tiež líšiť medzi populáciami na rôznych miestach. Zvýšená hladina As a Sb môže byť nebezpečná pre ľudí aj z hľadiska použitia rastlín prirodzene rastúcich na starých banských lokalitách pre tradičné medicínske účely.

**Pod'akovanie:** Táto práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0268-06 a APVV-0344-11, grantu UK/445/2012 a UK/331/2012.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Adriano, D.C., 2001:** Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals. Second Edition. Springer-Verlag, N.Y., USA. 867.
- Baroni, F., Boscagli, A., Di Lella, L. A., Protano, G., Riccobono, F., 2004:** Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy)., Journal of Geochemical Exploration. 81, 1-14.
- Baroni, F., Boscagli, A., Protano, G., Riccobono, F., 2000:** Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area. Env. Poll. 109, 347-352.
- Hiller, E., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, L., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Šottník, P., Fláková, R., Ženišová, Z., Ondrejková, I., 2012:** Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. Applied Geochemistry, Vol. 27, Issue 3, 598–614
- 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.
- Itanna, F., Breuer, J., Olsson, M., 2008:** The fate and bioavailability of some trace elements applied to two vegetable farms in Addis Ababa. African Journal of Agricultural Research, 3, 11, 797–807.
- Kabata-Pendias, A., 2000:** Trace Elements in Soil and Plants. CRC Press, London, 413 p.
- Klimko, T., Lalinská, B., Majzlan, J., Chovan, M., Kučerová, G., Paul, C., 2011:** Chemical composition of weathering products in neutral and acidic mine tailings from stibnite exploitation in Slovakia. Journal of Geosciences 57, 327–340.
- Mackových D., Cicmanová S., Pramuka S., 2003:** Formy výskytu vybraných toxických prvkov. Čiastková záverečná správa projektu „Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko-gemerského Rudohoria. ŠGÚDŠ, Bratislava, 80 s.
- Masarovičová, E., Kráľová, K., Kummerová, M., 2010:** Principles of classification of medicinal plants as hyperaccumulators or excluders. Acta Physiologie Plantarum, 32, 823–829.
- Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., Salminen, R., 2010:** Antimony in the environment: Lessons from geochemical mapping. Applied Geochemistry, Vol. 25, 175–198.
- Tschan, M., Robinson, B., Schulín, R., 2008:** Antimony uptake by *Zea mays (L.)* and *Helianthus annuus (L.)* from nutrient solution. Environmental Geochemistry and Health, 30, 187–191.
- Verbruggen, N., Hermans, Ch., Schat, H., 2009:** Mechanism to cope with arsenic and cadmium excess in plants. Current Opinion in Plant Biology 12, 364–372.
- 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.

## MINERÁLY ŤAŽKEJ FRAKCIE Z VALÚNA PIESČITÉHO BIOKLASTICKÉHO VÁPENCA ZO ZLEPENCOV SÚVRSTVIA RÁZTOK (ZÁZRIVÁ, PAZDEROVO)

Štefan Méres<sup>1\*</sup>, Milan Sýkora<sup>2</sup>, Roman Aubrecht<sup>2</sup>, Ján Soták<sup>3</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra geochémie, \*meres@fns.uniba.sk, <sup>2</sup>Katedra geológie a paleontológie

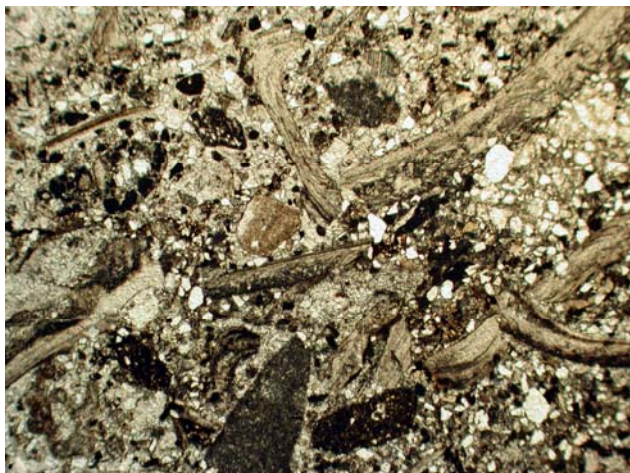
<sup>3</sup>Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, Banská Bystrica

### ÚVOD

Laz Pazderovo sa nachádza v priestore západného okraja Oravskej Magury na severovýchodnom okraji obce Zázrivá, medzi dolinami Malá a Veľká Havrania. Širšie okolie lazú tvorí flyšová formácia bradlového pásma. Flyšová formácia je v prehľadnej geologickej mape nečlenená (Polák et al., 2008), obsahuje súvrstvie Pavláškovej skaly a súvrstvie Ráztok. Podľa Polák et al. (l.c.) je veku vrchná krieda (až paleogén?). Uvedené súvrstvia sú tvorené vrstvami sivých pieskocov a sivých ílovitých bridlíc. V súvrství Pavláškovej skaly majú ílovce ružovú až červenosivú farbu. V súvrství Ráztok sa lokálne vyskytujú telesá polymiktných zlepenčov. Predmetom nášho výskumu boli ťažké minerály (ŤM) z valúna piesčitého bioklastického vápenca odobratého z odkryvu polymiktných parazlepenčov v záreze novej lesnej cesty západne od lazú Pazderovo (N 49°18'14,3", E 19°10'50,0").

### VÝSLEDKY

Vzorka predstavuje valún piesčitého bioklastického vápenca s makroskamenelinami - lastúrnikmi. Vápenec patrí do kategórie rudstonov resp. čiastočne floatstonov.



Obr. 1 Piesčitý bioklastický vápenec s fragmentmi schránok lastúrnikov a intraklastami.

Charakteristickým znakom horniny je vysoký stupeň opracovanosti zrn hrubo piesčitej a psefitickej frakcie. Na povrchu vzorky sú stopy po činnosti litofágov, vrtavých lastúrnikov (plytké jamky s valcovitým tvarom s priemerom 7 mm).

V sedimente prevládajú hlavne fragmenty schránok lastúrnikov (Obr. 1, 3) ustricového typu so zachovanou primárnou štruktúrou (spravidla presahujú veľkosť 1 cm). Ich lomné hrany sú oválne, boli obrúsené v dynamickom plytkovodnom morskom prostredí. Druhou najčastejšou zložkou vápenca sú oválne fragmenty stielok červených rias – litotamnií (Obr. 4). V početnosti na treťom mieste sú zastúpené aglutinantné a hyalinné schránky foraminifer: *Hedbergella infracretacea*, *Hedbergella sigali*, *Hedbergella occulta*, *Heterohelix reussi*, *Gaudryina cushmani*, *Meandrospira favrei* a miliolidné formy, ktoré vekove zaraďujú vznik vápenca do obdobia spodnej kriedy (hauteriv - barém, apt?).

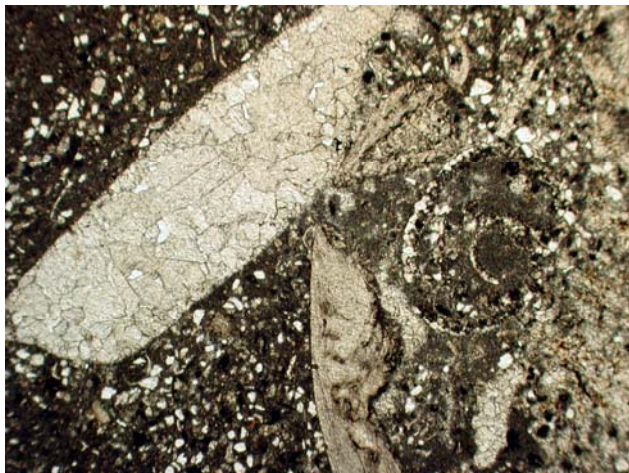


Obr. 2 Siliciklastický detrit v piesčitom bioklastickom vápenci.

Podobné zastúpenie ako foraminifery majú aj hruboschránkové ostrakódy. Ojedinele boli identifikované fragmenty koralov, úlomky článkov echinodermát a machovky. Zriedkavo sa vyskytujú v spoločenstve karbonátových zrn aj kalcitové ooidy a litoklasty starších hornín triasového veku -

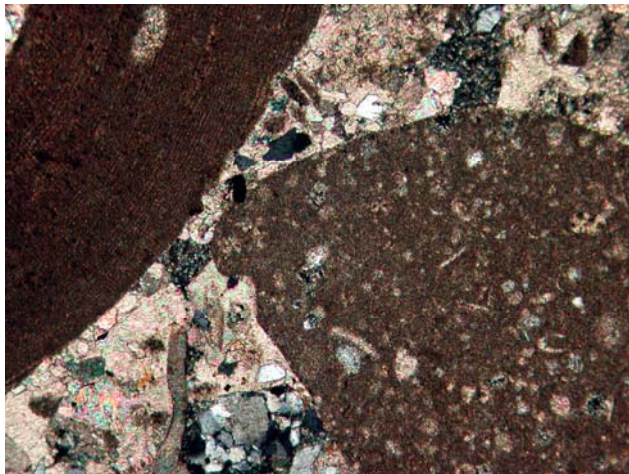


pelsparity (grainstony) a jurského veku biomikrity (wackestony, Obr. 4) s radiolármi a tintinidmi rodu *Crassicolaria* sp. Niektoré zrná vápencových klastov obsahujú autigénne plagioklasy (Obr. 4), čo poukazuje na ich vyšší stupeň diagenézy.



Obr. 3 Úlomky schránok lastúrnikov v piesčitom bioklastickom vápenci.

Vo valúne sa zriedkavo vyskytujú litoklasty silicítov a metabazitov (Obr. 6). Vápenc obsahuje aj drobnozrnnú siliciklastickú prímies prevažne veľkosti jemnozrnného piesku (Obr. 2, 3). Obsah siliciklastickej piesčitej frakcie je v rozsahu 5–10 %. V siliciklastickej zložke je zastúpený najmä kremeň, menej často plagioklas a muskovit.

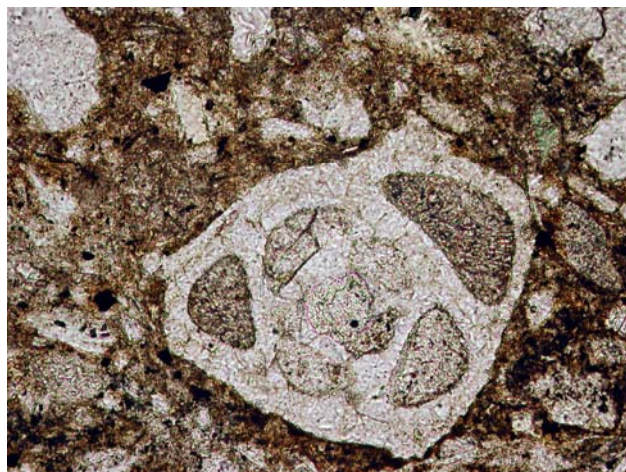


Obr. 4 Úlomok červenej riasy (litotamnie, vľavo) a vápencový extraklast (vpravo) – wackestone s drobným organickým detritom a autigénnymi plagioklasmi.

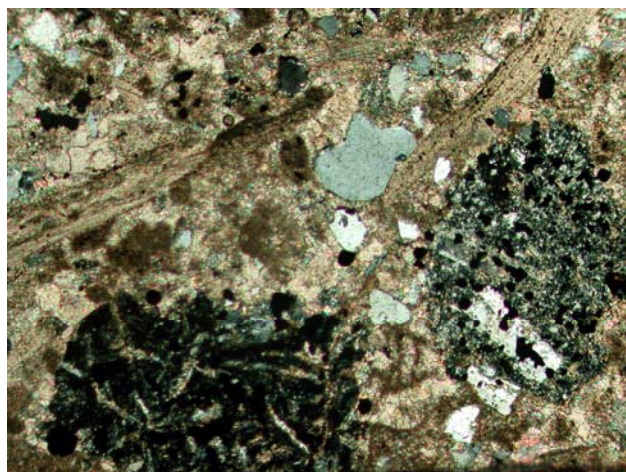
Zo vzorky boli vyseparované aj ťažké minerály, ktorých kvantitatívne zastúpenie je (počet 304 zrn): zirkón (49%), apatit (19%), turmalín (10%), rutil (9%), granát (7%), Cr-spinel (3%), staurolit (2%) a epidot (1%). ZTR index (Hubert, 1962) má hodnotu 71.

V tomto štádiu výskumu boli z ťažkých minerálov na mikrosonde analyzované granáty. V zložení granátov je zastúpený almandín (43–

77%), spessartin (5–53%), pyrop (1,5–16%) a grosulár (0,7–10,2%). Granáty obsahujú drobné inklúzie kremeňa (~15 μm), ilmenitu (~10 μm), apatitu (~10 μm), monazitu (<5 μm) a zirkónu (<5 μm). V niektorých zrnách granátov bola pozorovaná rastová zonálnosť (nárast pyropu a almandínu a pokles spessartinu a grosuláru od stredu k okraju).



Obr. 5 Silicifikovaná foraminifera v piesčitom bioklastickom vápenci.

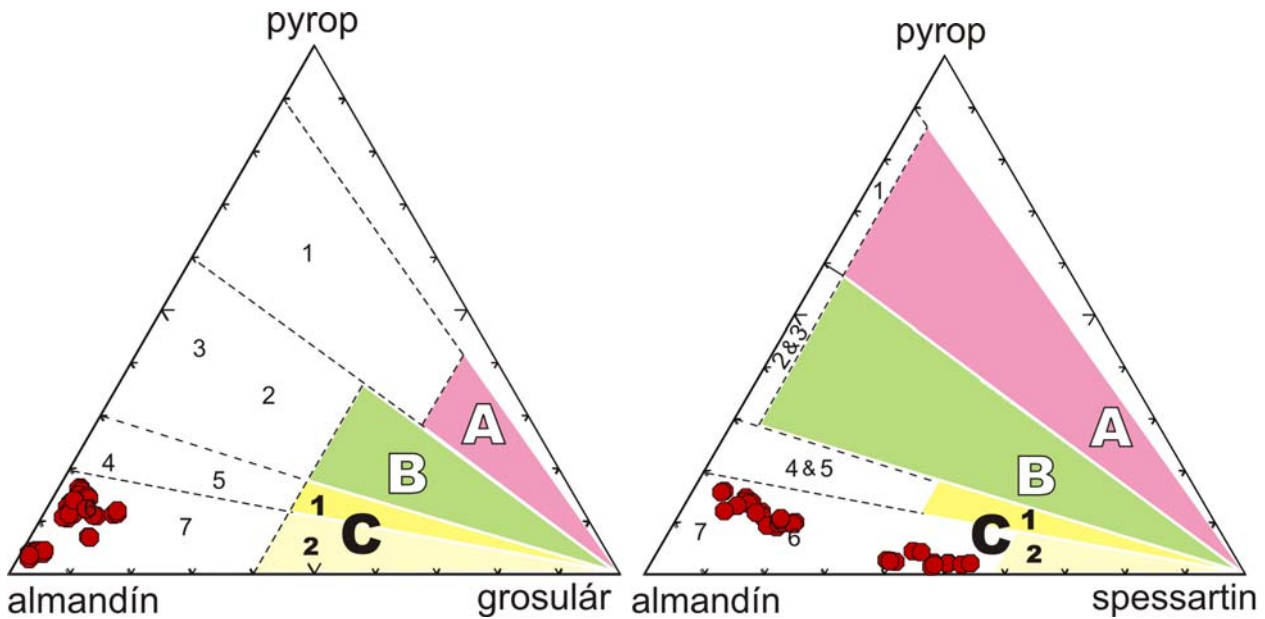


Obr. 6 Litoklasty metabazitov v piesčitom bioklastickom vápenci.

#### DISKUSIA

Minerály ťažkej frakcie (ŤM) sú dobrým indikátorom zdrojovej oblasti sedimentov vďaka vysokej mernej hmotnosti a odolnosti voči mechanickému a chemickému zvetrávaniu. Zirkón a turmalín sú najčastejšie derivované z nemetamorfovanej až nízkometamorfovanej kontinentálnej kôry, rutil sa vyskytuje často v metamorfovaných horninách. Granát a epidot bývajú najčastejšie derivované zo stredne až vysoko metamorfovaných hornín, staurolit z nízko a stredne metamorfovaných hornín, zdrojom apatitu bývajú rôzne magmatické a metamorfované horniny. Cr-spinel je typický akcesorický minerál ultrabázických hornín.





Obr. 7 Zloženie granátov z piesčitého bioklastického vápenca v klasifikačných diagramoch "pyrop-almandín-grosulár" a "pyrop-almandín-spessartín". Vysvetlivky: biely výsek v poli A (1) = granáty derivované z HP/UHP metamorfovaných hornín, biely výsek v poli B (2 eklogity, 3 granulity) = granáty derivované z hornín granulitovej a eklogitovej fácie, biely výsek v poli C1 (4 ruly, 5 amfibolity) = granáty derivované z hornín vysokej amfibolitovej až granulitovej fácie, biely výsek v poli C2 (6 svory a ruly, 7 amfibolity) = granáty derivované z hornín amfibolitovej fácie (Méres, 2008).

Minerálnu zrelosť ťažkých minerálov v pieskovcoch vyjadruje ZTR (zirkón-turmalín-rutil) index (Hubert, 1962). ZTR index je percentuálny podiel zrn metastabilných minerálov (zirkónu, turmalínu a rutilu) z celkového množstva detritických ťažkých minerálov (zirkón, turmalín, rutil, granát, apatit, staurolit, spinel, epidot). ZTR index je zvyčajne vysoký v litorálnych sedimentačných prostrediach a poukazuje na dlhý transport ŤM od zdrojovej oblasti. Hodnota ZTR indexu (71) v študovanom vápenci teda poukazuje na vysoký stupeň minerálnej zrelosti, na intenzívnu recykláciu, vysoký efekt hydraulického triedenia a litorálne prostredie sedimentácie.

Kvalitatívne zastúpenie ŤM (zirkón, apatit, turmalín, rutil, granát, staurolit) v študovanom sedimente indikuje ako 1. zdrojovú oblasť (vzdialenú od sedimentačného prostredia) kontinentálnu kôru s prevahou acídnych magmatických a metamorfovaných hornín. Zistený Cr-spinel indikuje aj zastúpenie ultrabázických hornín v zdrojovej oblasti. Na 2. zdrojovú oblasť (blízko sedimentačného bazéna) poukazuje prítomnosť dobre zachovaných litoklastov metabazitov (Obr. 6). Z týchto metabazitov pochádza pravdepodobne aj epidot.

Blížšie charakterizuje horniny v zdrojovej oblasti zloženie granátov. Granáty s takýmto zastúpením pyropu, almandínu, spessartínu a grosuláru (Obr. 7) sa vyskytujú v nízko-stredne metamorfovaných metapelitoch – vo svoroch a v

rulách. Na takéto materské horniny poukazuje aj reliktná rastová zonálnosť v granátoch a výskyt staurolitu. Časť granátov, ktoré majú vysoké zastúpenie spessartínu (~50%, Obr. 7) pochádza najpravdepodobnejšie z acídnych pegmatitov.

## ZÁVER

Aglutinantné a hyalinné schránky foraminifer: *Hedbergella infracretacea*, *Hedbergella sigali*, *Hedbergella occulta*, *Heterohelix reussi*, *Gaudryina cushmani*, *Meandrospira favrei* a miliolidné formy zaraďujú vznik piesčitého bioklastického vápenca do spodnej kriedy (hauteriv - barém, apt ?).

Hodnota ZTR indexu (71) poukazuje na vysoký stupeň minerálnej zrelosti, intenzívnu recykláciu, vysoký efekt hydraulického triedenia a litorálne prostredie sedimentácie.

Minerály ťažkej frakcie a litoklasty indikujú dve zdrojové oblasti: (1) zdrojová oblasť bola výrazne vzdialená od sedimentačného bazéna, prevládali v nej acídne magmatické a metamorfované horniny (svory, ruly, granitoidy a pegmatity), ktoré boli materskými horninami zirkónu, apatitu, turmalínu, rutilu, granátu a staurolitu; (2) zdrojová oblasť bola relatívne blízko sedimentačného bazéna a vyskytovali sa v nej metabazity a karbonáty (grainstony a wackestony).

*Pod'akovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0571-06 a APVV-0080-11.*

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Hubert, J. F., 1962:** A zircon-tourmaline-rutile maturity index and the interdependence of the composition of heavy mineral assemblages with the gross composition and texture of sandstones. *J. Sed. Petrol.*, 32, 440–450.
- Méres, Š., 2008:** Granáty - významný zdroj informácií o materských horninách a zdrojovej oblasti klastických sedimentov. *Cambelove dni 2008: Geochémia - základná a aplikovaná geoveda*, Bratislava: Univerzita Komenského, 37-43.
- Polák, M., Pottfaj, M., Filo, I., Broska, I., Kohút, M., Mello, J., Bezák, V., Tet'ák, F., Gross, P., Biely, A., Rakús, M., Hók, J., Nagy, A., Maglay, J., 2008:** Prehľadná geologická mapa Slovenskej republiky 1: 200 000, Mapový list- 26 – Žilina, Ministersvo životného prostredia SR, ŠGÚDŠ.

## PÔVOD GRANÁTOV ZO SILICIKLASTICKÝCH SEDIMENTOV SZLACHTOWSKÉHO SÚVRSTVIA (STREDNÁ JURA, BRADLOVÉ PÁSMO, ZÁZRIVÁ, LAZ SIHLA)

Štefan Méres<sup>1</sup>, Milan Sýkora<sup>2</sup>, Dušan Plašienka<sup>2</sup>, Roman Aubrecht<sup>2</sup>

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina G, Bratislava  
<sup>1</sup>Katedra geochémie, meres@fns.uniba.sk, <sup>2</sup>Katedra geológie a paleontológie, sykora@fns.uniba.sk,  
plasienska@fns.uniba.sk, aubrecht@fns.uniba.sk,

### Úvod

Pieninské bradlové pásmo (PBP) v okolí Zázrivej patrí k najvýchodnejšej časti varínskeho úseku, kde sa cez tzv. zázrivskú (resp. párnickú) sigmoidu napája na východnejší oravský úsek. Geologická stavba je tu mimoriadne zložitá, stratigrafické zaradenie a tektonická príslušnosť viacerých horninových komplexov (vrátane študovaných siliciklastických sedimentov) nie sú v tejto oblasti zatiaľ objasnené.

Hlavnými elementmi geologickej stavby cca 4 km širokého PBP v okolí Zázrivej sú tri zlomovo obmedzené zóny s odlišnou vnútornou stavbou (od S na J): 1) *kozinská zóna* (severovýchodná) je budovaná viacerými jednotkami na styku s oravskomagurskou jednotkou flyšového pásma, vrátane veľkých bradiel Havranského vrchu a Kozinca s prerušeným pokračovaním na Z na Kýčeru a do oblasti severne od Terchovej; 2) *pupovská zóna* (stredná) je budovaná mohutnou masou flyšových klastík vrchu Pupov; 3) *plešivská zóna* (južná) je na styku s paleogénnymi sedimentmi centrálnokarpatskej paleogénnej panvy (cf. Andrusov, 1968).

*Kozinská zóna* je zložitá imbrikovaná zóna, ktorá sa smerom na východ rozširuje. Zóna je výrazne zlomovo obmedzená – zo severu oproti oravskomagurskej jednotke rudinským zlomom (Andrusov, 1974) a z juhozápadu zlomom smeru ZSZ-VJV. V kozinskej zóne vystupujú bradlá a šupiny pieninských vápencov, radiolaritov a červených hľuznatých vápencov (Grúne, Končitý vrch), spodnojurských pieskovcov, strednojurských sedimentov typu „čierneho (áľenského) flyša“, tmavých škvŕnitých slieňovcov, ako aj pestrých zlepcov upohlavského typu, vápnitých pieskovcov (jarmutských?) a tmavých ílových a slienitých bridlíc. Tektonické a u väčšiny klastických sedimentov aj stratigrafické zaradenie týchto hornín je ale problematické, môžu patriť aspoň sčasti kysuckej, resp. pri Šipkovej a na Končitom vrchu niedzickej sukcesii, ale

predovšetkým panvovej jednotke paleogeograficky umiestňovanej externe od czorsztynského chrbta, ktorá je v poľských Pieninách označovaná ako jednotka Grajcarka (napr. Birkenmajer, 1977, 1986) a na východnom Slovensku, kde má regionálny charakter, ako šarišská jednotka (Plašienka & Mikuš, 2010; Plašienka et al., 2012). Typickými členmi jednotky Grajcarka sú podľa Birkenmajera (1977) vrchnokriedové flyšové jarmutské súvrstvie a pestré ílovce malinowského súvrstvia, strednokriedové tmavé bridlice a slieňovce (kapušnické, hulinské a wroninské súvrstvie), spodnokriedové súvrstvie pieninských vápencov, stredno-vrchnojurské radiolarity, vrchnoliasové škvŕnité slieňovce (krempašské súvrstvie), čierne bridlice tzv. zázrivských vrstiev (Haško & Planderová, 1977; Aubrecht et al., 2004) a aj *spodnodogerské szlachtowské súvrstvie*.

*Szlachtowské súvrstvie* je v typickom vývoji tvorené čiernymi ílovými bridlicami a lokálne silne sľudnatými turbiditovými pieskovecami (Birkenmajer, 1977). Andrusov (1938, 1945) ho pôvodne označoval ako „flyšový doger“. Jurský vek tohto súvrstvia je však periodicky spochybňovaný viacerými autormi, ktorí ho pokladali a pokladajú za strednokriedové (posledne napr. Barski et al., 2012 vs. Oszczyppo et al., 2012).

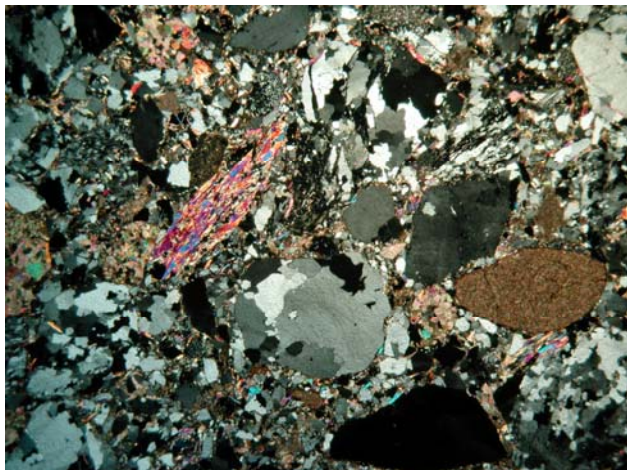
Teleso študovaných hrubolavicovitých až masívnych kremenných pieskovcov sa vyskytuje cca 2,3 km SZ od kostola v Zázrivej v nadmorskej výške 765 mnm medzi lazom Sihla a lazom Grúne južne pod kótou Kýčerka (865 mnm). Teleso je súčasťou kozinskej zóny a predbežne ho zaradujeme do spodnodogerského szlachtowského súvrstvia.

### VÝSLEDKY

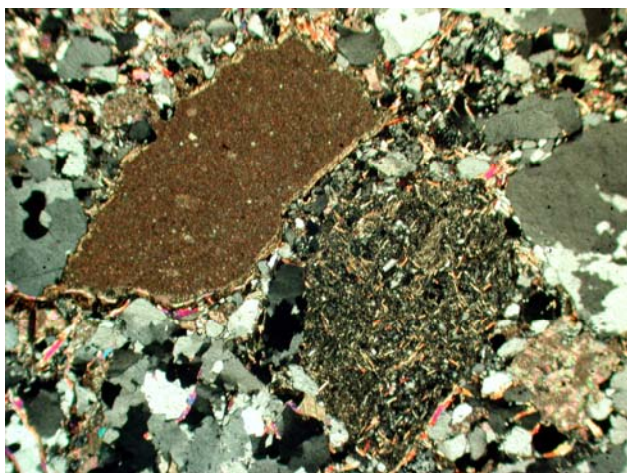
Študované siliciklastické sedimenty, ktoré tvoria teleso hrubolavicovitých až masívnych kremenných pieskovcov v oblasti lazú Sihla, sú nedokonale veľkostne a látkovo vytriedené a sú tvorené zrnami psamitickéj a čiastočne psefitickéj



frakcie (zrná 0,7 – nad 2 mm). Podľa veľkosti klastov a ich petrografického zloženia siliciklastické sedimenty reprezentujú rozhranie medzi hybridnými hrubozrnnými litickými pieskvcami (Pettijohn et al. 1973, Zuffa 1980) a petromiktnými jemnozrnnými konglomerátmi so zaoblenými granulami (Obr. 1).



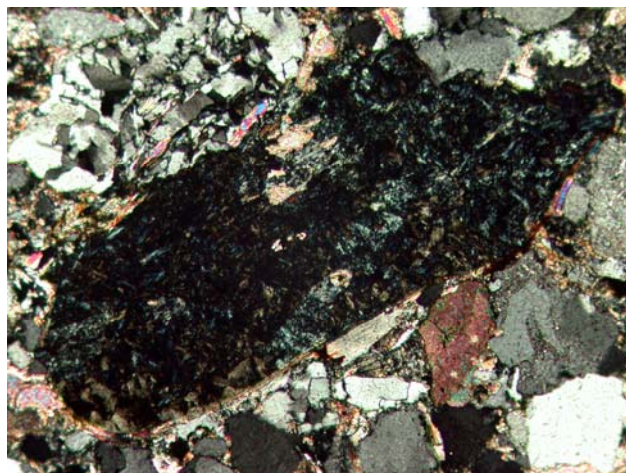
**Obr. 1** Litoklasty metasedimentu, jemnozrnného karbonátu a polykryštalických kremenných zrn v pieskovci.



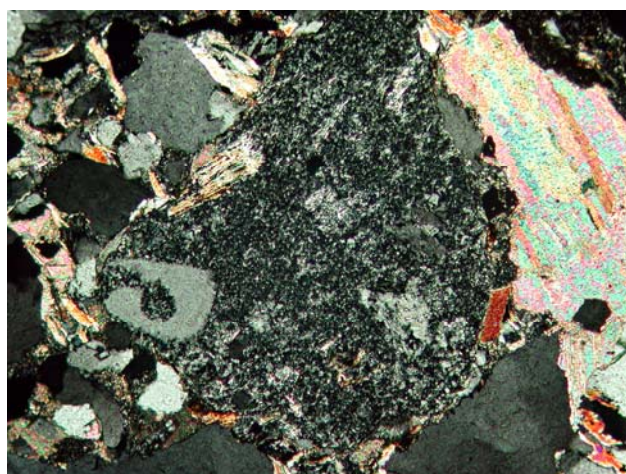
**Obr. 2** Litoklast jemnozrnného vápenca (mudstone) a litoklast metapelitu v pieskovci.

Siliciklastické sedimenty sú zložené zo zrn kremeňa, živcov, slúď (biotit, muskovit), litoklastov a základnej sericiticko–kremitej pelitickej matrix. Akcesórie zastupujú granát (Obr. 6), zirkón, staurolit, rutil a turmalín. Litoklasty metamorfovaných hornín sú zastúpené metapelitmi (Obr. 2), svormi, rulami (Obr. 5), ortorulami a metabazitmi (Obr. 3). Litoklasty magmatických hornín sú zastúpené granitoidmi a paleoryolitmi (Obr. 4).

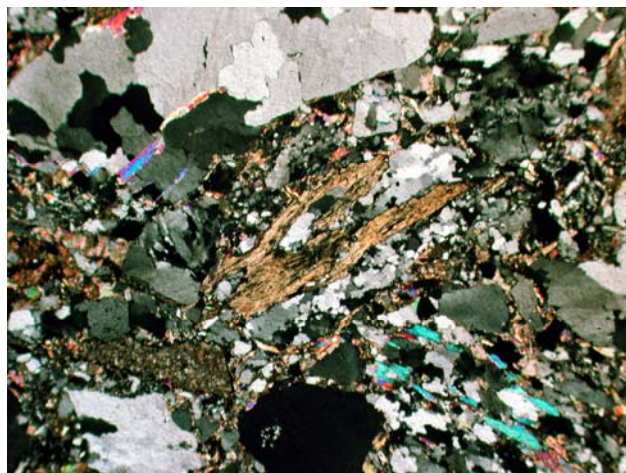
Litoklasty karbonátov sú zastúpené: dolomitmi s mozaikovou štruktúrou auhedrálnych zrn bez organických zvyškov, jemnozrnnými vápencami (mikrity – mudstony, Obr. 2) ojedinele s peloidnými zrnami, niektoré sú zatláčané autigénnymi plagioklasmi.



**Obr. 3:** Litoklast alterovaného metabazitu v pieskovci.



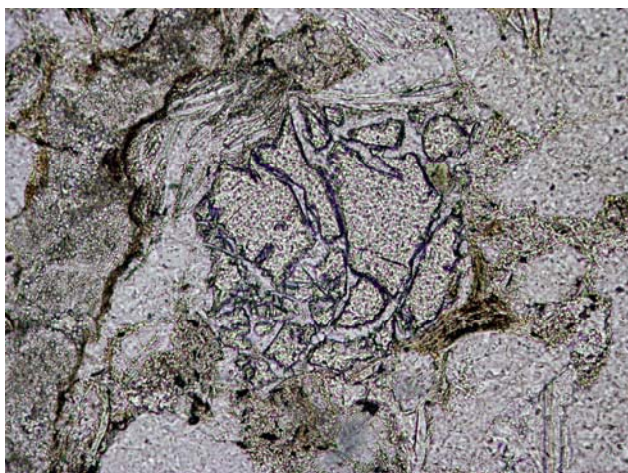
**Obr. 4** Litoklast paleoryolitu v pieskovci.



**Obr. 5** Litoklast ortoruly a svoru v pieskovci.

Karbonáty pochádzajú zo súvrství triasu. Analyzovaná hornina neobsahuje žiadne organické zvyšky, takže jej exaktnejšie stratigrafické zaradenie nateraz nie je možné. Podľa analógií s okolnými litologicky podobnými klastickými sedimentami v oblasti Sihelky a Grúne pri Zázrivej predpokladáme, že patria do súvrství spodnej až strednej jury.



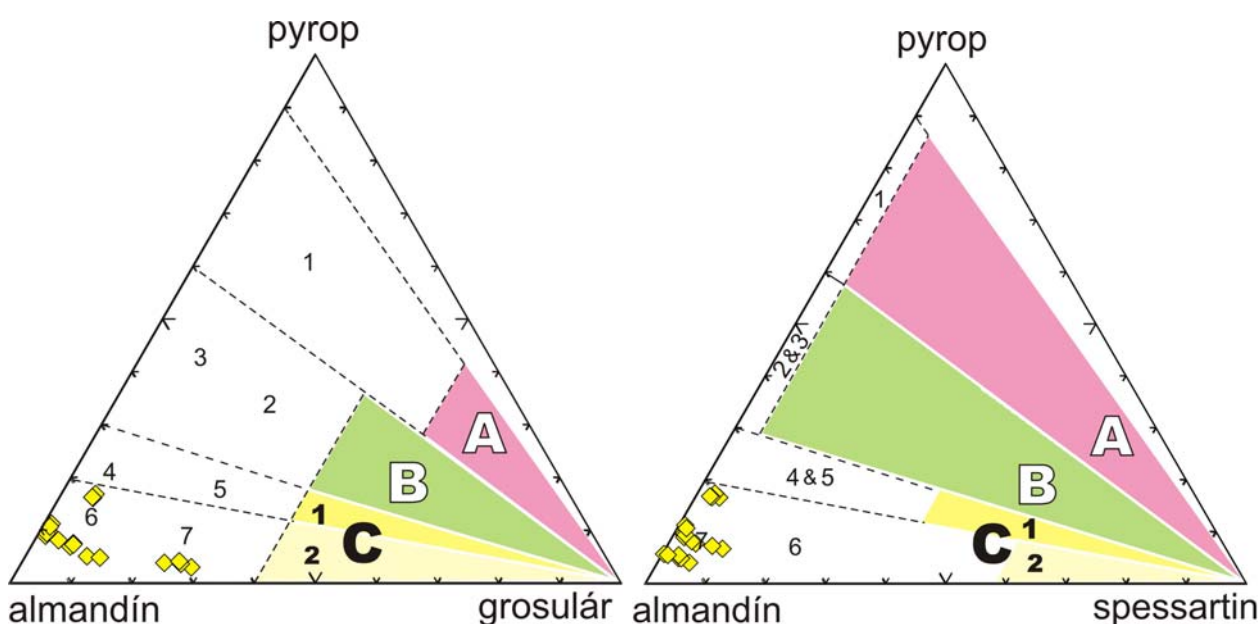


Obr. 6 Granát v pieskovi.

Priemerné percentuálne zastúpenie jednotlivých komponent pieskovca zistené integrátorom Eltinor 4 je: kremeň (50,0 %), živce (6,6%), litoklasty metamorfovaných hornín, granitoidov a paleoryolitov (16,3 %), litoklasty karbonátov (10,2), sludy (1,6 %), matrix (15,3 %).

Z ťažkých minerálov (427 zrn) výrazne prevláda granát (94%), menej zastúpené sú apatit (4%), turmalín (1%), rutil (1%), zirkón (+), staurolit (+). ZTR index (Hubert, 1962) má hodnotu 2.

V tomto štádiu výskumu genézy siliciklastických sedimentov boli na mikrosonde analyzované granáty. V zložení granátov je zastúpený almandín (66-88%), spessartin (1,1–9%), pyrop (3–17%) a grosulár (1,3–27 %).



Obr. 7 Zloženie granátov zo siliciklastických sedimentov szlachtowského súvrstvia v klasifikačných diagramoch "pyrop-almandín-grosulár" a "pyrop-almandín-spessartin".

Vysvetlivky: biely výsek v poli A (1) = granáty derivované z HP/UHP metamorfovaných hornín, biely výsek v poli B (2 eklogity, 3 granulity) = granáty derivované z hornín granulitovej a eklogitovej fácie, biely výsek v poli C1 (4 ruly, 5 amfibolity) = granáty derivované z hornín vysokej amfibolitovej až granulitovej fácie, biely výsek v poli C2 (6 svory a ruly, 7 amfibolity) = granáty derivované z hornín amfibolitovej fácie (Méres, 2008).

## DISKUSIA

Celkové petrografické zloženie siliciklastických sedimentov, ktoré tvoria teleso hrubolavicovitých až masívnych kremenných pieskovcov v oblasti lazú Sihla, svedčí o nedokonalom látkovom a zrnitostnom vytriedení. Poukazuje na to vysoké zastúpenie magmatických, metamorfovaných a karbonátových litoklastov (celkove 26,5 %). Takáto pestrosť litoklastov, ich nízka alterácia indikujú relatívne krátky transport zo zdrojovej oblasti a nízky stupeň mechanického a chemického zvetrávania počas transportu. Litoklasty boli erodované z kontinentálnej kôry, v ktorej prevládali najmä acidne magmatity

(granitoidy), metamorfity stredného-vyššieho stupňa metamorfózy (svory, ruly, ortoruly, metabazity) a karbonáty, menej zastúpené boli vulkanity (paleoryolity). Zastúpenie ťažkých minerálov, výrazná prevaha granátu, nízky podiel apatitu, turmalínu, rutilu, zirkónu, staurolitu, nízky ZTR index (2, Hubert, 1962) potvrdzujú nízky stupeň minerálnej zrelosti a nízky efekt hydraulického triedenia. Zloženie granátov je typické pre horniny metamorfované v amfibolitovej fáci (svory, ruly a amfibolity, Obr. 7).

## ZÁVER



Teleso hrubolavicovitých až masívnych kremenných pieskocov v oblasti lazú Sihla je súčasťou kozinskej zóny a predbežne ho zaradujeme do spodnodogerského szlachtowského súvrstvia.

Výsledky petrografického štúdia a predbežné výsledky výskumu ťažkých minerálov indikujú, že zdrojovou oblasťou pieskocov bola kontinentálna kôra v ktorej prevládali granitoidy, svory, ruly, ortoruly, a karbonáty. Menej zastúpené boli metabazity, a paleoryolity.

**Pod'akovanie:** Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0571-06, APVV-0465-06 a APVV-0080-11.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andrusov, D., 1938:** Geologický výzkum vnútorného bradlového pásma v Západných Karpatech. Časť III.: Tektonika. Rozpr. St. geol. ústavu ČSR, 9, 135 s.
- Andrusov, D., 1945:** Geologický výskum vnútorného bradlového pásma v Západných Karpatoch. Časť IV. Stratigrafia doggeru a malmu, Časť V. Stratigrafia kriedy. Práce Št. geologického ústavu, 13, 176 s.
- Andrusov, D., 1968:** Grundriss der Tektonik der nördlichen Karpaten. Verlag Slov. Akad. Wissensch., Bratislava, 188 s.
- Andrusov, D., 1974:** The Pieniny Klippen Belt. In M. Mahel' (ed.): Tectonics of the Carpathian-Balkan regions. Geol. Inst. D. Štúr, Bratislava, 145–158.
- Aubrecht, R., Gaži, P., Bučová, J., Hlavatá, J., Sestrienka, J., Schlögl, J., Vlačíky, M., 2004:** On the age and nature of the so called Zázrivá Beds (Pieniny Klippen Belt, Western Carpathians). Mineralia Slov., 36, 1–6.
- Barski, M., Matyja, B.A., Segit, T., Wierzbowski, A., 2012:** Early to late Bajocian age of the „black flysch“ (Szlachtowa Fm.) deposits: implications for the history and geological structure of the Pieniny Klippen Belt, Carpathians. Geol. Quart., 56, 391–410.
- Birkenmajer, K., 1977:** Jurassic and Cretaceous lithostratigraphic units of the Pieniny Klippen Belt, Carpathians, Poland. Studia Geol. Pol., 45, 1–158.
- Birkenmajer, K., 1986:** Stages of structural evolution of the Pieniny Klippen Belt, Carpathians. Studia Geol. Pol., 88, 7–32.
- Haško, J. & Planderová, E., 1977:** Zázrivské vrstvy – nová litostratigrafická jednotka kysuckej série bradlového pásma. Mineralia Slov., 3, 207–212.
- Hubert, J. F., 1962:** A zircon-tourmaline-rutile maturity index and the interdependence of the composition of heavy mineral assemblages with the gross composition and texture of sandstones. J. Sed. Petrol., 32, 440–450.
- Méres, Š., 2008:** Granáty - významný zdroj informácií o materských horninách a zdrojovej oblasti klastických sedimentov. Cambelove dni 2008: Geochémia - základná a aplikovaná geoveda, Bratislava: Univerzita Komenského, 37–43.
- Oszczypko, N., Olszewska, B. & Malata, E., 2012:** Cretaceous (Aptian/Albian – ?Cenomanian) age of „black flysch“ and adjacent deposits of the Grajcarek thrust-sheets in the Małe Pieniny Mts. (Pieniny Klippen Belt, Polish Outer Carpathians). Geol. Quart., 56, 411–440.
- Pettijohn, F.J., Potter, P. E. & Siever, R., 1973:** Sand and sandstone. Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin. 618 s.
- Plašienka, D. & Mikuš, M., 2010:** Geologická stavba pieninského a šarišského úseku bradlového pásma medzi Litmanovou a Drienicou na východnom Slovensku. Mineralia Slov., 42, 155–178.
- Plašienka, D., Soták, J., Jamrichová, M., Halásová, E., Pivko, D., Józsa, Š., Madzin, J. & Mikuš, V., 2012:** Structure and evolution of the Pieniny Klippen Belt demonstrated along a section between Jarabina and Litmanová villages in Eastern Slovakia. Mineralia Slov., 44, 17–38.
- Zuffa, G.G., 1980:** Hybrid arenites: their composition and classification, Jour. Sed. Petrology, 50,1, 21–29.

## VIZUALIZÁCIA PRIESTOROVEJ DISTRIBÚCIE VYBRANÝCH GEOCHEMICKÝCH PARAMETROV NA LOŽISKU BIELY VRCH V PROSTREDÍ MAPINFO DISCOVER 3D

Jana Michňová<sup>1</sup>, Peter Koděra<sup>1</sup>, Peter Paudits<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie  
Mlynská golina Bratislava, michnova@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>ŠGÚDŠ, Oddelenie inžinierskej geológie, Mlynská Dolina 1, Bratislava

### Úvod

Ložisko Biely vrch je typický Au-porfýrový systém, ktorý je v Západných Karpatoch zatiaľ jedinou ekonomicky využiteľnou lokalitou tohto typu. Mineralizácia bola objavená firmou EMED v roku 2006 (Bakos et al., 2011).

Ložisko sa nachádza v centrálnej zóne neogénneho stratovulkánu Javorie. Viazá sa na intrúziu dioritového až andezitového porfýru umiestnenej do andezitového komplexu Starej Huty. Horninové prostredie je intenzívne alterované (Koděra et al., 2010). Dominantnou je premena typu strednej argilitizácie, ktorá rôznou intenzitou zatláča vyššieplotnú K-silikátovú premenu a v hlbších častiach systému Ca-Na silikátovú premenu. Vonkajšiu zónu systému reprezentuje propylitická/chloritická premena. Najmladšie štádium premien zastupuje premena pokročilej argilitizácie (Koděra et al., 2011).

Au mineralizácia sa viaže na okolie kremenných žiliek a zasahuje do hĺbky 750 m. Primárnym nositeľom Au mineralizácie je pravdepodobne K-metasomatóza, ktorá je typická pre strednú časť porfýrového telesa (Bakos et al., 2011). Zlato s vysokou rýdzosťou sa viaže na okolie kremenných žiliek v alterovanej hornine s ílovými minerálmi, chloritom a K-živcom (Koděra et al., 2011).

Cieľom našej práce bolo vizualizovať distribúciu hlavných geochemických a ložiskových parametrov, geologickú stavbu, zrudnenie, alterácie a zóny hornín, ktoré môžu predstavovať potenciálne nebezpečné banské odpady.

### METODIKA

Podkladom na vizualizáciu a modelovanie bola databáza poskytnutá firmou EMED. Databáza obsahuje údaje z podrobnej dokumentácie 52 vrto, ktorých dĺžka sa pohybuje v rozmedzí 65 až 782 m. Vrty sú rozmiestnené na území cca 700 x 900 m a vzdialenosť medzi nimi je 50 až 100 m. Vrty boli

vzorkované po 1 alebo 2 m a celkovo databáza obsahuje údaje z dokumentácie 14 482 kusov vzoriek vrtného jadra. V databáze sú uvedené údaje o lokalizácii vrto, ich hĺbkovom priebehu, litológii, mineralógii a geochemii (celohorninové analýzy 36 chemických prvkov analyzovaných AAS, ICP). Údaje o mineralógii a premenách sú uvádzané v % a sú dokumentované na základe makroskopického odhadu v škále intenzity 0 – 5. Databáza vo formáte PostgreSQL bola importovaná do programu MapInfo Discover 3D. Stanovené boli základné štatistické parametre ako sú extrémne hodnoty, minimum, maximum, priemer, štandardná odchylka, koeficient variácie.

Pomocou nástrojov programu MapInfo Discover boli vizualizované parametre v 2D priestore v podobe profilov vrto - logdiagramov a 2D vertikálnych rezov. V prostredí Discover 3D bola vizualizovaná distribúcia vybraných geochemických parametrov použitím geoštatistickej metódy Kriging. Následne boli vo zvolených hĺbkových úrovniach vytvorené 2D horizontálne rezy. V požadovaných smeroch a miestach boli vytvorené aj vertikálne 2D rezy. Úrovne vybraných obsahov boli ohraničené izopovrchmi s určitými prahovými hodnotami. Pre vizualizáciu priebehu 3D distribúcie skúmaným priestorom bol vytvorený tzv. "chair clipping" pohľad (obr. 1).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

V profiloch vrto (logoch) sme vizualizovali distribúciu dát s logickým zoskupením podľa sledovaných korelácií. Celkovo bolo pre každý vrt vytvorených 5 typov profilov, charakterizujúcich a vizualizujúcich rôzne aspekty ložiska: 1. geologické parametre (litológia, textúry, štruktúry a fragmentácia), 2. zrudnenie a asociujúce kovy (silicifikácia, kremeň, Au, Ag, Cu, Mo, Pb, Zn, Cd, Bi, Ba), 3. rôzne typy premien okrem pokročilej argilitizácie (argillit, illit, epidot, kaolinit, biotit, sericit, chlorit, K, Na, Ca, Mg, Mn), 4. pokročilú argilitizáciu (Al, P, Ti, Sr, Sc, La, Ga, Ni, Co, Cr,

V), 5. oxidačnú zónu ložiska a distribúciu potencionálne nebezpečných prvkov (oxidácia, limonit, pyrit, pyrotit, magnetit, hematit, Fe, S, As, Sb). Údaje presahujúce zvolenú škálu v profiloch (extrémne hodnoty) sme v profiloch vyznačili červenou farbou. Vyhotovené 2D vertikálne rezy s vizualizáciou dát pozdĺž viacerých vybraných vrtov poskytujú korelácie obsahu prvkov v podobe histogramov a líniových grafov.

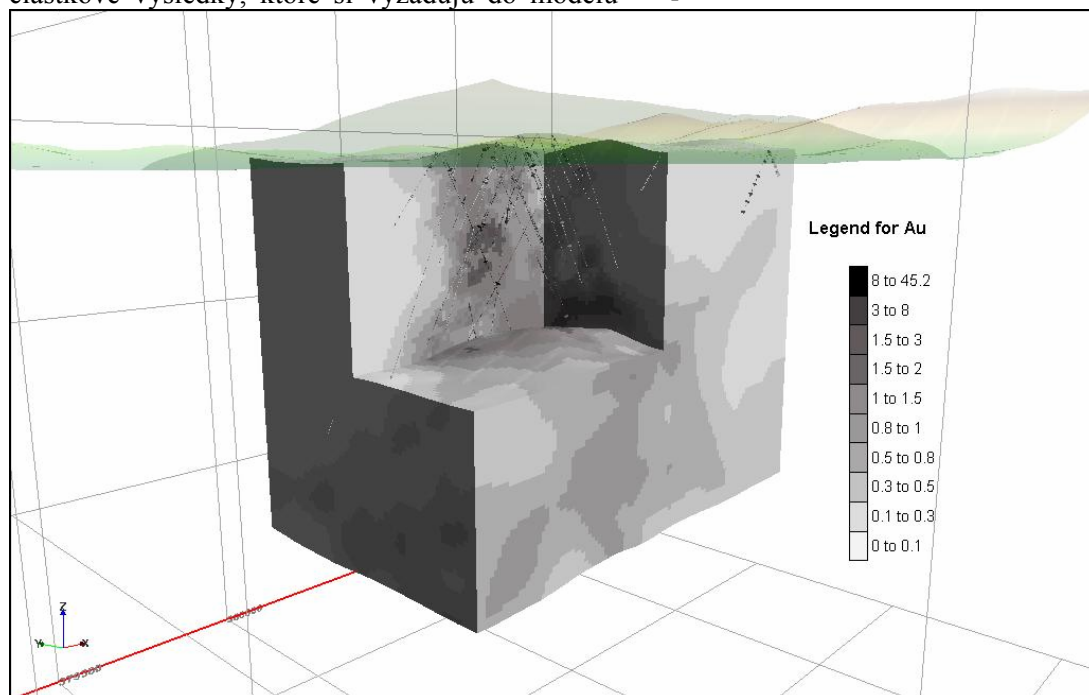
Vzhľadom na nehomogénne rozmiestnenie hodnôt (údaje vo vrtoch s rôznou hĺbkou, orientáciou a vzdialenosťou v študovanom území) si ich premietnutie do abstraktného priestorového modelu vyžaduje použitie geoštatistickej simulácie. Preto bola na modelovanie distribúcie prvkov použitá metóda Ordinary Kriging. Metódou bola vykonaná štruktúrna analýza - autokorelácia a boli popísané vzťahy v skúmanom poli pomocou variogramového modelovania za použitia dát v blízkom okolí odhadovaného bodu. Pri tomto type simulácie je dôležité dobre zadefinovať výber účinného okolia odhadu a v prípade, ak sa mení lokálny priemer a rozptyl analyzovaných dát, musí byť zohľadnený proporčný efekt. Vizualizácia distribúcie prvkov v 3-D priestore je zatiaľ v štádiu rozpracovania, preto príspevok obsahuje len čiastkové výsledky, ktoré si vyžadujú do modelu

zakomponovať uvedený proporčný efekt a upresnení účinné okolie odhadu.

## ZÁVER

Vizualizáciu priestorovej distribúcie vybraných geochemických parametrov na ložisku Biely vrch sa podarilo úspešne rozpracovať. Vyrobené boli profily vrtov s vizualizovanou distribúciou vybraných prvkov v 2D vertikálnych profiloch, vybrané prvky boli vizualizované pozdĺž vrtov aj v 3D priestore. Interpolácia vybraných skupín prvkov bude v budúcnosti využitá na presnejšie zadefinovanie hraníc alterácií, distribúcie zrudnenia a vizualizáciu geologickej stavby. Databáza bude doplnená o výsledky podrobného mineralogického a petrologického výskumu (upresnenie subjektívneho makroskopického logingu), 3D modely budú spresnené a doplnené o ďalšie prvky. Z 3D modelov budú vyhotovené 2D distribučné rezy v záujmových vertikálnych a horizontálnych rezoch.

**Pod'akovanie:** Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0537-10 a spoločnosťou EMED Slovakia, s. r. o.



Obr. 1 Distribúcia obsahu Au metódou Ordinary Kriging.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bakos, F., Koděra P., Jánošík M., 2011: Geochémia Au porfýrových mineralizácií v stredoslovenských neovulkanitoch v praxi. In: Geochémia 2011, 16–18.
- Koděra, P., Heinrich, Ch. A., Wälle, M., Fallick, A., E., 2011: Vlastnosti fluidů na Au porfýrovom

ložisku Biely vrch: údaje z LA ICPMS fluidných inklúzií a stabilných izotopov. In: Geochémia 2011, 48–51.

- 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.

## UHĽOVODÍKOVÉ PREJAVY V PODUNAJSKEJ PANVE

Ján Milička<sup>1</sup>, Miroslav Pereszlényi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie  
Mlynská dolina, Bratislava milicka@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>MND a.s., Tomášikova 26, 821 01 Bratislava

### Úvod

Podunajská panva je súčasťou systému severných výbežkov panónskeho panvového systému. Rozprestiera sa v juhozápadnej časti Slovenska a predstavuje severnú časť neogénnej panvy, ktorej väčšia časť je na území Maďarska (Kisalföld). Spolu s viedenskou a východoslovenskou panvou je jednou z troch najrozsiahljších sedimentárnych panví, kde bol donedávna sústredený prieskum na uhľovodíky.

Príspevok podáva geochemickú charakteristiku kondenzátu z vrtu FGČ1 Čilistov a prírodných plynov v kontexte uhľovodíkového potenciálu podunajskej panvy.

### ROPOPLYNONOSNOSŤ PODUNAJSKEJ PANVY

Najväčší objem prieskumných prác bol sústredený do blatnianskej priehlbiny (trnavského zálivu), kde boli zistené ťažiteľné množstvá uhľovodíkových plynov. Malé ložiská plynu sú viazané na piesčité horizonty v strednom bádene a vyznačujú sa vysokým obsahom (85–98,5%) metánu. Plynonosnými štruktúrami tohto typu sú Špačince, Krupá, Nižná, Madunice, Bučany-sever a Trakovice. Celkové ťažiteľné zásoby zemného plynu overené na týchto štruktúrach predstavujú zhruba 800 mil. m<sup>3</sup>.

Plynové akumulácie, zistené mimo blatnianskej priehlbiny, sú charakteristické prítomnosťou neuhľovodíkových plynov (CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>), často v množstve prevládajúcom nad uhľovodíkovými plynmi. Takéhoto typu sú ložiská na štruktúre Cífer (77% dusíka v strednom bádene a sarmate), Križovany-Sereď (52,1 - 89,9% kyslíčnika uhličitého a 2,3 - 28,8% dusíka v strednom bádene a panóne) a Golianovo (priemerne 41 % metánu a zvyšok do 100% nehorľavé plyny v spodnom sarmate). Zásoby takéhoto zmiešaného plynu na štruktúre Križovany ďaleko prevyšujú zásoby ostatných ložísk v panve. Vyťažiteľné zásoby tu predstavujú okolo 4,7 mld. m<sup>3</sup> plynu, ale jeho priemyslové využitie nie je vyriešené.

Akumulácie ropy neboli zatiaľ v podunajskej panve prakticky zistené. Nepatrný prítok ropy bol zaznamenaný len z geotermálneho vrtu FGČ-1 Čilistov (Franko et al., 1992), resp. ropné impregnácie sa zistili na niekoľkých vzorkách z vrtných jadier.

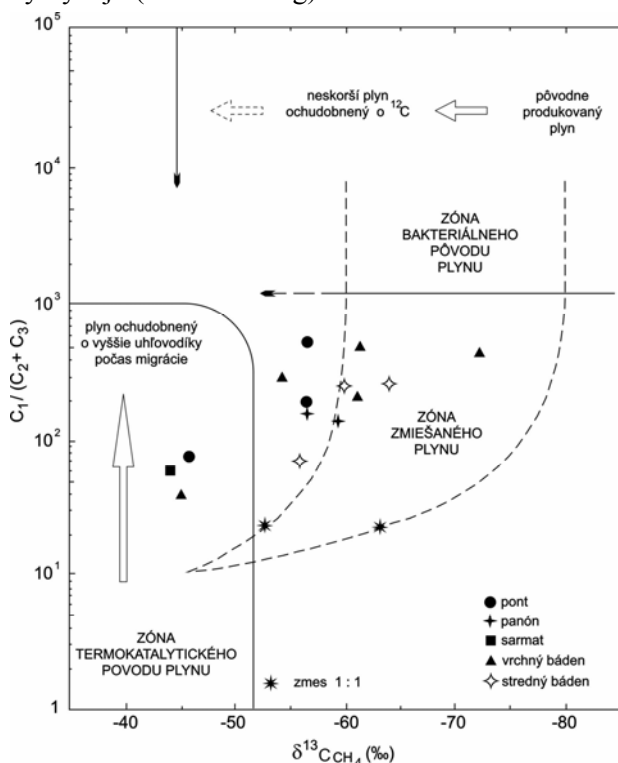
Pre kvantitatívne vyjadrenie vygenerovaného množstva uhľovodíkov v podunajskej panve bola použitá metóda výpočtu podľa Waples (1985), ktorá vychádza z organicko-geochemických parametrov. Na základe tohto výpočtu a po zohľadnení účinnosti sekundárnej migrácie ako aj prítomnosti pochovaných stratovulkánov bádenského veku bolo v podunajskej panve spolu vygenerovaných pre všetky zóny zrelosti 9,2 mil. ton ropy a 62,8 mld. m<sup>3</sup> plynu (Milička et al., 2011).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

V rámci uhľovodíkov zistených v podunajskej panve dominujú prírodné plyny, z ktorých niektoré, ako už bolo spomenuté, najmä v blatnianskej priehlbine tvoria ložiskové akumulácie metánu. Jeho obsahy dosahujú až 98 obj.%, pričom obsah vyšších uhľovodíkových plynov (C<sub>2</sub>+) sa pohybuje v rozmedzí od 0,5 po 1,1 obj.%. Z hľadiska izotopického zloženia uhlíka metánu sa jedná o termogénne až zmiešané termogénno-bakteriálne prírodné plyny. Najvyšší podiel termogénneho metánu bol zistený v sondách Sereď 7, Ivánka 3 a Zlaté Klasy ( $\delta^{13}C = -45$  ‰) z hĺbok 1030 až 1830 m. Naopak najvyšší podiel bakteriálnej zložky má plyn zistený v sonde Opatovce nad Nitrou Z408 ( $\delta^{13}C = -72$  ‰). Podrobne sú tieto výsledky uvedené v práci Milička (1993). Na obr. 1 sú znázornené genetické typy metánových plynov na základe chemického zloženia uhľovodíkových plynov (metán až bután) a izotopického zloženia uhlíka metánu.

Ropné prejavy v podunajskej panve sú veľmi sporé. V severnej časti panvy v rišňovskej depresii boli analýzou zistené len stopy aromatických uhľovodíkov (benzén, toluén, xylén) vo vode vytekajúcej na povrch z vrtu FGTZ1 Topoľčany. Na základe tohto prejavu sa dá len predpokladať, že voda vytekajúca na povrch zrejme prišla v bližšie nedefinovanej hĺbke do styku s ropnými

látkami a bola kontaminovaná aromatickými zlúčeninami, ktoré sa pomerne ľahko vodou vymývajú (waterwashing).



Obr. 1 Chemické a izotopické charakteristiky analyzovaných uhl'ovodíkových plynov podunajskej panvy v Bernardovom diagrame.

Ďalším prejavom je ľahká (gazolinická) ropa z geotermálneho vrtu FGČ1 Čilistov realizovaného GUDŠ v rokoch 1978–1979 v gabčíkovej depresii. Hydrodynamickou skúškou bol zistený prítok ropy s vodou ( $0,002 \text{ l.s}^{-1}$  ropy) z intervalu 1731–1409 m (Franko et al., 1981). Podľa uvedených autorov ropa pochádza z najspodnejšieho pontu až vrchného panónu z hĺbkového intervalu 1731–1608 m, ložisková teplota ropy leží v rozmedzí 64–68 °C. Z hľadiska zloženia rozpustených plynov v tomto úseku dominuje oxid uhličitý (91 obj.%), 3,2 obj.% pripadá na dusík, metán tvorí len asi 5,5 obj.% (Franko et al., 1992). Malá časť vzorky gazolínu sa uchovávala a začiatkom 90-tych rokov minulého storočia ju Dr. Franko poskytol na chemické analýzy. Keďže sa v rámci podunajskej panvy jednalo (a je tomu tak dodnes) o unikátny materiál, gazolín bol postupne analyzovaný v laboratóriách Maxus Dallas, ČGÚ Brno a IFP Paríž. V tab. 1 sú prezentované základné charakteristiky, na obr. 2 je znázornená distribúcia n-alkánov a izoprenoidov v rámci frakcie oddelenej nad 210°C (C15+), resp. detailná distribúcia ľahkých uhl'ovodíkov v rozsahu C6 až C18.

### Geochemická charakteristika ropy

Na základe chemického zloženia uhl'ovodíkov graficky vyjadreného na obr. 2 patrí ropa z vrtu FGČ1 medzi ľahké ropy gazolinického typu. Jej hustota je  $0,768 \text{ kg/m}^3$ . Obsahuje uhl'ovodíky v rozsahu n-C5 až n-C25 s maximálnym obsahom n-alkánu C14. Pomer prístánu voči fyttánu indikuje menej anoxické prostredie počas sedimentácie, prevaha n-alkánov nad izoprenoidmi svedčí o nízkej resp. takmer žiadnej biodegradácii danej ropy, čo potvrdzuje aj nízky index BD6 (tab. 1).

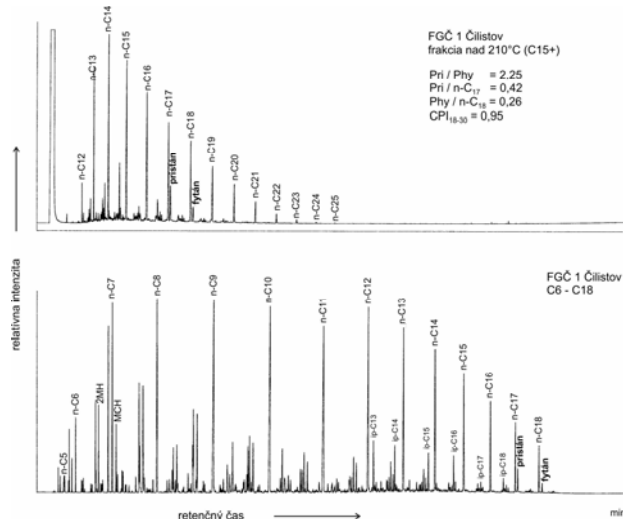
| zložka                        | skratka    | hodnota |
|-------------------------------|------------|---------|
| 3-metylpentán                 | 3 MP       | 0,20    |
| cyklohexán                    | CH         | 0,06    |
| 2-metylhexán                  | 2 MH       | 0,80    |
| 1,1 dimetylcyklopentán        | 1,1 DMCP   | 0,04    |
| 3 metylhexán                  | 3 MH       | 0,78    |
| 1cis, 3-dimetylcyklopentán    | 1c, 3 DMCP | 0,07    |
| 1trans, 3-                    | 1t, 3 DMCP | 0,07    |
| 1trans, 2-                    | 1t, 2 DMCP | 0,11    |
| n-heptán                      | n-C7       | 1,89    |
| metylcyklohexán               | MCH        | 0,73    |
| toluén                        | tol        | 0,01    |
| Indexy – Thompson, 1983       |            |         |
| Aromaticita (tol/n-C7)        |            | 0,01    |
| Izoheptánový index            |            | 6,32    |
| Heptánový index               |            | 41,54   |
| Indexy – Schäfer Littke, 1988 |            |         |
| BD6 (3MP/n-C6)                |            | 0,45    |

Tab. 1 Chemické zloženie ľahkej frakcie gazolínu s vypočítanými charakteristickými indexmi podľa Thompson (1983) a Schäfer & Littke (1988).

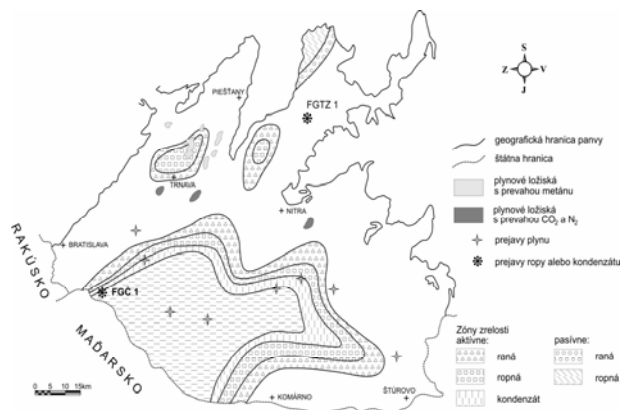
Thompson (1983) odvodil na základe detailného štúdia chemického zloženia ľahkej frakcie (najmä v oblasti 2-metylhexán až metylcyklohexán) veľkého počtu rozličných rôp hodnoty heptánového a izoheptánového indexu (tab. 1). Tieto indexy poukazujú na termálnu zrelosť kerogénu v období produkcie ropy a umožňujú ich klasifikáciu na normálne, zrelé, veľmi zrelé a biodegradované ropy. Pomer aromatických uhl'ovodíkov benzénu a toluénu voči n-hexánu, resp. n-pentánu zas vyjadruje mieru aromaticity vzorky. Na základe štúdia ľahkej frakcie tejto ropy možno zhrnúť, že sa jedná o tepelne veľmi zrelú ropu bez výraznejšieho obsahu aromatických zložiek, ktoré boli pravdepodobne počas migrácie vymývané. Závislosť odraznosti vitrinitu (Ro) ako indikátora tepelnej zrelosti zdrojových hornín a heptánového indexu (Thompson, 1983) indikuje ich vysokú zrelosť na úrovni 1,7 % Ro, čo zodpovedá pozdnému štádiu tvorby kondenzátu. Takéto hĺbky



môžeme v centrálnej gabčíkovej časti podunajskej panvy v blízkosti vrtnu FGČ1 očakávať okolo 3500 až 4200 m (obr. 3) v teplotnom rozsahu od 150 do 180°C.



**Obr. 2** Distribúcia *n*-alkánov a izoprenoidov v gazolíne z vrtnu FGČ1 Čiistov analyzovaného v laboratóriách Institut Français du Pétrole, Paríž (Pri: pristán; Phy: fytán; CPI: carbon preference index; ostatné: tab. 1)



**Obr. 3** Generačné okná uhl'ovodíkov v podunajskej panve s vyznačením ropných prejavov a metánových akumulácií.

## ZÁVER

Vrtným prieskumom boli v podunajskej panve z hľadiska uhl'ovodíkov zistené menšie akumulácie plynov s prevahou metánu ako aj ďalšie prejavy spontánnych a rozpustených plynov s menším obsahom metánu a variabilným podielom CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>. Na základe chemického zloženia uhl'ovodíkových plynov a izotopického zloženia uhlíka metánu sa jedná o zmiešané termogénne a termogénno-bakteriálne plyny. Obsah vyšších uhl'ovodíkových plynov (etán až bután) svedčí o vzniku termogénneho podielu plynov spolu s procesom tvorby ropy.

Jediný výskyt ropy bol zistený v geotermálnom vrte FGČ1 Čiistov. Analyzovaná bola v troch nezávislých laboratóriách, pričom

výsledky chemického zloženia sa veľmi dobre zhodujú. Jedná sa o ľahkú gazolinickú ropu prakticky neovplyvnenú biodegradáciou. Jej chemické zloženie mohlo byť modifikované počas migrácie z väčších hĺbok - vymývanie aromatických zložiek a strata určitého podielu ľahkých uhl'ovodíkov. Tieto mohli byť tiež čiastočne odparené počas dlhšieho skladovania a manipulácie so vzorkou.

Na základe charakteristického zloženia ľahkých uhl'ovodíkov v oblasti 2-metylhexán (MH) a metylcyklohexán (MCH) sa jedná o termicky veľmi zrelú ropu, ktorá podľa kinetického modelovania vzniku uhl'ovodíkov vznikla pravdepodobne v hĺbkach 3500 až 4200 m pri teplotách od 150 – 180°C v centrálnej gabčíkovej depresii podunajskej panvy.

Výsledky analýz indikujú, že perspektívnu oblasťou sú najmä svahy centrálnej časti podunajskej panvy v hĺbkach 3 až 4 km. V tejto časti panvy však tak hlboký vrtný prieskum na ložiská uhl'ovodíkov nebol realizovaný. Najhlbšie vrty odvrátené v rámci využitia geotermálnej energie majú hĺbku menšiu ako 3 km. Hlboký vrtný prieskum v tejto oblasti môže priniesť nové objavy akumulácie uhl'ovodíkov.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantovou agentúrou VEGA, Projekt č. 1/0989/12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Franko, O., Bodiš, D., Brestenská, E., Harča, V., Ondrejčíková, A., Priechodská, Z., Remšík, A. Vass, D., 1981: Správa o výskumnom geotermálnom vrte FGČ1 v Čiistove. Manuskript, Geofond, Bratislava
- Franko, O., Vass, D., Franců, J., Král, M., Pereszlényi, M., Milička, J., 1992: Prvý výskyt ropy v slovenskej časti podunajskej panvy. Mineralia Slovaca, 24, 453–460
- Milička, J., 1993: Výskum organickej hmoty sedimentov podunajskej panvy. Kand. dizertačná práca, PriF UK Bratislava, 105 s.
- Milička, J., Pereszlényi, M., Nagy, A., 2011: Hydrocarbon potential of Northern promontories of the Pannonian Basin System in Slovakia. Mineralia Slovaca, 43, 351–364
- Schaefer, R. G. and R. Littke, 1988: Maturity-related compositional changes in the low molecular-weight hydrocarbon fraction of Toarcian shales: Advances in Organic Geochemistry 1987: Organic Geochemistry, 13, 4–6, 887–892.
- Thompson, K.F.M., 1983: Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. Geochimica et Cosmochimica Acta 47, 303–316.
- Waples, D.W., 1985: Geochemistry in petroleum Exploration. D. Reidel Publishing Co., IHRDC, Boston, 189–203.

# HODNOTENIE CHEMICKÉHO ZLOŽENIA POVRCHOVÝCH VÔD TOKOV ONDAVA A TOPLA V ÚSEKU OVPLYVNENOM ODKALISKOM POŠA

Alexandra Pažická, Matúš Koppa

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

## ÚVOD

Chemické zloženie povrchových vôd sa mení v čase a mení sa aj pozdĺž toku. Je ovplyvňované mnohými prírodnými činiteľmi, významnú rolu však zohráva aj vplyv antropogénnych aktivít.

Výsledky monitoringu SHMÚ (SHMÚ, 1994–2004) a regionálneho prieskumu geofaktorov životného prostredia (Kordík a Slaninka, 2001) v predmetnom území stredného toku Ondavy a spodného toku Tople (východné Slovensko) poukázali na zvýšené hodnoty niektorých parametrov povrchových vôd, najmä celkovej mineralizácie,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ . Identifikovaná bola značná kontaminácia potoka Kyjov (prítok Ondavy), ktorý drénuje odkalisko umiestnené východne od obce Poša.

Nakoľko fluviálne sedimenty Ondavy predstavujú územie s vysokými potenciálne využiteľnými zásobami podzemnej vody (Jetel, 2001), cieľom príspevku je zhodnotiť chemické zloženie povrchových vôd povodia stredného toku Ondavy s prítokom Tople, ako i vplyv odpadových vôd z odkaliska Poša (tok Kyjov) na celkovú tvorbu chemického zloženia a kvalitu povrchových vôd Ondavy v študovanom úseku.

## METODIKA

Príspevok predstavuje geochemické vyhodnotenie databáz chemických analýz z dlhodobého monitoringu povrchových vôd realizovaných SHMÚ v rokoch 1982–2004. Konkrétne ide o údaje zo 4 stacionárnych monitorovacích staníc v lokalitách Poša (Ondava; ID B397000D), Nižný Hrušov (Ondava; ID B400010D), Božčice (Topľa; ID B544000D) a Horovce (Ondava po sútoku s Topľou; ID B549000D).

Pre účel príspevku boli hodnotené základné ukazovatele kvality vody ako  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a základné bázičné katióny.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### *Charakter tvorby chemického zloženia vôd*

Na základe korelácie jednotlivých parametrov sa dá predpokladať, že zaťaženie vôd Ondavy je organického charakteru a podieľajú sa na ňom najmä antropogénne zdroje. Pre riekou Topľa sú charakteristické prirodzené procesy tvorby chemického zloženia.

### *Vývoj chemického zloženia v čase*

Hodnoty jednotlivých parametrov vykazujú v každom monitorovacom bode periodicky kolísavý charakter, ktorý môžeme priradiť k sezónnym zmenám v prostredí.

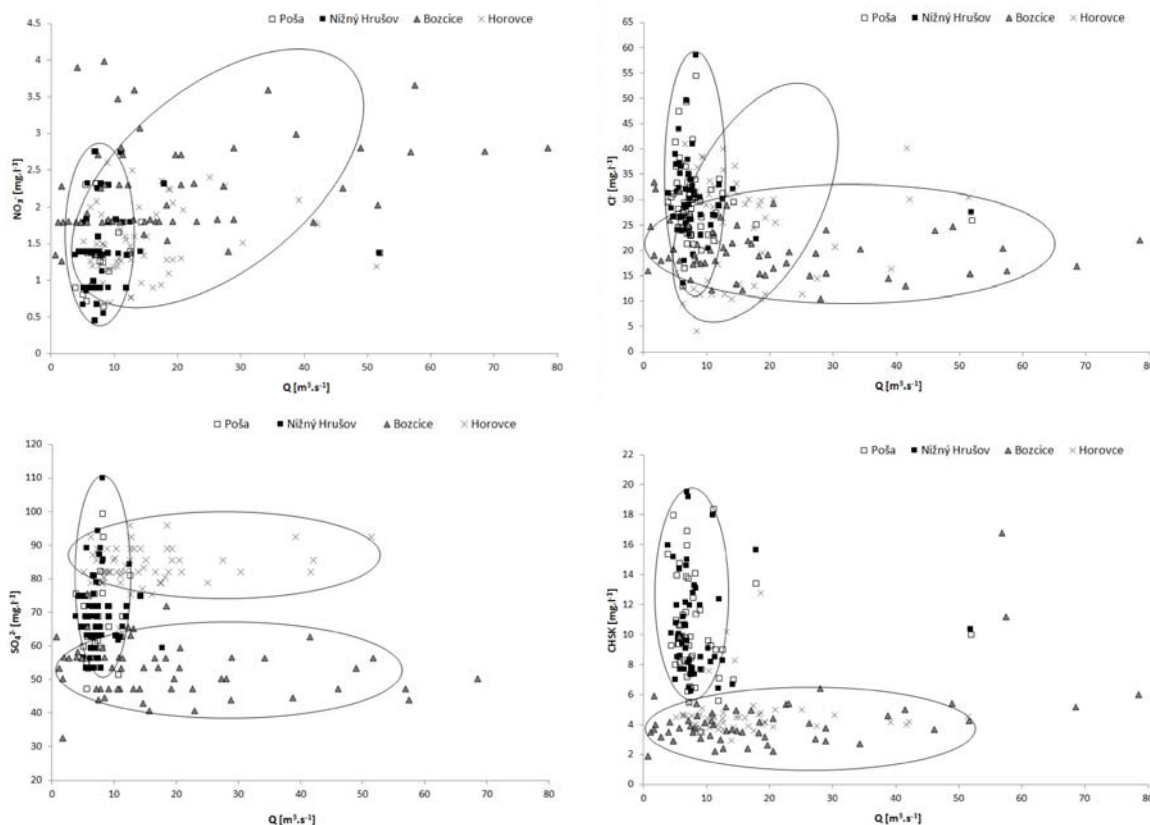
Okrem toho sledujeme občasné prudké výkyvy neperiodického charakteru, ktoré sa na toku Ondava vyskytujú s určitým časovým posunom v bodoch Poša aj Nižný Hrušov, v niektorých prípadoch sú pozorovateľné aj na stanici Horovce po sútoku s Topľou. Tieto zmeny môžu súvisieť s antropogénnou činnosťou, ale v súčasnom stave rozpracovania ich nevieme priradiť k príčinám.

### *Vývoj chemického zloženia pozdĺž toku*

Chemické zloženie povrchových vôd sa nemení len v časovom horizonte. Zmeny sú zaznamenávané aj pozdĺž toku, nakoľko v rámci toku dochádza k chemickým reakciám. Navyše vodný tok nie je izolovaným prostredím, ale komunikuje so svojim okolím prostredníctvom výmeny látok.

Zaujímavým fenoménom je sledovanie charakteru správania sa jednotlivých látok pri miešaní vôd dvoch tokov.

Po sútoku vôd Ondavy a Tople niektoré z hodnotených parametrov vykazujú pomerne silný zried'ovací efekt ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , Obr. 1). V iných (najmä  $\text{SO}_4^{2-}$ ) k miešaniu dvoch geochemicky odlišných vôd nedochádza (Obr. 1).



Obr. 1 Hodnoty  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{CHSK}_{Mn}$  vo vzťahu ku celkovému dennému prietoku

Vyššie obsahy  $\text{SO}_4^{2-}$  v Ondave, pochádzajúce najmä z prítoku Kyjov, ktorý drénuje odkalisko Poša (Jurkovič et al., 2006), neboli ovplyvnené ani miešaním s vodami Tople (s vyšším prietokom a nižšími koncentraciami  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Tento fakt podporuje skutočnosť, že aj kontaminácia malých prítokov predstavuje významnú záťaž pre povrchové vody v celom povodí.

## ZÁVER

Skúmaním vzťahov jednotlivých parametrov sme prišli k záveru, že vody Tople a Ondavy sú značne geochemicky odlišné. Na tvorbe chemického zloženia vôd Ondavy sa výrazne podieľajú antropogénne zdroje znečistenia, zatiaľ čo rieka Topľa reprezentuje prirodzenú genézu chemického zloženia vôd.

Na základe časových radov jednotlivých hodnotených parametrov sledujeme ich meniacu sa hodnotu v čase. Zmeny môžeme priradiť najmä k sezónnym zmenám (hlavne tie periodického charakteru), ale niektoré sú spôsobované vplyvmi antropogénneho charakteru.

V prípade niektorých látok nedochádza pri miešaní vôd dvoch tokov k efektu zriedovania. Preto aj kontaminácia menších prítokov (Kyjov) môže predstavovať významnú záťaž pre väčšie

toky povodia a ohroziť aj ostatné zložky životného prostredia.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantom UK/209/2012.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Jurkovič, E., Kordík, J., Slaninka, I., 2006:** Geochemical study of arsenic mobility in secondarily influenced Kyjov brook and Ondava river (Eastern Slovakia). Slovak Geological Magazine, 12, 31–38.
- SHMÚ, 1994–2004:** Kvalita povrchových vôd v Slovenskej republike. Annual reports. SHMÚ Bratislava.
- Kordík, J. a Slaninka, I., 2001:** Mapa kvality prírodných vôd 1:50 000. Čiastková záverečná správa. In: Puchnerová, M., 2001: Prieskum prírodných zdrojov vo vzťahu ku životnému prostrediu - Tibreg (okolie trebišovskej panvy), geofaktory životného prostredia, Archív ŠGÚDŠ Bratislava, 64 s.
- Jetel, J., 2001:** Hydrogeologická mapa v mierke 1:50 000. Čiastková záverečná správa. In: Puchnerová, M., 2001: Prieskum prírodných zdrojov vo vzťahu ku životnému prostrediu - Tibreg (okolie trebišovskej panvy), geofaktory životného prostredia, Archív ŠGÚDŠ Bratislava, 194 s.

## IR SPEKTROSKOPIA A RTG KVANTITATÍVNA ANALÝZA ANTROPOGÉNNÝCH SEDIMENTOV ODKALÍSK MARKUŠOVCE A SLOVINKY

Marián Petrák<sup>1</sup>, Valéria Bizovská<sup>2</sup>, Gabriela Kučerová<sup>3</sup>, Simona Škultétyová<sup>4</sup>, Roman Tóth<sup>4</sup>

*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava*

<sup>1</sup>*Katedra ložiskovej geológie, <sup>3</sup>Katedra mineralógie a petrológie, <sup>4</sup>Katedra geochémie  
; kucerovag@fns.uniba.sk, skultetyova@fns.uniba.sk; roman.toth@gmail.com*

<sup>2</sup>*Ústav anorganickej chémie SAV, oddelenie hydrosilikátov, Slovenská akadémia vied  
Dúbravská cesta 9, Bratislava, valeria.bizovska@gmail.com*

### ÚVOD

Ložiská Rudňany a Slovinky patrili historicky k najvýznamnejším akumuláciám Cu–Fe rudy v rámci Spišsko-gemerského Rudohoria ako i celého Slovenska. Minerálne odpady z ťažby a spracovania rúd boli deponované vo forme flotačných kalov na odkaliská. Po sedimentácii a zhutnení vznikol pevný odkaliskový sediment.

Problematickou chemického i minerálneho zloženia sedimentov na odkalisku Markušovce sa zaoberali viacerí autori (napr. Šťastná, 1986; Kozák et al., 1989; Jančura et al., 2005, Šottník et al., 2011, Jurkovič et al., 2011). V najnovších štúdiách (Petrák et al., 2011, Radková, 2012) boli určené hlavné minerálne fázy odkaliska Markušovce v zastúpení (hm.%): kremeň (11,5–52,3), siderit (13–45,5), muskovit (5,1–9,1) a barit (1,7–10,9). Jančura et al. (2005) udáva vyšší obsah baritu v materiáli odkaliska (4,5–23,33 hm %).

Na lokalite Slovinky najhojnejšie minerály predstavujú kremeň a siderit, zo sulfidov chalkopyrit, pyrit, tetradrit a arzenopyrit (Piovarcsy a Ráchela, 1998; Veselský et al., 1990). Antal et al. (1998) uvádza chemické zloženie odkaliskového materiálu (hm. %): Cu 0,75; SiO<sub>2</sub> 61–64,2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3–5,7; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,6–16,9; FeO 11,9–13,7; CaO 1,26–1,62; MgO 3,35–4,25; TiO<sub>2</sub> 0,2–0,3; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,08–0,33; MnO 0,4; Na<sub>2</sub>O 0,4–0,46; K<sub>2</sub>O 1,26–1,4; Pb 0,026–0,03; Zn 0,28; As 0,02; Bi 0,01–0,036.

Cieľom príspevku je identifikácia chemických väzieb zlúčenín pomocou ich vibrácií, čiastočné kvalitatívne chemické zloženie pevných fáz odkaliskových sedimentov a kvantitatívne vyjadrenie zastúpenia jednotlivých identifikovaných minerálnych fáz.

### METODIKA

Vzorky odkaliskových sedimentov boli odoberané z vrto. Na lokalite Markušovce (vrt Ru\_1 (hĺbka 37,5 m), Ru\_2 (hĺbka 33 m), Ru\_3 (hĺbka 20 m) na lokalite Slovinky (vrty Slo\_1, Slo\_2, každý s hĺbkou 20 m).

Vzorky boli zomleté a sitované na frakciu <0,16 mm. Technika prípravy vzorky s vnútorným štandardom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na kvantitatívnu RTG analýzu bola použitá podľa Šrodoň et al. (2001). RTG analýzy boli vyhotovené na prístroji Bruker Advance D8 (CuK $\alpha$  žiarenie, VVCE SOLIPHA, KMaP, PriF UK). Minerálne fázy boli identifikované v difrakčnom zázname pomocou programu Bruker DIFFRAC<sup>plus</sup> EVA. Kvantitatívne zastúpenie hlavných minerálnych fáz v rtg. difrakčnom zázname bolo stanovené na základe Rietveldovho spresňovania v programe Topas.

Infračervená absorpčná (IR) spektroskopia bola realizovaná na vybraných vzorkách z vrtných jadier odkaliska. Do pulverizovanej vzorky s hmotnosťou 2 mg ( $\pm$  0,0001 g) bolo pridaných 200 mg KBr. Vzorka s KBr bola zhomogenizovaná v achátovej miske. Homogénny prášok bol zlisovaný do tablety, kvôli odstráneniu vlhkosti sušený pri 60°C po dobu 8 hodín. IR spektroskopia odkaliskových sedimentov bola realizovaná na FTIR spektrometri NICOLET 6700, meraná v strednej IR oblasti (4000 – 400 cm<sup>-1</sup>) transmisnou technikou. Procedúra analýzy, vyhodnotenie IR spektier bolo vykonané v laboratóriách na ÚACH SAV v Bratislave.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kvantitatívne zastúpenie (hm.%) hlavných minerálnych fáz identifikovaných vo vzorkách odkaliskových sedimentov prehľadne zobrazuje Tab. 1. Najhojnejšie zastúpenie v materiáli odkaliska Markušovce dosahuje siderit (priemer

34,5 hm.%) a kremeň (priemer 13,3 hm.%). Muskovit je zastúpený v menšom množstve (priemer 5,3 hm.%), priemerný obsah dolomitu vo vzorkách je 2,1 hm.% s maximálnou hodnotou 5,4 hm.% v horizonte 28–30 m. Obsah baritu smerom do hĺbky stúpa, naopak v prípade kremeňa bol pozorovaný opačný trend. Najmenej baritu bolo zisteného vo vrchných častiach odkaliska (3,5 hm.%), v spodnej časti odkaliska jeho obsah dosahuje až 20,4 hm.%. Z ílových minerálov boli

identifikované illit (do 15,3 hm.%, priemer 5 hm.%) a kaolinit (do 14,7 hm.%, priemer 2,6 hm.%). Amorfne minerálne fázy, resp. fázy, ktoré nebolo možné identifikovať v rtg. difrakčnom zázname, tvoria 17–37,5 hm.% odkaliskového sedimentu vo vrte Ru\_1 (Tab. 1).

Na povrchu odkaliska Slovinky sa nachádza priemyselná struska (cca 5m), ktorá má značne odlišné minerálne a chemické zloženie (Tab. 1).

| vert         | materiál           | kremeň | siderit | muskovit | chlorit | sadrovec | dolomit | illit | kaolinit | zvyšok |
|--------------|--------------------|--------|---------|----------|---------|----------|---------|-------|----------|--------|
| <b>Ru-1</b>  | sediment odkaliska | 13,28  | 34,55   | 5,27     | – *     | –        | 2,13    | 5,39  | 2,64     | 27,47  |
| <b>Slo-1</b> | struska            | 16,01  | 8,80    | 5,14     | 0,94    | 2,50     | –       | –     | –        | 66,62  |
| <b>Slo-1</b> | sediment           | 30,70  | 10,32   | 15,68    | 0,87    | 5,96     | –       | –     | –        | 36,48  |
| <b>Slo-2</b> | odkaliska          | 34,51  | 19,75   | 16,78    | 0,81    | 9,96     | –       | –     | –        | 18,20  |

Tab. 1 Zastúpenie hlavných vybraných minerálnych fáz (v hm. %) vo vrte Ru-1 odkaliska Markušovce (priemerná hodnota z 28 vzoriek), vo vrtoch SLO-1 (2 vzorky), SLO-2 (priemer z 10 vzoriek) odkaliska Slovinky

\* – nebol identifikovaný

Obsahuje vysoký podiel neidentifikovného zvyšku (priemer 66,6 hm.%), pravdepodobne metalurgickú trosku tvorenú amorfnými fázami, ktoré vznikli pri tavení spracovaného materiálu. Podstatne nižšie zastúpenie dosahuje kremeň (priemer 16 hm. %), a siderit (priemer 8,8 hm.%). Samotný materiál odkaliska je tvorený hlavne kremeňom (30–34,5 hm. %), sideritom (10–19,7 hm.%) a muskovitom (15,7– 6,8 hm.%). Pomerne hojným minerálom v odkaliskovom sedimente je sadrovec (priemer 6–10 hm.%).

Prítomnosť hlavných minerálnych fáz vo vzorkách sedimentov dokazuje aj IR spektroskopia. Polohy pásov vibrácií jednotlivých väzieb sú uvedené v Tab. 2. Uhlíčitany pochádzajúce pravdepodobne zo sideritu (Obr. 1) poskytujú pásy kombináčnych vibrácií pri 2500 a 1820  $\text{cm}^{-1}$ , valenčnej vibrácie pri 1420  $\text{cm}^{-1}$  a pri 868  $\text{cm}^{-1}$  pás deformačnej vibrácie (Huang a Kerr, 1960; Gunasekaran et al., 2006). V absorpčných spektrách bola identifikovaná taktiež baritová síranová skupina (Obr. 1), ktorá poskytuje asymetrickú valenčnú vibráciu pozorovanú pri 1170 a 1077  $\text{cm}^{-1}$  a deformačnú pri 610–630  $\text{cm}^{-1}$  (Dimova et al., 2006). Ílové minerály poskytujú pás asymetrickej valenčnej vibrácie štruktúrne viazanej OH skupiny pri 3622  $\text{cm}^{-1}$ , pásy ich deformačných vibrácií sú pozorované pri 913 a 873  $\text{cm}^{-1}$  pre AlAlOH a AlFeOH skupinu. Valenčná vibrácia SiO väzby spôsobuje výrazný absorpčný pás pri 1030  $\text{cm}^{-1}$ , deformačná pri 530 a 470  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-Si a Si-O-Al). Dva pásy nachádzajúce sa pri 799 a 779  $\text{cm}^{-1}$  sú priradené deformačnej vibrácii Si-O-Si skupiny pochádzajúcej z kremeňa (Farmer, 1974; Madejová

a Komadel, 2001). V spektrách vzoriek boli pozorované taktiež valenčné vibrácie C-H skupín pri 2950, 2924 a 2864  $\text{cm}^{-1}$ , dokazujúce prítomnosť organickej zložky (Szymanski, 1964). V oblasti 3420 a 1630  $\text{cm}^{-1}$  sa nachádzajú pásy valenčnej a deformačnej vibrácie vody (Farmer, 1974).

| Pozícia signálu ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Priradenie signálu   |
|--------------------------------------|--|
| <b>3622</b>                          | O-H asymetrická valenčná vibrácia štruktúrne viazanej OH skupiny                     |
| <b>3420</b>                          | O-H symetrická valenčná vibrácia vody (H <sub>2</sub> O)                             |
| <b>2950, 2924, 2854</b>              | C-H valenčná vibrácia  |
| <b>2500</b>                          | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - kombináčná vibrácia 2V <sub>2</sub> + V <sub>4</sub> |
| <b>1820</b>                          | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - kombináčná vibrácia V <sub>1</sub> + V <sub>4</sub>  |
| <b>1420</b>                          | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - valenčná vibrácia                                    |
| <b>1170, 1077</b>                    | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - asymetrická valenčná vibrácia                        |
| <b>1030</b>                          | Si-O valenčná vibrácia   |
| <b>913</b>                           | Al-Al-OH deformačná vibrácia   |
| <b>875</b>                           | Al-Fe-OH deformačná vibrácia   |
| <b>868</b>                           | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - deformačná vibrácia mimo roviny                      |
| <b>798, 779</b>                      | Si-O-Si deformačná vibrácia  |
| <b>738</b>                           | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - deformačná vibrácia v rovine                         |
| <b>694</b>                           | Si-O-Si deformačná vibrácia  |
| <b>610 - 630</b>                     | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - asymetrická deformačná vibrácia                      |
| <b>530</b>                           | Si-O-Si deformačná vibrácia  |
| <b>470</b>                           | Si-O-Al deformačná vibrácia  |

Tab. 2 Priradenie signálov IR spektra

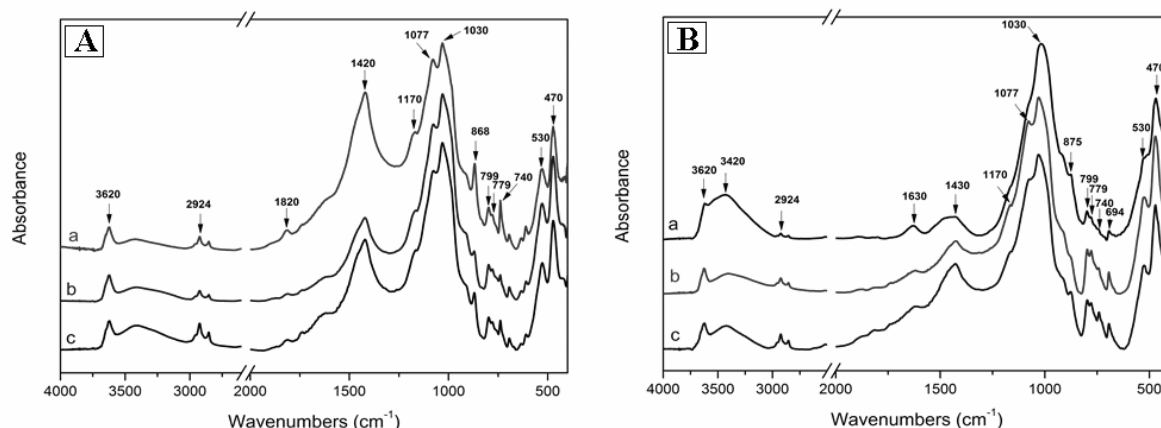
## ZÁVER

V tomto príspevku boli verifikované údaje o kvantitatívnom zložení odkaliskových



sedimentov odkalísk Markušovce a Slovinky. Minerálne zloženie sedimentu na odkalisku Markušovce je tvorené hlavne sideritom,

kremeňom, baritom, muskovitom, dolomitom, illitom a kaolinitom. Odkaliskový sediment na odkalisku Slovinky je tvorený hlavne kremeňom,



Obr. 1 IR spektrum vzoriek odkaliskových sedimentov po sušení pri teplote 60 °C, A) odkalisko Markušovce, a – vrt Ru\_1 (hĺbka 1,4 – 2,1m), b – vrt Ru\_2 (hĺbka 1,0 – 2,0m), c – vrt Ru\_3 (hĺbka 2,0 – 3,0m). B) odkalisko Slovinky, a – vrt Slo\_1 (hĺbka 1,0 – 2,0m), b- vrt Slo\_1 (hĺbka 10,0 – 11,0m), c - vrt Slo\_2 (hĺbka 13,0 – 14,0m).

muskovitom, sideritom, sadrovcom a chloritom. Minerálne zloženie materiálu študovaných odkalísk je v dobrej zhode s výsledkami IR spektroskopie ako aj s už existujúcimi údajmi.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená APVV projektom VMSP-P-0115-09 a Grantom UK 524/2012. Ďakujeme Mgr. Petrovi Bačíkovi, PhD. za vykonanie RTG analýz, kolektívu ÚACH SAV za umožnenie IR analýz.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Antal, B., Zlocha M., Hudáček, M., 1998:** Hodnotenie vplyvu banskej činnosti na životné prostredie v regióne Stredný Spiš, orientačný prieskum GČ ŽP, PriF UK, Bratislava, 263 s.
- Dimova, M., Panczer, G., Gaft, M., 2006:** Spectroscopic study of barite from the Kremikovtsi deposit (Bulgaria) with implication for its origin. *Annales Géologiques de la Péninsule Balkanique*, 67, 101–108.
- Farmer, V.C. (Ed.), 1974:** The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society, London.
- Gunasekaran, S., Anbalagan, G., Pandi, S., 2006:** Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37, 892–899.
- Huang, C.K. & Kerr, P.F., 1960:** Infrared study of the carbonate minerals. *The American Mineralogist*, vol. 45, march - april, 1960, 14 p.
- Jančura, M., Midlík, J., Jakubek, E., 2005:** Markušovce – odkalisko, prieskum látkového zloženia a výpočet zásob výhradného ložiska Markušovce – odkalisko – baryt. Rudohorská investičná spoločnosť, Spišská Nová Ves, 50 s.
- Jurkovič, E., Šottník, P., Chovan, M., Hiller, E., Majzlan, J., Vozár, J., 2011:** Odkaliská ťažobných a elektrárenských odpadov (komplexné hodnotenie). Ťžba a její dopady na životní prostředí III. Ekomonitor, 116–118
- Kozák, P., Bláhová, O., Kula, P., Vidlář, J., Rezek, K., 1989:** Studie možnosti získání komerčního baritového koncentrátu z odkaliště závodu ŽB Rudňany. *Archív SABAR.*, Markušovce, nestr.
- Madejová, J. & Komadel, P., 2001:** Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, 49 (5), 410–432.
- Petrák, M., Kučerová, G., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Šottník, P., Jurkovič, E., Vozár, J., Hiller, E., 2011:** Mineralogické a geochemické hodnotenie materiálu odkaliska Markušovce. *Mineralia Slovaca*, Vol. 43, No. 4 (2011), 395–408
- Piovarcsy, K., Ráchela, R. 1998:** Ložisko Slovinky – Gelnica - komplexné hodnotenie Cu, vyhľadávaci prieskum, MŽP SR, Bratislava, 278 s.
- Radková, A. 2012:** Minerálne a chemické zloženie sedimentov odkaliska Markušovce so zameraním na sekundárne produkty oxidácie sulfidov. Diplomová práca. PriF UK, Bratislava, 123 s.
- Šrodoň, J., Drita, V.A., McCarty, D.K., Hsieh, J.C.C., Eberl, D.D., 2001:** Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals*, 49(6), 514–528.
- Šottník, P., Jurkovič, E., Vozár, J., Lalinská-Voleková, B., 2011:** Geochemical and mineralogical evaluation of Slovinky tailing impoundment material (Slovakia). In: 11th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, Albena, 375–380
- Šťastná, E., 1986:** Závěrečná správa z jednoetapového inžinierskegeologického prieskumu – Rudňany, ťžba odkaliska. IGHP Žilina, závod Košice.

**Szymanmski, H. A., 1964:** Interpreted infrared spectra.  
Plenum Press, New York, 293 p.

o výsledkoch výskumu na ložisku Slovinky za rok  
1988–1990. *PriF UK*, Bratislava, nestr.

**Veselský, J., Antal, B., Ďurža, O., Ivan, P., Khun, M.,  
Šefčík, P., Viliňovič, V., Žabka, M. 1990:** Správa

## EXPERIMENTÁLNA APLIKÁCIA IDENTIFIKOVANÝCH MIKROSKOPICKÝCH HÚB V PROCESE BIOLÚHOVANIA POCHOVANÝCH SEDIMENTOV (ZEMIANSKÉ KOSTOĽANY)

Katarína Peťková<sup>1\*</sup>, Alexandra Šimonovičová<sup>2</sup>, Lubomír Jurkovič<sup>1</sup>  
Slavomír Čerňanský<sup>3</sup>, Marianna Molnárová<sup>3</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra geochémie, <sup>2</sup>Katedra pedológie, <sup>3</sup>Katedra ekoszológie a fyziotaktiky, \*katkapetkova@gmail.com

### ÚVOD

Procesy biolúhovania heterotrofnými mikroorganizmami (predovšetkým vláknité huby a baktérie) súvisia s mikrobiálnou tvorbou organických kyselín, aminokyselín a ďalších metabolitov, ktorými sú organizmy schopné acidifikovať svoje prostredie a spôsobujú tak rozpustnosť a extrahovateľnosť prvkov. Biolúhovanie je ovplyvnené niekoľkými fyzikálno-chemickými a biologickými faktormi ako sú napr.: pôvod kontaminovaných častíc, teplota, koncentrácia O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>, hodnota pH, redox potenciál, zloženie média, druh mikroorganizmu použitého v biolúhovacích procesoch a doba biolúhovania (Bosecker, 1997, Krebs et al., 1997).

Mikroskopické vláknité huby patria medzi najvýznamnejšie mikroorganizmy využívané v procesoch biolúhovania. Tieto organizmy sú schopné akumulovať kovy a rádionuklidy prostredníctvom fyzikálno-chemických a biologických mechanizmov, ku ktorým patrí extracelulárne viazanie metabolitmi a biopolymérmí, viazanie na špecifické polypeptidy a akumulácia závislá od metabolizmu (Tobin et al., 1994). Vďaka schopnosti vylučovať vysoké koncentrácie organických kyselín patria *Aspergillus niger* a *Penicillium* sp. k dôležitým druhom húb (Burgstaller a Schinner, 1993, Rezza et al., 2001). Práve *Aspergillus niger* predstavuje hubu s veľkým potenciálom produkovať organické kyseliny (kyselina šťaveľová, glukónová, citrónová, jablčná, vínna), ktoré sú účinné pri rozpúšťaní kovov (Burgstaller a Schinner, 1993, Mulligan et al., 2004, Anjum et al., 2010).

Témou predkladaného príspevku je mikrobiologické štúdium druhej diverzity prostredia antropogénnych pôd kontaminovaných arzénom a ďalšími potenciálne toxickými prvkami (Hg, Zn, Cd, Cu, Pb). Práca je zameraná na prvotnú izoláciu a identifikáciu mikroskopických vláknitých húb v pôdach a štúdium biolúhovania

arzénu vybraným druhom mikroskopickej huby (*Aspergillus niger*).

### METODIKA

Skúmané pôdne substráty predstavujú heterogénnu zmes pôdy a elektrárenského popola, ktorý sa do prostredia dostal po havárii Pôvodného odkaliska (1965). Pre účely mikrobiologického štúdia boli vybraté štyri pôdne vzorky. Z nivnej terasy pod Pôvodným odkaliskom v lokalite Zemianske Kostolany boli odobraté tri pôdne substráty z hĺbky 0–30 cm (ZK2/1, ZK3, ZK5) a jedna vzorka pochádza z poľnohospodárskej pôdy v katastri obce Čereňany z hĺbky 0–15 cm (CE).

Vzorky boli presitované cez sito (priemer oka 2 mm) a uskladnené v tme pri teplote 4 °C. Mikroskopické huby sa zisťovali zo zriedenia 10<sup>-5</sup> K TJ, následne sa odobral 1 ml inokula a zaliel sa živným médiom. Ako živné médiá boli použité Sabouraudov agar (SAB), agar so sladínovým extraktom (MEA) a zemiakovo-dextrózový agar (PDA). Živné médiá pochádzajú od firmy HIMEDIA, Bombay. Kultivácia pôdnych mikroskopických húb prebiehala v tme 7–10 dní pri laboratórnej teplote (cca 25 °C). Izolované druhy mikroskopických húb sa identifikovali na základe makro a mikromorfologických štruktúr.

Pre účely biolúhovania skúmaných pôd sa zvolil druh *Aspergillus niger*, ktorý sa izoloval zo vzorky ZK5. Do Erlenmayerových baniek sa navážil 1 g z pôdnych substrátov v piatich opakovaniach. Vzorky sa zalieli 100 ml tekutého SAB a pridalo sa 5 ml suspenzie *Aspergillus niger*. Po 29 dňoch kultivácie sa mycélium odfiltrovalo, získaný výluh sa stabilizoval 0,5 ml HNO<sub>3</sub> a analyticky zmeral.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Identifikácia mikroskopických vláknitých húb

Mikroskopické huby sú vláknité organizmy, ktorých základ tela tvorí sieť vláknien (hýf) a v najväčšej miere sa vyskytujú v pôde, kde majú

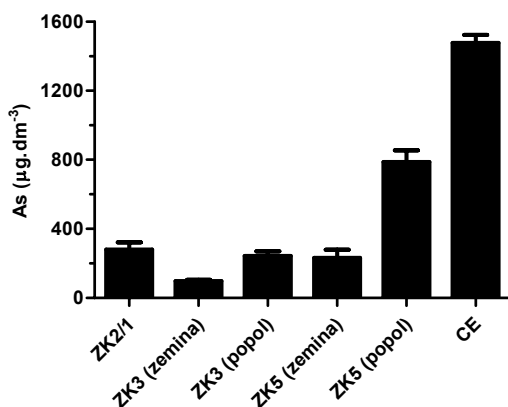
významnú funkciu ako dekompozítory organickej hmoty (saprophyty).

Zo skúmaných pôdnych substrátov sa dosiaľ izolovali a identifikovali druhy: *Alternaria* sp., *Aspergillus niger*, *Cladosporium* sp., *Mucor* sp., *Mycocladus* sp., *Paecilomyces* sp., *Penicillium* sp., *Rhizopus stolonifer* var. *stolonifer* a viaceré druhy rodu *Trichoderma*. Práve druhy rodov *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus* a *Trichoderma* sa vyznačujú vysokou odolnosťou voči antropogénemu znečisteniu (Valix et al., 2001, Zafar et al., 2007, Ezzouhri et al., 2009).

### **Biolúhovanie pôd vybraným druhom mikroskopickej huby**

Celkové obsahy sa v jednotlivých pôdnych substrátoch pohybovali v rozpätí 218–382 mg.kg<sup>-1</sup> u arzénu (ZK2/1 = 325 mg.kg<sup>-1</sup>, ZK3 = 218 mg.kg<sup>-1</sup>, ZK5 = 358 mg.kg<sup>-1</sup>, CE = 382 mg.kg<sup>-1</sup> As) a 0,34–1,33 mg.kg<sup>-1</sup> u ortuti (ZK2/1 = 0,52 mg.kg<sup>-1</sup>, ZK3 = 0,39 mg.kg<sup>-1</sup>, ZK5 = 0,34 mg.kg<sup>-1</sup>, CE = 1,33 mg.kg<sup>-1</sup> Hg).

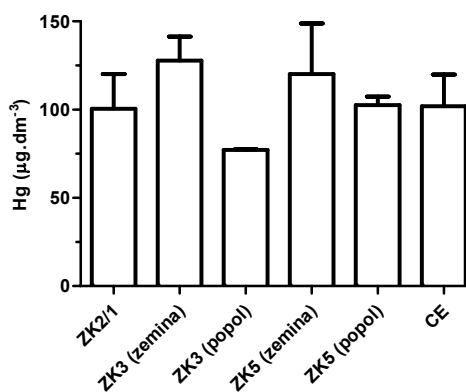
Po biolúhovaní substrátov hubou *Aspergillus niger* sa najviac arzénu uvoľnilo zo vzorky CE (v priemere 1477,04 µg.dm<sup>-3</sup>, n = 5) (Obr. 1) a najviac ortuti zo vzorky ZK3 (v priemere 127,83 µg.dm<sup>-3</sup>, n = 5) (Obr. 2). Okrem vypestovaného *A. niger*, ktorý bol pôvodne očkovaný, sa vo vzorkách prefiltrovaného mycélia identifikovala autochtónna mykoflóra zastúpená druhmi rodu *Phialophora*, *Epicoccum*, *Fusarium* a *Alternaria*.



**Obr. 1** Priemerné koncentrácie As (µg.dm<sup>-3</sup>) vo výluhoch po lúhovaní hubou *A. niger*

Využitie druhu *Aspergillus niger* v lúhovaní ťažkých kovov potvrdili vo svojich prácach viacerí autori (Ren et al., 2009, Anjum et al., 2010).

Viaceré štúdie uvádzajú, že kmene izolované z kontaminovaných lokalít majú vynikajúcu schopnosť odstrániť značné množstvo kovov z prostredia (Siegel et al., 1990, Čerňanský et al., 2006, Littera et al., 2011, Srivastava et al., 2011).



**Obr. 2** Priemerné koncentrácie Hg (µg.dm<sup>-3</sup>) vo výluhoch po lúhovaní hubou *A. niger*

### **ZÁVER**

Vzhľadom k vysokým celkovým obsahom arzénu v pôdach predstavujú skúmané antropogénne sedimenty zdroj dlhodobej kontaminácie zložiek životného prostredia. Získané výsledky z lúhovania s vybraným druhom *Aspergillus niger* sú podkladom pre možnosť potenciálneho využitia pôdnych mikroskopických húb pri bioremediácii kontaminovaných substrátov (pôd a sedimentov) v modelovej lokalite.

**Pod'akovanie:** Táto práca vznikla s podporou grantových úloh VEGA 1/1034/11, VEGA 1/0156/11 a VEGA 1/1155/12.

### **POUŽITÁ LITERATÚRA**

- Anjum, F., Bhatti, H.N., Asgher, M., Shahid, M., 2010: Leaching of metal ions from black shale by organic acids produced by *Aspergillus niger*. Applied Clay Science, 47, 356–361.
- Bosecker, K., 1997: Bioremediation: metal solubilization by microorganisms. FEMS Microbiology Reviews, 20, 3–4, 591–604.
- Burgstaller, W., Schinner, F., 1993: Minireview: Leaching of metals with fungi. Journal of Biotechnology, 27, 91–116.
- Čerňanský, S., Urík, M., Ševc, J., Šimonovičová, A., Littera, P., 2006: Mikroskopické vlákňité huby v oblasti Pezinok - Kolársky vrch - ich druhové zastúpenie a schopnosť biovolatilizácie arzénu. Acta Environmentalica Universitatis Comenianae (Bratislava), 14, 2, 11–18.
- Ezzouhri, L., Castro, E., Moya, M., Espinola, F., Lairini, K., 2009: Heavy metal tolerance of filamentous fungi isolated from polluted sites in Tangier, Morocco. African Journal of Microbiology Research, 3, 35–48.
- Krebs, W., Brombacher, CH., Bosshard, P.P., Bachofen, R., Brandl, H., 1997: Microbial

- recovery of metals from solids. FEMS Microbiology Reviews, 20, 605–617.
- Mulligan, C.N., Kamali, M., Gibbs, B.F., 2004:** Bioleaching of heavy metals from a low-grade mining ore using *Aspergillus niger*. Journal of Hazardous Materials, 110, 77–84.
- Ren, W.X., Li, P.J., Geng, Y., Li, X.J., 2009:** Biological leaching of heavy metals from a contaminated soil by *Aspergillus niger*. Journal of Hazardous Materials, 167, 1-3, 164–169.
- Rezza, I., Salinas, E., Elorza, M., Sanz de Tosetti, M., Donati, E., 2001:** Mechanisms involved in bioleaching of an aluminosilicate by heterotrophic microorganisms. Process Biochemistry, 36, 6, 495–500.
- Siegel, S.M., Galun, M., Siegel, B.Z., 1990:** Filamentous fungi as metal biosorbents: A review. Water, Air and Soil Pollution, 53, 335-344.
- Srivastava, P.K., Vaish, A., Dwivedi, V.S., Chakrabarty, D., Singh, N., Tripathi, R.D., 2011:** Biological removal of arsenic pollution by soil fungi. Science of the Total Environment, 409, 12, 2430–2442.
- Tobin, J., White, C., Gadd, G.M., 1994:** Metal accumulation by fungi: Applications in environmental biotechnology. Journal of Industrial Microbiology. 13, 2, 126–130.
- Littera, P., Urík, M., Ševc, J., Kolenčík, M., Gardošová, K., Molnárová, M., 2011:** Removal of arsenic from aqueous environmental by native and chemically modified biomass of *Aspergillus niger* and *Neosartorya fischeri*. Environmental Technology. Vol. 32, No. 11 (2011), 1215–1222
- Valix, M., Tang, J.Y., Malik, R., 2001:** Heavy metal tolerance of fungi. Minerals Engineering, 14, 5, 499–505.
- Zafar, S., Aqil, F., Ahmad, I., 2007:** Metal tolerance and biosorption potential of filamentous fungi isolated from metal contaminated agricultural soil. Bioresource Technology, 98, 13, 2557–2561.



# BIOLÚHOVANIE HLINÍKA Z TUHEJ FÁZY $Al_2O_3$ MIKROSKOPICKÝMI VLÁKNITÝMI HUBAMI V LABORATÓRNYCH PODMIENKACH STATICKEJ KULTIVÁCIE.

Ivana Pifková\*, Martin Urík, Peter Matúš, Marek Bujdoš, Katarína Gardošová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava  
Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, \*pifkova@fns.uniba.sk

## Úvod

Hliník je tretí najrozšírenejší prvok zemskej kôry, ktorý sa vyskytuje najmä vo forme solí a oxidov. Napriek tomu, že sa hliník nachádza v pôdach vo vysokých koncentráciách, jeho obsah v rastlinách a živočíchoch je nízky. V pôdach je viazaný najmä v minerálnych fázach (najmä vo forme hlinítokremičitanov).

Keďže je v neutrálnom prostredí málo rozpustný, bol hliník dlho považovaný za netoxický prvok. Okyslením pôd v dôsledku priamej alebo nepriamej antropogénnej činnosti sa však mobilizuje a dostáva do podzemnej vody a vodných zdrojov. Jeho následný prestup do biosféry má za následok množstvo nepriaznivých dopadov na životné prostredie (Barabasz et al., 2002) a človeka (Exley a Birchall, 1992).

Mikrobiálne lúhovanie je jedným z mechanizmov, ktoré môžu významnou mierou prispieť k mobilizácii hliníka v prostredí. Biolúhovanie z tuhej fázy je založené na interakciách medzi chemickými prvkami a lúhovacím činidlom produkovaným mikroorganizmom, napr. mikroskopickými hubami alebo heterotrofnými baktériami, v dôsledku ktorých sa prvky najčastejšie uvoľňujú do vodného prostredia (Fomina et al., 2005).

Cieľom práce bolo zhodnotiť schopnosť bežne rozšíreného pôdneho druhu vláknitej huby (*Aspergillus niger*) lúhovať hliník z jeho tuhých fáz.

## METODIKA

### Mikroorganizmus

Kmeň *Aspergillus niger* použitý v experimentoch sme získali zo zbierky Mykologického laboratória Zdravotníckej univerzity v Bratislave (doc. RNDr. Elena Piecková, PhD.).

### Biolúhovanie hliníka z tuhej fázy $Al_2O_3$

Pre účely hodnotenia účinku mikroskopickej

vláknitej huby *A. niger* na biolúhovanie hliníka z tuhej fázy  $Al_2O_3$  sme pripravili 40 ml živného média podľa Sabourauda (HiMedia, Mumbai, India) do Erlenmayerových baniek, ktoré sme inokulovali 50  $\mu$ L suspenzie spór pripravenej zo 14 dňovej kultúry *A. niger*. Do živného média sme ďalej pridali 0,1 g oxidu hliníka. Vo vybraných dňoch sme počas statickej kultivácie pri teplote 25 °C náhodne vybrali trojicu z kultivačných baniek a vyrastenú biomasu v každej z nich sme mechanicky oddelili, viacnásobne premyli destilovanou vodou a vysušili pri laboratórnej teplote do konštantnej hmotnosti. Tuhú fázu  $Al_2O_3$  sme oddelili od zvyšného roztoku membránovou filtráciou. Vo filtrátoch vodných roztokov a živných médií sme stanovili hodnoty pH a stanovili obsah celkového hliníka metódou ICP-OES (Jobin-Yvon 70, Francúzsko).

### Sledovanie vplyvu pH na uvoľňovanie hliníka do živného média.

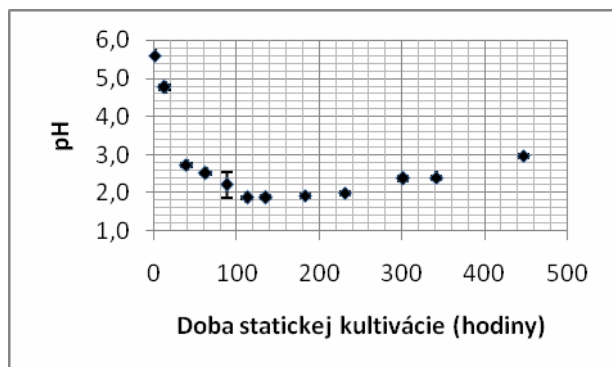
Za účelom hodnotenia účinku pH na biolúhovanie hliníka z tuhej fázy  $Al_2O_3$  sme pripravili 40 ml živného média podľa Sabourauda, do ktorého sme pridali sme oxid hliníka (0,1 g) a upravovali sme hodnoty pH pridaním 0,1M HCl alebo NaOH. Po sterilizácii a kultivácii pri 25°C 19 dní sme vzorky prefiltrovali a vo filtrátoch sme stanovili obsah celkového hliníka metódou ICP-OES. Ako kontrolu sme použili prevarenú destilovanú vodu s oxidom hliníka (0,1 g).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

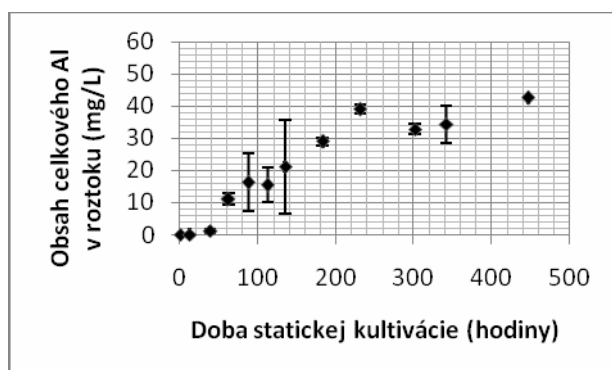
Je známe, že počas rastu druhu *A. niger* dochádza k okysľovaniu živného média vyvolané vylučovaním sekundárnych metabolitov, najmä organických kyselín ako kyselina šťaveľová, glukónová alebo citrónová (Brandl et al., 2001), vďaka ktorým je schopný lúhovať zo substrátov rôzne toxické prvky, vrátane medi, cínu, niklu a olova (Santhiya a Ting, 2005).

Rovnako sme aj v našom experimente zaznamenali nárast obsahu rozpustných foriem hliníka v živnom médiu počas kultivácie druhu

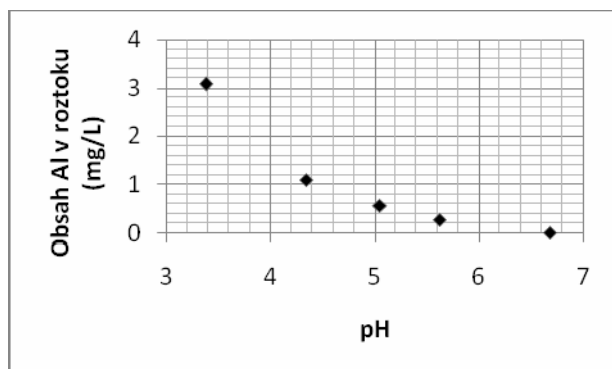
*A. niger* (Obr. 2), ktoré však významnejšie so zmenami hodnôt pH živného média počas kultivácie (Obr. 1) nekorelujú ( $R^2 = 0,283$ ). Čo naznačuje, že primárnu funkciu lúhovacích činidiel v médiu majú mikrobiálne metabolity, ktorými sú v prítomnosti bauxitu v prostredí najmä kyselina citrónová a šťavelová (Ruijter et al., 1999).



Obr. 1 Zmeny pH živného média počas kultivácie



Obr. 2 Zmena obsahu celkového hliníka (Al) rozpusteného v roztoku počas kultivácie duhu *A. niger*.



Obr. 3 Vplyv pH na lúhovanie hliníka do živného média po 19 dňoch kultivácie.

Už počas prvých 24 hod došlo v dôsledku produkcie mikrobiálnych metabolitov k významnému poklesu hodnoty pH z 5,6 na 2,7. Aktivita  $H^+$  iónov v roztoku však v porovnaní s mikrobiálnou aktivitou ovplyvňuje biolúhovanie hliníka len minimálne, keďže po 19 dňoch účinku kyslých roztokov (Obr. 3) sa uvoľnilo maximálne 3,1 mg/L, kým počas kultivácie sú množstvá uvoľneného hliníka mnohonásobne vyššie.

## ZÁVER

Naše výsledky jednoznačne potvrdzujú významný účinok metabolitov mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger* na uvoľňovanie hliníka z jeho tuhej fázy do roztoku.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektmi APVT-20-010204, LPP-0038-06 a projektom VEGA 1/0860/11.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Barabasz, W., Albińska, D., Jaśkowska, M., Lipiec, J., 2002: Ecotoxicology of Aluminium. Journal of Environmental Studies, 11, 199–203.
- Brandl, H., Bosshard, R., Wegmann, M., 2001: Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. Hydrometallurgy, 59, 319–326.
- Exley, C., Birchall, D., 1992: The cellular toxicity of aluminium. Journal of Theoretical Biology, 159, 83–98.
- Fomina, M., Hillier, S., Charnock, M., Melville, K., Alexander, I.J., Gadd, G.M., 2005: Role of oxalic acid overexcretion in transformations of toxic metal minerals by *Beauveria caledonica*. Applied and Environmental Microbiology, 71, 371–381.
- Santhiya, D. & Ting, Y.P., 2005: Biorecovery of spent refinery processing catalyst using *Aspergillus niger* with high-yield oxalic acid. Journal of Biotechnology, 116, 171–84.
- Shakhashiri, B.Z., 2008: [www.SciFun.org](http://www.SciFun.org). 2012-07-11  
<http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/PDF/Aluminum.pdf>

# GEOCHEMICKÁ A MINERALOGICKÁ CHARAKTERISTIKA TUHÝCH ODPADOV VZNIKAJÚCICH ZNEŠKODŇOVANÍM ODPADOV SPAĽOVANÍM

Róbert Polc<sup>1</sup>, Ľubomír Jurkovič<sup>2</sup>, Bronislava Lalinská-Voleková<sup>2</sup>, Mária Pörsok<sup>1</sup>

<sup>1</sup>SLOVNAFT, a.s., SD & HSE Rafinéria, Vlčie hrdlo 1, Bratislava, robert.polc@slovnaft.sk

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava

## ÚVOD

Príspevok sa zaberá základnou geochemickou a mineralogickou charakteristikou odpadu – popola, ktorý vzniká ako produkt zneškodňovania nebezpečných odpadov v Spaľovni kalov. Základným procesom produkcie popola je úplná termická oxidácia mechanického a biologického kalu z priemyselnej ČOV, ktorý vzniká čistením odpadových vôd z rafinérsko-petrochemického komplexu. Samotný proces horenia je podporovaný prídavkom VOL (vykurovací olej ľahký), pri miernom nadbytku kyslíka. Produkcia popola sa pohybuje na úrovni cca 1300 t/rok (Obr. 1). Oproti tzv. „elektrárenským popolom“, kde sa produkcia pohybuje aj niekoľko tisíc ton za rok, však nejde o úplne zanedbateľné množstvá. Z hľadiska legislatívy nakladania s odpadmi je v zmysle Vyhlášky MŽP SR č. 284/2001 Z.z. v znení neskorších zmien a doplnkov odpad kategorizovaný ako odpad katalógové číslo 19 01 11 – popol a škvára obsahujúca nebezpečné látky, kategórie N.

## METODIKA

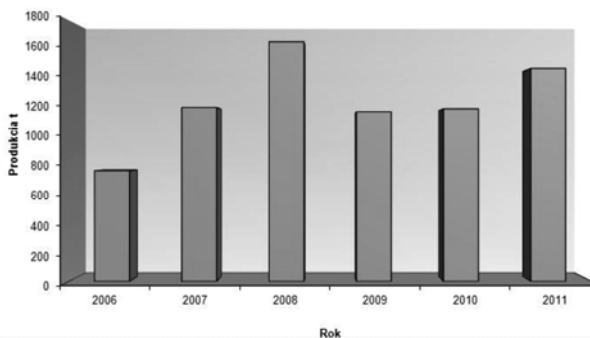
### Stanovenie geochemických parametrov

Stanovenie sušiny sa vykonávalo v laboratórnej sušiarňi pri teplote 105°C na konštantnú hmotnosť. Z rozdielu hmotností pred a po vysušení bola stanovená sušina v % hm. Pre stanovenie popola bola vzorka vysušená do konštantnej hmotnosti pri teplote 105°C, ďalej bola žihaná v elektrickej peci pri teplote 550°C do konštantnej hmotnosti. Popol (zvyšok po žíhaní) sa určil výpočtom z hodnoty sušiny a straty sušiny po žíhaní. Obsah síranov v pevných vzorkách sa stanovil po chemickom rozklade vzoriek v roztoku gravimetricky. Vzorka sa rozložila pôsobením HNO<sub>3</sub> alebo HCl a následne sa sírany z roztoku vyzrážali s chloridom bárnatým ako síran bárnatý. Metóda je založená na nerozpustnosti BaSO<sub>4</sub> vo vode a v zriedenej HCl.

V prípade analýzy kovov vo vzorke popola sa použil pracovný postup určený pre analýzu vzoriek vodného charakteru a vzoriek po mineralizácii metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS). Prístroj sa pred každým meraním musí optimalizovať a kalibrovat' pre daný typ kovu pomocou zarobených štandardov (SRM) tak, aby bola odozva čo najvyššia, a tým sa zvýšila citlivosť metódy. Pracovný postup sa opiera o normy STN. Keďže ide o plameňovú AAS, na vzniku plameňa sa podieľajú oxidovadlá:

- pre kovy Na, K, Mg, Fe, Zn, Ni, Cu, Sb, Mn sa používa zmes plynov: vzduch – acetylén;
- pre kovy Cr, Ca, Al, Ba sa používa zmes plynov: acetylén – oxid dusný.

Na minimalizovanie interferencií v plameni vstrekaného roztoku slúži deutériová lampa (používa sa predovšetkým pre kovy ako Pb, Ni) a tiež pripravený slepý pokus.



Obr. 1 Produkcia popola v Spaľovni kalov, roky 2006- 2011

### Mineralogický rozbor

Pre účely mineralogického rozboru popolových vzoriek boli vybrané vzorky v množstve 1 g zmiešané s 0,25 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (vnútorný štandard), pre účely kvantitatívneho vyhodnotenia rtg. difrakčných záznamov. Zmes bola následne vložená do kontajnera s korundovými valčekmi spolu so 4 ml denaturovaného liehu. Po dôkladnom pretrepaní sa kontajner vložil do špeciálneho mlyna (McCrone Micronizing Mill) a vzorka bola mletá 5 minút na výslednú frakciu 20 μm (Katedra ložiskovej geológie, PRIF UK). Zo vzorky boli

následne vyhotovené rtg. difrakčné záznamy na difraktometri typu Philips PW 1710 (Geologický ústav, SAV). Záznamy boli vyhodnotené v programe Bruker DIFFRACplus EVA a následne boli spresňované Rietveldovou metódou v programe PC - GSAS.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Geochemická charakteristika

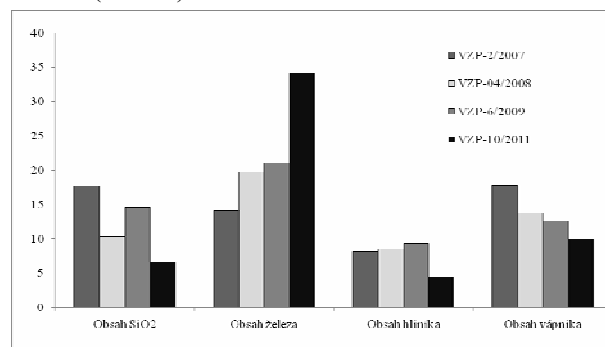
Spaľovanie kalov predstavuje úplnú termickú oxidáciu všetkých organických látok, ktoré sú prítomné. Na zabezpečenie úplného spaľovania je nevyhnutný prebytok vzduchu. Nespáliteľnými zložkami likvidovaných kalov sú voda a takmer všetky anorganické látky. Plynné produkty spaľovania, plynné inertý a odpadová voda odchádzajú ako dymové plyny, nespáliteľné tuhé látky ostávajú vo forme popola. Tepelnú bilanciú likvidácie kalov a slopových olejov negatívne ovplyvňuje najmä obsah voľnej vody v kale s významným vplyvom na spotrebu vykurovacieho oleja. Zápch plynných produktov spaľovania kalu sa odstraňuje ich termickou oxidáciou v dezodorizačnej komore, ktorá nadväzuje na etážovú spaľovaciu pec. Chemické zloženie produktov spaľovania kalov so zameraním na vznikajúci popol reprezentuje Tab. 1, kde sú uvedené hodnoty pre vybrané ukazovatele za roky 2007 - 2011.

| Jedn.            | VZP-2<br>/2007 | VZP-4<br>/2008 | VZP-6<br>/2009 | VZP-10<br>/2011 |        |
|------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|--------|
| Popol            | % m/m          | 99,02          | 99,28          | 100,00          | 94,14  |
| Sušina           | % m/m          | 99,57          | 99,75          | 99,83           | 99,90  |
| SiO <sub>2</sub> | % m/m          | 17,71          | 10,38          | 14,55           | 6,60   |
| Sírany           | % m/m          | 13,08          | 10,74          | 12,99           | 10,3   |
| Na               | % m/m          | 0,33           | 0,31           | 0,25            | 0,25   |
| K                | % m/m          | 0,53           | 0,25           | 0,38            | 0,21   |
| Fe               | % m/m          | 14,13          | 19,79          | 21,07           | 34,08  |
| Zn               | % m/m          | 1,73           | 3,09           | 2,92            | 1,62   |
| Ni               | mg/kg          | 780,00         | 1150,00        | 1270,00         | 567,00 |
| Cu               | % m/m          | 0,01           | 0,04           | 0,08            | 0,23   |
| Mn               | % m/m          | 0,11           | 0,10           | 0,10            | 0,15   |
| Hg               | % m/m          | 2,36           | 2,05           | 2,23            | 1,14   |
| Al               | % m/m          | 8,11           | 8,54           | 9,30            | 4,50   |
| Ba               | % m/m          | 0,42           | 0,213          | 0,17            | 0,07   |
| Cr               | mg/kg          | 470,00         | 280,00         | 490,00          | 358,00 |
| Ca               | % m/m          | 17,78          | 13,75          | 12,65           | 10,05  |

Tab. 1 Chemické zloženie popola – vybrané parametre

Študované vzorky vykazujú štandardne vysoký obsah sušiny a popola, čo je dôsledok vysokej prevádzkovej spoľahlivosti Spaľovne kalov. Vysoká spaľovacia teplota zabezpečuje úplnú termickú oxidáciu všetkých organických fáz obsiahnutých v popole.

Z makroprvkov je najviac zastúpený SiO<sub>2</sub>, vápnik, železo, sírany a hliník, pričom v jednotlivých parametroch v časovom slede badať určité vývojové trendy. Vývoj kvality zloženia produktov spaľovania vyjadruje pokles obsahu SiO<sub>2</sub> a vápnika, relatívne stabilný obsah hliníka v popoloch, a naopak významne rastúci obsah železa (Obr. 2).



Obr. 2 Trendy obsahov vybraných zložiek popolov v rokoch 2007 – 2011 (v % m/m).

Tieto trendy odrážajú zloženie odpadových vôd priamo z rafinárskeho komplexu, ale aj chemické zloženie odpadových vôd (alebo kvapalných odpadov), ktoré sa zneškodňujú na MCHB ČOV, pochádzajúcich od externých dodávateľov. Hlavná dotácia Fe pochádza od externých organizácií, kde odpadové vody obsahujú nezriedka 40 000 mg.l<sup>-1</sup> Fe. Vzhľadom na veľkú fluktuáciu zloženia odpadových vôd od externých organizácií sa však obsah Fe v popole môže ďalej meniť, t.j. je silne závislý od kvality zloženia dovážaných odpadových vôd. Pokles SiO<sub>2</sub> môže byť spôsobený zmenou technológie úpravy povrchovej vody Dunaja, kedy v prvej polovici roka 2010 bola spustená do prevádzky VJ Reverzná osmóza, prípadne aj zmenou obsahu nerozpustných látok v povrchovej vode z Dunaja.

### Mineralogická charakteristika

Rtg. difrakčný (Obr. 3) záznam študovanej vzorky popola RP14 má vo všeobecnosti vysoké pozadie, čo naznačuje prítomnosť amorfných fáz, ktoré môžu byť tvorené amorfným sklom (Bayuseno et al., 2010), prípadne nespálenou organickou hmotou (Chimenos et al., 1999). V našom prípade však vzhľadom na vysoký obsah popola (Tab. 1) a vysokú teplotu v peci ~1200 °C (úplná oxidácia organickej hmoty) však predpokladáme, že pôjde hlavne o časti tvorené amorfným sklom.

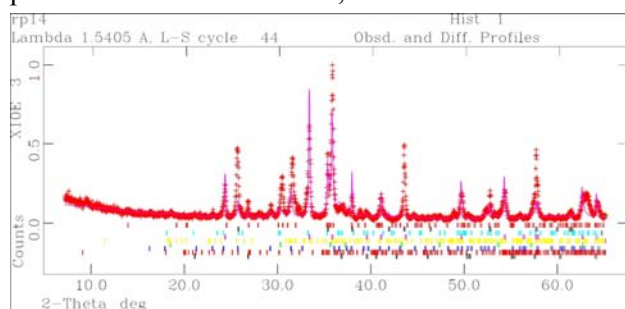
Najvyšší podiel vo vzorke predstavuje minerálna fáza hematit (RP14 – 30 hm.%) a melilit (RP14 – 25 hm.%). Hematit bol opísaný ako súčasť obdobných vzoriek viacerými autormi (Bayuseno et al., 2010; Bodéan et al., 2010; Chimenos et al.,

1999; Vassilev et al., 1999), prítomnosť melilitu bola opísaná autormi Bayuseno et al. (2010).

| Minerálne fázy  | RP14 (hm.%) |
|---|-------------|
| kremeň SiO <sub>2</sub>   | 8,5         |
| muskovit KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>                           | 2,0         |
| Melilit (Ca,Na) <sub>2</sub> (Al,Mg,Fe)(Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                  | 25,0        |
| magnetit Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | 8,5         |
| Hydrocalumit (Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> [Cl <sub>1-x</sub> (OH) <sub>x</sub> ]·3H <sub>2</sub> O) | 0,0         |
| hematit Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 30,0        |
| fayalit Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  | 16,5        |
| augit (Ca,Na)(Mg <sub>2</sub> Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> ,Al,Ti)(Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | 1,0         |
| zvyšok  | 8,6         |
| Σ   | 100,0       |

Tab. 2 Percentuálne zastúpenie hlavných minerálnych fázy v modelovej popolovej vzorke RP14 (v hm.%)

V modelovej vzorke popola má vysoký podiel tiež kremeň (RP14 – 8,5 hm.%) a fayalit (RP14 – 16,5 hm.%). Kremeň je bežnou súčasťou obdobných vzoriek, silikáty zloženia podobného fayalitu sú tiež opisované v súvislosti s popolovými vzorkami. V menšej miere sú vo vzorkách prítomné magnetit, augit a muskovit. Zároveň boli identifikované niektoré maximá, ktoré môžu prislúchať minerálom kalcit, sadrovec a markazit.



Obr. 3 Rtg. difrakčný záznam vzorky RP14, spresnený Rietveldovou metódou v programe GSAS

## ZÁVER

Chemické zloženie popola (hlavne obsah makroprvkov) ako výsledok zneškodňovania odpadov spaľovaním je silne závislý od zloženia

primárne spaľovanej suroviny, pričom v našom prípade sa jedná zmesný kal (biologický a mechanický) z priemyselnej ČOV. Chemické zloženie kalu je silne závislé od použitého technologického postupu čistenia odpadových vôd, primárne od stupňa znečistenia odpadových vôd jednak priamo z rafinárskeho komplexu, ale aj od externých organizácií, ktoré dovážajú odpadové vody do MCHB ČOV.

Celková charakteristika výsledného produktu (popola) si však zaslúži detailnejšie štúdium, pričom základným prvkom štúdia bude presné chemické zloženie kalu z priemyselnej ČOV.

Mineralogické zloženie popola odráža celkové chemické zloženie vstupujúcich materiálov do procesu spaľovania, pričom hlavné minerálne fázy predstavujú bežne citované asociácie, ktoré boli už popísané v literatúre pri obdobných vzorkách.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA 1/1034/11.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bayuseno, A.P., Schmahl, W.W., 2010:** Understanding the chemical and mineralogical properties of the inorganic portion of MSWI bottom ash. *Waste Management* 30, 1509–1520
- Bodénan, F., Guyonnet, D., Piantone, P., Blanc, P., 2010:** Mineralogy and pore water chemistry of a boiler ash from a MSW fluidized-bed incinerator. *Waste Management* 30, 1280–1289
- Chimenos, J.M., Segarra, M., Fernández, M.A., Espiell, F., 1999:** Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials A*:64, 211–222
- Vassilev, S.V., Braekman-Danheux, C., Laurent, P., 1999:** Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste 1. Phase-mineral and chemical composition. *Fuel Processing Technology*, 59, 95–34
- Vyhláška Ministerstva životného prostredia č. 283/2001 Z.z.,** ktorou sa ustanovuje katalóg odpadov, v znení neskorších zmien a doplnkov.



# EXPERIMENTÁLNE ŠTÚDIUM TRIPUHYITU (FESBO<sub>4</sub>) S PREDBEŽNÝM VYMEDZENÍM PODMIENOK VZNIKU

Petra Rusinová

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

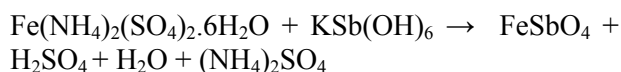
## ÚVOD

Tripuhyit je hypergénny minerál Fe a Sb, ktorý bol prvýkrát opísaný s chemickým vzorcom Fe<sub>22</sub>Sb<sub>25</sub>O<sub>7</sub> z cinabaritového ložiska Ouro Preto, Minas Gerais - Tripuhy v Brazílii. Vyskytoval sa vo forme mikrokryštalických agregátov tmavo zeleno-žltej farby v aluviálnych naplaveninách (Husak a Prior, 1897). Jeho vznik sa spája v hlavnej miere s dekompozíciou antimonitu a pyritu najmä na banských haldách hydrotermálnych antimonitových ložísk. Farba minerálu je žltohnedá, citrónovo-žltá, alebo hnedočierna. Kryštalizuje v tetragonálnej sústave a patrí do ferrotapiolitovej skupiny (Basso et al., 2003). Bodová grupa je  $4/m\ 2/m\ 2/m$ , priestorová grupa je  $P41/mnm$ , mriežkové parametre sú:  $a = 4,63\ \text{Å}$ ,  $c = 3,06\ \text{Å}$ ,  $V = 65,43\ \text{Å}^3$ ,  $Z = 2$ . Prírodný tripuhyit má matný lesk a vryp kanárikovo-žltej až tmavo hnedej farby s jemným zelenkastým nádychom. Zvyčajne tvorí vláknité a jemnozrné agregáty. Je antiferomagnetický.

Z mineralogicko-geochemického hľadiska sa štúdiom sekundárnych minerálnych fáz potvrdila ich schopnosť ovplyvňovať migráciu potenciálne toxických prvkov (Sb, As, Pb, Hg) v okolitom prostredí zasiahnutom banskou činnosťou (Hiller et al., 2012). Doterajšie poznatky naznačujú vhodnosť tripuhyitu pre remediačné účely (Leverett et al., 2012). Príspevok je zameraný na štúdium syntetizácie tripuhyitu (FeSbO<sub>4</sub>) a vymedzení najvhodnejších podmienok pre jeho celkovú kryštalizáciu (hodnota pH, teplota, čas, sorbcia As).

## METODIKA

Syntetický tripuhyit bol vyrobený zmiešaním roztokov hexahydrátu síranu amónno-železnateho (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Mohrova soľ) zastupujúceho zložku Fe a hexahydroxoantimoničnanu draselného KSb(OH)<sub>6</sub> zastupujúceho zložku Sb podľa rovnice:



Postup experimentov bol modifikovaný podľa Diemara (2008). Experimentálne práce boli celkovo rozdelené do troch sekcií.

### 1) Kryštalizácia tripuhyitu pri variabilnom pomere Fe:Sb

Nasytetizovaný tripuhyit mal tri typy molárnych pomerov Fe:Sb = 1:1; 1:2 a 2:1, pričom pomer Fe:Sb = 1:2 sa prejavil ako ideálny, a neskôr sa použil pri ďalších syntézach (pH, inkorporácia As). Zmiešaním Fe a Sb roztoku vytvoríme zrazeninu bielej farby a zmeriame hodnotu pH (Tab. 1). Pripravené roztoky varíme na magnetickom miešadle 2 hodiny pri teplote 80°C. Vychladené vzorky prelejeme a vložíme do centrifúgy na 15 min./3500 otáčok. Odstrednú zrazeninu dáme usušiť 120°C/16 hodín.

| Fe:Sb   | 1:2       | 1:1       | 2:1       |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| pH      | 5,22      | 5,07      | 5,01      |
| Fe (ml) | 65 ml     | 65 ml     | 130 ml    |
| Sb (ml) | 40 ml     | 20 ml     | 20 ml     |
| produkt | tripuhyit | tripuhyit | tripuhyit |

Tab. 1 Podmienky a výsledky kryštalizácie tripuhyitu pri variabilnom pomere Fe:Sb

Časť zrazeniny sme vložili do Petriho misky a ponechali procesu „starnutia“ počas nasledujúcich 7 týždňov. Následne boli vzorky pripravené na práškovú röntgenovú difrakčnú analýzu a elektrónovu mikroanalýzu.

|         |      |      |
|---------|------|------|
| As (ml) | 20   | 40   |
| pH      | 4,28 | 3,83 |

Tab. 2 Podmienky a výsledky inkorporácie As pri pomere Fe:Sb = 1:2 (produkt tripuhyit)

### 2) Inkorporácia As do štruktúry tripuhyitu

Pripravený roztok oxidu arzenitého a oxidu arzeničného s obsahom 2 mg/l As (As<sup>3+</sup> : As<sup>5+</sup> = 1:1) zmiešame so zmesou Fe:Sb (1:2), ktorá ma celkový objem 210 ml. Vzniknutej zrazenine odmeriame hodnotu pH, a následne vzorku zahrievame po dobu 2 hodín pri teplote 80°C (Tab. 2). Odstavené a ochladené vzorky prelejeme do plastových fliaš a vložíme do trepačiek na 15 minút. Pretrepanú zmes odstredíme v centrifúge na 15 min./3500 otáčok. Zvyškové roztoky prelejeme

a dáme na AAS analýzu. Odstredené zrazeniny usušíme a pripravíme na rtg. práškovú difrakčnú analýzu a elektrónovu mikroanalýzu.

### 3) Vplyv hodnoty pH na kryštalizáciu tripuhyitu

Nasyntetizované zrazeniny Fe:Sb (1:2) s objemom 50 ml postupne titrujeme 1M HCl a 1M NaOH na získanie príslušných hodnôt pH, ktoré meriame pH metrom. Celkovo tak vytvoríme 13 vzoriek v rozmedzí hodnôt pH od 1–13. Štyri vzorky titrujeme experimentálne 1M NH<sub>4</sub>OH, pričom sledujeme vplyv zásaditých titračných činidiel na výsledný produkt. Titrované vzorky sa usušia pri teplote 120°C na 16 hodín. Rozachátované práškové preparáty zašleme na rtg. difrakčnú analýzu.

#### Analytické metódy

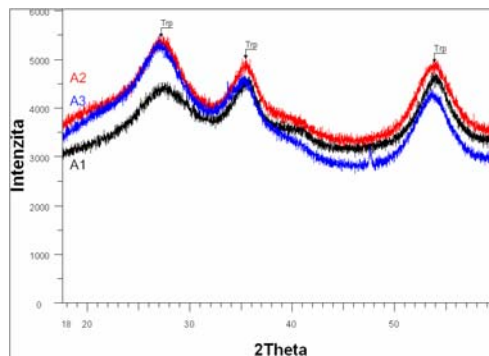
Experimentálne pripravené vzorky boli analyzované rtg. difrakčnou analýzou na prístroji Bruker Advance D8 s použitím CuK $\alpha$  žiarenia (VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK). Rtg. difrakčné záznamy boli vyhodnotené programom DIFFRAC<sup>plus</sup> EVA a spresnené so štruktúrnym modelom tripuhyitu podľa Berlepsch et al. (2003) v programe TOPAS a GSAS. Z vybraných syntetických vzoriek boli vyhotovené leštené preparáty, ktoré boli študované v polarizačnom mikroskope (Leica, laboratórium VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK), chemické zloženie vybraných fáz bolo stanovené elektrónovou mikroanalýzou (CAMECA SX-100, ŠGÚDŠ Bratislava). Koncentrácie Fe, As a Sb zo zvyškových roztokov boli stanovené v laboratóriách EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves, použitím analytických metód AAS a AES-ICP. Spresňovanie parametra LX (Lorenzov koeficient - veľkosť častíc) na základe šírky difrakčného maxima „starnúcich“ vzoriek bolo realizované pomocou Rietveldoveho spresňovania v programe GSAS (Larson et al., 1994).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

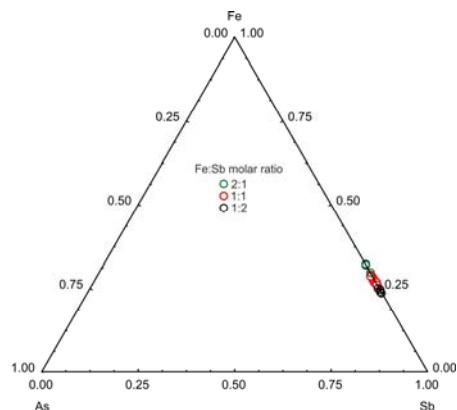
Rtg. difrakčné analýzy potvrdili schopnosť kryštalizácie tripuhyitu pri všetkých pomeroch Fe:Sb, od ideálneho (1:2) až po opačný (2:1) s dominantným Fe (Obr. 1).

Rozdielne molárne pomery prvkov v roztoku priamo úmerne ovplyvňujú pomer Fe a Sb vo výsledných minerálnych fázach (obr. 2). Vplyv zmeny pomeru Fe:Sb sa odráža aj v mriežkových parametroch jednotlivých vzoriek, pričom pri zvyšovaní obsahu Sb sa zväčšuje objem základnej bunky minerálu. Spresnené mriežkové parametre poukazujú na zhodu medzi syntetickou a prírodnou vzorkou tripuhyitu. Vzorka z Tripuhy (Brazília) má mriežkové parametre  $a = 4,625(4)$ ,  $c = 3,059(5)$  Å

a v prípade vzorky z Falotta (Švajčiarsko) sú mriežkové parametre nasledovné:  $a = 4,6433(10)$  a  $c = 3,0815(9)$  Å (molárny pomer Fe:Sb = 1) (Berlepsch et al., 2003). Naše hodnoty mriežkových parametrov pri rovnakom molárnom pomere (1:1) sú:  $a = 4,66(2)$ ,  $c = 2,994(2)$  Å.



Obr. 1 Rtg. difrakčné záznamy tripuhyitu FeSbO<sub>4</sub>, kryštalizujúceho z roztokov s variabilným molárnym pomerom Fe:Sb, (A1 = 2:1; A2 = 1:1; A3 = 1:2).



Obr. 2 Ternárny diagram zobrazujúci zastúpenie Fe, Sb a As vo vzorkách A1, A2 a A3 v závislosti od molárneho pomeru Fe:Sb

Vzorky podrobené procesu „starnutia“ pri izbovej teplote majú ovplyvnený stupeň veľkosti kryštálov. V porovnaní s pôvodnými vzorkami sušenými v sušičke, majú tieto vzorky väčšie nanokryštály (Tab. 3).

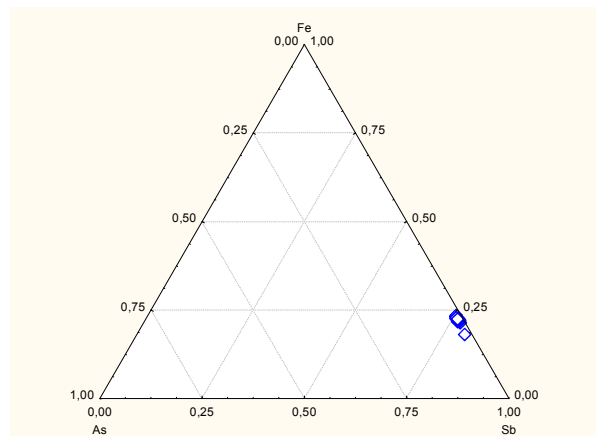
| Fe : Sb | Veľkosť kryštálov (pred) | Veľkosť kryštálov (po) |
|---------|--------------------------|------------------------|
| 2:1     | 2,7                      | 2,7                    |
| 1:1     | 2,5                      | 3                      |
| 1:2     | 2                        | 2,5                    |

Tab. 3 Meniace sa veľkosti kryštálov v \*[nm] po starnutí vzorky

Prvé dva roztoky predbežne potvrdili schopnosť inkorporácie As z roztoku do štruktúry tripuhyitu. Zvýšená koncentrácia As v počiatočnom roztoku ovplyvňuje koncentráciu Sb vo výslednom roztoku. Priemerný obsah As vo vzorke As\_20 je 0,9 hm.% (rozsah 0,67–1,08 hm.%) na základe elektrónovej mikronanalýzy. Obsah Fe je

v rozmedzí hodnôt 13,82–16,05 hm.% s priemerným obsahom 15 hm.%. Vo vzorke sme zaznamenali zvýšené obsahy Sb od 47,34 do 52,67 hm.%. Oproti tomu má vzorka As<sub>40</sub> výrazne vyššie hodnoty As a Sb v porovnaní s As<sub>20</sub>. Železo má v prípade tejto vzorky priemerný obsah 13,55 hm.% v rozmedzí hodnôt 13,13–4,61 hm.%. Obsah As vo výslednom tripuhyite sa pohybuje od 1,67 hm.% do 1,73 hm.%. Obsah Sb je relatívne vyšší, v rozmedzí 52,02–54,43 hm.%.

Koncentrácie chemických prvkov zo zvyškových roztokov sú uvedené v Tab. 4. Vzorka As<sub>20</sub> má vysokú koncentráciu Fe a nízke obsahy As a Sb. Komparáciou jednotlivých koncentrácií vo vzorke As<sub>40</sub> sledujeme zvýšenie koncentrácií As a Sb a zníženie obsahu Fe vo zvyškovom roztoku (Tab. 4). Celkové chemické analýzy však uvádzajú zvýšený obsah Sb v tripuhyite aj napriek zvýšeným koncentráciám v samotnom zvyškovom roztoku. Predpokladáme, že nasyntetizované vzorky tripuhyitu sa obohacujú o Sb na úkor obsahu Fe (Obr. 3). Tieto vzorky naznačujú, že celkové zvýšenie koncentrácie As v počiatočnom roztoku významne ovplyvňuje koncentráciu Sb v roztoku po vykryštalizovaní samotného tripuhyitu. Inkorporáciou As do štruktúry tripuhyitu došlo k zmenám mriežkových parametrov a objemu základnej bunky v týchto vzorkách. Rovnako aj veľkosť nanokryštálov (Tab. 5) je v porovnaní s predchádzajúcim experimentom (Tab. 3) väčšia.



Obr. 3 Ternárny diagram zobrazujúci zastúpenie Fe, As a Sb v tripuhyite pri zvýšenej koncentrácii As v roztoku, vzorka As<sub>20</sub>

| Prvok | As 20    | As 40    |
|-------|----------|----------|
| As    | 0,51*    | 5,98*    |
| Fe    | 1932,21* | 1667,25* |
| Sb    | 1,25*    | 11,95*   |

Tab. 4 Koncentrácie As, Fe a Sb zo zvyškových roztokov vzoriek As<sub>20</sub> a As<sub>40</sub> \*(mg.kg<sup>-1</sup>)

Posledná séria experimentov overila možnosť kryštalizácie tripuhyitu vo veľkom rozmedzí hodnôt pH od kyslého až po alkalické (pH 1–10). Rtg. záznam pri hodnote pH 11

neobsahoval žiadne difrakčné maximá, výsledný produkt bol pravdepodobne amorfný. V prípade vzoriek kryštalizovaných v silne alkalických podmienkach bol ako produkt kryštalizácie identifikovaný minerál mopungit s kryštalochemickým vzorcom NaSb(OH)<sub>6</sub>. Tento fakt spôsobuje zvýšená koncentrácia Na v roztoku, nakoľko boli vzorky titrované pomocou NaOH. V prírode je podobný jav bežný. Anthony et al. (1997) uvádza asociáciu tripuhyitu s mopungitom v oblasti Mopung Hills, Nevada, USA. Titračné činidlo veľmi výrazne vplýva na výsledný produkt vykryštalizovaný z roztoku. V rámci prírodných vzoriek bol tripuhyit identifikovaný v prostrediach s neutrálnymi až mierne kyslými hodnotami pH.

| Vzorka | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>V</i> (Å <sup>3</sup> ) | Veľkosť kryštálov |
|--------|--------------|--------------|----------------------------|-------------------|
| As 20  | 4,663(1)     | 3,023(1)     | 65,73(2)                   | 3,2 nm            |
| As 40  | 4,68(1)      | 3,036(1)     | 66,35(1)                   | 3,3 nm            |

Tab. 5 Mriežkové parametre tripuhyitu po inkorporácii As

Majzlan et al. (2011) uvádzajú v rámci ložiska Pezinok-Kolársky vrch, kde identifikovali tripuhyit, hodnoty pH 7 až 7,6 z vodných roztokov pri vrte. Mitsunobu et al. (2011) uvádzajú hodnoty pH na Sb-ložisku v Japonsku v rozmedzí 7,7 (pôda) a 5–6 (drenážne výtoky). V publikovaných prácach sa nestretávame s alkalickými hodnotami pH v súvislosti s kryštalizáciou tripuhyitu. V spresnených rtg. záznamoch sme sledovali zmeny mriežkových parametrov *a*, *c* a objemu základnej bunky na základe pH hodnôt (Tab. 6).

|     | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>V</i> (Å <sup>3</sup> ) |
|-----|--------------|--------------|----------------------------|
| pH1 | 4,6870(2)    | 3,0540(2)    | 67,09(4)                   |
| pH2 | 4,6760(7)    | 3,0917(8)    | 67,6(2)                    |
| pH3 | 4,6714(7)    | 3,0831(9)    | 67,28(2)                   |
| pH4 | 4,6615(7)    | 3,0893(9)    | 67,13(2)                   |
| pH5 | 4,638(4)     | 3,050(3)     | 65,57(8)                   |
| pH6 | 4,62(3)      | 3,061(2)     | 65,3(5)                    |
| pH7 | 4,5740(2)    | 3,061(2)     | 64,03(5)                   |
| pH8 | 4,566(5)     | 3,096(5)     | 64,6(1)                    |

Tab. 6 Spresnené mriežkové parametre a objem základnej bunky tripuhyitu pri rôznych hodnotách pH

## ZÁVER

Experimentálne práce potvrdili schopnosť kryštalizácie tripuhyitu v širokom rozpätí chemického zloženia roztoku, čo sa odzrkadľuje na štruktúrnych parametroch a chemickom zložení výslednej fázy. Ku kryštalizácii tohto minerálu dochádza pomerne často v prostredí s vysokou koncentráciou Fe a Sb, práce rovnako potvrdzujú že ide o minerál výrazne ovplyvňujúci distribúciu Sb v prostredí bohatom na Fe. V experimentoch bola potvrdená možnosť kryštalizácie tripuhyitu pri vysokom rozptyle hodnôt pH roztoku (pH 1–10).

Predbežné experimentálne práce potvrdili schopnosť tripuhyitu naviazať pri kryštalizácii As z roztoku (Rusinová, 2012).

**Pod'akovanie:** *Výsledky práce boli realizované vďaka projektu APVV VMSP-P-0115-09 „Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín“, APVV VVCE-0033-07 „Výskumno-vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiállovú technológiu – SOLIPHA“ a VEGA 1/0904/11 „Kontaminácia zložiek životného prostredia vo vybraných oblastiach Slovenska ovplyvnených ťažbou Sb ložísk“.*

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W., Nichols, M.C., 1997:** Handbook of Mineralogy, Halides, Elements, Sulfides and Sulfosalts (Hardcover). Volume III., Mineral Data Publishing, Arizona, 628 p.
- Basso, R., Cabella, R., Lucchetti, G., Marescotti, P., Martinelli, A., 2003:** Structural studies on synthetic and natural Fe-Sb-oxides of MO<sub>2</sub> type. Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte, 9, 407–420.
- Berlepsch, P., Armbruster, T., Brugger, J., Criddle, A.J., Graeser, S., 2003:** Tripuhyite, FeSbO<sub>4</sub>, revisited. Mineralogical Magazine, 67, 1, 31–46.
- Diemar, G.A., 2008:** Supergene dispersion of antimony and geochemical exploration model for antimony ore deposits. PhD. thesis, 25 p. School of Natural Sciences, University of Western Sydney
- Hiller, E., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, E., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Šottník, P., Ffaková, R., Ženišová, Z., Ondrejková, I., 2012:** Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. Applied Geochemistry, Vol. 27, Issue 3, 598–614.
- Hussak, E. & Prior, G.T., 1897:** On tripuhyite, a new antimonate of iron, from Tripuhy, Brazil. Mineralogical Magazine, 11, 302–303.
- Larson, A.C. & von Dreele, R.B. 1994:** GSAS. General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico
- Leverett, P., Reynolds, J.K., Roper, A.J., Williams, P.A., 2012:** Tripuhyite and schafarzikite: two of the ultimate sinks for antimony in the natural environment, Mineralogical Magazine, 76, 4, 891–902.
- Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Bläss, U., Brecht, B., Göttlicher, J., Steininger, 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, 1–13.
- Mitsunobu, S., Takahashi, Y., Utsunomiya, S., Marcus, M.A., Terada, Y., Iwamura, T., Sakata, M., 2011:** Identification and characterization of nanosized tripuhyite in soil near Sb mine tailings. American Mineralogist, Vol. 96, No. 7, 1171–1181
- Rusinová, P., 2012:** Sekundárne oxidy ako vhodné sorbenty potenciálne toxických prvkov. Diplomová práca, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, 95 s.

# SYSTÉM METYLÉNOVÁ MODRÁ/ZEOLIT ZSM-5 – ÚČINNEJŠÍ FOTOKATALYZÁTOR VO FOTOINAKTIVÁCI PATOGENÝCH MIKROORGANIZMOV

Miroslava Smolinská<sup>1</sup>, Alžbeta Takáčová<sup>1,2</sup>, Miloš Šušuliak<sup>3</sup>, Gabriel Čík<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, miroslava.smolinska@yahoo.com

<sup>2</sup>VÚRUP, a.s., Vlčie hrdlo, 820 03 Bratislava, alzbeta.takacova@vurup.sk

<sup>3</sup>REMAS Servis, s.r.o., L. Fullu 7, 841 05 Bratislava, Slovak Republic, milos@remas.sk

## ÚVOD

Ak je dostatočné množstvo fotosenzitizéra prítomné v bunke a svetlo o príslušnej vlnovej dĺžke a energia je dodaná, fotochemická deštrukcia bunky vplyvom singletového kyslíka ( $^1O_2$ ) môže byť dosiahnutá (Weishaupt et al., 1976).

Cieľom tejto práce bolo vytvoriť pokus o konverziu východiskového inertného nosiča (zeolitu ZSM-5) a aktívneho kationového senzitizera (metylénovej modrej, MB) na heterogénny fotoaktívny systém a študovať jeho viditeľným svetlom (červené LED svetlo) vyvolané pôsobenie na patogénne mikroorganizmy.

MB absorbuje svetlo v terapeutickom okne; má dobre charakterizovanú a účinnú fotochémiu, vytvára významné výťažky  $^1O_2$  a iné reaktívne formy kyslíka pri aeróbných podmienkach, poškodzuje biomolekuly a účinne indukuje smrť v mikroorganizmoch (Wainwright et al., 1996, Tardivo et al., 2005, Peloi et al., 2008). Z tohto dôvodu usudzujeme veľký potenciál tohto farbiva pre rozsiahle použitie vo fotodynamických aplikáciách.

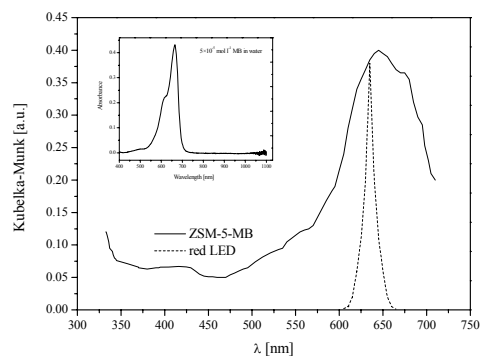
Avšak fotochemická a antimikrobiálna účinnosť MB je významne redukovaná v okamihu formovania molekulárnych dimérov, tzv. H-dimérov alebo väčších agregátov. Tieto agregáty nie sú iba menej účinnými zdrojmi  $^1O_2$ , ale tiež tlmia koexistenciu fotoaktívnych foriem (Gabrielli et al., 2004). Teda agregácia spôsobuje radikálne zníženie produkcie  $^1O_2$ , pretože absorbovaná energia sa prevažne uvoľní rýchlymi neradiačnými procesmi.

Použitím inertných nosičov, v našom prípade - zeolitov, je možné kontrolovať proces agregácie a samozhášania farbiva k zvýšeniu jeho fotostability (Lang et al., 2005, Lacombe et al., 2009). Možná výhoda takéhoto systému môže byť skutočnosť, že zeolit ZSM-5 neobsahuje objemné vnútorné priestory, skôr jeho vnútorná štruktúra je tvorená systémom mikrokanálikov (Chrétien et al.,

2007), vhodných pre udržiavanie molekúl senzitizera – MB. Teda stabilný systém s pevne viazanými molekulami farbiva vo vnútri a tiež na povrchu kryštálov je vytvorený, užitočný pre potlačenie ich prípadnej agregácie.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na obr. 1 je znázornené diferenčné odrazové spektrum MB začleneného do kanálikov zeolitu ZSM-5 a adsorbovanej na povrchu kryštálov (ZSM-5-MB). Tvar spektra ukazuje ako MB účinne absorbovala svetlo s maximom vlnovej dĺžky ( $\lambda_{max}$ ) 648 nm. Spektrum tiež ukazuje, že pod 600 nm sa nevyskytujú žiadne významné maximá znázorňujúce vznik dimérov alebo väčších klastrov MB (Tardivo et al., 2005). Vidieť, že maximum absorpčného pásu pripraveného systému ZSM-5-MB je takmer totožné s maximom svetelnej emisie červeného LED svetla.

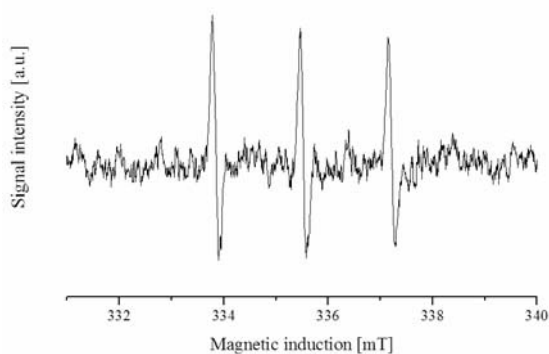


**Obr. 1** Diferenčné odrazové UV-VIS spektrum ZSM-5-MB a emisné spektrum červeného LED svetla; absorpčné spektrum MB vo vodnom roztoku (zmenšený obrázok)

Z tohto dôvodu môžeme predpokladať, že kompozitný fotosenzitizér účinne absorbuje červené LED svetlo a v okamihu ožiarenia s viditeľným svetlom vytvára účinne reaktívny  $^1O_2$  vo vodnom roztoku, čo bolo preukázané EPR spektroskopiou na obr. 2, použitím prostriedka

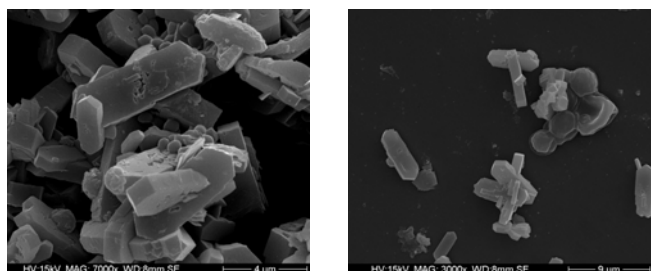


spinovej pasce (2,2,6,6-tetrametylperidínom - TEMP).



Obr. 2 EPR signál TEMPO formovaný reakciou  $^1\text{O}_2$  s TEMP

Náš systém sme použili v inaktivácii patogénnych mikroorganizmov, grampozitívnych baktérií *Staphylococcus aureus* CCM 3953 a kvasiniek *Candida albicans* CCM 8186. Zistili sme, že potom čo mikroorganizmy boli adsorbované na povrch takto upraveného zeolitu, čo je vidieť na obr. 3, fotogenerovaný  $^1\text{O}_2$  rýchlo preniká ich bunkovými stenami, spôsobujúci ich účinnú inaktiváciu.



Obr. 3 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) buniek upravených so ZSM-5-MB ( $\text{IC}_{50}$ ) a ožiarené po dobu 8 h (*S. aureus*, vľavo) alebo 12 h (*C. albicans*, vpravo) viditeľným svetlom ( $1,019 \text{ mW cm}^{-2}$ )

Množstvo živých buniek baktérií a kvasiniek závisí od množstva použitého fotokatalyzátora. Z tohto dôvodu by sme mohli predpokladať, že MB vnútri a na povrchu zeolitových kryštálov ukazuje antimikrobiálnu aktivitu. Rast *C. albicans* dosiahol 50 % inhibíciu rastu v 550  $\mu\text{g}$  fotosenzitizéra ZSM-5-MB na ml média. Na druhej strane, inhibícia rastu *S. aureus* dosiahla 50 % v ďaleko menšom množstve ZSM-5-MB (30  $\mu\text{g/ml}$  média). Prokaryotické bunky boli viac ovplyvnené MB ako eukaryotické. Výsledky nám potvrdzujú, že grampozitívne baktérie *S. aureus* sú citlivejšie na fotoinaktiváciu spôsobenú MB, v porovnaní s kvasinkami *C. albicans*. Vyššia odolnosť *C. albicans* na fotoinaktiváciu  $^1\text{O}_2$  môže byť výsledkom prítomnosti jadrovej membrány, zohrávajúcej ďalšiu bariéru voči prieniku  $^1\text{O}_2$ ,

alebo spôsobené veľkosťou bunky; podstatne väčšie kvasinky vyžadujú viacnásobné zásahy  $^1\text{O}_2$ .

Za účelom objasniť účinnosť inaktivácie patogénnych mikroorganizmov fotogenerovaným  $^1\text{O}_2$ , sme porovnali množstvo MB v médiu požadované pre 50 % inaktiváciu ( $\text{IC}_{50}$ ), kedy bola použitá riedená MB, ako aj inkorporovaná v póroch zeolitu a na povrchu kryštálov. Porovnanie ukázalo, že koncentrácia potrebná pre 50 % inhibíciu rastu ( $\text{IC}_{50}$ ) *C. albicans* bola o niekoľko rádov nižšia pre farbivo inkorporované na zeolite, než u voľne rozpusteného farbiva. Pri *S. aureus* táto koncentrácia bola dokonca nižšia o štyri rády.

Naša práca prezentuje novú možnosť využitia zeolitu ZSM-5 a MB v ochrane biologicky kontaminovaného životného prostredia.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Chrétien, M.N., 2007: Supramolecular photochemistry in zeolites: From catalysts to sunscreens. *Pure Appl Chem*, 79, 1–20.
- Gabrielli, D., Belisle, E., Severino, D., Kowaltowski, A.J., Baptista, M.S., 2004: Binding, aggregation and photochemical properties of methylene blue in mitochondrial suspensions. *Photochem Photobiol*, 79, 227–232.
- Lacombe, S., Soumillion, J.P., El Kadib, A., Pigot, T., Blanc, S., Brown, R., Oliveros, E., Cantau, C., Saint-Cricq, P., 2009: Solvent-Free Production of Singlet Oxygen at the Gas-Solid Interface: Visible Light Activated Organic-Inorganic Hybrid Microreactors Including New Cyanoaromatic Photosensitizers. *Langmuir*, 25, 11168–11179.
- Lang, K., Mosinger, J., Wagnerová, D.M., 2005: Progress in Photochemistry of Singlet Oxygen. *Chem. Listy*, 99, 211–221.
- Peloi, L.S., Soares, R.R.S., Biondo, C.E.G., Souza, V. R., Hioka, N., Kimura, E., 2008: Photodynamic effect of light-emitting diode light on cell growth inhibition induced by methylene blue. *J Biosci*, 33, 231–237.
- Tardivo, J.P., Del Giglio, A., de Oliveira, C.S., Gabrielli, D.S., Junqueira, H.C., Tada, D.B., Severino, D., de Fátima Turchiello, R., Baptista, M.S., 2005: Methylene blue in photodynamic therapy: From basic mechanisms to clinical applications. *Photodiagn Photodyn*, 2, 175–191.
- Wainwright, M., Phoenix, D.A., Marland, J., Wareing, D.R.A., Bolton, F.J., 1996: A study of photobactericidal activity in the phenothiazinium series. *FEMS Immunol Med Mic*, 19, 75–80.
- Weishaupt, K.R., Gomer, C.J., Dougherty, T.J., 1976: Identification of singlet oxygen as the cytotoxic agent in photoinactivation of a murine tumor. *Cancer Res*, 36, 2326–2329.

## PETROGRAFIA A GEOCHÉMIA TURBIDITNÝCH SEDIMENTOV NA PROFILE ÚDOL – MATYSOVÁ (ĽUBOVNIANSKA VRCHOVINA)

Adam Straka<sup>1</sup>, Štefan Méres<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava, adam.straka@savba.sk

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava  
Katedra geochémie, meres@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Profil v oblasti medzi dvoma obcami Údol a Matysová (N 48°18,207', E 20°47,623') predstavuje súčasť Ľubovnianskej vrchoviny, na kontakte Magurského príkrovu a Pieninského bradlového pásma (PBP). Jedná sa o umelý odkryv v záreze cesty, pričom výskumne sú východiskové dve 180 m dlhé steny – východná a západná.

Odkryv je súčasťou stykovej oblasti poľských a slovenských Pienin, kde eocénne – oligocénne sedimenty prekrývajú jednotky PBP i magurského príkrovu. Jedná sa o tzv. Údolské fácie (Oszczypko et al., 2005) v širšom kontexte Šarišskej jednotky PBP v rámci Ľubovniansko-údolského segmentu (Plašienka a Mikuš, 2010). Súčasťou paleogénnych štruktúr je aj oligocénny flyš malcovskej formácie, ktorý predstavuje najspodnejšiu časť údolskej paleogénnej sukcesie (Plašienka a Mikuš, 2010).

Paleogénne údolské fácie sa tiež nachádzajú ako naložené súvrstvia na starších mezozoických útvaroch, ktorých súčasťou je aj albsko-cenomanský *čierny flyš*, ktorého stratigrafickým a tektonickým zaradením sa v bohatej diskusii zaoberali napríklad Oszczypko et al. (2004), Birkenmajer a Gedl (2004), Oszczypko et al. (2005) či opätovne Birkenmajer (2008).

Oszczypko et al. (2004) v rámci aktuálneho profilu vyčlenil tri základné sukcesie, kedy v prvej príkrovovej doske (V aj Z steny) opisuje *čierny flyš* prekrytý blokom vrchno-kriedových chaotických sedimentov, ktoré interpretoval ako deriváty Czorsztynskej sukcesie PBP. Druhá príkrovová doska (V stena) je budovaná zvrásneným *čiernym flyšom* v nadloží so sukcesiami slienov, západnú stenu s *čiernym flyšom* prekrývajú slienité vápence a červené sliene – bez chaotických brekcií. Tieto sliene sú z juhu tektonicky ohraničené stredno-vrchno eocénnymi laminovanými slienmi a bridlicami s vložkami hrubozrnných sľudnatých pieskovcov oligocénnej malcovskej formácie.

Cieľom výskumu bolo zozbieranie palety sedimentárnych hornín, ktoré reprezentujú profil vo

svojej jednotke a zaradenie ako typu turbiditovej sedimentácie, ich následné geochemické a petrografické vyhodnotenie. Psamitická frakcia pieskovcov bola vybraná pre klasický opis a určenie charakteru prípadnej zdrojovej oblasti – na základe modálnej petrografickej i celohorninovej geochemickej analýzy.

### METODIKA

Primárna petrografická analýza pozostávala z mikroskopického štúdia tenkých rezov hornín so zreteľom na mineralogický a štruktúrny opis vzoriek. Z východnej steny bolo odobratých 21 vzoriek z dvoch hlavných litostratigrafických jednotiek – *čierny flyš* a eocénne sliene. Sériu vzoriek sme všeobecne rozdelili na: (1) pieskovce, (2) piesčité vápence a (3) pelagické sedimenty. Pieskovce a piesčité vápence boli podrobené modálnej analýze (zastúpenie základných horninotvorných klastov – Qtz – F – Lit), výsledky ktorej sme využili pre petrografickú klasifikáciu a petrofaciálnu analýzu. Bolo meraných 700 zrn na plochu výbrusu.

Osemnásť vzoriek bolo vybraných na celohorninovú geochemickú analýzu. Analýzy boli realizované v ACME Analytical Laboratories (Vancouver, Canada). Koncentrácie oxidov hlavných a niektorých vedľajších prvkov boli stanovené ICP-AES (hm.%), koncentrácie stopových prvkov a REE boli stanovené pomocou ICP-MS (ppm) a obsahy C<sub>tot</sub> a C<sub>org</sub> a S metódou Leco (hm.%).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### *Petrografická analýza*

Odber na profile Údol – Matysová bol v súčasnom výskume zameraný na psamitické vzorky *čierneho flyšu*, ktoré Oszczypko et al. (2004) opisuje ako sled čiernych a tmavosivých bridlic s vložkami tenko-vrstevnatých hrubozrnných karbonátových pieskovcov, ktoré sú bohaté na sľudy a šupinky grafitu. Z profilu bolo odobratých 11 vzoriek pieskovcov, ktoré majú

často organodetrítickú, angulárnu až suboválnu štruktúru so slabým opracovaním klastov, sú štruktúrne slabo vyzreté (33–62 % klastov kremeňa), karbonáty sú zastúpené v bioklastoch i litoklastoch v rozmedzí 3–20 %, slúdy v zastúpení 2–25 %. Niektoré typy je možné označiť ako karbonatické, organodetrítické, či kalkarenity. V diskriminačných diagramoch boli klasifikované ako litické arenity, sublitenity a subarkózy (Pettijohn et al., 1972) alebo litické arkózy a živcové litarenity (Folk et al., 1970). Tri vzorky s obsahom matrix nad 15 % boli klasifikované ako arkózy alebo litické droby. Z celkovej modálnej analýzy vyplýva slabá štruktúrna aj minerálna zrelosť študovaných pieskovcov.

Petrofaciálna analýza klastických sedimentov v diagramoch Dickinson (1985) klasifikuje provenienciu zdrojovej oblasti ako recyklovaný orogén. Dve vzorky piesčitých vápencov, alebo biomikritických vápencov (Kukal, 1972), či *packstones* (Dunham, 1962) predstavovali sivo-modré hrubozrnné horniny s bohatým výskytom foraminifer, krinoidov, bivalvií či brachyopód (aj nad 50 %).

Okrem klastických sedimentov boli na profile zistené aj pelagické sedimenty: (1) vápnné ílvice – slie, (2) vápnné biokaly a (3) rádiolarity. V tenkých rezoch sa často vápnné biokaly a rádiolarity prelínajú, boli pozorované prechody a zmeny v koncentrácii schránok rádiolárií a vápnného biokalu. Makroskopicky sa jedná o sivé, béžové, až červené typy hornín s homogénnou textúrou.

### Geochemická analýza

Obsahy hlavných oxidov v pieskovcoch sú variabilné; napríklad  $\text{SiO}_2$  je v rozsahu 31,98–68,22 hm.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je v rozsahu 1,4–13,2 hm.% a  $\text{CaO}$  je v rozsahu 1,93–30,3 hm.%. Pre vzorky pieskovcov sú typické vysoké straty žíhaním od 10,1–24,9 hm.%. Dve vzorky piesčitých vápencov majú nižšie obsahy  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , naopak viac  $\text{CaO}$  (rozsah 40,61–51,58 hm.%) a  $\text{MnO}$ . Variabilita chemického zloženia pieskovcov je výsledkom rôzneho kvantitatívneho zastúpenia najmä klastov kremeňa, slúd a karbonátov. Geochemická klasifikácia sedimentov podľa Herrona (1988) definuje pieskovce ako droby, litické arenity a sublitenity, a geochemická klasifikácia sedimentov podľa Pettijohn et al. (1972) ich radí medzi litické arenity, arkózy, subarkózy či subarenity. Chemické zloženie pelagických sedimentov odráža variabilitu v zastúpení schránok rádiolárií a vápnných biokalov. Vápnné biokaly majú najnižšie obsahy  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a zvýšené obsahy  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ .

Vzorky pieskovcov majú  $\Sigma\text{REE}$  v rozsahu 54,7–107 ppm, sú typické s negatívnou  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  anomáliou (0,50–0,72), čo poukazuje na diferencované magmatické horniny v zdrojovej oblasti. Vo vzorkách biodetrítických pieskovcov sa vyskytuje negatívna  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  anomália (~0,9). CHUR normalizácia REE poukazuje na obohatenie o LREE ( $\text{La}_N/\text{Yb}_N = 6,6–11,5$ ). Normalizácia REE v pelagických sedimentoch vykazuje negatívnu  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  anomáliu, sporadicky výraznejšiu  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  anomáliu (najmä vápnné biokaly) a tieto sedimenty sú taktiež obohatené o LREE. Niektoré relevantné prvky HFSE v pieskovcoch boli vyhodnotené v diskriminačných diagramoch, ktoré sa využívajú pre rekonštrukciu charakteru zdrojovej oblasti. Z diagramu  $\text{La}/\text{Th}$  vs.  $\text{Hf}$  (Floyd a Leveridge, 1987) vyplýva ako zdrojová oblasť acidný oblúkový zdroj s trendom pribúdania starších sedimentárnych zložiek. Zvýšený podiel zložiek recyklovanej vrchnej kontinentálnej kôry v sedimentoch dokumentuje aj diagram  $\text{Th}/\text{Sc}$  vs.  $\text{Zr}/\text{Sc}$  (McLennan et al., 1993). Prevalu acidných hornín s rôznou variabilitou magmatickej diferenciácie v zdrojovej oblasti dokumentuje diskriminačný diagram  $\text{Cr}/\text{Th}$  vs.  $\text{Th}/\text{Sc}$  (Condie a Wronkiewicz, 1990).

Ternárne diagramy Bhatia a Crook (1986) klasifikujú tektonickú pozíciu zdrojovej oblasti do kontinentálneho ostrovného oblúka a pasívneho kontinentálneho okraja.

## ZÁVER

Výsledky petrografického výskumu potvrdili túto pestrú litologickú skladbu sedimentov na odkryve Údol – Matysová: (1) pelagické sedimenty (vápnné ílvice, vápnné biokaly, rádiolarity), (2) klastické sedimenty psamitickej frakcie (litické arenity, arkózy, litické droby).

Petrografické a geochemická analýza klastických sedimentov poukazuje na: (1) prevahu acidných magmatitov v zdrojovej oblasti, (2) vyšší podiel starších recyklovaných sedimentárnych zložiek v sedimentoch.

Petrofaciálna analýza klastických sedimentov klasifikuje provenienciu zdrojovej oblasti ako recyklovaný orogén.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č. APVV-0571-06 a APVV-0080-11.

## 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.
- Birkenmajer, N. & Gedl, P., 2004:** Dinocyst ages of some Jurassic strata, Grajcarek Unit at Sztolnia Creek, Pieniny Klippen belt (Poland). *Studia geologica Polonica. Geology of the Pieniny Klippen Belt and the Tatra Mts., Carpathians*. Vol. 123, 245–277, Kraków.
- Birkenmajer, K., Gedl, P., Myczyński, R., Tyszka, J., 2008:** „Cretaceous black flysch“ in the Pieniny Klippen belt, West Carpathians: a case of geological misinterpretation. *Cretaceous Research*, 29, 535–549.
- 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.
- Dickinson, W. R., 1985:** Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones. In: Ed. G.G. Zuffa.: *Provenance of arenites*, 333–361, Reidel, Dordrecht.
- Dunham, R.J., 1962:** Classification of carbonate rocks according to a depositional texture. *Amer. Ass. Petrol. Geol., Mem. 1*, 108–121, Tulsa.
- 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.
- Herron, M. M., 1988:** Chemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *J. Sed. Petrology*, 58, 5, 820–829.
- Kukal, Z., 1972:** Terminologie sedimentárních vápenců. *Věstník ústředn. úst. geol., Praha*, 47, 259–263.
- 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.
- Oszczypko, N., Malata, E., Švábenická, L., Golonka, J., Marko, F., 2004:** Jurassic – Cretaceous controversies in the Western Carpathian Flysch: the „black flysch“ case study. *Cretaceous Research*, 25, 89–113.
- Oszczypko, N., Oszczypko-Clowes, M., Golonka, J., Marko, F., 2005:** Oligocene-lower Miocene sequences of the Pieniny Klippen belt and adjacent Magura nappe between Jarabina and the Poprad river (East Slovakia and South Poland): their tectonic position and paleogeographic implications. *Geological Quarterly*, 49, 479–402.
- Pettijohn, F.J., Potter, P.E., Siever, R., 1972:** *Sand and sandstone*. Springer, New York. 1–618.
- Plašienka, D. & Mikuš, V., 2010:** Geologická stavba pieninského a šarišského úseku bradlového pásma medzi Litmanovou a Drienicou na východnom Slovensku. *Mineralia Slovaca*, 42, 155–178.

## EXPERIMENTÁLNE STANOVENIE VLASTNOSTÍ POTENCIÁLNEHO ŤAŽOBNÉHO ODPADU Z LOŽISKA ZLATA DETVA – BIELY VRCH

Peter Šottník<sup>1</sup>, Jana Michňová<sup>1</sup>, Bronislava Lalinská-Voleková<sup>2</sup>, Ľubomír Jurkovič<sup>3</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra ložiskovej geológie, <sup>2</sup>Katedra mineralógie a petrológie, <sup>3</sup>Katedra geochémie [sottnik@fns.uniba.sk](mailto:sottnik@fns.uniba.sk)

### ÚVOD

V stredoslovenských neovulkanitoch je už dlho známa prítomnosť Cu-Au skarnovo-porfýrových a porfýrových typov ložísk a výskytov, ktoré boli v minulosti vyhľadávané a preskúvané najmä ako perspektívny zdroj medi, avšak bez zistenia ekonomicky ťažiteľných akumulácií rúd. Au-porfýrové ložiská sú relatívne nový typ ložísk porfýrového typu, ktorý vo svete nadobúda stále väčší význam.

Detailnou prospekciou, najmä pôdnou geochémiou, firma EMED Mining v r. 2006 zistila na lokalite Biely vrch pri Detve v stratovulkáne Javorie prítomnosť nového typu porfýrového zrudnenia s relatívne vysokým pomerom Au/Cu. Zlato mikroskopických a submikroskopických rozmerov sa tu nevyskytuje priamo v kremenných žilkách, ale výhradne v blízkom okolí kremenných žiliek v alterovaných horninách. Tento fakt má pravdepodobne výrazne pozitívny vplyv na ekonomický význam ložiska Biely vrch, keďže zlato z argilizovaných hornín je ľahšie uvoľňované pri spracovaní rudy v porovnaní so zlatom uzatvoreným ako mikroinklúzie v kremeňi.

Vzhľadom na relatívne nízke obsahy kovov a veľké objemy rúd porfýrových systémov je ich ťažba takmer výhradne realizovaná povrchovými metódami, ktoré produkujú množstvo ťažobných odpadov. Navyše, pri porfýrových systémoch so zlatom je tento kov možné účinne získať jedine metódou kyanizácie, čo kladie zvýšené nároky na environmentálnu udržateľnosť ťažby. V súčasnosti je schválený zákon č. 514/2008 Z.z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov, ktorý upravuje práva a povinnosti prevádzkovateľov pri nakladaní s odpadom, ktorý vzniká pri geologickom prieskume a dobývaní ložísk nerastov vrátane úpravy a skladovania nerastov vykonávaných v súvislosti s ich dobývaním. Podľa tohto zákona sa úložiská ťažobného odpadu musia kategorizovať podľa druhu, množstva a vlastností ukladaných ťažobných odpadov, umiestnenia úložiska, miestnych environmentálnych podmienok a rizika

vzniku závažnej havárie, na úložiská kategórie A a úložiská kategórie B.

Ťažobný odpad je potrebné charakterizovať pri spracovaní plánu nakladania s ťažobným odpadom, hlavne pokiaľ nedisponujeme dostatočným množstvom údajov pre kategorizáciu úložiska. Testovaním ťažobného odpadu sledujeme najmä dve skupiny vlastností odpadu:

- geotechnické vlastnosti
- geochemické vlastnosti a správanie odpadu

Určenie geochemických vlastností ťažobného odpadu zahŕňa určenie chemických a mineralogických vlastností ťažobného odpadu a akýchkoľvek chemických látok a chemických prípravkov, ktoré v ťažobnom odpade zostávajú. Hlavným predmetom štúdia je stanovenie zloženia a následného správania sa odpadového materiálu po jeho uskladnení na úložisko. Výsledky predstavujú podklady pre stanovenie modelového chemického zloženia drenážnych vôd počas obdobia prevádzky pre každý druh odpadu s ohľadom na plánovaný spôsob nakladania s ním.

### METODIKA

Pre charakterizáciu potenciálneho ťažobného odpadu boli vybrané modelové vzorky hmotnej dokumentácie spoločnosti EMED z prieskumných vrtoch DVE-51 a DVE-52. Súbor vzoriek vybraných na základe makroskopického pozorovania bol doplnený vzorkami reprezentujúcimi jednotlivé hĺbkové úrovne prieskumných vrtoch.

Na vybraných vzorkách boli stanovené hodnoty pH a mernej elektrickej vodivosti (Fiala et al., 1999) a bola na nich realizovaná jednostupňová extrakčná metóda (vodný výluh) podľa metodiky EN 124 57 (2002). Vzorka (10 g) bola extrahovaná po dobu 24 hod. v 100 ml filtrovanej deionizovanej vode. Po extrakcii boli výluhy prefiltrované (filter – 0,06  $\mu\text{m}$ ) a následne fixované koncentrovanou  $\text{HNO}_3$  v pomere 2% k celkovému objemu výluhu. Všetky laboratórne a analytické práce boli robené v dvoch paralelných opakovaniach pre každú študovanú vzorku, aby bolo možné minimalizovať prípadné náhodné chyby. Vo výluhoch boli stanovené koncentrácie vybraných kontaminantov



(As, Cd, Cu, Fe, Mo, Pb, Zn,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Hodnoty obsahov chemických prvkov boli stanovené štandardnými metódami AAS, AES-ICP a AAS–HG v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves. Na vybraných vzorkách boli štandardnými metodickými postupmi stanovené hodnoty acidifikačného (Miller et al., 1997) a neutralizačného potenciálu (Skousen et al., 1997).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky chemických analýz vodných výluhov preukázali, že vyluhovateľné množstvá Sb, Cd, Mo a Pb vo všetkých študovaných vzorkách boli pod detekčný limit. Aj pri ostatných sledovaných parametroch bola vyluhovateľnosť sledovaných prvkov veľmi nízka a v porovnaní s celohorninovými analýzami (ktoré reprezentujú celkové množstvo sledovaného prvku v skúmanej vzorke) vykazujú zanedbateľné hodnoty (Tab. 1). Vo výluhu bola zameraná aj hodnota pH a EC (merná elektrická vodivosť). Priemerná dosiahnutá hodnota pH vo výluhu zo vzoriek vrtu DVE-51 bola 7,99 (min. 6,04 – max. 9,86), pri vrte DVE-52 bola priemerná hodnota pH 7,23 (min. 5,82 – max. 8,72), čo v oboch prípadoch predstavuje neutrálnu reakciu. Priemerná hodnota pre EC bola 63,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (min. 12  $\mu\text{S}/\text{cm}$  – max. 190  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) pri vrte DVE-51, resp. 75,50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (min. 32  $\mu\text{S}/\text{cm}$  – max. 125  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) pre vrt DVE-52. Zaujímavým faktom je výrazný trend nárastu hodnôt pH a EC smerom do hĺbky, čo môže byť spôsobené nárastom obsahu karbonátov (podľa celkových analýz smerom do hĺbky narastá obsah Ca a Mn).

| DVE-51            | As           | Cu            | Fe          | Zn           | $\text{SO}_4^{2-}$ |
|-------------------|--------------|---------------|-------------|--------------|--------------------|
| priemer           | 0,02         | 0,18          | 0,75        | 0,13         | 36,27              |
| min               | 0,01         | 0,17          | 0,29        | 0,05         | 12,24              |
| max               | 0,03         | 0,19          | 2,91        | 0,20         | 204,10             |
| <i>priemer TA</i> | <i>18,40</i> | <i>91,07</i>  | <i>4,06</i> | <i>58,93</i> | <i>0,08</i>        |
| DVE-52            | As           | Cu            | Fe          | Zn           | $\text{SO}_4^{2-}$ |
| priemer           | 0,00         | 0,30          | 0,24        | 0,26         | 84,86              |
| min               | 0,00         | 0,00          | 0,00        | 0,05         | 11,70              |
| max               | 0,00         | 1,80          | 0,76        | 1,40         | 494,30             |
| <i>priemer TA</i> | <i>14,86</i> | <i>187,79</i> | <i>3,68</i> | <i>54,93</i> | <i>0,26</i>        |

Tab. 1 Vodné výluhy vzoriek vrtov DVE-51 a DVE-52 (v  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) a priemerný obsah sledovaných prvkov z celkových analýz (TA) vzoriek (celková analýza udáva obsahy údaje v  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , Fe v %).

Priebežne na ôsmich vybraných vzorkách boli realizované stanovenia acidifikačného (AP) a neutralizačného (NP) potenciálu a z nich bol vypočítaný čistý neutralizačný potenciál (NNP). Pri polovici vzoriek nebolo možné neutralizačný potenciál stanoviť, zvyšné štyri vzorky vykázali veľmi nízke hodnoty NP (1,12 – 16,32 kg  $\text{CaCO}_3/\text{t}$  materiálu). Pri stanovení acidifikačného potenciálu (rozsah hodnôt 0,81 – 4,06 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$  materiálu) len jedna vzorka, ktorá ako jediná mala obsah  $S_{\text{celk}}$ .

vyšší ako 1 %, vykazovala zvýšený acidifikačný potenciál (33,43 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$  materiálu). Táto vzorka vykazovala aj ako jediná pri stanovení NNP hodnoty predstavujúce potenciálne riziko vzniku kyslých bankských vôd.

### ZÁVER

Na základe dosiahnutých výsledkov možno formulovať nasledujúce závery:

- vyluhovateľnosť potenciálne toxických prvkov sa ukázala ako veľmi nízka, v prípade niektorých prvkov bola pod detekčný limit
- sledované vzorky (okrem jednej vzorky) nevykazovali potenciál tvoriť kyslé bankské vody. Skúmané vzorky však nemajú takmer žiadny neutralizačný potenciál, čo by pri zvýšených obsahoch sulfidov v niektorých polohách porfýrového ložiska mohlo viesť k vzniku kyslých bankských vôd pri ukladaní suroviny na haldy.

Získané výsledky možno považovať zatiaľ za predbežné, nakoľko boli testovaniu podrobené len vzorky z dvoch vrtov. V nasledujúcom období je potrebné testovať viac vzoriek z rôznych častí ložiska, aby bolo možné komplexne posúdiť a predpokladať správanie sa vyťaženeho materiálu uskladneného na haldách.

**Pod'akovanie:** Práca bola realizovaná z finančných prostriedkov projektu APVV-0537-10 „Ložiskové modely porfýrových systémov so zlatom v stredoslovenských neovulkanitoch a environmentálne aspekty ich ťažby“.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Fiala, K., Kobza, J., Matúšková, E., Brečková, V., Makovníková, J., Barančíková, G., Búrik, V., Litavec, T., Houšková, B., Chromaničová, A., Váradiová, D., Pechová, B., 1999: Závazné metódy rozborov pôd. ČMS – Pôda. VÚPOP, Bratislava, 142 s.
- 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.
- Miller, S., Robertson, A., Donahue, T., 1997: Advances in Acid Drainage Prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test. Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, 533–549.
- Skousen, J., Renton, J., Brown, H., Evans, P., Leavitt B., Brady, K., Cohen, L., Ziemkiewicz, P., 1997: Neutralization potential of overburden samples containing siderite, Journal of Environmental Quality, Vol. 26, no. 3, 673–681.

## BIOGEOCHEMICKÉ ASPEKTY ZVETRÁVACÍCH PROCESOV VYUŽÍVANÝCH V ÚPRAVE SUROVÍN, PÔD A SEDIMENTOV

Iveta Štyriaková, Igor Štyriak

*Institute of Geotechnics SAS, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovak Republic, e-mail: bacil@saske.sk*

### ÚVOD

Zvetrávacie procesy sa pripisovali vode a rozpustenému CO<sub>2</sub>, avšak vysoké mikrobiálne počty (približne 10<sup>5</sup> až 10<sup>7</sup>) intenzívne vplyvajú na rýchlosť a mechanizmus zvetrávacích reakcií.

Železo je najrozšírenejší prvok na Zemi a je štvrtý majoritný prvok v zemskej kôre. Nachádza sa v rôznych mineráloch hornín, pôdach a sedimentoch. Oxidačné a redukčné reakcie železa svedčia o tom, že mikroorganizmy hrajú významnú úlohu v kolobehu železa.

Berthelin a Bergy (1979) opísali zaujímavú úlohu baktérií v redukcii železa. V tejto reakcii mal by byť zahrnutý enzymatický mechanizmus podobný disimilačnej nitrát redukcii. Fe<sup>3+</sup> je mobilné len vo veľmi nízkych hodnotách pH (pH<3). Bakteriálna redukcia zlúčenín trojmocného železa má za následok vylúhovanie železa v dvojmocnej forme, ako aj mobilizáciu ďalších kovov asociovaných s týmito železitými minerálmi (Johnson a McGinness, 1991).

Problémy spojené so vznikom železitých minerálov majú veľký praktický dosah na jednej strane pre obsah nežiadúcich prímiesí v nerudných surovinách a na druhej strane umožňujú vysvetliť mnohé zvláštnosti procesov zvetrávania hornín a tým formovania suroviny určitej kvality.

Na druhej strane štúdium prírodných zvetrávacích procesov, kde organické látky hrajú dôležitú úlohu v hypergénnej migrácii prvkov, umožní využiť tieto procesy v urýchlení extrakcie nežiadúcich prímiesí z nerudných surovín. Laboratórne a poloprevádzkovo boli overené biologicko-chemické možnosti odstraňovania nežiadúcich prímiesí z nerudných surovín.

### METODIKA

Aktívne kmene *Bacillus* boli izolované z povrchu rôznych typov hornín a identifikované BBL identifikačným systémom (Becton-Dickinson, USA). Bakteriálne bunky boli pomnožené v Živnom bujóne č.2 (Imuna, Šarišské Michaľany) a centrifugované pri 4000 otáčkach 15 minút. Následne boli dvakrát premyté fyziologickým roztokom a 1 ml inokula s koncentráciou 10<sup>9</sup> bol

pridaný do 100 ml Bromfieldovho média (Bromfield, 1954). Vzorka (10 g) bola inkubovaná 4 mesiace pri 28 °C v Erlenmeyerových fľašiach.

Počas biolúhovania suroviny vo fľašiach bolo extrahované Fe analyzované počas výmeny média (80 ml). Údaje o koncentráciách Fe majú kumulatívny charakter vzťahovaný na vzorku. Koncentrácie extrahovaného Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> boli merané spektrofotometricky použitím phenantrolinovej metódy (Herrera et al., 1989; Stucky a Anderson, 1981). Kvantitatívne zmeny skúmaných vzoriek boli hodnotené analytickými metódami pomocou atómovej absorpčnej spektroskopie AAS prístrojom VARIAN AA-30 (Varian, Austrália). Pre štúdium kvalitatívnych zmien sledovaných minerálnych fáz bola použitá röntgendifrakčná fázová analýza prístrojom Philips XPERT s CuK<sub>α</sub> radiáciou (40 kV, 40 mA). Morfológické zmeny minerálneho povrchu boli skúmané rastrovacou elektrónovou mikroskopiou REM (Tesla BS 340).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### *Bakteriálna deštrukcia minerálov*

Aktivita baktérií v deštrukcii minerálov bola potvrdená na nábrusoch hornín, práškových vzorkách, priemyselných mineráloch a surovinách.

Silikátové baktérie rozložili napr. mikroklín v nábruse (Obr. 1A, B) počas 20 dní biolúhovania pri dostatočnom prísune biogénnych prvkov (Štyriaková et al., 2003).

Rozdielna aktivita baktérií v extrakcii prvkov počas deštrukcie minerálov sa prejavila pri biolúhovaní práškových vzoriek v závislosti od teploty. Čím nižšia teplota prostredia, tým nižšia extrakcia prvkov a tým menej intenzívny rozklad minerálov.

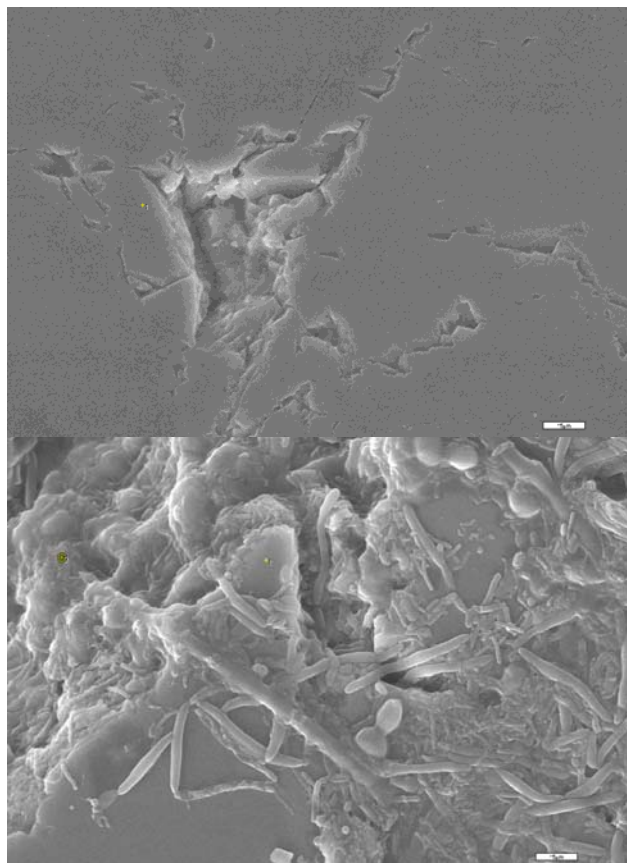
Pri biolúhovaní granitu, čadiču a ruly (Štyriaková et al., 2012) sa koncentrácie extrahovaných prvkov líšili pri teplotách 4 °C a 18 °C v poradí:

**Granit:** Ca > Na > Mg > Fe > Mn > K      4 °C

Fe > Si > Ca > Na > Mn > Mg > K      18 °C

**Čadič:** Ca > Na > Fe > Si > Mg > K      4 °C  
 Fe > Ca > Si > Na > Mg > Al > Ti  
 > Mn > K      18 °C

**Rula:** Ca > Na > Fe > Mg > Si      4 °C  
 Ca > Si > K > Mg > Fe > Na > Mn      18 °C



**Obr. 1** Bakteriálny rozklad mikroklínu v graníte (A – povrch nábrusu pred biolúhovaním, B – povrch nábrusu po biolúhovaní)

Pri zvýšení teploty nad 15 °C dochádza k zvýšeniu aktivity psychrotrofných baktérií, ktoré zvyšujú extrakciu Fe z minerálov a hornín napr. 44-krát pri biolúhovaní čadiča, 12-krát pri biolúhovaní granitu a 2-krát pri biolúhovaní ruly.

Rýchlosť rozkladu minerálov však závisí nielen od teploty, ale aj od iných faktorov ako sú prítomnosť biogénnych prvkov, vlhkosť, rýchlosť cirkulácie vody a ďalších fyzikálnych parametrov ako sú hodnota pH, Eh a taktiež od symbiózy rôznych bakteriálnych druhov. Rôzne bakteriálne druhy sú aktívne v rozklade rôznych typov minerálov a vzájomne sa dopĺňajú pri zmene environmentálnych podmienok.

Mikroorganizmy rodu *Bacillus* zohrávajú dôležitú úlohu v rozklade silikátov v procese zvetrávania horninového prostredia (Karavaiko et al., 1980). Ich výsledkom je geochemická

a štruktúrna premena silikátových minerálov a hornín. Tesič a Todorovič navrhli dokonca druh *Bacillus circulans* nazvať „silikátovými baktériami“, ku ktorým boli neskôr priradené aj niektoré ďalšie druhy bacilov (Sneath et al., 1986).

Efekt zvýšenia bakteriálnej extrakcie Fe z hornín bol využitý v úprave nerudných surovín.

### Extrakcia Fe pri úprave nerudných surovín

V živcovej surovine granitoidnej horniny sa biologické lúhovanie prejavilo 60 % znížením obsahu Fe v surovine (Tab. 1). Organochemickým lúhovaním suroviny sa ešte odstránili 4% Fe. Následnou elektromagnetickou separáciou po biologicko-chemickom lúhovaní sa dosiahlo 79%-né zníženie obsahu Fe a 15%-né zníženie obsahu Ti, čím sa opäť získala surovina s obsahom 0,061% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 0,076% TiO<sub>2</sub> a taktiež výtavky bielej farby, ktoré svedčia o vysokej kvalite suroviny po využití biolúhovania a magnetickej separácie (Štyriaková et al., 2006).

V kaolíne obsahujúcom vyššie koncentrácie voľných oxidov Fe, ktoré tvorili povlaky na ílových mineráloch, bolo možné biolúhovaním odstrániť 42% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tab. 1) (Štyriaková a Štyriak, 2000).

Biologickým lúhovaním kremenných pieskov (Tab. 1) sa odstránili jemné povlaky smektitov a Fe minerálov, ktoré vyplňovali nerovnosti povrchu kremenných zrn, čím sa znížil obsah Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o 60%. Následnými dvomi opakovanými elektromagnetickými separáciami po biologickom lúhovaní sa zvýšilo celkové množstvo odstráneného Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> až na 92% Fe, čím sa získala surovina, ktorá obsahuje 0,02% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 0,038% TiO<sub>2</sub> (Štyriaková et al., 2007). Laboratórne testy zlepšenia kvality pieskov boli overené v poloprevádzkových podmienkach ložiska (Štyriaková et al., 2010).

| Suroviny                  | Kaolín | Živec | K. Piesok |
|---------------------------|--------|-------|-----------|
| <b>Vstupná vzorka</b>     | 0,92   | 0,29  | 0,32      |
| <b>Biolúhovaná vzorka</b> | 0,53   | 0,12  | 0,12      |

**Tab.1** Účinok biolúhovania na odstránenie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z nerudných surovín

### Extrakcia Fe pri úprave pôdy a sedimentov

Procesom biolúhovania pôdy podniku Kropachy (K) a sedimentov Ružina (R) sa zistovala schopnosť autochtónnych baktérií mobilizovať Fe, Cu, Zn, As. K najvýraznejšej extrakcii kovov (Tab. 2) dochádzalo pri biolúhovaní pôdy, pričom extrakcia Zn bola štvornásobne vyššia, extrakcia As bola dvojnásobne vyššia a Cu bolo extrahované len z pôdy, pretože v sedimente bolo Cu pevne viazaný

v rezistentnej fáze. Zaujímavý je fakt, že biolúhovaním pôdy nedochádzalo k extrakcii Fe, ale bolo uvoľňované len zo sedimentov Ružína, pretože v sedimentoch je železo vo forme goethitu a v pôde vo forme hematitu.

| Kovy (mg.kg <sup>-1</sup> ) | As   | Cu   | Zn    | Fe     |
|-----------------------------|------|------|-------|--------|
| <b>K vstupná</b>            | 1184 | 9710 | 7200  | 54 900 |
| <b>Biolúhovaná K</b>        | 744  | 5180 | 3 900 | 53 300 |
| <b>R vstupná</b>            | 114  | 260  | 340   | 46 700 |
| <b>Biolúhovaná R</b>        | 98   | 360  | 310   | 29 200 |

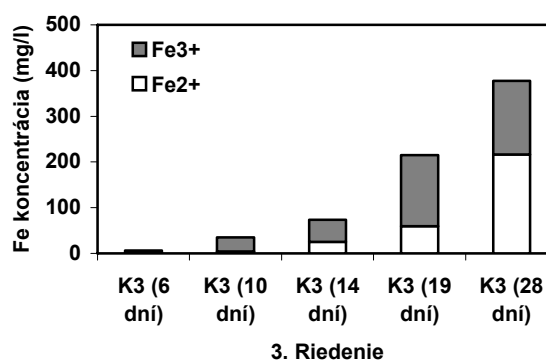
Tab.2 Účinok biolúhovania na odstránenie kovov z pôdy a sedimentu

Prítomnosť železitých minerálov vo vzorke ovplyvňuje aj budúcu aktivitu heterotrónnych baktérií. Aktivita izolovaných baktérií z R a K bola sledovaná na synteticky pripravenom ferihydrite, pričom sa využila metóda riedenia bakteriálnych kultúr. Riedením sa vyseletovali baktérie zo zmesi autochtónnych baktérií a ich účinok pri biolúhovaní ferihydritu sa prejavil v extrakcii železa rozdielne.

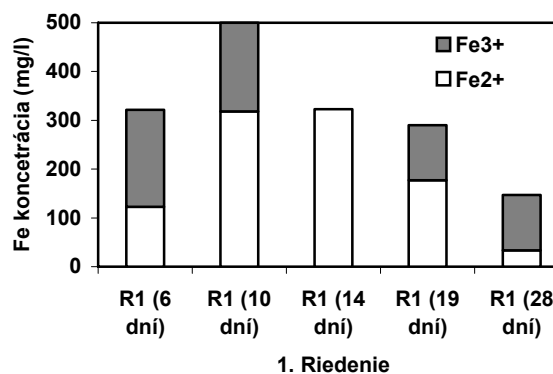
Bakteriálne kultúry žijúce v pôde s hematitom preukázali aktivitu až pri trojnásobnom riedení 10<sup>-3</sup> KTJ.g<sup>-1</sup> a po 28 dňoch biolúhovania s maximálnou koncentraciou 377 mg.l<sup>-1</sup> Fe v roztoku (Obr.2).

Vysoká koncentrácia Fe v sedimentoch vo forme goethitu umožnila aj vysokú adaptovateľnosť prítomných baktérií, ktoré nielenže boli aktívne už pri prvom riedení 10<sup>-1</sup> KTJ.g<sup>-1</sup> (Obr. 3), ale aj po 10 dňoch extrahovali 500 mg.l<sup>-1</sup> Fe, čo je oveľa vyššia koncentrácia a v kratšom čase, ako pri baktériách izolovaných z pôdy.

Hutnícky podnik Kovohuty Krompachy je situovaný v blízkosti rieky Hornád, ktorá vteká do priehrady Ružín. V pôde podniku sa nachádzajú ťažké kovy kumulované dlhodobou činnosťou výroby meďi a zinku, ktoré môžu byť mobilizované v období dažďov a odnášané do rieky Hornád. V priehrade Ružín sa tieto kovy kumulujú v dnových sedimentoch (Hiller et al., 2010) a pri zmenách fyzikálno-chemických podmienok dochádza k ich imobilizácii alebo aj bakteriálnej mobilizácii, ktorá môže ohrozovať biogénne zložky prítomné v priehrade. Biolúhovanie môže predstavovať nekonvenčný spôsob úpravy pôdy a sedimentov.



Obr. 2 Extrakcia Fe počas biolúhovania pôdy



Obr. 3 Extrakcia Fe počas biolúhovania

## ZÁVER

Schopnosti baktérií deštruovať minerály naznačujú zaujímavé biochemické procesy prebiehajúce v hypergénnej zóne.

Súčasťou zvetrávacích procesov sú aj biologické procesy reprezentované metabolickou činnosťou rozličných druhov baktérií adherovaných na minerálnych povrchoch. Tieto baktérie cielenou produkciou kyselín do štruktúrnych väzieb minerálov urýchľujú vylúhovanie prvkov s následnou postupnou deštrukciou alebo neformovaním sekundárnych minerálov. Aktivita týchto heterotrónnych baktérií a uvoľňovanie anorganických zložiek do cirkulujúcich roztokov v horninovom prostredí sa v prírode prejavujú zonálnosťou ložiska. V Hornej Priehrade je možné pozorovať napr. typickú kaolínovú a Fe oxidickú zónu s reliktmami grafitických fylitov.

Bakteriálna redukcia a disolúcia železa je vysoko regulovateľný biochemický proces. Táto vedecká oblasť reprezentuje jednu z neznámych a málo skúmaných oblastí biogeochemie a pritom je veľmi dôležitá pri navrhovaní postupov využitia biotechnológií. Vedomosti o aktivite baktérií v kolobehu železa môžu poskytnúť rozličné smery

využitia v zlepšení kvality nerudných surovín, sedimentov, pôdy a v recyklácii železom pokrytých filtrov po sorpcii ťažkých kovov a odpadov. Biodostupnosť Fe (III) je v environmentálnom prostredí zvýšená, keď je bohatá na organické komponenty zahŕňajúce humínové substancie a cheláty.

*Podakovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu vedy a techniky na základe Zmluvy č. APVV-0472-07 a grantovou agentúrou VEGA č. 2/0109/11.*

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bromfield, S.M., 1954:** Reduction of ferric compounds by soil bacteria. *J. Gen. Microbiol.*, 11, 1–6.
- Berthelin, J., Belgy, G., 1979:** Microbial degradation of phyllosilicates during simulated podzolisation. *Geoderma*, 21, 297–310.
- Herrera, L., Ruiz, P., Aguillon, J.C. and Fehrman, A., 1989:** A new spectrometric method for the determination of ferrous iron in the presence of ferric iron. *J.Chem. Tech. Biotechnology*, 89, 171–181.
- Hiller, E., Jurkovič, L., Šutriepka, M., 2010:** Metals in the Surface Sediments of Selected Water Reservoirs, Slovakia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 84, No. 5, 635–640.
- Johnson, D.B., McGinness, S., 1991:** Ferric iron reduction by acidophilic heterotrophic bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 57, 207–211.
- Karavaiko, G.I., Frutsko, Z.A., Melnikova, E.O., Avakyan, Z.A., Ostroushko, Y.I., 1980:** Role of microorganisms in spodumene degradation. *Microbiologia*, 49, 547–552.
- Sneath, P.H., Mair, N.S., Sharpe, M.E., Holt, J.G., 1986:** *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*, Volume 2, Sydney, pp. 1105–1109.
- Stucky, J.W., Anderson, W.L., 1981:** The Quantitative Assay of Minerals for Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> Using 1,10-Phenanthroline: I. Sources of Variability, *Soil Sci. Soc. Am. Journal*, 45, 633–637.
- Štyriaková, I., Jablonovská, K., Mockovčiaková, A., Bekéniyová, A., Štyriak, I., Kraus, I., Osacký, M., Lovás, M., 2010:** Dissolution of iron from quartz sands by basin bioleaching under static in-situ condition. In: *Hydrometallurgy*, 104, 443–447.
- Štyriaková, I., Štyriak, I., 2000:** Iron removal from kaolins by bacterial leaching. *Ceramics Silikáty*, 44, 135–141.
- Štyriaková, I., Štyriak, I., Galko, I., Hradil, D., Bezdička, P., 2003:** The release of iron-bearing minerals and dissolution of feldspars by heterotrophic bacteria of *Bacillus* species. *Ceramics-Silikáty*, 47, 20–26.
- Štyriaková, I., Štyriak, I., Malachovský, P., Lovás, M., 2006:** Biological, chemical and electromagnetic treatment of three types of feldspar raw materials. *Mineral Engineering*, 19, 348–354.
- Štyriaková, I., Štyriak, I., Malachovský, P., Večera, Z., Koloušek, D., 2007:** Bacterial clay release and iron dissolution during the quality improvement of quartz sands, *Hydrometallurgy*, 89, 99–103.
- Štyriaková, I., Štyriak, I., Oberhänsli, H., 2012:** Rock weathering by indigenous heterotrophic bacteria of *Bacillus* spp. at different temperature: a laboratory experiment. *Miner. Petrol.*, 105, 135–144.



# ZNÍŽENIE KONCENTRÁCIE CHRÓMU V ODPADOVEJ VODE VYUŽITÍM RIASY CHLORELLA SP.

Alžbeta Takáčová<sup>1,2</sup>, Miloš Šušuliak<sup>3</sup>, Miroslava Smolinská<sup>1</sup>, Gabriel Čík<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, miroslava.smolinska@yahoo.com

<sup>2</sup>VÚRUP, a.s., Vlčie hrdlo, 820 03 Bratislava, alzbeta.takacova@vurup.sk

<sup>3</sup>REMAS Servis, s.r.o., E. Fullu 7, 841 05 Bratislava, Slovak Republic, milos@remas.sk

## ÚVOD

Neustále narastajúca kontaminácia v životnom prostredí spôsobená vypúšťaním kovov do odpadovej vody je hlavnou príčinou rôznych zdravotných rizík pre všetky živé organizmy. Aplikovanie tradičných metód a postupov čistenia odpadových vôd sa stáva neekonomické a navyše spôsobuje ďalšie environmentálne poškodenie.

Z tohto dôvodu sú preferované metódy, ktoré sú efektívne, ekonomické a nezaťažujúce životné prostredie. Jednou z týchto metód je biosorpcia. Biosorpcia patrí medzi alternatívne technológie odstraňovania kovov zo zriedených vodných roztokov, v princípe vychádza zo schopnosti biomasy viazať ťažké kovy rôznymi mechanizmami ako je iónová výmena, fyzikálna a chemická adsorpcia a iné (Pagnanelli et al., 2003).

V tejto štúdii sme sa zamerali na porovnanie biosorpcie chrómu z vodnej matrice v natívnej a simulovanej vzorke využitím vybraného druhu riasy *Chlorella sp.*

Mikroorganizmy majú schopnosť akumulovať širokú paletu kovov (Pb, Ag, Pt, Pd, Au, Hg, Ga, Cd, Cu, Ni) z vonkajšieho prostredia (Francis, 1999). Schopnosť prijímať a kumulovať kovy majú živé i mŕtve bunky, produkty metabolizmu buniek, extracelulárne polysacharidy a tiež zložky bunkových stien (Darnall, 1993). Hlavnou nosnou plochou biosorpcie je bunková stena biosorbentu. Zloženie bunkovej steny pozostáva najmä z polymérnych látok, ktoré sú bohatými zdrojmi rôznych funkčných skupín, prostredníctvom ktorých dochádza k väzbe kontaminantov. Možno sem zaradiť tieto skupiny: karboxylové (-COOH), hydroxylové (-OH), sulfhydrylové (-SH), fosfátové (-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), aminoskupiny (-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) a iné (Čerňanský, 2009).

V prípade použitia rias sa na biosorpcii kovov významne podieľajú polysacharidy (alginát).

Biosorbent vystupuje zväčša ako záporne nabitý. Cieľom zvýšenia početnosti vhodných skupín na viazanie konkrétneho kontaminantu je potrebné povrch takejto biomasy modifikovať.

Modifikácie biomasy môžu mať charakter fyzikálny (zmeny teploty) alebo chemický. V praxi sa najčastejšie stretávame s chemickou predúpravou biomasy (Čerňanský, 2009).

## METODIKA

Experimenty boli vykonané pri dvoch hodnotách pH (1,83 a 4,00). Suchá biomasa bola pripravená premytím biomasy v deionizovanej vode a vysušením v sušiarňi pri 105°C počas 24 hodín.

K pokusu s chrómom bola použitá natívna vzorka získaná mineralizáciou vysokopečnej trosky a modelová vzorka pripravená z certifikovaného štandardu.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Počiatočná koncentrácia chrómu v prípade natívnej vzorky (troska) po mineralizácii mala hodnotu 417 mg/kg sušiny.

V získanom filtráte bola atómovou absorpčnou analýzou stanovená zvyšková koncentrácia chrómu. Sorpcia (q) bola vypočítaná na základe všeobecného vzťahu:

$$q \text{ (mg/g)} = V(c_0 - c_n) / S$$

kde  $c_0$  [mg/l] a  $c_n$  [mg/l] sú vstupná a zvyšková (rovnovážna) koncentrácia kovu,  $V$  [l] je objem roztoku a  $S$  [g] je hmotnosť použitého biosorbentu.

| pH roztoku | q (mg/g)                  |                          |                           |
|------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
|            | Čas biosorpcie - 2 hodiny | Čas biosorpcie - 6 hodín | Čas biosorpcie - 24 hodín |
| 1,83       | 0,84                      | 1,34                     | 2,30                      |
| 4,00       | 1,92                      | 2,54                     | 2,74                      |

**Tab. 2** Namerané hodnoty špecifickej sorpcie v natívnej vzorke

Koncentrácia chrómu modelovej vzorky bola 400 mg/l. Porovnaním výsledkov možno súdiť, že

sorpcia chrómu v natívnej vzorke vzhľadom na vysokú koncentráciu ostatných kovov, hlavne železa, je podstatne nižšia ako v prípade simulovanej modelovej vzorky.

| pH roztoku | q (mg/g)                  |                          |                           |
|------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
|            | Čas biosorpcie - 2 hodiny | Čas biosorpcie - 6 hodín | Čas biosorpcie - 24 hodín |
| 1,83       | 2,60                      | 2,90                     | 3,98                      |
| 4,00       | 3,64                      | 4,20                     | 5,90                      |

Tab. 3 Namerané hodnoty špecifickej sorpcie v modelovej vzorke

Špecifická sorpcia v prípade natívnej vzorky chrómu  $q$  po 24 hodinách dosiahla najvyššiu hodnotu ( $q = 2,74$  mg/g) pri  $\text{pH} = 4,00$ . V prípade podmienok sorpcie pri  $\text{pH} = 1,83$ , dochádza k narušeniu povrchu biosorbentu.

Špecifická sorpcia vo väzbe na hodnotu  $\text{pH}$  má svoje obmedzenia. Jej hodnota sa nezvyšuje priamo úmerne so zvyšovaním hodnoty  $\text{pH}$ . V práci (Kuyucak et al., 1989), v ktorej bola sledovaná biosorpcia kobaltu pomocou niekoľkých druhov morských rias, vrátane hnedej riasy *Sargassum natans*, autori dokázali, že pri zvýšení hodnoty  $\text{pH}$  môže dôjsť k porušeniu cytoplazmatickej membrány rias, čím sa v extracelulárnom prostredí zvýši koncentrácia uhličitanov.

Výsledky špecifickej sorpcie pri  $\text{pH} = 4,00$  v modelovej vzorke chrómu mali hodnotu  $q = 5,9$  mg/g, čo predstavovalo úbytok koncentrácie chrómu o 74 %. Z literatúry je známe, že pri vysokých koncentráciách chrómu viac ako 200 mg/l dochádza k samovoľnému zníženiu hodnôt  $\text{pH}$ . Táto skutočnosť je výhodou pre použitú metódu sorpcie, ktorá umožňuje selektívne sorbovať chróm v prítomnosti ostatných kovov.

V práci (Cossich et al., 2002) autor konštatuje, že ťažké kovy sú prevažne viazané z vodného roztoku iónovou výmenou a karboxylovými skupinami obsiahnutými v riasach, pričom ich dostupnosť je závislá od hodnoty  $\text{pH}$ . Pri hodnotách  $\text{pH}$  v rozmedzí 3,5–5,5 tieto skupiny vytvoria záporne nabitý povrch a elektrostatické interakcie medzi kationom kovu a karboxylovou skupinou sú zodpovedné za biosorpciu kovu.

## ZÁVER

Na základe porovnania nameraných údajov v natívnej vzorke a modelovej vzorke je možné konštatovať, že prítomnosť ostatných kovov znižuje sorpciu chrómu z roztoku. Hlavnou nevýhodou využitia biosorbentu je nízka selektivita sorpcie konkrétneho kontaminantu.

Ako vidieť z výsledkov špecifickej sorpcie chrómu  $q = 5,9$  mg/g pri  $\text{pH} = 4$  v modelovej vzorke (úbytok koncentrácie chrómu 74 %), bol úbytok chrómu v natívnej vzorke (33 %) nižší. Z týchto dôvodov je potrebné zvoliť správny druh biomasy a zabezpečiť vhodné podmienky sorpcie. Medzi základné faktory ovplyvňujúce biosorpciu kovu patria – koncentrácia kovu,  $\text{pH}$ , teplota, prítomnosť kationov a aniónov, iónová sila.

Záverom možno konštatovať, že na metabolizme nezávislá adsorpcia kovových iónov bunkovými stenami je obvykle proces veľmi rýchly, pričom sorbované môžu byť pomerne vysoké koncentrácie kovov.

V ďalšej časti práce je nutné experimentálne potvrdiť možnosti uvoľnenia chrómu z biomasy pomocou desorpcie, čo by umožnilo opakované využitie biosorbentu.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cossich, E.S., Tavares, C.R.G., Ravagnani, T.M.K., 2002: Biosorption of chromium(III) by *Sargassum* sp. biomass. *Electron. J. Biotechnol.* Vol. 5, No.2, 74–75
- Čerňanský, S., 2009: Biologické remediácie. Učebný text k predmetom Biologické remediácie 1 a 2. PriF UK, Bratislava, 11–20.
- Darnall, D.W., 1993: Proceedings of First Hanford Separation Science Workshop, Richland, USA. Proceedings, 131–135.
- Francis, A. J., 1999: Bioremediation of Contaminated Soils (Adriano D. C., Bollag J. M., Frankenberg Jr. W.T., Sims R. C., ed.). American Society of Agronomy Inc., Crop Science Society of America Inc., Soil Science Society of America Inc., Madison, 239–240.
- Kuyucak, N., Volesky, B., 1989: Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnol. Bioeng.* Vol. 33, No. 7, 809–814.
- Pagnanelli, F., Mainelli, S., Veglio, F., Toro, L., 2003: Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chem. Eng. Sci.* 58, 4709 – 4717.

## VPLYV POPOLA NA RAST SLNEČNICE ROČNEJ (*HELIANTHUS ANNUUS*) A NA TOXICITU HERBICÍDU MCPA

Veronika Tatarková<sup>1</sup>, Marek Vaculík<sup>2</sup>, Lucia Lachká<sup>1</sup>

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

1Katedra geochémie, 2Katedra fyziológie rastlín

tatarkovav@fns.uniba.sk, vaculik@fns.uniba.sk, lachka@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Pridávanie rôznych foriem reziduálneho uhlíka do poľnohospodársky využívaných pôd obyčajne vedie k zvýšeniu ich úrodnosti a k zníženiu mobility rôznych organických aj anorganických látok (Du Preez et al., 2001, Thind et al., 2012). Jednou z najčastejšie sa vyskytujúcich foriem reziduálneho uhlíka v pôdach sú popoly, ktoré vznikajú pri spaľovaní zvyškov poľnohospodárskych rastlín po žatve, pri náhodných požiaroch alebo sú do pôd aplikované cielene za účelom zvýšenia ich úrodnosti. Popoly, podobne ako iné formy reziduálneho uhlíka, disponujú veľkým počtom sorpčných miest, na ktoré môžu viazať nutrienty nevyhnutné pre rast rastlín a súčasne predstavujú dobrý sorbent pre rôzne agrochemikálie, ktoré sa do pôd kontinuálne dostávajú (Yang & Sheng, 2003, Yang et al., 2006). Popoly môžu zvýšiť sorpčnú kapacitu pôd, čím sa zníži mobilita pesticídov v pôdnom prostredí a obmedzí sa ich toxické pôsobenie na poľnohospodárske plodiny. Na druhej strane však môže dôjsť k zníženiu efektivity pesticídov a súčasne k zvýšeniu ich perzistencie v životnom prostredí (Zhang et al., 2004). Cieľom štúdie bolo (a) zistiť vplyv pridania popola zo slamy pšenice letnej (*Triticum aestivum*) do pôdy na rast slnečnice ročnej (*Helianthus annuus*, hybrid Codicap), (b) porovnať intenzitu sorpcie a mobilitu herbicídu MCPA v čistej pôde a v pôde s obsahom popola, (c) zhodnotiť vplyv popola na toxicitu MCPA.

### METODIKA

Skúmaný bol slabo kyslý ( $pK_a = 3,07$ ) a vo vode relatívne dobre rozpustný ( $S_w = 825 \text{ mg.l}^{-1}$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) selektívny systémový herbicíd MCPA (kyselina 2-metyl-4-chlórofenoxycetová), ktorý sa vyznačuje toxickým pôsobením nielen na rôzne druhy burín, ale aj na kultúrne rastliny, vrátane slnečnice ročnej (*Helianthus annuus*, hybrid Codicap) (Tomlin, 2001). Na experiment bola použitá fluvizem karbonátová kultizemná (TOC = 1,47 %; pH = 7,9; CEC = 19,34  $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$ ; íl =

10,82 %), ktorá bola zmiešaná s 1 hm.% popola pripraveného spálením slamy pšenice letnej (*Triticum aestivum*) pri  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  v muflovej peci. Experiment bol realizovaný podľa OECD normy č.227 (OECD, 2006) nasledovne: do črepníkov sa navážilo po 200 g zeminy, resp. zeminy s popolom, ktorá sa následne navlhčila destilovanou vodou (100 ml). Do takto pripravených črepníkov sa zasiali semená slnečnice. Črepníky sa uložili do kultivačnej komory s konštantnou teplotou  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a nepretržitým svetlom. Počas prvého týždňa sa všetky rastliny polievali destilovanou vodou (30 ml každé 3 dni). Po týždni sa z vyklíčenej slnečnice nechali v každom črepníku po 3 reprezentatívne rastliny a črepníky sa rozdelili do 4 skupín: (a) čistá zemina polievaná destilovanou vodou – kontrola, (b) zemina s popolom polievaná destilovanou vodou, (c) čistá zemina polievaná roztokom MCPA, (d) zemina s popolom polievaná roztokom MCPA. Experimenty boli realizované v štyroch paralelných meraniach. Roztok MCPA bol pripravený rozpustením analytického štandardu herbicídu MCPA v destilovanej vode. Koncentrácia roztoku bola  $18 \text{ mg.l}^{-1}$ . Slnečnica bola následne po dobu 28 dní každé tri dni polievaná destilovanou vodou, resp. roztokom MCPA (30 ml), čo zodpovedá jednorazovej dávke herbicídu  $2,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Na konci experimentu boli zmerané parametre každej rastliny: dĺžka rastliny, dĺžka hypokotylu, čerstvá hmotnosť nadzemnej biomasy, suchá hmotnosť nadzemnej biomasy a vizuálne boli porovnané korene rastlín. Z troch slnečníc v každej skupine boli z 2. listu analyzované rastlinné pigmenty (chlorofyl A, B, karotenoidy) nasledovne: Približne 30 mg listu sa s pomocou morského piesku rozdrvilo v trecej miske. Pridal sa acetón (10 ml) a celý obsah misky sa preliat do centrifugačných skúmaviek. Následne sa roztok oddelil centrifugáciou (5000 rpm, 5 minút) a analyzoval sa spektrofotometricky.

Sorpčné experimenty boli realizované podľa OECD normy č.106 (OECD 2000). Mobilita herbicídu bola skúmaná metódou kolónových experimentov podľa OECD normy č.312 (OECD 2004). Detailný popis postupu sorpčných

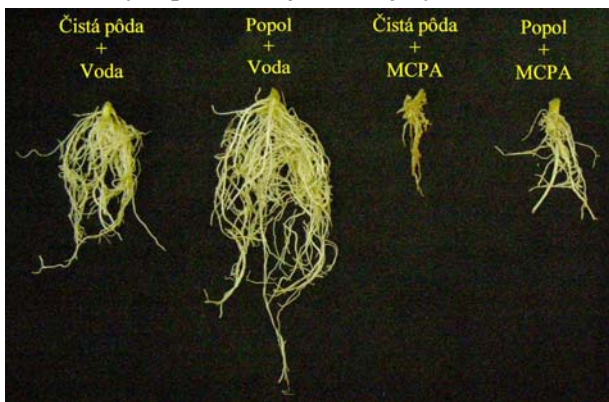
experimentov je uvedený v práci Hiller et al. (2012).

Štatisticky významný ( $p < 0,01$ ) vplyv popola na rast slnečnice a na toxicitu MCPA bol vyhodnotený na základe analýzy rozptylu (ANOVA).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

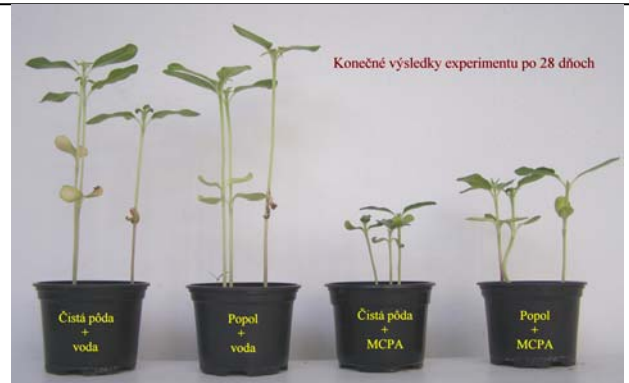
### Vplyv popola na rast slnečnice

Pridanie popola viditeľne zlepšilo niektoré vlastnosti pôdy. Zemina v črepníkoch s obsahom popola bola kyprejšia, vzdušnejšia, čo zvýšilo aj jej vododržnú kapacitu. Naopak, čistá zemina rýchlejšie preschla a popukala, čo viedlo pri zalievaní k rýchlemu pretečeniu vody, resp. roztoku MCPA cez pôdu. Aplikácia popola do pôdy spôsobila mierne zvýšenie pH ( $7,9 \rightarrow 8,55$ ), čo môže priaznivo vplývať na kvalitu kyslých pôd. Zlepšenie fyzikálno-chemických vlastností pôdy obohatenej o popol zaznamenali aj Pathan et al. (2003). Výrazne sa prejavil vplyv popola na slnečnici, najmä na jej koreňovej časti. Slnečnice rastúce v čistej zemine mali pomerne bohatú, rovnomerne rozvetvenú koreňovú sústavu. Biomasa koreňa rastlín rastúcich v pôdach s obsahom popola bola výrazne bohatšia (obr. 1), čo môže byť spôsobené jeho hnojivým účinkom.

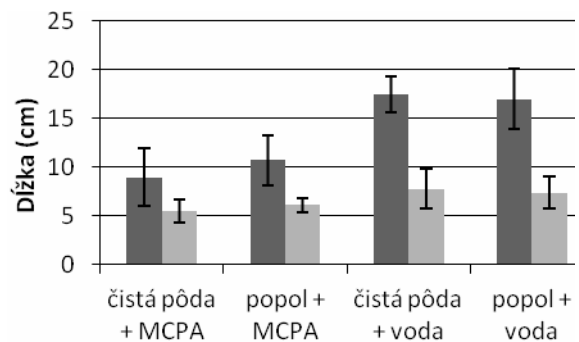


Obr. 1 Vplyv popola a MCPA na koreňovú sústavu slnečnice ročnej

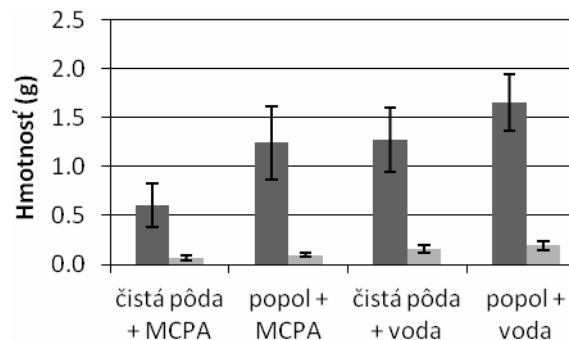
Vplyv popola sa čiastočne prejavil aj na parametroch nadzemnej časti rastliny, avšak rozdiely neboli štatisticky významné pri  $p < 0,01$  (obr. 2). Slnečnice rastúce v zemine s pridaným popolom mali v porovnaní s rastlinami rastúcimi v čistej zemine v priemere o 25 % vyššiu hmotnosť čerstvej biomasy, čo mohlo byť spôsobené vyšším obsahom vody v pôde a následne aj v pletive rastlín. Vyššia bola aj hmotnosť suchej biomasy rastlín pestovaných v zemine s obsahom popola, pričom rozdiel bol o niečo menej výrazný a predstavoval 16 %. Rozdiely v dĺžke rastlín a hypokotylu boli zanedbateľné. Na obr. 3 sú znázornené rozdiely medzi jednotlivými parametrami.



Obr. 2 Vplyv popola a MCPA na rast slnečnice ročnej



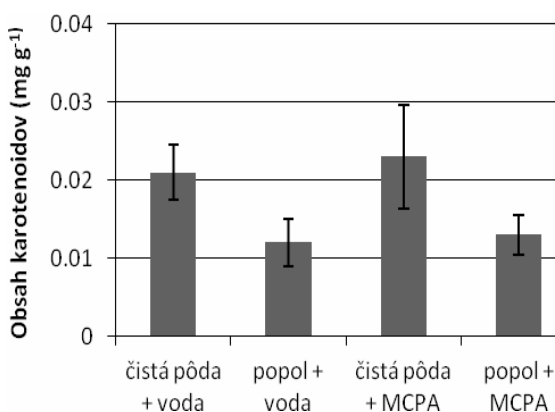
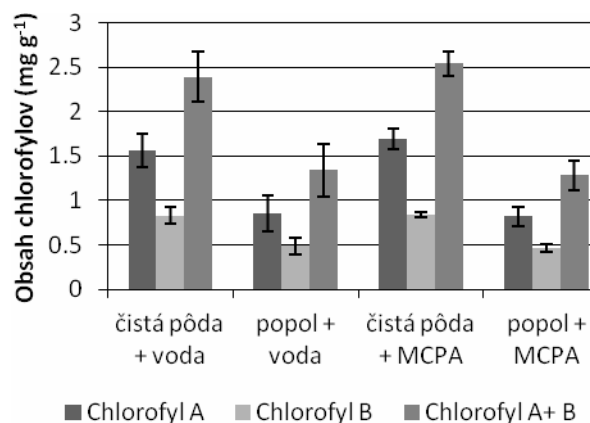
■ Dĺžka rastliny  
 ■ Dĺžka hypokotylu



■ Čerstvá hmotnosť biomasy  
 ■ Suchá hmotnosť biomasy

Obr. 3 Vplyv popola a MCPA na parametre nadzemnej biomasy slnečnice ročnej. Chybové úsečky znázorňujú smerodajnú odchýlku.

Vplyv popola na rastliny sa negatívne prejavil na redukcii tvorby rastlinných pigmentov – chlorofylov A a B ako aj karotenoidov takmer o 50 % a to v prípade polievania rastlín destilovanou vodou ako aj roztokom MCPA (obr. 4). Dôvodom môže byť zníženie biodostupnosti nutrientov, najmä dusičnanov a fosforečnanov, v dôsledku ich ireverzibilnej sorpcie na čiastočky popola (Rondon et al. 2007, Asai et al. 2009). Zvýšenie pH po aplikácii popola do pôdy mohlo spôsobiť aj imobilizáciu prvkov Mg, Fe, Zn, Mn, ktoré sú pre rastliny takisto esenciálne (Tucker, 1999).



Obr. 4 Vplyv popola a MCPA na tvorbu rastlinných pigmentov slnečnice ročnej. Chybové úsečky znázorňujú smerodajnú odchýlku.

#### Vplyv popola na sorpciu a mobilitu MCPA

Na porovnanie miery sorpcie bol použitý distribučný koeficient  $K_d$  ( $l\ kg^{-1}$ ) (tab. 1). Afinita čistej pôdy k herbicídu MCPA bola nízka. Prídanie 1 hm. % popola do pôdy dokázalo zvýšiť mieru sorpcie MCPA približne dvojnásobne, avšak samotný popol bol až 64 krát lepší sorbent herbicídu ako čistá pôda.

| $K_d$ ( $l\ kg^{-1}$ )<br>(čistá pôda) | $K_d$ ( $l\ kg^{-1}$ )<br>(pôda + popol) | $K_d$ ( $l\ kg^{-1}$ )<br>(čistý popol) |
|--|--|---|
| 0,65 ( $\pm$ 0,05)                     | 1,46 ( $\pm$ 0,07)                       | 41,78 ( $\pm$ 4,75)                     |

Tab. 1 Priemerné hodnoty distribučných koeficientov v čistej pôde, v pôde s obsahom popola (1 hm. %) a v čistom popole. Hodnoty v zátvorke predstavujú smerodajnú odchýlku.

Hiller et al. (2008) pripisujú podstatne nižšiu sorpčnú kapacitu pôd obohatených o popol v porovnaní s čistým popolom kompetíciou o sorpčné miesta na povrchu čiastočiek popola medzi sorbátom a molekulami organickej hmoty. Avšak aj napriek konkurenčnému sorpčnému správaniu dokázalo prídanie 1 hm. % popola do pôdy zvýšiť sorpciu MCPA približne dvojnásobne, čo viedlo k zníženiu jeho mobility v pôde (tab. 2) (Yu et al., 2010).

| Vylúhované množstvo MCPA (%)<br>(čistá pôda) | Vylúhované množstvo MCPA (%)<br>(pôda + popol) | Rozdiel (%) |
|--|--|-------------|
| 56,33 ( $\pm$ 4,52)                          | 34,63 ( $\pm$ 0,56)                            | 21,7        |

Tab. 2 Vylúhované množstvo herbicídu z aplikovanej dávky 2 mg v čistej pôde a v pôde s obsahom popola (1 hm. %). Hodnoty v zátvorke predstavujú smerodajnú odchýlku.

#### Vplyv popola na toxicitu MCPA

Prídanie popola do pôdy čiastočne znížilo toxické pôsobenie herbicídu na slnečnicu a to pravdepodobne v dôsledku jeho intenzívnejšej sorpcie na čiastočky popola (Yang et al., 2006). Efekt popola bol zaznamenaný pri všetkých štyroch meraných parametroch nadzemnej časti slnečnic (obr. 3), avšak ako štatisticky významný ( $p < 0,01$ ) sa prejavil iba vplyv popola na hmotnosť čerstvej biomasy rastlín. Popol ovplyvnil aj toxické pôsobenie MCPA na koreňovú sústavu rastlín. Tvorba laterálnych koreňov rastlín rastúcich v čistej pôde bola pôsobením herbicídu výrazne redukovaná, zatiaľ čo v pôdach obohatených o popol bol efekt herbicídu na koreňovú sústavu slnečnic oveľa menej výrazný (obr. 1). Celkový vplyv popola na zníženie toxicity MCPA bol však v porovnaní s kontrolou (čistá pôda + voda) pomerne malý. Slnečnice kontroly v porovnaní s rastlinami rastúcimi v zemi s prídanim popolom a polievanými roztokom MCPA vykazovali štatisticky významný rozdiel ( $p < 0,01$ ) v dĺžke rastliny a v hmotnosti suchej biomasy, avšak v dĺžke hypokotylu a v hmotnosti čerstvej biomasy štatisticky významné rozdiely neboli zaznamenané. Opäť sa tu prejavuje vplyv popola na príjem vody rastlinami: vzrastom nižšie rastliny (popol + MCPA) prijímajú viac vody ako rastliny kontroly – vyššie rastliny, čo spôsobuje, že rozdiel v čerstvej hmotnosti biomasy je nesignifikantný, ale rozdiely v suchej hmotnosti biomasy už sú štatisticky významné.

#### ZÁVER

Aplikácia popola z pšenice letnej zvýšila vododržnú kapacitu pôdy, priaznivo ovplyvnila tvorbu koreňovej sústavy a zvýšila hmotnosť čerstvej biomasy rastlín. V dôsledku vyššej miery sorpcie herbicídu na čiastočky popola v pôde, bola mobilita MCPA nižšia takmer o 22 % a súčasne došlo k čiastočnému zmierneniu toxického účinku na slnečnicu, ktorý sa prejavil predovšetkým na koreňovej časti rastlín. Štúdia však preukázala, že popol okrem herbicídu pravdepodobne imobilizoval aj nutrienty nevyhnutné pre rastliny do takej miery, že došlo k zníženiu tvorby



chlorofylov a karotenoidov až o 50 %. Aby sa zabránilo deficitu živín, ktoré sú nevyhnutné pre rast rastlín, aplikácia popolov na polia za účelom zvýšenia pôdnej úrodnosti a zníženia toxického pôsobenia agrochemikálií by mala byť spojená so súčasťou aplikáciou NPK hnojív, maštalného hnoja alebo kompostu.

**Pod'akovanie:** Štúdia vznikla s finančnou podporou grantových úloh VEGA/1/0492/11 a UK/113/2012. Pod'akovanie patrí aj Strednej odbornej škole chemickej v Bratislave za vykonanie potrebných analýz.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Asai, H., Samson, B.K., Stephan, H.M., Songyikhangsuthor, K., Homma, K., Kiyono, Y., Inoue, Y., Shiraiwa, T., Horie, T., 2009:** Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos. 1. Soil physical properties, leaf SPAD and grain yield. *Field Crops Research*, 111, 81–84.
- Du Preez, C.C., Steyn, J.T., Kotze, E., 2001:** Long-term effects of wheat residue management on some fertility indicators of a semi-arid Plinthosol. *Soil & Tillage Research*, 63, 25–33.
- Hiller, E., Fargašová, A., Zemanová, L., Bartal', M., 2008:** Influence of wheat ash on the MCPA immobilization in agricultural soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81, 285–288.
- Hiller, E., Tatarková, V., Šimonovičová, A., Bartal', M., 2012:** Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia. *Chemosphere*, 87, 437–444.
- OECD, 2000:** OECD guideline for the testing of chemicals. Adsorption-desorption using a batch equilibrium method.
- OECD, 2004:** OECD guideline for the testing of chemicals. Leaching in soil columns.
- OECD, 2006:** OECD guideline for the testing of chemicals. Terrestrial plant test: Vegetative vigour test.
- Pathan, S.M., Aylmore, L.A.G., Colmer, T.D., 2003:** Properties of several fly ash materials in relation to use as soil amendments. *Journal of Environmental Quality*, 32, 687–693.
- Rondon, M.A., Lehmann, J., Ramirez, J., Hurtado, M., 2007:** Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with biochar additions. *Biology and Fertility of Soils*, 43, 699–708.
- Thind, H.S., Singh, Y., Singh, B., Singh, V., Sharma, S., Vashistha, M., Singh, G., 2012:** Land application of rice husk ash, bagasse ash and coal fly ash: Effects on crop productivity and nutrient uptake in rice-wheat system on an alkaline loamy sand. *Field Crops Research*, 135, 137–144.
- Tomlin CD, 2001:** The e-pesticide manual, 12th edn. CD-ROM from version 2.0. British Crop Protection Council.
- Tucker, M.R., 1999:** Essential plant nutrients: Their presence in North Carolina soils and role in plant nutrition. <http://carteret.ces.ncsu.edu/files/library/16/2%20Essential%20Plant%20Nutrients.pdf> (5.10.2012)
- Yang, Y & Sheng, G., 2003:** Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns. *Environmental Science and Technology*, 37, 3635–3639.
- Yang, Y., Sheng, G., Huang, M., 2006:** Bioavailability of diuron in soil containing wheat-straw-derived char. *Science of the Total Environment*, 354, 170–178.
- Yu, X., Pan, L., Ying, G., Kookana, R.S., 2010:** Enhanced and irreversible sorption of pesticide pyrimethanil by soil amended with biochars. *Journal of Environmental Sciences*, 22, 615–620.
- Zhang, P., Sheng, G., Wolf, D.C., Feng, Y., 2004:** Reduced biodegradation of benzonitrile in soil containing wheat-residue-derived ash. *Journal of Environmental Quality*, 33, 868–872.

# ŠTÚDIUM MOBILITY POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV V SEDIMENTOCH ODKALISKA MARKUŠOVCE POUŽITÍM KOLÓNOVÝCH EXPERIMENTOV A PÔDNYCH LYZIMETROV

Roman Tóth<sup>1\*</sup>, Edgar Hiller<sup>1</sup>, Ľubomír Jurkovič<sup>1</sup>, Peter Šottník<sup>2</sup>  
Jaroslav Vozár<sup>3</sup>, Veronika Tatarková<sup>1</sup>, Marián Petrák<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra geochémie, <sup>2</sup>Katedra ložiskovej geológie, \* tothr@fns.uniba.sk

<sup>3</sup>EL spol. s r.o., Radlinského 17A, Spišská Nová Ves

## ÚVOD

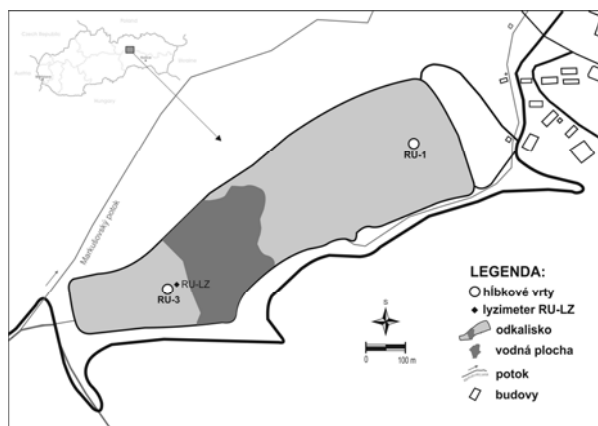
Študované odkalisko Markušovce, nachádzajúce sa v severovýchodnej časti Slovenského rudohoria, neďaleko obce Rudňany, slúži na ukladanie flotačného kalu pochádzajúceho z úpravy a spracovania sideritovo-barytovo-sulfidických rúd žilných ložísk rudnianskeho rudného poľa. Súčasný objem uložených, prevažne piesčitých a prachovo-piesčitých kalov s premenlivým obsahom ílovej frakcie dosahuje približne 9 901 160 ton, ktoré sa skladajú najmä z SiO<sub>2</sub>, Fe, BaSO<sub>4</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Odkalisko Markušovce predstavuje aktívne odkalisko údolného charakteru, v súčasnosti klasifikované ako výhradné ložisko baritu. Materiál odkaliska obsahuje zvýšené koncentrácie niektorých potenciálne toxických prvkov (As, Sb, Hg, Mn, Fe, Cu) (Jančura et al., 2005).

Pre hodnotenie potenciálu kontaminácie životného prostredia toxickými prvkami, uvoľnenými z odkaliskového materiálu, je potrebné poznať nie len celkové obsahy týchto prvkov v materiály, ale taktiež stanoviť podiel rozpustnej a mobilizovateľnej frakcie týchto prvkov (Bird et al., 2003).

Mobilita potenciálne toxických prvkov (Hg, As, Sb, Cu), bola v predkladanej štúdií hodnotená prostredníctvom kolónových experimentov a inštaláciou pôdnych lyzimetrov priamo v telese odkaliska.

## METODIKA

Hlavné vzorky pre štúdium mobility sledovaných prvkov prostredníctvom kolónových experimentov predstavovali vzorky odkaliskového materiálu z vybraných horizontov odkaliska, odobrané prostredníctvom hĺbkového vrtu RU-1 (hĺbka 37,5 m), ktorý bol vykonaný v spodnej (bilančnej) časti odkaliska (Obr. 1).



Obr. 1 Lokalizácia odberových bodov na odkalisku Markušovce.

Pre účely kolónových experimentov boli vybrané dve vzorky - vzorka odkaliskového materiálu (RU-1 0,0–0,4) z najvrchnejšieho horizontu odkaliska (hĺbka 0,0 až 0,4 m) a vzorka (RU-1 1,4–2,1), odobraná z hĺbky 1,4 až 2,1 m. Kolónové experimenty boli vykonané v dvoch sklenených kolónach s vnútorným priemerom 2,5 cm a dĺžkou 25 cm. Do každej kolóny bolo pridaných 130 g vzorky odkaliskového materiálu, ktorý bol pred aplikáciou homogenizovaný, vysušený a presitovaný na frakciu <math>\leq 1</math> mm. Na spodok a na vrch kolón bol daný filtračný papier s veľkosťou pórov 20  $\mu\text{m}$  a 10 g silikátového piesku. Prostredníctvom peristaltického čerpadla pretekal kolónami premývací roztok (destilovaná voda) v smere zdola nahor, prietokom 0,4 ml/min, po dobu 5 dní. Vzorky výluhov z kolónových experimentov boli odoberané každých 24 hodín a boli v nich stanovené koncentrácie sledovaných prvkov, ako aj základné fyzikálno-chemické charakteristiky (pH, Eh, EC).

Celohorninová analýza, základné chemické zloženie odkaliskového materiálu a koncentrácie sledovaných prvkov vo výluhoch boli stanovované v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves, použitím vhodných analytických metód (AAS, AES-ICP a iné).

Priamo v telese odkaliska bol inštalovaný pôdny lyzimeter (označ. RU-LZ) dlhý 1,2 m, vyrobený z PVC, s keramickou sacou hlaviceou. Lyzimeter bol inštalovaný vo vrchnej (nebilančnej) časti odkaliska, v mieste, kde bol v minulosti vykonaný vrt RU-3. Pórová voda naakumulovaná v lyzimetri bola kontinuálne odoberaná po dobu jedného kalendárneho roku (jún 2011 – jún 2012) a boli v nej stanovované základné fyzikálno-chemické charakteristiky (pH, Eh, EC) a koncentrácie sledovaných prvkov.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Základné charakteristiky materiálu

Antropogénny materiál, uložený na odkalisku Markušovce, je z chemického hľadiska zložený najmä z SiO<sub>2</sub> (priem. 30,7 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (28,6 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,3 %), Ba (6,34 %), S<sub>tot</sub> (3,8 %) a S<sub>sulf</sub> (0,2 %). Z potenciálne toxických prvkov, ktoré môžu predstavovať riziko znečistenia pre okolité zložky životného prostredia, boli zistené zvýšené koncentrácie hlavne pri Cu (624,3 mg.kg<sup>-1</sup>), Hg (118,19 mg.kg<sup>-1</sup>), Mn (13108,46 mg.kg<sup>-1</sup>), Sb (114,9 mg.kg<sup>-1</sup>) a As (48,3 mg.kg<sup>-1</sup>).

Odkaliskový materiál má alkalický charakter (pH = 7,58–9,15), k zmene oxidačných podmienok na redukčné dochádza v telese odkaliska v hĺbke 13–15 m (Petrák et al., 2011).

### Zhodnotenie mobility sledovaných prvkov

Prostredníctvom dynamických kolónových experimentov boli simulované vylúhovacie procesy prebiehajúce v odkalisku, pričom odoberanie vzoriek výluhov v pravidelných časových intervaloch umožnilo hodnotenie mobility sledovaných prvkov v závislosti na čase.

Z výsledkov kolónových experimentov vyplýva, že sledované prvky (As, Sb, Hg, Cu) sa vyznačujú veľmi nízkou mobilitou a sú v odkaliskovom materiály pomerne pevne viazané. Z celkových obsahov sledovaných prvkov v odkaliskovom materiály boli do roztoku počas jednotlivých odberov uvoľnené iba veľmi malé podiely sledovaných prvkov, ktoré pri As tvorili 0 až 0,02 mg.kg<sup>-1</sup>, pri Sb 0,02 až 0,23 mg.kg<sup>-1</sup>, pri Hg 0 až 0,01 mg.kg<sup>-1</sup> a pri Cu 0 až 0,04 mg.kg<sup>-1</sup>. Absolútne celkové koncentrácie sledovaných prvkov uvoľnené z odkaliskového materiálu počas trvania celého experimentu boli pri všetkých sledovaných prvkoch nižšie ako 1 %.

Priemerné uvoľnené koncentrácie sledovaných prvkov vo výluhoch neprekračovali odporúčané hodnoty týchto prvkov uvádzané vo všeobecných požiadavkách na kvalitu povrchových vôd, podľa Nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z.z., avšak v absolútnych celkových výluhoch zo vzorky

z hlbšieho horizontu (1,4–2,1 m), boli limity pre Cu a Hg mierne prekročené. Vo všeobecnosti sa vrchný horizont (0,0–0,4 m), ktorý podlieha väčšej oxidácii ako nižší horizont, vyznačoval väčšou retenciou sledovaných prvkov (ich nižšou koncentráciou v roztoku), čo môže byť spôsobené vyšším obsahom oxihydroxidov Fe a Al v tomto horizonte, ku ktorým majú sledované prvky vysokú afinitu (Becquer et al., 2003).

Hodnota pH (7,95–7,54) odoberaných výluhov a zároveň koncentrácia sledovaných prvkov vo výluhoch počas jednotlivých odberov postupne klesali, čo je v zhode s tvrdeniami viacerých autorov, že v oxidačných podmienkach, pri znižovaní hodnoty pH rastie sorpčná afinita As a Sb v sedimentoch (Dixit a Hering, 2003, Nakamura et al., 2006), a taktiež Cu a Hg sú pri takýchto hodnotách pH v sedimentoch pomerne pevne viazané (Paulson a Balistrieri, 1999, Bernaus et al., 2006).

Pozorovaná bola taktiež vyššia mobilita Sb ako As, ktorý môže byť pri konkurencii s Sb prednostne a účinnejšie viazaný na pevnú fázu (Casiot et al., 2007, Masson et al., 2009).

Inštaláciou pôdnych lyzimetrov priamo v telese odkaliska bol zabezpečený kontinuálny, sezónny monitoring (jeden kalendárny rok) a hodnotenie rozsahu uvoľňovania a distribúcie sledovaných prvkov v pórových vodách, nachádzajúcich sa priamo v telese odkaliska.

Taktiež výsledky analýz pórových vôd, odobraných prostredníctvom lyzimetra počas viacerých ročných období (leto – jeseň – jar – leto, 2011/2012), potvrdzujú nízku mobilitu sledovaných prvkov, nakoľko v pórových vodách boli analyzované iba nízke priemerné koncentrácie sledovaných prvkov (As = 0,0055 mg.l<sup>-1</sup>, Sb = 0,006 mg.l<sup>-1</sup>, Hg = 0,0008 mg.l<sup>-1</sup>, Cu = 0,00925 mg.l<sup>-1</sup>), ktoré rádozo zodpovedajú priemerným koncentráciám sledovaných prvkov vo výluhoch z kolónových experimentov. Pri všetkých sledovaných prvkoch boli pozorované mierne zvýšené koncentrácie prvkov v pórových vodách odoberaných v letnom období a na jeseň, čo môže súvisieť s väčším premyvným režim v študovanom sedimente v tomto období (väčším priemerným úhrnom zrážok).

Pozorované zistenia, ktoré poukazujú na nízku mobilitu sledovaných prvkov v študovanom odkaliskovom sedimente sú v zhode s výsledkami predošlých prác (Petrák et al., 2011), kedy boli zaznamenané nízke (rádozo rovnaké) koncentrácie sledovaných prvkov vo vodných výluhoch z jednoduchých extrakčných experimentov (EN 12457), a tiež v drenážnych vodách odoberaných na odkalisku Markušovce.

## ZÁVER

Sledované prvky (As, Sb, Hg, Cu) sú v sedimente odkaliska Markušovce pomerne pevne viazané a vyznačujú sa nízkou mobilitou, ako to vyplýva z výsledkov dynamických kolónových experimentov, pri ktorých bolo pri všetkých sledovaných prvkoch z odkaliskového materiálu uvoľnených menej ako 1 % z celkového obsahu týchto prvkov. Tieto zistenia potvrdzujú taktiež výsledky pozorovania zloženia pórových vôd v odkalisku prostredníctvom terénneho experimentu s použitím pôdneho lyzimetra.

*Pod'akovanie:* Táto práca vznikla s podporou projektu APVV-VMSP-P-0115-09, projektu VEGA 1/0492/11 a grantov UK/113/2012 a UK/285/2012. Pod'akovanie patrí taktiež Ekologickým laboratóriám EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M., Boudot, J., 2003:** Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Sci. Total. Environ.*, 301, 251–261.
- Bernaus, A., Gaona, X., Esbri, J. M., Higuera, P., Falkenberg, G., Valiente, M., 2006:** Microprobe techniques for speciation analysis and geochemical characterization of mine environments: the mercury district of Almadén in Spain. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4090–4095.
- 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. *Appl. Geochem.*, 18, 1583–1595.
- Casiot, C., Ujevic, M., Munoz, M., Seidel, J.L., Elbaz-Poulichet, F., 2007:** Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). *Applied Geochemistry*, 22, 788–798.
- Dixit, S., Hering, J.G., 2003:** Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4182–4189.
- Jančura, M., Midlík, 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, 46 s.
- Masson, M., Schäffer, J., Blanc, G., Dabrin, A., Castelle, S., Lavaux, G., 2009:** Behavior of arsenic and antimony in the surface freshwater reaches of a highly turbid estuary, the Gironde Estuary, France. *Applied Geochemistry*, 24, 1747–1756.
- 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).
- Nakamaru, Y., Tagami, K., Uchida, S., 2006:** Antimony mobility in Japanese agricultural soils and the factors affecting antimony sorption behavior. *Environ. Pollut.*, 141, 321–326.
- Paulson, A. J., Balistreri, L., 1999:** Modeling removal of Cd, Cu, Pb, and Zn in acidic groundwater during neutralization by ambient surface waters and groundwaters. *Environmental Science and Technology*, 33, 3850–3856.
- Petrák, M., Kučerová, G., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Šottník, P., Jurkovič, L., Hiller, E., Vozár, J., 2011:** Mineralogické a geochemické hodnotenie materiálu odkaliska Markušovce. *Mineralia Slovaca*, 43, 395–408.

## AKCESORICKÝ PYRIT V GRANITOCH ZÁPADNÝCH KARPÁT: IMPLIKÁCIA KU GEOCHÉMII SÍRY V KYSLÝCH TAVENINÁCH

Peter Vojtko\* , Igor Broska

Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, Bratislava, \*peter.vojtko@savba.sk

### ÚVOD

Sulfidy a sulfáty predstavujú fázy, ktoré sú prítomné takmer vo všetkých typoch magiem. Vo väčšine prírodných vzoriek sú sírou obohatené fázy zastúpené najmä sulfidmi, z ktorých najhojnejšími sú pyrit a pyrotit. Sulfáty sú v magmatických podmienkach pomerne vzácne a najbežnejšou fázou je anhydrit. Zriedkavejšie sú minerály sodalitovej a skapolitovej skupiny, ale častý je sírou obohatený apatit a monazit.

Kryštalizácia sulfidov, sulfátov a ďalších minerálov obohatených o S je silne závislá od zloženia taveniny, teploty, tlaku a charakteru síry v tavenine, ktorý je zásadne ovplyvňovaný fugacitou kyslíka (Baker a Moretti, 2011, Wilke et al., 2011). Evolúcia síry v taveninách môže byť hodnotená bez ohľadu na nízky výskyt S obsahujúcich minerálov a to na základe výskytu sulfidov a sulfátov. Prítomnosť sulfidov resp. sulfátov v silikátovej tavenine indikuje či prevládajúci charakter rozpustenej S v tavenine bol  $S^{2-}$  alebo  $S^{6+}$ . Magmatický pyrotit kryštalizuje vo vysokoteplotných podmienkach z tavenín saturovaných S, pričom úroveň jeho stability je vyjadrená  $\log fO_2(\text{bar}) < \text{NNO}+1$  (NNO vyjadruje logaritmus fugacity kyslíka definovanej pufrom Ni-NiO (Carroll & Rutherford, 1987). V prípade vysokej fugacity kyslíka dochádza k parciálnemu rozpadu pyrotitu na tekutú fázu Fe-O-S (Clemente et al., 2004). Chladnutím a súčasťou devitrifikáciou môže dôjsť ku oxidácii pyrotitu za vzniku pyritu a magnetitu (Whitney, 1984), pričom vznik pyritu v silikátových magmách je spätý s redukčnejším prostredím a jeho stabilita je približne na úrovni  $\log fO_2 > \text{NNO} + 1$  (Audétat et al., 2004)

### SÍROU OBOHATENÉ AKCESORICKÉ MINERÁLY

Tieto akcesorické minerály v granitoch vznikajú ako skorá fáza. Apatit z I-typových granitoidných hornín Západných Karpát je mierne obohatený o síru v porovnaní s apatitmi z iných typov granitov. Niektoré kryštály apatitu, obzvlášť pochádzajúce z bázičejších granitoidných hornín (napr. tonality z Tríbeča a Slovenského Rudohoria – typ Sihla) obsahujú až do 0,5 hm.%  $SO_3$ , čo je

v súlade s hojnejším zastúpením sulfidov (najmä pyritu) v týchto horninách. Síra do apatitu inkorporuje pravdepodobne prostredníctvom substitúcie za Si (SiSP-1) (Broska et al., 2004). V granitoch typu I, konkrétne v ich neskorých diferenciaciach býva sírou obohatený monazit (pozri Ondrejka hab. práca). Koncentrácie S v takomto monazite dosahujú aj okolo 0,3 hm.%.

### PYRIT

Pyrit je častým akcesorickým minerálom granitoidov Západných Karpát obzvlášť v granitoch typu I, hoci sa nachádza aj v S-typových granitoch. Vzniká ako neskoromagmatická prípadne postmagmatická fáza. Koncentrácie pyritu v granitoch obyčajne dosahujú len niekoľkých g/t, len výnimočne až niekoľko desiatok a lokálne aj okolo 1000–1500 g/t. Napriek tomu že pyrit je pomerne bežný minerál o jeho chemickom zložení, vnútornej štruktúre, inklúziách a správaní sa v magmatických horninách máme pomerne málo informácií. Zloženie pyritu v prírode je veľmi blízke ideálnemu členu a s malými koncentraciami stopových prvkov. Z tých najväčší význam majú Co, Ni, As, Cu, Zn a niekedy aj Au a Ag. Práve tieto prvky sú zdrojom pomerne širokého spektra typov zonálností, ktoré bývajú v pyrite prítomné.  $Co^{2+}$  a  $Ni^{2+}$  inkorporujú do štruktúry pyritu prostredníctvom stechiometrickej substitúcie za  $Fe^{2+}$  v dôsledku rovnakej veľkosti atómových polomerov. Koncentrácie týchto prvkov varujú v závislosti od prostredia od 26 ppm do 2,2 % (Co) a od 106 ppm do 0,2 % (Ni) (Abratis et al., 2004). Pomer Co/Ni bol tiež navrhnutý ako indikátor genézy pyritu (Brill, 1989). Obsahy Co v pyrite v granitoch Západných Karpát sú okolo 0,4 hmot.% s najväčšou nameranou hodnotou 3,1 hm.% Co vo vzorke zonálneho pyritu z lokality Dubná Skala v Malej Fatre. Tento obsah bol nameraný v jadre pyritu, ktoré predstavuje pravdepodobne pôvodné chemické zloženie pyritu v raných štádiách jeho rastu. Ide zatiaľ o najvyššiu hodnotu Co nameranú v magmatickom pyrite. Koncentrácie Ni sú obyčajne rádovo nižšie, hoci lokálne to nemusí platiť (napr. v pyritoch z dioritov v pohorí Žiar na lokalite Sklené je koncentrácia Ni vyššia ako Co).



Inklúzie v pyrite sú závislé od prostredia a priamo môžu determinovať typ granitu v ktorom pyrit vzniká. Každý granitový typ (I, hybridný I a Ss) má svoju charakteristickú minerálnu asociáciu inklúzií. Detailnejšie boli inklúzie v pyritoch študované v granite typu I na lokalite Dubná Skala v Malej Fatre, v hybridnom I-typovom granite na lokalite Dobroč vo Veporiku a v špecializovanom S-typovom granite na lokalite Čučma v Spišsko-gemerskom Rudohorí. Pyrit v I-typovom granite z lokality Malá Fatra má inklúzie titanitu, plagioklasu (An komponent do 29,4%), menej kremeň, chlorit a vzácné tiež ilmenitu, uraninit a pyrotit. Najkomplexnejšia asociácia inklúzií bola pozorovaná vo vzorke hybridného I-typového granitu z lokality Dobroč (Veporikum), kde bol zistený magnezio-hornblend, plagioklas (An komponent od 31,75 do 52,2%), epidot, titanit a chlorit. Typická asociácia inklúzií vo vzorke špecializovaného S-typového granitu z lokality Čučma je tvorená muskovitom, draselným živcom, albitom a apatitom. Asociácia inklúzií v pyritoch hydrotermálneho pôvodu sa zásadne líši od magmatických pyritov. Charakteristická je prítomnosť sulfidov (sfalerit, galenit), sulfosolí a oxidov železa.

Dôležité sú aj nálezy pyritu v podobe pomerne veľkých inklúzií nepravidelného, oválneho tvaru v zirkónoch dioritov na lokalitách Žiar-Sklené, Modra-Petrklín a Malá Fatra-Poruba, lebo indikujú čas vzniku zirkónu. Keďže pyrit je stabilný pri teplotách pod 700 °C, zirkón v týchto horninách predstavuje neskoromagmatickú fázu.

#### ANHYDRIT

Anhydrit bol po prvý krát opísaný v magmatických horninách z lokality Cajon Pass Deep Scientific Drillhole v Kalifornii ako ranná magmatická fáza. Tento vrt má hĺbku 2200 m a prechádza intruzívnymi horninami, ktoré boli exhumované zo strednej kôry Cordiliérskeho ostrovného magmatického systému. Rovnako podmienky koexistujúcich silikátov, oxidov a apatitu indikujú kryštalizáciu intermediárnych hornín pri teplote okolo 800–700°C pri tlaku 6kb z hydratovanej, oxidickej, sulfátmi saturovanej andezitickej/dacitickej taveniny (Barth a Dorais, 2000). Anhydrit pomene často vystupuje v silikátových taveninách v koexistencii s apatitom obohateným o S (50 ppm až >0,4 hm.% S) v závislosti od teploty a  $fO_2$  (Baker a Rutherford, 1996).

Primárny anhydrit sa v granitoch Západných Karpát zistil ako inklúzia v zirkóne na lokalite Sklené (Žiar) a tiež ako inklúzia v pyrite z lokality Dúbrava (Nízke Tatry).

#### ZÁVER

Predbežné údaje o chovaní S v granitoch Západných Karpát ukazujú ako dôležité je venovať sa detailnému štúdiu inklúzií. Zmena chovania síry počas vývoja granitovej taveniny je odrazom meniacich sa oxido-redukčných podmienok, ktorý je zaznamenaný aj v asociácii minerálnych fáz, ktoré obsahujú S. Predpokladáme, že výpočet fugacity síry by mal viesť viac svetla do evolúcie magmatických systémov Západných Karpát.

**PodĎakovanie:** Práca vznikla v rámci grantu VEGA 60/10.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Abratis, P.K., Patrick, R.A.D., Vaughan, D.J., 2004:** Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *Int. J. Miner. Process.*, 74, 41–59.
- Audetat, A., Pettke, T., Dolejs, D., 2004:** Magmatic anhydrite and calcite in the ore-forming quartz-monzodiorite magma at Santa Rita, New Mexico (USA): Genetic constraints on porphyry-Cu mineralization. *Lithos*, 72, 147–161.
- Baker, L. & Rutherford, M.J., 1996:** Crystallization of anhydrite-bearing magmas. In: *Origin of Granites and Related Rocks*. Brown M., Candela P.A., Peck D.L., Stephens W.E., Walker R.J. a Zen E. (eds) *Geol. Soc. Am. Special. Paper*, 315, 243–250.
- Baker, D. R. & Moretti, R., 2011:** Modeling the solubility of sulfur in magmas: a 50-year old geochemical challenge. *Rev. Mineral. Geochem.*, 73, 167–213.
- Barth, A.P. & Dorais, M. J., 2000:** Magmatic anhydrite in granitic rocks: First occurrence and potential petrologic consequences. *American Mineralogist*, 85, 430–435.
- Brill, B.A., 1989:** Trace elements contents and partitioning of elements in ore minerals from the CSA Cu-Pb-Zn deposit, Australia. *Canadian Mineral.*, 27, 263–274.
- Broska, I., Williams, C.T., Uher, P., Konečný, P., Leichmann, J., 2004:** The geochemistry of phosphorus in different granite suites of the Western Carpathians, Slovakia: the role of apatite and P-bearing feldspar. *Chemical geology*, 205, 1–15.
- Clemente, B., Scaillet, B., Pichavant, M., 2004:** The solubility of sulphur in hydrous rhyolitic melts. *J. Petrol.*, 45, 2171–2196.
- Carroll, M.R. & Rutherford, M.J., 1987:** The stability of igneous anhydrite: experimental results and implications for sulfur behavior in the 1982 El Chichon trachyandesite and other evolved magmas. *J. Petrol.*, 28, 781–801.
- Wilke, M., Klimm, K., Kohn, S.C., 2011:** Spectroscopic studies on sulfur speciation in synthetic and natural glasses. *Rev. Mineral. Geochem.*, 73, 41–78.

# CUPRIAVIDUS METALLIDURANS, BAKTERIE S VÝRAZNOU ADAPTACÍ K IONTŮM TOXICKÝCH KOVŮ

Hana Vojtková

VŠB – TU Ostrava, Institut environmentálního inženýrství  
17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava – Poruba, hana.vojtkova@vsb.cz

## ÚVOD

Nové modifikované postupy v minerálních biotechnologiích umožňují především aplikace vhodných mikroorganismů v metodách těžby užitkových kovů z ložisek nerostných surovin, v metodách dotěžby a při získávání zbytkových kovů z chudých nebilančních rud, v dalších extrakčních metodách biologicko-chemického loužení rud, případně při čištění odpadních vod vznikajících při úpravách nerostných surovin i při jejich dalším průmyslovém zpracování (Kušnierová a Fečko, 2001). Průběh aplikovaných biopostupů v praxi lze ovlivnit především aplikací vhodně fyziologicky adaptovaných kmenů mikroorganismů, významnou skupinou bakterií zapojených do takových procesů jsou „metalofilní“ organismy, které lze izolovat z prostředí s vysokou koncentrací mobilních iontů kovů.

Rod *Cupriavidus* tvoří ekologicky velmi významná skupina bakterií, u kterých bylo prokázáno dominantní postavení v rámci přirozené mikroflóry v prostředí kontaminovaném těžkými kovy (Goris et al., 2001, Diels et al., 1995). I když první popsáný druh těchto bakterií byl charakterizován jako „neobvyklý bakteriální predátor různých půdních bakterií“ (Makkar a Casida, 1987, Vandamme a Coenye, 2004), do dnešní doby bylo charakterizováno několik desítek zástupců tohoto rodu s řadou zajímavých biotechnologických aplikací především v oblasti minerálních biotechnologií (Reith et al., 2006) a environmentálních biotechnologií (Cuadrado et al., 2009, Monchy et al., 2007, Seo et al., 2009).

*Cupriavidus metallidurnas* je dnes charakterizován jako významný zástupce tohoto rodu s gram-negativní buňkou tyčinkovitého tvaru s bičíky peritrichiálního typu. Taxonomie bakteriálního druhu prochází řadou změn – kmen byl přejmenován z pův. *Ralstonia metallidurans* (Vandamme a Coenye, 2004), dříve *Ralstonia eutropha* a *Alcaligenes eutrophus* (Goris et al., 2001, Vanechoutte et al., 2004).

Metabolismus mikroorganismu je založen na oxidaci aminokyselin jako základních zdrojů uhlíku

a dusičnanů, s prokázanou enzymatickou aktivitou kataláz a oxidáz. Již dříve byla popisována rezistence k některým kovům, kde k nejpozoruhodnějším patří tolerance tohoto bakteriálního druhu vůči zvýšeným koncentracím zlata (Reith et al., 2006), které u většiny mikroorganismů vykazuje výrazný bakteriocidní účinek; této fyziologické vlastnosti se využívá v moderních minerálních biotechnologiích při vývoji postupů biologického získávání toho vzácného kovu.

## METODY A MATERIÁL

### *Bakteriální kmen a jeho kultivace*

Bakteriální kmen *Cupriavidus metallidurans* typ kmene CCM 7663<sup>T</sup> (DSM 2839 = LMG 1195 = NEU 2109 = strain CH34) byl získán z CCM – České sbírky mikroorganismů. Kmen byl původně izolován jako rezistentní bakterie vůči iontům Zn<sup>2+</sup> z dekantací nádrže při procesu pozinkování. Kultura byla uchovávána na želatinových discích a oživena standardním způsobem dle metodiky CCM (<http://www.sci.muni.cz/ccm/download/ozivGD.pdf>). Pro kultivaci kmene a bylo použito médium trypton soya broth a trypton soya agar (HiMedia Laboratories Ltd., Mumbai, India).

### *Příprava roztoků kovů*

Ionty kovů byly přidány ve formě NiSO<sub>4</sub>, CdSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub> a Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> v ekvivalentním hmotnostním podílu na určitý objem tekutého média, aby bylo dosaženo konečné koncentrace v rozmezí 1 – 10 mM/l; tato koncentrace byla zvolena na základě dřívějších studií publikovaných ke sledování rezistence bakteriálních kmenů vůči iontům těžkých kovů (Keramati et al., 2011, Fleck et al., 2000, Bruins et al., 2000, Nies, 2000) a vzhledem k předpokládanému obsahu rizikových kovů v půdách a sedimentech v průmyslových aglomeracích. Roztoky byly sterilizovány membránovou filtrací přes mikrofiltry Millipore o velikosti pórů 0,22 μm a dále využity pro přípravu finálního média pro sledování růstu bakteriálních kmenů.

### *Zjišťování tolerance kovů*

Finální roztok kovů byl ředěn sterilním tekutým médiem v koncentrační řadě 1 – 10 mM/l.

Do připravených zkumavek byl pak inokulován bakteriální kmen v exponenciální fázi růstu, což odpovídá 48-hodinové kultuře. Růst bakteriálního kmene byl sledován za dalších 48 hodin po přeočkování na Petriho misky s trypton soya agar mediem.

## VÝSLEDKY A DISKUSE

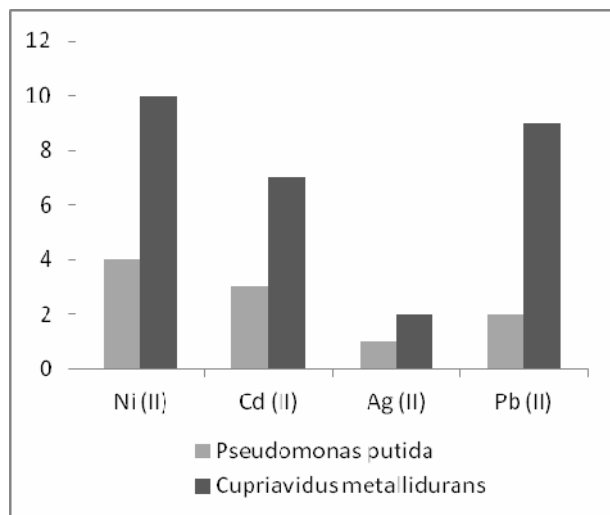
### Maximální přípustné koncentrace kovů a adaptace bakteriálního kmene

Výsledky maximální tolerance ke koncentraci vybraných iontů kovů (MTC – maximální toleranční koncentrace) u kmene *Cupriavidus metallidurans* CCM 7663 znázorňuje Tab. 1.

| Průměrná MTC            | Ni (II) | Cd(II) | Ag (I) | Pb (II) |
|-------------------------|---------|--------|--------|---------|
| <i>C. metallidurans</i> | > 10    | 7      | 2      | 9       |

Tab. 1 Průměrná maximální tolerance ke koncentraci vybraných iontů kovů – *C. metallidurans* CCM 7663

Ze srovnání s dostupnými výsledky studie (Hussein et al., 2003) pro 18 izolovaných kmenů rodu *Pseudomonas* (především zastoupených druhem *Pseudomonas putida*), které byly získány z odpadních vod znečištěných těžkými kovy, a které prokázaly vysokou schopnost resistance a akumulace kovových iontů, vyplývá, že kmen *Cupriavidus metallidurans* CCM 7663 vyniká velmi vysokou tolerancí ke sledovaným iontům kovů, viz Obr 1, Tab. 2.



Obr. 1 Srovnání průměrné maximální tolerance ke koncentraci vybraných iontů kovů

| Průměrná MTC            | Ni (II) | Cd(II) | Ag (I) | Pb (II) |
|-------------------------|---------|--------|--------|---------|
| <i>C. metallidurans</i> | > 10    | 7      | 2      | 9       |
| <i>P. putida</i>        | 4       | 3      | 1      | 2       |

Tab. 2 Srovnání průměrné maximální tolerance ke koncentraci vybraných iontů kovů – *C. metallidurans* CCM 7663 a *P. putida*

Rozdíly v kvalitě růstu bakterií v závislosti na schopnosti adaptace byly také zaznamenány u jiných autorů (Bruins et al., 2000, Sengör et al., 2009) a ve výsledku poukazují jednoznačně na

zvyšování schopnosti tolerance ke kovům v závislosti na koncentraci kovů v původním prostředí (Vojtková et al., 2012). Tolerance kmene k vysokým koncentracím kovů, antibiotik a celé řadě organických i anorganických kontaminantů v životním prostředí je podporována přirozenou koexistencí adaptačních mechanismů. Při zkoumání genetické podstaty bakteriální resistance vůči iontům kovů bylo již dříve prokázáno, že bakterie disponují širokým spektrem kompatibilních plazmidů (Diels et al., 1995). U kmene *Cupriavidus metallidurans* byla již také identifikována řada plazmidů a megaplazmidů, jejichž transkriptomická analýza odhalila regulaci v expresi genů, které kódují proteiny odolnosti vůči známým těžkým kovům, odolnost vůči bílkovinám, membránovým proteinům, odolnost vůči působení transposáz a konjugativní transfer k celé řadě neznámých proteinů (Monchy et al., 2007, Hantke, 2001).

Při analýze kompletní genové sekvence kmene (Janssen et al., 2010) byla prokázána genetická podstata bakteriální resistance vůči iontům kovů, která ve výsledku spočívá v rychlé iontové efluxi, v komplexaci a redukcí kovových iontů na buněčné úrovni. Genom byl charakterizován ve své komplexnosti a složitosti velmi vysokou schopností přijímat a exprimovat nové geny, a také přítomností celé řady pohyblivých elementů, především plasmidů a transpozonů, které zajišťují výborné adaptační vlastnosti tohoto bakteriálního kmene. Obecně lze konstatovat, že genotypová obrana *Cupriavidus metallidurans* vůči stresu v kovovém prostředí zahrnuje kromě dynamického genomu také různé regulační mechanismy na několika úrovních včetně specifických reakcí (von Rozycky a Nies, 2009, Crichton, 2008).

## ZÁVĚR

Zástupci *Cupriavidus metallidurans* tvoří zajímavou skupinu mikroorganismů vyskytujících se především v kontaminovaných půdách a sedimentech pocházejících převážně z těžby, hutního a chemického průmyslu; kosmopolitní výskyt odráží jejich velkou schopnost adaptace ke stále měnícím se fyzikálně-chemickým podmínkám prostředí, včetně schopnosti reagovat na přítomnost nejrůznějších polutantů (Langevin et al., 2011, Sato et al., 2006, Goris et al., 2001, Nies, 2000). U mnohých bakteriálních kmenů *Cupriavidus* byla experimentálně potvrzena také vysoká schopnost tolerance vůči celé řadě organických i anorganických polutantů.

V této studii byla zkoumána maximální tolerance kmene *Cupriavidus metallidurans* CCM

7663 vůči vybraným kovovým iontům a výsledky experimentů prokázaly výbornou schopnost rezistence kmene ve srovnání s dosud publikovanými studii zahrnujícími především kmeny *Pseudomonas*. Tato zjištění doplňují základní fyziologickou charakteristiku kmene *Cupriavidus metallidurans* CCM 7663 a mohou být využity při vývoji nových postupů v minerálních biotechnologiích pro získávání perspektivních kovů nebo při dekontaminaci průmyslových lokalit znečištěných toxickými kovy.

**Poděkování:** Tento příspěvek vznikl v rámci projektu *Specifického vysokoškolského výzkumu číslo SP2012/93*, poděkování patří HGF VŠB – Technické univerzitě Ostrava za podporu tohoto projektu.

#### POUŽITÁ LITERATURA

- Bruins, M.R., Kapil S., Oehme F.W., 2000:** Microbial resistance to metals in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 45, 198–207.
- Crichton, R. R., 2008:** *Biological Inorganic Chemistry: An Introduction*. Amsterdam: Elsevier. 369 p.
- Cuadrado, V., Gomila, M., Merini, L., Giulietti, A. M., Moore, E.R.B., 2010:** *Cupriavidus pampae* sp. nov., a novel herbicide-degrading bacterium isolated from agricultural soil. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 60, 2606–2612.
- Diels, L., Dong, Q., Van der Lelie, D., Baeyens, W., Mergeay, M., 1995:** The *czc* operon of *Alcaligenes eutrophus* CH34: from resistance mechanism to the removal of heavy metals. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 14, 142–153.
- Fleck, L.C., Bicca, F.C., Ayub, M.A.Z., 2000:** Physiological aspects of hydrocarbon emulsification, metal resistance and DNA profile of biodegrading bacteria isolated from oil polluted sites. *Biotechnology Letters*, 22, 285–289.
- Goris, J., De Vos, P., Coenye, T., Hoste, B., Janssens, D., Brim, H., Diels, L., Mergeay, M., Kersters, K., Vandamme, P., 2001:** Classification of metal-resistant bacteria from industrial biotopes as *Ralstonia campinensis* sp. nov., *Ralstonia metallidurans* sp. nov. and *Ralstonia basilensis* Steinle et al. 1998 emend. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 51, 1773–1782.
- Hantke, K., 2001:** Bacterial zinc transporters and regulators. *BioMetals*, 14, 239–249.
- Hussein, H., Moawad, H., Farag, S., 2004:** Isolation and characterization of *Pseudomonas* resistant to heavy metals contaminants. *Arab Journal of Biotechnology*, 7, 13–22.
- Janssen, P.J., Van Houdt, R., Moors, H., Monsieurs, P., Morin, N., Michaux, A., Benotmane, M.A., Leys, N., Vallaey, T., Lapidus, A., Monchy, S., Médigue, C., Taghavi, S., McCorkle, S., Dunn, J., Van der Lelie, D., Mergeay, M., 2010:** The complete genome sequence of *Cupriavidus metallidurans* strain CH34, a master survivalist in harsh and anthropogenic environments. *PLoS ONE*, 5, e10433.
- Keramati, P., Hoodaji, M., Tahmourespour, A., 2011:** Multi-metal resistance study of bacteria highly resistant to mercury isolated from dental clinic effluent. *African Journal of Microbiology Research*, 5, 831–837.
- Kušnierová, M., Fečko, P., 2001:** Minerálne biotechnologie I v ťažbe a úprave sulfidických ložísk. Ostrava: VŠB – TU Ostrava, 143 s.
- Langevin, S., Vincelette, J., Bekal, S., Gaudreau, Ch., 2011:** First case of invasive human infection caused by *Cupriavidus metallidurans*. *Journal of Clinical Microbiology*, 49, 744–745.
- Makkar, N.S., Casida, L.E., 1987:** *Cupriavidus necator* gen. nov., sp. nov.: a nonobligate bacterial predator of bacteria in soil. *International Journal of Systematic Bacteriology*, 37, 323–326.
- Malik, A., Aleem, A., 2011:** Incidence of metal and antibiotic resistance in *Pseudomonas* sp. from the river water, agricultural soil irrigated with wastewater and groundwater. *Environmental Monitoring and Assessment*, 178, 293–308.
- Nies, D.H., 2000:** Heavy metal-resistant bacteria as extremophiles: molecular physiology and biotechnological use of *Ralstonia* sp. CH34. *Extremophiles*, 4, 77–82.
- Monchy, S., Benotmane, M. A., Janssen, P., Vallaey, T., Taghavi, S., Van der Lelie, D., Mergeay, M., 2007:** Plasmids pMOL28 and pMOL30 of *Cupriavidus metallidurans* are specialized in the maximal viable response to heavy metals. *Journal of Bacteriology*, 189, 7417–7425.
- Reith F., Rogers S.L., McPhail D.C., Webb D., 2006:** Biomineralization of gold: biofilms on bacterioform gold. *Science*, 313, 233–236.
- Von Rozycki, T., Nies, D.H., 2009:** *Cupriavidus metallidurans*: evolution of a metal-resistant bacterium. *Antonie van Leeuwenhoek*, 96, 115–139.
- Sato, Y., Nishihara, H., Yoshida, M., Watanabe, M., Rondal, J.D., Concepcion, R.N., Ohta, H., 2006:** *Cupriavidus pinatubonensis* sp. nov. and *Cupriavidus laharis* sp. nov., novel hydrogen-oxidizing, facultatively chemolithotrophic bacteria isolated from volcanic mudflow deposits from Mt. Pinatubo in the Philippines. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 56, 973–978.
- Sengör, S.S., Barua, S., Gikas, P., Ginn, T.R., Peyton, B., Sani, R.K., Spycher, N.F., 2009:** Influence of heavy metals on microbial growth kinetics including lag time: mathematical modeling and experimental verification. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28, 2020–2029.

- Seo, J.S., Keum, Y.S., Li, Q.X., 2009:** Bacterial degradation of aromatic compounds. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 6, 278–309.
- Silver, S., Misra, T.K., 1988:** Plasmid-mediated heavy metal resistances. *Annual Review of Microbiology*, 42, 717–743
- Vandamme, P., Coenye, T., 2004:** Taxonomy of the genus *Cupriavidus*: a tale of lost and found. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 54, 2285–2289.
- Vanechoutte, M., Kämpfer, P., De Baere, T., Falsen, E., Verschraegen, G., 2004:** *Wautersia* gen. nov., a novel genus accommodating the phylogenetic lineage including *Ralstonia eutropha* and related species, and proposal of *Ralstonia* [*Pseudomonas*] *syzygii* (Roberts et al. 1990) comb. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 54, 317–327.
- Vojtková, H., Janulková, R., Švanová, P., 2012:** Physiological aspects of metal tolerance in *Pseudomonas* bacteria isolated from polluted sites in Ostrava, Czech Republic. *Conference Proceedings 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2012, Bulgaria – Albena: 17.-23. 6. 2012, vol. IV, 177–183.*



## Au PORFÝROVÝ SYSTÉM KRÁĽOVÁ V STRATOVULKÁNE JAVORIE

Juraj Žitňan<sup>1</sup>, Peter Koděra<sup>1</sup>, Adrian Biroň<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie  
Mlynská dolina, Bratislava, jzitanan@gmail.com, <sup>2</sup>Slovenská akadémia vied, Severná 5, Banská Bystrica

### ÚVOD

Au porfýrový systém Kráľová sa nachádza v západnej časti stratovulkánu Javorie, vo východnej časti stredoslovenských neovulkanitov. Lokalita reprezentuje ložiskový výskyt Au-porfýrovej mineralizácie, overený vrtným prieskumom firmy EMED Slovakia, s.r.o. v rokoch 2006-2007 s odhadom zásob 47,8 Mt s priemernou kovnosťou 0,29 ppm Au (Hanes et al., 2010). Porfýrový systém je súčasťou rozsiahlejšieho pásma mineralizovaných magmaticko-hydrotermálnych systémov v centrálnej zóne Javoria, ktoré obsahujú Au-porfýrovú mineralizáciu, vrátane ekonomicky využiteľného ložiska na lokalite Biely vrch.

Mineralizácia na lokalite Kráľová je priestorovo viazaná na štokovitú intrúziu andezitového porfýru s granátom, patriacej do subvulkanického intruzívneho komplexu Kráľová (Hanes et al., 2010). Rudné teleso je doprevádzané kremenným žilníkom a niekoľkými typmi premien. Mineralizovaný porfýr pretínajú mladšie porfýrové dajky, dosahujúce max. hrúbku niekoľko metrov. V intruzívnom komplexe je hojný výskyt viacerých generácií brekcií, pričom najčastejšie sú predmineralizačné a intermineralizačné brekcie (Hanes et al., 2010). V príspevku opisujeme nové poznatky o minerálnom zložení, premenách a izotopovom zložení minerálov a fluid.

### METODIKA

Vzorky použité na výskum pochádzali z vrtných jadier, ktoré poskytla firma EMED Slovakia, s.r.o. (vrty KVE-1 až 6). Firma tiež poskytla kompletnú databázu celohorninových geochemických analýz (metodika je v publikácii Hanes et al., 2010) a popisov vrtného jadra. Laboratórny výskum vzoriek zahŕňal pozorovanie v prechádzajúcom a odrazenom svetle v polarizačnom mikroskope BX51. Mikrosondové analýzy, SEM a katodoluminiscenčné štúdium sa uskutočnilo na ŠGÚDŠ Bratislava na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX 100. RTG analýzy celohorninových vzoriek a ílovej frakcie boli realizované na pracoviskách GÚ SAV a PriF UK.

Izotopové analýzy kyslíka monominerálnych separátov boli uskutočnené pomocou laserovej flourinácie v laboratóriách SUERC (Glasgow, UK).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Mikroskopickým štúdiom materskej porfýrovej intrúzie sme zistili, že vývoj základnej hmoty je s hĺbkou zrnitejši a hornina sa mení od andezitového k dioritovému porfýru. V niektorých vzorkách sa potvrdila aj prítomnosť fenokrystov granátu v porfýre. Porfýr je v rôznej intenzite postihnutý hydrotermálnymi premenami.

Štúdiom premien bola identifikovaná vysokoteplotná K-silikátová premena, ktorá je zastúpená biotitizáciou a magnetitizáciou tmavých minerálov a základnej hmoty. Dominantnými rudnými minerálmi v tomto type premeny sú magnetit a ilmenit. Najrozšírenejší typ premeny je stredná argilitizácia, ktorá zatláča produkty K-silikátovej premeny. Postihuje najmä základnú hmotu v oblasti intenzívnej brekciácie, ale nahrádza tiež pôvodné fenokrysty. Zastúpená je minerálnou asociáciou smektit (montmorillonit, saponit), corrensit, illit?, chlorit a pyrit. Saponit nahrádza pôvodné mafické minerály, býva rozptýlený v základnej hmote, ojedinele tvorí aj zhluky a tenké krátke žilky. V okolí kremenných žiliek je prítomná silicifikácia. Na rozdiel od ostatných hydrotermálnych centier v Javorí, tu nie je prítomná premena typu pokročilej argilitizácie. Konečný et al. (1998) opísal na okraji porfýrového systému propylitizáciu.

V porfýrovej intrúzii bolo identifikovaných viacero typov žiliek. Najstaršie sú biotitové žilky s magnetitom a kremeňom, ktoré pravdepodobne súvisia s K-silikátovou premenou. Najbežnejšími žilkami na lokalite sú kremenné žilky viacerých generácií, tvoriace kremenný žilník. Niektoré z kremenných žiliek sú páskované ako dôsledok veľkého množstva fluidných inklúzií a drobných zrníek magnetitu a ilmenitu. Veľmi často je v strednej časti kremenných žiliek prítomný kalcit. V menšej miere sa v kremenných žilkách nachádza pyrit, chalkopyrit, sfalerit a veľmi málo aj corrensit. Zriedkavo boli pozorované chlorit-saponitové žilky, ktoré pretínajú kremenné žilky.

Najmladšími žilkami na ložisku sú kalcit-zeolitové (chabazitové) žilky. Ich okraje lemuje saponit. Akcesorické minerály v hornine boli zistené monazit, apatit a zirkón.

Au mineralizácia je priestorovo spätá s kremenným žilníkom, avšak nebol zistený priamy vzťah medzi obsahom Au a hustotou žiliek. Priemerný obsah Cu je 0,026 %, pričom bola zistená korelácia koncentrácií Au a Cu. Zatiaľ jediné zrno zlata bolo identifikované vo vzorke KVE-2/125,3 m v hornine postihnutej K-silikátovou premenou a strednou argilizáciou so žilkami kremeňa, magnetitu a biotitu. Zlatinka bola uzavretá v chalkopyrite, mala izometrický tvar a veľkosť do 5  $\mu\text{m}$ . Elektrónová mikroanalýza zistila obsah Ag do 18 hm% a Cu do 4 hm% (Cu pochádza pravdepodobne z okolného chalkopyritu). Obsah iných prvkov tu nebol zaznamenaný. V tejto vzorke bolo identifikované aj zrno hessitu ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ).

V porovnaní s ložiskom Biely Vrch má lokalita Kráľová mierne odlišné geochemické prejavy. Patrí k nim zvýšený priemerný obsah Ca, Na, Mn (zistené tu boli Mn-minerály ranceit a rodochrozit) a čiastočne Fe. Ranceit a rodochrozit sa nachádzajú v dutinách kalcitu. Prejavy pominalizačnej brekciácie boli pozorované vo vrte KVE-1 (pod 150 m) kde chýbajú kremenné žilky, výrazne sa tu znížili obsahy Au, Cu a zvýšili sa obsahy Mg a Fe (chloritu a biotitu) na úkor Na.

Dominantným typom fluidných inklúzií sú monofázové plynné inklúzie (99%) väčšinou sekundárneho pôvodu. Nachádzajú sa najmä v kremenných žilkách, ale menej aj v plagioklase, pyroxéne a amfibole. V kremenných žilkách boli ojedinele pozorované aj väčšinou primárne plynno-kvapalné inklúzie a primárne inklúzie soľných tavenín. Prítomnosť soľných tavenín obdobného zloženia ako na lokalite Biely vrch bola potvrdená aj Ramanovou spektroskopiou.

Izotopové zloženie kyslíka bolo zisťované z kremenných žiliek a magnetitu z rôznej hĺbkovej úrovne systému. Izotopové zloženie kyslíka kremeňov sa pohybovalo v rozpätí 7,9 až 9,1 ‰  $\delta^{18}\text{O}$ , pričom pozorovaný bol mierny nárast hodnôt s hĺbkou. Magnetity vyseparované z alterovaných hornín mali relatívne široké rozpätie hodnôt  $\delta^{18}\text{O}$  - 1,1 až 3,0 ‰. Je možné predpokladať, že žilný kremeň i magnetit kryštalizovali súčasne, čo umožňuje aplikovať kremeň-magnetitový izotopový geotermometer. Pri použití stredných hodnôt  $\delta^{18}\text{O}$  oboch minerálov a frakcionálneho faktoru Claytona a Keifferra (1991) je teplota vzniku  $\sim 600^\circ\text{C}$ . Pri tejto teplote by fluidum v izotopovej rovnováhe dosahovalo 5,4 až 9,5 ‰  $\delta^{18}\text{O}$ , čo sú hodnoty typické pre magmatický zdroj

fluid. Len mierne odlišné hodnoty izotopového zloženia a rovnovážnych teplôt boli zistené aj na ložisku Biely vrch (kremeň  $9,4 \pm 0,5$  ‰  $\delta^{18}\text{O}$ , magnetit  $2,6 \pm 0,6$  ‰,  $T \sim 670^\circ\text{C}$ ; Koděra et al., 2011). Vysokú teplotu vzniku kremenných žiliek na lokalite Kráľová indikujú aj lokálne zistené drobné ihličky pyroxénov uzavreté v kremeni.

## ZÁVER

Au-porfýrový systém Kráľová má mnoho podobných vlastností ako ložisko Biely vrch, ale zistené boli aj mnohé odlišnosti. K špecifickým charakteristikám patrí najmä asociácia s odlišným typom intrúzie s prítomným granátom (intruzívny komplex Kráľová), vyšší obsah Cu a pomer Cu/Au, vyššie priemerné obsahy Mn, Ca a Na, neprítomnosť alterácie typu pokročilá argilizácia a špecifická asociácia alteračných minerálov strednej argilizácie s hojnými trioktaedrickými smektitmi. Zistilo sa tiež mierne odlišné izotopové zloženie kremenných žiliek a mierne nižšia teplota ich kryštalizácie spolu s magnetitom.

Odlišné vlastnosti systému môžu súvisieť s odlišnými vlastnosťami materskej intrúzie a asociujúcich fluid a/alebo výrazne iným, pravdepodobne hlbším, eróznym zrezom lokality.

**Pod'akovanie:** Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0537-10, firmou EMED Slovakia, s.r.o. a OPVaV projektom Centrum excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme (ITMS: 26220120064).

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- 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.
- Hanes, R., Bakos, F., Fuchs, P., Žitňan, P., Konečný, V., 2010: Exploration results of Au porphyry mineralizations in the Javorie stratovolcano. Miner Slovaca, 42, 15–33.
- Koděra, P., Heinrich, C.A., Wälle, M., Fallick, A.E., 2011: Vlastnosti fluid na Au-porfýrovom ložisku Biely vrch: údaje z LA ICPMS fluidných inklúzií a stabilných izotopov. In: Geochémia 2011, ŠGÚDŠ, Bratislava, 48–68.
- Konečný, V. Bezák, V., Halouzka, R., Konečný, P., Mihaliková, A., Marcin, D., Iškárová, E., Panáček, A., Štohl, J., Žáková, E., Galko, I., Rojkovičová, E., Onačila, D., 1998: Vysvetlivky ku geologickej mape Javoria 1 : 50 000, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava.

**GEOCHÉMIA 2012**  
**Zborník vedeckých príspevkov z konferencie**

---

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2012  
Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský  
Technické spracovanie: RNDr. Lubomír Jurkovič, PhD., RNDr. Igor Slaninka, PhD.  
Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský  
Rukopis neprešiel jazykovou úpravou  
Tlač a knižárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra

**ISBN 978-80-89343-72-0**







ISBN 978-80-89343-72-0