

KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE



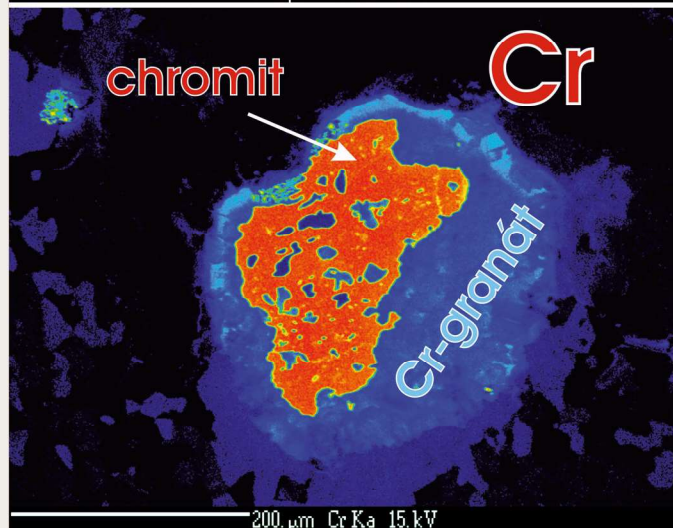
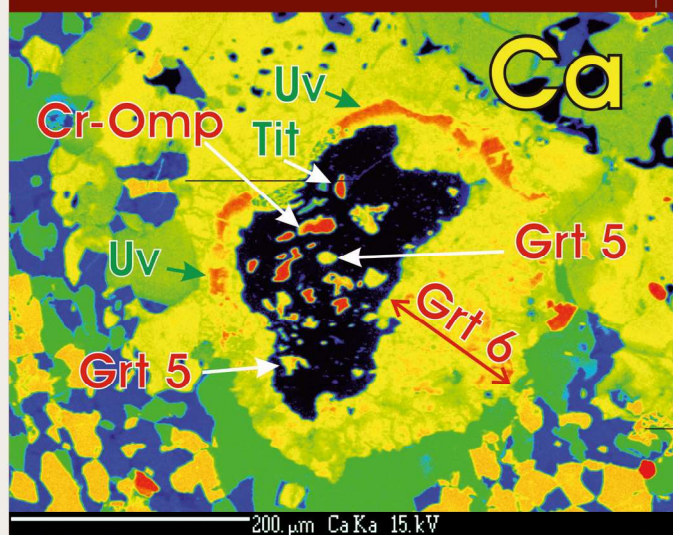
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Oddelenie geochemie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochemie



Slovenská asociácia geochemikov



GEOCHÉMIA 2013

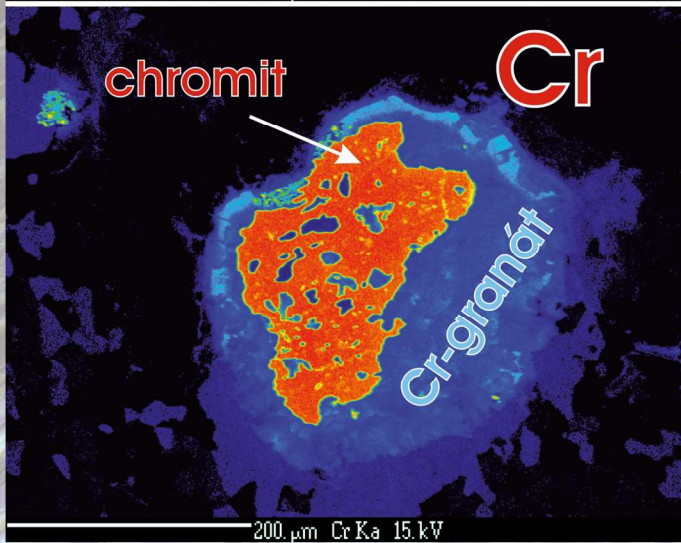
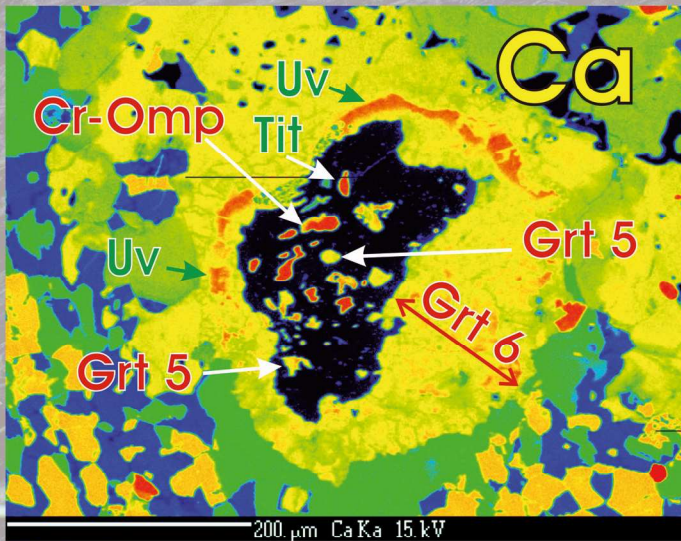
Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Bratislava
5. – 6. december 2013

Editori:
Igor Slaninka, Ľubomír Jurkovič a Ondrej Ďurža

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2013





Mapa distribúcie Ca a Cr v granátoch s vysokým obsahom chrómu z granáticko-pyroxenických metabazitov (retrográdnych ekologitov) severného veporika. Grt 5 - inklúzie granátov v chromite, Grt 6 - Cr bohatý granát, Uv - uvarovit, Cr-Omp - omfacit s vysokým obsahom chrómu, Tit - titanit. Podrobnejšie v práci Méres 2013 v tomto čísle.



Pilotný pasívny systém na čistenie banských vôd (štolňa Agnes, Poproč) (foto: L. Jurkovič)



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava
Oddelenie geochemie životného prostredia



Slovenská asociácia geochemikov



Univerzita Komenského v Bratislave,
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochemie

GEOCHÉMIA 2013

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Bratislava
5. - 6. december 2013

Editori

I. Slaninka, Ľ. Jurkovič a O. Ďurža

Čestné predsedníctvo

RNDr. Vlasta Jánová , PhD. (MŽP SR)

Ing. Branislav Žec, CSc. (ŠGÚDŠ)

Doc. RNDr. Milan Trizna, PhD. (PriF UK)

Recenzenti

Doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.

Doc. RNDr. Edgar Hiller, PhD.

Doc. RNDr. Ján Milička, CSc.

RNDr. Štefan Méres, PhD.

RNDr. Igor Slaninka, PhD.

RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.

Mgr. Peter Šottník, PhD.

Mgr. Tomáš Klimko, PhD.

Odborní garanti

RNDr. Dušan BODIŠ, CSc. (ŠGÚDŠ BA)

Doc. RNDr. Peter IVAN, CSc. (PriF UK BA)

Organizačný výbor

Doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc. (PriF UK BA)

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

RNDr. Jozef Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ BA)

RNDr. Igor Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ BA)

Mgr. Simona Škultétyová (PriF UK BA)

Mgr. Veronika Tatarková, PhD. (PriF UK)

Doc. RNDr. Peter Koděra, PhD. (PriF UK)

Doc. RNDr. Josef Zeman, CSc. (MU Brno)

Predslov

Vážené kolegyně, vážení kolegovia,

otvorili ste zborník zo seminára „GEOCHÉMIA 2013“, ktorý sa bude konať 5. a 6. decembra 2013 v Bratislave. 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 tomto seminári.

Organizácia tohto seminára má už dlhodobú tradíciu a v tomto roku sa tešíme už na jeho šesťnásty ročník. Tohtoročný je venovaný významnému životnému jubileu jednému zo zakladateľov katedry geochémie doc. RNDr. Jozefovi Veselskému, CSc. – jeho osemdesiatinám.

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

Seminár je usporiadaný v rámci činnosti Slovenskej asociácie geochemikov v spolupráci s Oddelením geochémie životného prostredia ŠGÚDŠ v Bratislave, Katedrou geochémie PriF UK v Bratislave a ďalšími organizáciami a odborníkmi už tradične začiatkom decembra.

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

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

Ďakujeme všetkým, ktorí prispeli k vzniku a naplneniu tohto zborníka, ako aj k celkovému zorganizovaniu seminára „GEOCHÉMIA 2013“. Sú to predovšetkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garanti, členovia čestného predsedníctva a organizačného výboru, samozrejme vrátane sponzorov.

V Bratislave 26. novembra 2013

I. Slaninka, E. Jurkovič, O. Ďurža

Sponzori:

ŠGÚDŠ, Bratislava;

GEOPRODUKT, Banská Bystrica

EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves

Banské odpady, s.r.o., Bratislava

Obsah

Doc. RNDr. Jozef VESELSKÝ, CSc., osemdesiatročný	1
<i>Ondrej Ďurža & Ján Čurlík</i>	
Minerálne vody západnej časti Prešovského kraja	3
<i>Natália Bačová & Jarmila Božíková</i>	
Pohyb a distribúcia nutrientov v minerálnom podieli pôd a preferované prúdenie vody v pôde.....	6
<i>Juraj Bebej, Marián Homolák, Juraj Gregor</i>	
Geofyzikálne a geochemické rozhrania v svahovinách a ich význam pre priestorovú variabilitu pôdnych typov, subtypov a druhov.....	10
<i>Juraj Bebej, Marián Homolák, Juraj Gregor, Jaroslav Škvarenina</i>	
Vplyv mikrobiálnych procesov na mobilitu Bi(III).....	14
<i>Katarína Boriová, Martin Urík, Slavomír Čerňanský, Peter Matúš, Marek Bujdoš</i>	
Priebežné výsledky 3D vizualizácie zón zrudnenia v korelácii s kremenným žilníkom a výskytom alteračných zón	16
<i>Jana Brčková, Michal Jánošík, Peter Koděra, Peter Uhlík, Adrián Bíroň</i>	
Typomorfizmus akcesorických minerálov	20
<i>Igor Broska, Pavel Uher, Igor Petřík, Marián Janák</i>	
Stanovenie toxicity As a Sb v oblasti haldových polí opustených Cu-ložísk v okolí Banskej Bystrice	21
<i>Giuseppe Buccheri, Peter Andráš, Ján Dubiel, Jana Dadová, Radoslav Považan</i>	
Rôznorodosť geologickej stavby a jej odozva v zdravotnom stave obyvateľstva Slovenskej republiky	23
<i>Veronika Cvečková, Katarína Fajčíková, Stanislav Rapant</i>	
Porovnanie chelatačných činidiel, syntetických tenzidov, biotenzidu saponínu a metabolitov mikroskopických húb pri extrakcii Cu a Pb z kontaminovaných pôd a sedimentov	27
<i>Lucia Čanecká, Ingrid Hagarová, Marek Bujdoš, Martin Urík, Jana Kubová, Daniela Mackových</i>	
Význam biovolatilizácie chemických prvkov mikroskopickými hubami pre zvyšovanie ich mobility v prostredí	29
<i>Slavomír Čerňanský & Katarína Boriová</i>	
Mechanizmy migmatizácie amfibolitov a vznik amfibolit-trondhjemit-granulitového komplexu "ATG" v južnom veporiku	31
<i>Rastislav Demko</i>	
Evaluation of sequential extraction for speciation of arsenic in mine wastes	33
<i>Petr Drahotka & Zuzana Grösslová</i>	
Vplyv humínových kyselín, oxidov železa a jódu na rastlinnú biomasu	35
<i>Eva Duborská, Martin Urík, Barbora Milová, Jana Kubová</i>	
Možnosti transformácie organických polutantov – derivátov isatínu v prírodných vodách.....	37
<i>Jana Dudová, Henrieta Stankovičová, Lucia Čanecká, Eva Duborská, Marek Bujdoš</i>	
The pH-dependent stability of a novel amorphous manganese oxide and its transformation in contrasting soils.....	39
<i>Vojtěch Ettler, Michael Komárek, Vladislav Knytl, Zdeňka Tomášová, Loïc Della Puppa François Bordas, Ondřej Šebek, Mariana Klementová, Martin Mihaljevič</i>	
LIFE FOR KRUPINA	41
<i>Katarína Fajčíková, Veronika Cvečková, Stanislav Rapant</i>	
Štúdium vylúhovateľnosti arzénu z technozemí s obsahom popola v dynamickom režime	45
<i>Tomáš Faragó, Katarína Petková, Lubomír Jurkovič</i>	
Monitoring vybraných zložiek atmosférickej depozície v priemyselnom a urbánnom prostredí Košíc	47
<i>Jozef Hančulák, Daniel Kupka, Tomáš Kurbel, Oľga Šestinová Tomislav Špaldon, Lenka Findoráková</i>	
Důlní voda jako alternativní zdroj pitné vody.....	51
<i>Silvie Heviánková, Tomáš Klimko, Miroslav Kyncl, Roman Mazur</i>	
Polycyklické aromatické uhl'ovodíky: Výskyt a zdroj v mestských pôdach bratislavy	54
<i>Edgar Hiller, Lucia Lachká, Veronika Tatarková, Lubomír Jurkovič</i>	
Ortuť vo vybraných rastlinných druhoch z kontaminovanej lokality Rudňany–Stožky	58
<i>Michal Hlodák, Martin Urík, Lucia Kořenková, Peter Matúš</i>	
Identifikácia lignitu v súvrství Kremnických vrchov pomocou IČ A UV/VIS spektrofotometrie	60
<i>Michal Hudec, Melánia Feszterová, Helena Pálková, Juraj Hreško</i>	

Možnosti znižovania intoxikácie pôd hličíkom pomocou niektorých komerčných a prírodných adsorbentov..	63
<i>Eva Chmielewská, Renata Hodossyová, Marek Bujdoš, Fang Xu</i>	
Geochemické typy metabazitov v obliakoch kriedových konglomerátov z Dobšinskej ľadovej jaskyne a ich význam pre poznanie evolúcie Meliatskeho oceánu	66
<i>Peter Ivan, Ján Spišiak, Dušan Hovorka</i>	
Design of the <i>in situ</i> investigation of long-term reactivity/transformation of smelting wastes in soils	70
<i>Alice Jarošíková, Vojtěch Ettler, Martin Mihaljevič, Vít Penížek</i>	
Mobilita a bioprístupnosť As a Sb v pôdach opusteného Sb ložiska Čučma	71
<i>Jana Juhásová, Peter Matejkovič, Tomáš Klimko, Jana Brčeková</i>	
Čiastkové výsledky aplikácie pasívneho čistenia banských vôd zo štôlne agnes (poproč).....	73
<i>Lubomír Jurkovič, Peter Šottník, Jaroslav Vozár, Tomáš Klimko, Peter Sekula, Marián Petrák, Roman Tóth, Bronislava Voleková, Katarína Peřková</i>	
Stručná geochemická charakteristika Pezinského a Modranského vinohradníckeho rajónu (Malokarpatská vinohradnícka oblasť)	75
<i>Miloslav Khun & Slavomír Čerňanský</i>	
Microbial dissolution of As(V)-bearing minerals	77
<i>Helena Kindlová, Petr Drahota, Tomáš Matoušek, Jan Rohovec, Václav Tejnecký</i>	
Genéza Au-porfýrových mineralizácií – extrémne fluidá v plytkých subvulkanických intrúziách	81
<i>Peter Koděra, Jaroslav Lexa, Christoph A. Heinrich, Markus Wälle</i>	
Petrológia ortorúl z pohoria Žiar	85
<i>Milan Kohút</i>	
Obsahy niektorých potenciálne toxických stopových prvkov vo viacerých druhoch rastlín flyšovej oblasti	88
<i>Martin Kolesár & Juraj Macek</i>	
Hydrogeochemické mapovanie a tvorba základných hydrogeochemických máp v 3. tisícročí	90
<i>Jozef Kordík & Igor Slaninka</i>	
Geochemie vagabundných plynů vnější skupiny flyšových příkrovů Západních Karpat na severní Moravě	94
<i>Lukáš Kopal</i>	
Zlato z obohatených zón na Au-porfýrovom ložisku Biely vrch	97
<i>Jaroslav Kozák, Martin Chovan, Peter Koděra, Jaroslav Lexa, František Bakos</i>	
Minerálne asociácie epitermálnej Au mineralizácie v bani Rozália (Hodruša-Hámre).....	101
<i>Alexander Kubač, Martin Chovan, Peter Koděra, Jaroslav Lexa, Peter Žitňan</i>	
Hodnotenie bioprístupnosti potenciálne toxických stopových prvkov v urbánných pôdach Bratislavy použitím jednoduchej extrakčnej metódy	105
<i>Lucia Lachká & Edgar Hiller</i>	
Komplexný pohľad na speleogenézu Havranickej jaskyne ako významného fenoménu Plaveckého krasu v Malých Karpatoch	107
<i>Tomáš Lánczos, Alexander Lačný, Michal Jánošík, Zuzana Feketeová</i>	
Geochémia, mineralógia a mikrobiológia mäkkého sintra v Sokolovej jaskyni (Jánska dolina)	111
<i>Tomáš Lánczos, Milan Seman, Stanislav Jeleň, Monika Orvošová</i>	
Prínos minerálnej termobarometrie k poznaniu genézy Au-porfýrového ložiska Biely vrch	114
<i>Jaroslav Lexa, Peter Koděra, Patrik Konečný, Viera Kollárová, Igor Holický</i>	
Transformácia minerálov postflotačného kalu ako pôdotvorného substrátu antropogénnej pôdy (odkalisko opusteného ložiska Smolník)	118
<i>Otília Lintnerová & Kristína Mangová</i>	
Genéza a petrogenetický význam granátov z granáticko-pyroxenických metamorfitov severného veporika ..	122
<i>Štefan Méres</i>	
Pôvod ropnej akumulácie na štruktúre Sered' v Podunajskej panve	127
<i>Ján Milička</i>	
Biolúhovanie antimónu druhom <i>Aspergillus niger</i>	132
<i>Barbora Milová, Martin Urík, Marek Bujdoš, Jana Dudová, Peter Matúš</i>	
Softvérové vyhodnotenie chemických analýz z vrto v lokalite Ješkova ves – Kopec.....	135
<i>Juraj Moravčík & Peter Ružička</i>	
Mobilizovateľný podiel vybraných stopových prvkov z riečnych sedimentov na modelových lokalitách SR	138
<i>Alexandra Pažická & Martina Ballová</i>	

Využitie kmeňa <i>Rhodococcus Sp.</i> k znižovaniu toxicity antropogénnych sedimentov	140
<i>Katarína Peťková, Hana Vojtková, Pavla Švanová, Ľubomír Jurkovič, Marianna Molnárová, Matej Remenár</i>	
Základné parametre produktov čistenia spalín vznikajúcich zneškodňovaním tuhých odpadov spaľovaním	143
<i>Róbert Polc, Mária Pörsok, Ľubomír Jurkovič, Ján Milička</i>	
Možnosti praktického využitia hĺbkovej zonálnosti chemizmu ropy v slovenskej časti Viedenskej panvy	146
<i>Pavol Polesňák</i>	
Hodnotenie environmentálnych indikátorov vo vybranej vzorke obcí z hľadiska rakovinových a kardiovaskulárnych ochorení na Slovensku	149
<i>Simona Škultétyová & Stanislav Rapant</i>	
Hodnotenie potenciálneho ťažobného odpadu z Au ložiska Detva - Biely vrch	152
<i>Peter Šottník, Jana Brčeková, Ľubomír Jurkovič, Bronislava Voleková</i>	
Amfiboly z alkalických bazaltov Cerovej vrchoviny - klasifikácia a pôvod.....	154
<i>Adam Straka</i>	
The pH-dependent release of trace metals from gasoline and diesel fuel catalysts.....	156
<i>Veronika Suchá, Martin Mihaljevič, Vojtěch Ettler, Ladislav Strnad</i>	
Chemické a izotopové zloženie krasových vôd Krásnohorskej jaskyne	158
<i>Barbora Šutarová, Renáta Fláková, Dagmar Haviarová, Juraj Michalko, Pavel Veis, Zuzana Grolmusová</i>	
Priestorové variácie fyzikálno-chemických parametrov travertínových prameňov a jazier slovenska	160
<i>Martina Sýkorová, Radovan Pipík, Tomáš Lánczos, Dušan Starek, Juraj Šurka</i>	
Degradácia herbicídov MCPA a trifluralín v pôdach Žitného ostrova	162
<i>Veronika Tatarková, Lucia Lachká, Eva Duborská</i>	
Chemické zloženie vôd v Národnej prírodnej rezervácii Šúr	166
<i>Marek Tomasch, Barbora Šutarová, Renáta Fláková</i>	
Štúdium mobility As, Sb, Cu, Pb a Zn v sedimentoch odkaliska Slovinky prostredníctvom extrakcií a „pot leaching experimentu“	168
<i>Roman Tóth, Simona Škultétyová, Edgar Hiller, Ľubomír Jurkovič, Peter Šottník, Jaroslav Vozár</i>	
Unikátny chlór bohatý biotit z alterovaných vulkanických hornín Au-porfýrového ložiska Detva – Biely vrch: Variácie chemického zloženia a genetické aspekty	170
<i>Pavel Uher, Peter Koděra, Jaroslav Lexa</i>	
Zhodnotenie potenciálu sekundárnych surovín na Au-porfýrovom ložisku Biely vrch	173
<i>Peter Uhlík, Tatiana Durmeková, Michal Jánošík, Ľubica Puškelová</i>	
Interakcia kultúrnych rastlín s nanočasticami striebra	177
<i>Martin Urík & Marek Bujdoš</i>	
Biolúhovanie arzénu baktériami <i>Cupriavidus metallidurans</i> a <i>C. oxalaticus</i> z technozeme iniciálnej	179
<i>Hana Vojtková, Alexandra Šimonovičová, Slavomír Čerňanský, Katarína Peťková, Marianna Molnárová</i>	
Ložiska zlata v okolí stredočeského plutonu – problémy s genetickou klasifikáciou („intrusion-related, porphyry-gold či orogenic gold“).....	181
<i>Jiří Zachariáš</i>	
Au porfýrová mineralizácia na lokalitách Kráľová a Slatinské lazy v stratovulkáne Javorie.....	184
<i>Juraj Žitňan, Peter Koděra, Jaroslav Lexa</i>	
Súčasný diaľkový prieskum Zeme a možnosti jeho využitia pre monitoring environmentálnych zát'azí.	188
<i>Marian Zlocha</i>	

DOC. RNDR. JOZEF VESELSKÝ, CSc., OSEMDESIAATROČNÝ

Ondrej Ďurža & Ján Ćurlík

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



Meno Jozefa Veselského je v geochemických a geologických kruhoch celého Slovenska známe už celé desaťročia. Osemdesiatiny oslávi 17. decembra 2013 a je nutné podotknúť, že rovnako ako vždy predtým, aj teraz v plnej aktivite, charakteristickej činnosti a obdivuhodnej zanietenosti. S osobou jubilanta je nerozlučne spätý kus slovenskej geochemickej a geologickej histórie, veď už vyše polstoročie je jej neodmysliteľnou organickou súčasťou.

Doc. RNDr. Jozef Veselský, CSc. sa narodil v Bratislave-Rači, kde absolvoval základnú školu. Od r. 1949 študoval na Vyššej priemyselnej škole chemickej v Banskej Štiavnici. Po maturite v r. 1953 pracoval dva mesiace na Slovenskom plánovacom úrade v Bratislave. Od októbra 1953 študoval na Prírodovedeckej fakulte UK odbor chémia. V r. 1954 bol na základe odporúčania PF UK vyslaný MŠ na štúdium do Ruska (vtedy ZSSR). V r. 1960 ukončil štúdium odboru geochémia na Geologickej fakulte Sankt Peterburskej (Leningradskej) štátnej univerzity obhajobou diplomovej práce „Röntgenografický výskum izomorfie v perovskitoch“. Po obhájení rigoróznejšej práce „Izomorfizmus v perovskitoch“ a rigoróznejšej skúške získal v r. 1968 titul RNDr. Po absolvovaní aspirantúry na PF UK v r. 1972 a obhájení dizertačnej práce „Geochémia a mineralógia akcesorických minerálov granitoidných hornín Malých Karpát“ sa stal kandidátom geologických vied (CSc.) - odbor geochémia. V r. 1979 sa habilitoval prácou „Akcesorické minerály a problémy geochronológie kryštalínika Západných Karpát“ na Katedre geochémie PF UK a v roku 1980 bol menovaný docentom z odboru geochémia.

Celá profesionálna kariéra doc. Veselského je spojená s Prírodovedeckou fakultou UK. Pracovať na PF UK začal v roku 1960 na Katedre nerastných surovín a geochémie. Bol jedným zo zakladateľov katedry geochémie v roku 1969, kde pracoval až do odchodu do dôchodku v roku 2004.

Bol najskôr tajomníkom, potom zástupcom vedúceho katedry a nakoniec v r. 1988 - 1990 vedúcim katedry. V rokoch 1966-67, ako predseda ROH na Univerzite Komenského, bol aj členom Vedeckej rady UK. V rokoch 1986 - 1990 bol prodekanom PF UK a súčasne členom Vedeckej rady PF UK, členom rôznych skúšobných, kvalifikačných a odborných komisií. V rokoch 1996 - 1998 bol členom Akademického senátu PF a jeho predsedníctva.

Počas pedagogicko - výchovného pôsobenia na PF UK viedol cvičenia, semináre a terénne kurzy. Prednášal rôzne geochemické predmety, ako sú geochemické metódy vyhľadávania ložísk nerastných surovín, úpravníctvo, banské mapovanie, metódy poznávania a oceňovania nerastných surovín. Z izotopovej geológie a geochronológie, ktorú tiež na fakulte prednášal, napísal u nás prvé skriptá „Základy nukleárnej geológie a geochronológie (Vyd. UK Bratislava, 1975).

Tento predmet externe prednášal takmer 10 rokov (1981 - 1990) aj na Masarykovej univerzite v Brne. Cenným prínosom bol jeho preklad (1971) knihy B. Masona „Principles of Geochemistry“, ktorý slúžil ako študijný materiál pre študentov, doktorandov a pracovníkov katedry. Vychoval viac ako tri desiatky diplomantov a doktorandov z odboru geochémia. Aj v súčasnosti, aj keď nie je zamestnancom katedry, je pedagogicky činný – oponuje postupové práce.

Vedeckú činnosť, ktorú započal už počas vysokoškolského štúdia, zameriaval na riešenie otázok kryštalochémie minerálov a izomorfie stopových prvkov, geochémie granitoidov a metamorfítov. Akcesorické minerály študoval najmä z hľadiska obsahu prvkov vzácnych zemín a rudných stopových prvkov. Jeho prvá práca vyšla krátko po ukončení štúdia so školiteľom Frank Kameneckým (Frank-Kameneckij V.A. & Veselský J., 1961: Rentgenovskoje issledovanie izomorfizma v perovskitach, Geochimija). Z prác venovaných výskumu akcesorických minerálov je to napr. práca, ktorej sú spoluautori jeho žiaci (Veselský J., Broska J., Határ J., 1986: Accessory minerals in metapelites of the Malé Karpaty Mts., Geol. Zbor. Geol. Carpath.).

Značnú časť vedeckej činnosti zameril na riešenie problémov využitia izotopovej geochronológie pri stanovení veku magmatických a metamorfovaných hornín a komplexov Západných Karpát v spolupráci s akademikom Cambelom (napr. Cambel B., Bagdasarjan G.P., Gukasjan R.CH., Veselský, J., 1984: Rezultaty izotopno-geochronologičeskich issledovanij kryštalíčeskich komplexov Zapadnyh Karpat a ich predvaritel'naja interpretacija, Zb.: Magmatizm metallogenija Karpato - Balkanskoj i Kavkazskoj skladčatych oblastej, Izd. Nauka, Moskva).

Vo veľkej miere sa venoval štúdiu primárnych a sekundárnych aureol rozptylu a rozpracovaniu možností využitia geochemických metód pri vyhľadávaní smerného a hĺbkového pokračovania ložísk nerastných surovín. Tieto práce sa dlhšiu dobu robili v spolupráci s Geologickým prieskumom v Spišskej Novej Vsi (napr. Mecháček E. & Veselský J., 1972: Die Distribution von Sb, Cu, Ag und Pb in sekundären Dispersionshöfen Antimonitvererzungen der Kleinen Karpaten, Geol. Carpathica), ale predovšetkým takmer 20 rokov s Uránovým prieskumom Spišská Nová Ves (Mecháček E. & Veselský J., 1977: Primárne aureoly v ložiskovom poli Cu v Novoveskej Hute. Zb. ref. z konferencie.: „Ložiskotvorné procesy Západných Karpát“, KNS PF UK Bratislava; až po prácu Čurlík J., Forgáč J., Veselský J., Šupala L., 1991: Geochemical evaluation of deep Exploration Drill hole No 860 at Novoveská Huta. Acta geol. et geogr. Univ. Comeniana Bratislava, No 47/II).

V závere svojej vedeckej činnosti sa zameril na riešenie problémov environmentálnej geochémie, predovšetkým na zisťovanie geogénnych a technogénnych zdrojov a distribúcie anomálnych obsahov prvkov, ako aj štúdiu príčin a spôsobov migrácie potenciálne toxických stopových prvkov vo zvetraninách, pôdach a aktívnych riečnych sedimentoch a ich možnému transportu do vôd a do potravného reťazca (napr. Veselský J., Forgáč J., Mejeed S.Y., 1996:

Kontaminácia pôdy a aktívnych riečnych sedimentov Malých Karpát (oblasť Pezinok - Pernek), alebo Veselský J., Ďurža O., Jurkovič L., Khun M., Streško V.. 2003: Environmentálno-geochemický prieskum chránenej krajinej oblasti Malé Karpaty a jej okolia (Mineralia Slovaca).

Doc. Veselský je uznávaný ako popredný geochemik, ktorý je známy na Slovensku, ale aj v zahraničí. Svedčí o tom vyše 200 citácií v prácach domácich a zahraničných autorov ako pozitívny ohlas na jeho 90 publikovaných prác. Ďalej je to viac ako 85 prednesených prednášok na rôznych domácich a zahraničných konferenciách, takmer 50 odborných prác a 40 oponovaných správ, ktorých je autorom alebo spoluautorom.

Menovaný je známy ako člen medzinárodných vedeckých organizácií (KBGA, IAGC), organizátor a aktívny účastník mnohých domácich a zahraničných konferencií. Organizoval a zúčastnil sa vedeckých exkurzií doma i v zahraničí (Poľsko, Krym, Kaukaz, Ukrajinské Karpaty, Kazachstan) a vedeckých expedícií na Sibír - Východné Sajany, na Kaukaz a v Karélii. Absolvoval vedeckej stáže na univerzitách a vedeckých ústavoch v Sankt Peterburgu a Moskve. Dokonalá znalosť ruského jazyka mu umožňovala zapojiť sa do výskumov Mnohostrannej dohody IX. ústavov akadémií socialistických štátov a iných pracovísk, kde pôsobil aj ako tajomník hlavného koordinátora a prekladateľ počas diskusií.

V mene spolupracovníkov z Katedry geochémie PriF UK, doktorandov a študentov, ktorých učil, ako aj v mene celej geologickej pospolitosti želáme Doc. RNDr. Jozefovi Veselskému, CSc., pri jeho významnom životnom jubileu, všetko najlepšie, pevné zdravie, pohodu, spokojnosť a pre neho charakteristický elán, akým sa naďalej zaujíma o dianie v geochémii i geológii na Slovensku.

MINERÁLNE VODY ZÁPADNEJ ČASTI PREŠOVSKÉHO KRAJA

Natália Bačová¹, Jarmila Božíková²¹ Štátny geologický ústav D. Štúra, Regionálne centrum, Jesenského 8, Košice, natalia.bacova@geology.sk² MZ SR, IKŽ, Limbová 2, Bratislava, SvF STU Bratislava, jarmila.bozikova@health.gov.sk

ÚVOD

V rokoch 2012 a 2013 bola vykonaná revízia registrácie zdrojov minerálnych vôd v štyroch okresoch Prešovského kraja: Kežmarok, Levoča, Poprad a Stará Ľubovňa. Práce boli financované Ministerstvom zdravotníctva Slovenskej republiky a vykonané zamestnancami Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra – regionálneho centra v Košiciach (Bačová et al., 2012a, 2012b, 2013a, 2013b).

Vo všetkých štyroch okresoch západnej časti Prešovského kraja bolo dokumentovaných v teréne 257 zdrojov minerálnych vôd so zameraním pozície (GPS prístrojom Garmin), meraním elektrolytickej vodivosti (prístrojom WTW) a zistením obsahu CO₂ (Heartlovým prístrojom).

V príspevku je opísané makrochemické zloženie minerálnych vôd a hlavné zákonitosti jeho formovania.

CHEMICKÉ ZLOŽENIE MINERÁLNYCH VÔD

Zdroje minerálnych vôd dokumentované v okresoch Kežmarok, Levoča, Poprad a Stará Ľubovňa sú znázornené na obrázku 2 na podklade výseku z tektonickej mapy Slovenskej republiky zostavenej Bezákom a kol. (2004).

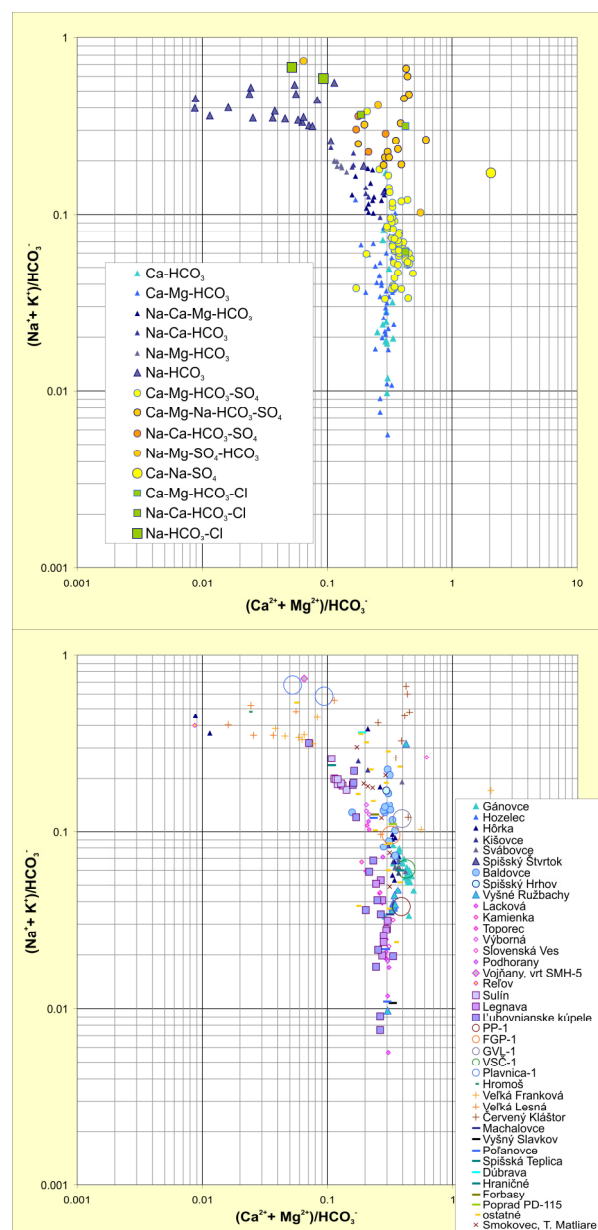
Najvýznamnejšie lokality s výskytom uhličítých minerálnych vôd (kyseliek) sú späté s regionálnymi zlomovými štruktúrami:

- širšou zónou pozdĺž Ružbašského zlomu,
- širšou zónou pozdĺž Vikartovského zlomu.

Zdroje sulfánových vôd sa vyskytujú hlavne v oblasti vnútrokarpatského paleogénu, väčšinou majú celkovú mineralizáciu nižšiu ako 1 g·l⁻¹.

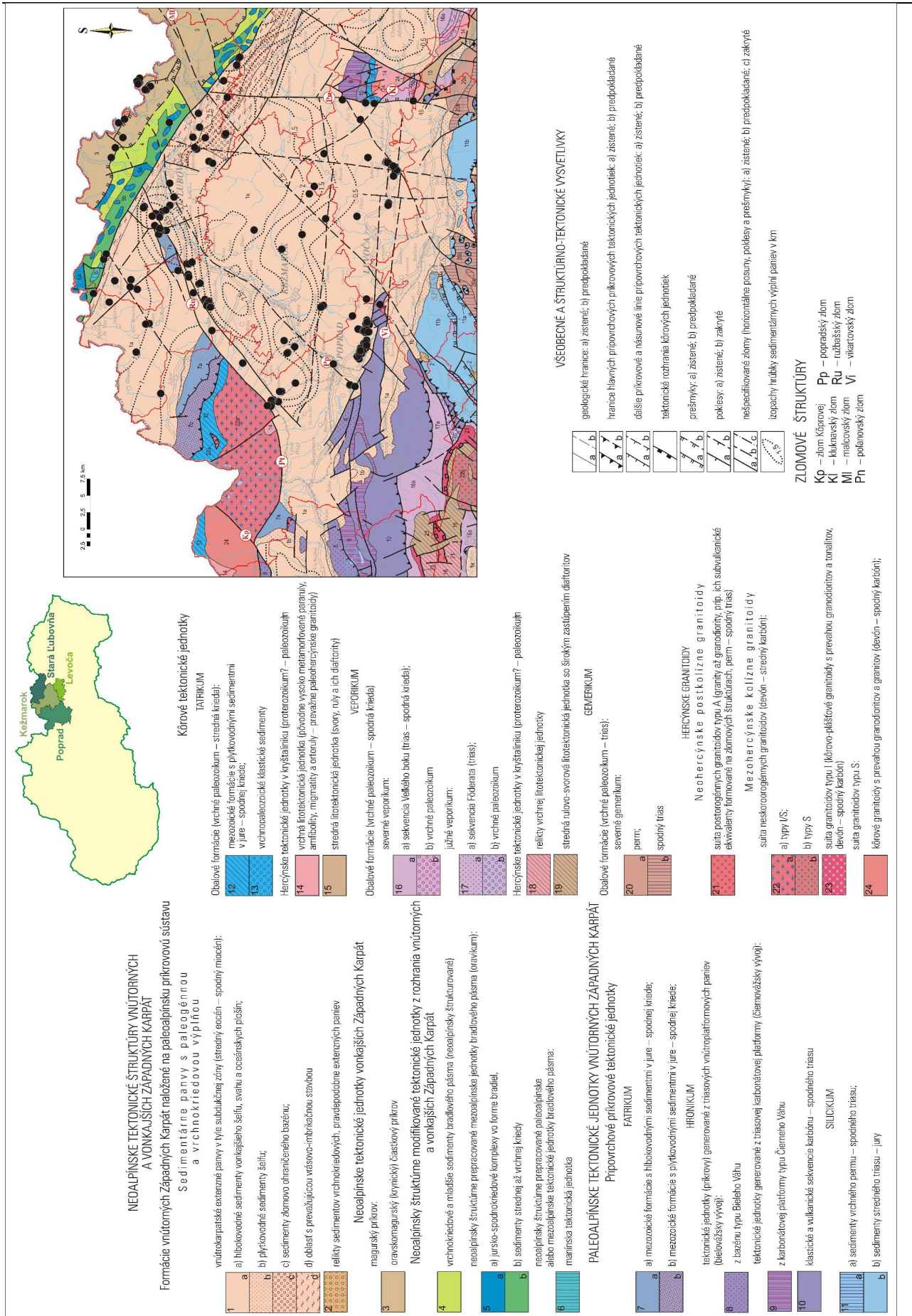
Chemické zloženie je opísané na základe spracovania a interpretovania dát výberového súboru 208 analýz vzoriek minerálnych vôd (hlavný zdroj údajov – publikácie Krahulec et al., 1977 a 1978). Chemické zloženie je znázornené na obrázku 1 – v grafe vzťahu medzi koeficientmi $(Ca^{2+}+Mg^{2+})/HCO_3^-$ a $(Na^++K^+)/HCO_3^-$ (vypočítanými z údajov o obsahu makrozložiek vyjadrených v hmotnostných koncentráciách). V hornom grafe sú rôznymi značkami odlíšené chemické typy vôd (do názvu typu sú zahrnuté zložky s obsahom

vyšším ako 20 c·z %), v dolnom lokality minerálnych vôd.



Obr. 1 Chemické zloženie minerálnych vôd

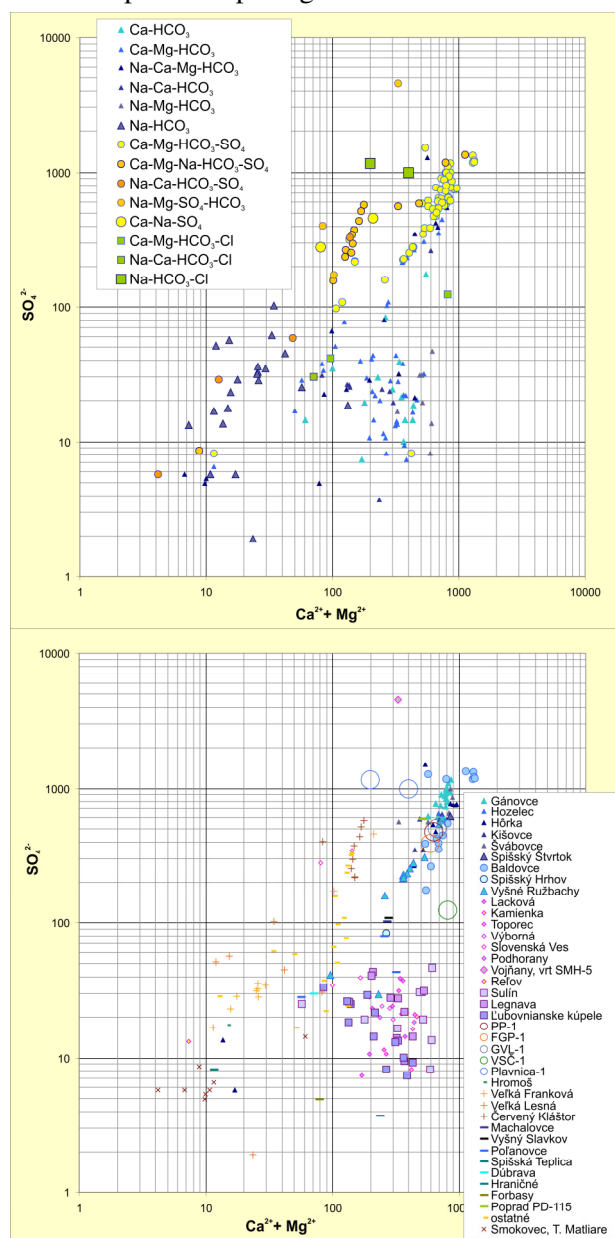
Vody s hydrosilikátogénnou mineralizáciou sú reprezentované bodmi v ľavej hornej časti grafu, s karbonátogénnou mineralizáciou hlavne v pravej spodnej oblasti grafu.



Obr. 2 Zdroje minerálnych a geotermálnych vôd v okresoch Kežmarok, Levoča, Poprad a Stará Ľubovňa na podklade tektonickej mapy (zostavila Bačová, použité podklady: Bezák et al., 2004)

Podiel sulfátogénnej mineralizácie na formovaní chemického zloženia minerálnych vôd sa prejavuje posunom bodov do pravej hornej oblasti grafu. Vody s podielom marinogénnej mineralizácie na ich chemickom zložení zastupujú body v oblasti grafu s najvyššími hodnotami koeficienta $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{HCO}_3^-$.

Pre vody s karbonátogénnou a sulfátogénnou mineralizáciou známe zo zdrojov uhličitych minerálnych vôd lokalít Gánovce, Hozelec, Kišovce, Švábovce, Hôrka, Spišský Štvrtok a Vyšné Ružbachy je charakteristický kladný lineárny korelačný vzťah medzi obsahom síranov a sumou obsahov vápnika a horčíka (obr. 3). Táto závislosť je pozorovateľná aj v prípade sulfánových vôd typu Na-HCO₃ z oblasti vnútrokarpatského paleogénu.



Obr. 3 Obsah vápnika, horčíka a síranov vo vodách

Od predchádzajúcich sa významne líšia minerálne vody flyšového pásma (Sulín, Legnava) a vnútrokarpatského paleogénu (Lacková, Toporec, Podhorany, Vojňany, Slovenská Ves, Vyborná, Lubovnianske kúpele) – na obr. 3 fialové značky vpravo dole – hydrosilikátogénna mineralizácia a rôzny podiel karbonátogénnej mineralizácie.

ZÁVER

Územie západnej časti Prešovského kraja je významné nielen z hľadiska výskytu veľkého množstva zdrojov minerálnych a geotermálnych vôd, ale aj ich intenzívneho využívania (prírodné liečebné kúpele Vyšné Ružbachy, plniareň prírodnej minerálnej vody Sulínka a Lubovnianska, Aquapark Poprad, Thermal Park Vrbov). Geologickými prácami v posledných desaťročiach sa potvrdil vysoký obsah arzenu v niektorých zdrojoch minerálnych a termálnych vôd (Gánovce, Hôrka, Stará Lesná, Spišský Štvrtok; až 20-násobne vyšší ako NMH Nariadenia vlády SR č. 496/2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bačová, N., Németh, Z., Bačo, P., Repčiak, M., Fedorová, E., 2012a: Revízia registrácie minerálnych zdrojov okresu Stará Ľubovňa. Manuskript – archív MZ SR, 271 s.
- Bačová, N., Németh, Z., Bačo, P., Repčiak, M., Fedorová, E., 2012b: Revízia registrácie minerálnych zdrojov okresu Kežmarok. Manuskript – archív MZ SR, 143 s.
- Bačová, N., Németh, Z., Bačo, P., Repčiak, M., Fedorová, E., 2013a: Revízia registrácie minerálnych zdrojov okresu Levoča. Manuskript – archív MZ SR, 144 s.
- Bačová, N., Németh, Z., Bačo, P., Repčiak, M., Fedorová, E., 2013b: Revízia registrácie minerálnych zdrojov okresu Poprad. Manuskript – archív MZ SR, 204 s.
- Bezák, V., Broska, I., Ivanička, J., Reichwalder, P., Vozár, J., Polák, M., Havrila, M., Mello, J., Biely, A., Plašienka, D., Potfaj, M., Konečný, V., Lexa, J., Kaličiak, M., Žec, B., Vass, D., Elečko, M., Janočko, J., Pereszlényi, M., Marko, F., Maglay, J., Pristaš, J., 2004: Tektonická mapa Slovenskej republiky. MŽP SR Bratislava.
- Krahulec, P., Rebro, A., Uhliarik, J., Zeman, J., 1977: Minerálne vody Slovenska. Balneografia a krenografia. 1. Osveta Martin, 456 s.
- Krahulec, P., Rebro, A., Uhliarik, J., Zeman, J., 1978: Minerálne vody Slovenska. Krenografia. 2. Osveta Martin, 1040 s.

POHYB A DISTRIBÚCIA NUTRIENTOV V MINERÁLNO M PODIELI PÔD A PREFEROVANÉ PRÚDENIE VODY V PÔDE

Juraj Bebej*, Marián Homolák, Juraj Gregor

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

*bebej@tuzvo.sk,, homolak@tuzvo.sk, gregor@tuzvo.sk

ÚVOD

Cieľom príspevku je zdokumentovať komplexné aspekty správania sa K^+ pri procesoch pohybu vody v pôde v režime preferovaného prúdenia na príklade doplnených a prehodnotených výsledkov práce Jurášová (2013). Už od začiatku 20 storočia sa konštatovalo, že prúdenie vody v pôde môže byť buď rovnomerné (Green & Ampt, 1911 in Gerke, 1998), alebo nerovnomerné. Rovnomerné prúdenie vody podmieňuje vznik stabilného frontu zmáčania, ktorý sa pohybuje smerom nadol relatívne homogénne a paralelne s infiltráciou povrchu pôd, nerovnomerné prúdenie spôsobuje, že v určitých častiach pôdy sa voda pohybuje rýchlejšie a vo väčších objemoch než vo zvyšnej časti pôdnej matrix (Beven, 1991).

Termín preferované prúdenie (PP) zahŕňa všetky fenomény, pri ktorých sa pôdna voda a pôdne roztoky pohybujú prednostne pozdĺž určitých transportných ciest, ktoré obchádzajú zvyšné objemy pôdy. Na základe príčin podmieňujúcich PP bolo do literatúry zavedených viacero pojmov. Makropórovým prúdením sa označuje PP podmienené existenciou kontinuálnej pórovej siete koreňových kanálov, kanálikov vyhlbených makroedafónom, ako aj pórové vedenie tvorené puklinami v rámci jemne textúrnych pôd s dobre vyvinutou štruktúrou. V dôsledku hydrofobicity vo vrchných horizontoch pôdy môže dôjsť k iniciácii prstovitého typu prúdenia vody, ktoré bolo pozorované v mnohých pôdach (Dekker & Ritsema, 2000), piesočnatých pôdach borín (Schiller et al., 1994), ako aj na zalesňovaných antropozemiach po banskej činnosti (Hangen et al., 2004). Kanálikovité prúdenie vody v pôde zasa označuje špecifickú formu PP vody v pôde v laterálnom smere, ktoré býva podmienené prítomnosťou rozhraní rôzneho druhu v pôdnom profile, ktoré usmernia pohyb vody v pôde v smere najmenšieho odporu (Kung, 1990).

Viaceré štúdie preukázali, že PP vody v pôde môžu mať životnosť niekoľko desaťročí. Ritsema & Dekker (2000) zistili, že pri pôdach bez antropogénneho zásahu cesty PP vody v pôde sú dlhodobo stabilné. Tento poznatok potvrdili

aj výsledky práce Hagedorn & Bundt (2002), ktorí rádioizotopovým výskumom odhadli vek preferovaných ciest vody v pôde na cca 40 rokov. V dôsledku dlhodobej časovej stability biologické a chemické parametre prostredia v zónach PP sa odlišujú od analogických parametrov v pôdnom matrixe. Bunt et al. (2001b) v zónach preferovaného prúdenia zistili vyššie hodnoty kationovej výmennej kapacity (CEC), vyššie nasýtenie sorpčného komplexu pôd bázičnými kationmi, aj vyššie koncentrácie organického uhlíka a dusíka. Navyše Bunt et al. (2001a) zistili, že organický uhlík v zónach PP bol mladší ako v okolitom pôdnom matrixe, a že látkový obeh N v týchto zónach bol rýchlejší.

Bognerová et al. (2012) pri štúdiu vplyvu PP vody v pôde na chemické vlastnosti podzolov na smrekových stanoviskách zistili v zónach PP vody koncentrácie prvkov navýšené pri C v hodnotách $5,0 \text{ g.kg}^{-1}$, pri N cca $0,24 \text{ g.kg}^{-1}$, pri pomere C:N dvojnásobne zvýšené hodnoty, nižšie hodnoty pH ($\sim 0,16$), o 32% vyššie koncentrácie Ca a o 57% vyššie koncentrácie Mg v zrovnaní s pôdnym matrixom mimo dosahu PP vody. V zónach PP vody ďalej zdokumentovali vyššie koncentrácie Fe, čo dali do súvisu s exudátmi koreňových systémov, s pohybom pôdnych roztokov, koncentraciami rozpusteného uhlíka a perkoláciou okyslených roztokov z nadložných organických horizontov.

Heijden et al. (2013) s pomocou izotopov deutéria kvantifikovali vzájomný podiel PP a konvektívneho prúdenia vody v rámci celkovej hydrologickej bilancie a na tomto základe odhadli intenzitu vylúhovania nutrientov podmienenú týmito procesmi pohybu vody. Zistili, že v zónach PP vody prebiehalo vylúhovanie Ca, Mg, NO_3 a Al cca 2,5; 1,7; 2,3 a 1,8 násobne intenzívnejšie. Ďalej zistili, že vplyv PP vody na tento proces je najintenzívnejší v zimných mesiacoch, kedy príjem živín rastlínstvom je minimálny a množstvo vody v pôde sa blíži k hodnotám poľnej kapacity. Ďalej zistili, že koncentrácie týchto prvkov sa znižovali s hĺbkou, čo podľa autorov súvisí s priestorovou lokalizáciou koreňových systémov v týchto hĺbkach.

METODIKA

Charakteristika záujmového územia, medológia štúdia a jednotlivé pracovné postupy sú špecifikované v práci Jurášová & Homolák (2012). Terénne práce sa uskutočnili na experimentálnej študijnej ploche v blízkosti kóty Panský diel (Starohorské vrchy) v bukovo-smrekovom poraste lokality Šachtičky, kde bola realizovaná závlahová skúška roztokom farbiva Brilliant Blue FCF s koncentráciou 10 g.l^{-1} (Flury & Flüher, 1995), na ktorej bol následne bol odkrytý, zdokumentovaný opísaný pôdny profil (upresnený opis pôdneho profilu: Bebej et al., 2013 – tento zborník) v štyroch samostatných rezoch (REZ 1až REZ 4).

Z jednotlivých rezov z každých 10 cm hĺbky po hĺbku 1m boli Kopeckého fyzikálnymi valčekmi s objemom 100 cm^3 odobraté po tri vzorky na ďalšie podrobné laboratórne rozboru a analýzy: (1) vzorky nesfarbenej zeminy (teda pôdny materiál ležiaci mimo PP farbivého roztoku) označené ako NF, (2) vzorky slabo sfarbenej zeminy z okrajov PP označené SF a (3) vzorky intenzívne sfarbenej zeminy zo zón PP farbivého roztoku označené IF.

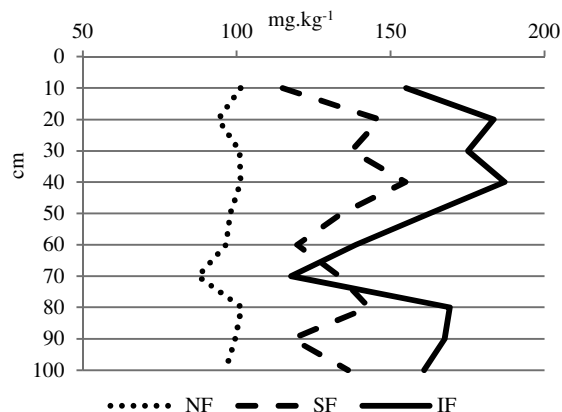
Z odobratých pôdnych vzoriek sme vykonali na objemovej báze komplexný rozbor základných fyzikálnych a chemických vlastností jemnozeme a piatich zrnitostných frakcií pôdneho skeletu s označením A – E (od zrnitostnej frakcie 2,0 mm – 2,5 mm až pod frakciu skeletu $> 7,0 \text{ mm}$).

Koncentrácie bázičných katiónov v sorpčnom komplexe jemnozeme a jednotlivých zrnitostných frakcií pôdneho skeletu sa stanovili pomocou NH_4Cl a AAS Avanta. Okrem týchto stanovení sme zrealizovali merania aktívnej pôdnej reakcie ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$), opäť osobitne na vzorkách jemnozeme a príslušných zrnitostných tried skeletu. Chemické zloženie jemnozeme a pôdneho skeletu sa stanovilo XRF analyzátorom NITON X3t Gold. Výsledky laboratórných analýz boli štatisticky vyhodnotené metódou jedno a viacfaktorovej analýzy rozptylu ANOVA, resp. boli testované Duncanovým testom v programe STATISTICA.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

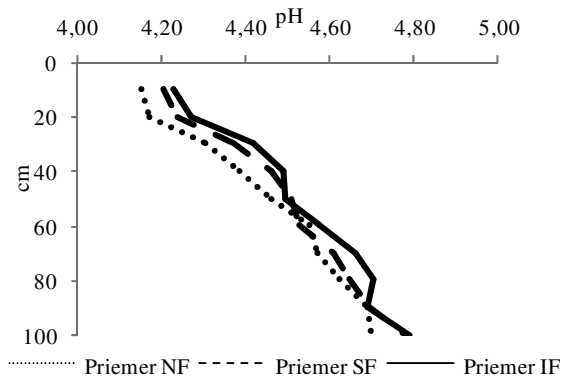
Jedným z kritérií na posudzovanie kvality odobratých vzoriek z pohľadu ich pozície k cestám PP prúdenia vody v pôde môže byť okrem vizuálne hodnotenej intenzity sfarbenia vzorky modrým farbivom Brilliant Blue aj hodnotenie koncentrácie Na^+ v študovaných vzorkách, pretože sodík je integrálnou súčasťou chemického zloženia tohto farbiva. Spomínanú skutočnosť dokumentuje obr.1, na ktorom je možné zreteľne odlíšiť vzorky zeminy s požadovými koncentraciami Na^+ (t.j. vzorky

odoberané zo zón mimo dosahu PP vody - tzv. NF vzorky) a vzorky zemín odobraných bezprostredne zo zón s PP vody (t.j. z IF zón).



Obr. 1 Koncentrácia Na^+ v sorpčnom komplexe jemnozeme v závislosti od pozície vzoriek k PP vody v pôde

V najvrchnejších častiach pôdneho profilu sme zdokumentovali najnižšie hodnoty pH v H_2O vo frakcii jemnozeme (obr. 2), ako aj v ostatných zrnitostných frakciách minerálneho podielu pôd, pričom štatistická analýza potvrdila štatisticky veľmi významnú závislosť medzi hĺbkou a hodnotami pH v H_2O ($p=0,000$), ktorá sa prejavuje nárastom hodnôt pH v H_2O s hĺbkou.

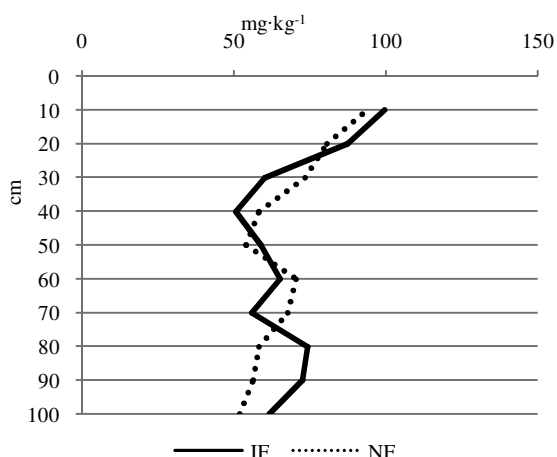


Obr. 2 Hodnoty pH v H_2O jemnozeme v pôdnom profile v závislosti od pozície k preferovaným tokom prúdenia vody v pôde, Jurášová (2013)

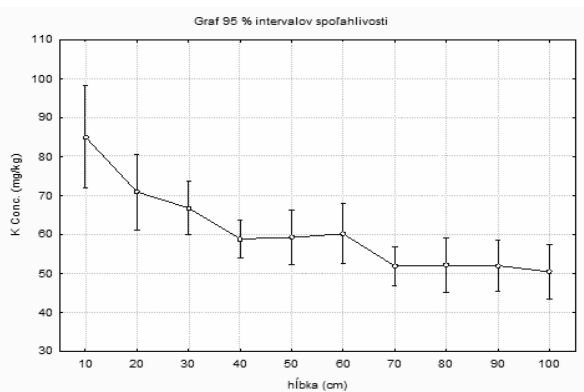
Koncentrácie K^+ v sorpčnom komplexe pôd s hĺbkou nepreukázali zásadný rozdiel v obsahoch tohto prvku medzi zónou s PP vody (IF) a zónou nedotknutou PP (NF) (obr. 3). Vplyv hĺbky na koncentráciu K^+ v sorpčnom komplexe minerálneho podielu pôd sa ukázal pri frakcii jemnozeme (obr. 4), ako aj pri všetkých zrnitostných frakciách pôdneho skeletu.

Štatisticky významný vplyv hĺbky na obsah K^+ v sorpčnom komplexe pôd sa prejavil aj na izoláciách koncentrácií K^+ sorpčného komplexu frakcie jemnozeme ($\text{cmol}_c\text{.kg}^{-1}$), premietnutých na

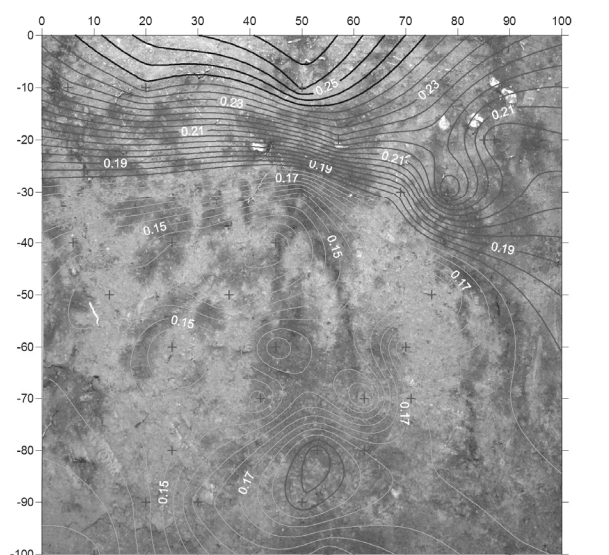
záznam odberových miest vzoriek zemín z REZu I s zdokumentovanými cestami PP vody (obr. 5).



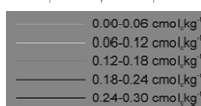
Obr. 3 Koncentrácie K v sorpčnom komplexe pôd v závislosti od pozície k preferovaným tokom prúdenia vody v pôde



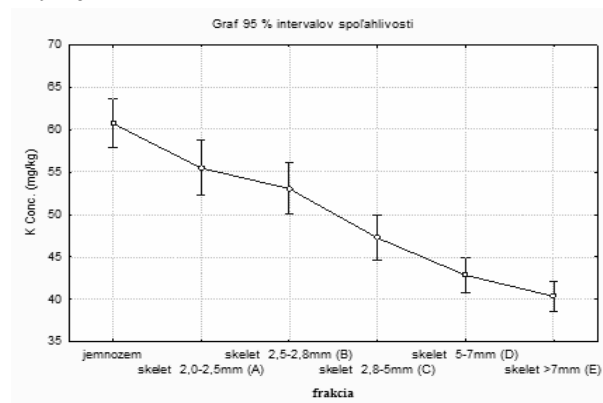
Obr. 4 Vplyv hĺbky na koncentráciu K⁺ v sorpčnom komplexe jemnozeme, Jurášová (2013)



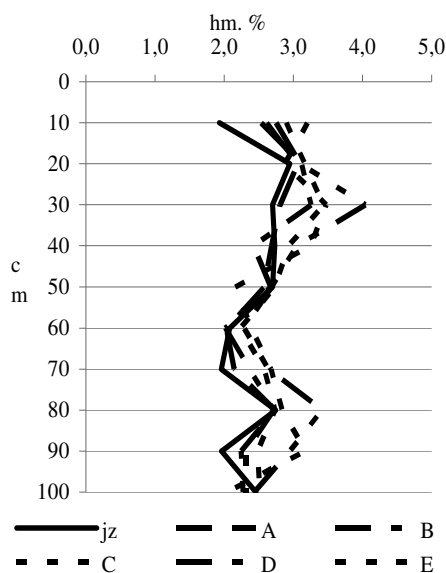
Obr. 5 Izolínie koncentrácií K⁺ (cmol·kg⁻¹) v sorpčnom komplexe frakcie jemnozeme v REZE I pôdneho profilu “Šachtičky”



Ďalšie pozoruhodné zistenia sa dotýkajú koncentrácie K⁺ v sorpčnom komplexe pôdneho skeletu podľa jednotlivých zrnitostných tried. Zistilo sa, že s nárastom zrnitosti koncentrácie K⁺ klesajú proporcionálne a štatisticky významne (obr. 6), čo indikuje, že pôdny skelet môže predstavovať potenciálnu, biologicky dostupnú zásobárňu živín komplementárnu s klasickou zásobárňou živín viazanou na frakciu jemnozeme. XRF analýza jednotlivých zrnitostných frakcií minerálneho podielu pôd zdokumentovala v najvrchnejších častiach pôdneho profilu (0–30 cm) najnižšie obsahy tohto prvku (obr. 7), a to tak vo vzorkách odobratých z IF, ako aj NF zón s tým, že s nárastom hĺbky sa koncentrácie tohto prvku zvyšujú s nárastom zrnitostného módu.



Obr. 6 Vplyv veľkosti zrnitostnej frakcie minerálneho podielu pôd na sorpciu K⁺ Jurášová (2013)



Obr. 7 Distribúcia K⁺ v pôdnom profile podľa zrnitostných frakcií pôdneho skeletu (A-D) a jemnozeme (jz) u vzoriek z NF zón, Jurášová (2013)

ZÁVER

V najvrchnejších častiach pôdneho profilu sa v minerálnom podiele pôd zaznamenali najnižšie hodnoty pH v H₂O. Preukázal sa štatisticky významný vplyv hĺbky na obsah K⁺ v sorpčnom

komplexe pôd, ktorý na prejavil na izoláciách koncentrácií K^+ v sorpčnom komplexe jemnozeme najvyššími hodnotami v najvrchnejších častiach pôdneho profilu. XRF analýza minerálneho podielu pôd však práve v tejto časti pôdneho profilu zdokumentovala najnižšie obsahy K^+ (0–30 cm), tak vo vzorkách odobratých z IF, ako aj NF zón. Takáto distribúcia draslíka medzi minerálnym podielom pôd a sorpčným komplexom je príkladom pôsobenia dvoch antagonistických procesov:

(a) procesov zvetrávania pôdneho skeletu vedúcich k uvoľňovaniu prvkov z minerálnych fáz do pôdných roztokov na strane jednej a

(b) následných procesov fixácie prvkov uvoľnených procesmi zvetrávania (v kationovej forme) v sorpčnom komplexe na strane druhej.

Rozpor medzi najvyššími koncentraciami K^+ v sorpčnom komplexe minerálneho podielu pôd a najnižšími hodnotami pH v H_2O zdokumentovanými v tých istých častiach pôdneho profilu možno objasniť tým, že minimálne časť K^+ viazaná v sorpčnom komplexe pôd má svoj pôvod vo vymytí tohto prvku z rozloženého materialu z nadložných organických horizontov.

Pod'akovanie: Táto 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

- Beven, K.J., 1991:** Modeling preferential flow: an uncertain future? In: Gish & Shirmohammadi (eds.): Preferential Flow. American Society of Agricultural and Biological Engineers, St. Joseph, Michigan, 1–11
- Bogner, C., Borken, W., Huwe, B., 2012:** Impact of preferential flow on soil chemistry of a podzol. *Geoderma*, 175–176, 37–46
- Bundt, M., Jaggi, M., Blaser, P., Siegwolf, R., Hagedorn, F., 2001(a):** Carbon and nitrogen dynamics in preferential flow paths and matrix of a forest soil. *Soil Science Society of America Journal*, 65, 1529–1538
- Bundt, M., Widmer, F., Pesaro, M., Zeyer, J., Blaser, P., 2001(b):** Preferential flowpaths: biological 'hot spots' in soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 33, 729–738
- Dekker, L. & Ritsema, C., 2000:** Wetting patterns and moisture variability in water repellent Dutch soils. *Journal of Hydrology*, 231, 148–164
- Gerke, H.H., 2006:** Preferential flow descriptions for structured soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169, 382–400
- Hagedorn, F. & Bundt, M., 2002:** The age of preferential flow paths. *Geoderma*, 108, 119–132
- Flury, M. & Flühler, H., 1995:** Tracer characteristics of Brilliant Blue FCF. *Soil Science Society of America Journal*, 59, 22–27
- Heijden, G., Legout, A., Pollier, B., Bréchet, C., Ranger, J., Dambrine, E., 2013:** Tracing and modeling preferential flow in a forest soil potential impact on nutrient leaching. *Geoderma*, 195–196, 12–22
- Göttlein, A. & Manderscheid, B., 1998:** Spatial heterogeneity and temporal dynamics of soil water tension in a mature Norway spruce stand. *Hydrological Processes*, 12, 417–428
- Jurášová, E. & Homolák, M., 2012:** Vplyv preferovaného prúdenia na redistribúcie živín v pôdnom profile. In: Jurkovič, L., Slaninka, I., Ďurža, O. (eds.). *Geochémia 2012, Zborník vedeckých príspevkov z konferencie*, Bratislava, 61–65
- Jurášová, E., 2013:** Zvetrávanie skeletu ako proces ovplyvňujúci látkovo-energetické toky a stav pôdy. Dizertačná práca. LF TU vo Zvolene, 139s.
- Köhne, J.M., 2005:** Mini suction cups and water-extraction effects on preferential solute transport. *Vadose Zone Journal*, 4, 866–880
- Kung, K.J.S., 1990:** Preferential flow in a sandy vadose zone. 1. Field observation. *Geoderma*, 46, 51–58
- Lipsius, K. & Durner, W., 2005:** Auswirkungen von präferentiellm Transport auf die Sickerwasserbe-probung in einem hydrophoben Sandboden – Tracerexperimente und Stofftransportsimulationen. *Altlasten Spektrum* 4/2005, 210–216
- Netto, A.M., Pieritz, R.A., Gaudet, J.P., 1999:** Field study on the local variability of soil water content and solute concentration. *Journal of Hydrology*, 215, 23–37
- Pruess, K., 1998:** On water seepage and fast preferential flow in heterogeneous, unsaturated rock fractures. *Journal of Contaminant Hydrology* 30, 333–362
- Ritsema, C.J. & Dekker, L.W., 2000:** Preferential flow in water repellent sandy soils: principles and modeling implications. *Journal of Hydrology*, 231, 308–319 (spec. iss.)
- Schiller, I., Renger, M., Plagge, R., Riek, W., Wessolek, G., 1994:** Räumliche Variabilität von Wasserhaushaltsparametern in Kiefern-Eichen-Forsten im Berliner Grunewald. *Senatsverwaltung Berlin, Germany*, p. 82
- Schoen, R., Gaudet, J.P., Bariac, T., 1999:** Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions. *Journal of Hydrology*, 215, 70–81

GEOFYZIKÁLNE A GEOCHEMICKÉ ROZHRAŇIA V SVAHOVINÁCH A ICH VÝZNAM PRE PRIESTOROVÚ VARIABILITU PÔDNYCH TYPOV, SUBTYPOV A DRUHOV

Juraj Bebej*, Marián Homolák, Juraj Gregor, Jaroslav Škvarenina

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

** bebej@tuzvo.sk, homolak@tuzvo.sk, gregor@tuzvo.sk, skvarenina@tuzvo.sk*

Úvod

Každá realizácia podrobného pedologického výskumu nesie v sebe otázky o úlohu a pôsobení podpovrchových štruktúr a objektov na interpretáciu výsledkov získaných tradičnými metodologickými postupmi. Z tohto pohľadu však neprekvapuje, že využitie geofyzikálnych metód v pedológii má svoje pevné miesto, či už vo forme hlavného nástroja (Drlička & Kanda, 1988; Gregor, 1991; Capuliak et al., 2010), alebo pomocného prostriedku vedeckého výskumu (Ahmed et al., 2012). Cieľom predloženého príspevku je poukázať na súvis priestorových informácií prinášaných geofyzikálnymi metódami s detailnými geochemickými, hydrologickými a inými zdrojmi údajov.

Na túto skutočnosť upozornil Gerke (2006) z pohľadu stanovovania implikácií preferovaného prúdenia vody v pôde na výpočet bilacie živín. Z pohľadu tohto autora akákoľvek interpretácia bodových meraní bez poznania príčin a zdrojov variácií štruktúrnych a textúrnych znakov pôdy v priestore, predovšetkým vo vzťahu k cestám pohybu vody v pôde, je problematická a vysoko nesystémová.

Príkladom limitov detailného geochemického výskumu pôd je dizertačná práca Jurášovej (2013), v ktorej autorka špecifikovala úlohu a význam preferovaného prúdenia vody v pôde na distribúciu živín v pôde, ako aj procesy vnútro-pôdneho zvetrávania. Výsledky zdokumentované v tejto práci poukázali na existenciu špecifických geochemických rozhraní v pôdnom profile, ktoré bolo možné interpretovať viacerými spôsobmi: (a) svahovými pohybmi, (b) laterálnym prúdením vody v svahovinách, (c) štruktúrnymi nehomogenitami svahovín a (d) ich vzájomnou kombináciou. Cieľom predloženej práce je hľadať odpoveď na načrtnuté otázky a takto nadviazať na výsledky práce Jurášovej (2013).

Ako vyplýva z predchádzajúcich údajov, samotná realizácia geofyzikálnych meraní v okolí experimentálnej plochy prebehla “ex-post” po detailnom geochemicko-mineralogickom štúdiu Jurášovej (2013), čo z hľadiska metodologického

predstavuje odchýlku od štandardných postupov a v určitom momente skomplikovalo samotné geofyzikálne merania a kvalitu záznamov týchto meraní.

METODIKA

Na štúdium geofyzikálnych rozhraní v okolí experimentálnej študijnej plochy sme aplikovali dve geofyzikálne metódy. Prvou z nich bola elektrická rezistivná tomografia (ERT) ARES od firmy Geofyzika Brno, ktorá predstavuje geofyzikálnu metódu na zobrazovanie podpovrchových štruktúr pomocou elektrických meraní na realizovaných na zemskom povrchu systémom elektród. Spomínané elektródy môžu byť usporiadané v rôznej konfigurácii, napr. s potenciálovými elektródami umiestnenými medzi prúdovými elektródami (Wennerova, resp. Schlumbergerova konfigurácia), resp. môžu byť usporiadané priebežne (dipól-dipól a pól-pól konfigurácia). Parameter meraný touto metódou je elektrická rezistivita [Ω m], ktorá v hrubom priblížení kvantifikuje elektrický odpor prostredia voči pohybu elektrického prúdu. Výstupom meraní tejto geofyzikálnej metódy je tzv. pseudorez s hodnotami zdanlivej rezistivity, z ktorých sa procesom inverzie vypočítajú hodnoty reálnej rezistivity znázornené v 2D reze. Nekonsolidované sedimenty a pôdy sa v porovnaní s magmatickými a metamorfovanými hodnotami vyznačujú nízkymi hodnotami elektrickej rezistivity, čo je dôsledkom vysokých hodnôt pórovitosti, vysokého obsahu vody, koncentrácie rozpustených solí v pôdnych roztokoch a prítomnosti ílových minerálov v tomto type prírodnín. Z uvedených dôvodov na klasických pôdnych profiloch možno pozorovať nárast hodnôt rezistivity s hĺbkou.

Georadar (GPR) predstavuje ďalšiu modernú geofyzikálnu metódu založenú na vysielaní elektromagnetického žiarenia prostredníctvom vysielateľa a následnej detekcii odrazených vln od podzemných objektov prostredníctvom antény. Detekcia objektov v podpovrchových štruktúrach závisí od kvantitatívnych rozdielov v hodnotách dielektrickej konštanty medzi analyzovaným

objektom a jeho okolím. Hĺbkový dosah tejto metódy je determinovaný hodnotami elektrickej vodivosti (permitivity) študovaného prostredia, frekvencie elektromagnetického žiarenia a jeho intenzitou. Vo všeobecnosti platí, že základným limitom aplikácie tejto metódy je hodnota elektrickej vodivosti – so zvyšovaním hodnoty tohto parametra sa znižuje penetračná hĺbka elektromagnetického žiarenia v dôsledku jeho premeny na teplo. Z pohľadu frekvencie žiarenia vyššie frekvencie podávajú detailnejšie rozlíšenie štruktúrnych nehomogenít, avšak penetračná hĺbka žiarenia (a tým aj hĺbkový dosah) sa znižuje. V porovnaní s metódou ERT je teda georadarová metóda mimoriadne efektívnou komplementárnou metódou na mapovanie podpovrchových štruktúr. V našom prípade sme na štúdium použili georadarový systém Easy Locator od spoločnosti MALÅ GPR (Švédsko) vybavený dvoma anténami 500 MHz (Shallow) a 350 MHz (Mid). Výsledkom merania je radarogram, v ktorom sú znázornené signatúry rôzneho tvaru – v závislosti od tvaru, rozloženia a orientácie podzemných objektov.

Názov pôdneho horizontu	Hĺbk a (cm)	Opis pôdneho horizontu
Pokryvkový horizont <i>O_o</i>	subhorizont <i>O_{oi}</i>	1,5 – 7,0 listnatý a ihličnatý opad (listy, konáriky, šišky...)
	subhorizont <i>O_{of}</i>	0,5 – 1,5 drvina z listnatých a ihličnatých drevín
	subhorizont <i>O_{oh}</i>	0,0 – 0,5 melina z listnatých a ihličnatých drevín
Povrchový horizont <i>Au</i>	horizont <i>Au</i>	0 – 5,0 umbrický, tmavohnedý, piesčito-hlítny, vlhký, jemne odrobinkovitý, kyprý, skelet veľkosti štrku cca 5 %, stredne prekorený, zjavný prechod do <i>B_v</i> horizontu
Podpovrchové horizonty <i>B_v</i>	<i>B_{vp1}</i> horizont	5 – 20 podpovrchový kambický, vymytý, ochudobnený o seskvioxidy
	<i>B_{vs1}</i> horizont	20 – 40 podpovrchový kambický, obohatený o seskvioxidy
	<i>B_v</i> horizont	40 – 70 podpovrchový kambický pôvodný
	<i>B_{vp2}</i> horizont	70 – 90 podpovrchový kambický, vymytý, ochudobnený o seskvioxidy
	<i>B_{vs2}</i> horizont	90 – 110 podpovrchový kambický, obohatený o seskvioxidy
Substrátový horizont <i>C₁</i>	horizont <i>C₁</i>	110 + bledohnedý (po belavej svetlej bridlici?), piesčitý, až 70% navetráľého skeletu (bridlice), vlhký, uľahnutý. materský substrát: svahovina z pestrých bridlíc, zlepencov, brekcií, kremencov, pieskocov a lokálne valínov leukokrátnych granitoidov K- živcami.

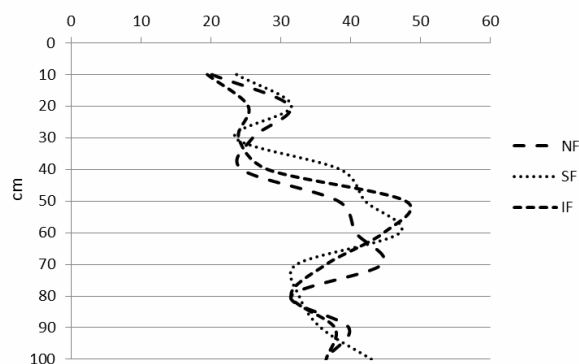
Tab. 1 Opis pôdneho profilu na experimentálnej študijnej ploche Šachtičky Jurášová (2013)

Z pohľadu geochemických a fyzikálnych rozhraní detekovaných na experimentálnej študijnej ploche sa odvolávame na niektoré výsledky práce Jurášovej (2013) ako aj na niektoré ďalšie rozboru a analýzy, ktoré sme získali dodatočne pri

spracovávaní pôdnych vzoriek. Charakteristiky záujmového územia sú uvedené v práci Jurášová a Homolák (2012), upresnenú charakteristiku pôdneho profilu uvádzame v tab. 1, metodologické postupy sú špecifikované v práci Jurášová a Homolák (2012), Jurášová (2013) a niektoré kľúčové zistenia aj v príspevku Bebej et al. (2013 – v tomto zborníku).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky štúdia skeletnatosti (v obj. %) pôd z jednotlivých rezov pôdneho profilu na experimentálnej študijnej ploche sú uvedené na obr. 1, z ktorého vyplýva, že cca v 40 cm dochádza k dramatickému nárastu skeletnatosti, bez ohľadu na prítomnosť preferovaných ciest prúdenia vody v pôde (NF-nesfarbená zóna, SF-stredne sfarbená a IF-zóna intenzívne sfarbená indikátorovým farbivom).



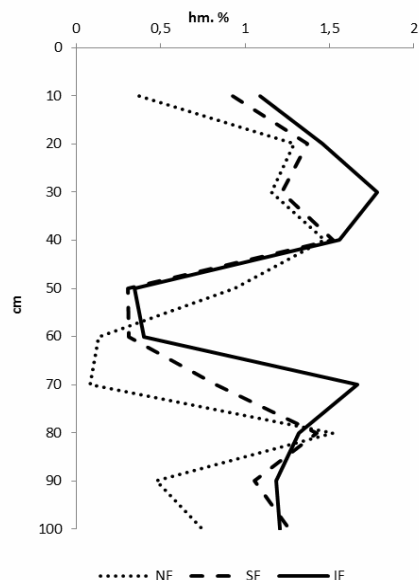
Obr. 1 Percentuálne zastúpenie pôdneho skeletu v pôdnom profile na experimentálnej študijnej ploche Šachtičky (obj. %, bez zarátania skeletu s veľkosťou > 10 mm). Poznámka: IF - zóna intenzívne sfarbená indikátorovým farbivom (t.j. zóna s preferovaným prúdením vody), SF - stredne sfarbená zóna, NF - nesfarbená zóna)

Štúdium chemického zloženia jemnozeme a jednotlivých zrnitostných frakcií pôdneho skeletu XRF-analýzou (NITON-XL3t Gold) odobratých z jednotlivých rezov pôdneho profilu podľa ich lokalizácie k preferovaným tokom pohybu vody v pôde ukázalo, že pri Al (obr. 2), Si, Fe, Ca a K možno s hĺbkou pozorovať prakticky analogické trendy – nárast koncentrácií týchto prvkov s hĺbkou (do cca 40 cm), dramatický pokles v koncentráciách v hĺbkovom intervale 40–70 cm, ktorý je v hĺbkach > 70 cm sprevádzaný skokovitým nárastom obsahov týchto prvkov.

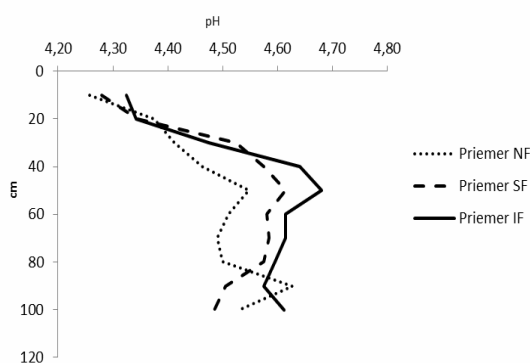
Analogické „skokovité“ zmeny sme zdokumentovali pri štúdiu hodnôt pH v H₂O v jednotlivých zrnitostných frakciách minerálneho podielu pôd (Jurášová, 2013). Odrazom tejto skutočnosti je zmena sklonu kriviek pH v H₂O pozorovaná predovšetkým vo vzorkách odobratých

z IF zóny. Získané výsledky dokumentujú prítomnosť dvoch kvalitatívne odlišných zón v študovanom pôdnom profile:

- zóny s intenzívnymi prejavmi vnútro-pôdneho zvetrávania (0 – 40 až 50 cm)
- zóny 50 cm a hlbšie, v ktorej došlo k zvratu sklonu kriviek hodnôt pH v H₂O prakticky vo všetkých zrnitostných frakciách minerálneho podielu pôd (obr. 3).



Obr. 2 Hmotnostné percentá Al vo frakcii jemnozeme v pôdnom profile experimentálnej študijnej plochy Šachtičky, Jurášová (2013)

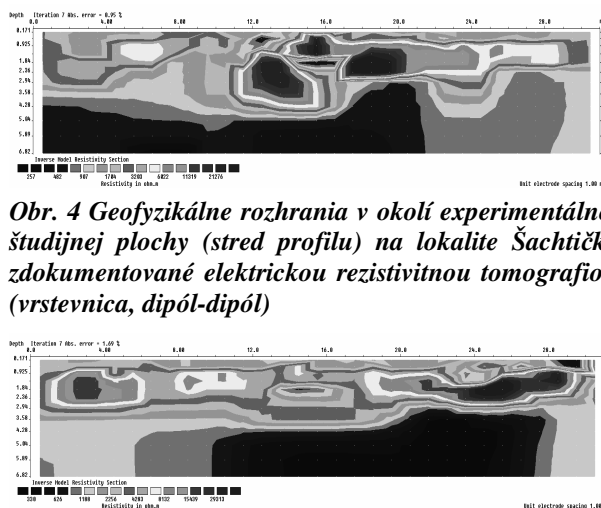


Obr. 3 Variácia hodnôt pH v H₂O v zrnitostnej frakcii pôdneho skeletu "A" (2,0–2,5 mm) s hĺbkou v závislosti od príslušných kategórií prúdenia vody v pôde (IF, SF a NF), Jurášová (2013)

Na základe vyššie uvedených údajov možno konštatovať, že hĺbkový interval cca 40–70 cm predstavuje bližšie nešpecifikované rozhranie, v ktorom sa zlievajú preferované cesty prúdenia vody v pôde do nehomogénnej, intenzívne modro zafarbenej zóny, z ktorej do spodných častí pôdneho profilu "vyvierajú" ďalšie zóny preferovaného prúdenia vody lievikovitého až lalokovitého tvaru vertikálnej orientácie.

Z vyššie uvedených údajov možno vysloviť predpoklad o tom, že v spodnej časti pôdneho profilu je odkrytý profil kambizeme podzolovej, ktorý bol neskôr svahovými pohybmi prekrytý svahovinami analogického zloženia ako sú tie, na ktorých sa vyvinul pôdny typ odkrytý v hĺbke 70 cm a hlbšie.

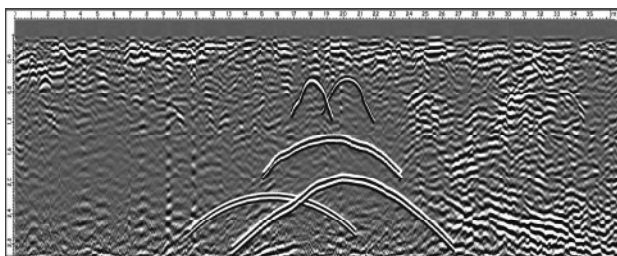
Aplikácie metód elektrickej rezistivnej tomografie (ERT) v profiloch orientovaných po vrstevnici, ako aj po spádnicí, v bezprostrednom okolí experimentálnej študijnej plochy priniesli zvrát v pohľadoch na charakter rozhrania v hĺbke 40–70 cm.



Obr. 4 Geofyzikálne rozhrania v okolí experimentálnej študijnej plochy (stred profilu) na lokalite Šachtičky zdokumentované elektrickou rezistivnou tomografiou (vrstevnica, dipól-dipól)

Obr. 5 Geofyzikálne rozhrania v okolí experimentálnej študijnej plochy (spodná časť profilu) na lokalite Šachtičky zdokumentované elektrickou rezistivnou tomografiou (spádnicia, usporiadanie elektród dipól-dipól, pravá časť profilu je vzhľadom k ľavej časti profilu vo výškovom prevýšení cca 7,5 metra)

Inverzné 2D rezy rezistivity (obr. 4 a 5) zdokumentovali v okolí experimentálnej študijnej plochy prítomnosť nezakorenených telies šošovkovitého tvaru s hodnotami rezistivity v intervale hodnôt 11 000 – 30 000 Ωm, ktoré "plávajú" na svahovinách s hodnotami rezistivity v rozmedzí hodnôt 300 – 1 000 Ωm. Na základe výsledkov geofyzikálnych meraní bolo toto rozhranie na experimentálnej študijnej ploche identifikované v hĺbke 0,4–0,7 m. Radarogram získaný meraním GPR v línii po vrstevnici v tesnom okolí experimentálnej študijnej plochy poukázal na prítomnosť slabo vyvinutých signatúr v hĺbkach 0,7 m a hlbšie a skokovitú zmenu elektrickej vodivosti prostredia na rozhraní 0,4–0,7 m (obr. 6). Na nízkej kvalite radarogramu sa podpísala prítomnosť pôdnej sondy s rozmerom 1m x 1m x 1m, ktorá zabránila kvalitnému odrazu elektromagnetického žiarenia od podpovrchových geofyzikálnych rozhraní (a preto signatúry viditeľné na obr. 6 boli zvýraznené dodatočnou úpravou záznamu).



Obr. 6 Geofyzikálne rozhrania v okolí experimentálnej štúdienej plochy na lokalite Šachtičky zdokumentované georadarovým systémom (vrstevnica, anténa shallow, pôdna sonda na experimentálnej štúdienej ploche lokalizovaná v strede profilu)

ZÁVER

Aplikácia geofyzikálnych metód na experimentálnej štúdienej ploche Šachtičky pomohla identifikovať príčiny geochemických rozhraní identifikovaných v práci Jurášovej (2013) v hĺbke cca 40–70 cm. Na základe výsledkov meraní ERT a GPR možno predpokladať, že príčinou týchto rozhraní sú okrajové časti silne zvetraných šošovkovitých telies pestrofarebných bridlíc (červenkastej a zelenkastej farby), výrazne alkalického zloženia (v porovnaní s kyslými kremencami až pieskovecami tvoriacimi materský substrát okolitých svahovín).

Šošovkovité telesá pestrofarebných bridlíc „plávajúce“ na vysokopórovitých zvodnených, resp. ílovitých svahovínach, vnášajú do svahovín budujúcich študované územie špecifické charakteristiky, prejavujúce sa okrem iného prítomnosťou špecifických pôdnych typov, subtypov a druhov (kambizemí až kambizemí podzolových), ktoré sa z hľadiska obsahu nutričov výrazne odlišujú od prevládajúceho pôdneho typu podzolov vystupujúcich v predmetnom území na zvetralinách kremencov a pieskovecov špaňodolinského súvrstvia.

Za pozoruhodné zistenie možno považovať prítomnosť zón s nízkymi hodnotami rezistivity (v priemere okolo 300 Ω m) vystupujúcimi v bezprostrednom podloží, resp. v okrajových častiach šošoviek s vysokými hodnotami rezistivity (obr. 4 – stredná časť profilu v inverznom 2D reze rezistivity), čo potvrdzuje predpoklady Pruess (1998) o významnej úlohe subhorizontálnych bariér v pôdnom prostredí na vznik preferovaného prúdenia vody v pôde.

Výsledky tejto práce dokázali, že realizácia geofyzikálnych meraní musí predchádzať odberom pôdnych vzoriek. V opačnom prípade možno očakávať, že pôdne sondy a ostatné zrealizované deštruktívne terénne práce môžu zhoršiť čitateľnosť záznamov geofyzikálnych meraní (vid' obr. 6).

Pod'akovanie: Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0423-10. V experimentálnej časti výskumu vznikla táto práca 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

- Ahmed, Y.A.-R., Pichler, V., Homolák, M., Gömöryová, E., Nagy, D., Pichlerová, M., Gregor, J., 2012:** High organic carbon stock in a karstic soil of the Middle-European Forest Province persists after centuries-long agroforestry management. *European Journal of Forest Research*, Vol. 131, (6), 1669–1680. Bebej, J. & Jurášová, E., 2012: Vybrané chemické a fyzikálne vlastnosti pôdneho skeletu a ich interpretácia. In: Jurkovič, Slaninka, Ďurža (eds.). *Geochémia 2012*, Zborník vedeckých príspevkov z konferencie, Bratislava, 8–12
- Drlička, R. & Kanda, J., 1988:** Geofyzikálny prieskum Experimentálne ekologické stacionárium Kováčová. ZS č. 871860, Geofyzika n.p. Brno, 19 s.
- Gregor, J., 1991:** Množstvo vody v pôde v podmienkach bukoveho ekosystému. *Lesnícky časopis*, 37, č. 3, 175–185
- Capuliak, J., Pichler, V., Flühler, H., Pichlerová, M., Homolák, M., 2010:** Beech forest density control on the dominant water flow types in andic soils. *Vadose Zone Journal*, vol. 9, 3, 747–756
- Jurášová, E. & Homolák, M., 2012:** Vplyv preferovaného prúdenia na redistribúciu živín v pôdnom profile. In: Jurkovič, Slaninka, Ďurža (eds.). *Geochémia 2012*, Zborník vedeckých príspevkov z konferencie, Bratislava, 61–65
- Jurášová, E., 2013:** Zvetrávanie skeletu ako proces ovplyvňujúci látkovo-energetické toky a stav pôdy. [Dizertačná práca]. Technická univerzita vo Zvolene, Lesnícka fakulta, Katedra prírodného prostredia. 139 s.
- Pruess, K., 1998:** On water seepage and fast preferential flow in heterogeneous, unsaturated rock fractures. *Journal of Contaminant Hydrology*, 30, 333–362
- Šály et. al., 2000:** Morfogeneticky klasifikačný systém pôd Slovenska. VÚPOP Bratislava, Societas pedologica slovacica, Bratislava, ISBN 80-85361-70-1, 76 s.

VPLYV MIKROBIÁLNYCH PROCESOV NA MOBILITU Bi(III)

Katarína Boriová¹, Martin Urík^{1*}, Slavomír Čerňanský², Peter Matúš¹, Marek Bujdoš¹

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

¹ Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, ² Katedra environmentálnej ekológie; * urik@fns.uniba.sk

ÚVOD

Bizmut je intenzívne využívaným prvkom, ale najmä vďaka jeho nízkej toxicite sú štúdie o mobilite bizmutu v prostredí veľmi zriedkavé. Široká škála použitia bizmutu a jeho zlúčenín však zvyšuje šance na expozíciu týmto prvkom a je potrebné zvážiť jeho ďalšie skúmanie (Yang et Sun, 2011).

Mobilita každého prvku v biogeochemických cykloch je ovplyvnená mnohými faktormi, vrátane mikrobiálnej aktivity. V tejto práci sme sa zamerali na biovolatilizáciu, bioakumuláciu a biosorpciu bizmutu, tieto procesy sú taktiež dôležitou súčasťou kolobehu prvkov.

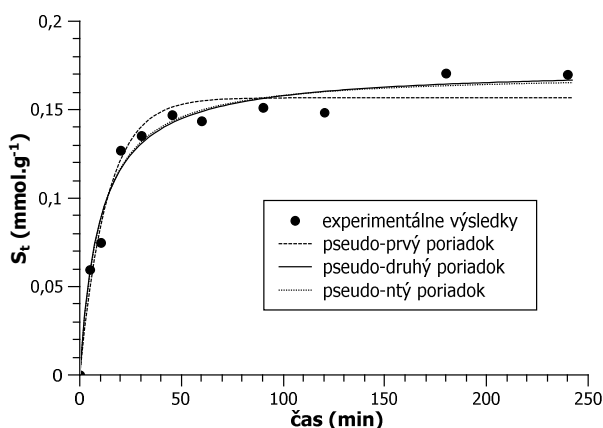
METODIKA

Experimenty bioakumulácie a biovolatilizácie boli realizované v Erlenmeyerových bankách so Sabouraudovým živným médiom obohateným o roztok $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v rôznych koncentráciách ($4 - 240 \mu\text{mol.l}^{-1}$). Živné médium bolo naočkované konídiami zo 7-dňových kultúr *A. clavatus* kultivovaných na šikmom agare. Experimenty prebiehali 30 dní za laboratórnych podmienok. Po uplynutí 30 dní bola vzniknutá biomasa odstránená filtráciou, vysušená a rozložená v autoklávoch pri 160°C . Obsah bizmutu v biomase bol stanovený použitím optickej emisnej spektroskopie s indukčne viazanou plazmou (ICP OES). Množstvo biovolatilizovaného bizmutu bolo vypočítané nepriamo, ako rozdiel medzi počiatočným množstvom bizmutu v roztoku a sumou množstva prvku v biomase, v roztoku po kultivácii a v nerozpustnom zvyšku.

Biosorpčné experimenty boli realizované v Erlenmeyerových bankách za stáleho trepania (120 ot.min^{-1}). V bankách bol roztok bizmutu v rôznych počiatočných koncentráciách ($0,1 - 2 \text{ mmol.l}^{-1}$) a peletizovaná biomasa *A. clavatus*. Experimenty boli realizované v časovom intervale 0–240 min. Obsah Bi v roztoku po biosorpcii bol stanovený metódou ICP OES. Reakčná kinetika bola hodnotená modelmi pseudo-prvého, pseudo-druhého a pseudo-ntého poriadku. Langmuirova a Freundlichova izoterma boli použité na hodnotenie rovnovážnych dát biosorpcie.

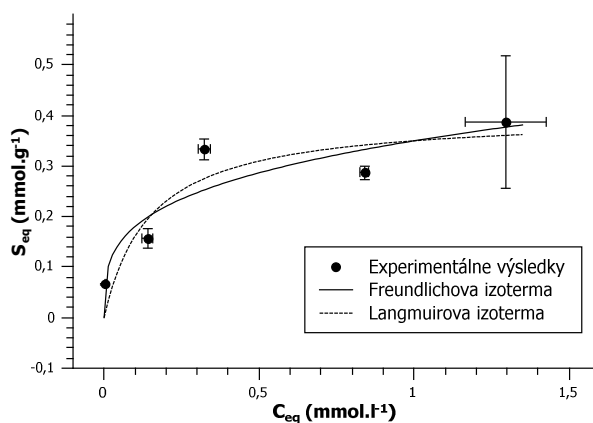
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kinetika biosorpcie bola hodnotená modelmi pseudo-prvého, pseudo-druhého a pseudo-ntého poriadku. Rovnováha bola dosiahnutá už po 50 min. biosorpcie (obr. 1).



Obr. 1 Kinetika biosorpcie Bi(III) na biomase *A. clavatus* (počiatočná konc. Bi(III) $0,39 \text{ mmol.l}^{-1}$)

Adsorpčné izotermy, vyjadrené z experimentálnych výsledkov biosorpcie Bi(III), sú uvedené na obr. 2. Maximálna sorpčná kapacita (S_{max}), vyjadrená z Langmuirovej izotermy, bola $0,40 \text{ mmol.l}^{-1}$. Hodnota Freundlichovej konštanty bola približne $0,35 \text{ mmol.g}^{-1}$. Sorpčná kapacita fungálnej biomasy je účinnejšia než polymérne sorbenty napr. modifikovaná polyuretánová pena, ktorej sorpčná kapacita bola $0,19 \text{ mmol.g}^{-1}$ (El-Shahawi et al., 2012).

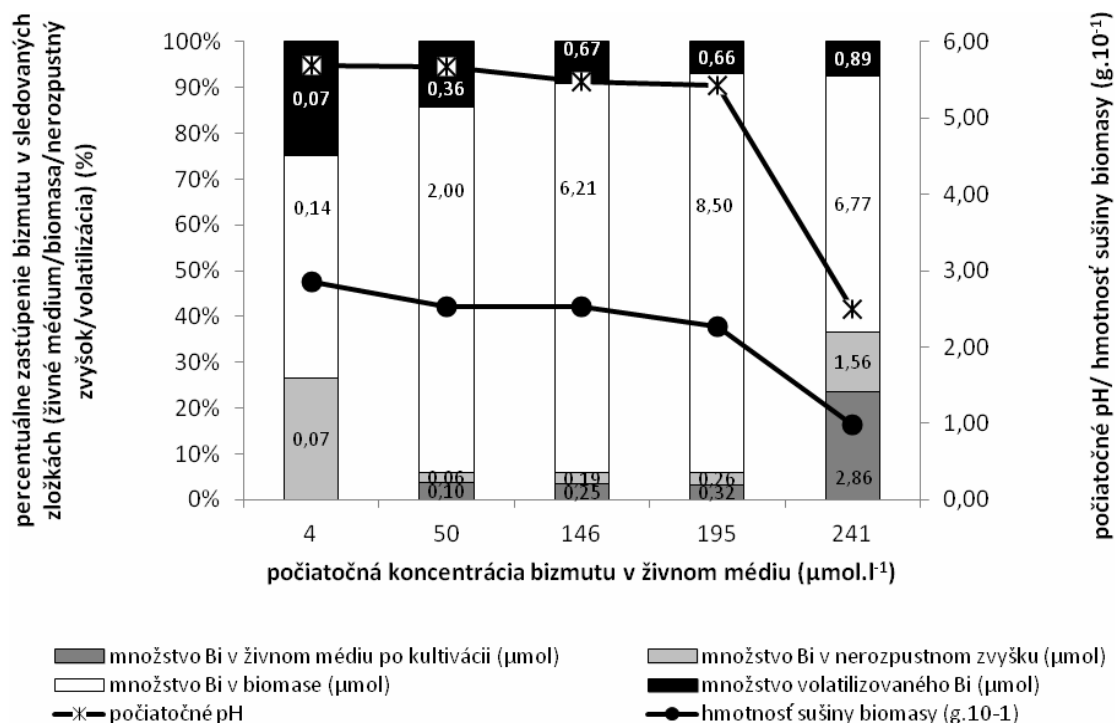


Obr. 2 Sorpcia Bi(III) na biomase *A. clavatus*, $\pm \text{SD}$

Najvyššia bioakumulačná kapacita bola $69,5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ sušiny pri počiatkovej koncentrácii $240 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, čo reprezentuje $6,77 \mu\text{mol}$ absolútneho množstva bizmutu (obr. 3).

Pred aj po ukončení experimentu bola v systéme meraná hodnota pH živného média. Prostredie z mierne kyslého (pH 5,6) prešlo počas kultivácie do zásaditého (pH 6,5–8), teda

metabolity *A. clavatus* boli zásaditého charakteru. Najvyššia účinnosť biovolatilizácie (25 %) bola pri najnižšej aplikovanej koncentrácii. Celková suma volatilizovaného bizmutu sa zvyšuje so stúpajúcou koncentráciou takmer lineárne a najvyššie volatilizované množstvo Bi bolo $0,89 \text{ mmol}$ (obr. 3).



Obr. 3 Bioakumulácia a biovolatilizácia Bi (III) mikrobiálnou biomasou *A. clavatus*

ZÁVER

Maximálna dosiahnutá bioakumulačná kapacita biomasy *A. clavatus* bola $69,5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Bioakumulačná kapacita stúpala so stúpajúcou počiatkovou koncentráciou. Reakčná kinetika biosorpcie bola hodnotená modelmi pseudo-prvého, pseudo-druhého a pseudo-ntého poriadku, pričom priebeh reakcie najlepšie opisoval model pseudo-druhého poriadku. Rovnováha bola dosiahnutá už po 50 min. biosorpcie. Maximálna sorpčná kapacita biomasy *A. clavatus* bola $0,40 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporená grantmi VEGA 1/0778/11, VEGA 1/0860/1 a VEGA 1/1155/12.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Yang, N., Sun, H., 2011: Bismuth: Environmental Pollution and Health Effects. In: Jerome O. Nriagu (Ed.). Encyclopedia of Environmental Health. Elsevier, Burlington, p. 414.
- El-Shahawi, M.S., Al-Sibaai, A.A., Al-Saidi, H.M., Assirey, E.A., 2012: Fast, Selective Removal and Determination of Total Bismuth (III) and (V) in Water by Procaine Hydrochloride Immobilized Polyurethane Foam Packed Column Prior to Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry. In: Zafar F., Sharmin E. (eds.) Polyurethane, InTech, p. 281.

PRIEBEŽNÉ VÝSLEDKY 3D VIZUALIZÁCIE ZÓN ZRUDNENIA V KORELÁCII S KREMENNÝM ŽILNÍKOM A VÝSKYTOM ALTERAČNÝCH ZÓN

Jana Brčeková¹, Michal Jánošík¹, Peter Koděra¹, Peter Uhlík¹, Adrián Bíroň²

¹ Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie
Mlynská dolina, Bratislava, mjanosik1@gmail.com

² Slovenská akadémia vied, Geologický ústav, pracovisko Banská Bystrica, Ďumbierska 1, Banská Bystrica

ÚVOD

Ložisko Biely vrch je jediný Au-porfýrový systém s ekonomickými zásobami zlata v Západných Karpatoch. Au-porfýrové ložiská sú relatívne novým typom porfýrových ložísk a ich význam vo svete narastá. Na Slovensku bol tento typ mineralizácie objavený len nedávno, v roku 2006, firmou EMED Mining Ltd. Pri výpočte zásob sa zistilo, že ložisko obsahuje bilančné obsahy zlata v kategórii zásob Z-2 (17,031 mil. ton rudy pri obsahu 0,82 g/t zlata) a v kategórii zásob Z-3 (14,497 mil. ton pri 0,76 g/t zlata; www.emed-slovakia.com).

Ložisko sa nachádza v centrálnej zóne stredno-miocénneho andezitového stratovulkánu Javorie, vo východnej časti stredoslovenských neovulkanitov. Materská intrúzia dioritového až andezitového porfýru je umiestnená v andezitových vulkanických horninách. Hostiteľské horniny na ložisku sú výrazne ovplyvnené premenami, dominuje premena 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).

Zlatá mineralizácia sa vyskytuje v okolí kremenných žiliek a jej prítomnosť bola zaznamenaná prieskumnými vrtmi aj v hĺbke 750 m. K-silikátová a Ca-Na premena situovaná v centrálnej časti porfýrovej intrúzie je pravdepodobne primárnym zdrojom zlata, avšak časť zlata bola pravdepodobne remobilizovaná mladšími fluidami spôsobujúcimi strednú a pokročilú argilitizáciu (Bakoš et al., 2011; Kozák et al., 2013). Mineralizácia s najvyšším obsahom zlata sa zvyčajne vyskytuje v okolí kremenných žiliek v alterovaných horninách spolu s illitom, illit-smektitom, chloritom, K-živcom a magnetitom (Koděra et al., 2010).

Základným cieľom tohto príspevku je 3D a 2D vizualizácia premien typu pokročilej argilitizácie, strednej argilitizácie, K-silikátovej a Ca-Na silikátovej premeny vo vybraných vrtoch a ich korelácia s kremenným žilníkom, distribúciou prvkov a zón zrudnenia pomocou programu Encom Discover 3D.

METODIKA

Charakterizácia študovaných vzoriek bola realizovaná RTG práškovou difrakčnou analýzou neorientovaných celohorninových preparátov a orientovaných preparátov flovej frakcie. Analýzy boli vykonané na difraktometri Philips PW 1710 (CuK α žiarenie s grafitovým monochromátorom). Vzorky pre kvantitatívnu analýzu boli mleté v mlyne McCrone Micronising Mill s vnútorným štandardom Al₂O₃. Kvantitatívna analýza bola prevedená z RTG difrakčných údajov programom RockJock11 (Eberl, 2003). Pre tento typ analýzy boli vybrané vzorky z vrtoch uklonených v smere Z-V, V-Z (DVE-10, DVE-29) a S-J, J-S (DVE-51, DVE-52).

Podkladom na vizualizáciu pomocou GIS je databáza poskytnutá firmou EMED, ktorá obsahuje podrobné litologické, mineralogické a geochemické údaje z 14482 kusov vzoriek vrtného jadra. Geochemické údaje (AAS, ICP) sú uvádzané v jednotkách ppm alebo hm % (Hanes et al., 2010). Údaje o mineralógii a premenách sú v databáze uvádzané v % a sú dokumentované na základe makroskopického odhadu v škále intenzity od 0 do 5. Databáza je dopĺňaná o priebežné výsledky podrobného mineralogického a petrologického výskumu (spresnenie subjektívneho makroskopického logingu). Po kompletom doplnení podrobného mineralogického výskumu budú výsledky použité na spresnenie 3D modelov distribúcie premien sprevádzajúcich zrudnenie. Pred realizáciou 3D modelov definujúcich zrudnenie (Au, Cu, Mo, Pb, Zn) a alterácie (Al, Ca, Na, K, Mg, Fe) boli vypočítané základné štatistické parametre ako sú extrémne hodnoty, minimum,

maximum, priemer, štandardná odchýlka, koeficient variácie. Pre tento výpočet boli použité geochemické údaje z 52 vrtoch s hustotou vzorkovania 1 m (2 m pri vrte DVE-52).

3D Vizualizácia

Na 3D vizualizáciu bola použitá geoštatistická metóda Ordinary Kriging (Matheron, 1971) využívajúca plávajúci priemer sledovaných premenných a je vhodnou metódou pre nepravidelnú distribúciu vstupných dát v priestore (Goovaerts, 1997). Au mineralizácia na lokalite Biely Vrch je priestorovo viazaná na kremenný žilník a zóny brekciácie, avšak mineralizácia v týchto zónach nie je vždy prítomná. Estimácia domén bola robená len z hľadiska obsahov rudných prvkov so zadefinovaním tzv. „cut-off“ a „top-cut“ obsahov. Tie boli definované pomocou histogramov, pravdepodobnostných grafov, log histogramov a vyčlenením extrémnych hodnôt. Na estimáciu bol použitý Block model so špecifikáciou elipsoidných vyhľadávacích parametrov. Pre variogramové modelovanie bol zadefinovaný sférický variogram. Po generácii voxel modelu bola vykonaná validácia modelov porovnaním štatistických parametrov modelu a datasetu, inšpekciou blokových modelov v rezoch a vrtoch, porovnaním obsahov v kompozitoch a blokových modeloch. Následne boli vo zvolených hĺbkových úrovniach vytvorené 2D horizontálne rezy. 3D modely boli následne exportované do foriem vhodných pre koreláciu viacerých parametrov ložiska. V požadovaných smeroch a miestach boli vytvorené aj vertikálne 2D rezy. Úrovne vybraných obsahov boli ohraničené izopovrchmi s určitými prahovými hodnotami.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Alterácie

Pri analýze vzoriek odobraných z vrtných jadier (DVE-10, DVE-29, DVE-51 a DVE-52) bola pokročilá argilitizácia zaznamenaná v najvrchnejších častiach porfýrového systému. Na základe predchádzajúceho výskumu (Hanes et al., 2010) je známe, že zóny s pokročilou argilitizáciou sú rozšírené od povrchu do hĺbky niekoľko sto metrov v tvare zužujúcich sa klinov. Vzhľadom k tomu, že všetky vrty sú šikmo uklonené, zóny pokročilej argilitizácie môžu byť zachytené len okrajovo, alebo vrty môžu prechádzať aj cez viacero klinov pokročilej argilitizácie. Lokálne sú zachované aj reliktly relatívne staršej strednej argilitizácie, prípadne prechodné zóny medzi strednou a pokročilou argilitizáciou. Hlavným minerálom pokročilej argilitizácie je kaolinit s priemerným zastúpením 33 hm.%. Pyrofylyt sprevádza kaolinit vo vrchnej časti zóny s pokročilou argilitizáciou.

Dickit ako ďalší indikačný minerál premeny typu pokročilej argilitizácie sa vyskytoval s kaolinitom častejšie ako pyrofylyt, ale v menších množstvách.

V premeny typu strednej argilitizácie dominuje illit s najvyšším zaznamenaným obsahom 49 hm.% v hĺbke 277 m vo vrte DVE-10 (Jánošík et al., 2013). Ďalej tu je zastúpený zmiešanovrstevnatý illit-smektit, prípadne smektit, ktoré sa najčastejšie vyskytujú vo vzorkách z vrty DVE-29 (od hĺbky 15 m). Chlorit, ktorý je tiež typickým minerálom strednej argilitizácie (Sillitoe, 2000) bol zaznamenaný vo všetkých štyroch skúmaných vrtoch s výskytom od hĺbky 89 m vo vrte DVE-29, pričom jeho najvyššie obsahy boli zaznamenané vo vrte DVE-52 v hĺbkovom rozsahu 375 až 425 m. Minerálne zloženie tu naznačuje zatlačanie Ca-Na silikátovej premeny a K-silikátovej premeny premenou typu strednej argilitizácie.

Relikty vyššie teplotnej K-silikátovej premeny sa vyskytujú už od hĺbky 8 m vo vrte DVE-52, kde je hlavným indikátorom tejto premeny obsah biotitu 14 hm.%. K-silikátová premena tu je zatlačaná strednou a pokročilou argilitizáciou. Ani v ostatných skúmaných vzorkách sa tento druh premeny nevyskytoval samostatne a vždy asocioval aj s inými typmi premien. Ďalším významným indikačným minerálom je K-živce, ktorý mal najvyšší obsah 27 hm.% v hĺbke 123 m (DVE-29).

Ca-Na silikátová premena bola zo študovaných vrtoch zaznamenaná len vo vrte DVE-52 vzhľadom k tomu, že vzorky z najväčších hĺbok neboli vo zvyšných troch skúmaných vrtoch zatiaľ analyzované. Relikty tejto premeny sa vyskytujú už od hĺbky 375 m čoho dôkazom je prítomnosť plagioklasu 6 hm.% a magnetitu 9 hm.%. Okrem Ca-Na silikátovej premeny bola v tejto hĺbke zaznamenaná aj prítomnosť zvyškov K-silikátovej premeny (biotit 3,7 hm.%, K-živce 1,8 hm.%) a strednej argilitizácie (illit 12 hm.%, chlorit 21 hm.%), ktorá zatláča tieto staršie typy premien a výrazne medzi nimi dominuje no postupne už dochádza aj k zatlačaniu najmladším typom premeny - pokročilou argilitizáciou s obsahom kaolinitu 6,5 hm.%. Ca-Na silikátová premena dominuje od hĺbky 578 m s obsahom plagioklasu 39 hm.% až po poslednú analyzovanú vzorku z hĺbky 774 m s obsahom plagioklasu 46 hm.%. Ostáva však otázka, či je tento plagioklas magmatického, alebo hydrotermálneho pôvodu, keďže menej alterovaná hornina bude mať vždy vyšší obsah plagioklasu, ktorý ľahko podlieha alteráciám. Preto pre presnú identifikáciu Ca-Na silikátovej premeny nestačí len RTG difrakčná analýza, ale treba aplikovať aj iné analytické metódy, ktoré môžu bližšie určiť jeho pôvod.

Interpretácia alteračných zón na základe prvkového a minerálneho zloženia

Pre tvorbu 3D modelov a z nich následne exportovaných 2D rezov boli vybrané tieto prvky: Al, Fe, Na, K, Ca a Mg. Sú súčasťou bežne sa vyskytujúcich horninotvorných minerálov a sú dôležitým indikátorom typu alterácií, na ložisku. Napríklad pokročilá argilitizácia sa vyznačuje nízkym obsahom Ca, Na, Mg, Fe, K a relatívne zvýšeným obsahom Al. Zvýšené obsahy S a P zase môžu sprevádzať zóny s pórovitým kremeňom, ktorý sa tvorí v miestach najintenzívnejšej premeny typu pokročilej argilitizácie (Sillitoe, 2000). Tento jav je dobre viditeľný aj v našich modeloch, kde môžeme pozorovať v zónach pokročilej argilitizácie znížený obsah Ca, Na, Mg, Fe, K a relatívne zvýšený obsah Al, ktorý súvisí s odnosom alkálií kyslými fluidami a reziduálne zvýšeným obsahom Al s typickým minerálnym zložením kaolinit, dickit a pyrofylit (Koděra et al., 2010).

V prípade prechodu do zóny strednej argilitizácie dochádza k zvyšovaniu obsahu K a Mg, v menšej miere aj Fe. Obsah Al ostáva na približne rovnakej úrovni ako pri pokročilej argilitizácii. Na tomto prvkovom zložení sa podieľa najmä illit prípadne smektit, illit-smektit a chlorit.

K-silikátová premena sa prejavila v zónach so zvýšeným obsahom K, Mg, Fe a mierne zníženým obsahom Al čo je spôsobené zvýšeným obsahom K-živca a miestami aj biotitu. Tento typ premeny je zložitejšie pozorovať len na základe prvkového zloženia, pretože takmer vždy nesie znaky iných premien. Vo vzorkách, ktoré sme analyzovali sa jednalo hlavne o zatlačanie premenou typu strednej argilitizácie.

V najhlbších častiach vrtu DVE-52 sa prejavila aj Ca-Na silikátová premena s výrazne zvýšeným obsahom Ca a Na. Na zvýšenom obsahu týchto prvkov sa podieľa pomerne vysoký obsah plagioklasu (max. 53 hm. % v hĺbke 703 m). Obsah Fe je podobný ako v zóne strednej argilitizácie a K-silikátovej premeny. Na jeho prítomnosti sa podieľa magnetit, ale aj minerály K-silikátovej premeny a strednej argilitizácie, ktoré postupne zatlačajú Ca-Na silikátovú premenu. Prítomnosť týchto mladších premien vplýva aj na obsah Mg a K, ktoré sú zväčša nižšie ako v prípade strednej argilitizácie a K-silikátovej premeny, no sú výrazne vyššie ako pri pokročilej argilitizácii.

Zóny zrudnenia v korelácii s kremenným žilníkom

Výsledky distribúcie prvkov v 3D priestore naznačujú, že zóny zrudnenia so zvýšeným obsahom Au sú sprevádzané zvýšeným obsahom Cu a Pb v centrálnej časti porfýrového systému v rámci pokročilej a strednej argilitizácie. Tieto anomálie sa zhodujú so zónami kremeného žilníka

s pridruženou silicifikáciou. Okraje centrálnej zóny porfýrového systému obsahujú niekoľko krát nižšie koncentrácie Au, Cu, Pb a Zn. Koncentrácie Pb a Zn klesajú smerom do hĺbky a trend distribúcie Mo je orientovaný na juhozápad. Zvýšené obsahy Mo do 10 ppm a anomálie Bi a Te sú typické pre zóny pokročilej argilitizácie. Zóny pyritizácie a pyrotitizácie na okrajoch porfýrových telies sú chudobné na kovy okrem Fe.

ZÁVER

3D vizualizácia distribúcie prvkov a modelovanie alteračných zón a zón zrudnenia je stále v štádiu rozpracovania a preto tento príspevok obsahuje len priebežné výsledky. Interpolácia vybraných skupín prvkov a databáza doplnená o kompletne výsledky podrobného mineralogického a petrologického výskumu bude v budúcnosti použitá na spresnenie celkových hraníc alterácií a ich štádií, distribúcie zrudnenia a vizualizáciu geologickej stavby ložiska. Hlavným cieľom modelovania je vytvorenie kompletného GIS modelu Au-porfýrového ložiska Biely vrch, vrátane detailného určenia hraníc medzi jednotlivými alteračnými zónami a ich korelácia so zónami zrudnenia. Modelovanie bude tiež použité pre vizualizáciu zón s potenciálnym využitím ťel ako sekundárnej suroviny pri ťažbe zlata a zón s obsahom potenciálne nebezpečných zložiek napr. sulfidov alebo toxických kovov.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0537-10, firmou EMED Mining, Ltd. a Grantom Univerzity Komenského v Bratislave č. UK/300/2013. Tento článok vznikol aj vďaka podpore v rámci OP Výskum a vývoj pre dopytovo-orientovaný projekt: Univerzitný vedecký park Univerzity Komenského v Bratislave, ITMS 26240220086 spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bakoš, F., Koděra, P., Jánošík, M., 2011:** Geochémia Au porfýrových mineralizácií v stredoslovenských neovulkanitoch v praxi. In: Geochémia 2011, ŠGÚDŠ, Bratislava, 16–18
- 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, 78, 47 p.
- Goovaerts, P., 1997:** Geostatistics for natural resources evaluation. Oxford University Press, New York, 496 p.
- Hanes, R., Bakos, F., Fuchs, P., Žitňan, P., Konečný, V., 2010:** Exploration results of Au porphyry

- mineralizations in the Javorie stratovolcano. *Mineralia Slovaca*, 42, 1, 15–33
- Jánošík, M., Uhlík, P., Čaplovičová, M., Madejová, J., Puškelová, L., 2013:** Minerálna a geochemická charakterizácia premeny typu pokročilej argilitizácie na Au-porfýrovom ložisku Biely vrch, Slovensko - vrty DVE-10 a DVE-51. *Acta Geologica Slovaca (AGEOS)*, 5, 1, 17–33
- Koděra, P., Lexa, J., Fallick, A.E., Bakos, F., 2009:** Evidence of a vapor-dominated, rapid decompression-induced fluid system in a gold-porphyry deposit (Biely vrch, Slovakia). Program and Abstracts Volume of the “XX ECROFI conference”, University of Granada, Spain, 127–128
- Koděra, P., Lexa, J., Beroň, A., Žitňan, J., 2010:** Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia. *Mineralia Slovaca*, 42, 1, 33–56
- Kozák, J., Chovan, M., Koděra, P., Lexa, J., Bakos, F., 2013:** Zlato z obohatených zón na Au-porfýrovom ložisku Biely vrch. In: *Geochémia 2013*, ŠGÚDŠ, Bratislava, in press
- Matheron, G., 1971:** The Theory of Regionalized Variables and Its Applications. Ecole des Mines, Fontainebleau, France.
- Sillitoe, R.H., 2000:** Gold-rich porphyry deposits: Descriptive and genetic models and their role in exploration and discovery. In: Hagemann S.G & Brown P.E. (Eds.): *Gold in 2000. Reviews in Economic Geology*, 13, 315–315

TYPOMORFIZMUS AKCESORICKÝCH MINERÁLOV

Igor Broska*, Pavel Uher, Igor Petřík, Marián Janák

Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, 840 05 Bratislava, * geolbros@savba.sk

ÚVOD

Kľúčové magmatické akcesorické minerály schopné definovať charakter magmatického prostredia v čase svojho vzniku nazývame typomorfné.

V prípade akcesorických minerálov v metamorfných horninách môžeme tiež hovoriť o typomorfizme lebo, hoci nemusia byť indexové, poskytujú často zásadné informácie k metamorfnej histórii toho ktorého terénu.

METODIKA

Akcesorické minerály boli skúmané vo výbrusoch a z koncentrátov ťažkých minerálov drvených hornín. Morfológia zirkónov sa študovala pod binokulárnou lupou, chemické analýzy akcesorických minerálov boli získané elektrónovou mikroskopou, niektoré ich inklúzie sa identifikovali Ramanovou spektroskopiou

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Magmatické akcesorické minerály

Ukazuje sa, že pre typológiu granitoidov je zásadná morfológia zirkónov, distribúcia monazitu, allanitu, magnetitu a ilmenitu, alebo zloženie apatitu. Pokiaľ ide o morfológiu zirkónov v granitoidoch Západných Karpát bola navrhnutá konvenčná hranica medzi granitmi typu S a I pri parametri $I.T = 350$, pričom granitoidy typu S majú $I.T < 350$, granitoidy typu I sú s $I.T. > 350$. Pri parametri $I.A$ ca 400 je hranica pre špecializované granity typu S, granity typu A majú hodnotu $I.A$ v rozsahu 650 až 750. Chemické zloženie apatitu je špecifické v I-, S-, A- a špecializovaných S-typových granitoch, hlavne pokiaľ ide o obsahy Mn, Fe ale aj S, Cl, F a prvkov vzácnych zemín: pre I typ granitov je typický nízky obsah Mn a Fe, naopak pre S-typy zvýšený. Apatity z granitov A-typu majú zvýšený obsah Fe, ale nízky Mn. Monazit s vyšším podielom cheralitovej molekuly je typický pre silne peraluminózne granity, s vyšším podielom hutonitovej zložky indikujú vyššie teplotné prostredie v granitoch typu S resp. I/S.

Typomorfné paragenézy pre členenie granitoidov na suity, resp. I, S a post-orogénne typy A sú nasledovné:

- typ I: apatit, magnetit, zirkón (vysokých S subtypov), allanit-(Ce), titanit, ± amfibol, pyrit
- typ S: monazit-(Ce), zirkón (nízkyh S a L subtypov), xenotím-(Y), ± granát ± sillimanit.
- špecializovaný typ S (primárne obohatený o bór): turmalín, zirkón (subtypu S_8), monazit-(Ce), fluórapatit so zvýšeným Mn, xenotím-(Y). Diferencované granity obohatené o bór a fluór obsahujú aj Nb-Ta-W-Sn oxidy, topás a fluorit.
- typ A: zirkón P_1 (subsolvné), D subtypu (hypersolvné), monazit-(Ce), xenotím-(Y), almandínový granát ± allanit-(Ce).

Metamorfne akcesorické minerály

Akcesorické minerály sú často jedinými indikátormi pôvodných metamorfných podmienok v polymetamorfovanom teréne, napríklad cez inklúzie v zirkónoch. Z terénu Dabie Sulu v Číne sú opísané napríklad v horninách amfibolitovej fácie zirkóny s inklúziami koezitu čo indikuje, že hornina pôvodne prešla aj prostredím ultravysokotlakovej metamorfózy. Inú rolu zohráva metamorfný apatit, ktorý v ultravysokotlakových podmienkach je schopný do svojej štruktúry prijať zvýšené množstvo prvkov vzácnych zemín. Pri dekompresii tento systém sa stáva nestabilný a vznikajú nové minerálne fázy. Podobne sa oddeľuje ilmenit vo vysokotlakovom rutile indikujúc pokles tlaku pri exhumácii. Lemy titanitu na ilmenit zas dokazujú vzrast fugacity kyslíka vo fluide.

ZÁVER

Typomorfizmus akcesorických horninách v magmatických a metamorfovaných horninách, čiže schopnosť využitia týchto minerálov pre určenie podmienok ich vzniku, má v konečnom dôsledku význam aj pre určovaní proveniencie sedimentov.

STANOVENIE TOXICITY AS A SB V OBLASTI HALDOVÝCH POLÍ OPUSTENÝCH CU-LOŽÍSK V OKOLÍ BANSKEJ BYSTRICE

Giuseppe Buccheri¹, Peter András^{2,3}, Ján Dubiel², Jana Dadová⁴, Radoslav Považan⁵

¹ INAIL ex ISPESL, Department of Productive Plants and Interaction with the Environment (DIPIA), Via Urbana 167, 00184 Rome, Italy

² Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 52, Banská Bystrica

³ Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, Banská Bystrica, andras@savbb.sk, ⁴ jana.ruskova72@gmail.com

⁵ Štátna ochrana prírody SR, Tajovského 28B, Banská Bystrica

ÚVOD

Ľubietová a Špania Dolina patrili v minulosti k najvýznamnejším medeným baniam Európy. Zmeny pH a Eh v technogénnych sedimentoch miestnych haldových polí (v Ľubietovej Podlipa a Reiner; v Španej doline Maximilian) spôsobujú uvoľnenie ťažkých kovov z tuhej fázy, kde sa nachádzajú vo forme ťažšie rozpustných minerálov alebo v sorpčnom komplexe, do podzemnej a povrchovej vody. Na mobilitu ťažkých kovov v roztokoch a komplexných zlúčeninách poukazuje i vznik sekundárnych minerálov (András et al., 2009).

Z hľadiska environmentálneho rizika sú na študovanej lokalite najdôležitejšími toxickými kovmi As a Sb, ktoré predstavujú vážne nebezpečenstvo v dôsledku vysokotoxickej povahy svojich zlúčenín.

MATERIÁL A METODIKA

Z povrchu haldových polí Podlipa a Reiner v Ľubietovej sa po celej ploche v pravidelnej sieti odobralo 90 vzoriek technogénnych sedimentov. Z haldového poľa Maximilián v Španej Doline sa odobralo 81 vzoriek. Vzorky povrchovej vody v oblasti Ľubietovej a Španej Doliny boli odobraté z potokov v blízkosti ťažobných odvalov ako aj z potokov pretekajúcich príslušnými banskými revírmi. V podzemných a povrchových vodách širšieho okolia haldových polí ako aj v drenážnych vodách perkolujúcich cez haldové sedimenty boli priamo pri odbere vzoriek stanovené hodnoty aktívneho a vymeniteľného pH a Eh podľa metodiky VanReeuwijka (1995).

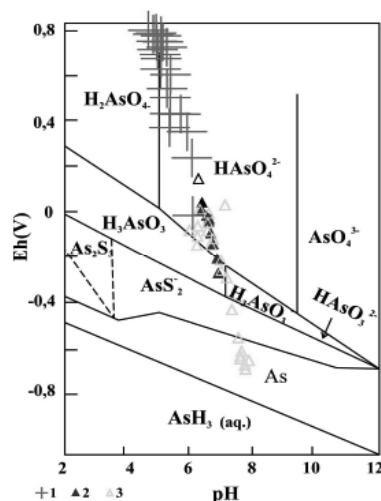
Analýza As a Sb v sedimentoch a pôdach sa realizovala metódou ICP-MS v ACME Analytical Laboratories Ltd. Vancouver Kanada. Vzorky vody sa analyzovali atómovou absorpčnou spektrometrickou analýzou s hydridovým systémom vo VÚVH v Bratislave.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Koncentrácie As a Sb v technogénnych sedimentoch, pôde, podzemnej a povrchovej vode na študovaných ložiskách sú značne variabilné (tab.1).

Sedimenty/ pôda (mg.kg ⁻¹)	Ľubietová		Špania Dolina	
	As	Sb	As	Sb
	10 – 504	7 – 138	37 - 983	46 – 1403
Podzemná voda (mg.L ⁻¹)	0 – 61	6 - 131	3 – 28	0 - 311
Povrchová voda (mg.L ⁻¹)	0 – 61,5	0-14 000	0 – 150	22 - 429

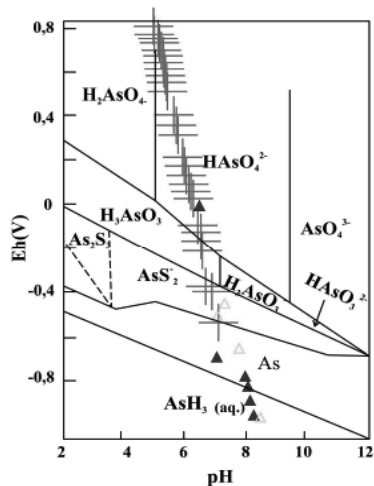
Tab. 1 Koncentrácie As a Sb v sedimentoch/pôde, podzemnej a povrchovej vode v Ľubietovej a Španej Doline



Obr. 1 Aplikácia Eh-Ph stabilného diagramu systému As-Fe-O-S (Pokrovski et al., 2002) pre haldové polia v Ľubietovej; vysvetlivky pre obr. 1 až 3: 1- sedimenty/pôda, 2- podzemná voda, 3- povrchová voda

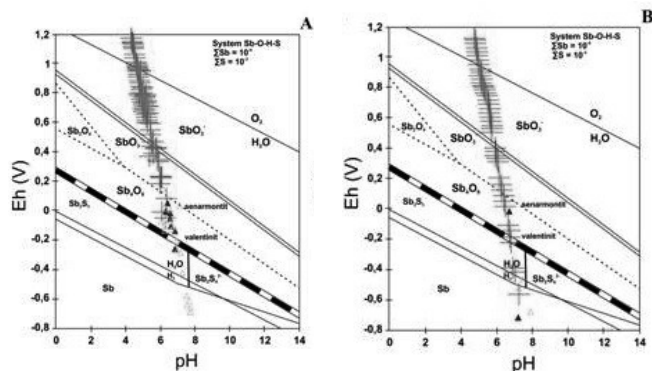
Ak aplikujeme výsledky stanovení Eh a pH zo študovaných lokalít na pH-Eh stabilného diagramu systému As-Fe-O-S ako ich vypracoval Pokrovski et al. (2002), vidíme, že As vo vzorkách sedimentov/pôdy spadá v Ľubietovej (obr. 1) i v Španej Doline (obr. 2) prednostne do stabilit-

ných polí H_2AsO_4^- , čiže ide o As^{5+} . V Španej Doline bol zaznamenaný aj menej zastúpený výskyt vzoriek spadajúcich do poľa stability auripigmentu – As_2S_3 a AsS_2^- (obr. 2). Iné formy výskytu sú ojedinelé. As v podzemnej vode v Ľubietovej spadá do polí HAsO_4^{2-} a menej do poľa As^{3+} (H_3AsO_3 ; obr. 1). Väčšina vzoriek podzemnej vody zo Španej Doliny vykazuje tendenciu k stabilným poliam As a $\text{AsH}_3(\text{aq})$ (obr. 2).



Obr. 2 Aplikácia Eh-Ph stabilných diagramov systému As-Fe-O-S (Pokrovski et al., 2002) pre lokalitu Špania Dolina

Vzorky povrchovej vody z Ľubietovej spadajú prevažne do poľa $\text{H}_3\text{AsO}_3(\text{aq})$. As_2S_3 , resp. do polí HAsO_4^{2-} (As^{5+}) a H_3AsO_3 (As^{3+}). Niekoľko vzoriek spadá aj do poľa stability elementárneho As^0 (obr. 1). V Španej Doline je situácia odlišná. As z povrchovej vody spadá do poľa AsS_2^- , As a $\text{AsH}_3(\text{aq})$ (obr. 2).



Obr. 3 Eh-pH stabilný diagram systému Sb-O-H-S (Vink, 1996); A – Ľubietová, B – Špania Dolina.

V Ľubietovej i Španej Doline (obr. 3 A, B) je väčšina antimónu v sedimentoch a pôde prítomná vo forme Sb^{5+} (Sb_2O_3) ale menšia časť vzoriek charakterizovaných hodnotami $\text{Eh} < 0,1$ spadá aj do stabilných polí Sb^{3+} , tj. polí valentinitu a antimonitu. Len jedna vzorka zo Španej Doliny je lokalizovaná do stabilného poľa elementárneho Sb (obr. 3 B).

Podmienky podzemnej i povrchovej vody na obidvoch lokalitách indikujú prevažne prítomnosť Sb_4O_6 a Sb_2O_3 (obr. 3 A, B), čiže toxickejšieho Sb^{3+} , pričom vzorky zo Španej Doliny sú voči vzorkám z Ľubietovej posunuté k zápornejším hodnotám Eh.

ZÁVER

Najčastejšou speciáciou arzenu v sedimentoch obidvoch rudných revíroch (Ľubietová a Špania Dolina) je menej toxický As^{5+} , pričom pH-Eh stabilné diagramy indikujú prevažne výskyt foriem $\text{Fe}(\text{OH})_4\text{As}$, H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} . As vo vzorkách pôdy a sedimentov spadá do poľa stability toxickejšej formy As^{3+} (napr. do poľa $\text{Fe}^{2+} + \text{As}^{3+}\text{aq}$) len mimoriadne zriedka.

V podzemnej vode sú zastúpené speciácie As^{3+} a As^{5+} približne rovnako. Vzorky z obidvoch lokalít spadajú hlavne do polí stability $\text{H}_2\text{As}^{5+}\text{O}_3^-$, $\text{HAs}^{5+}\text{O}_4^{2-}$ a $\text{H}_3\text{As}^{3+}\text{O}_3^0$. Speciácia As v povrchovej vode na obidvoch lokalitách je posunutá voči podzemnej vode k menej toxickej forme As^{5+} (H_2AsO_3 , HAsO_4^{2-} , H_3AsO_3). V sedimentoch a v pôde na lokalite Ľubietová prevláda antimón v menej toxickom oxidačnom stupni Sb^{5+} a vystupuje vo forme Sb_2O_3 , kým v haldovom poli a odkalisku na Španej Doline menšia časť vzoriek charakterizovaných hodnotami $\text{Eh} < 0,1$ spadá aj do stabilných polí Sb^{3+} , tj. polí valentinitu a antimonitu. V podzemnej i povrchovej vode na obidvoch lokalitách indikujú pH-Eh stabilné diagramy prevažne výskyt Sb vo formách Sb_4O_6 a Sb_2O_3 , čiže toxickejšieho Sb^{3+} .

Formy As a Sb sú na lokalite Špania Dolina voči lokalite Ľubietová posunuté pomerne výrazne smerom k nižším hodnotám Eh.

Pod'akovanie: Práca vznikla v rámci riešenia grantov VEGA 2-0065-11 a APVV-0663-10

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andráš, P., Lichý, A., Kušnierová, M., Križáni, I., Ladomerský, J., Rusková, J., Hroncová, E., 2009: Heavy metal distribution at dump-field Ľubietova - Podlipa and possibilities of clay fraction natural sorbent utilisation. Acta Montanistica Slovaca. ISSN 1335-1788, 14, 2, 127–142
- Pokrovski, G. S., Kara, S., Roux, J., 2002: Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS , in crustal fluids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 13, 1, July 2002, 2361–2378
- Vink, B. W., 1996: Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. Chemical Geology, 130, 21–30

RÔZNORODOSŤ GEOLOGICKEJ STAVBY A JEJ ODOZVA V ZDRAVOTNOM STAVE OBYVATEĽSTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY

Veronika Cvečková*, Katarína Fajčíková, Stanislav Rapant

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava, *veronika.cveckova@geology.sk

ÚVOD

Chemické prvky/zložky prítomné v životnom prostredí môžu byť vo vzťahu k biote a ľudskému zdraviu buď v deficite alebo v nadbytku. Oba prípady môžu byť hodnotené pre určité prvky ako nepriaznivé z hľadiska ľudského zdravia. V príspevku je hodnotený vplyv rôznorodosti geologickej stavby na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky.

MATERIÁL

V práci hodnotíme celoslovenské údaje tzv. environmentálnych (chemické prvky/zložky v podzemných vodách a pôdach) a zdravotných (ukazovatele zdravotného stavu a demografického vývoja obyvateľstva) indikátorov.

Pre podzemné vody sme spracovali 20 339 a pre pôdy sme spracovali 10 738 chemických analýz. V prípade zdravotných indikátorov používame priemerné hodnoty za desaťročné obdobie (1994 – 2003).

Rozsah zborníka nám neumožňuje priložiť v tabuľkovej forme priemerné celoslovenské hodnoty environmentálnych a zdravotných indikátorov. Čitateľ si ich môže v prípade záujmu nájsť na www.geology.sk/geohealth (ohodnotenie vplyvu geologického prostredia na zdravie obyvateľstva Slovenskej republiky).

METODIKA

Environmentálne indikátory sme spracovali tak, aby sme získali priemernú hodnotu každého environmentálneho indikátora pre obec, okres, VÚC, resp. Slovenskú republiku (Rapant et al., 2010).

Primárne dáta zdravotných indikátorov (zdroj ŠÚ SR) boli v zmysle doporučení postupov WHO štandardizované na počet obyvateľov v jednotlivých obciach a na slovenský štandard. Postupy, resp. vzorce ako sa počítali jednotlivé zdravotné indikátory si môže v prípade potreby čitateľ nájsť na vyššie uvedenej internetovej adrese projektu GEOHEALTH.

Pre ohodnotenie možného vplyvu geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky bolo geologické prostredie Slovenskej republiky rozdelené do 8 hlavných celkov: paleozoikum, kryštalínium, karbonatické mezozoikum, flyšový paleogén, vulkanity, neogén a kvartér. Rozčlenenie geologickej stavby je dostupné na www.geology.sk/geohealth a v tab. 1. Podľa týchto 8 celkov sme následne rozčlenili dáta environmentálnych a zdravotných indikátorov.

Vplyv kontaminácie potenciálne toxickými prvkami na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky sme sledovali v troch historických banských oblastiach, a to Slovenské rudohorie, Stredoslovenske neovulkanity a oblasť Hornej Nitry. Presné vymedzenie týchto troch oblastí je dostupné na www.geology.sk/geohealth.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Priemerné hodnoty zdravotných indikátorov obyvateľstva Slovenskej republiky rozčlenené podľa geologickej stavby sú uvedené v tab. 1. Priemerné hodnoty environmentálnych indikátorov si môže čitateľ nájsť na www.geology.sk/geohealth. Vybrané hodnoty environmentálnych a zdravotných indikátorov pre tri kontaminované verzus nekontaminované oblasti Slovenskej republiky sú uvedené v tab. 2.

Z tab. 1 vidíme významné rozdiely pri veľkej väčšine zdravotných indikátorov jednotlivých geologických celkov. Ako najnepriaznivejšie geologické prostredie pre zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky bolo jednoznačne zdokumentované horninové prostredie neogénnych vulkanitov (andezity a bazalty) a ako najpriaznivejšie geologické prostredie bolo zdokumentované horninové prostredie paleogénu (pieskovce, bridlice, ílovce). Najvýznamnejšie rozdiely medzi týmito dvomi geologickými celkami boli zistené najmä pre nasledovné zdravotné indikátory: SMRI6364 (mozgové porážky a mŕtvica) viac ako 70%, SMRK (tráviaci systém) 55%, REI (obehový systém), REE (endokrinný a metabolický systém) takmer 40%.

Geologický celok	1	2	3	4	5	6	7	8
Nadmorská výška	424,75	466,55	412,54	340,19	412,40	332,93	226,57	173,23
Počet obyvateľov	1489	2319	1341	1838	1437	1155	1072	1871
LEm	66,42	67,05	68,37	67,49	68,59	65,88	67,85	67,86
LEw	75,81	75,85	77,04	77,35	78,15	75,58	76,82	75,15
A60+	15,26	15,87	16,82	14,79	13,64	16,88	17,64	15,84
A85+	0,80	0,85	0,97	0,82	0,74	0,97	1,07	0,86
BIR	12,03	9,93	10,41	10,32	13,18	10,15	11,22	10,12
GFR	54,44	43,78	47,48	45,11	59,02	45,96	51,75	44,49
LWB	8,64	6,50	5,24	5,49	6,31	6,58	7,37	6,67
SAR	67,12	59,76	62,59	61,65	77,11	58,95	60,24	58,55
CMm	13,29	13,50	13,92	12,29	11,25	15,44	15,31	13,71
CMw	10,22	9,87	10,40	9,31	8,38	11,74	11,82	10,51
SMRp	108,32	101,03	98,39	97,99	98,48	108,05	105,62	104,63
SMRm	109,60	102,50	100,22	97,63	99,27	111,07	106,84	104,47
SMRw	108,43	99,43	96,02	98,85	97,62	106,60	105,27	105,73
PPDm	33,73	34,18	31,55	33,16	34,02	32,19	30,12	32,22
PPDw	18,17	17,97	15,59	16,53	17,87	15,87	14,22	16,79
PPDNCp	26,20	25,43	23,81	24,76	25,92	24,36	22,74	24,68
PYLL1m	4,95	5,06	4,60	4,99	5,44	4,68	4,29	4,72
PYLL1w	2,46	2,54	2,12	2,41	2,71	2,15	1,83	2,29
PYLL100	4360,96	4436,38	3985,16	3985,46	3874,38	4586,18	4040,81	4181,55
PYLLC	1058,67	1001,67	982,93	927,37	908,76	1096,28	997,06	1102,35
REC	209,46	209,57	219,17	195,96	177,99	236,28	233,43	231,99
REE	17,30	13,74	14,98	13,90	12,65	17,61	17,71	15,38
REI	569,73	551,58	572,02	505,07	463,32	638,78	665,98	567,77
SMRC	101,78	96,34	96,95	95,18	95,03	102,91	99,37	106,96
SMRC1526	98,90	97,23	96,57	97,86	94,11	102,20	100,87	106,83
SMRC3039	101,43	95,30	99,03	92,00	97,37	102,36	106,43	109,80
SMRI2125	128,21	103,65	95,82	97,54	109,94	101,39	108,18	97,41
SMRI6364	84,78	119,47	102,53	121,31	72,61	125,53	120,72	112,39
SMRJ	124,81	109,87	113,74	100,61	109,39	126,34	96,00	98,68
SMRK	94,92	101,14	90,24	94,23	84,31	130,61	107,22	107,98
sum24neg	7462,11	7413,69	6933,59	6791,56	6584,24	7864,16	7179,47	7324,05

Tab. 1 Zdravotné indikátory pre populáciu Slovenskej republiky podľa geologických celkov (priemerné hodnoty vypočítané pre administratívne celky, podľa počtu obyvateľov)

Pozn.: 1 – paleozoikum; 2 – kryštalinikum; 3 – karbonatické mezozoikum a bazálny paleogén; 4 – karbonaticko-silikátové mezozoikum a paleogén; 5 – flyšový paleogén; 6 – neovulkanity; 7 – neogén; 8 – kvartér; nadmorská výška v m n.m., počet obyvateľov – priemerná hodnota pre obec, sum24neg – suma 24 negatívnych zdravotných indikátorov (LWB – SMRK)

REC (zhubné nádory) takmer 30%. Predpokladáme, že uvedené rozdiely pravdepodobne súvisia s deficitným obsahom Ca a Mg v podzemných (pitných) vodách neogénnych vulkanitov, ktoré sú približne o polovicu nižšie ako obsahy v podzemných vodách viazaných na celok paleogénnych sedimentov. Vhodnosť geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky je v nasledovnom poradí: paleogén, silikátovo-karbonatické mezozoikum, karbonatické mezozoikum, neogén, kvartér, kryštalinikum, paleozoikum, vulkanity (od najpriaznivejšieho po najnepriaznivejšie).

Úroveň geogénnej kontaminácie, resp. geogénno-antropogénnej kontaminácie hlavne potenciálnymi toxickými prvkami je na Slovensku spätá najmä s historickými banskými oblasťami. V týchto uvedených oblastiach (Slovenské rudohorie,

Stredoslovenské neovulkanity, oblasť Hornej Nitry) sme vyčlenili obce s kontamináciou (potenciálne toxické prvky) a obce bez kontaminácie. Geologický, geomorfologický ale aj socioekonomický (prevažne vidiecke obyvateľstvo) sa jedná prakticky o rovnocenné oblasti a jediný rozdiel medzi týmito oblasťami sú v obsahoch potenciálne toxických prvkoch.

Priemerné hodnoty vybraných environmentálnych aj zdravotných indikátorov v týchto troch zdvojených (s kontamináciou a bez kontaminácie) oblastiach sú uvedené v tab. 2. Výsledky sú pomerne prekvapivé. Nevidíme zásadnejšie rozdiely v zdravotnom stave obyvateľstva medzi kontaminovanými a nekontaminovanými oblasťami. Zvýšené obsahy potenciálne toxických kovov (As, S, Pb, Hg, Cd, Cu, ...) zrejme majú oveľa menší vplyv na zdravie

Ľudí ako sa doposiaľ vo všeobecnosti označuje. Vysvetľujeme si túto skutočnosť nasledovne. Bioprístupné podiely potenciálne toxických prvkov v pôdach sú v týchto oblastiach vo veľkej väčšine pod 5 % (Rapant et al., 2009), teda len malá časť rizikových prvkov prestupuje do potravného reťazca. Rizikové prvky vo vodách tejto oblasti vďaka neutrálnemu až alkalickému prostrediu sú tiež väčšinou relatívne veľmi nízke. Celkovo sa však jedná o obsahy rizikových prvkov, ktoré nie sú až tak vysoké. Aj keď rizikové prvky prestupujú

do ľudských tkanív a tekutín (Rapant et al., 2006), zrejme tu fungujú adaptačné mechanizmy, kedy sa ľudský organizmus stáva postupne voči nim odolný. Geochemické pozadie (hlavne makroprvky) aj v týchto oblastiach zrejme rozhodujúco vplyva na zdravotný stav obyvateľstva. Vplyv potenciálne toxických prvkov na zdravie ľudí je teda oveľa menší ako sa doposiaľ všeobecne predpokladá.

	STREDOSLOVENSKE NOEVULKANITY		HORNÁ NITRA		SLOVENSKE RUDOHORIE	
	Kontaminovaná oblasť	Nekontaminovaná oblasť	Kontaminovaná oblasť	Nekontaminovaná oblasť	Kontaminovaná oblasť	Nekontaminovaná oblasť
Zdravotné indikátory						
L _{Em}	64,04	65,13	69,71	69,56	66,30	65,48
CM _w	17,53	16,99	11,21	12,07	12,82	17,81
REC	297,59	299,52	238,53	247,94	245,00	342,39
REE	34,16	23,13	19,82	15,98	19,24	21,72
REI	1068,29	903,61	655,01	658,91	741,95	995,74
PYLLC	1373,94	1334,45	917,34	964,94	1106,99	1449,49
SMRC	100,75	100,43	96,07	98,13	97,4	108,45
SMRK	126,09	167,27	88,54	82,71	102,64	106,12
sum ₂₄ neg	9720,63	9454,31	6382,88	6294,34	8218,60	9201,61
Pôdy						
As	11,03	7,06	32,38	16,90	96,68	13,14
Cd	3,34	0,60	0,24	0,34	0,79	0,31
Cu	35,67	19,18	19,15	17,91	139,89	22,68
Hg	0,16	0,08	0,15	0,10	3,03	0,18
Pb	91,42	29,63	37,65	29,95	118,34	26,26
Sb	2,96	1,53	1,23	0,97	76,79	2,36
Zn	134,14	78,40	88,32	72,75	89,81	74,59
Podzemné vody						
As	0,00194	0,00160	0,02096	0,00194	0,01217	0,00165
Cd	0,00139	0,00286	0,00444	0,00818	0,00054	0,00205
Cu	0,00263	0,00239	0,00129	0,00169	0,00413	0,00112
Hg	0,00014	0,00012	0,00015	0,00014	0,00016	0,00013
Pb	0,00198	0,00106	0,00107	0,00193	0,00163	0,00104
Sb	0,00024	0,00021	0,00019	0,00023	0,00941	0,00048
Zn	0,17592	0,25344	0,20046	0,15462	0,12486	0,12066

Tab. 2 Vybrané hodnoty environmentálnych a zdravotných indikátorov v kontaminovaných oblastiach Slovenskej republiky

Pozn.: sum₂₄neg – suma 24 negatívnych zdravotných indikátorov (LWB – SMRK), obsahy rizikových prvkov v podzemných vodách v mg l⁻¹, v pôdach v mg kg⁻¹

ZÁVER

Predložené výsledky potvrdzujú, že existujú významné rozdiely v zdravotnom stave obyvateľstva Slovenskej republiky v závislosti od rôznorodosti geologickej stavby, teda od rôzneho geochemického pozadia. Ako najpriaznivejší geologický celok pre zdravie ľudí bolo určené geologické prostredie flyšových hornín paleogénu (pieskovce, bridlice, fľovce) a ako najnepriaznivejšie geologické prostredie neogénnych vulkanitov (andezity, bazalty).

Celkovo sú z hľadiska zdravotného stavu obyvateľstva nepriaznivejšie silikátové horninové prostredia – kryštalínikum (najmä granity, migmatity a ruly), paleozoikum (metasedimenty, metavulkanity) a vulkanity (andezity, čadiče). Naopak pre zdravie ľudí sú priaznivejšie karbonatické prostredia.

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



POUŽITÁ LITERATÚRA

- Rapant, S., Dietzová, Z., Cicmanová, S., 2006:** Environmental and health risk assessment in abandoned mining area, Zlatá Idka, Slovakia. *Environ Geol.*; 51, 387–397
- Rapant, S., Cvečková, V., Dietzová, Z., Letkovičová, M., Khun, M., 2009:** Medical geochemistry research in SGR Mts. *Environ Geochem Health*, 31(1), 11–25
- Rapant, S., Letkovičová, M., Cvečková, V., Fajčíková, K., Galbavý, J., Letkovič, M., 2010:** Environmentálne a zdravotné indikátory Slovenskej republiky. ŠGÚDŠ Bratislava, 279 s.
- Selinus, O., Alloway, B. J., Centeno, J. A., Finkelman, R. B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P., 2005:** Essentials of Medical geology, Impacts of the natural environment on public health. Elsevier Academic 793.
- www.geology.sk/geohealth

POROVNANIE CHELATAČNÝCH ČINIDIEL, SYNTETICKÝCH TENZIDOV, BIOTENZIDU SAPONÍNU A METABOLITOV MIKROSKOPICKÝCH HÚB PRI EXTRAKCII CU A PB Z KONTAMINOVANÝCH PÔD A SEDIMENTOV

**Lucia Čanecká¹, Ingrid Hagarová¹, Marek Bujdoš¹
Martin Urík¹, Jana Kubová¹, Daniela Mackových²**

¹ Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov,
Mlynská dolina, Bratislava, Luckacanecka@gmail.com

² Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Spišská Nová Ves
Markušovská cesta 1, Spišská Nová Ves, daniela.mackovych@geology.sk

ÚVOD

Remediácia kontaminovaných pôd a sedimentov patrí nepochybne k oblastiam výskumu, ktorému je venovaná značná pozornosť. Okrem rôznych organických polutantov sú mnohé štúdie venované aj odstraňovaniu anorganickej kontaminácie spôsobenej mnohými kovmi (najmä Pb, Hg, Cr, As, Cd, Cu) (Shin et al., 2005). Z extrakčných činidiel patria k často využívaným rôzne chelatačné činidlá (Zeng et al., 2005), no v súčasnosti sa do popredia dostávajú tenzidy, ako syntetické (Shin et al., 2005), tak aj biotenzidy (Mulligan, 2009).

Cieľom tejto práce je porovnať rôzne činidlá, menovite disodnú soľ kyseliny etyléndiamintetraoctovej (EDTA), pyrolidinditiokarbamát amónny (APDC), neiónové syntetické tenzidy Triton X-100 (TX-100) a Triton X-114 (TX-114), roztoky metabolitov mikroskopických húb (*Aspergillus niger*) a biotenzid saponín (izolovaný z kôry *Quillaja saponaria*) pri extrakcii iónov ťažkých kovov (Cu a Pb) s ohľadom na ich účinnosť pri odstraňovaní už spomenutých ťažkých kovov z kontaminovaných pôd a sedimentov.

METODIKA

Chelatačné činidlá, syntetické tenzidy a biotenzid boli získané od firmy Sigma-Aldrich, zásobné roztoky Cu a Pb boli získané od firmy Merck, mikroskopické vláknité huby boli získané zo zbierok Slovenskej zdravotníckej univerzity.

Koncentrácie Cu a Pb vo výluhoch boli stanovené atómovým absorpčným spektrometrom s plameňovou atomizáciou (Perkin-Elmer 1100B). Pri extrakčných postupoch bola použitá mechanická trepačka Unimax 2010 (Heidolph) a centrifúga MPW-360 (Mechanika precyzyjna).

V práci boli použité dve pôdy z kontaminovaných oblastí Slovenska (zaťažených banskou činnosťou) a dva sedimenty so zvýšenými obsahmi

sledovaných kovov, ale aj iných kovov (napr. Hg, As, Sb, Cr a iných). Základné parametre použitých vzoriek: pôda Šobov (kyslá sulfatická pôda; hĺbka odberu 0–20 cm; pH/H₂O 2,99; TOC 4,66 %; EC 902 μS/cm), pôda Pezinok (fluvizem glejová; hĺbka odberu 0–20 cm; pH/H₂O 3,51; TOC 5,37 %; EC 200 μS/cm), sediment Richnava (Hornád – ľavý breh; hrúbka sedimentu 30 cm; výška vodného stĺpca nad sedimentom 40 cm; pH/H₂O 6,68; TOC 4,56 %; EC 452 μS/cm), sediment Jaklovce (Hnilec – pravý breh; hrúbka sedimentu 20 cm; výška vodného stĺpca nad sedimentom 60 cm; pH/H₂O 7,44; TOC 3,28 %; EC 385 μS/cm). Celkové koncentrácie Cu a Pb v pôdach a sedimentoch použitých v tejto práci sú uvedené v tab. 1.

Vzorka	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)
pôda Šobov	37,0 ± 0,8	99,4 ± 2,5
pôda Pezinok	72,3 ± 2,0	48,7 ± 1,8
sediment Richnava	376 ± 2,8	116 ± 2,9
sediment Jaklovce	304 ± 2,6	70,0 ± 3,4

Tab. 1 Celkové koncentrácie Cu a Pb

Pracovný postup

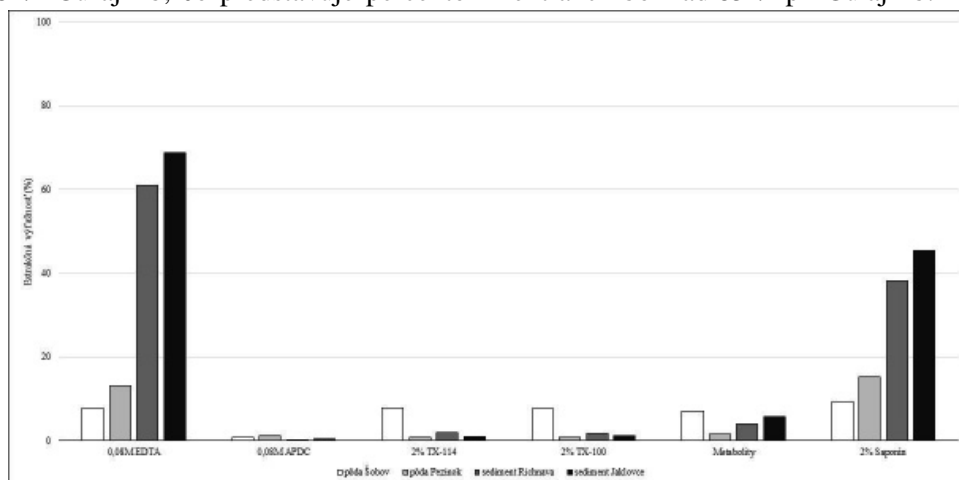
Pre extrakčné postupy sa použilo 5 g vzorky a pridalo sa 25 ml extrakčného činidla (koncentrácie činidiel sú uvedené v obr. 1 a 2). Zmes sa dôkladne pretrepala rukou a následne sa ponechala trepať na mechanickej trepačke pri laboratórnej teplote 24 h pri 250 rpm. Nasledovala centrifugácia po dobu 30 min pri 4000 rpm. Supernatant bol zliaty, prefiltrovaný (Whatman 42) a následne použitý na stanovenie Cu a Pb. Získané výsledky sa použili na výpočet výťažností vzťahovaných k celkovým koncentráciám sledovaných kovov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

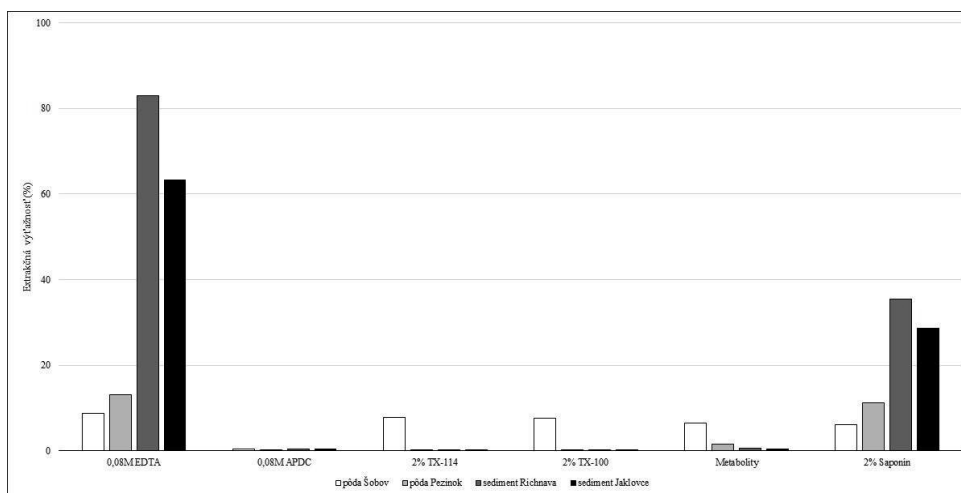
Porovnanie extrakčných výťažností pre Cu a Pb z kontaminovaných pôd a sedimentov je znázornené na obrázkoch 1 a 2. Je zrejmé, že k najúčinnjším činidlám patrí EDTA, za ktorým nasleduje saponín. Extrakčné výťažnosti s využitím

APDC možno považovať za zanedbateľné vo všetkých prípadoch. Zaujímavým zistením je, že všetky testované činidlá (okrem už spomenutého APDC) z pôdy zo Šobova dokázali vyextrahovať rovnako 7–8 % Cu aj Pb, čo predstavuje percento

potenciálne mobilných foriem týchto kovov zistené z frakcionačných štúdií (Kubová et al., 2008). V prípade EDTA boli pre sedimenty použité aj druhé extrakcie, kde súčet výťažností oboch extrakcií bol nad 85 % pri Cu aj Pb.



Obr.1: Extrakčné výťažnosti pre Cu



Obr.2: Extrakčné výťažnosti pre Pb

ZÁVER

Aj napriek tomu, že EDTA patrí nepochybne k účinným činidlám vhodným na odstraňovanie kovov z kontaminovaných environmentálnych materiálov, v súčasnosti vedie snaha využívať v remediačných postupoch síce účinné, ale aj biodegradovateľné, ekotoxicky nezávadné a lacnejšie činidlá. Jedným z takýchto činidiel môže byť biotenzid saponín, ktorý svojou štruktúrou s extrémnymi karboxylovými skupinami ponúka mnoho väzobných miest vhodných pre ióny rôznych kovov (Cu a Pb nevynímajúc).

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantami Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0274/13, VEGA 1/0639/11.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Kubová, J., Matúš, P., Bujdoš, M., Hagarová, I., Medveď, J., 2008:** Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands. *Talanta*, 75, 1110–1122
- Mulligan, C.N., 2009:** Recent advances in the environmental applications of biosurfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, 372–378
- Shin, M., Barrington, S.F., Marshall, W.D., Kim, J., 2005:** Effect of surfactant alkyl chain length on soil cadmium desorption using surfactant/ligand systems. *Chemosphere*, 58, 735–742
- Zeng, Q., Sauvé, S., Allen, H.E., Hendershot, W.H., 2005:** Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils. *Environmental Pollution*, 133, 225–231

VÝZNAM BIOVOLATILIZÁCIE CHEMICKÝCH PRVKOV MIKROSKOPICKÝMI HUBAMI PRE ZVYŠOVANIE ICH MOBILITY V PROSTREDÍ

Slavomír Čerňanský^{1*}, Katarína Boriová²

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

¹ Katedra environmentálnej ekológie, ² Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, *cernanskys@fns.uniba.sk

ÚVOD

Už viac ako sto rokov je známa produkcia prchavých zlúčenín arzénu mikroorganizmami. Prvé vedecké poznatky o produkcii prchavých arzénových zlúčenín pochádzajú z 19. storočia – chemik Leopold Gmelin v roku 1839 uviedol v novinovom článku, že v miestnostiach, v ktorých často záhadne umierali ľudia bol výrazný, nepríjemný zápach po myšine, ktorý bol podľa Gmelina spôsobený volatilizáciou arzénu vo forme alkylarzánu $[(\text{CH}_3)_2\text{AsOAs}(\text{CH}_3)_2]$ z pigmentov obsahujúcich arzén na stenách a v tapetách (Bentley a Chasteen, 2002). Taliansky fyzik Bartolomeo Gosio prvýkrát v roku 1891 dokázal produkciu plyného arzénu s cesnakovým zápachom kultiváciou mikroskopických húb na zemiakovom substráte s obsahom oxidu arzenitého (Cullen a Reimer, 1989). Neskôr, v roku 1945, Frederick Challenger podrobne opísal vznik prchavých foriem arzénu z anorganických zlúčenín arzénu za účasti mikrobiálneho metabolizmu (Challenger, 1945). V súčasnosti sa tento enzymaticky kontrolovaný proces prenosu a viazania metylových skupín na ióny kovov či iných prvkov, pri ktorom vznikajú prchavé i neprchavé metylové zlúčeniny týchto prvkov, nazýva Challengerov mechanizmus biometylácie. Odvtedy bolo publikovaných množstvo vedeckých prác zameraných na identifikáciu (mikro)organizmov schopných biometylácie a biovolatilizácie rôznych prvkov – okrem arzénu sa výskum sústredil najmä na antimón, selén, telúr, bizmut, ortuť, kadmium atď. (Fatoki, 1997). Menej informácií je o kvantifikácii bioprodukcii metylových prchavých a neprchavých zlúčenín, o ich identifikácii, či o kvantifikácii biovolatilizácie prvkov v prírode, teda o zapojení sa, význame a úlohe mikroorganizmov v biogeochemických cykloch mnohých prvkov, vrátane veľmi dobre preštudovaných (z hľadiska chémie, geochémie, toxikológie a i.) ako je arzén či selén. Napriek tomu sa v súčasnosti tejto téme venuje relatívne malá pozornosť v porovnaní napr. so správaním sa arzénu v pôdach či jeho biotransformácií v trofických reťazcoch morských či

suchozemských ekosystémov. Ako uvádzajú Mestrol et al. (2013), dôvodov je viacero; sú to najmä dlhodobé problémy v chápaní transportu a stability prchavých foriem arzénu a iných prvkov a taktiež absencia vhodných metód zachytávania, uchovávaní a analýzy takýchto prchavých zlúčenín. Až keď sa vyriešia tieto problémy, možno začať efektívne skúmať globálny biogeochemický cyklus As, Se, Sb a ďalších potenciálne toxických prvkov, ktoré podliehajú mikrobiálnej metylácii a prípadne aj následnej volatilizácii.

V literatúre sa uvádza mnoho skupín organizmov, ktoré sú schopné produkovať prchavé zlúčeniny rôznych kovov a polokovov z rozličných substrátov. Sú to najmä archaea, baktérie, aktinomycéty a mikroskopické huby. Zo skupiny mikroskopických húb sú to hlavne vláknité huby z rodov *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Rhizopus*. V tab. 1 je uvedený prehľad vybraných kmeňov mikroskopických vláknitých húb a baktérií a ich schopnosť volatilizovať niektoré chemické prvky. Ako je možné vidieť na základe výsledkov v tab. 1, proces biovolatilizácie chemických prvkov je druhovo špecifický proces, pričom, samozrejme, je ovplyvnený aj celou paletou environmentálnych faktorov ako je najmä hodnota pH substrátu, množstvo a kvalita živín, kompetícia iónov, prítomnosť iných organizmov, teplota, vek mikroorganizmov, formy, v akých sa chemické prvky nachádzajú, ich bioprístupnosť, koncentrácia, a i. Odhaduje sa, že na svete sa vyskytuje 300-400 tisíc druhov húb, z ktorých viac ako 90 % patrí medzi mikroskopické huby (Hagara et al., 2006), pričom každý druh sa môže vyskytovať v neobmedzenom množstve kmeňov, ktoré sa medzi sebou líšia geneticky, morfológicky či fyziologicky.

Potenciál mikroskopických húb zasahovať do zmien špeciácie, mobility, bioprístupnosti a toxicity mnohých potenciálne toxických prvkov je teda značný. Vo všeobecnosti možno konštatovať, že pri biometylácii dochádza ku výraznému zvyšovaniu mobility, rozpustnosti a často aj k zmenám prchavosti pri nižších teplotách.

Mikroorganizmus	Prvok a zlúčenina	Iniciálna koncentrácia / obsah	% biovolatilizácie	Zdroj
<i>Rhizopus</i> sp. FA-19	As, arzeničnan	10 mg.l ⁻¹	25,22	1
<i>Trichoderma</i> sp. FA-06	As, arzeničnan	10 mg.l ⁻¹	29,86	1
<i>Penicillium</i> sp. FA-18	As, arzeničnan	10 mg.l ⁻¹	22,31	1
<i>Aspergillus</i> sp. FA-07	As, arzeničnan	10 mg.l ⁻¹	3,71	1
<i>Pseudomonas stutzeri</i> NT-1	Se, selénan	25 mg.l ⁻¹	81,00	2
<i>Trichoderma asperellum</i> SM-12F1	As, arzeničnan	2,5 mg	26,68	3
<i>Neosartorya fischeri</i>	As, arzenitan sodný	4,02 mg.l ⁻¹	36,65	4
<i>Neosartorya fischeri</i>	As, arzenitan sodný	16,96 mg.l ⁻¹	30,36	4
<i>Flavobacterium</i> sp. NCIMB 281	Sb, vínan antimonylo-draselný	10 mg.l ⁻¹	<0,03	5
<i>Scopulariopsis brevicaulis</i> 1524	Se, seleničitan	3,29 mg	46,50	6
<i>Scopulariopsis brevicaulis</i> 1524	Hg, chlorid	2,14 mg	50,10	6

Tab. 1 Percentuálne vyjadrenie biovolatilizácie vybraných chemických prvkov rôznymi mikroorganizmami

Pozn. 1-Srivastava et al. (2011), 2-Kagami et al. (2013), 3-Su et al. (2011), 4-Čerňanský et al. (2009), 5-Jenkins et al. (2002), 6-Čerňanský et al. (nepubl.)

Mikroorganizmy prostredníctvom biometylácie významne vplývajú aj na zmeny toxicity prvkov, ktoré sú následne dôležité vo vzťahu k vyšším organizmom. V porovnaní s toxicitou pôvodných anorganických zlúčenín potenciálne toxických prvkov (As, Se, Cd, Pb, Hg, Bi, Te, Tl ai.) sa môže toxicita ich metylových foriem drasticky zvýšiť alebo znížiť. Je zjavné, že úloha mikroorganizmov, vrátane mikroskopických vláknitých húb, v kontrole biogeochemických cyklov mnohých chemických prvkov je významná, ale ešte je potrebné uskutočniť množstvo experimentov, ktoré túto kontrolu špecifikujú a kvantifikujú.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantom VEGA č. 1/1155/12.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bentley, R. & Chasteen, T.G., 2002: Microbial methylation of metalloids: Arsenic, antimony, and bismuth. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66, 250–271
- Cullen, W.R. & Reimer, K.J., 1989: Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*, 89, 713–764
- Čerňanský, S., Kolenčík, M., Ševc, J., Urík, M., Hiller, E., 2009: Fungal volatilization of trivalent and pentavalent arsenic under laboratory conditions. *Bioresource Technology*, 100, 1037–1040
- Fatoki, O.S., 1997: Biomethylation in the natural environment: A review. *South African Journal of Science*, 93, 366–370
- Hagara, L., Antonín, V., Baier, J., 2006: Veľký atlas húb. Ottovo nakladateľství, Praha
- Challenger, F., 1945: Biological methylation. *Chemical Reviews*, 36, 315–361
- Jenkins, R.O., Forster, S.N., Craig, P.J., 2002: Formation of methylantimony species by an aerobic prokaryote: *Flavobacterium* sp. *Archives of Microbiology*, 178, 274–278
- Kagami, T., Narita, T., Kuroda, M., Notaguchi, E., Yamashita, M., Sei, K., Soda, S., Ike, M., 2013: Effective selenium volatilization under aerobic conditions and recovery from the aqueous phase by *Pseudomonas stutzeri* NT-1. *Water Research*, 47, 1361–1368
- Mestrot, A., Planer-Friedrich, B., Feldmann, J., 2013: Biovolatilisation: a poorly studied pathway of the arsenic biogeochemical cycle. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15, 1639–1651
- Srivastava, P.K., Vaish, A, Dwivedi, S., Chakrabarty, D., Singh, N., Tripathi, R.D., 2011: Biological removal of arsenic pollution by soil fungi. *Science of the Total Environment*, 409, 2430–2442
- Su, S., Zeng, X., Bai, L., Li, L., Duan, R., 2011: Arsenic biotransformation by arsenic-resistant fungi *Trichoderma asperellum* SM-12F1, *Penicillium janthinellum* SM-12F4, and *Fusarium oxysporum* CZ-8F1. *Science of the Total Environment*, 409, 5057–5062

MECHANIZMY MIGMATIZÁCIE AMFIBOLITOV A VZNIK AMFIBOLIT-TRONDHJEMIT-GRANULITOVÉHO KOMPLEXU "ATG" V JUŽNOM VEPRIKU

Rastislav Demko

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, rastislav.demko@geology.sk

ÚVOD

Podstatnou časťou veporického kryštalinika Západných Karpát sú hojné komplexy amfibolitov a rúl. Najmä amfibolity vytvárajú esteticky a petrologicky príťažlivé textúrne a litologické stavby, ktoré sú typické paralelným striedaním páskov svetlých leukosómov, tmavých melanosómov alebo neosómov hybridnej povahy.

Komplex páskovaných amfibolitov možno nazvať komplex migmatitizovaných amfibolitov, alebo podľa litológie napr. trondhjemit – amfibolit – granulitový komplex „ATG“ alebo tonalit – trondhjemit amfibolitový komplex „TTA“. Hlavný petrogenetický proces, ktorý kontroluje vznik súčasnej vrstevnatej stavby je dehydratačné tavenie amfibolitov, ktorý vzhľadom na spôsob fyzikálnej extrakcie vytvára komplexné textúry migmatitov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Rekonštrukcia dehydratačného tavenia amfibolitu je realizovaná na základe petrologického a geochemického výskumu telies migmatitizovaných amfibolitov v južnom veporiku, konkrétne v oblasti Uderinej, Mlázdova, Sedem Chotárov alebo zo severného veporika, ako je dolina Veľkého Zeleného potoka alebo Pohronskej Polhory. Geochemicko – petrologickým pilierom rekonštrukcie metamorfnej anatexie je teleso Sedem Chotárov.

V oblasti kóty Sedem chotárov sa nachádza masívne amfibolitové teleso, u ktorého pozorovať prvky migmatitizácie. Na stavbe litologického komplexu sa podieľajú štruktúrne rozmanité amfibolity, ktoré sú konkordantne prevrstvené dm až m mocnými žilami leukosómov trondhjemitového zloženia. V amfibolitoch sú identifikované okrem pegmatitov aj hornblendity alebo granuly. Asociácia trondhjemit – granulit – amfibolit je premietnutá do názvu „ATG komplex“ (Hraško & Demko, 2011).

Geochemické štúdium migmatitizovaného komplexu ukázalo, že terénne a mikroskopicky identifikované štruktúrne a látkové litotypy tvoria prvky väčšej komplexnej geochemickej skladačky,

ktorá umožňuje rekonštruovať proces metamorfnej anatexie amfibolitov. Distribúcia LILE-HFSE-REE sa navzájom dopĺňa a je priamo kontrolovaná vlastným dehydratačným tavením a fyzikálnym spôsobom extrakcie anatexného liquida od kumulátového rezídua tj. melanosómu.

Termobarometrické výpočty ukázali, že podmienky metamorfózy komplexov migmatitizovaných amfibolitov, resp. vznik Grt-Amf-Cpx(Dps/Aug)-Bt-Pl-Ilm-Qtz granulitov zodpovedá podmienkam 715–745°C pri 7,5–8,1 kbar. Vznik granulitov ako kumulátového rezídua pri dehydratačnom tavení konkretizuje podmienky anatexie.

Chemické zloženie melanosómov, leukosómov a horninotvorných minerálov podľa látkových bilancií umožnilo rekonštruovať anatexné fázové reakcie, keď amfibolit v zložení $Pl(1)+Amf(2)+Qtz = Grt+Cpx+Ilm+L$ a $L = Pl(2)+Amf(2)+Bt+Qtz$, kde $Ilm+Grt+Cpx$ zodpovedajú granulitovému rezíduu po anatexii. L zodpovedá anatexnému liquidu, z ktorého pri spätnej kryštalizácii vzniká $Amf(2)+Pl(2)+Bt+Qtz$. Vzhľadom na fyzikálne podmienky extrakcie anatexného liquida môže vzniknúť neosóm zodpovedajúci zloženiu „L“ alebo kryštalizáciou modifikovaná tavenina $L(Tdh)$, teda trondhjemit.

Analyzované obsahy H_2O alebo LOI hornín ATG komplexu nepresahujú 2 hmot.%. Termodynamickým modelovaním sa ukázalo, že primárny obsah H_2O v horninách je pre anatexiu sterilný. Až dodanie + 5 hmot.% H_2O dokázalo naštartovať anatexné reakcie, keď restitová kumulatívna zložka obsahovala asociáciu Grt+Cpx. Vplyv dodatkovej H_2O sa ukázal ako nie plne dostatočný pre pozorovaný priebeh anatexie. Ďalšia doplnková korekcia primárneho amfibolitového zloženia o + 5 hmot.% SiO_2 , resp. + 5 hmot.% SiO_2 & + 5 hmot.% H_2O ; dosiahla uspokojivú zhodu z pozorovaným zložením komplexu ATG.

ZÁVER

Z analyzovaných fázových rovnováh a chemického vývoja ATG systému vyplýva niekoľko dôležitých záverov, ktoré sú petrologicky

princiálne aj pre iné komplexy migmatitizovaných amfibolitov:

- Pôvodný amfibolitový protolit nebol homogénny. Amfibolit s vyšším obsahom SiO₂ alebo voľným Qtz podľahol prednostne anatexii pred amfibolitmi bez voľného Qtz. Kremeň v tomto prípade slúži ako katalyzátor v procese tavenia.
- Primárne obsahy H₂O < 2 hmot.% sú nízke, aby došlo k efektnému priebehu anatexných reakcií. Až dodaním dodatočnej H₂O + 5 hmot.% došlo k posunu tavenia v prospech liquida.
- Rekonštruovaný proces je základom pre koncept dehydratačného tavenia amfibolitov, keď dodatočne potrebná H₂O je generovaná dekompozíciou primárnych horninotvorných hydroxysilikátov, akým je amfibol alebo biotit. Takto vzniknutá voľná H₂O v podobe fluida migruje cez amfibolitové teleso a pri

interakcii s Qtz obohatenou litológiou spúšťa vlastné anatexné reakcie.

- Identifikované fázové vzťahy sú v súlade s doterajšími petrologickými experimentami.
- Analyzované obsahy H₂O < 2 hmot.% nezodpovedajú priebehu solidifikácie nataveného amfibolitu. Pozorovaná skutočnosť si vyžaduje dodatočnú devolatilizáciu, teda uvoľnenie fluídnej fázy rozpustenej v silikátovom tavenine a jej migráciu cez ďalšie časti amfibolitového komplexu. Proces naznačuje veľmi efektívnu recykláciu fluídnej fázy v procese anatexie a jej priestorovo expanzívny charakter.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Hraško, E. & Demko, R., 2012:** Geologická stavba južných svahov masívu Sedem Chotárov (jz.časť kohútskej zóny veporika), Geol. práce, Správy, 119, 33-52.

EVALUATION OF SEQUENTIAL EXTRACTION FOR SPECIATION OF ARSENIC IN MINE WASTES

Petr Drahota*, Zuzana Grösslová

*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science
Charles University in Prague, Albertov 6, Prague, * drahota@natur.cuni.cz, ZAG15@seznam.cz*

INTRODUCTION

The sequential extraction (SE) procedure evaluated here is designed for mine wastes in terms of geochemical partitioning of As. The scheme seeks to partition As into: deionized water (water-soluble sulfates and As oxides), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (adsorbed As), 0.2 M NH_4 -oxalate in the dark (As incorporated in amorphous and poorly-crystalline oxides and arsenates), 0.2 M NH_4 -oxalate at 80 °C (As incorporated in well crystallized oxides and arsenates), and concentrated HCl/KClO_3 followed by boiling 4 M HNO_3 (As in sulfides and organics). This extraction scheme is a hybrid of two well-established and popular SE procedures developed by Wenzel et al. (2001) and Dold (2003) that were designed to remove As from oxidized soil and mine waste, respectively. However, none of these or other SE schemes designed by previous researches have been evaluated for their suitability for As-rich mine wastes with their often high arsenate mineral content and characteristic As-bearing mineral suites. We inferred that As-rich mine wastes used herein would be abundant in different As minerals and therefore a modified SE procedure was designed on the basis of preliminary tests of extraction efficiency and selectivity for the synthetic As mineral phases and natural samples. Then the SE procedure was validated using model mineral mixtures and five natural As-rich mine wastes that were previously characterized for As speciation.

EXPERIMENTAL

To test our extraction procedure, five representative samples of oxidized mine wastes were collected from well known historical mining sites in Czech Republic. They included: mining waste dumps from Kutná Hora ore district, Dlouhá Ves mine, Giftkies mine and Roudný ore district. The principal and potential As-bearing phases in the samples were identified by XRD and electron microprobe. Total As, Fe and S were analyzed using XRF. Pore-water was collected using Rhizon

samplers; dissolved As was subsequently determined using ICP-MS.

Selection of As-bearing phases for dissolution tests was based on the mineralogical study of mine waste samples and thorough review of Majzlan et al. (in press) that lists the most abundant and environmentally important As-bearing phases in mine wastes. These materials include As-schwertmannite, As-ferrihydrite, As-goethite, As-jarosite, amorphous ferric arsenate (AFA), scorodite and arsenopyrite. The purity of all synthetic phases was checked by XRD and Raman spectroscopy.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of mine waste samples

The mine wastes are characterized by different As contents (from 0.16 to 11.4 wt.% As_2O_5). Despite the different mineralogical assemblages, the major As-bearing phases identified in our samples were almost the same. Arsenic is mainly bound to ferric arsenates (AFA and scorodite), hydroxosulfates such as schwertmannite (6.3–24.3 wt.% As_2O_5) and jarosite (0.3–3.3 wt.% As_2O_5), hydrous ferric oxides (0.8–24.2 wt.% As_2O_5) such as goethite, and arsenopyrite.

Optimization of extraction time and reagent concentration

Step 1. Gypsum was identified as the only water-soluble phase in our mine waste samples. It was dissolved after 10 min, but plateau of As extractability in mine wastes was obtained after 10 h. The best prediction of As in pore water was obtained by 1:25 waste:solution ratio (WSR). However, if the gypsum content of a sample is high, WSR should be lowered (e.g. 1:100) to quantitatively recover all water-soluble sulfates in a sample during this initial SE step.

Step 2. The effect of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ strength was tested on mine waste samples and synthetic As-bearing phases (schwertmannite, AFA, jarosite and ferrihydrite). The results suggest that $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ is extracting varied proportion of the inner sphere

surface complexes of As, depending on the ionic strength of the solution, but also significantly alter AFA. Plateau of As extractability in 0.01 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ was obtained, with exception of AFA-rich mine waste, after 25 h.

Step 3. Schwertmannite, ferrihydrite and AFA dissolve completely within 2 h in the 0.2 M NH_4 -oxalate in the dark (Fig. 1).

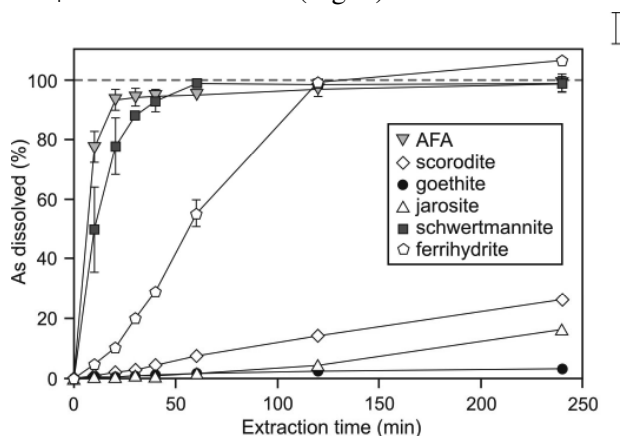


Fig. 1 Dissolution of arsenic in poorly ordered (AFA, schwertmannite, ferrihydrite) and well crystalline (scorodite, goethite, jarosite) synthetic phases in 0.2 M NH_4 oxalate in dark (Step 3).

Step 4. Dissolution kinetic tests in the 0.2 M NH_4 -oxalate at 80 °C show that As values in scorodite, jarosite and goethite reached a plateau after 30 min and 4 h (Fig. 2), respectively. In contrast, both oxalate steps have been shown to be very effective for the separation of sulfate and sulfide.

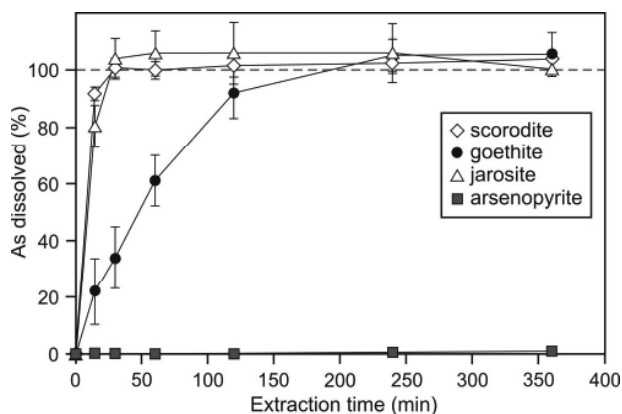


Fig. 2 Dissolution of arsenic in well crystalline synthetic (scorodite, goethite, jarosite) and natural (arsenopyrite) phases in hot 0.2M NH_4 oxalate (Step 4)

Optimized SE procedure was validated using model mineral mixtures and five natural As-rich mine wastes. In general, SE seems to produce well predictable results of As leaching from amorphous phase (schwertmannite, ferrihydrite, AFA), crystalline phase (scorodite, jarosite, goethite) and sulfides. In contrast, the amount of As released as the exchangeable fraction showed

a substantial ion exchange-promoted dissolution of AFA.

Fraction	Extractant	Extraction conditions	WSR
1	deionized H_2O	10 h, RT, inert conditions ^a	1:25 ^b
2 ^c	0.01 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	16 h, RT	1:100
3	0.2 M NH_4 -oxalate/oxalic acid, pH 3	2 h, RT, dark	1:100
4	0.2 M NH_4 -oxalate/oxalic acid, pH 3	4 h, 80 °C	1:100
5	KClO_3 - HCl/HNO_3	70 min, 90 °C	1:100

Tab. 1 Optimized sequential extraction procedure for As in mine waste.

Abbreviation legend: WSR, waste-solution ratio; RT, room temperature; a keeping anoxic conditions is crucial in the presence of water-soluble Fe(II) sulfates; b in order to release all water-soluble salts, we recommend adapting the WSR according their content of the material studied; c it is recommended to omit the phosphate extraction step for samples rich in amorphous ferric arsenate

CONCLUSION

The optimized SE procedure here provides more dependable information on five fractions of As in mine wastes. Within the inherent limitations of chemical fractionation, the reagents of the optimized SE procedure are fairly specific and selective for the forms of As as expected in the introduction.

Acknowledgements: This study was supported by a grant from the Czech Science Foundation (13-01706J).

REFERENCES

- Dold, B., 2003: Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*, 80, 55–68
- Majzlan, J., Drahota, P., Filippi, M.: Parageneses and Crystal Chemistry of Arsenic Minerals. In: *Bowell R (ed): Environmental Mineralogy and Bio-Geochemistry of Arsenic. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, in press.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stinger, G., Lombi, E., Adriano, D.C., 2001: Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 436, 309–323

VPLYV HUMÍNOVÝCH KYSELÍN, OXIDOV ŽELEZA A JÓDU NA RASTLINNÚ BIOMASU

Eva Duborská*, Martin Urík, Barbora Milová, Jana Kubová

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

ÚVOD

Jód je stopový prvok rozšírený v atmosfére, litosfére, hydrosfére a biosfére v rôznych koncentráciách (Hu & Moran, 2010). Je dôležitý esenciálny prvok pre živočíchy a človeka. Odporúčaná denná dávka je podľa WHO (2007) pre dospelého človeka okolo 150 µg. Organizmy ho prijímajú najmä potravou, hlavným zdrojom jódu sú mliečne výrobky, morské plody a riasy (Zimmermann et al., 2008). Ďalším dôležitým zdrojom sú rastliny. Pre rastliny jód nie je esenciálny, avšak v malých množstvách môže mať na ne stimulujúci účinok (Umaly & Poel, 1970).

V práci sme skúmali vplyv jódu (vo forme I⁻) na rast rastlinnej biomasy modelovej rastliny *Hordeum vulgare* ako aj vplyv humínových kyselín (HK), hydroxidov železa a jódu na rastlinnú biomasu.

METODIKA

V experimente sme použili zásobný roztok KI p.a. v destilovanej vode s koncentráciou 1 mol.dm⁻³ KI (Centralchem, Bratislava), kultivačné médium 0,7 g agaru Type I (HiMedia, Mumbai) v 50 ml Hoaglandovho roztoku s obsahom KI v koncentračnom rozsahu 0 až 100 mmol.dm⁻³ a semená jačmeňa siateho (*Hordeum vulgare*) (Sempol, Bratislava). V každej koncentrácii KI v živnom médiu sa nechali inkubovať semená 48 hodín v tme pri 25°C a následne sa kultivovali v svetelnom režime 8 h tma / 16 h svetlo počas 5 dní. Následne bola zmeraná dĺžka stoniek a koreňových výbežkov a hmotnosť nadzemných častí.

Na zistenie vplyvu oxidov a hydroxidov Fe, HK a jódu na rast jačmeňa sa do živného média pridávali Fe a HK (Acros Organics, Nemecko) tak, aby ich obsah v kultivačnom médiu bol 0,1 %. Ďalej sme postupovali ako je uvedené vyššie.

Na zistenie vplyvu jódu na obsah chlorofylu v rastlinnej biomase sme z každej série vybrali 6 rastlín, ktoré sme rozdrvili a zaliali 3 ml etanolu na extrakciu chlorofylu. Zmes uchovávaná pri 4°C 48 hodín bola prefiltrovaná vákuovým filtrom a v extrakte sa merala absorbancia extraktu spektrofotometrom pri vlnových dĺžkach 649 nm a 665 nm. Obsah chlorofylu *a* a *b* bol vypočítaný podľa Ritchie (2006).

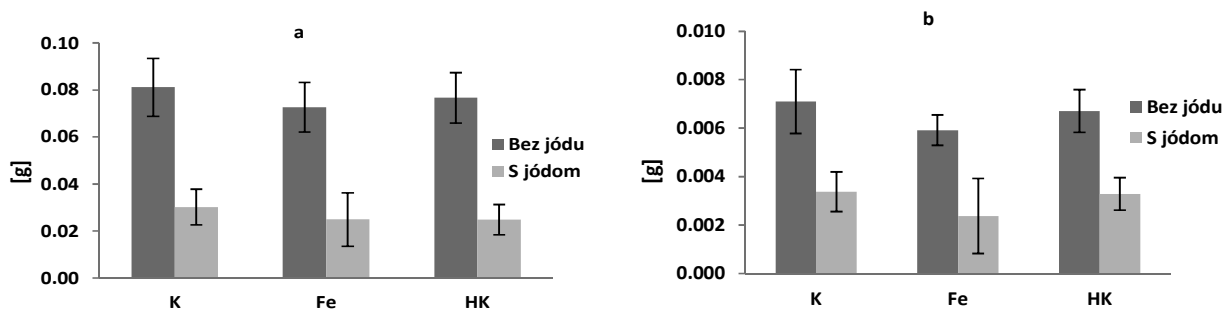
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Bol zistený negatívny vplyv KI na rast a klíčivosť semien jačmeňa siateho. Priemerná dĺžka nadzemných častí v prípade živného média s koncentráciou 60 mmol.dm⁻³ KI bola 1,64 cm (pri vyššej koncentrácii KI semená nevyklíčili), bez prítomnosti KI dosiahli v priemere dĺžku až 6,7 cm. Zo získaných údajov sme urobili probitovú analýzu zmeny dĺžky nadzemných častí, koreňových výbežkov a obsahu chlorofylu *a*, pomocou ktorého sme vypočítali 50%-nú inhibičnú koncentráciu (IC₅₀). Hodnota IC₅₀ pre nadzemné časti bola 19,26 mmol.dm⁻³, pre korene 20,24 mmol.dm⁻³ a pre chlorofyl *a* 35,44 mmol.dm⁻³. Výsledky štúdia vplyvu HK, hydroxidov Fe a jódu na rast jačmeňa siateho sú uvedené v tab. 1.

Hmotnosť biomasy po vysušení sa v priemere znížila o 90 %. Prídavok KI znížil vlhkú hmotnosť biomasy v priemere o 54,5 %, najviac u vzoriek s Fe (59,9 %) a najmenej u vzoriek s prídavkom HK (51,1 %). Porovnanie zmien vlhkej a suchej hmotnosti biomasy s jódom a bez prítomnosti jódu so smerodajnými odchýlkami je znázornené na obr. 1 (a,b). Suchá hmotnosť biomasy sa najviac znížila u rastlín s prídavkom humínových kyselín (67,7 %). To môže znamenať, že jód okrem inhibície rastu má vplyv aj na zadržiavanie vody rastliny. Najvyššia strata sušením bola zistená u vzoriek s prídavkom HK.

	Kontrola	Fe	HK	K + KI	Fe + KI	HK + KI
Stonka [cm]	6,55 ± 0,68	5,95 ± 0,77	6,84 ± 0,65	3,27 ± 0,68	2,65 ± 1,12	2,66 ± 0,78
Koreň [cm]	4,96 ± 1,02	4,78 ± 1,27	5,31 ± 1,04	2 ± 0,72	2 ± 0,91	2,5 ± 1,06
Ch. a [mg.g ⁻¹]	0,274 ± 0,022	0,265 ± 0,033	0,252 ± 0,032	0,203 ± 0,019	0,232 ± 0,024	0,210 ± 0,019
Ch. b [mg.g ⁻¹]	0,099 ± 0,014	0,088 ± 0,007	0,141 ± 0,077	0,110 ± 0,025	0,129 ± 0,025	0,127 ± 0,023

Tab. 1 Dĺžka stoniek, koreňových výbežkov, obsah chlorofylu *a* a *b* v živných médiách

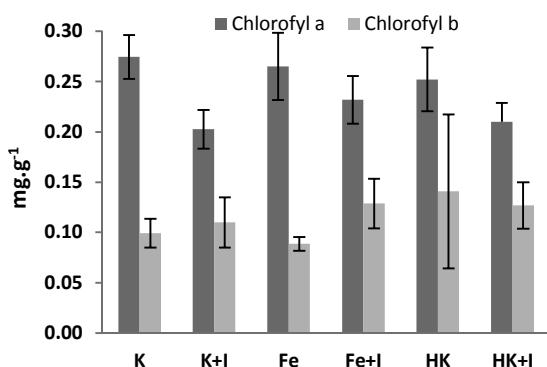


Obr. 1 Zmena vlhkej hmotnosti biomasy v prítomnosti jódu voči kontrole (a) a zmena suchej hmotnosti biomasy v prítomnosti jódu voči kontrole (b)

Grafické vyhodnotenia výsledkov naznačili že prídavok HK mal pozitívny vplyv na rast nadzemných častí aj koreňov jačmeňa, ale nie štatisticky významný. Vplyv hydroxidov železa na rast rastliny nebol pozorovaný. Prítomnosť jódu všeobecne znížil obsah chlorofylu *a* v nadzemných častiach, avšak nemal vplyv na obsah chlorofylu *b*. Obsahy chlorofylu *a* a *b* so smerodajnými odchýlkami sú znázornené na obr. 2.

vplyv na rast rastlín. Jodid mal negatívny vplyv aj na rast a zadržiavanie vody rastlinou. 50 %-ná inhibícia rastu sa prejavila okolo koncentrácie 20 mmol.l⁻¹ KI v kultivačnom médiu.

Pod'akovanie: Práca bola vytvorená v rámci projektu VEGA 1/0860/11 a VEGA 1/0778/11



Obr. 2 Priemerné obsahy chlorofylu *a* a *b* v jednotlivých vzorkách

ZÁVER

Prítomnosť KI v kultivačnom médiu mala negatívny vplyv na rast rastlín, čo sa prejavilo výraznejšie so zvyšujúcou sa koncentráciou KI v roztoku. Prítomnosť humínových kyselín a hydroxidov železa nemala štatisticky významný

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Hu, Q. H., Moran, J. E., 2010:** Iodine: radionuclides. In: Crabtree, R. H. (Ed.): Encyclopedia of Inorganic Chemistry. John Wiley, Chichester, 165–178
- Ritchie, R., 2006:** Consistent Sets of Spectrophotometric Chlorophyll Equations for Acetone, Methanol and Ethanol Solvents. Photosynthesis Research, 89, 27–41
- Umaly, R. C., Poel, L. W., 1970:** Effects of Various Concentrations of Iodine as Potassium Iodide on the Growth of Barley, Tomato and Pea in Nutrient Solution Culture. Annals of Botany, 34, 919–126
- WHO, 2007:** Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination: A guide for programme managers. 3rd ed., World Health Organisation, Geneva, 97 p.
- Zimmermann, M.B., Jooste, P.L., Pandav, C.S., 2008:** Iodine-deficiency disorders. The Lancet, 372, 1251–1256

MOŽNOSTI TRANSFORMÁCIE ORGANICKÝCH POLUTANTOV – DERIVÁTOV ISATÍNU V PRÍRODNÝCH VODÁCH

Jana Dudová*, Henrieta Stankovičová, Lucia Čanecká, Eva Duborská, Marek Bujdoš

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

ÚVOD

Isatín, isatín-3-semikarbazón, isatín-3-tiosemikarbazón a ich deriváty patria do skupiny biologicky aktívnych látok (Pandeya et al., 2005). Isatín sa v prírode nachádza v rastlinách rodu *Isatis*, *Calanthe Discolor*, *Couroupita guianensis* a vo výlučkoch žliaz žiab rodu *Bufo*. V ľudskom tele vzniká ako metabolit degradácie adrenalínu (Chiyanzu et al., 2003).

Mnoho derivátov isatínu chráni pred stresom, niektorými infekciami, inhibuje množstvo enzýmov v tkanivách (napr. alkalickú fosfatázu, hyaluronidázu, atď), má kardioinhibičný a antidiuretický účinok (Hota et al., 1994). Taktiež výrazne ovplyvňujú CNS, používajú sa ako spazmolytiká, anxiolytiká, antidepresíva (Pandeya et al., 2005). Spazmolytický účinok sa pripisuje tvorbe vodíkových väzieb medzi NHCO skupinou a susedným lipofilným arylovým kruhom (Pandeya et al., 2002; Pandeya et al., 2003; Pandeya et al., 1999).

Vplyvom veľkého využitia týchto derivátov v chemickom a farmaceutickom priemysle a následnou ľudskou aktivitou sa ich polutanty dostávajú do environmentu, najmä vôd.

Cieľom práce bolo preštudovať správanie sa derivátov isatínu v zásaditom prostredí, vplyv vybraných aniónov (bežne prítomných v prírodných vodách) na mechanizmus zásaditej hydrolyzy.

METODIKA

Experimenty sme uskutočnili v 1 cm kvete v temperovacom bloku spektrofotometra HP Agilent 8453 pri teplote 50 °C (kinetika reakcií), absorpčné spektra sme merali pri laboratórnej teplote. Priebeh reakcie sme sledovali do dosiahnutia limitnej rovnovážnej koncentrácie.

Roztoky pre všetky experimenty sme pripravili tak, aby výsledná koncentrácia *N*-metylisatín-3-tiosemikarbazónu bola $c = 2 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Hodnoty pH sme merali na pH-metri WTW inoLab 720.

Postup na sledovanie priebehu zásaditej hydrolyzy – pripravili sme si 10 ml roztoku *N*-

metylisatín-3-tiosemikarbazónu v dimetylsulfoxide (DMSO) s výslednou koncentráciou 4×10^{-3} mol.dm⁻³. Zásobný roztok (0,5 ml) sme zmiešali s 99,5 ml vodného roztoku NaOH tak, aby výsledná koncentrácia NaOH v roztoku zodpovedala 3, 5 a 10 násobku koncentrácie derivátu isatínu (t.j. 6×10^{-5} , 1×10^{-4} , 2×10^{-4} mol.dm⁻³).

Postup na sledovanie zmeny pH – na sledovanie zmeny hodnoty pH sme si pripravili 10 ml roztoku *N*-metylisatín-3-tiosemikarbazónu v DMSO s výslednou koncentráciou 4×10^{-3} mol.dm⁻³. 1,25 ml zásobného roztoku sme zmiešali s 248,75 ml vodného roztoku NaOH tak, aby sme získali výslednú koncentráciu NaOH v roztoku zodpovedajúcu 3 a 10 násobku koncentrácie derivátu isatínu (t.j. 6×10^{-5} a 2×10^{-4} mol.dm⁻³). Z reakčnej zmesi sme odoberali 4 ml vzorky na meranie pH.

Postup na štúdium interakcií derivátu s aniónmi – pripravili sme si zásobný roztok *N*-metylisatín-3-tiosemikarbazónu v DMSO s koncentráciou 10^{-2} mol.dm⁻³. Zo zásobného roztoku sme odobrali 0,05 ml, ktorý sme zmiešali so zodpovedajúcim objemom demineralizovanej a deionizovanej vody a vodného roztoku NaHCO₃, resp. Na₂CO₃ ($c = 10^{-2}$ mol.dm⁻³) tak, aby sme získali 10 ml roztoku s výslednou koncentráciou:

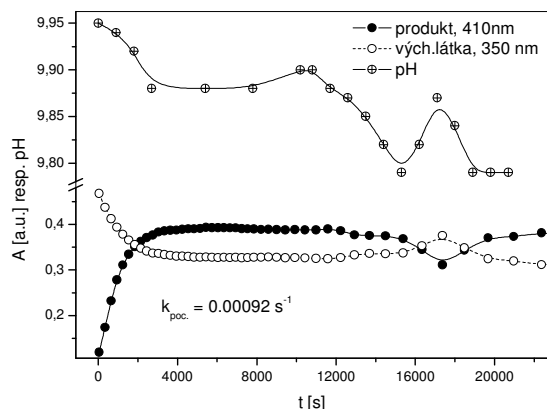
c_{NaHCO_3} : $9,5 \times 10^{-3}$; 9×10^{-4} ; 8×10^{-4} ; 7×10^{-4} ; 6×10^{-4} ; 5×10^{-4} ; 4×10^{-4} ; 3×10^{-4} ; 2×10^{-4} ; 1×10^{-4} mol.dm⁻³.

$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$: 1×10^{-3} ; 5×10^{-4} ; 4×10^{-4} ; 3×10^{-4} ; 2×10^{-4} ; 1×10^{-4} ; 9×10^{-5} ; 8×10^{-5} ; 7×10^{-5} ; 6×10^{-5} ; 5×10^{-5} mol.dm⁻³.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Chemickú stabilitu *N*-metylisatín-3-tiosemikarbazónu sme študovali v bázičkom prostredí. Toto prostredie sme zvolili preto, lebo derivát obsahuje vo svojej molekule viacero reakčných centier, na ktoré je možný atak nukleofilu (voda, hydroxidový anión).

Na obr. 1 je zobrazený časový priebeh zmien absorbancí východiskovej látky (350 nm) resp. prírastku produktu pri 10 násobku NaOH v reakčnej zmesi. Taktiež je na obrázku zobrazený priebeh zmien pH v závislosti od reakčného času.



Obr. 1 Priebeh zásaditej hydrolyzy $c_{\text{NaOH}} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$

Na obrázku 1 vidíme, že zmena hodnôt pH korešponduje so zmenou absorbancie indikujúcej prírastok produktu resp. úbytok východiskovej látky.

ZÁVER

Na základe zmien v absorpčných spektrách zmesí *N*-metylisatín-3- tiosemikarbazónu / NaHCO_3 (Na_2CO_3) sme nezistili spojitú závislosť absorbancie od koncentrácie prítomného aniónu. Z toho vyplýva, že dochádza k interakcii pridaných aniónov s tiomočovínovým fragmentom, čím dochádza k zmene reaktivity celého systému.

V prípade zásaditej hydrolyzy derivátov isatínu dochádza k otváraniu isatínoveho kruhu za vzniku sodnej soli 2-(2-metylaminofenyl)-2-tiosemikarbazónetánovej.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Chiyanzu, I., Hansell, E., Gut, J., Lehman, J., Rosenthal, P.J., McKerrow, J.H., Chibale, K., 2003: Synthesis and evaluation of isatins and thiosemicarbazone derivatives against cruzain, falcipian-2 and rhodesain. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 13, 3527–3530
- Hota, D. & Acharya, S.B., 1994: Studies of peripheral actions of isatin. *Indian Journal of Experimental Biology*, 32, 710–717
- Pandeya, S.N., Smitha, S., Jyoti, M., Sridhar, S.K., 2005: Biological activities of isatin and its derivatives. *Acta Pharmaceutica*, 55, 27–46
- Pandeya, S.N., Senthil Raja, A., Stables, J.P., 2002: Synthesis of isatin semicarbazones as novel anticonvulsants – Role of hydrogen bonding. *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5, 266–271
- Pandeya, S.N., Agarwal, A.K., Singh, K., Stables, J.P., 2003: Design and synthesis of semicarbazones and their bioisosteric analogues as potent anticonvulsants: The role of hydrogen bonding. *Acta Pharmaceutica*, 5, 266–271
- Pandeya, S.N., Ponnilarasan, I., Pandeya, A., Lakhani, R., Stables, J.P., 1999: Evaluation of p-nitrophenyl substituted semicarbazones for anticonvulsant properties. *Pharmazie*, 54, 923–925

THE PH-DEPENDENT STABILITY OF A NOVEL AMORPHOUS MANGANESE OXIDE AND ITS TRANSFORMATION IN CONTRASTING SOILS

Vojtěch Ettler¹, Michael Komárek², Vladislav Knytl¹, Zdeňka Tomášová¹, Loïc Della Puppa³, François Bordas³, Ondřej Šebek⁴, Mariana Klementová⁵, Martin Mihaljevič¹

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

² *Department of Environmental Geosciences, Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Prague 6 - Suchbátka, Czech Republic*

³ *GRESE, Université de Limoges, 123 Avenue Albert Thomas, F-87060 Limoges, France*

⁴ *Laboratories of the Geological Institutes, Faculty of Science, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Czech Republic*

⁵ *Institute of Inorganic Chemistry of the AS CR, v.v.i., 250 68 Husinec - Řež, Czech Republic*

INTRODUCTION

In soil systems, manganese (Mn) oxides are commonly found to be powerful sorbents of metals and metalloids and are thus potentially useful in soil remediation (Komárek et al., 2013). A novel poorly crystalline manganese oxide (named hereafter as AMO, amorphous manganese oxide) was previously found to be a good alternative to birnessite for metal sorption (Della Puppa et al., 2013). The aim of this paper is to determine the pH-dependent stability of this AMO in water and in contrasting soils with a view towards future application in the chemical stabilization of polluted soils. For this purpose, we performed (i) a pH-static leaching test and (ii) a long-term incubation experiment in wetted soil pots, combined with the monitoring of soil pore waters and mineralogical analyses of the AMO transformations.

MATERIALS AND METHODS

The AMO was prepared by a modified sol-gel technique, commonly used for birnessite synthesis, which is based only on the precipitation and subsequent washing step (Della Puppa et al., 2013). The pH-static leaching test (L/S = 10, 48 hours) was performed using a standard methodology (CEN/TS 14997) in the pH range of 3–8, relevant for soil systems. The long-term transformation of AMO was evaluated using a 90-day pot experiment in contrasting soil samples (pH 4.2, 5.4, and 7.3). Each pot contained 200 mg sample, experimental polyamide bag with 0.5 g AMO and equipped with a rhizon pore water sample (80% WHC was maintained during the experiment). After each sampling time (1, 7, 15, 30, 45, 60, 75, and 90 days), pore water was

sampled and analysed and one set of pots was used to study the mineralogical transformation of the AMO. Standard methods were used for the analysis of soil pore waters (ICP-OES, ICP-MS, HPLC, DOC analyser). The investigation of the AMO mineralogy was carried out using XRD, TEM/EDS and SEM/EDS

RESULTS AND DISCUSSION

The AMO dissolution in water was highly pH-dependent and exhibited an L-shaped leaching curve. The released Mn concentration was the highest at pH 3 (34.1 g/l) and decreased to 0.09 g/l at pH 8. These concentrations corresponded to mass losses of 98.4% and 11.2%, respectively, and indicated that AMO is not very stable in water, particularly under acidic conditions. However, its stability in real soils was significantly higher. Up to 113 mg/l Mn was released into pore water at the beginning of the experiment in more acidic soils, indicating a partial dissolution or alteration of AMO surfaces. Manganese release into the pore water stabilized after 15 days, in agreement with the mass loss measurements. Mass loss decreased again after 60 days of incubation for the neutral soil due to the massive formation of secondary rhodochrosite (MnCO₃) and/or kutnahorite [(Ca,Mn)CO₃] detected on the AMO surfaces by both X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Mineralogical transformations and aggregation of fine-grained AMO particles probably lead to the decrease of binding surfaces. The experiment indicated that the AMO mass loss was in the range 10–18%.

CONCLUSIONS

The AMO stability and transformation is highly pH-dependent, with the highest mass losses during leaching at pH 3 in the aqueous solutions. Despite the fact that 10–18% of AMO dissolved during the 90 days of the incubation experiment in contrasting soils, the sorbent was found to be relatively stable, primarily in near-neutral soils. Consequently, the in situ application of AMO to polluted soils needs to be evaluated further.

Acknowledgements: This study was supported by the Czech Science Foundation (GAČR 503/11/0840) and the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (MSM 0021620855).

REFERENCES

- CEN/TS 14997:** Characterization of Waste - Leaching Behaviour Tests - Influence of pH on Leaching with Continuous pH-Control, CEN, Brussels, Belgium (2006).
- Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bollinger, J.C., Joussein, E., 2013:** Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *J. Colloid Interface Sci.* 399, 99–106
- Ettler, V., Knytl, V., Komárek, M., Della Puppa, L., Bordas, F., Mihaljevič, M., Klementová, M., Šebek, O., 2013:** Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma* (in press)
- Komárek, M., Vaněk, A., Ettler, V., 2013:** Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - A review. *Environmental Pollution*, 172, 9–22
- Tomášová, Z., 2013:** Stability of amorphous Mn oxide-based sorbent as a function of pH. BSc. Thesis, Charles University in Prague, Faculty of Science, 28 p.

LIFE FOR KRUPINA

Katarína Fajčíková*, Veronika Cvečková, Stanislav Rapant

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava, * katarina.fajcikova@geology.sk

ÚVOD

Geologická stavba Slovenskej republiky je veľmi rôznorodá. Jej odrazom je rozdielne geochemické pozadie, ktoré uvoľňuje do ostaných zložiek životného prostredia, do pitnej vody a do potravného reťazca rôznu skladbu chemických prvkov. Chemické prvky/látky môžu mať pozitívny alebo negatívny vplyv na ľudské zdravie v závislosti od ich charakteru, úrovni koncentrácií v prostredí (esencialita vs. toxicita, nadbytok vs. deficit), vzájomnej interakcie (synergické vs. antagonistické účinky) ako aj od prírodných podmienok, ktoré ovplyvňujú ich mobilitu v prostredí a bioprístupnosť pre ľudský organizmus. Okres Krupina sa nachádza na horninovom prostredí neogénnych vulkanitov. Toto geologické prostredie bolo v doterajších výskumoch z hľadiska ľudského zdravia určené ako najnepriaznivejšie (Rapant et al., 2013). Hlavná príčina tejto nepriaznivosti spočíva v tom, že geologické prostredie vulkanitov je deficitné na obsahy chemických prvkov potrebných pre ľudské zdravie, čo sa odráža aj na nedostatočných úrovniach týchto prvkov v pitných vodách, pôdach a následne aj potravnom reťazci. Jedná sa hlavne o deficitný obsah Ca^{2+} , Mg^{2+} a nízku tvrdosť vody. Okres Krupina sa v porovnaní s celoslovenskými priemermi vyznačuje najmä zvýšeným výskytom kardiovaskulárnych a onkologických ochorení. Existuje dôvodný predpoklad, že charakter geologického prostredia v tomto okrese a nepriaznivý zdravotný stav jeho obyvateľov majú priamu súvislosť. Analýza a definovanie vzájomných vzťahov medzi zvýšenou úmrtnosťou obyvateľov Krupiny na špecifické ochorenia a geologickým prostredím neovulkanitov je cieľom projektu LIFE FOR KRUPINA.

VÝCHODISKÁ, ZAMERANIE A CIELE PROJEKTU

LIFE FOR KRUPINA predstavuje akronym projektu s názvom „Eliminácia negatívneho vplyvu geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva okresu Krupina“, ktorého riešiteľom je Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, a ktorý je podporovaný finančným nástrojom LIFE+ a MŽP SR. Tento projekt sa začal riešiť 01.10.2013.

Projekt nadväzuje na výsledky doposiaľ realizovaných štúdií „Environmentálne a zdravotné indikátory Slovenskej republiky“ (Rapant et al. 2010) a „GEOHEALTH“ (www.geology.sk/geohealth/), ktoré dokumentujú rozdiely v zdravotnom stave obyvateľstva Slovenskej republiky v závislosti od rôznorodosti úrovni obsahov chemických prvkov/látok v podzemných vodách a pôdach. Tieto sú odrazom rôznorodosti geologickej stavby územia Slovenskej republiky, ktoré formuje rozdielne geochemické pozadie. Doterajšie dosiahnuté výsledky dokumentujú ako najpriaznivejší geologický celok pre zdravie ľudí geologické prostredie flyšových hornín paleogénu (pieskovce, bridlice, ílovce) a ako najnepriaznivejšie, geologické prostredie neogénnych vulkanitov (andezity, bazalty, Rapant et al., 2013).

Okres Krupina je budovaný výhradne jedným geologickým celkom - neogénnymi vulkanitmi (hlavne andezity a rôzne variety ich pyroklastík). Deficitné obsahy rôznych chemických prvkov v danom horninovom prostredí pozorujeme aj v ďalších geologických zložkách životného prostredia (podzemných vodách, pôdach). Najvýznamnejšie rozdiely boli zdokumentované pre obsahy hlavných makroprvkov Ca a Mg v podzemných vodách. Hodnoty uvedených ukazovateľov chemického zloženia podzemných vôd sú približne polovičné v porovnaní s celoslovenskými priemernými hodnotami a u veľkej väčšiny miestnych zdrojov podzemných vôd používaných na pitné účely nedosahujú limitné hodnoty (orientačné hodnoty) normy pre pitnú vodu (Anon, 2010). Okrem deficitu Ca a Mg však pozorujeme v geologickom prostredí okresu Krupina nízke hodnoty ďalších sprievodných parametrov, najmä: tvrdosti ($\text{Ca}+\text{Mg}$ v mmol.l^{-1}) a celkovej mineralizácie vôd, HCO_3 vo vodách, karbonátov v pôdach.

Zdravotný stav obyvateľstva v okrese Krupina je na základe doterajších poznatkov najhorší v rámci všetkých okresov Slovenskej republiky. Zo sledovaných zdravotných indikátorov boli zistené najväčšie rozdiely najmä v prípade úmrtnosti na kardiovaskulárne ochorenia, ktorá je zvýšená oproti celoslovenskému priemeru vo väčšine obcí okresu (v 34 obciach z 36). V danom okrese sa vyskytujú obce (napr. Žibritov, Zemiansky Vrbovok, Súdovce, Sebechleby,

Lackov, Kráľovce-Krnišov, ...), kde je výskyt kardiovaskulárnych ochorení niekoľko násobne vyšší ako celoslovenské priemerné hodnoty. Mierne nižšia úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia bola zdokumentovaná v obci Dudince, ktorá predstavuje kúpeľnícko-liečebno-rekreačnú oblasť so známymi výskytmi prameňov minerálnych vôd. Minerálna voda je hojne využívaná miestnym obyvateľstvom na pitné účely a vyznačuje sa najmä zvýšenými obsahmi Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , čím sa zásadne líši od charakteru lokálnych vodných zdrojov ostatných obcí okresu. Okrem zvýšenej úmrtnosti na kardiovaskulárne ochorenia (REI) boli v prevažnej väčšine obcí okresu Krupina zdokumentované nepriaznivé hodnoty aj u ďalších zdravotných indikátorov, zahŕňajúc napr. demografické ukazovatele – dožívanie mužov (DOZM) a žien (DOZZ), onkologické ochorenia – zhubné nádory (ReC), choroby žliaz s vnútorným vylučovaním (ReE). Porovnanie úrovní obsahov vybraných chemických prvkov/látok a zdravotných indikátorov s celoslovenskými priemernými hodnotami je uvedené v tab. 1.

Rozdiely v hodnotách zdravotných indikátorov v rámci jednotlivých geologických celkov, a teda pravdepodobný vplyv rozdielneho geochemického pozadia na zdravotný stav obyvateľstva dokumentuje porovnanie údajov z okresu Krupina (spolu 36 obcí), ktorý je celý budovaný neovulkanitmi s okresom Bardejov (spolu 86 obcí), ktorý je budovaný flyšovými horninami paleogénu (tab. 2). Nepriaznivé hodnoty zdravotných indikátorov v okrese Krupina a oveľa priaznivejšie hodnoty zdravotných indikátorov v okrese Bardejov pozorujeme prakticky pri všetkých hodnotených zdravotných indikátoroch, najmä však pri úmrtnosti na kardiovaskulárne ochorenia (ReI), choroby tráviacej sústavy (ReK) a dožívanie mužov (DOZM).

Ďalšími faktormi, ktoré podporujú predpoklad negatívneho vplyvu geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva okresu Krupina sú: nízky stupeň antropogénnej kontaminácie (napr. nízky obsah Cl^- , NO_3^- v podzemných vodách, tab. 1), osídlenie prevažne vidieckym obyvateľstvom (prevažne obce s počtom obyvateľov do 500) a s tým súvisiaci spôsob života (užší vzťah s lokálnym životným prostredím, konzumácia miestne pestovaných komodít), zásobovanie pitnou vodou z miestnych vodovodov (prostredie neovulkanitov – nízka tvrdosť vôd, nízka celková mineralizácia vôd), resp. vo viacerých obciach z individuálnych studní / zachytených prameňov.

Hlavným cieľom projektu LIFE FOR KRUPINA je zníženie dopadu nepriaznivého vplyvu geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva okresu Krupina. Projekt má za cieľ nielen analyticky a deskriptívne charakterizovať vzájomné vzťahy medzi chemickým zložením podzemných vôd a pôd a zvýšenou úmrtnosťou na špecifické ochorenia ale aj realizovať konkrétne intervencie a implementovať navrhnuté nápravné opatrenia.

METODIKA A VÝSTUPY PROJEKTU

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

- zostavenie súboru environmentálnych indikátorov (chemické prvky/látky/parametre v podzemných vodách a pôdach) z existujúcich archívnych (Geofond, Hydrofond) ako aj z doplnkových účelových nových chemických analýz zo zameraním sa najmä na zdroje pitných vôd využívaných na zásobovanie obyvateľstva, záhradné pôdy využívané na pestovanie (aktivita B1),
- zostavenie súboru zdravotných indikátorov z existujúcich databáz ukazovateľov demografického vývoja a zdravotného stavu obyvateľstva (Štatistický úrad Slovenskej republiky), zahŕňajúc zdravotné indikátory popisujúce demografiu, reprodukčné zdravie, úmrtnosť a incidenciu rôznych ochorení, najmä onkologických a kardiovaskulárnych za obdobie viac ako 20 rokov (aktivita B2),
- prepojenie environmentálnych a zdravotných indikátorov prostredníctvom metód vyššej štatistiky – neurónových sietí a fuzzy c-zhlukovej analýzy za účelom identifikácie najvplyvnejších environmentálnych a zdravotných indikátorov (aktivita B3),
- biomonitring založený na analýze obsahov kritických prvkov (6-7 prvkov), ktoré v deficitných resp. zvýšených obsahoch vplývajú na ľudské zdravie (Ca^{2+} , Mg^{2+} a ďalších určených z výsledkov aktivity B3), v biologických materiáloch ľudí žijúcich v okrese Krupina ako aj mimo okresu v priaznivejšom geologickom prostredí napr. karbonátov (aktivita B4),
- zhodnotenie životného štýlu najmä formou dotazníkov a riadených rozhovorov s občanmi okresu Krupina, zhodnotenie úrovne zdravotnej starostlivosti a dostupnosti a porovnanie s celoslovenskou úrovňou (aktivita B5),
- environmentálno-zdravotnú analýzu, najmä na súhrnné spracovanie príčin – účinkov – navrhovaných nápravných opatrení pre každú obec a návrh limitných hodnôt minimálne potrebných a

maximálne prípustných pre kritické environmentálne indikátory (aktivita B6),

- realizáciu opatrení prostredníctvom osvetu a environmentálno-zdravotnej výchovy obyvateľstva

okresu, implementáciu nápravných technologických opatrení zahŕňajúc úpravu tvrdosti pitných vôd z vybraných lokálnych zdrojov resp. úpravu kvality pôd (aktivita B7).

Parameter Jednotka	Environmentálne indikátory						Zdravotné indikátory**				
	MIN mg.l ⁻¹	Ca+Mg mmol.l ⁻¹	Ca mg.l ⁻¹	Mg mg.l ⁻¹	Cl mg.l ⁻¹	NO ₃ mg.l ⁻¹	DOZ roky	DOZ	ReC počet úmrtí na 100 000	ReE	ReI
Limitná	1000	1,1 - 5	>30	10 -	250	50					
<i>Slovenská</i>	<i>566,6</i>	<i>3,14</i>	<i>83,66</i>	<i>25,60</i>	<i>28,67</i>	<i>34,35</i>	<i>67,44</i>	<i>77,07</i>	<i>212,79</i>	<i>14,3</i>	<i>531,05</i>
<i>Krupina-okres</i>	<i>394,3</i>	<i>1,73</i>	<i>47,22</i>	<i>13,34</i>	<i>19,52</i>	<i>26,26</i>	<i>63,80</i>	<i>74,06</i>	<i>283,74</i>	<i>32,0</i>	<i>1071,8</i>
Bzovík	284,1	1,11	30,06	8,63	11,17	28,70	68,69	76,80	115,17	0,00	502,57
Čabradský	329,5	0,89	24,85	6,57	2,48	4,00	58,35	74,59	292,16	48,6	1038,7
Čekovce	262,1	0,99	29,26	6,32	8,33	16,50	66,54	77,92	310,13	0,00	861,47
Cerovo	202,2	0,66	19,24	4,38	1,77	0,25	62,05	77,43	290,46	20,7	746,89
Devičie	392,6	1,58	44,09	11,67	14,18	23,90	62,43	70,96	145,99	0,00	1021,9
Dolné	363,6	1,85	49,70	14,84	23,76	47,70	76,12	73,08	252,68	63,1	758,05
Dolný Badín	549,6	2,32	61,32	19,21	53,36	25,90	66,55	70,51	112,36	74,9	898,88
Domaníky	237,8	1,00	27,98	7,25	7,09	6,80	58,56	77,99	296,44	98,8	790,51
Drážovce	359,1	1,59	46,09	10,70	6,20	4,80	62,15	71,87	155,40	0,00	543,90
Drienovo	166,1	0,80	22,44	5,84	10,11	9,50	50,92	74,18	325,47	0,00	1464,6
Dudince	621,0	3,16	96,19	18,48	14,54	89,70	68,97	77,20	187,21	0,00	484,15
Hontianske	765,4	3,87	113,0	25,54	48,58	109,7	65,79	73,00	238,44	0,00	786,84
Hontianske	224,5	0,85	23,57	6,35	1,77	0,25	64,02	74,54	207,98	26,0	604,45
Hontianske	1031,	2,33	61,00	19,60	63,65	93,30	66,38	73,87	250,39	23,8	930,01
Horné	199,4	0,79	21,64	5,96	4,43	0,70	59,41	78,25	320,86	53,4	1336,9
Horný Badín	368,1	1,60	45,69	11,19	5,14	10,10	67,28	75,76	157,89	0,00	789,47
Jalšovík	310,6	1,22	31,26	10,70	2,30	1,80	68,53	69,82	145,56	0,00	824,84
Kozí Vrbovok	317,8	1,34	35,27	11,19	3,72	1,60	71,38	69,73	172,91	0,00	806,92
Kráľovce -	137,8	0,44	12,83	2,92	1,42	1,90	57,35	77,41	236,41	59,1	2364,0
Krupina	76,74	0,38	12,02	1,95	1,95	3,90	64,71	73,44	216,19	19,9	717,31
Lackov	192,8	0,64	16,83	5,35	2,13	0,25	67,29	71,46	314,47	0,00	1493,7
Ladzany	171,8	0,46	14,03	2,68	3,37	0,25	64,72	76,21	354,95	32,2	709,91
Lišov	492,6	1,87	47,29	16,78	31,20	76,20	62,87	81,43	241,94	0,00	887,10
Litava	222,4	0,98	24,85	8,76	11,88	15,20	60,48	69,96	293,76	24,4	758,87
Medovarce	260,3	1,03	28,06	7,90	7,62	10,10	60,80	68,83	238,00	0,00	1071,0
Ryknčice	821,8	4,35	108,8	39,81	40,42	113,6	59,53	78,58	308,32	25,6	1567,3
Sebechleby	220,7	0,74	21,44	5,03	3,19	0,25	61,97	73,23	212,59	34,0	807,82
Selce	264,5	1,01	31,74	5,35	4,08	9,10	61,86	72,12	562,25	80,3	1445,7
Senohrad	161,6	0,51	15,59	2,89	6,56	3,20	67,22	74,90	296,82	13,4	822,99
Sudince	628,7	3,15	92,26	20,67	52,65	69,60	67,28	76,15	290,70	145,	1308,1
Súdovce	489,7	2,29	65,73	15,81	11,35	20,90	60,54	73,78	432,90	0,00	1202,5
Terany	659,3	3,43	98,24	23,69	16,66	37,20	58,98	65,00	483,16	69,0	3837,6
Trpín	165,5	0,71	18,44	6,08	8,51	8,40	69,28	59,09	231,12	0,00	847,46
Uňatín	512,5	2,48	69,74	18,00	33,51	29,90	56,50	76,81	630,15	48,4	581,68
Zemiansky	193,0	0,60	16,03	4,86	5,32	2,50	65,44	79,86	656,46	72,9	1312,9
Žibritov	215,7	0,74	18,84	6,57	1,60	0,90	65,79	80,54	236,97	118,	1658,7

Tab. 1 Vybrané environmentálne a zdravotné indikátory v obciach okresu Krupina

Pozn. *Limitná hodnota v zmysle Anon, 2010, **Zdravotné indikátory DOZM – dožítvanie mužov a DOZZ – dožítvanie žien sú pozitívne (čím vyššie hodnoty, tým lepšie), ReC – relatívna úmrtnosť na zhubné nádory, ReE – relatívna úmrtnosť na choroby žliaz s vnútorným vylučovaním a ReI – relatívna úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia sú negatívne indikátory (čím vyššie hodnoty, tým horšie)

ZÁVER

Geologické prostredie neogénnych vulkanitov bolo predošlými štúdiami jednoznačne identifikované ako najmenej priaznivé pre ľudské zdravie. Okres Krupina leží celý na vulkanitoch a zároveň má najnepriaznivejší zdravotný stav z celej Slovenskej republiky. Pozorujeme zvýšený výskyt

kardiovaskulárnych ochorení, onkologických ochorení, ochorení žliaz s vnútorným vylučovaním, a i. Svetové poznatky jednoznačne dokazujú zvýšený výskyt kardiovaskulárnych ochorení vplyvom „mäkkej“ vody a tiež naznačujú zvýšený výskyt onkologických ochorení v spojitosti s „mäkkou“ vodou. Doposiaľ nebola „mäkká“ voda asociovaná napr. s výskytom resp. úmrtnosťou na

ochorenia žliaz s vnútorným vylučovaním či tráviacej sústavy, ktoré v okrese Krupina taktiež dosahujú nepriaznivé zvýšené úrovne.

Projekt LIFE FOR KRUPINA si dáva za cieľ zlepšiť zdravotný stav obyvateľstva okresu Krupina. Je zameraný nielen na analýzu vzájomných vzťahov medzi obsahom chemických prvkov/látok v geologickej zložke životného prostredia (podzemné vody, pôdy) a zdravotným stavom miestne žijúceho obyvateľstva, ale aj na aktívnu implementáciu environmentálno-

zdravotnej výchovy obyvateľstva a realizáciu konkrétnych nápravných opatrení. Jednoduchými technologickými opatreniami budú zvýšené obsahy Ca^{2+} , Mg^{2+} a ďalších prvkov vo vybraných zdrojoch pitných vôd a tým budú zabezpečené ich dostatočné množstvá, ktoré sú pre ľudské zdravie potrebné. Environmentálnou osvetou bude miestne obyvateľstvo informované o možných nepriaznivých účinkoch geologického prostredia a o spôsobe ako týmto nepriaznivým vplyvom v každodennom živote predchádzať.

číslo	indikátor		priemer Krupina	priemer Bardejov	priemer SR*
Demografické indikátory, popisujúce vekové zloženie obcí					
1	DOZ	očakávané roky života pri narodení – obyvateľstvo	69,55	73,77	72,60
2	DOZM	očakávané roky života pri narodení – muži	63,80	70,07	67,44
3	DOZZ	očakávané roky života pri narodení – ženy	74,06	76,42	77,07
4	V60a	percento starších 60 a viac rokov	23,27	20,04	15,38
Hrubá úmrtnosť, predčasná					
5	SMRV	obyvateľstvo	118,86	93,15	100
6	SMRM	muži	131,67	91,24	100
7	SMRZ	ženy	112,23	95,86	100
8	PYLL100	potenciálne roky strateného života	6183,85	3212,46	4033,00
Relatívna úmrtnosť na vybranú príčinu úmrtia					
9	ReC	zhubné nádory	283,74	235,32	212,79
10	ReC15-C26	zhubné nádory tráviaceho systému	108,86	78,75	76,14
11	ReC16	zhubné nádory žalúdka	21,72	20,47	15,20
12	ReC18-C20	zhubné nádory hrubého čreva a konečníka	36,07	25,88	24,24
13	ReC30-C39	zhubné nádory dýchacieho systému	55,79	41,34	45,19
14	ReC50	zhubné nádory prsníka	32,91	18,79	24,80
15	ReC64-C68	zhubné nádory močovej sústavy	14,94	14,65	11,25
16	ReC81-C96	zhubné nádory orgánov krvotvorby	25,02	18,15	13,28
17	ReC91-C95	všetky leukémie	15,65	6,28	6,20
18	ReC00-D48	nádory (zhubné, nezhubné spolu)	283,74	237,18	213,62
19	ReE	žľazy s vnútorným vylučovaním	32,04	15,80	14,38
20	ReI	kardiovaskulárny systém	1071,84	755,65	531,05
21	ReI21-I25	ischemické choroby srdca	443,98	394,73	269,82
22	ReI63-I64	mozgové porážky a infarkty	169,48	75,92	63,57
23	ReJ	dýchacia sústava	91,93	29,89	58,08
24	ReK	tráviaca sústava	75,65	32,61	45,83
25	ReN	močová a pohlavná sústava	27,38	14,96	13,69

Tab. 2 Vybrané zdravotné indikátory v okrese Krupina v porovnaní s okresom Bardejov a Slovenskou republikou

Pozn.: Zdravotné indikátory klasifikované v zmysle Medzinárodnej klasifikácie chorôb, MKCH 10. revízia (www.nczisk.sk), *priemer pre Slovenskú republiku za obdobie 1994 – 2003, vyjadrené v jednotkách: DOZ až DOZZ - roky, V60a - %, ReC až ReN – počet úmrtí na 100 000 obyvateľov

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



POUŽITÁ LITERATÚRA

Anon, 2010: Nariadenie vlády Slovenskej republiky 496/2010 Z.z., ktorým sa mení a dopĺňa NV354/2006 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu

Rapant, S., Letkovičová, M., Cvečková, V., Fajčíková, K., Galbavý, J., Letkovič, M., 2010: Environmentálne a zdravotné indikátory Slovenskej republiky. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 245.

Rapant, S., Cvečková, V., Dietzová, Z., Fajčíková, K., Hiller, E., Finkelman R.B., Škultétyová, S., 2013: The impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic. Environmental Geochemistry and Health, DOI : 10.1007/s10653-013-9580-5

ŠTÚDIUM VYLÚHOVATEĽNOSTI ARZÉNU Z TECHNOZEMÍ S OBSAHOM POPOLA V DYNAMICKOM REŽIME

Tomáš Faragó*, Katarína Peťková, Ľubomír Jurkovič

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

*farago@fns.uniba.sk, katkapetkova@gmail.com

ÚVOD

Študovaná lokalita Zemianske Kostolany patrí z hľadiska znečistenia životného prostredia k významne zaťaženým oblastiam na Slovensku. Pôvod kontaminácie študovanej lokality siaha do roku 1965, kedy prišlo k pretrhnutiu 40 m vysokej hrádze Pôvodného odkaliska, pri ktorom sa do životného prostredia uvoľnilo obrovské množstvo popolových materiálov obsahujúcich potenciálne toxické prvky (hlavne arzén). Pri odstraňovaní havárie boli uniknuté popolové sedimenty v alúviu rieky Nitra prekryté vrstvou zemín a pôd rôzneho charakteru, pričom v priebehu rokov došlo k postupnému premiešavaniu popolov s pôdnymi substrátmi. Pre hodnotenie rizík vyplývajúcich zo znečistenia prostredia stopovými prvkami je dôležité poznať procesy, od ktorých mobilizácia týchto prvkov závisí (vlastnosti prostredia, fyzikálno-chemické vlastnosti, minerálne zloženie popolov, sedimentov a pôd) a charakterizovať dynamiku uvoľňovania kontaminantov z pevných fáz do roztokov.

Pre hodnotenie podmienok lúhovania prvkov z technozemí je dôležité, že popol je heterogénny materiál (Izquierdo & Querol, 2012), primárne zložený z amorfných aluminosilikátových zložiek s nižším zastúpením Fe-bohatých zložiek, niektorých kryštalických fáz a malého množstva nespáleného uhlia (Neupane & Donahoe, 2013). Preto na jeho povrchu nie sú prvky rozložené rovnomerne. Vylúhovateľnosť chemických prvkov úzko súvisí s ich koncentráciou a formou výskytu v uhlí a popoloch, závisí od podmienok spaľovania uhlia, od procesov sorpcie/desorpcie, od redoxných a dominantne od pH podmienok prostredia (Jankowski et al., 2006). Podľa (Izquierdo & Querol, 2012) arzén dosiahne maximálnu rozpustnosť pri hodnote pH v rozmedzí 7 – 11.

METODIKA PRÁCE

Vzorky technozemí sa odoberali z územia pozdĺž nivnej terasy rieky Nitra, kde bolo Pôvodné odkalisko Zemianske Kostolany počas havárie vyliaté a prekryté nehomogénnou zeminou. Z pôdnej sondy sa odoberali vzorky (ZK5, ZKL) z pôdneho horizontu z hĺbky 30 a 60 cm. Okrem

odberu pôdných vzoriek bola odobratá vzorka povrchovej vody z Lelovského potoka (dreňuje nivnú terasu s pochovanými popolovými sedimentami) pre kolónové experimenty (20 l). Po terénnom odbere boli vzorky spracované štandardným spôsobom (sušenie, homogenizácia a sitovanie na frakciu <2 mm).

Kolónové dynamické experimenty sa realizovali na posúdenie dynamiky mobilizácie As z pevných fáz vzoriek. Vstupnú a výstupnú časť kolón ohraničil filtračný papier s veľkosťou pórov 16 μm a vrstva kremičitého piesku (cca 1 cm) proti vymývaniu pôdy. Do každej kolóny bolo pridaných 73 g vzorky (popol + pôda), hmotnosť navážky zodpovedala maximálnemu naplneniu použitých sklenených kolón. Kolóny boli uzavreté viečkami a cirkulácia modelových roztokov sa zabezpečila peristaltickým čerpadlom ISMATEC IPC 12, pomocou ktorého pretekal lúhovací roztok v smere zdola nahor nastaveným prietokom 0,2 ml.min⁻¹ po dobu 5 dní. Ako modelový lúhovací roztok bola použitá voda Lelovského potoka a destilovaná voda (ako štandardne používaný roztok v extrakčných experimentoch). Vzorky výluhov boli odoberané v intervaloch (hodina): 1, 1*, 4, 8, 16, 24, 72, 120. Prvý odber (1) sa uskutočnil po hodine od začiatku vylúhovania (od doby, kedy lúhovací roztok prešiel celou kolónou), odber 1* predstavuje výluh po hodine od prvého odberu v lúhovacom experimente. 4 - po 4 hodinách od odberu 1*, 8 - po 8 hodinách od odberu 4, 16 – po 16 hodinách od odberu 8 (čo predstavuje zbernú vzorku výluhu za 16 hodín od odberu 8), 24 – po 24 hodinách od odberu 16), 72 – 3 dni. Počas experimentu boli výluhy po odobraní vákuovo filtrované cez 0,40 μm membránový filter a boli v nich merané hodnoty pH a EC. Zakonzervovanie výluhov sa uskutočnilo 10 násobným zriedením výluhov s 1 % HNO₃. Najdlhšie experimenty (5-dňové) sa realizovali iba s destilovanou vodou bez odberných intervaloch (vzorky výluhov boli odoberané na konci experimentu). Pri získaných extraktov boli odmerané hodnoty pH, EC a Eh.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Celkové analýzy vzoriek pôdnych substrátov a antropogénnych sedimentov s obsahom popola použitých na kolónové experimenty potvrdzujú stav, že študovaná lokalita je silne kontaminovaná, hlavne arzénom, u ktorého sa zistilo výrazné prekročenie limitných hodnôt 25 mg.kg^{-1} pre pôdny druh - piesočnato-hlinitá až hlinitá (podľa Zákona č. 220/2004 Z.z.). Zistené boli aj zvýšené obsahy ortuti, ktorej najvyššia prípustná hodnota je $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Peťková et al., 2013).

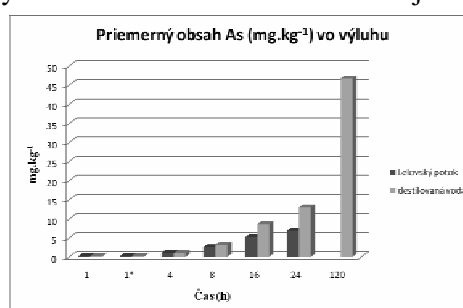
Výsledky chemickej analýzy povrchovej vody Lelovského potoka poukazujú na karbonátogénny typ vody, povrchovú vodu charakterizuje chemické zloženie s prevahou kationov Ca^{2+} a Mg^{2+} , resp. aniónmi v zastúpení $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$. Obsah potenciálne toxických stopových prvkov v povrchovej vode Lelovského

potoka je zanedbateľný (Peťková et al., 2013), neprekračuje v žiadnom parametri hygienické limity podľa Nariadenia vlády SR č. 296/2005. Možno konštatovať, že voda Lelovského potoka drenujúca predmetnú lokalitu nie je zaťažená pochovanými popolmi na študovanej lokalite.

V tab. 1 sú uvedené hodnoty vylúhovaného arzenu (mg.kg^{-1}) a celkový percentuálny podiel vylúhovaného As (%) v skúmaných vzorkách počas 3- a 5-dňových experimentoch reálnou vodou z Lelovského potoka a destilovanou vodou. Zo získaných výsledkov vyplýva, že počas 5-dňových kolónových experimentov sa uvoľnilo väčšie množstvo arzenu v porovnaní s 3-dňovými experimentmi, čo potvrdzuje predpoklad, že vylúhovateľnosť As časom pokračuje a nedochádza ku ustáleniu lúhovania (obr. 1). Taktiež výsledky poukazujú na fakt, že destilovaná voda je silnejším extrakčným činidlom ako roztok reálnej vody.

		označenie vzorky	ZKL-1	ZKL-2	ZK5-1	ZK5-2
		hĺbka (cm)	0-30	30-60	0-30	30-60
		obsah As (mg.kg^{-1})	534	749	1139	1100
Reálna voda	Celkové množstvo As (mg.kg^{-1}) vo výluhu (3 dni)		18,78	16,40	15,23	13,87
	Suma (%) uvoľneného As vo výluhu (3 dni)		3,52	2,19	1,34	1,26
Destilovaná voda	Celkové množstvo As (mg.kg^{-1}) vo výluhu (3 dni)		30,47	23,94	33,69	15,96
	Suma (%) uvoľneného As vo výluhu (3 dni)		5,71	3,19	2,95	1,45
	Celkové množstvo As (mg.kg^{-1}) vo výluhu (5 dni)		42,58	50,06	48,28	46,03
	Suma (%) uvoľneného As vo výluhu (5 dni)		7,97	6,68	4,24	4,18

Tab. 1 Celkové obsahy vylúhovaného As (mg.kg^{-1}) a celkový percentuálny podiel vylúhovaného As (%) počas 3- a 5-dňových experimentov



Obr. 1 Priemerné obsahy As vo výluhoch získaných počas experimentoch s vodou z Lelovského potoka a s destilovanou vodou

Pod'akovanie: Práca vznikla s podporou projektu VEGA 1/1034/11.

ZÁVER

Realizácia kolónových experimentov použitím reálnej vody z Lelovského potoka (odobratá pod odkaliskom) a destilovanej vody, pomocou ktorých sa hodnotila schopnosť arzenu uvoľňovať sa do životného prostredia, definovala pomerne nízku efektivitu extrahovania arzenu vodnými roztokmi, pričom silnejším extrakčným činidlom bola destilovaná voda. Najviac As sa počas kolónových experimentov s reálnou vodou uvoľnilo zo vzorky ZKL-1 hĺbka 30 cm (= 3,52 % z As_{tot} 534 mg.kg^{-1}), pri destilovanej vode sa získalo z danej vzorky 5,71 % As. V rámci experimentu s destilovanou vodou boli realizované aj 5-dňové experimenty na sledovanie dynamiky lúhovania arzenu v dlhšom časovom horizonte, pričom môžeme konštatovať, že vylúhovateľnosť As v čase stúpala a nedochádzalo ku ustáleniu lúhovania.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Izquierdo, M., Querol, X., 2012: Leaching behavior of elements from coal combustion fly ash: An overview. *International Journal of Coal Geology* 94, 54–66
- Jankowski, J., Ward, C.R., French, D., Groves, S., 2006: Mobility of trace elements from selected Australian fly ashes and its potential impact on aquatic ecosystems. *Fuel*, 85, 243–256
- Nariadenie vlády SR č.296/2005, ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd.
- Neupane, G. & Donahoe, R., 2013: Leachability of elements in alkaline and acidic coal fly ash samples during batch and column leaching tests. *Fuel*, 104, 758–770
- Peťková, K., Faragó, T., Jurkovič, E., 2013: Štúdium dynamiky uvoľňovania potenciálne toxických prvkov z antropozemí použitím kolónových experimentov. In: *Cambelove dni 2013*. Univerzita Komenského, Bratislava, 52–55

MONITORING VYBRANÝCH ZLOŽIEK ATMOSFÉRICKEJ DEPOZÍCIE V PRIEMYSELNOM A URBÁNNOM PROSTREDÍ KOŠÍC

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

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

ÚVOD

Prechod látok z ovzdušia na zemský povrch sa deje procesmi atmosférickej depozície (AD). Tento proces často predstavuje hlavný vstup rôznych polutantov do ostatných zložiek životného prostredia. Špecifické antropogénne emisie z veľkých zdrojov znečisťovania výrazne ovplyvňujú zloženie AD predovšetkým v blízkosti ich prevádzok. Štúdium kvalitatívneho zloženia AD a depozičných tokov jej zložiek môže byť vhodným nástrojom pre identifikáciu zdrojov, rozptylu, priestorového rozšírenia a hmotnostných tokov polutantov. Z tohto dôvodu sa problematikou AD zaoberalo viacero prác z hľadiska jej rôznych parametrov a aspektov (Golomb et al., 1997; Nicholson et al., 2003; Wong et al., 2008; Davis & Birch, 2011; Hančulák et al., 2011a).

Oblasť Košíc je okrem typicky mestských zdrojov znečisťovania ako je doprava, komunálna sféra, malé priemyselné zdroje a stavebníctvo, dlhodobo zaťažaná prítomnosťou železiarní, ktoré patria medzi veľkých znečisťovateľov ovzdušia s nadregionálnym významom. V príspevku sú uvedené niektoré výsledky monitoringu vybraných parametrov AD ako určitého indikátora kvality a relatívnej miery environmentálnej záťaže sledovaného prostredia. Prezentované sú výsledky depozičných tokov a sezónnych variácií tuhých častíc, depozície kovov a polokovov (Fe, Al, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Cd a As), hlavných aniónov a kationov (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+) vo vzťahu k emisiám z veľkých priemyselných zdrojov v oblasti Košíc a ich vplyvu na environmentálnu záťaž tejto oblasti.

Meteorologické a emisné pomery

Monitorovaná oblasť je lokalizovaná v Košickej kotline, v údolí rieky Hornád s orientáciou sever - juh. Veterné pomery v oblasti sú výrazne ovplyvnené orografiou územia. V tab. 1 je uvedená priemerná ročná početnosť a rýchlosť vetra v jednotlivých smeroch z pozorovaní na stanici Košice - Letisko, z rokov 1961–1990. V oblasti výrazne prevládajú vetry severných (53,5 %) a južných smerov (31,6 %), zastúpenie bezvetria

je 9,5 %. Priemerný ročný úhrn zrážok je 625 mm, priemerná teplota 8,5 °C.

Smer	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW	C
PP	36,3	5,1	2,2	3,6	15,6	13,0	2,6	12,1	9,5
RV	5,6	3,6	2,2	2,5	3,5	5,6	2,3	3,6	-

Tab. 1 Priemerná početnosť smerov (PP - %) a rýchlosti vetra (RV - m.s^{-1}) za rok podľa dlhodobých pozorovaní SHMÚ na stanici Košice - letisko (1961 – 1990).

V tab. 2 sú spracované údaje o množstve a vývoji emisií tuhých znečisťujúcich látok (TZL) z rozhodujúcich zdrojov znečisťovania v oblasti Košíc (<http://www.air.sk>).

Zdroj/Rok	2001	2 003	2005	2 007	2010	2 011	2012
U.S. Steel	16677	9368	3965	3179	2746	2923	3130
Carmeuse	222	240	190	62	333	169	137
TEKO	66	75	82	55	92	90	96

Tab. 2 Vývoj množstva emisií TZL z hlavných zdrojov v oblasti Košíc v rokoch 2001–2012 [t].

Rozhodujúcim producentom emisií tuhých znečisťujúcich látok (TZL) v oblasti Košíc, ale aj celej SR je priemyselný komplex železiarní, spoločnosti U. S. Steel Košice, s.r.o., nachádzajúci sa južne až juhozápadne od mesta. V areáli železiarní pôsobí aj vápenka Carmeuse Slovakia a ďalšie spoločnosti naviazané na hutnícku výrobu. Priamo v južnej časti mesta je lokalizovaná Tepláreň Košice (TEKO) – najväčší výrobca v sústave centralizovaného zásobovania tepla na Slovensku na báze čierneho uhlia a zemného plynu. Produkcia hlavných plynných emisií SO_2 a NO_x zo zdrojov železiarní bola v posledných rokoch cca. 8000 a 6000 t. TEKO emitovala 1100 t SO_2 a 1500 t NO_x , vápenka Carmeuse cca. desiatky ton SO_2 a stovky ton NO_x . Produkované emisie TZL zo zdrojov U. S. Steel sú kvalitatívne rozdielne. Prevádzky aglomerácie rudy sa na emisiách TZL v r. 2012 podieľali 55%, emisie z koksovni 24%, vysoké pece 15%, energetika 3%, oceliarne 2% a ostatné zdroje produkovali 1% emisií TZL.

METODIKA

Vzorky atmosférickej depozície boli odobrané modifikovanou metódou „bulk deposition“. Princíp spočíva v záchytech vertikálnej zložky

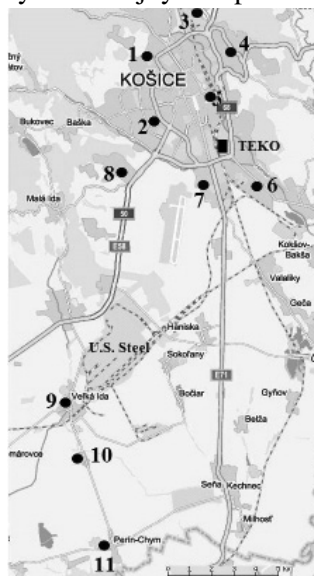
mokrej a nedefinovanej časti suchej AD na definovanú plochu a čas. Na odbery vzoriek boli použité PET nádoby tvaru valca, s priemerom 125 mm a výškou 180 mm. Boli plnené 250 ml deionizovanej vody ($>5\mu\text{S}/\text{cm}$), umiestnené po štyroch na stojanoch vybavených držiakmi nádob. Odbery boli vykonávané v cca mesačných intervaloch (35 ± 5 dní). V laboratóriu, po zmeraní pH a vodivosti zachytenej vodnej fázy, bol obsah nádob za pomoci deionizovanej vody a ultrazvuku kvantitatívne prenesený. Pomocou podtlakovej filtrácie s membránovými filtrami s priemerom pórov $0,40\ \mu\text{m}$ bol analyt rozdelený na „rozpuštnú“ a „nerozpuštnú“ – tuhú fázu. Chemická analýza vzoriek vodorozpuštnej fázy bola prevedená z každého odberu po stabilizácii prídavkom HNO_3 , okrem časti určenej na analýzu hlavných iónov. V prípade suchých – odparených vzoriek boli nádoby doplnené deionizovanou vodou a spracovanie predchádzajúcim postupom pokračovalo po 24 hodinách. V prípade nerozpuštnej - tuhej fázy, boli vzorky po gravimetrickom vyhodnotení z jednotlivých odberov kumulované a vyhodnotené ako 1 polročná vzorka (letné obdobie – apríl až september, zimné obdobie – október až marec) a analyzované po mineralizácii mikrovlnným rozkladom zariadením MWS-3 Berghof. Analýzy kovov boli prevedené metódou AAS na zariadení VARIAN s príslušenstvom: AA240 FS, s programovateľným podávačom vzoriek PSD 120, GTA 120 a VGA 77. Vodná fáza od septembra 2012 bola analyzovaná pomocou ICP-MS Agilent 7700. Pre analýzu hlavných iónov bol použitý dvojkanálový iónový chromatograf Dionex ICS 5000. Na základe doby expozície, sedimentačnej plochy, gravimetrie, objemov vodnej fázy a chemických analýz boli vypočítané priemerné depozičné toky tuhej fázy a sledovaných zložiek AD pre každé stanovište.

Vzorky boli odoberané z 11 odberných miest vo vzdialenosti približne 1 až 15 km od areálu železiarní. Stojany sú umiestnené na strechách výťahových šácht obytných blokov, vo výške okolitej zástavby (cca. 24 – 36 m). V prípade stanovišť mimo mesta - č. 7 až 11, na strechách budov vo výške cca. 6 až 12 m. Lokalizácia stanovišť je znázornená na obr. 1.

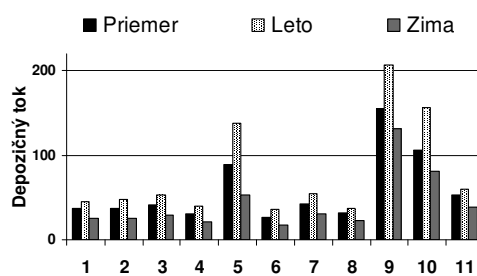
VÝSLEDKY

Obr. 2 prezentuje priemerné denné depozičné toky tuhej – nerozpuštnej fázy za obdobie júl 2009 až august 2013 pre odberné miesta č. 1–8, respektíve október 2011 až august 2013 pre odberné miesta č. 9 až 11. Hodnoty depozičných tokov nerozpuštnej fázy vykazujú výrazne sezónny charakter. V letnom období sú priaznivejšie

podmienky pre vyvíjanie častíc z pôdneho horizontu, transport a sedimentáciu častíc. Vegetačné obdobie spôsobuje vyššie zastúpenie organického detritu v ovzduší. Menšie rozdiely medzi depozičiou v letnom a zimnom polroku boli zaznamenané na stanovištiach lokalizovaných južne od železiarní (č. 9, 11), najväčší na stanovišti č. 5 v centre mesta a údolia, kde boli namerané aj najvyššie priemerné denné hodnoty depozičných tokov tuhej fázy zo stanovišť severne od železiarní. Odberné miesto je vo vzdialenosti 2 km severne od mestskej teplárne. Okrem priameho vplyvu teplárne je toto miesto ovplyvnené lokálne zvýšenou stavebnou činnosťou v hodnotenom období a vysokou intenzitou dopravy. Celkovo výrazne najvyššie priemerné hodnoty boli namerané na stanovištiach č. 9 a 10 južne od železiarní.



Obr. 1 Lokalizácia stanovišť na odber vzoriek atmosférickej depozičie (1 – Sever, 2 – Terasa, 3 – Ťahanovce, 4 – Dargovských hrdinov, 5 – Centrum, 6 – Nad jazerom, 7 – Barca, 8 – Peres, 9 – Veľká Ida, 10 – Gomboš, 11 – Perín)



Obr. 2 Priemerné denné depozičné toky tuhej fázy AD na odberných miestach v oblasti Košíc celkovo, v letnom a zimnom období [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$]

V tab. 3 sú spracované priemerné denné depozičné toky sledovaných kovov a hlavných iónov. Absolútne hodnoty depozičie sledovaných zložiek zo stanovišť severne od železiarní sú relatívne vyrovnané, okrem zvýšených hodnôt na stanovišti (všetky kovy, Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) a relatívne vyšších hodnôt v prípade odberných miest v južnej časti mesta (č. 7, 8), pre Fe, Al, Mn a čiastočne Zn, Cr, Cd, F, Mg^{2+} .

Stanovište	Fe	Al	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As
1 Sever	2480	784	51	85	9,0	10,0	5,9	0,30	0,60
2 Terasa	2561	929	52	67	6,7	7,8	5,7	0,30	0,59
3 Ťahanovce	2414	820	50	79	7,8	8,1	5,8	0,33	0,54
4 Dargov. hrdinov	2174	738	43	72	4,7	8,1	4,6	0,24	0,88
5 Centrum	4907	1704	98	117	10,3	17	9,2	0,38	1,32
6 Jazero	2174	686	39	65	4,6	6,6	5,0	0,23	0,36
7 Barca	3132	1019	57	67	5,6	4,4	5,9	0,21	1,08
8 Pereš	2806	990	62	101	6,8	8,3	6,8	0,35	0,61
9 Veľká Ida	23510	3967	1165	244	25,4	37,1	39,6	0,62	1,71
10 V.I. - Gomboš	15215	2378	568	148	15	13	18,9	0,31	0,96
11 Perín RD	3999	995	67	112	10,4	9,6	4,9	0,18	2,48

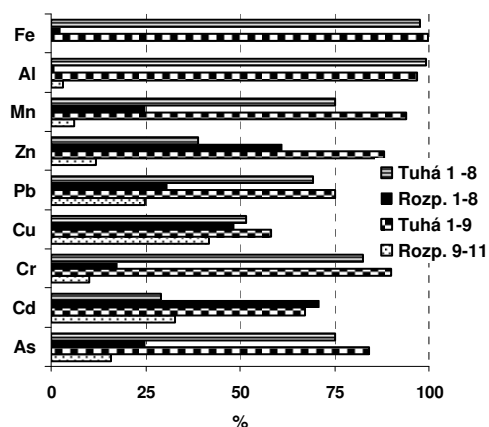
Stanovište	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
1 Sever	5064	2957	1108	112	3332	497	515	258	321
2 Terasa	3999	2399	958	82	2506	389	514	258	308
3 Ťahanovce	5278	3025	1089	121	3328	535	548	355	387
4 Dargov. hrdinov	5386	2628	872	105	2911	442	483	279	324
5 Centrum	4249	2093	1347	129	3913	559	834	538	316
6 Jazero	4458	2333	741	84	2437	437	322	181	378
7 Barca	5385	1718	909	133	2924	605	320	289	356
8 Pereš	4930	2154	999	134	2636	587	440	727	403
9 Veľká Ida	6647	1948	1715	213	11172	2524	431	477	236
10 V.I. - Gomboš	8530	2113	1269	184	8811	2003	382	564	250
11 Perín RD	3988	2125	722	52	3229	399	214	309	507

Tab. 3 Priemerné denné depozičné toky sledovaných kovov v období jún 2009 až apríl 2013 (odberné miesta č. 9, 10, 11 od októbra 2011) a hlavných iónov (október 2011 - október 2012) [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$].

Príčiny zvýšených hodnôt na stanovišti č. 5 sú rovnaké ako v prípade depozície tuhej fázy. Absolútne najvyššie hodnoty všetkých sledovaných kovov, SO₄²⁻, Cl⁻, F⁻, Ca²⁺ a Mg²⁺ boli zaznamenané na stanovištiach lokalizovaných južne, v tesnej blízkosti železiarní. V prípade zložiek ktorých hlavným zdrojom sú jednoznačne technológie výroby železa a ocele (Fe, Mn, Ca²⁺, Mg²⁺,) boli hodnoty depozičných tokov zvýšené až rádovo. Aj keď železiarne sú veľkým zdrojom emisií prekursorov iónov dusíka (NO_x), neboli v blízkosti železiarní namerané ich zvýšené hodnoty.

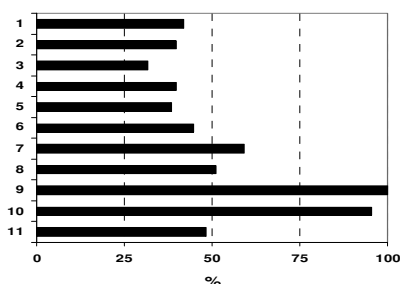
V zimnom období sa predpokladá zvýšená hladina zložiek AD, ktorých pôvod je v energetickom spaľovaní fosílnych palív v lokálnom aj regionálnom meradle. V oblasti Košíc boli v zimnom období zistené mierne vyššie depozičné toky všetkých sledovaných kovov, okrem Al a As. Výrazne vyššie v prípade NH₄⁺, F⁻, NO₃⁻, Cl⁻ a Na⁺. Depozícia K⁺ bola vyššia v letnom období, pomerne vyrovnaná v prípade Ca²⁺, Mg²⁺ a SO₄²⁻. Najmenšie sezónne rozdiely boli zistené na stanovištiach v blízkosti železiarní a na stanovišti č. 5. Depozícia Cl⁻ a Na⁺ bola výrazne spätá so zimným solením ciest.

Na obr. 3 je znázornené priemerné zastúpenie sledovaných kovov osobitne pre „rozpustnú“ a „nerozpustnú (tuhú)“ fázu pre jednotlivé odberné miesta lokalizované severne (1–8) a južne od železiarní (9–11). Na nerozpustnú fázu sú naviazané kovy v poradí Fe, Al, Cr, As, Mn a Pb. Pre stanovišta sev. od železiarní sa prednostne na rozpustnú fázu viažu Cd a Zn.



Obr. 3 Priemerné percentuálne zastúpenie sledovaných kovov v rozpustnej a „nerozpustnej (tuhjej)“ fáze AD.

Južne od železiarní prevažuje zastúpenie všetkých sledovaných kovov v tuhej nerozpustnej fáze a ich zastúpenie v nej je relatívne vyššie. Depozícia ťažkých kovov z oblasti Košíc, bola porovnaná s hodnotami z iných lokalít (Hančulák et al., 2011b). V tomto porovnaní bola zistená nadpriemerná depozícia Fe, Cr a čiastočne v prípade Zn a Mn. Najvýraznejšie rozdiely boli zistené pre depozíciu Fe. Priemerná depozícia Fe na stano-vištiach priamo v meste bola 2 až 3, respektíve 5 až 7 násobne vyššia pri porovnaní s vidieckym, respektíve urbánnym prostredím. Na stanovišti č.9 – Veľká Ida, bola depozícia vyššia 15 resp. 38 násobná. Stanovište je vzdialené cca. 1 km od areálu železiarní a je možné predpokladať ich takmer 100% vplyv na depozíciu Fe, ktoré je v AD viazané takmer výlučne na tuhú nerozpustnú fázu. Na tomto základe bol posta-vený výpočet vplyvu zdrojov železiarní na depo-zíciu Fe na ďalších stanovištiach v sledovanej oblasti. Kde priemerný percentuálny obsah Fe na celkovej depozícii tuhej fázy na stanovišti č.9 (braný za základ 100%) bol porovnaný s príslušnými hodnotami z ostatných stanovišť. Z priemernej depozície Fe bolo pre všetky stanovištia odrátané regionálne pozadie zvýšené o 50% z dôvodu vplyvu ostatných zdrojov mestského prostredia. Za pozadie bola použitá priemerná hodnota zo 7 stanovišť v oblasti Krompách - $600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$ (Hančulák et al., 2011b). Pre úpravu priemernej celkovej depo-zície tuhej fázy bolo Fe brané vo forme Fe_2O_3 .



Obr. 4 Priemerný percentuálny podiel emisných zdrojov železiarní na depozícii Fe na jednotlivých stanovištiach v oblasti Košíc.

Na obr. 4 je týmto spôsobom vypočítaný podiel zdrojov železiarní na depozíciu Fe pre jednotlivé stanovištia v oblasti Košíc. Podiel výrazne klesá s rastúcou vzdialenosťou. Najnižší podiel bol zistený na najvzdialenejšom stanovišti č. 3 – Ťahanovce (32 %), najvyššie podiely na stanovištiach lokalizovaných bližšie k areálu železiarní (44,6–95,6%). Z hľadiska zloženia emisií a následne aj depozície hlavne tuhých prachových častíc v sledovanej oblasti patrí Fe medzi jej hlavné zložky. Dá sa predpokladať, že takto určený podiel

zdrojov železiarní na depozícii neplatí len pre Fe, ale aj ďalšie zložky AD, viazané hlavne na prachové častice produkované z týchto zdrojov.

ZÁVER

Výsledky monitoringu vybraných zložiek AD v oblasti Košíc poukázalo na vplyv hutníckeho priemyslu, miestnej teplárne ale aj prítomnosť ďalších urbánnych zdrojov emisií. Podľa špecifik emisnej situácie sledovaného územia je možné použiť vybrané zložky AD ako indikátor kvality prostredia a kvantifikovať podiel zdrojov emisií na jeho environmentálnej záťaži.

Pod'akovanie: Práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR (VEGA) pri riešení projektu č. 2/0187/11.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- 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., Fedorová, E., Šestínová, 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., Šestínová, 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., Šestínová, O., Špaldon, T., Fíndoráková, L., Kurbel, T., 2012a: Influence of the copper smeltery in Krompachy (Slovakia) on atmospheric deposition of heavy metals. Proc. 12th International Multi-disciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2012, Albena, Bulgaria, Vol. IV, 339–346
- 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 Total Environment, 311, 205–219
- <http://www.air.sk/emissions.php>, platné ku 10.10. 2013
- 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

DŮLNÍ VODA JAKO ALTERNATIVNÍ ZDROJ PITNÉ VODY

Silvie Heviánková*, Tomáš Klimko, Miroslav Kyncl, Roman Mazur

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Ostrava - Poruba
Institut environmentálního inženýrství, * silvie.heviankova@vsb.cz

ÚVOD

Využití důlních vod (DV) jako alternativního zdroje vody pitné je v mnohých částech světa běžnou praxí. Česká republika v současné době neřeší zásadní problémy s nedostatkem zdrojů pitné vody, nicméně i přesto je nutné hledat alternativní zdroje, které mohou být využity například v případě kontaminace povrchových zdrojů pitné vody. Objemy vypouštěných důlních vod v České republice jsou řádově v desítkách milionů m³. V případě hnědouhelných ložisek se jedná o vody se zvýšenou koncentrací Fe, Mn, Al, ale především SO₄²⁻. Kromě zvýšených koncentrací daných prvků a solí je pro tyto vody charakteristická nízká hodnota pH. Zvýšení hodnoty pH je na čistírnách důlních vod (ČDV) realizováno alkalizací prostřednictvím roztoku Ca(OH)₂. V důsledku alkalizace dochází rovněž k precipitaci kovů ve formě hydroxidů a jejich následné sedimentaci. K odstranění SO₄²⁻ na ČDV nedochází a proto je nutné tento problém řešit s použitím specifických metod. Jedním z možných postupů vhodných pro odstranění SO₄²⁻ z DV je iontová výměna pracující na bázi syntetických živců. Při úpravě vod se nejčastěji používají ionexy (měniče iontů), které mají charakter organických polymerních látek a vyrábí se na bázi kopolymerů styrenu, kyseliny akrylové, kyseliny metakrylové a polyethylenaminů (Jelínek, 2009). Ionexy jsou makromolekulární sloučeniny, jejichž základ tvoří skelet, na kterém jsou pevně zabudovány funkční skupiny, které disociací poskytují fixované ionty. Ionexy přitahují určitý iont z roztoku a místo něho uvolňují ekvivalentní množství jiného iontu stejného náboje. Podle náboje funkční skupiny lze ionexy rozdělit na: *katexy* – záporně nabitě funkční skupiny, dochází k výměně kationtu a *anexy* – kladně nabitě funkční skupiny, dochází k výměně aniontu (Jelínek, 2009; Malý & Malá, 2000).

V příspěvku prezentujeme výsledky experimentálního odstraňování síranů z důlních vod z hnědouhelného ložiska Sokolov (SZ ČR) s použitím silně kyselého katexu a slabě bazického anexu. Ložisko Sokolov je pod správou těžební společnosti Sokolovská uhelná právní nástupce a.s., která je nejvýznamnějším dodavatelem elektrické

energie na území ČR. Důlní vody jsou na ložisku čerpány prostřednictvím dvou čerpacích stanic (Lomnice, Rafanda) a následně jsou vedeny na čistírnu důlních vod Svatava. Roční produkce DV je tu přibližně 2 000 000 m³ a jde tedy o významný alternativní zdroj vody, která, po patřičné úpravě, například použitím postupu prezentovaném v předloženém příspěvku, může sloužit pro pitné účely.

METODIKA

Vzorky důlní vody použité při laboratorních experimentech (SOK-2) byly odebrány v září 2012 na odtoku z čistírny důlních vod Svatava na ložisku Sokolov. Měření základních fyzikálních a chemických parametrů (pH, elektrická vodivost – EC, teplota) bylo realizováno na lokalitě použitím přístroje HACH-HQ30D flexi pH EC metr. Vzorky byly do laboratoře převezeny v plastovém PVC kanystru (50 l) za stabilních teplotních podmínek (20 °C). V terénu a po realizaci experimentů byla měřena hodnota zákalu DV pomocí přenosného turbidimetru HACH 2100Q.

Celková chemická analýza odebrané vody (SOK-2) a vody po úpravě použitím iontoměníčů (SOK-2a + mikrobiologický rozbor) byla realizována v akreditované laboratoři Aqualia Infraestructuras inženýring, s.r.o., CENTRÁLNÍ LABORATOŘ, Ostrava.

Vzorky DV byly před použitím iontoměníčů upravené pouze mikrofiltrací, protože hodnota pH a obsah Fe, Al a Mn byli významně sníženy již na čistírně důlních vod Svatava.

V pravidelných intervalech (postupně v 1., 2., 3., ... litru upravené vody) byla stanovena koncentrace SO₄²⁻ pomocí předprogramované metody HACH č. 995 při vlnové délce 450 nm s použitím spektrofotometru HACH DR/2000. Bylo použito činidlo SulphaVer 4 s obsahem C₆H₈O₇ a BaCl₂. Rovněž byla pravidelně sledována hodnota pH upravované vody.

Při kolonových experimentech byly použity dvě skleněné trubice s průměrem 30 mm. Trubice byly naplněny 400 ml silně kyselého katexu - Amberlite IR 120 H⁺, Rhome a HASS, FR, pracujícího v H⁺ cyklu (první kolona) a 400 ml

slabě bazického anexu - PURE LITE, UK (druhá kolona) pracujícího v OH⁻ cyklu. Silně kyselý katex (150 ml) byl před použitím regenerován v 10 % roztoku HCl. Po prolití katexu roztokem kyseliny došlo k jeho nabobtnání (zvětšení objemu na cca 400 ml). Po regeneraci byla katexová kolona promývaná destilovanou vodou do dosažení stabilní hodnoty pH výtoků z kolony. Během experimentu bylo kolonami prolito 30 l DV.

Pro hygienické zabezpečení upravované DV byl použit desinfekční přípravek TwinOxide (reakční složka A – NaClO₂ a reakční složka B – NaHSO₄). Na výrobu 1 l 0,3% roztoku ClO₂ bylo smícháno 20g složky A a 20g složky B doplněné do objemu 1 l destilovanou vodou.

Výsledkem použití iontoměníčů je voda zbavená iontů (demineralizovaná), v našem případě především SO₄²⁻. Legislativní požadavek na koncentraci síranových iontů v pitné vodě je dle vyhlášky č. 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů, která stanovuje hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody 250 mg.l⁻¹. Upravená důlní voda téměř zcela zbavená SO₄²⁻ byla míchána s mikrofiltrací předupravenou vodou DV tak, aby výsledná koncentrace síranů splňovala legislativní požadavek.

Pro výpočet poměru ředění upravené DV a surové DV byla použita směšovací rovnice:

$$V_1 \cdot c_1 + V_2 \cdot c_2 = (V_1 + V_2) \cdot c$$

V_1 – objem upravené důlní vody [l]

c_1 – koncentrace SO₄²⁻ v upravené DV [mg.l⁻¹]

V_2 – objem předupravené DV (po mikrofiltraci) [l]

c_2 – koncentrace SO₄²⁻ v předupravené DV [mg.l⁻¹]

c – koncentrace SO₄²⁻ po smíchání důlních vod [mg.l⁻¹]

Při výpočtu ředění byla stanovena cílová maximální koncentrace SO₄²⁻ v upravené důlní vodě, získané smícháním DV upravené mikrofiltrací a iontoměníči a DV po mikrofiltraci, 200 mg.l⁻¹.

VÝSLEDKY

Testovaná důlní voda byla odebraná na výstupu z čistírny důlních vod Svatava a měla tedy parametry částečně upravené vody (zvýšená hodnota pH, odstranění Fe, Mn a Al v důsledku precipitace ve formě jejich hydroxidů). Hodnota pH testovaného vzorku vody (SOK-2) byla 7,4, hodnota zákalu byla 10,8 ZF, hodnota elektrické konduktivity byla 1302,5 μS.cm⁻¹, obsah Fe byl 0,5 mg.l⁻¹ a obsah SO₄²⁻ byl 550,5 mg.l⁻¹. Koncentrace Fe, Ca, Mg a SO₄²⁻, hodnota zákalu a EC přesahovali limity pro pitnou vodu stanovené vyhláškou č. 252/2004 Sb. (tab. 1). V případě Mn, Al, Na, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd a As limity překročeny nebyly.

parametr	jednotka	SOK-2	Limit	SOK-2b
pH		7,7	6,5-9	7,4
konduktivita	μS.cm ⁻¹	1302,5	125	47
zákal	ZF	10,8	5	1,4
Ca	mg.l ⁻¹	105,8	40-80	31,3
Mg	mg.l ⁻¹	52,2	20-30	14,4
chloridy	mg.l ⁻¹	27,5	100	10,6
fluoridy	mg.l ⁻¹	1,2	1,5	0,42
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	550,5	250	158,8
dusičnany	mg.l ⁻¹	5,4	50	1,2
Fe	mg.l ⁻¹	0,5	0,2	< 0,1

¹Limit – limit pro pitnou vodu stanovený vyhláškou č. 252/2004 Sb.

Tab. 1 Srovnání naměřených hodnot fyzikálně-chemických ukazatelů ve vzorku odebrané důlní vody (SOK-2) a smíchaného vzorku upravené DV vody (SOK-2b) s legislativními požadavky na pitnou vodu

Během úpravy docházelo na silně kyselém katexu k odstranění iontů Ca, Mg, Fe, Al apod. z roztoku a naopak k uvolnění iontů H⁺ z iontoměníče do upravované vody, což mělo za následek snížení hodnoty pH do silně kyselých oblastí. Na slabě bazickém anexu docházelo k odstranění SO₄²⁻ z roztoku za současného uvolnění iontů OH⁻ do upravované DV a tudíž k nárůstu hodnoty pH do alkalické oblasti. Po prolití katexem měla testovaná voda po celou dobu silně kyselý charakter a hodnota pH mírně rostla od 2 do 2,4. Ve vodě prolité anexem se hodnota pH měnila s klesající tendencí od 11,6 do 8,2.

Upraveno bylo celkem 30 litrů důlní vody. Během úpravy vody nedošlo k vyčerpání výměnné kapacity iontoměníčů a koncentrace SO₄²⁻ v třicátém litru upravované vody byla pod mezí detekce, tj. nižší než 5 mg.l⁻¹.

V důsledku úpravy DV s použitím iontoměníčů (odstranění veškerých iontů z roztoku) měl výsledný produkt (SOK-2a) charakter demineralizované vody, která není vhodná k pitným účelům (Kožíšek, 2001). Obohacení upravené vody o potřebné složky v smyslu kvality pitné vody (především Ca a Mg) bylo realizováno smícháním upravené DV (SOK-2a) s původním vzorkem důlní vody (SOK-2), který byl upraven pouze mikrofiltrací. Přítomnost nadlimitních koncentrací Ca a Mg ve vzorku důlní vody SOK-2 byla pro tuto ředící metodu velmi výhodná, protože se jedná o prvky, které jsou v pitné vodě žádoucí a mají, podle studie Státního zdravotního ústavu o zdravotním významu „tvrdosti“ pitné vody, pozitivní vliv na lidské zdraví (Kožíšek, 2001).

Smíchání vzorků vody bylo realizováno dle směšovací rovnice a to smícháním předupravené důlní vody (mikrofiltrace, SOK-2) a upravené důlní vody (mikrofiltrace + iontoměníče, SOK-2a) v poměru objemů (l) 1 : 1,75. Smíchaný vzorek

upravené důlní vody je v tab. 1 a 2 označený jako SOK-2b.

Fyzikální a chemické parametry výsledného smíchaného vzorku upravené důlní vody (SOK-2b) odpovídají požadavkům kladeným na kvalitu pitné vody dle vyhlášky č. 252/2004 Sb. (Tab. 1).

parametr	jednotka	SOK-2	¹ Limit
<i>Escherichia coli</i>	KTJ.100ml ⁻¹	0	
<i>koliformní bakterie</i>	KTJ.100ml ⁻¹	0	
<i>Clostridium</i> <i>pefringens</i>	KTJ.100ml ⁻¹	0	
počet kolonií (22°C)	KTJ.ml ⁻¹	> 300	200
počet kolonií (36°C)	KTJ.ml ⁻¹	> 300	20
<i>Pseudomonas</i> <i>aeruginosa</i>	KTJ.100ml ⁻¹	0	

parametr	jednotka	SOK-2b	
		² TO 0,7 ml.l ⁻¹	TO 1 ml.l ⁻¹
<i>Escherichia coli</i>	KTJ.100ml ⁻¹	0	0
<i>koliformní bakterie</i>	KTJ.100ml ⁻¹	0	0
<i>Clostridium</i> <i>pefringens</i>	KTJ.100ml ⁻¹	0	0
počet kolonií (22°C)	KTJ.ml ⁻¹	1	0
počet kolonií (36°C)	KTJ.ml ⁻¹	0	1
<i>Pseudomonas</i> <i>aeruginosa</i>	KTJ.100ml ⁻¹	0	0

¹Limit – limit pro pitnou vodu stanovený vyhláškou č. 252/2004 Sb.

²TO – dávka dezinfekčního činidla TwinOxide

Tab. 2 Mikrobiologický rozbor odebrané DV (SOK-2) a smíchaného vzorku upravené DV (SOK-2b) a srovnání výsledků s legislativními požadavky na pitnou vodu

V případě, že daná voda má být použita pro pitné účely, bylo nutné posoudit vodu z mikrobiologického hlediska a provést její hygienické zabezpečení. Ve vzorku vody SOK-2b byla stanovená nadlimitní koncentrace počtu bakteriálních kolonií při teplotě 22 a 36°C (tab. 2). Po aplikaci dezinfekčního činidla TwinOxide bylo v případě obou použitých dávek (0,7 a 1 ml.l⁻¹) dosaženo hodnot splňujících limity stanovené vyhláškou č. 252/2004 Sb. (tab. 2). Rovněž koncentrace volného Cl⁻ (0,2 – 0,3 mg.l⁻¹) ve vodě po aplikaci obou dávek činidla TwinOxide nepřekročili dané limity. V případě koliformních bakterií a bakteriálních druhů *Escherichia coli*, *Clostridium pefringens* a *Pseudomonas aeruginosa* nebyly ve vzorku SOK-2b potvrzené zvýšené hodnoty KTJ (tab. 2).

ZÁVĚR

Složení důlní vody odebrané na výstupu čistírny DV Svatava (Sokolov), bylo s ohledem na legislativní požadavky na pitnou vodu nevyhovující. Nadlimitní byly koncentrace Fe, Ca, Mg a SO₄²⁻. Hodnota pH DV byla 7,4. Použití procesu iontové výměny se ukázala jako vhodná metoda na odstranění iontů SO₄²⁻, ale také ostatních

prvků z upravené vody. V průběhu experimentu bylo kolonami prolito 30l mikrofiltrací předupravené DV, přičemž nedošlo k vyčerpání výměnné kapacity iontoměničů. Výsledný vzorek upravené důlní vody měl charakter prakticky demineralizované vody, co nevyhovuje požadavkům kladeným na kvalitu vody pitné. Proto byla upravená voda o objemu 1,75 l smíchaná s původním vzorkem důlní vody o objemu 1 l, který byl předupraven pouze mikrofiltrací. Ve smíchaném vzorku vody pak byla výsledná koncentrace Fe < 0,1 mg.l⁻¹, Ca 31,3 mg.l⁻¹, Mg 14,4 mg.l⁻¹ a SO₄²⁻ 158,8 mg.l⁻¹, což jsou hodnoty, které splňují legislativní požadavky na pitnou vodu. Upravená důlní voda byla rovněž zabezpečena hygienicky s použitím dezinfekčního činidla TwinOxide (0,3 % roztok ClO₂) v dávce 0,7 a 1 mg.l⁻¹. Obsah volného Cl⁻ (0,2 – 0,3 mg.l⁻¹) v upravené vodě rovněž vyhovuje požadovaným limitům.

Výsledky experimentů jednoznačně dokázali vysokou účinnost použitého kolonového systému iontoměničů při odstraňování SO₄²⁻ z důlní vody a možnost využít tuto metodu (v kombinaci s hygienickým zabezpečením) v případě úpravy DV na vodu pitnou.

Poděkování: Příspěvek vzniknul s podporou projektu Ministerstva zemědělství č. QI 112A 132 - Výzkum opatření 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, podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

POUŽITÁ LITERATURA

- Jelínek, L., 2009:** Desalinační a separační metody v úpravě vody. VŠCHT Praha 2009, 1 vyd., ISBN 978-80-7080-705-7, 170 s.
- Malý, J. a Malá, J., 1996:** Technologie vody. NOEL 2000 Brno, 1 vyd., 200 s., ISBN 80-86020-13-4.
- Kožíšek, F., 2001:** Zdravotní rizika pití demineralizované vody. Státní zdravotní ústav Praha, 2001; [online], [cit. 2013-03-24]. Dostupné na: <http://filtry.ic.cz/Zdravotni%20rizika%20piti%20demi%20vody.pdf>
- Vyhláška č. 252/2004 Sb.** která stanovuje hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Ministerstvo zdravotnictví ČR 2004.

POLYCYKlickÉ AROMATICKÉ UHL'OVODÍKY: VÝSKYT A ZDROJ V MESTSKÝCH PÔDACH BRATISLAVY

Edgar Hiller*, Lucia Lachká, Veronika Tatarková, Ľubomír Jurkovič

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

ÚVOD

Približne polovica svetovej populácie žije v súčasnosti v mestských oblastiach, kde antropogénne aktivity ako petrochemický priemysel a využívanie fosílnych palív zapríčiňujú znečistenie urbánnych pôd polycyklickými aromatickými uhl'ovodíkmi (PAU). Deponované PAU môžu v urbánnych pôdach zotrvať veľmi dlho, pretože sú odolné voči mikrobiálnemu a chemickému rozkladu. V dôsledku ich perzistencii v pôdnom prostredí, PAU sa časom neustále hromadia a môžu predstavovať riziko pre ľudské zdravie a normálne fungovanie ekosystémov. Je známe, že niektoré PAU ako napríklad benzo(*a*)antracén, dibenzo(*a,h*)antracén a benzo(*a*)pyrén sú karcinogénne pre celú radu stavovcov, vrátane človeka (IARC, 1989).

Hlavné expozičné cesty PAU z urbánnych pôd do ľudského organizmu sú dermálny kontakt s pôdami, inhalácia a ingescia jemných častíc pôd. Všetky tieto expozičné cesty nadobúdajú na dôležitosť najmä u malých detí, ktoré trávia veľa času vo vonkajšom prostredí v kontakte s pôdou. Deti pri vonkajších hrách môžu neúmyselne prijať malé množstvo pôdy a prijaté množstvo dosahuje až 1200 mg za 1 deň (Stanek & Calabrese, 1995). Z tohto dôvodu môže byť zdravie detí hrajúcich sa vonku na pôde znečistenej PAU ohrozené a to cez zvýšené riziko expozície. Keď sa berie do úvahy zvýšené riziko PAU v urbánnych pôdach pre zdravie detí, práve pôdy z materských škôl a detských ihrísk a ich znečistenie PAU by mali byť predmetom prioritného záujmu a výskumu, pretože môžu byť v kontakte s deťmi počas ich každodenných aktivít vo vonkajšom prostredí.

Hlavným cieľom tohto príspevku je: (1) stanovenie koncentrácií 16 prioritných PAU vo vzorkách pôd (0–10 cm) odobratých z materských škôl v rámci Bratislavy, (2) zhodnotenie získaných výsledkov vzhľadom k environmentálnemu a zdravotnému riziku PAU v urbánnych pôdach pomocou "Canadian Soil Quality Guidelines" pre karcinogénne a ďalšie PAU (CCME, 2008) a (3) pomocou relatívnej distribúcie a diagnostických pomerov identifikovať možné zdroje PAU v urbánnych pôdach materských škôl.

METODIKA

Vzorky pôd (0–10 cm) z 52 verejných materských škôl boli odobraté v mesiacoch máj–jún 2012 nerezovým pôdnym vrtákom. Miesta odberu vzoriek sú znázornené na obr. 1. Spomedzi 52 vzoriek pôd, 12 vzoriek je z obvodu I., 14 vzoriek pochádza z obvodu II., 4 vzorky z obvodu III., 9 vzoriek je z obvodu IV. a 13 vzoriek z obvodu V. (obr. 1). S cieľom získať kompozitnú vzorku pôdy, z každého areálu sa odoberalo 5–8 vzoriek pôdy, ktoré sa potom skombinovali a premiešali. Tieto vzorky pôd boli voľne vysušené v tmavej miestnosti a boli z nich odstránené väčšie úlomky hornín, stavebných materiálov a rastlinné zvyšky. Následne sa pôdne vzorky jemne podrvili, presitovali cez sito s veľkosťou oka 2 mm a uložili do chladničky pri teplote menej ako 4°C.

Celkový obsah organického uhlíka (TOC) bol stanovený vlhkom oxidáciou v kyseline. Pôdna reakcia (pH) bola meraná v suspenzii pôdy s destilovanou vodou v pomere 1:2,5. Zrnitostné zloženie bolo stanovené pipetovacou metódou.

Extrakcia PAU z pôd a ich analýza bola uskutočnená v akreditovaných laboratóriách spoločnosti EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves. Stanovovalo sa nasledovných 16 prioritných PAU: naftalén (Na), acenaftylén (Acy), acenaftén (Ace), fluorén (Flu), fenantrén (Phe), antracén (Ant), fluorantén (Flt), pyrén (Pyr), benzo(*a*)antracén (BaA), chryzén (Chr), benzo(*b*)fluorantén (BbF), benzo(*k*)fluorantén (BkF), benzo(*a*)pyrén (BaP), dibenzo(*a,h*)antracén (DA), indeno(1,2,3-*cd*)pyrén (IPy) a benzo(*g,h,i*)perylén (BPe).

Polycyklické aromatické uhl'ovodíky boli analyzované vysoko-účinnou kvapalinovou chromatografiou (HPLC) na prístroji Agilent 1200 vybavený programovateľným fluorescenčným detektorom (PFD) a detektorom diódového poľa (DAD) pre stanovenie acenaftylénu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

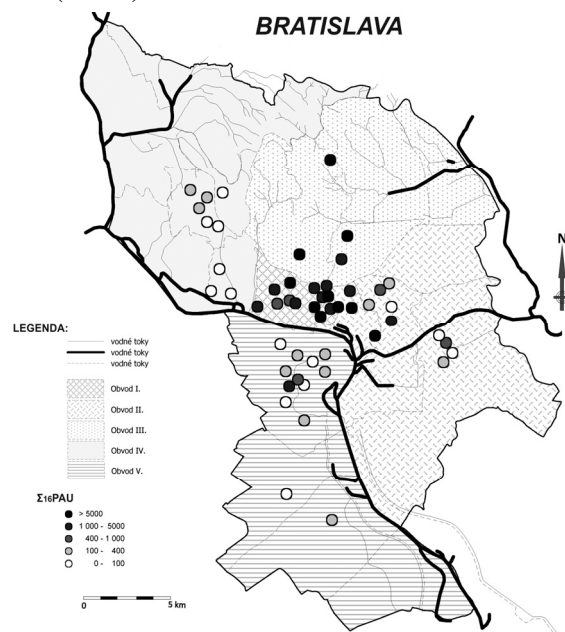
Koncentrácia PAU v pôdach

Koncentrácie jednotlivých PAU, súčtu 16 prioritných PAU podľa US EPA (Σ_{16} PAU) a 7 karcinogénnych PAU (Σ_7 PAU) vo vzorkách pôd

materských škôl sú uvedené v tab. 1. Koncentrácie Σ_{16} PAU v pôdach sa pohybovali v širokom intervale od $45 \mu\text{g.kg}^{-1}$ až do $12151 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Najvyššie koncentrácie Σ_{16} PAU ($>5000 \mu\text{g.kg}^{-1}$) boli zistené v pôdach materských škôl, ktoré sú v tesnej blízkosti ciest s vysokou hustotou dopravy a teda s veľkými emisiami (napr. Tabaková – Σ_{16} PAU = $12151 \mu\text{g.kg}^{-1}$, Špitálska – Σ_{16} PAU = $11640 \mu\text{g.kg}^{-1}$ alebo Jeséniova – Σ_{16} PAU = $5304 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Na druhej strane, nižšie koncentrácie Σ_{16} PAU ($<400 \mu\text{g.kg}^{-1}$) boli zaznamenané v pôdach materských škôl z väčšiny sídlisk a obytných štvrtí (Dúbravka, Karlova Ves, Podunajské Biskupice, Petržalka a Lamač), v ktorých sú viaceré materské školy mimo priameho dosahu hlavných ciest alebo priemyselných podnikov. Karcinogénne PAU (Σ_7 PAU) sa na koncentracii všetkých PAU (Σ_{16} PAU) podieľali z 20–84%. Koncentrácia BaP, najviac karcinogénneho PAU, bola v intervale 3,0 – $1200 \mu\text{g.kg}^{-1}$ s priemernou hodnotou $173,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

Významné rozdiely v koncentracii Σ_{16} PAU boli nájdené aj medzi jednotlivými obvodmi Bratislavy (obr. 2). Výsledky jednofaktorovej ANOVA-y poukázali na štatisticky významné rozdiely ($p < 0,001$) medzi obvodom I. a obvodmi II., IV. a V. Úrovně Σ_{16} PAU v pôdach z obvodu I. (Staré mesto) boli výrazne vyššie ako najmä v obvode IV. (Karlova Ves, Dúbravka, Lamač) a obvode V. (Petržalka, Jarovce, Rusovce), čo naznačuje, že územný vývoj mesta Bratislavy, hlavné využívanie krajiny ako aj dopravná situácia

ovplyvňujú úroveň znečistenia pôd v meste. Keď sa vzorky pôd rozdelili podľa historického územného vývoja Bratislavy, tak najvyššie úrovne Σ_{16} PAU v pôdach boli z tých materských škôl, ktoré spadajú do hraníc mesta z r. 1943 (priemer Σ_{16} PAU $4876 \mu\text{g.kg}^{-1}$) a viac ako 10-násobne nižšie úrovne Σ_{16} PAU boli v pôdach z materských škôlok, ktoré ležia v mestských oblastiach pričlenených k Bratislave v rokoch 1943, 1946 a 1972 (obr. 2).



Obr. 1 Odberové miesta vzoriek pôd z materských škôl a koncentrácia Σ_{16} PAU v pôdach v jednotkách $\mu\text{g.kg}^{-1}$

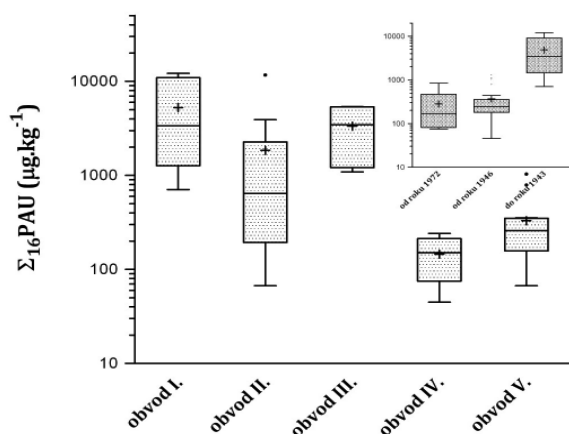
PAU	Priemer	Smerodajná odchýlka	Medián	Rozsah
Na	100,1	137,9	26,0	ND ^a –450
Acy	21,8	11,6	19,5	ND–42,0
Ace	350,9	502,4	80,0	ND–1450
Flu	24,4	25,3	12,5	ND–66,0
Phe	107,8	222,6	26,5	ND–1160
Ant	19,5	34,9	9,0	ND–160
Flt	349,6	582,5	70,5	3,0–2090
Pyr	449,7	699,5	135,0	4,0–2620
BaA	144,4	218,0	45,5	6,0–940
Chr	137,5	242,1	37,0	ND–1300
BbF	140,6	214,2	44,0	4,0–860
BkF	53,1	89,8	15,5	ND–500
BaP	173,7	287,7	42,5	3,0–1200
DA	200,4	288,9	64,0	ND–1100
IPy	138,2	218,4	51,5	ND–980
BPe	152,3	229,5	63,0	ND–1040
Σ_{16} PAU	2075,0	3381,8	397,5	45–12151
Σ_7 PAU	911,7	1456,1	265,0	27–5900
TOC (%)	1,82	0,53	1,79	0,79–3,23
pH _w	7,51	0,35	7,61	5,88–8,02
Íl (%)	3,58	3,96	2,70	0,04–20,02
Prach (%)	34,23	9,97	34,68	11,30–53,13
Piesok (%)	62,19	11,56	63,63	39,59–84,83

Tab. 1 Koncentrácie PAU ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) v pôdach z materských škôl a vybrané fyzikálno–chemické vlastnosti pôd.

Zistené koncentrácie $\Sigma_{16}\text{PAU}$ v urbánnych pôdach materských škôl Bratislavy sú v dobrej zhode s koncentraciami $\Sigma_{16}\text{PAU}$ v pôdach rôzneho využívania z Bratislavy, ktoré stanovili Bandowe et al. (2011) a boli v intervale 569–23200 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Najvyššia úroveň $\Sigma_{16}\text{PAU}$ (23200 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) bola nájdená v pôde z opustenej skládky chemického odpadu vo Vrakuni (Bandowe et al., 2011).

Identifikácia zdroja PAU v pôdach

Na určenie možných emisných zdrojov PAU v pôdach sa používajú pomery dvoch PAU, ktorých chemická stabilita je podobná (Yunker et al., 2002). Pre pôdy sa javí ako najvhodnejšie použitie pomerov $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pyr})$ a $\text{IPy}/(\text{IPy} + \text{BPe})$, pretože sú relatívne „konzervatívne“, teda ich hodnoty sú v čase pomerne nemenné (Tobiszewski & Namiešnik, 2012). Hodnoty uvedených pomerov pre vzorky pôd materských škôl sú znázornené na obr. 3. Hodnoty pomeru $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pyr})$ boli v intervale 0,25–0,84, pričom väčšina pôdných vzoriek spadala do intervalu 0,4–0,5. Z toho vyplýva, že PAU v pôdach pochádzajú najmä z dopravných emisií, ktorých príčinou je spaľovanie kvapalných palív, benzínu a nafty. K rovnakému záveru sa dospelo aj podľa vypočítaných hodnôt pomeru $\text{IPy}/(\text{IPy} + \text{BPe})$.



Obr. 2 Graf, ktorý zobrazuje distribúciu $\Sigma_{16}\text{PAU}$ v jednotlivých obvodoch a podľa historického územného vývoja (vložený menší graf)

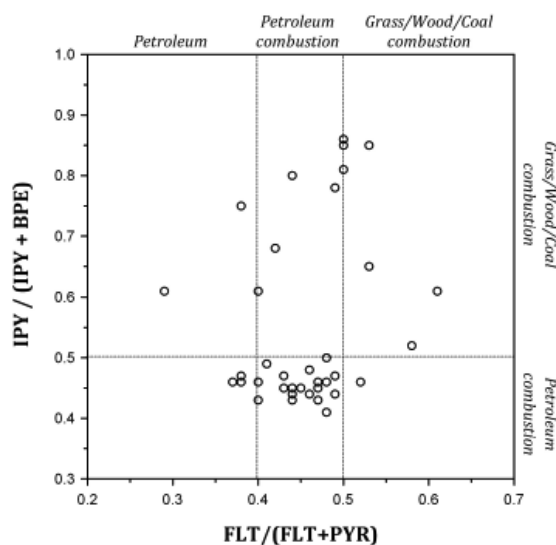
Iný spoľahlivý ukazovateľ pre identifikáciu zdroja PAU v životnom prostredí je výpočet príspevku tých PAU, ktoré vznikajú najmä spaľovacími procesmi (t.j. Flt, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, BPe a IPy), k celkovej koncentrácii $\Sigma_{16}\text{PAU}$ (pomer $\Sigma\text{COMB}/\Sigma_{16}\text{PAU}$). Hodnoty pomeru $\Sigma\text{COMB}/\Sigma_{16}\text{PAU}$ boli od 0,73 do 1,00, čo znamená, že PAU zo spaľovacích procesov tvorili

dominantný podiel k súčtu všetkých 16 PAU v pôdach a že ich hlavným zdrojom v urbánnych pôdach materských škôl Bratislavy sú emisie z cestnej dopravy a priemyselných komplexov.

Riziko PAU v pôdach

Limitné hodnoty pre 9 PAU (Na, Phe, Pyr, BaA, BbF, BkF, IPy a DA) v pôdach podľa ich využívania uvádza Ministerstvo životného prostredia Kanady (CCME, 2008). Porovnanie nameraných koncentrácií týchto PAU v pôdach s limitnými hodnotami ukázalo, že BaP prekračuje limitnú hodnotu pre pôdy určenú na bývanie (700 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) na 5 miestach a DA na 2 miestach (1000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Prekročenia limitných hodnôt sa viažu na pôdy areálov materských škôl z centra mesta (obvod I.). Tieto pôdy by mali byť z areálu materských škôl odstránené, pretože PAU s vysokou mólou hmotnosťou ako sú BaP a DA majú karcinogénne účinky.

Na kvantifikáciu karcinogénneho účinku skúmaných pôd vyvolaného prítomnosťou PAU boli koncentrácie karcinogénnych PAU (BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DA, BPe a IPy) prepočítané na toxické ekvivalenty vzhľadom na BaP ($\Sigma\text{BaP}_{\text{eq}}$) a to použitím ekvivalentných faktorov toxicity (TEF) pre jednotlivé karcinogénne PAU (Nisbet & LaGoy, 1992). Hodnoty $\Sigma\text{BaP}_{\text{eq}}$ pre vzorky pôd boli v intervale 9,51–2602 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ s priemernou hodnotou 372 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. V areáloch 10 materských škôl bol prekročený hygienický limit pre karcinogénne účinky PAU (600 $\mu\text{g.kg}^{-1}$), v jednom prípade viac ako 4-násobne. Expozícia voči týmto pôdam rôznymi cestami nepochybne predstavuje významné riziko pre zdravie detí.



Obr. 3 Identifikácia zdroja PAU v pôdach materských škôl Bratislavy použitím diagnostických pomerov $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pyr})$ a $\text{IPy}/(\text{IPy} + \text{BPe})$.

ZÁVER

Tento príspevok sa venuje štúdiu výskytu 16 prioritných PAU v urbánnych pôdach materských škôl v Bratislave, identifikácii zdroja PAU v pôdach a zhodnoteniu zdravotného rizika vyplývajúceho z prítomnosti karcinogénnych PAU v týchto pôdach. Najdôležitejšie závery sú nasledujúce: (1) koncentrácia $\Sigma_{16}\text{PAU}$ bola v intervale od $45 \mu\text{g.kg}^{-1}$ do $12151 \mu\text{g.kg}^{-1}$ s priemerom $2075 \mu\text{g.kg}^{-1}$; (2) najvyššie úrovne $\Sigma_{16}\text{PAU}$ boli v pôdach z centra mesta, priemyselných častí a z blízkosti ciest s intenzívnou dopravou; (3) hlavným zdrojom PAU sú emisie zo spaľovania, najmä dopravné emisie; a (4) zhodnotenie rizika podľa kanadských limitov ukázalo, že urbánne pôdy z niektorých areálov materských škôl môžu predstavovať zdravotné riziko pre deti.

Podakovanie: Práca bola podporená projektom VEGA č. 1/0492/11.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bandowe, B.A.M., Sobocka, J., Wilcke, W., 2011:** Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) in urban soils of Bratislava, Slovakia: Patterns, relation to PAHs and vertical distribution. *Environmental Pollution*, 159, 539–549
- CCME, 2008:** Canadian soil quality guidelines – Carcinogenic and other polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Canadian Council of Ministers of the Environment, ISBN 978-1-896997-79-7 PDF
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 1989:** IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: occupational exposures in petroleum refining: crude oil and major petroleum fuels. Volume 45, Lyon.
- Nisbet, I.T.C., LaGoy, P.K., 1992:** Toxicity equivalence factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16, 290–300
- Stanek, E.J. III, Calabrese, E.J., 1995:** Daily estimates of soil ingestion in children. *Environmental Health Perspectives*, 103, 276–285
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012:** PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162, 110–119
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002:** PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489–515

ORTUŤ VO VYBRANÝCH RASTLINNÝCH DRUHOCH Z KONTAMINOVANEJ LOKALITY RUDŇANY–STOŽKY

Michal Hlodák*, Martin Urik, Lucia Kořenková, Peter Matúš

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

ÚVOD

Ortuť, ako jeden z najtoxickejších neesenciálnych prvkov, je v poslednej dobe veľmi častým predmetom vedeckých štúdií, najmä kvôli jej potenciálnej akumulácii v živých organizmoch, ktorá má za následok narušenie dôležitých fyziologických a biochemických procesov v bunkách (Schwesig & Krebs, 2003).

Cieľom príspevku je vyhodnotenie správania sa ortuť v systéme pôda-rastlina v reálnych podmienkach na ortuťou kontaminovanej lokalite Rudňany-Stožky, a to na základe jej bioakumulácie v 12 vybraných voľne rastúcich rastlinných druhoch, ako aj uvádzaných pedogeochemických charakteristík pôdneho (rastového) substrátu.

METODIKA

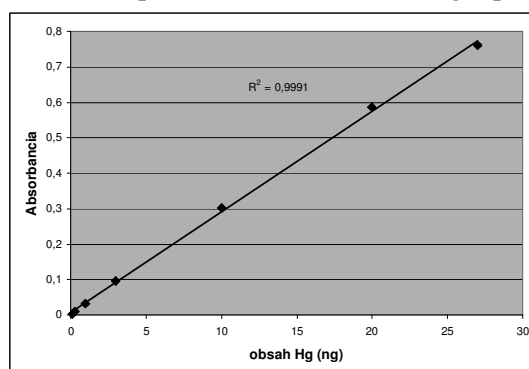
Pôdne a rastlinné vzorky sme odoberali z vrcholovej časti masívu Spálené Stožky, rozprestierajúceho sa nad bývalou pražiarňou a úpravňou ortuťových rúd pri obci Rudňany (GPS koordináty: 48,895957 N; 20,656092 E). Odoberali sme vrchnú časť pôdy (cca 5–10 cm), ktorú sme nechali voľne sušiť v laboratórnych podmienkach.

Z rastlín sme odobrali nadzemné časti (v prípade drevín koncové vetvičky s listami, resp. s ihličím), ktoré sme taktiež nechali voľne sušiť v laboratórnych podmienkach a po vysušení sme ich zhomogenizovali kvapalným N₂.

Celkový obsah ortuť v pôde, v extraktoch pôdy a v rastlinách sme stanovili priamo pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie s generovaním studených pár ortuť CV AAS (AMA-254, Altec, Česká republika, medza stanovenia 0,05 ng Hg), viď kalibračnú krivku na obr. 1.

Na vysušenú pôdu (frakcia pod 2 mm) sme aplikovali 5 jednoduchých extrakčných činidiel: 1) syntetická dažďová voda; 2) 1M MgCl₂; 3) 0,1M EDTA; 4) nasýtený roztok Na₂S; 5) koncentrovaná HNO₃ (Wang et al., 2005; Zhang et al., 2012). Syntetickú dažďovú vodu pripravenú podľa Zhang et al. (2012) a 1M MgCl₂ sme použili na extrakciu potenciálne bioprístupnej (vodorozpustnej a ľahko vymeniteľnej) ortuť v pôde, 0,1M EDTA s jej

chelatačnými účinkami na extrakciu ortuť viazanej na organický podiel pôdy, nasýtený roztok Na₂S na ortuť viazanú v sulfidoch a koncentrovanú HNO₃ na stanovenie pseudototálneho obsahu Hg v pôde.



Obr. 1 Kalibračná krivka CV AAS stanovenia Hg

Roztok 1M MgCl₂ sme aplikovali na frakciu pôdy pod 2 mm a zvlášť aj na pôdu achátovanú v achátovej miske a následne sitovanú pod 0,2 mm, pri ktorej sme po extrakcii využili aj filtráciu extraktu cez membránový filter (0,45 μm).

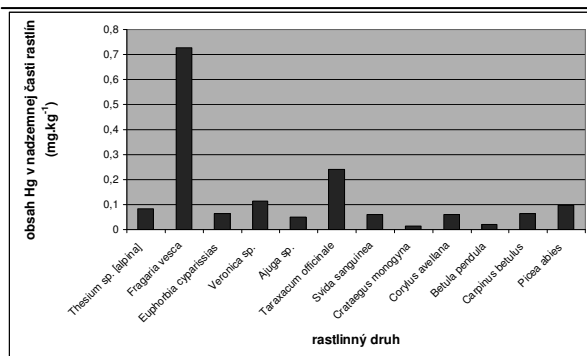
Správnosť stanovenia celkového obsahu ortuť v pôde a rastlinách sme uspokojivo overili analýzou certifikovaného referenčného materiálu GBW07604 (*Poplar leaves* – listy topoľa) s certifikovanou hodnotou ortuť 0,026 ± 0,003 mg.kg⁻¹ (nami stanovená hodnota 0,028 ± 0,001 mg.kg⁻¹) a SO-4 (A-horizont černoze) s certifikovanou hodnotou ortuť 0,030 ± 0,006 mg.kg⁻¹ (nami stanovená hodnota 0,027 ± 0,001 mg.kg⁻¹).

Pôdne a chemické analýzy rastového substrátu

V pôde sme stanovili podľa zaužívaných metodík aktívnu a výmennú pôdnu reakciu (pH_{H2O} = 6,38, pH_{KCl} = 6,14), zrnitosť (hlinité), obsah humusu (= 14,2 %) a celkovú koncentráciu ortuť (= 20,18 mg.kg⁻¹).

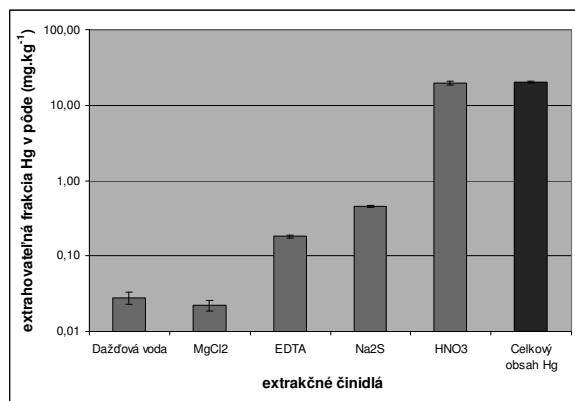
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obsah ortuť v nadzemných častiach študovaných rastlín (12 druhov) bol prevažne do 0,1 mg.kg⁻¹. Najvyšší obsah sme zaznamenali v druhoch *Fragaria vesca* (0,73 mg.kg⁻¹) a *Taraxacum officinale* (0,24 mg.kg⁻¹) (obr. 2).

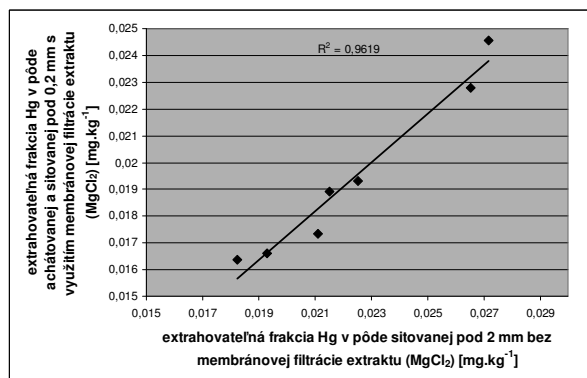


Obr. 2 Obsah Hg v nadzemnej časti rastlín

Obsah ortuti v jednotlivých extraktoch sa zvyšoval v nasledovnom poradí: 1M MgCl₂ < dažďová voda < 0,1M EDTA < nasýtený roztok Na₂S < koncentrovaná HNO₃, pričom použitím koncentrovanej HNO₃ sme vyextrahovali až 19,71 mg.kg⁻¹ Hg (97,7 % celkového obsahu ortuti v pôde) (obr. 3). Na obr. 4 uvádzame porovnanie výťažnosti extrakcie ľahko vymeniteľnej frakcie ortuti v pôde 1M MgCl₂ pre achátovanú a sitovanú pôdu pod 0,2 mm s využitím membránovej filtrácie extraktu (0,019 mg.kg⁻¹) a sitovanú pôdu pod 2 mm bez membránovej filtrácie extraktu (0,022 mg.kg⁻¹).



Obr. 3 Obsah extrahovateľnej frakcie Hg v pôde pre jednotlivé extraktanty a celkový obsah Hg v pôde



Obr. 4 Porovnanie výťažnosti extrakcie Hg 1M MgCl₂ pre achátovanú a sitovanú pôdu pod 0,2 mm s využitím membránovej filtrácie extraktu a pôdu sitovanú pod 2 mm bez membránovej filtrácie extraktu

ZÁVER

Z našich výsledkov vyplýva, že aj napriek vysokej koncentrácii ortuti v pôde (20,18 mg.kg⁻¹, pričom podľa zákona č. 219/2008 Z.z. limitná hodnota ortuti pre hlinité pôdy je 0,5 mg.kg⁻¹) je jej obsah v nadzemných častiach rastlín relatívne nízky. Výrazne vyššie hodnoty oproti ostatným boli zistené len pri dvoch druhoch – *Fragaria vesca* a *Taraxacum officinale*, aj tu však bola koncentrácia ortuti pod 1 mg.kg⁻¹ suchej hmoty.

Relatívne nízke koncentrácie ortuti sme zistili aj v extraktoch pôdy syntetickou dažďovou vodou a 1M MgCl₂ (približne 0,1 % celkového obsahu ortuti v pôde), čo indikuje potenciálne nízku bioprístupnosť ortuti na študovanej lokalite a jej imobilizáciu v jednotlivých pôdnych zložkách.

Výťažnosť extrakcie ortuti 1M MgCl₂ je podľa našich zistení o 13 % nižšia pre pôdu achátovanú a sitovanú pod 0,2 mm, pri ktorej sme využili membránovú filtráciu extraktu, čo pripisujeme odfiltrovaniu extrahovaných tuhých častíc s naviazanou ortuťou, preto uprednostňujeme extrakciu pôdy – jemnozeme (frakcia pod 2 mm).

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantom VEGA 1/0860/11 a grantom APVV SK-RO-0004-12.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- 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.
- Wang, Y., Stauffer, C., Keller, C., Greger, M., 2005: Changes in Hg fractionation in soil induced by willow. *Plant and Soil*, 275, 67–75.
- Zákon č. 219/2008 Z.z., ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení zákona č. 359/2007 Z. z.
- Zhang, X., Vu, T.N., Volovitch, P., Leygraf, C., Ogle, K., Odnevall Wallinder, I., 2012: The initial release of zinc and cadmium from non-treated Galvalume and the formation of corrosion products in chloride containing media. *Applied Surface Science*, 258, 4351–4359

IDENTIFIKÁCIA LIGNITU V SÚVRSTVÍ KREMNICKÝCH VRCHOV POMOCOU IČ A UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

Michal Hudec¹, Melánia Feszterová¹, Helena Pálková², Juraj Hreško³

¹Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre, Fakulta prírodných vied, Katedra chémie, Tr. A. Hlinku 1, Nitra
michal.hudec@ukf.sk, mfeszterova@ukf.sk

²Ústav anorganickej chémie SAV, Oddelenie Hydrosilikátov, Dúbravská cesta 9, Bratislava, uachpalk@savba.sk

³Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre, Fakulta prírodných vied, Katedra ekológie a environmentalistiky,
Tr. A. Hlinku 1, Nitra, jhresko@ukf.sk

ÚVOD

Lignit je druh hnedého uhlia, najmenej preuhoľneného, zväčša xylitického charakteru, so zachovanými kmeňmi a úlomkami drevín (Baláž, Kúšik, 2011). Infračervená spektroskopcia je dôležitá metóda na preskúmanie chemickej štruktúry uhlia (Sun, Püttmann, 2001). Podľa Orrego et al. (2010) IČ spektrum poskytuje dôležité informácie o molekulárnej štruktúre a funkcionalite organických zlúčenín. UV/VIS spektrometria slúži na zistenie hodnôt farebného kvocientu humínových látok. Podľa Kumadu (1987) farebný kvocient indikuje zrelosť, stupeň kondenzácie a disperzity humínových látok.

Cieľom práce je vyhodnotenie chemickej štruktúry lignitu nachádzajúceho sa v súvrství Kremnických vrchoch prostredníctvom IČ spektrofotometrie a posúdenie kvality vyextrahovaných humínových látok z lignitu pomocou UV-VIS spektrofotometrie.

METODIKA

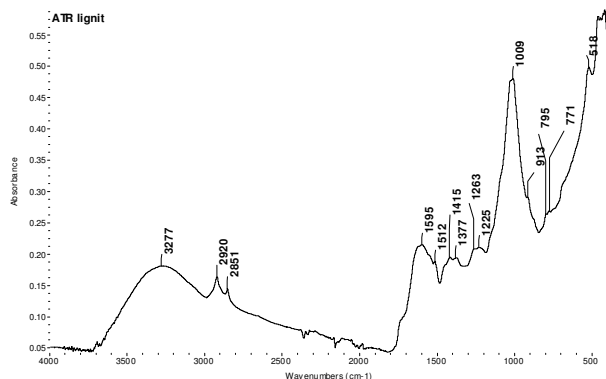
Humínové látky sme z lignitu vyextrahovali opakovanou extrakciou roztokom $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ upraveným na pH = 13 roztoku NaOH a nechali vyluhovať 24 hodín na základe medzinárodnej normy ČSN ISO 5073. Obsah humínových látok (HL) v lignite bol stanovený obsahom uhlíka humínových kyselín (HK) a fulvokyselín (FK) metódou Belčikovej - Kononovej (Kononova a Belčikova, 1962). Farebný kvocient humusových látok sme zistili z hodnôt absorbancie (spektrofotometer Varian Cary 50) pri vlnových dĺžkach 465 nm a 665 nm ($Q_{4/6} = A_{465}/A_{665}$) (Orlov, Grišina, 1985). IČ spektrá lignitu boli zmerané na FTIR spektrometri Nicolet 6700 (Thermo Scientific). Pre meranie v oblasti 4000 – 400 cm^{-1} sa použil DTGS detektor a KBr rozdeľovač lúča. Vzorky boli merané technikou jedno-odrazovej ATR s diamantovým kryštálom. Spektrum bolo namerané pri 64 skenoch, s rozlíšením 4 cm^{-1} .

VÝSLEDKY A DISKUSIA

IČ spektrum lignitu (obr. 1) má výrazné široké pásmo medzi 3600 – 3100 cm^{-1} priradené OH valenčnej vibrácie $\nu(\text{O-H})$. Toto pásmo je spôsobené prítomnosťou alkoholických a fenolic-kých hydroxylových skupín zapojených do vodíkových väzieb. Absorpčné pásy v oblasti 2850 cm^{-1} a 2920 cm^{-1} zodpovedajú alifatickej -CH valenčnej vibrácii (Martin, 1975). Pre alifatickú CH vibráciu podľa Elbeyli a Pişkin (2004) zodpovedajú pásy v oblasti 3000–2800 cm^{-1} . V prípade pásu v oblasti 2920 cm^{-1} nameraného v lignite Jastrabskej formácie ide podľa Fullera et al. (1984) o asymetrickú valenčnú vibráciu alifatických CH_2 skupín $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ a pri páse 2851 cm^{-1} ide o symetrickú valenčnú vibráciu alifatických CH_2 skupín $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ (Obr. 1). Podobné pásy zistili aj Oikonomopoulos et al. (2010) v Gréckom lignite pri 2925 cm^{-1} a 2855 cm^{-1} . Pás v oblasti 1595 cm^{-1} je na základe pozície spektrálneho píku pripísaný valenčnej vibrácii C=C väzieb benzénového jadra (konjugácia s C=O skupinou) na základe prác Fuller et al. (1984) a Martin (1975). Podľa Painter et al. (1985) aj pás v oblasti 1512 cm^{-1} zodpovedá vibrácii C=C väzieb benzénového jadra. Najvýraznejší pík bol zaznamenaný pri 1009 cm^{-1} , ktorý zistili aj Gómez-Serrano et al. (2003) a priradili ho valenčnej vibrácii $\nu(\text{Si-O})$. Podobný pás pri 1008 cm^{-1} zistili Georgakopoulos et al. (2003), ktorý môže súvisieť s valenčnou vibráciou Si-O-Si. Menej výrazný pás bol pri 913 cm^{-1} , kde podobný pás namerali aj Gómez-Serrano et al. (2003) pri 914 cm^{-1} , ktorý priradili asymetrickej valenčnej vibrácii $\nu_{\text{as}}(\text{Al-O-H})$, deformačnej vibrácii $\delta(\text{C-H})$ a $\delta(\text{O-H})$.

V oblasti 1500–1200 cm^{-1} bolo zaznamenaných viac vibračných pásov. Pospíšilová et al. (2008) charakterizuje vibrácie pri 1404–1419 cm^{-1} prítomnosťou fenolov, preto nami zistený pás pri 1415 cm^{-1} je spôsobený práve nimi. V oblasti pásu 1380–1375 cm^{-1} , ktorý je charakteristický pre deformačné vibrácie CH_3 skupín v alkánoch sme namerali pás pri 1377 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$. Tento pás

podľa Oikonomopoulos et al. (2010) môže patriť aj k symetrickej alifatickej C-H deformačnej vibrácii metylových skupín (OCH₃), ktorí uviedli pás nachádzajúci sa v okolí ~1370 cm⁻¹.



Obr. 1 IČ spektrum lignitu Jastrabskej formácie

Pás nameraný pri 1225 cm⁻¹ je pravdepodobne z dôvodu prítomnosti karbonylovej a karboxylovej skupiny na základe práce Pospíšilová et al. (2008), ktorí udávajú interval pre tieto skupiny v oblasti 1225–1223 cm⁻¹. Oikonomopoulos et al. (2010) charakterizujú pás v oblasti 1224 cm⁻¹ valenčnou vibráciou C-O skupiny (v guajacyl lignitovom kruhu), ktorá je prítomná len v malom množstve v matrixe lignitu. Nakoniec pás pri ~1265 cm⁻¹ je pripisovaný C-O valenčnej vibrácii (v guajacyl ligninovom kruhu s C-O valenčnou vibráciou) (Oikonomopoulos et al., 2010). Vibrácie spôsobené alifatickými C-H a C-O skupinami pri ~1265 cm⁻¹, ~1370 cm⁻¹ a pri

~1224 cm⁻¹, ako aj rovinné chvenie spôsobené CH väzbou pri 823 cm⁻¹ sa vyskytujú len v malej miere v matrixe lignitu (Ibarra et al., 1996).

Ako posledný pás v oblasti 1500–1200 cm⁻¹ bol pás pri 1263 cm⁻¹, ktorý s najväčšou pravdepodobnosťou možno priradiť aromatickej CO- a fenolickej -OH vibrácii (Painter et al., 1985), či vibrácii skupiny C_{ar}-O-C_{ar} a C-O (alkohol) (Lei et al., 2010). Pás v oblasti 518 cm⁻¹ pravdepodobne zodpovedá ílovým a silikátovým minerálom, ktoré identifikoval v Gréckom lignite v oblasti 600–400 cm⁻¹ Georgakopoulos et al. (2003). Na základe práce Saikia et al. (2007) väčšina vrcholov v oblasti 1100–400 cm⁻¹ súvisí s prítomnosťou ílových minerálov ako sú kremeň, kaolinit a illit. Práve v tejto oblasti boli namerané aj spektrálne pásy pri 795 cm⁻¹ a 771 cm⁻¹, ktoré pravdepodobne priradíme valenčnej vibrácii Si-C siloxánov $\nu_{as}(\text{Si-O-C})$ a $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$.

Obsah vyextrahovaných HL lignitu, ako aj ich hodnoty absorbancií sú spracované v tabuľke 1. V lignite prevládal obsah HK nad obsahom FK. Farebný kvocient HL a HK bol > 4, pričom vysoká hodnota farebného kvocientu HL ($Q_{4/6} > 4$) poukazuje na nízky stupeň aromatickej kondenzácie a indikuje vyššie zastúpenie alifatických zlúčenín (Stevenson, 1982). Zároveň vysoký pomer $Q_{4/6}$ poukazuje na menej zhumifikovanú a menej vyzretú organickú hmotu s nízkym zastúpením kondenzovaných zlúčenín.

	HL			HK			HL	HK	FK
	A ₄₆₅	A ₆₆₅	Q _{4/6}	A ₄₆₅	A ₆₆₅	Q _{4/6}	%		
Lignit	2,506	0,371	6,755	3,461	0,449	7,708	2,861	1,536	1,325

Tab.1 UV-VIS charakteristika humínových látok lignitu

ZÁVER

Lignit Jastrabskej formácie vykazoval na základe IČ spektra podobné pásy v oblasti 4000 – 400 cm⁻¹ ako lignit študovaný inými autormi. Vysoký pomer $Q_{4/6}$ humínových látok poukazuje na menej zhumifikovanú a menej vyzretú organickú hmotu s nízkym stupňom aromatickej kondenzácie a zastúpením kondenzovaných zlúčenín.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom APVV-0669-11 „Atlas archetypov krajiny Slovenska”

POUŽITÁ LITERATÚRA

Baláž, P., Kúšik, D. 2011: Nerastné suroviny Slovenskej republiky. Bratislava: ŠGÚDŠ, 155 s.

Elbeyli, İ. Y., Pişkin, S. 2004: The effect of oxidation on the structure properties and calorific values of lignites. Journal of Engineering and Natural Sciences, 3, 43–49

Fuller E.L., Smyrl N.R., Howell R.L., Daw C.S. 1984: Chemistry and structure of coals: evaluation of organic structure by computer aided diffuse reflectance infrared spectroscopy. American Chemical Society Division of Fuel Chemistry, 29 (1), 1–9

Georgakopoulos, A., Iordanidis, A., Kapina, V. 2003: Study of Low Rank Greek Coals Using FTIR Spectroscopy. Energy Source, 25 (10), 995–1005

Gómez-Serrano, V., Fernández-González, M.C., Rojas-Cervantes, M.L., Alexandre-Franco, M.F., Macías-García, A. , 2003: Carbonization and demineralization of coals: A study by means of FT-IR spectroscopy. Bulletin of Materials Science, 26, 721–732

Ibarra, J.V., Munoz, E., Moliner, R. 1996: FTIR study of the evolution of coal structure during the

- coalification process. *Org. Geochem*, 24, 725–735
- Kononova, M.M., Belčikova, N.P. 1962:** Uskorennyje metody opredelenija sostava gumusa mineralnych počv. *Počvovedenije*, 10, 75–87
- Kumada, K. 1987:** *Chemistry of Soil Organic Matter*. Amsterdam, Elsevier, 240 p.
- Lei, Z., Liu, M., Shui, H., Wang, Z., Wei, X. 2010:** Study on the liquefaction of Shengli lignite with NaOH/methanol. *Fuel Processing Technology*, 91, 783–788
- Martin, F. 1975:** Humic acids from lignite. 1. Analytical characteristics and thermal degradation. *Fuel*, 54, 236–240
- Oikonomopoulos, I., Perraki, Th., Tougiannidis, N. 2010:** FTIR of two different lignite lithotypes from neocene achlada lignite deposits in nw Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece, Proceedings of the 12th International Congress*, 8 (5), 2284–2293
- Orrego, J.A., Hernández, R.C., Mejía-Ospino, E. 2010:** Structural study of columbian coal by fourier transform infrared spectroscopy coupled to attenuated total reflectance (FTIR-ATR). *Revista Mexicana De Física*, 56 (3), 251–254
- Orlov, D.S., Grišina, L.A. 1985:** *Chimija počv.*, Soil Chemistry. Moscow: MGU, 376 p.
- Painter, P.C., Starsinic, M., Coleman, M.M. 1985:** Determination of Functional Groups in Coal by Fourier Transform Interferometry, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Academic Press, New York, 4, 169–240
- Pospíšilová, E., Fusarová, N., Barančoková, G., Liptaj, T. 2008:** Spectral Characteristics of Humic Acids Isolated from Moravian Lignite and Soils. *Petroleum and Coal*, 50 (2), 30–36
- Saikia, B.K., Boruah, R.K., Gogoi, P.K. 2007:** FT-IR and XRD analysis of coal from Makum coalfield of Assam. *J. Earth Syst. Sci.*, 116 (6), 575–579
- Stevenson, F.J. 1982:** *Humus chemistry, genesis, composition, reactions*. New York: Wiley and Sons. 443 p.
- Sun, Y.Z., Püttmann, W. 2001:** Oxidation of organic matter in the transition zone of the Zechstein Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany. *Energy & Fuels*, 15(4), 817–829

MOŽNOSTI ZNIŽOVANIA INTOXIKÁCIE PÔD HLINÍKOM POMOCOU NIEKTORÝCH KOMERČNÝCH A PRÍRODNÝCH ADSORBENTOV

Eva Chmielewská¹, Renata Hodossyová¹, Marek Bujdoš¹, Fang Xu²

¹ Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava

² Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China

ÚVOD

Hliník patrí k najrozšírenejším kovom v zemskej kôre ako tretí najrozšírenejší prvok, kde sa vyskytuje najmä v muskovite, albite, kaolinite, anortite, kryolite, v spineli a pod. Aj keď sa donedávna používal na úpravu vody v procesoch koagulácie a čistenia predovšetkým v povrchových zdrojoch, v posledných rokoch sa jeho výskyt v pitnej vode a početných potravinách (mrazený tovar, pivo, tavené syry, farbiva, kuchynská soľ, sušené mlieko, instantná káva) spája s Alzheimerovou chorobou. Kyslé dažde spôsobujúce acidifikáciu pôd a tým vyplavovanie tohto toxického prvku zväčša z ílov a aluminosilikátových minerálov v pôdnom komplexe akcelerujú jeho prestup cez koreňový systém i do rastlínstva, čím ho následne intoxikujú. Humínové látky sú schopné adsorbovať a neutralizovať veľké množstvo kationov hliníka, a tým čiastočne brzdia jeho negatívny vplyv na kultúrne rastliny a poľnohospodárske plodiny. Najčastejším opatrením alebo odstránením acidifikácie pôd u nás býva ich vápnenie s mletým uhličitanom vápenatým.

V súčasnosti sa poukazuje aj na ďalšie cesty vyluhovania hliníka a to z hliníkových nádob, náradia a obalov na potraviny. Vyluhovanie hliníka do varenej vody závisí od času, teploty, mineralizácie vody a veku nádoby, pričom rýchlejšie uvoľňovanie hliníka podporujú kyslé poživatiny a šťavy. Nezanedbateľným zdrojom hliníka pre ľudský organizmus sú aj liečivá.

Na druhej strane, pri mnohých komoditách sa železo nahrádza hliníkom, pretože hliník má špecifické vlastnosti, ktoré železo nemá. Napr. konštrukcia trupu raketoplánov býva vyrobená z ľahkých hliníkových zliatin a len pre najviac namáhané komponenty to býva oceľ a zliatiny titánu. Okrem toho tepelná ochrana raketoplánov pozostáva z panelov z uhlíkového laminátu, ktorý je pokrytý glazúrou zo zmesi oxidu hlinitého a oxidu a karbidu kremíka dobre odolávajúcej oxidácii. Palivové nádrže raketoplánov s hmotnosťou niekoľkých desiatok ton sú konštruované z hliníkových zliatin a vystužené titánom. Štartovacie stupne raketoplánov mávajú

motor poháňaný na tuhé palivo zo zmesi polybutadiénakrylátu, práškoveho hliníka, chloristanu amonného, oxidu železitého a epoxidu (<http://www.nasa.gov>). Aj keď oceľiarne a hliníkarne zohrávajú významnú úlohu vo svete moderného priemyslu, spravidla predstavujú zdroje znečistenia (hliníkarne potenciálne znečisťujú ovzdušie prašnosťou, fluóridmi a fluórochlórouhlíkovodíkmi, obzvlášť ak sa taví primárna ruda) (Melicherčík & Melicherčíková, 2010).

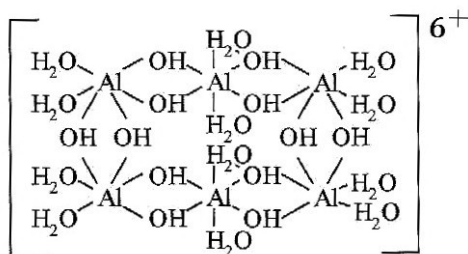
MATERIÁL A METÓDY

Na zhodnotenie možnosti odstraňovania hliníka z modelových roztokov sa zvolili konvenčné laboratórne skúšky tak, že zásobné roztoky sa pripravili zo síranu hlinitého $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ analytickej čistoty (CentralChem Banská Bystrica), ktorých pH sa upravilo do kyslej oblasti (pH 2,5) tak, aby ión hliníka zostal podľa možnosti v iónovej forme a v roztoku sa nevytvárali hydrogély. Hodnotu pH sme upravovali a kontrolovali pomocou prenosného pH metra s kombinovanou pH elektródou WTW pH/Cond 340i (Nemecko). Modelové roztoky sa pripravovali z demineralizovanej vody a upravovali s konc. kyselinou sírovou. Počas niekoľkohodinového kontaktu adsorbentov s modelovým roztokom sa táto suspenzia nechala rotovať v režime hlava-päta na multirotátore Multi RS-60 (Biosan, Litva) a pre analýzy sa odoberali vzorky spravidla filtrované alebo centrifugované na odstredivke CENCOM 7001240 (Intertec, Slovensko). Analýzy hliníka sa uskutočnili na prístroji Jobin Yvon 70 Plus, (Francúzsko) atómovou emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

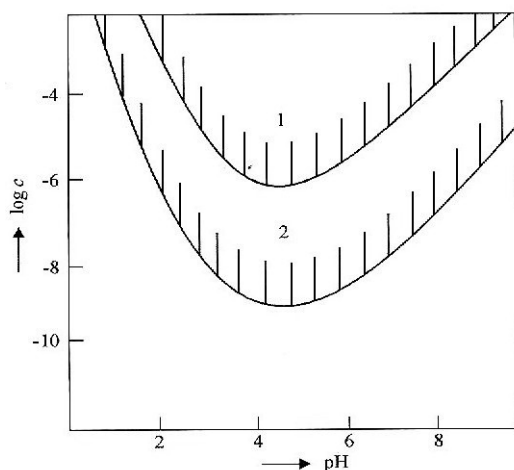
Hliník v rozpustenej forme ako hexaaquahlinitý kation prevažuje len v kyslých vodách, pričom hydrolyza hlinitých solí býva komplikovanejšia ako hydrolyza soli železitých. Pri hydrolyze hlinitých iónov vznikajú zložité hydroxokomplexy až zrazeniny hydratovaných iónov, ktoré bývajú zmesou polymolekulárnych, jemne dispergovaných koloidov s charakterom hydrogelov. Tvorba jednotlivých polynukleárných

hydroxokomplexov závisí od počiatčného molárneho pomeru OH : Al a od východiskovej koncentrácií hliníka. Tieto polynukleárne komplexy môžu byť lineárne alebo sférické. Jeden z príkladov pravdepodobnej štruktúry takýchto komplexov hliníka je na obr. 1 (Cornelis et al., 2005).



Obr. 1 Príklad štruktúry polynukleárneho hydroxokomplexu $[Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{6+}$

Nízkomolekulárne polyhydroxohlinity sú vo vode rozpustné a vysokomolekulárne vytvárajú koloidy až postupne vypadáva hydratovaný a amorfný oxid hlinitý. Takýto hydratovaný $Al(OH)_3$ sa začína vo vode zrážať už od pH 3,3 a pri hodnotách pH pod 7,5 sa tvorí prevažne gibbsit. Čerstvo vyzrážaný amorfný hydroxid hlinitý má hodnotu $K_s = 3 \times 10^{-33}$ a kryštalická forma, gibbsit $K_s = 3 \times 10^{-36}$. Diagramy rozpustnosti týchto modifikácií znázorňuje obr. 2. Z týchto závislostí vyplýva, že minimálna rozpustnosť Al sa dosahuje v rozsahu pH 4–6, pričom rozpustnosť hliníka opäť stúpa v alkalickéj oblasti, takže minimálnu rozpustnosť hliníka v roztoku možno udržať v pomerne úzkom rozsahu pH (Pitter, 1999).

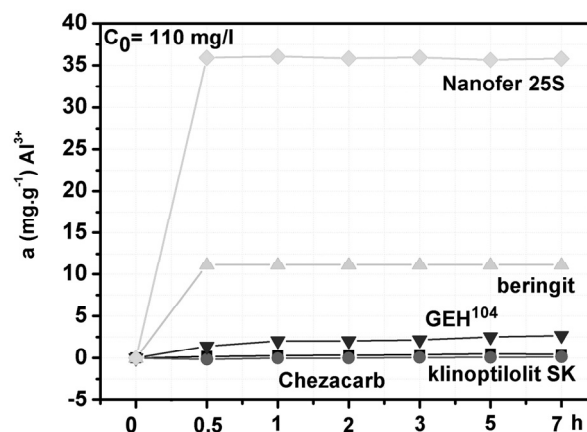


Obr. 2 Diagramy rozpustnosti hydratovaného oxidu hlinitého (1 - amorfný, 2 - gibbsit)

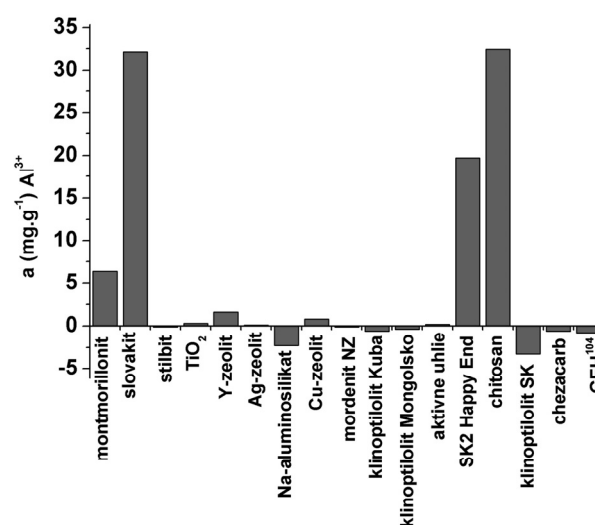
Navyše literatúra uvádza iónový rádius Al^{3+} 0,535 Å, čo je napr. k atómu Cs malý rozmer a tak býva na rozdiel od väčších atómov podstatne silnejšie hydratovaný. Hydratačná entalpia tohto iónu je značne vysoká a dosahuje až $\Delta H = -4665$ kJ/mol, čo znamená, že molekuly vody viaže veľmi

silno a obtiažne ich dokáže uvoľniť (Barbalace, 2010).

Všetky horeuvedené fakty ako aj komplexný chemizmus hliníka vo vode zohrávajú významnú úlohu pri interakciách so zeolitom, ktorého rozmery vnútorných dutín a pórov (0,33 x 0,46 nm, 0,3 x 0,76 nm, 0,26 x 0,47 nm) neprejavujú vzhľadom na objemné hydroxokomplexy tohto prvku žiaden sitový efekt. Okrem toho, ako ilustruje obr. 3, rovnováha v systéme prírodný zeolit klinoptilolit vs. roztok hlinitých kationov o koncentrácií 100 mg/l a pH = 2,4 sa dostavila za intenzívneho rotovania vzorky v režime päta-hlava až po cca 7 hodinách, čo je na základe ďalších meraní (obr. 4) pomerne dlhá doba kontaktu tohto aluminosilikátu v kyslom prostredí. Pri tak nízkom pH roztokov sa potvrdila dealuminácia skeletov zeolitu a to jednak u prírodných foriem klinoptilolitu a mordenitu, ale aj syntetického produktu aluminosilikátu sodného.



Obr. 3 Časová závislosť adsorpcie hliníka na niektoré vybrané materiály



Obr. 4 Porovnanie účinnosti odstraňovania hliníka z modelového roztoku o koncentrácií 300 mg/l a pH 2,4 pomocou niektorých zeolitov a dostupných komerčných materiálov

Ako vidieť z obr. 4, najvyššiu účinnosť dosahoval biopolymérny prípravok chitosan (acetylglukózoamín), ale aj slovenský produkt slovakit, ktorý sa vyrába ako náhrada donedávno ponúkaného a tiež veľmi účinného beringitu. Kým v prípade polysacharidu sa komplexy hliníka pravdepodobne zablokujú medzi spletené reťazce biopolyméru, u slovakitu zohráva najdôležitejšiu úlohu alkalizácia roztoku a tým vypadávanie hydroxidu hliníka. Z prírodných flov sa preukázal aj montmorillonit ako pomerne konkurenčný produkt pre dealumináciu vody, pretože jeho medzivrstvové vzdialenosti dosahujú až okolo 18Å. Za povšimnutie stojí aj účinnosť dovážaného produktu Happy End SK2, čo je v podstate upravené a posekané celulózové vlákno, s kaolínom a uhlíčanom vápenatým a teda biokompatibilný prírodný produkt. I vďaka týmto alkalizačným prímiesiam mohol tento adsorbent alkalizovať roztok, a tak hliník sprievodne zrážať.

Stabilizovaná vodná suspenzia nanoželeza Fe(0) s označením Nanofer25S, ktorú sme obdržali od českej firmy NANO IRON s.r.o. z Rajhradu sa jednoznačne ukázala ako najefektívnejšia spomedzi ostatných dostupných materiálov. Pôvodné pH síce nezvyšil tento produkt ako beringit alebo slovakit nad hodnotu 7, ale vzhľadom na svoju stabilizáciu v suspenzii len na 4, čo však mohlo tiež postačovať na sprievodne vypadávanie hliníka formou hydroxidu okrem príspevku a obrovského adsorpčného povrchu nanometrových častíc železa. Je pozoruhodné, že nemecký komerčný produkt GEH preukázal tiež isté vyluhovanie hliníka (obr. 4), čo môže potvrdiť výskyt iných sprievodných prímiesi. Tento oxohydroxid železa zvyšoval hodnotu pH roztokov najviac na hodnotu 3,7, kým slovenský zeolit klinoptilolit len na hodnotu 3,2, kedy sa uvažovalo, že ión hliníka zostal vo vode ešte v ionizovanej podobe.

ZÁVER

Hliník je možné použiť ako zrážacie činidlo pre odstraňovanie nadmerných koncentrácií fosforu z eutrofizovaných vôd, pretože fixuje fosfor v dnových sedimentoch, avšak hodnotu pH v prostredí je potrebné udržiavať v rozsahu od 5,5 do 9. Z predbežných výsledkov nášho výskumu vyplýva, že zeolit nemá vysoký alkalizačný účinok ako sú napr. u produktov slovakit, beringit, ale nedokáže ani iónové formy tohto kovu, ktorý je silno hydratovaný, adsorbovať na vnútorný povrch aspoň tak účinne ako dokázal napr. montmorillonit. Naopak v kyslom prostredí podlieha postupnej

dealuminácii. Z menej nákladných a dovážaných produktov, ktoré sme doposiaľ odskúšali, sa ako pomerne dostatočne účinný prejavil produkt Happy End SK2.

Podakovanie: Výskum bol hradený z projektov MŠ SR VEGA č. 1/0185/12 a APVV pre slovensko-čínsku spoluprácu SK-CN – 0033-12.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Barbalace, K .2010:** Periodic Table of Elements – Sorted by Ionic Radius. Environmental Chemistry.com, <http://klbprouctions.com> (accessed 2010-7-03).
- Corenlis, R, Caruso, J., Crews, H., Heumann, K., 2005:** Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health. John Wiley England, ISBN 10 0-470-85598-3, pp. 780
- Chmielewská, E. & Bedrna, Z., 2007:** Rizikové látky a environmentálne hazardy. CICERO, s.r.o., ISBN 978-80-969678-0-3, 114 s.
- Melicherčík, M. & Melicherčíková, D., 2010:** Vplyv prostredia a účinky látok na ľudský organizmus. Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Banská Bystrica, ISBN 978-80-557-0005-2, 344 s.
- Pitter, P., 1999:** Hydrochemie. VŠCHT Praha, 580 s., ISBN 978-80-7080-701-9.
http://www.nasa.gov/returntoflight/system/system_SRB.html (adaptované september 2013)

GEOCHEMICKÉ TYPY METABAZITOV V OBLIAKOVÝCH KONGLOMERÁTOV Z DOBŠINSKEJ ĽADOVEJ JASKYNE A ICH VÝZNAM PRE POZNANIE EVOLÚCIE MELIATSKEHO OCEÁNU

Peter Ivan^{1*}, Ján Spišiak², Dušan Hovorka³

¹ Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, Bratislava

* ivan@fns.uniba.sk

² Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, Banská Bystrica, jan.spisiak@umb.sk

³ Zálužická 7, 82101 Bratislava

ÚVOD

Pásmové pohoria, ku ktorým patria aj Západné Karpaty, podliehajú po svojom vzniku intenzívnej denudácii, ktorá vedie k postupnej erózii a dezintegrácii a odstráneniu vrchných častí pôvodne vytvorenej geologickej stavby. Takto sa stráca časť informácií dôležitých pre rekonštrukciu predorogénnej stavby regiónu. Časť denudovaného materiálu sa však zachová vo forme klastickej výplne priľahlých sedimentárnych bazénov a predstavuje tak dôležitý zdroj poznatkov. Najvyššiu informačnú hodnotu má pochopiteľne hruboklastický materiál konglomerátov alebo celé bloky hornín zabudované do melanží rôzneho typu. Výlučne takémuto materiálu vďačíme za možnosť študovať reliktu kôry triasovo-jurského Meliatskeho oceánu. Hoci melanže s materiálom oceánskeho dna sú súčasťou viacerých jednotiek meliatika, poznáme dosiaľ len jediný zdroj, kde sú horniny kôry tohto oceánu prítomné vo viac-menej kompletnej asociácii a tým sú kriedové konglomeráty gosauského typu pri Dobšinskej Ľadovej Jaskyni. Hoci sme tieto horniny už v minulosti petrograficky študovali (Hovorka et al., 1990), až teraz boli podrobené detailnejšiemu geochemickému skúmaniu. Prvé výsledky tohto výskumu uvádzame v nasledovnom príspevku.

GEOLOGIA

Skúmané konglomeráty sú súčasťou súvrstvia tvoreného klastickými sedimentami psefitickej až pelitickej zrnitosti kategórie, ako aj sladkovodnými vápencami, ktoré vystupuje v širšom okolí osady Dobšinská Ľadová Jaskyňa. Na základe mikropaleontologického datovania bol vek pelitických častí súvrstvia určený ako vrchná krieda (santon až kampan), vek konglomerátov je odhadovaný len zo superpozície ako santon prípadne až koňak. Konglomeráty sú reprezentované dvomi principiálne odlišnými typmi, líšiacimi sa zložením klastického materiálu. Prvým typom sú konglomeráty striedajúce sa s pieskov-

cami známe z klasických odkryvov v záreze železnice na východ od železničnej stanice. V ich materiále prevládajú vápence a dolomity, silicity a len podradne aj redeponované klastiká a metamorfity. Z magmatických hornín sú prítomné v malom množstve serpentinity, metabazaly typu melafýrov a ojedinele aj ryolitové metapyroklastiká. Tmel je jemnozrnný, klastický. Konglomeráty druhého typu sú dominantne tvorené ultrabázickým materiálom v podobe obliakov serpentinizovaných peridotitov tmelených serpentinitovým tmelom. V podradnejšom množstve sú zastúpené obliaky do rôzneho stupňa premenených bazaltov, gabier, pyroxenitov, karbonátov (najmä mramorov) a silicitov, zriedkavé sú metapsamity, ryolity, glaukofanity a chalcedóny ako produkty zvetrávania ultrabazitov. Vek silicitov je ako jurský (dogger-malm), tak aj triasový (ladin). Veľkosť obliakov varíruje od milimetrových veľkostí až po 50 cm. Opracovanosť obliakov je úmerná ich odolnosti, prevažujúce serpentinitové obliaky sú dokonale ohladené. Zdroj materiálu pre všetky horniny konglomerátov bol zrejme spoločný a jeho pestrosť nasvedčuje, že to pravdepodobne bola ofiolitová melánž. Výskyt konglomerátov druhého typu sa viaže na významnú tektonickú líniu SV-JZ smeru, ktorá oddeľuje geravskú a gľackú čiastkovú jednotku mezozoika Slovenského raja. Na tejto línii sa konglomeráty vyskytujú na dĺžke asi 4 km of Hanzakubovej doliny na SV až po zárez železnice v SV ukončení hrebeňa Borovniak na SZ. Možno ich stopovať len na základe výskytu obliakov, lebo odkryvy boli dostupné len v sondážnych odkopoch. Výskyt analogických konglomerátov boli zaznamenané na úpätí JV okraja geravskej jednotky za horárňou na Bielych Vodách (Ivan, 1997 a citácie v tejto práci).

METODIKA VÝSKUMU

V súčasnosti už bolo zozbieraných vyše dvesto obliakov primárne magmatických hornín, najmä metabazitov. Tieto horniny boli petrograficky preskúmané a z petrograficky

zaujímavých typov bázičných až intermediálnych hornín, ktoré boli k dispozícii v dostatočnom množstve bolo vybraných 20 vzoriek na chemické analýzy. Do tohto súboru, okrem vzoriek priamo z obliakov, boli zaradené aj dve vzorky z niekoľko metrov veľkých telies metavulkanitov vyskytujúcich sa v blízkosti konglomerátov druhého typu (ako súčasť melánže?) v okolí miestnej časti Dolka a tiež vzorka metabazitov z melánže meliatika na J svahu Vyšnej Záhrady cca 3 km na JJZ od Dobšinskej Ladovej Jaskyne. Horniny typu glaukofanitov neboli zatiaľ skúmané. Vzorky boli analyzované v laboratóriách ACME v Kanade, hlavné prvky, Cr a Sc metódou ICP-OES, ostatné metódou ICP-MS.

PETROGRAFIA

Na základe mikroskopického výskumu v kombinácii so získanými geochemickými údajmi bolo možné v skúmanom súbore vzoriek vyčleniť päť skupín petrograficky odlišiteľných hornín predstavujúcich aj osobitné geochemické typy. Tri z nich pochádzajú z materiálu obliakov: (1) metabazalty, (2) kumulátové metagabrá a (3) Mg-andezity – boninity, kým (4) metaandezity pochádzajú z drobných telies v okolí Dolky a (5) epidotizovaný metabazalt z melánže v oblasti Vyšnej Záhrady.

(1) **Metabazalty** obliakov sú reprezentované rôzne intenzívne metamorfovanými varietami bazaltov až doleritov. Štruktúra bazaltov varíruje od variolitickej cez intersertálnu až po drobnoofitickú v závislosti od rýchlosti ich chladnutia. Jemnozrnnejšie variety bývajú intenzívnejšie premenené a pôvodné magmatické minerály a vulkanické sklo sú nahradené spravidla minerálnou asociáciou fácie zelených bridlíc – chloritom, albitom a epidotom. Lepšie vykryštalizované variety obsahujú tieto minerály najmä ako súčasť siete žiliek, plagioklas sú saussuritizované, ale magmatický klinopyroxén je aspoň čiastočne zachovalý. Oba spôsoby premeny súčasne sa uplatňujú v autoklastických lávových brekciách. Dolerity sa vyznačujú ofitickou, subofitickou alebo doleritickou štruktúrou, prechodné typy ku gabrám gabrofitickou štruktúrou. Primárne, prevažne pyroxénovo-plagioklasové zloženie podlieha premenám od saussuritizácie plagioklasu a tvorby menšieho množstva hnedého až zeleného amfibolu, cez tvorbu chloritu, albitu a epidotu až po formovanie uralitu a prehnitu. Ako osobitý typ bol zistený dolerit s glomerofyrickými zhlukmi hnedého amfibolu, reliktným orto- aj klinopyroxénom a drobnými zrnami chróm-spinelidu.

(2) **Metagabrá** sú prevažne výrazne hrubozrnné (plagioklas o veľkosti 1cm a viac), s gabrovou alebo kumulátovou štruktúrou. Takmer neobsahujú opakné minerály. Časť z nich má zachovaný aspoň reliktné pôvodný magmatický plagioklas, ortopyroxén a klinopyroxén, väčšina však podľahla rôzne intenzívnej metamorfóze typu oceánskych riftov a vykazuje znaky postupnej premeny od vyššej amfibolitovej fácie až po fáciu zelených bridlíc. Jej výrazným prejavom sú farebne zonálne amfiboly od hnedej cez zelenú až modrasto-zelenú. Plagioklas sú saussuritizované, nahrádzané agregátom albitu, klinozoizitu/epidotu a svetlej sludy. Niektoré gabrá boli ešte postihnuté intenzívnou, naloženou, veľmi slabou metamorfózou, spojenou s tvorbou bezfarebného uralitu, pumpellyitu, prehnitu a hydrogranátu.

(3) **Mg-andezity – boninity** sa v obliakoch zachovali aj nepremenom stave, kedy sa vyznačujú porfyrickou štruktúrou s výrastlicami plagioklasu, niekedy koncentricky zonálnymi, zriedka aj s výrastlicami klinopyroxénu v hrubozrnnom matrice so subofitickou štruktúrou. Líšty plagioklasu v hornine výrazne prevažujú nad stĺpkami orto- a klinopyroxénu. Prítomné sú aj drobné zrná Fe-Ti oxidu. Vo väčšine vzoriek, vrátane tých analyzovaných, sú pôvodné pyroxény čiastočne alebo úplne nahradené vyššieteplotným hnedým alebo hnedozeleným amfibolom. Zriedkavejšie sú na túto fázu premeny ešte naložené nižšieteplotné stupne premeny spojené s tvorbou modrastozeleného a bezfarebného amfibolu a albitizáciou plagioklasu.

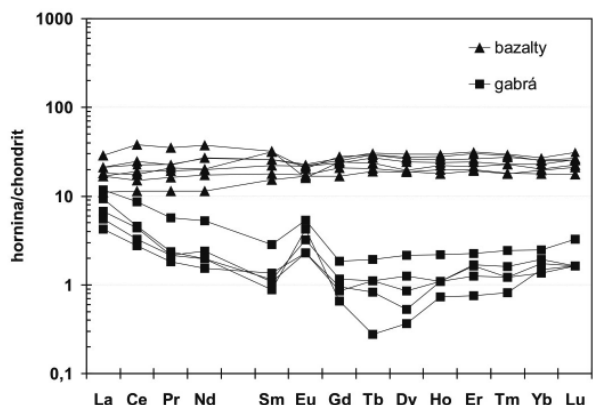
(4) **Metaandezity** z malých telies v časti Dolka mali primárne subofitickú štruktúru s prevahou líšt plagioklasu nad menšími zrnami slabo zelenkastého klinopyroxénu. Klinopyroxén je v rôznej miere nahrádzaný chloritom a epidotom, plagioklas albitom. Prítomný je aj kremeň, titanit a karbonát.

(5) **Epidotizovaný metabazalt** z oblasti Vyšnej Záhrady je hornina s metamorfnou nematogranoblastickou štruktúrou zložená prevažne z epidotu a bezfarebného amfibolu s menším zastúpením pumpellyitu, titanitu, zeleného amfibolu, apatitu a snád' aj diopsidu.

GEOCHÉMIA

Správnosť vyčlenenia skupín skúmaných hornín opierajúca sa o petrografické kritériá bola potvrdená aj vyhodnotením geochemických údajov. V diagrame Nb/Y vs. Zr/Ti spadajú všetky metabazalty z obliakov do poľa subalkalických bazaltov, kým metabazalt z oblasti Vyšnej záhrady do poľa alkalických bazaltov a obe skupiny andezitov do poľa andezitov resp. na ich hranicu.

Metabazalty z obliakov patria, s výnimkou jednej čiastočne odlišnej vzorky, k jednotnému geochemickému typu. Ako vyplýva z diagramu TiO_2 vs. Al_2O_3 ich zloženie síce zodpovedá bazaltovým taveninám, ale už nesú výrazné znaky frakcionácie olivínu, čoho dôkazom sú variácie v horčíkovom čísle ($\#Mg=60,81-48,19$) a ich úzka korelácia s obsahmi Cr (473–44 ppm) a Ni (208–60 ppm). V niektorých vzorkách je zrejma aj frakcionácia plagioklasu ($\text{Eu}/\text{Eu}^*=1,04-0,69$). V základných diskriminačných diagramoch (napr. Zr vs. Ti, Zr vs. Zr/Y prípadne aj La/Yb vs. Th/Nb) spadajú jednotne do poľa MORB. Detailnejšia diskriminácia napr. v diagramoch Zr vs. Y, Hf/3-Th-Ta, 2Tb-Th-2Ta alebo Nb/Yb vs. Th/Yb ich jednotne radí k typu N-MORB. Takejto klasifikácii zodpovedá aj plochý chondritovo normalizovaný obraz REE s ochudobnením pri LREE ($\text{La}_n/\text{Yb}_n=0,61-0,86$; $\text{La}_n/\text{Sm}_n=0,58-0,95$; obr. 1), hoci v porovnaní s Ce sa miera ochudobnenia o La javí vo väčšine vzoriek nižšia, ako je v priemernom N-MORB. Čiastočne odlišná vzorka sa vyznačuje deficitom Zr, Hf a súčasne zvýšenými obsahmi REE, Sc a Cr.

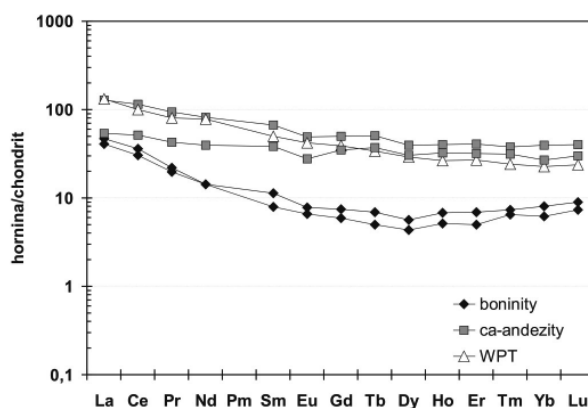


Obr. 1 Chondritovo normalizované obrazy REE metamorfovaných bazaltov blízky typu N-MORB a kumulátových gabrier z obliakov kriedových konglomerátov z Dobšinskej Ladovej Jaskyne

Metagabrá majú kumulátový pôvod, sú výrazne obohatené o plagioklas, následkom čoho v nich obsah Al_2O_3 prevyšuje 20%. Súčasne sa vyznačujú variabilným horčíkovým číslom ($\#Mg=52,02-72,20$), ale obsahy Cr sú stabilne nízke (21–52 ppm). Rovnako nízke sú aj obsahy Zr (3,2–7,7 ppm) a ďalších prvkov skupiny HFSE. Kumulatívne obohatenie o plagioklas sa prejavuje aj charakteristickým normalizovaným obrazom REE (obr. 1) s výraznou pozitívnou Eu-anomáliou ($\text{Eu}/\text{Eu}^*=2,09-5,56$).

Andezity/metaandezity z obliakov zlepencov v Dobšinskej Ladovej jaskyni sa vyznačujú viacerými špecifickými geochemickými charakteristikami. Majú zvýšené obsahy horčíka, vápnika,

veľmi nízke obsahy Y, nízke obsahy Ti a charakteristický normalizovaný obraz REE v tvare U (obr. 2). V diskriminačných diagramoch Hf/3-Th-Ta, 2Tb-Th-2Ta alebo Nb/Yb vs. Th/Yb spadajú do poľa pre typické vulkanity oblúkov. Horniny s takýmito charakteristikami zodpovedajú Mg-andezitom označovaným aj ako boninity. Typické boninity sa vyznačujú vysokými koncentraciami Cr (až 1700 ppm). Nami skúmané horniny majú naopak veľmi nízke obsahy chrómu, ale aj takéto typy boninitov sú známe a označujú sa ako nízkochrómové boninity (napr. Pe-Piper et al., 2004). Z testovania v relevantných diskriminačných diagramoch pre boninity (napr. diagramy Ti/Sc vs. Ti/V, Ti vs. V alebo Zr vs. Zr/Y) vyplýva, že všade spadajú do ich poľa.



Obr. 2 Chondritovo normalizované obrazy REE Mg-andezitov – boninitov z obliakov kriedových konglomerátov a vápenato-alkalických andezitov z telies v melanži(?) z Dobšinskej Ladovej Jaskyne a metabazaltu typu WPT z melanže v oblasti Vyšnej Záhrady

Metaandezity až andezitové metabazalty z drobných telies v okolí Dolky sa zásadne odlišujú od boninitov z materiálu konglomerátov. Svojimi geochemickými charakteristikami sa blížia typickým vápenato-alkalickým andezitom kontinentálnych vulkanických oblúkov ako zhodne vyplynulo z testovania vo všetkých použitých relevantných diagramoch (Hf/3-Th-Ta, 2Tb-Th-2Ta, Nb/Yb vs. Th/Yb, La/Yb vs. Th/Nb). Tomuto zaradeniu zodpovedajú aj normalizované obrazy REE (obr. 2).

Silne alterovaný (epidotizovaný) metabazalt z melanže v oblasti Vyšnej Záhrady vykázal pri testovaní v diskriminačných diagramoch prekvapivo konzistentné výsledky, ktorým plne zodpovedá aj jeho chondritovo normalizovaný obraz (obr. 2). Je prekvapivé, že jeho charakteristiky zodpovedajú vnútoplátňovému tholeiitu (WPT) prípadne kontinentálnemu tholeiitu (CT).

DISKUSIA A ZÁVERY

Výsledky geochemického štúdia metabazitov z obliakov kriedových konglomerátov druhého typu z Dobšinskej Ladovej Jaskyne plne potvrdili veľký význam tejto lokality pre štúdium reliktov Meliatskeho oceánu v Západných Karpatoch. Analyzované metabazalty sú svojimi geochemickými charakteristikami takmer jednotnou skupinou približujúcou sa typickým oceánskym bazaltom typu N-MORB. Ich najbližším analógom v meliatiku sú metabazalty jakloveckej a meliatskej formácie. Jaklovecké metabazalty sa však zdajú mať homogénnejšie zloženie bližšie priemernému N-MORB. Príčinou väčšej variability na skúmanej lokalite je pôvod metabazitov z rozsiahlejšej časti nielen z povrchovej vrstvy efuzív ale aj z hlbšie situovaného pásma dajok. Metagabrá majú výrazne kumulátový charakter a ako také nemajú dosiaľ známy analóg medzi ofiolitovými reliktnými meliatika ani bükkika. Reprezentujú nižšiu časť profilu oceánskou kôrou a tvorili sa kryštalizáciou už z výrazne frakcionovaného podielu pôvodnej plášťovej magmy (veľmi nízke obsahy Cr ale aj Ti). Nález hornín andezitového zloženia blízkych boninitom je významným zistením, nakoľko boninity sú špecifickými horninami pre iniciálne štádium subdukcie a vyskytujú sa v predoblúkových častiach intraoceánskych oblúkov (napr. Reagan et al., 2010). Pozorované rozdiely voči typickým boninitom, ktoré sú prevažne vulkanitmi alebo pripovrchovými dajkami (nízky obsah Cr, vyšší pomer La/Sm), možno objasniť dodatočnou frakcionáciou boninitovej magmy v prípade našich abysálnějších horninových typov. Nález boninitov v asociácii s horninami kôry Meliatskeho oceánu indikuje, že tu zrejme mohlo fungovať aj viac čiastkových oceánskych bazénov oddelených intraoceánskou zónou subdukcie. Súčasne je potvrdením, že predstava o meliatiku ako o tektonicky odsunutom pokračovaní Dinársko-Hellénskeho ofiolitového pásma (Ivan, 2002) môže byť správna, nakoľko v tomto pásme boli boninity zistené ako súčasť ofiolitových komplexov Pindos, Mirdita a ďalších (Pe-Piper et al., 2004; Phillips-Lander & Dilek, 2009).

Identifikácia metavulkanitov telies z okolia miestnej časti Dolka ako vápenato-alkalických bazaltových andezitov až andezitov si zaslúži ďalšiu pozornosť, nakoľko ide o horniny po každej stránke blízke až identické s permskými vulkanitmi ipolitickej formácie a formácie Prednej hole, čo by mohlo mať svoj význam pri identifikácii koreňovej zóny hronika. Obdobná pozornosť by mala svoje opodstatnenie aj pri ďalšom štúdiu metavulkanitov z oblasti Vyšnej záhrady, nakoľko v meliatiku sa obdobné horniny nachádzajú až v rámci formácie ofiolitov údolia Bodvy (Ivan, 2002).

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantami VEGA 1/0555/13, VEGA 1/0744/11 a KEGA 011UMB-4/2011.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Hovorka, D., Ivan, P., Mock R., Rozložník, L., Spišiak, J., 1990:** Sedimenty gosauského typu pri Dobšinskej Ladovej Jaskyni – námety na netradičnú interpretáciu. *Mineralia slovacae*, 22, 519–525
- Ivan, P., 1997:** Geochemické a petrograficko-metamorfne zhodnotenie metabazitov meliatskej skupiny v širšom okolí Dobšinskej Ladovej Jaskyne. Manusript. Geofond, Bratislava, 1–35
- Ivan, P., 2002:** Relics of the Meliata Ocean crust: Geodynamic implications of mineralogical, petrological and geochemical proxies. *Geologica carpathica*, 53, 4, 245–256
- Pe-Piper, G., Tsikouras, B., Hatzipanagiotou, K., 2004:** Evolution of boninites and island arc tholeiites in the Pindos Ophiolite, Greece. *Geological Magazine*, 141, 4, 455–469
- Phillips-Lander, C.M., Dilek, Y., 2009:** Structural architecture of the sheeted dike complex and extensional tectonics of the Jurassic Mirdita ophiolite, Albania. *Lithos*, 108, 1–4, 192–206
- Reagan, M.K., Ishizuka, O., Stern, R.J., Kelley, K.A., Ohara, Y., Blichert-Toft, J., Bloomer, S.H., Cash, J., Fryer, P., Hanan, B.B., Hickey-Vargas, R., Ishii, T., Kimura, J.-I., Peate, D.W., Rowe, M.C., Woods, M., 2010:** Fore-arc basalts and subduction initiation in the Izu-Bonin-Mariana system, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.*, 11, 1–17

DESIGN OF THE *IN SITU* INVESTIGATION OF LONG-TERM REACTIVITY/TRANSFORMATION OF SMELTING WASTES IN SOILS

Alice Jarošíková¹, Vojtěch Ettler^{1*}, Martin Mihaljevič¹, Vít Penížek²

¹ Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science Charles University in Prague, Albertov 6, Praha 2, Czech Republic, *ettler@natur.cuni.cz

² Department of Soil Science and Soil Protection, Faculty of Environmental Sciences Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, Prague 6 - Suchdol, Czech Republic

High-temperature processes (e.g. smelting) are important sources of contaminant dispersion in the environment and soils represent an important sink for these anthropogenic emissions. However, long-term *in situ* experiments on the fate of these anthropogenic particles in soils are still rare in the literature, mainly because they are extremely time-consuming and costly (Birkefeld et al., 2006; Nowack et al., 2010). This contribution describes the design of a 4-year *in situ* experiment aiming at a systematic long-term study of the behaviour of potentially hazardous smelter particles in the soil systems and an investigation of associated release and mobility of metals/metalloids..

An *in situ* weathering experiment has been initiated in October 2013 in various soil types and under different vegetation covers using the methodology described by Ettler et al. (2012). Fly ash (with up to 60 % As) and copper slag (enriched in Cu, Zn and Pb) used for this experiment were produced in the Tsumeb copper smelter (Namibia, Africa). Double polyamide experimental bags (1 µm mesh) were filled by 1 g of fly ash or 2 g of slag. The experimental bags were placed into different depths of soil pits (5 to 55 cm). Contrasting soils at four different localities in Czech Republic were selected as representative targets: neutral-to-alkaline Chernozems and loess soils (Suchdol, Prague), Cambisol (agricultural area, Humpolec), two Dystric Cambisols developed under beech and spruce forests (Novohradské hory Mts). Between 32 and 48 experimental bags with each material were placed for incubation at each locality (duplicated, sampling every 6 months during 4 years). Moreover, bags with cellulose were placed in each horizon to determine the microbial activity in soil. In addition, to understand the surface reactions, polished sections from

coarse-grained slags were used for the incubation in soils (sampling every 12 months).

Changes in composition of the individual anthropogenic materials before and after exposure in the soils will be coupled with investigation of soils and soil pore waters and with the geochemical modelling. Based on the initial laboratory leaching tests, laboratory pot experiments in different soils under controlled conditions will also be carried out to understand the reactivity of the materials in a shorter-term time horizon. Instrumental methods such as XRD, SEM/EDS, EMPA and HRTEM will be used for the determination of mineralogical compositions. Chemical compositions of incubated materials and soils will be determined via XRF, AAS, ICP-MS and ICP-OES

Acknowledgements: This study was supported by the Czech Science Foundation (GAČR 13-17501S).

REFERENCES

- Birkefeld, A., Schulin, R., Nowack, B., 2006: In situ investigation of dissolution of heavy metal containing mineral particles in an acidic forest soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2726–2736
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Grygar, T., Klementová, M., 2012: Experimental *in situ* transformation of Pb smelter fly ash in acidic soils. *Environmental Science & Technology*, 46, 10539–10548
- Nowack, B., Schulin, R., Luster, J., 2010: Metal fractionation in a contaminated soil after reforestation: Temporal changes versus spatial variability. *Environmental Pollution*, 158, 3272–3278

MOBILITA A BIOPRÍSTUPNOSŤ As A Sb V PÔDACH OPUSTENÉHO Sb LOŽISKA ČUČMA

Jana Juhásová^{1*}, Peter Matejkovič¹, Tomáš Klimko², Jana Brčeková¹

¹ Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava
Katedra geochémie, Katedra ložiskovej geológie, *juhasovaj@fns.uniba.sk

² Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Ostrava - Poruba
Institút environmentálneho inžinýrství, tomas.klimko@vsb.cz

ÚVOD

Najväčšími zdrojmi kontaminácie životného prostredia na študovanej lokalite opusteného Sb ložiska v Čučme sú banské vody a odpad po ťažbe a spracovaní rudy. Odpad z flotáčného spracovania vyťaženej rudy bol deponovaný na odkalisko v areáli závodu Rudné bane v Čučme s plochou približne 3 km² (Fľaková et al., 2011). Odkalisko nebolo izolované od podložia, čiže je potenciálnym zdrojom kontaminácie povrchových a podzemných vôd v okolí (Lalinská et al., 2010).

Cieľom tohto príspevku je štúdium pôdných vzoriek z lokality Čučma za účelom definovania rozsahu znečistenia pôd v okolí opusteného Sb-ložiska v Čučme.

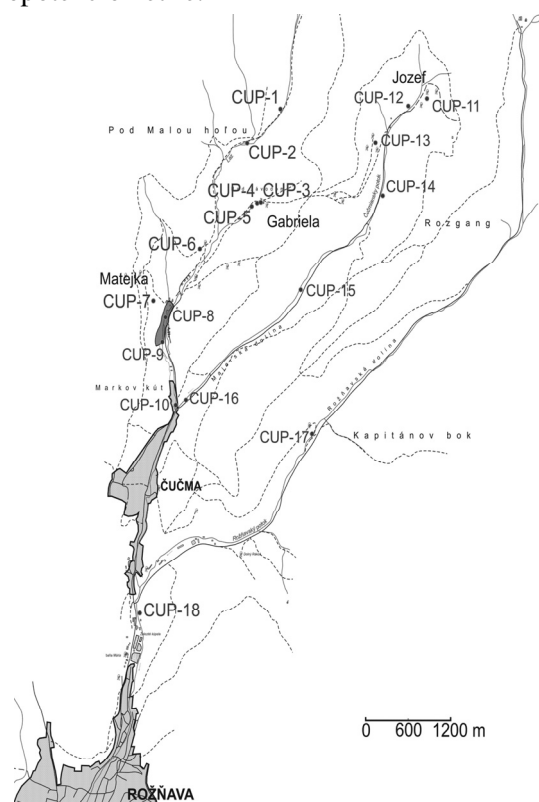
MATERIÁL A METÓDY

Vzorky pôd boli odobrané v širšom okolí opusteného Sb-ložiska Čučma pôdnym vrtákom z hĺbky 0–15 cm (A-horizont) a z hĺbky 15–30 cm (B-horizont), podľa lokálnych podmienok pôdneho profilu (obr. 1). Vzorky pôd boli spracované štandardnými metodickými postupmi v laboratóriu Katedry geochémie PRIF UK v Bratislave. Chemické analýzy pôdných vzoriek (frakcia ≤ 2 mm) boli realizované v akreditovaných laboratóriách ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver (Canada) metódami ICP-ES, resp. ICP-MS. Hodnoty aktívnej (pH_{H2O}) a výmennej (pH_{KCl}) pôdnej reakcie a elektrickej vodivosti skúmaných vzoriek boli stanovované podľa Fiala et al. (1999) a na meranie týchto hodnôt bol použitý pH meter typu WTW pH 340i.

Pre potreby mineralogického štúdia pôdných vzoriek boli vybrané vzorky pôd homogenizované a následne mleté na špeciálnom mlyne (McCrone Micronizing Mill, KLG PriF UK). Získané vzorky boli zaslané na RTG difrakčnú analýzu (VVCE SOLIPHA, KMaP, PriF UK).

Pre hodnotenie mobility stopových prvkov boli použité extrakčné postupy, ktoré simulujú uvoľňovanie prvkov v prostredí destilovanej vody a kyslých roztokov (NH₄NO₃). Vzorky boli

spracované podľa Ettler et al. (2007). Chemické analýzy získaných výluhov boli stanovené v laboratóriách Katedry environmentálnej ekológie PriF UK na prístroji EcaFlow 150 GLP (Istran, s.r.o., BA) metódou prietokovej rozpúšťacej chronopotenciometrie.



Obr. 1 Schematická mapa odberov vzoriek pôd

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Najvyššia koncentrácia Sb bola zistená vo vzorke CUP-11, kde dosahovala v A-horizonte maximálnu hodnotu až 142 322 mg.kg⁻¹. Najvyššia koncentrácia As dosahovala 2 253 mg.kg⁻¹ (CUP-3A) a najnižšia 16 mg.kg⁻¹ (CUP-8A). Najnižšia zistená koncentrácia Sb mala hodnotu len 6,9 mg.kg⁻¹ (vo vzorke CUP-8A). Vysoké hodnoty EC pre vzorky z lokality CUP-11 poukazujú na vysoký obsah anorganických solí v pôdnom substráte.

Stanovené celkové obsahy rizikových kontaminantov (Sb a As) v študovaných pôdach (tab. 1) poukazujú na charakter významne ovplyv-

nených pôd procesmi zvetrávania materských hornín a súvisiacou banskou činnosťou. Všetky odobrané a analyzované pôdne substráty vysoko prekračujú požadované koncentrácie Sb v pôdach Slovenska (podľa Čurlík a Šefčík, 1999).

Vzorka	pH H ₂ O	pH KCl	EC (μS/cm)	As	Sb
				mg.kg ⁻¹	
CUP-2	5,41	4,45	109	32	12
CUP-3A	6,91	6,30	391	2 253	756
CUP-3B	7,74	7,42	254	763	2 013
CUP-4	6,71	6,02	110	185	484
CUP-6A	6,23	5,43	108	134	1 180
CUP-6B	6,63	5,78	70	110	882
CUP-7	5,58	4,67	78	469	4 106
CUP-8A	5,83	4,50	64	16	7
CUP-8B	5,95	4,72	66	19	13
CUP-10	7,34	6,98	237	98	297
CUP-11A	2,84	2,06	718	557	142 322
CUP-11B	2,82	2,24	711	498	121 061
CUP-13	7,17	6,80	169	43	78
CUP-14	4,07	3,31	126	171	1 644

Tab. 1 Koncentrácie vybraných rizikových prvkov v pôdach (mg.kg⁻¹) a hodnoty pôdnej reakcie

Najväčšie množstvo Sb sa uvoľnilo do destilovanej vody zo vzorky CUP-11A (198,18 mg.kg⁻¹) a do roztoku NH₄NO₃ zo vzorky CUP-11B (34,94 mg.kg⁻¹). Množstvo vylúhovaného As v destilovanej vode dosahuje maximálnu hodnotu 5,92 mg.kg⁻¹ (vzorka CUP-3A) a v NH₄NO₃ 1,08 mg.kg⁻¹ (CUP-11B). Stanovené mobilizovateľné podiely poukazujú na rozdielne minerálne fázy, na ktoré sú sledované kontaminanty naviazané, pričom jedna fáza podlieha väčšej rozpustnosti vodou a druhá dusičnanom, pričom roztok NH₄NO₃ je slabšie lúhovadlo.

Antimón vo vzorkách CUP-2, 8A, 8B pravdepodobne vystupuje v menej stabilnej forme, ktorá ľahšie prechádza do roztoku, naproti tomu As sa vyskytuje v stabilnejšej forme. Najvyššie percento mobilizovateľného Sb (1,42 %) je zo vzorky CUP-8A napriek tomu, že má najnižší celkový obsah Sb (6,9 mg.kg⁻¹). To isté platí aj pre As s najvyšším percentom mobilizovateľného (2,68 %) podielu zo vzorky CUP-8A, ktorá obsahuje najnižšiu koncentráciu As v pôde (16 mg.kg⁻¹).

Dôležitým zistením z hodnotenia rtg. difrakčných záznamov je identifikácia sekundárnych Sb minerálnych fáz (romelit Ca₂Sb₂O₇, cervantit Sb₂O₄), ktoré sú produktami zvetrávania Sb rúd (Klimko et al, 2011).

ZÁVER

Celkové obsahy sledovaných prvkov v študovaných pôdach poukazujú na charakter významne ovplyvnených pôd procesmi zvetrávania materských hornín a súvisiacou banskou činnosťou. Všetky odobrané a analyzované pôdne substráty prekračujú požadované koncentrácie Sb v pôdach Slovenska (podľa Čurlík a Šefčík, 1999). Pre identifikáciu environmentálnych rizík na lokalite opusteného Sb ložiska Čučma sú dôležité stanovené nízke mobilizovateľné podiely rizikových prvkov, ktoré odrážajú ich väzbu na stabilné a menej rozpustné sekundárne minerálne fázy, ktoré sú prítomné v pôdnom substrate.

Pod'akovanie: Práca bola podporená finančnými prostriedkami grantov VEGA 1/1034/11 a 1/0904/11.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čurlík, J. & Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenska, Časť V, Pôdy. Geologická služba Slovenskej republiky, Bratislava, 99 s.
- 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
- Fiala, K., Barančíková, G., Brečková, V., Búrik, V., Chomaničová, A., Houšková, B., Kobza, J., Litavec, T., Makovníková, J., Matúšková, L., Pechová, B., Váradiová, D., 1999: Závazné metódy pôd. Čiastkový monitorovací systém – Pôda. Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, Bratislava, 139 s.
- Fláková, R., Ženišová, Z., Ondrejková, I., Krčmář, D., Galo, I., 2011: Kontaminácia vôd antimónom a arzénom na opustenom ložisku Čučma (Slovenské rudohorie). Acta geologica slovacica, 3(1), 57–74
- Klimko, T., Lalinská, 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 (2011), 3, 327–340
- Lalinská, B., Chovan, M., Kučerová, G., Šottník, P., Petrák, M., 2010: Procesy oxidácie sulfidov a migrácia As a Sb v odkalisku na opustenom Sb-Au ložisku Čučma. Mineralia Slovaca, 42, 79–94

ČIASTKOVÉ VÝSLEDKY APLIKÁCIE PASÍVNEHO ČISTENIA BANSKÝCH VÔD ZO ŠTÔLNE AGNES (POPROČ)

Lubomír Jurkovič¹, Peter Šottník¹, Jaroslav Vozár², Tomáš Klimko³, Peter Sekula¹
Marián Petrák¹, Roman Tóth¹, Bronislava Voleková¹, Katarína Peťková¹

¹ Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava

² EL, spol. s r.o., Radlinského 17A, Spišská Nová Ves

³ VŠB - Technická Univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut environmentálneho inžinýrství, Ostrava

ÚVOD

Okolie obce Poproč (okres Košice-okolie) je zaťažené bývalou banskou činnosťou spojenou s priamym pôsobením bodových zdrojov znečistenia, ktorými sú opustené štôlne, drenážne banské vody, haldy a neriadené 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 (lokálne Pb, Zn, Cu) (Jurkovič et al., 2010).

Opustené Sb ložisko Poproč bolo vybrané ako modelová lokalita pre realizáciu pilotnej pasívnej sanácie banských vôd na základe viacerých realizovaných vedeckých prác (napr. Hiller et al., 2012). V súčasnosti v rámci projektu APVV-0344-11 „Pilotná realizácia sanácie banských vôd na vybranom opustenom Sb ložisku“ (vedúci projektu Mgr. P. Šottník, PhD.) prebiehajú na lokalite Poproč jednotlivé fázy pasívneho čistenia banských vôd. Reálna pilotná remediácia kontaminovaných vôd je založená na použití viacerých pasívnych dekontaminačných procesov – použitie Fe-materiálov (odpadové Fe-špony) a sedimentácia precipitátov z banských vôd, pričom súčasne prebiehajú laboratórne testy účinnosti iných postupov (kontrolovaná kryštalizácia sekundárnych minerálov Sb - napr. Rusinová (2012), precipitácia sekundárnych minerálov - napr. Lalinská-Voleková et al. (2011), aplikácia procesov biolúhovania a bioakumulácie kontaminantov pomocou mikroskopických húb a baktérií - napr. Čerňanský et al. (2007), Vojtková et al. (2012). Kombinácia uvedených postupov predstavuje potenciálne vhodný spôsob odstraňovania kontaminantov z banských vôd.

METODIKA PRÁCE

V rámci terénnej aplikácie pasívneho čistenia banských vôd bola vybudovaná v priestore štôlne Agnes sústava nadväzujúcich zberných nádrží (obr. 1, objem 1 m³), kde je zachytávaná

časť výtoku banskej vody. Nádrž č.1 obsahuje odpadové Fe-špony (cca 150 kg), ktoré boli najskôr očistené a ich povrch bol aktivovaný pomocou roztoku HCl. Rýchlosť prúdenia vody cez nádrž bola upravená za účelom zvýšenia času kontaktu banskej vody s použitými sorpčnými materiálmi a prebiehajúcej povrchovej oxidácie odpadového materiálu. Výtok z nádrže č.1 bol upravený na cca 3 l/min. Jednotlivé parciálne nádrže sú pravidelne monitorované (hodnoty pH, Eh, teplota, merná elektrická konduktivita) a priebežne sú z nich odoberané vzorky vôd za účelom overenia efektivity čiastkových procesov dekontaminácie vôd (základný fyzikálno-chemický rozbor + účelová asociácia stopových prvkov). Charakter vytekajúcej vody a prítomnosť pevných Fe-fáz v roztoku podmienili zaradenie sedimentačnej nádrže (nádrž č.2) do pasívneho systému, kde dochádza ku gravitačnému vypadávaní Fe-precipitátov z banskej vody. Vzorky sedimentov sú odoberané a študované z hľadiska charakterizácie



precipitujúcich Fe-fáz s potenciálne zvýšenými obsahmi As a Sb. Vzhľadom na platnú legislatívu sa vznikajúce produkty testujú ako odpady (chemické analýzy, vylúhovacie testy, ekotoxikologické skúšky).

Obr. 1 Nádrž obsahujúca Fe-špony (štôlňa Agnes)

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky chemických analýz vôd (tab. 1) vytekajúcich z nádrže č.1 poukazujú na ustálené pH podmienky banských vôd bez významných zmien hodnôt pH pri vstupe do nádrže s aktivovaným Fe-sorbentom a pri výstupe (hodnoty pH sa pohybovali v rozsahu 5,9–6,2). Podobne neprichádza k výraznej zmene hodnôt mernej elektrickej konduktivity, ktorej hodnoty

v študovanej banskej vody limitujú prítomnosť rozpustených síranov (maximálny obsah síranov – 261,8 mg.l⁻¹). Naopak významné zmeny boli zaznamenané pri prioritných kontaminantoch – As a Sb, pričom výsledky chemických analýz poukazujú na vysokú efektívnosť sorpcie Sb na aktivované odpadové Fe-špony (s priemernou účinnosťou ~85%, s rozsahom účinnosti 81–94%). V prípade As bola pozorovaná nižšia efektívnosť odstraňovania As z banských vôd s priemernou účinnosťou ~62 % počas doterajšieho trvania pilotného čistenia, taktiež efektívnosť odstraňovania As významnejšie kolísala. Získané výsledky sú čiastočne v rozpore s výsledkami viacerých experimentálnych štúdií o účinnosti sorpcie

vybraných prvkov (As, Sb, Cu, Zn, Cd) na precipitujúce Fe oxyhydroxidy tvoriace lem na Fe časticiach. Napr. v experimentálnej štúdií Lalinská-Voleková et al. (2011) boli najlepšie výsledky dosiahnuté v prípade sorpcie As, naopak Sb vykazovalo nižšiu afinitu ku sorpcii na Fe oxyhydroxidy. Dôležitú úlohu pri výslednej efektívnosti sorpcie As a Sb na Fe-precipitáty zohráva forma výskytu sledovaných prvkov a súčasne aj konkurenčné správanie prítomných zložiek vo vodách vo vzťahu ku sorpčnej kapacite Fe-oxyhydroxidov. Napr. v experimentálnej štúdií Čanecká a Bujdoš (2009) je popísaný pokles sorpcie Sb(V) na syntetický goethit o 40% v prítomnosti As(V) a P(V).

	pH		konduktivita (μS.m ⁻¹)		SO ₄ ²⁻ (mg.l ⁻¹)		As (μg.l ⁻¹)		Sb (μg.l ⁻¹)	
	vstup	výstup	vstup	výstup	vstup	výstup	vstup	výstup	vstup	výstup
17.5.2013	6,1	6,1	56,4	58,3	261,8	261,0	13	1	49	11
4.6.2013	5,9	6,0	47,0	45,2	195,1	195,9	132	17	275	16
21.6.2013	6,2	6,1	48,3	47,6	200,4	167,9	15	8	78	11
3.7.2013	5,9	5,9	49,3	49,2	204,2	209,9	36	32	78	13
15.8.2013	6,2	6,1	60,2	61,6	244,9	239,6	1620	376	406	55
20.9.2013	5,8	6,2	57,6	60,2	255,6	249,4	170	5	75	14

Tab. 1 Vybrané ukazovatele banských vôd v pasívnom čistiacom systéme počas prvých mesiacov priebehu pilotného experimentu

ZÁVER

Prírodné vody na lokalite Poproč sú znečistené banskými vodami štôlne Ágnes a priesakmi z neriadených odkalísk a háld nad obcou, pričom prioritnými znečisťujúcimi látkami sú As a Sb. Kombinácia viacerých mechanizmov pasívneho čistenia banských vôd predstavuje potenciálne vhodný spôsob odstraňovania hlavných kontaminantov z vytekajúcich vôd z banských diel.

Prebiehajúci pilotný terénny experiment preukázal vysokú účinnosť pasívneho systému s použitím odpadových Fe-spôn ako náplne geochemickej bariéry v kombinácii so sedimentáciou Fe-precipitátov s výrazným poklesom obsahov As a Sb vo vytekajúcich vodách z pasívneho systému. Uvedená skutočnosť významne podporuje realizáciu pilotnej pasívnej remediácie banských vôd v Poproči.

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 projektu VEGA 1/0904/11.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čanecká, L. & Bujdoš, M., 2009: Sorpcia As(V), Sb(V) a P(V) na syntetický goethit. In: Geochémia 2009, ŠGÚDŠ, Bratislava, 23–25
- Čerňanský, S., Urík, M., Ševc, J., Littera, P., Hiller, E., 2007: Biosorption of arsenic and cadmium from aqueous solutions. African Journal of Biotechnology, Vol. 6, No. 16, 1932–1934
- Hiller, E., Lalinská-Voleková, 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, 27, 3, 598–614
- Lalinská-Voleková, B., Jurkovič, L., 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
- Rusinová, P., 2012: Experimentálne štúdium tripuhytu (FeSbO₄) s predbežným vymedzením podmienok vzniku. In: Geochémia 2012, ŠGÚDŠ, Bratislava, 143–146
- Vojtková, H., Mašfaňová, I., Sedláček, I., Švanová, P., Janulková, R., 2012: Removal of heavy metals from wastewater by a *Rhodococcus sp.* bacterial strain. In: 12th GeoConference SGEM 2012, Albena (BLG), vol. 5, 685–691

STRUČNÁ GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA PEZINSKÉHO A MODRANSKÉHO VINOHRADNÍCKEHO RAJÓNU (MALOKARPATSKÁ VINOHRADNÍCKA OBLASŤ)

Miloslav Khun¹ & Slavomír Čerňanský²

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

¹ Katedra geochémie, ² Katedra environmentálnej ekológie, khun@fns.uniba.sk, cernanskys@fns.uniba.sk

ÚVOD

Do histórie slovenského vinohradníctva a vinárstva sa rok 2013 zrejme zapíše zlatými písmenami. Slovenskí vinári získali na najvýznamnejších medzinárodných vinárskych súťažiach doteraz najvyššie počty ocenení, napr. vo svetovo najprísnejšej vinárskej súťaži – Vinalies International Paris 2013 sme sa stali najúspešnejšou krajinou a to nielen z hľadiska počtu prihlásených vín, ale aj počtu získaných medailí. Čo je však najdôležitejšie, na základe výsledkov zo súťaží sa podarilo pritiahnúť pozornosť sveta na Slovensko ako na krajinu s veľkým potenciálom. Výrazný podiel na úspechu mali vína z Malokarpatskej vinohradníckej oblasti, najmä z pezinského a modranského vinohradníckeho rajónu. V tab. 1 je sumarizácia ocenení z troch najvýznamnejších svetových súťaží bez zohľadnenia farby vína a odrody viniča.

Pozrime sa na pozadie týchto úspechov – na jedinečné prírodné podmienky (terroir) malokarpatských vinohradníckych plôch a um slovenských vinárov. V pezinskom a modranskom vinohradníckom rajóne sa z aspektu pôdnych druhov podľa staršej klasifikácie nachádzajú ľahké pôdy (vinohrady Svätého Jura, časti Grinavy

a Vinosadov a asi štvrtin viníc Modry) a stredne ťažké pôdy v časti pezinského a modranského rajónu s Dubovou (Pospíšilová, 2005 in Malík et al., 2005). Vlastnosti pôdneho substrátu odrážajú rôznorodosť horninového prostredia geologického podložia. Vinice sledovaných dvoch rajónov na JV svahoch Malých Karpát ležia na žulových zvetralinách, v pezinskom rajóne tvoria substrát sčasti aj kryštalické bridlice. Značný podiel, pokiaľ ide o plochu vinohradov, zaberajú kvartérne usadeniny (Plašienka a Bezák, 2005 in Malík et al., 2005). Samozrejme odrazom geochemickej charakteristiky pôdneho substrátu sú obsahy chemických prvkov v pôde, ktoré následne vplyvajú na úrodnosť viniča a v konečnom dôsledku spolu s ďalšími faktormi aj na jedinečnosť vín. V pôdach je nedostatok fosforu a horčička (Bezák & Suk, 1999), sú však aj iné názory (Kraus & Laštincová, 2011). Obsahy bóru sú pre vinič priaznivé (Čerňanský & Khun, 2012), nižšie sú obsahy Cu, Ni, V a Zn. V oblastiach s vplyvom vápencov je prirodzený nadbytok vápnika, ale menej draslíka, fosforu a zo stopových prvkov Cu, Co, Cr, V a Zn.

Počty medailí získaných na súťažiach			Z toho vinohradnícky rajón					
			pezinský			modranský		
Veľ.zlaté/MK	Zlaté/MK	Striebor./MK	Veľké zlaté	Zlaté	Strieborné	Veľké zlaté	Zlaté	Strieborné
Vinales Paris 2013								
-	9/4	38/11	-	-	-	-	4	7
Bacchus Madrid 2013								
-	9/1	9/2	-	-	2	-	1	-
Concours Mondial de Bruxelles Bratislava 2013								
3/2	19/5	38/9	1	2	-	1	3	6

Tab. 1 Počty medailí, ktoré získali slovenské vína na najvýznamnejších medzinárodných súťažiach v roku 2013

Vysvetlivky: 9/4: čitateľ = počet príslušných medailí, ktoré získali slovenské vína na danej súťaži; menovateľ = z toho počet medailí za vína, ktorých pôvod je jednoznačne v Malokarpatskej vinohradníckej oblasti podľa oficiálnych dokumentov zo súťaží

Ako sme uviedli vyššie, vína z pezinského a modranského vinohradníckeho rajónu sa výrazne

podieľali na kvalite súťažných vín. V tab. 2 sú prezentované niektoré makroživiny, vybraté

stopové prvky ako predstavitelia mikroživín dôležitých pre výživu viniča a hodnoty pôdneho pH z pôd prislúchajúcich daným vinohradníckym obciam.

Pri pohľade na pomerne značnú rovnosť priemerných obsahov sledovaných jednotlivých prvkov by sme mohli konštatovať, že medzi pezinským a modranským vinohradníckym rajónom niet významných geochemických rozdielov. Z tejto konštatácie sa diferencujú len vyššie obsahy Ca a vyššie hodnoty pH v pezinskom rajóne. Pokiaľ ide o Ca, tu možno uvažovať o vplyve výbežku mezozoických vápencov v časti pezinskej skupiny (Ivan & Méres, 2006). Ako sa zdá, neprejavil sa ani bázeickejší charakter modranského granitoidného masívu oproti bratislavskému. Táto oblasť by mala mať zo sledovaných prvkov nižšie obsahy draslíka a vyššie obsahy Fe a Mg. Tento trend sa v pôdach neprejavil, podobne hodnoty pôdneho pH by mali

byť skôr naopak. Je však možné, že ďalšie nesledované stopové prvky môžu prispievať k diferenciacii oboch rajónov. Úplnú uniformitu v obsahoch živín vidíme u „v súťažiach najúspešnejších vinohradníckych obciach“ – pás Pezinok, Vinosady (4 zlaté v Paríži) a Modra (kurzíva v tab. 2). Je potrebné si ale uvedomiť, že prezentované úvahy sú značne orientačné, vychádzajú len z analýz, ktoré neboli cielene vykonané pre tento účel. Ako sa však zdá, pre tieto dva vinohradnícke rajóny, a zrejme aj pre ostatné vinohradnícke oblasti na Slovensku platí rovnica „jedinečné prírodné podmienky + vinársky um = jedinečné vína“.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA č. 1/1155/12.

Vinohradnícke obce	K %	Ca %	Mg %	Fe %	P %	Mn %	pH _{H2O}	B mg.kg ⁻¹	Cu mg.kg ⁻¹	Zn mg.kg ⁻¹	Mo mg.kg ⁻¹
Pezinský vinohradnícky rajón											
Chorvátsky Grob	1,9	2,6	1,2	2,9	0,11	0,06	6,91	59,2	33,3	75,2	0,49
Limbach	1,8	1,0	0,7	2,6	0,09	0,09	4,31	46,9	59,1	83,9	0,87
Pezinok	1,8	1,2	0,8	2,8	0,10	0,08	4,93	48,1	58,1	91,4	0,82
Slovenský Grob	1,9	2,3	1,0	2,9	0,11	0,07	6,64	60,1	36,3	77,3	0,58
Svätý Jur	1,9	1,5	0,8	2,5	0,10	0,07	5,36	50,9	71,8	82,4	0,63
Viničné	1,9	2,0	0,9	2,8	0,10	0,07	6,36	60,7	32,5	73,3	0,68
Aritm. priemer	1,9	1,8	0,9	2,7	0,10	0,07	5,75	47,6	48,6	80,6	0,67
Modranský vinohradnícky rajón											
Dubová	1,8	0,9	0,7	2,0	0,10	0,07	4,36	51,4	25,2	81,9	0,97
Modra	1,8	1,0	0,8	2,7	0,09	0,07	4,90	51,0	38,7	89,7	0,77
Píla	1,8	0,8	0,7	2,5	0,10	0,07	4,21	52,0	19,4	82,2	1,04
Šenkvice	1,9	1,6	0,8	2,7	0,09	0,07	6,08	63,7	29,9	67,8	0,69
Vinosady	1,9	1,3	0,8	2,7	0,10	0,07	5,73	50,7	58,0	91,3	0,72
Aritm. priemer	1,8	1,1	0,8	2,5	0,10	0,07	5,06	53,8	34,2	82,6	0,83
Aritmetický priemer SR (Čurlík & Ševčík, 1999)											
A horizont	1,71	1,46	0,88	2,74	0,08	0,076	6,16	65	26	72	0,70

Tab. 2 Obsahy vybraných makroživín a mikroživín a hodnoty pH_{H2O} v pôdach vinohradníckych obcí pezinského a modranského vinohradníckeho rajónu. Zdroj údajov: Projekt Geohealth (www.geology.sk/geohealth)

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bezák, V., Suk, M. a kol., 1999:** Kameň a víno. Bratislava. Geologická služba SR, 67 s.
- Čerňanský, S. & Khun, M., 2012:** Geochemické prostredie Malokarpatskej vinohradníckej oblasti – výber vinohradníckych rajónov. In: Geochémia 2012 (Ľ. Jurkovič, I. Slaninka a O. Ďurža, eds.), ŠGÚDŠ, Bratislava, 16–17
- Čurlík, J. & Ševčík, P., 1999:** Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: pôdy, Bratislava, MŽP SR a VÚPOP, 99 s.
- Ivan, P. & Méres, Š., 2006:** Litostratigrafické členenie a pôvod staropaleozoickej časti kryštalinika Malých Karpát – nový pohľad na základe

výsledkov geochemického výskumu. Mineralia Slovaca, 38, 165–186.

- Kraus, I. & Laštincová, J., 2001:** Slovenské vinohradníctvo a jeho terroir očami geológa. Víno a vinič, 2, 43–45.
- Malík, F., Baďurík, J., Bezák, V., Plašienka, D., Pospíšilová, D., Ševčík, P., 2005:** Víno Malých Karpát. Bratislava, Vydavateľstvo PT, 212 s.

www.geology.sk/geohealth

MICROBIAL DISSOLUTION OF AS(V)-BEARING MINERALS

Kindlová Helena^{1*}, Drahota Petr¹, Matoušek Tomáš², Rohovec Jan³, Tejnecký Václav⁴

¹*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University, Albertov 6, Prague, CR, *helena.kindlova@natur.cuni.cz, drahota@natur.cuni.cz*

²*Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., Veveří 97, Brno, CR matousek@biomed.cas.cz*

³*Institute of Geology, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., Rozvojová 269, Prague 6-Lysolaje, CR rohovec@gli.cas.cz*

⁴*Department of Pedology and Soil Protection, Czech University of Life Sciences, Kamýcká 129, Praha 6, CR tejnecky@af.czu.cz*

INTRODUCTION

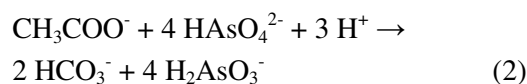
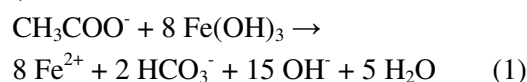
Microorganisms play a fundamental role in the process of mineral alteration. They bind themselves to mineral surfaces, secreting extracellular polymers, and eroding them for the sake of obtaining nutrients and energy. They are forming specific microenvironment due to production of acids and complexing agents, metabolic catalysis of redox reactions, and formation of concentration gradients. This all together leads the system into the thermodynamic disequilibrium and accelerates mineral dissolution (Konhauser, 2007).

Toxic arsenic (As) in soils is adsorbed on to mineral particles (chiefly hydrated iron oxides). After filling most of the adsorption sites, As is precipitated as arsenate minerals (Majzlan et al. in press). In suboxic horizons of common mineral soils the microbes usually cause dissolution of these phases and release of contaminants into ground waters (e. g. Islam et al., 2004).

The consumption of groundwater containing high concentration of As ($>10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, according to WHO 2008) cause large poisoning all around the world. The worst situation, nowadays, is in Bangladesh and is considered as one of the worst ecologic disasters in modern history (Smith et al. 2000). Most of the researches dealing with As mobilization mechanisms in groundwater assume that release of As into water is particularly due to microbial mobilization (Héry et al. 2008)

Microorganisms are contributing to dissolution of As(V) and Fe(III)-bearing phases by reduction of this species during anaerobic respiration of simple organic matter

for example by following reactions: (1) and (2) (Konhauser, 2007; Oremland & Stolz, 2003).



In Czech Republic there are optimal conditions for observing these phenomenon in the area of Mokrsko-Čelina gold deposit, which has not been exploited yet, hence, the As evolution in the soil water system may be observed in natural conditions.

The aim of this study is to contribute to the processes of microbial mobilization of As from secondary phases. In the present study, we evaluated and compared kinetics of reduction dissolution of pure mineral As-phases and mineral mixtures from Mokrsko, Czech Republic, by using batch incubation experiments.

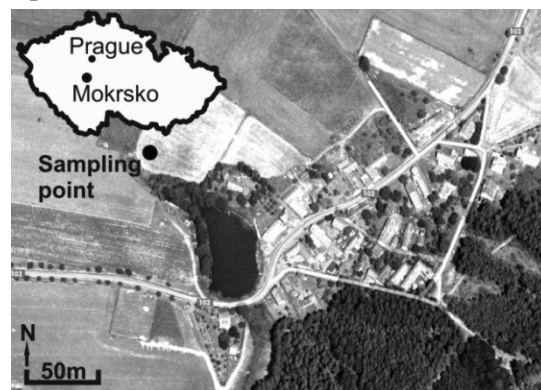


Fig. 1 Mokrsko village, Czech Republic, with the sampling point of regolith for incubation experiment.

EXPERIMENTAL METHODS

For batch incubation experiment were used mineral phases which are occurring in suboxic zone of soil in Mokrsko locality.

Preparation and characterization of phases

The synthesis of nanocrystalline goethite (α -FeOOH) and ferrihydrite $[5(\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ were done in presence of As(V) according to Schwertmann & Cornell (2000) and Zobrist et al. (2000). Scorodite ($\text{FeAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was prepared using hydrothermal synthesis as published in Dutrizac & Jambor (1988). Arseniosiderite ($\text{Ca}_3\text{Fe}_4(\text{OH})_6(\text{AsO}_4)_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) was synthesized according to a verbal advice of Prof. Dogan Paktunc (University of Ottawa, 2012). The pharmacosiderite sample was obtained from Mineral Museum UK, Prague. Concentrate of Mokrsko As-phases was acquired from regolith (150–160 cm deep) (fig. 1).

Particular phases were distinguished using RTG, BET, SEM, SEM-WDS, total decomposition.

Conditions of incubation experiment

The bath microcosm experiments were run for observation of the rate of microbial dissolution of six As-bearing phases. Each microcosm was performed in duplicate and incubated in laboratory temperature for 373 hours. Control samples poisoned by azide were used to monitor aqueous chemistry changes in the absence of actively growing microorganisms. All microcosms were run in inert N_2 atmosphere in gloves-box. Every phase was, after UV sterilization, put in solution (250 mL, mixture of synthetic underground water, lactate, and Soy Broth) in glass bottle with a gas-permeable lid. The

solution was then incubated with microbial suspense. Inoculum was prepared from a mixture of two regolith samples obtained from Mokrsko (80 – 100 cm deep) (Fig. 1).

Solution analysis

The slurry samples were removed from the bottles using sterile needle and syringe. Immediately after taking those samples pH, Eh and temperature were measured in the glove-box. Another aliquot of the samples was filtrated (0.2 μm) and stabilized. Determination of Fe^{2+} was performed immediately by phenantroline method, the total concentrations of the main elements were analyzed by ICP-OES, speciation As was analyzed by HPLC-ICP-MS, and SO_4^{2-} and organic anion (lactate, acetate a propionate) was analyzed by ion chromatography.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Characterization of mineral phases

From the XRD is obvious that synthetic phases were prepared properly with exception of scorodite which contained a small amount of amorphous phase. After removing this from the sample, the solubility of scorodite was comparable to those reported in Drahotá & Filippi (2009). XRD of the natural Bapharmacosiderite from Huberův peň (Horní Slavkov, CR) relevated a very small admixture of scorodite. XRD and SEM-WDS analyses of the natural As-bearing mineral mixture from Mokrsko detected following phases: arseniosiderite, pharmacosiderite, scorodite, As-HFO and quart. Characteristics of the phases are given in tab. 1 and fig. 2.

phases	content As ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	content Fe ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	inicial ratio (Fe/As)	specific surface ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	rate of dissolution Fe^{II} ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	rate of dissolution As^{TOT} ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
scorodite	207.40±1.98	136.09±2.49	0.66	16	8.96×10^{-13}	31.36×10^{-13}
Mokrsko	96.42±0.38	105.77±0.68	1.10	20	4.58×10^{-13}	11.92×10^{-13}
pharmacosiderite	128.76±0.71	130.61±0.82	1.01	5	4.13×10^{-13}	3.93×10^{-13}
arseniosiderite	178.70±2.24	126.82±1.68	0.71	86	4.96×10^{-14}	2.37×10^{-13}
As-goethite	4.54±0.12	295.97±3.36	65.19	75	6.82×10^{-14}	7.76×10^{-16}
As-ferrihydrite	10.49±0.28	360.45±4.43	34.36	276	1.11×10^{-14}	1.09×10^{-16}

Tab. 1 The characteristic of the phases and estimated rates of dissolution Fe and As.

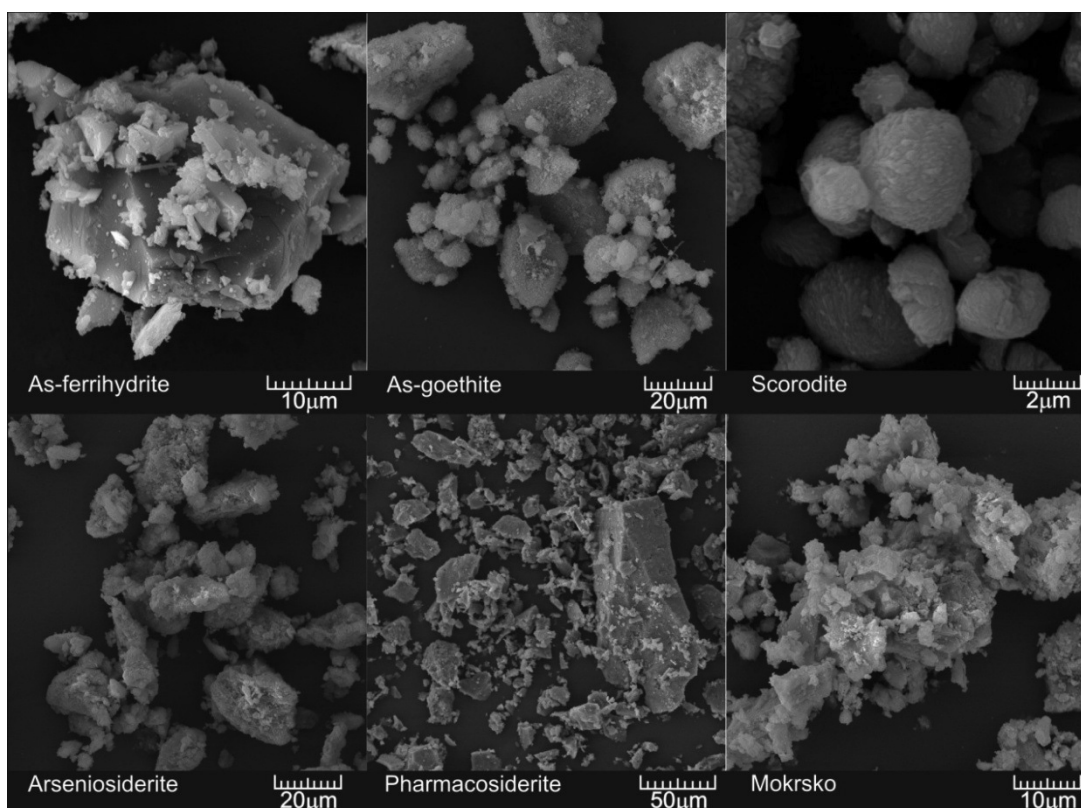


Fig. 2 Microphotographs of the phases by SEM.

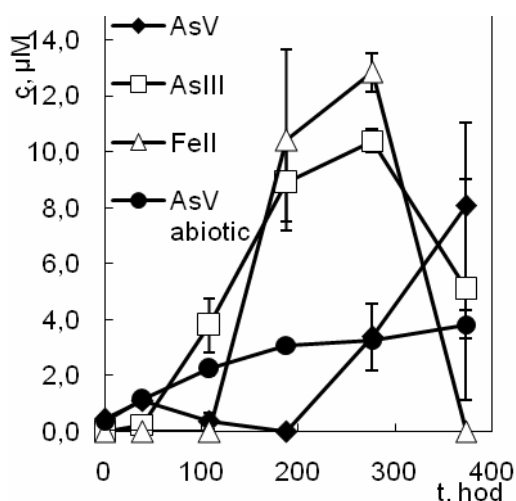


Fig. 3 Progress of Fe(III) and As(V) reduction in pharmacosiderite microcosms. The error bars show the standard deviation of two experiments; if missing, deviation was smaller than the mark size. The As(V)-abiotic marks of represent poisoned controls. In this case any reduction of Fe(III) and As(V) was not observed (the data are not shown).

The results of incubation experiment.

In the microcosms with living organisms the redox potential was decreasing from the beginning of the experiment. The values varied between 50 and 150 mV whereas in poisoned controls it was from 220 to 440 mV. The solid phase in biotic

microcosms also changed its color from reddish-brown to bluish-grey. In contrast, there was not any large change in pH (6.5–8.5).

In the fig. 3 is displayed the progress of reduction of Fe(III) and release of Fe^{2+} into the solution (e.g. pharmacosiderite). In the very same trend you may see the reduction of As(V), which is absent in the abiotic control (fig. 3). The decrease in concentration of Fe^{2+} and As(III) was due to lack of lactate used as an organic matter. All arsenate minerals and natural Mokrsko sample displayed faster reduction of As(V) than Fe(III). On the contrary, HFO showed the opposite progress. The highest rate of dissolution was recorded for scorodite and arseniosiderite. For the Mokrsko sample, the rate of reduction was similar to the arsenate samples. In the presence of HFO (As-goethite and As-ferrhydrite) the course of the dissolution of As was different from arsenates. First, there was the adsorption of As added with inoculum, then there was a reduction of As(V), but the concentration of As in the solution was 1000 times less than in the others phases (compare fig. 3 and 4). Table 1 show the release rate of As and Fe for each phases. The occurrence of biofilms and the high microbial colonization of the phases (fig. 5) at the end of the microcosms suggested that microorganisms played a key control in Fe and As

mobilization through a direct microbial reduction mechanisms.

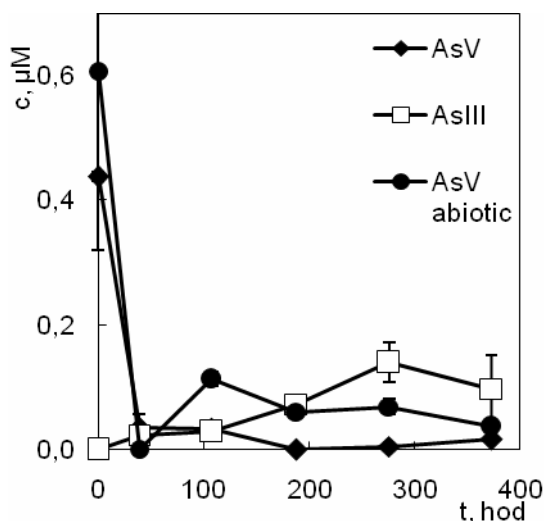


Fig. 4 Progress of As(V) in HFO in of As-ferrihydrite. The error bars show the standard deviation of two experiments, if missing, deviation was smaller than mark size. The As(V)-abiotic marks of represent poisoned controls. In this case any reduction of Fe(III) and As(V) was not observed (the data are not shown).

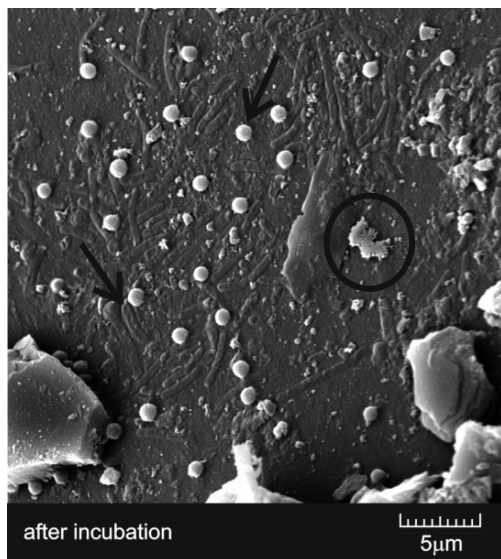


Fig. 5 Microphotograph of As-ferrihydrite after incubation. You may see the presence of at least three types of microorganisms.

CONCLUSION

By using bathes incubation experiments we recorded the progress of microbial reduction of Fe and As out of secondary mineral phases. The biotic dissolution was 4 to 17 times faster than the abiotic dissolution. The highest rate of dissolution was the one of scorodite. The least solubility displayed As-

ferrihydrite what had been probably caused by adsorption of products back on to large specific surface of this phase.

Acknowledgement: This study was supported by a grant from the Czech Foundation (13-01706J).

REFERENCES

- Drahota, P., Filippi, M., 2009:** Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environment International*, 35, 1243–1255
- Dutrizac, J.E., Jambor, J.L., 1988:** The synthesis of Crystalline Scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Hydrometallurgy*, 19, 377–384.
- Héry, M., Gault, A.G., Rowland, H.A. L., Lear, G., Polya, D.A., Lloyd, J.R., 2008:** Molecular and cultivation-dependent analysis of metal-reducing bacteria implicated in arsenic mobilisation in south-east asian aquifers. *Applied Geochemistry*, 23, 3215–3223.
- Islam, F.S., Fauly, A.G., Boothman, C., Polva, D.A., Charnock, J.M., Chatterjee, D., Lloyd, J.R., 2004:** Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal Delta sediments. *Nature*, 430, 68–71.
- Konhauser, K., 2007:** Introduction to geomicrobiology. Blackwell Science Ltd, Blackwell publishing company, 425.
- Majzlan, J., Drahota, P., Filippi, M.:** Parageneses and Crystal Chemistry of Arsenic Minerals. In: *Bowell R. (ed.) Environmental Mineralogy and Bio-Geochemistry of Arsenic. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, in press.
- Oremland, R. S., Stolz J. F., 2003:** The ecology of arsenic. *Science*, 300, 939-944.
- Schwertmann, U., Cornell, R. M., 2000:** Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization. WILEY-VCH Verlag GmbH. 183.
- Smith, A.H., Lingas, E.O., Rahman, M., 2000:** Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bull. WHO*, 7, 1093–1103.
- WHO, 2008:** Guidelines for drinking-water quality. WHO Library Cataloguing in Publication Data, 3, 515.
- Zobrist, J., Dowdle, Ph.R., Davis, J.A., Oremland, R.S., 2000:** Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate. *Environmental Science & Technology*, 34, 4747–4753.

GENÉZA AU-PORFÝROVÝCH MINERALIZÁCIÍ – EXTRÉMNE FLUIDÁ V PLYTKÝCH SUBVULKANICKÝCH INTRÚZIÁCH

Peter Koděra^{1*}, Jaroslav Lexa², Christoph A. Heinrich³, Markus Wälle³

¹ Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie
Mlynská dolina, Bratislava, *koder@fns.uniba.sk

² Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava, jaroslav.lexa@savba.sk

³ Department of Earth Sciences, ETH Zurich, 8092 Zurich, Switzerland

ÚVOD

Au-porfýrové ložiská sú špecifický typ magmaticko-hydrotermálnych systémov, charakterizovaných ekonomicky využiteľnými koncentraciami Au ale veľmi nízkymi obsahmi Cu (<0,15). Tieto ložiská sú obvykle viazané na pomerne mafické (najčastejšie dioritové) subvulkanické intrúzie vápenato-alkalickej magmy a typický je pre ne aj kremenný žilník s hojnými páskovanými žilkami. Tento typ ložísk je známy len z niekoľkých oblastí vo svete, ako napríklad v severnom Čile (oblasť Maricunga), v Kolumbii alebo v Rumunsku. a v centrálnej zóne andezitového stratovulkánu Javorie v stredoslovenských neovulkanitoch, s najväčším ložiskom Biely vrch (Hanes et al., 2010).

Príčina obmedzeného výskytu Au-porfýrových ložísk nie je celkom jasná a môže súvisieť so špecifickými tektonicko-magmatickými podmienkami, umožňujúcimi selektívne koncentrovanie zlata v magmách, generovaných parciálnym tavením zdrojových hornín obohatených o zlato (Richards, 2009). Alternatívne, vznik týchto ložísk môže súvisieť s extrémnym vývojom PT podmienok magmatických fluíd v plytkom subvulkanickom prostredí (Muntean a Einaudi, 2001). V tomto príspevku prinášame údaje o takmer bezvodých soľných taveninách z ložiska Biely vrch, ktoré majú mimoriadne vysoké obsahy FeCl₂ a KCl a ktoré sú obohatené o zlato. Tieto mikroanalytické údaje poskytnú chýbajúce prepojenie medzi oboma alternatívnymi interpretáciami vzniku týchto nových, ale potenciálne významných zdrojov zlata vo svete.

LOŽISKO BIELY VRCH

Ložisko Biely vrch, ako aj ďalšie Au-porfýrové systémy v stratovulkáne Javorie, vznikali v strednom miocéne a sú priestorovo viazané na štokovité intrúzie biotiticko-amfibolitového dioritového porfýru. Biely vrch je typickým príkladom Au-porfýrového ložiska, ktoré má mimoriadne nízky pomer Cu/Au a to aj v skupine Au-porfýrových ložísk (0.018 hm% Cu / ppm Au;

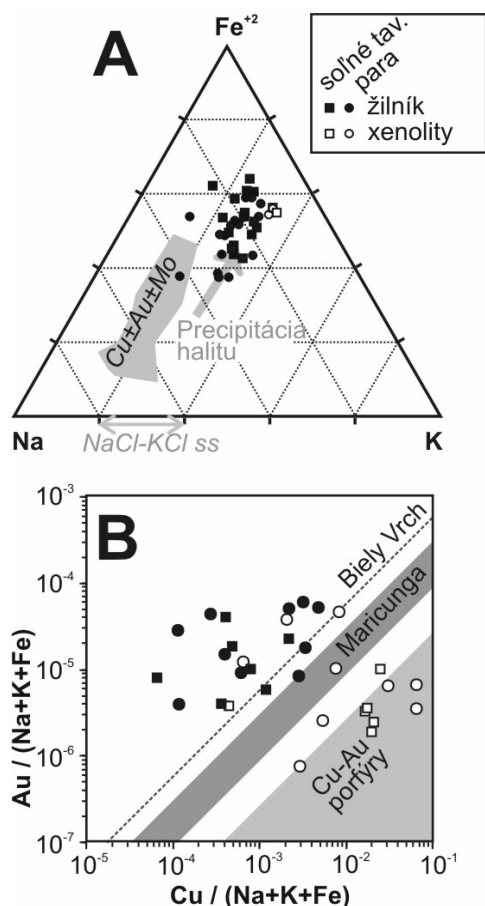
Hanes et al., 2010). Podľa paleovulkanickej rekonštrukcie vrchné časti porfýrových intrúzií dosiahli úroveň asi 500 m pod paleopovrchom, podobne ako ložiská v oblasti Maricunga (Muntean a Einaudi, 2001). Staršia K-silikátová premena a v hlbších častiach Ca-Na premena (>400 m pod povrchom) sú tu zatlačované argilizáciou. V porovnaní s bežnými Cu-Au porfýrovými systémami je vertikálny rozsah alteračných zón veľmi krátky, čo je v súlade s veľmi plytkým umiestnením materskej intrúzie.

Na ložisku sa vyskytuje viacero generácií žiliek, tvoriacich hustý žilník. Tvoria ho skoré biotit-magnetitové, amfibol-pyroxén-apatitové a najmä kremenné žilky s nepravidelnými okrajmi (A-typ). Mladšie páskované kremenné žilky obsahujú hojné plynné inklúzie a magnetitové zrná mikrónových rozmerov, zoradené v pásoch paralelných s okrajmi žiliek. Tieto žilky indikujú vznik kremeňa rekryštalizáciou z kemitého gelu, ktorý precipitoval vďaka rýchlej dekompresii fluíd (Muntean a Einaudi, 2001). Lokálne sa v porfýre vyskytujú xenolity žilného kremeňa nejasného pôvodu. Rozsah Au-mineralizácie sa prekrýva s najhustejšími časťami kremenného žilníka, pričom zlato vysokej rýdzosti sa vyskytuje najmä v okolí kremenných žiliek v alterovanej hornine s ílovými minerálmi a chloritom, nahrádzajúcimi K-živce a plagioklasy (Koděra et al., 2010).

ZLOŽENIE A TEPLOTA FLUÍD

Na ložisku Biely vrch sme rozlíšili 4 typy fluidných inklúzií: zriedkavé inklúzie soľaniek obmedzené na najhlbšie časti porfýrového systému (>500 m), všadeprítomné plynné inklúzie, hojné inklúzie vykryštalizovaných soľných tavenín a zriedkavé sekundárne inklúzie vodných roztokov variabilnej salinity, asociujúce s argilizáciou.

Zjavne prázdne plynné inklúzie sú dominantným typom inklúzií vo všetkých typoch žiliek, ale najmä v páskovaných žilkách, čo je podobné ako na Au-porfýrových ložiskách v oblasti Maricunga. Tieto inklúzie nejavia žiadne zmeny pri zahrievaní alebo zmrazovaní, čo potvrdzuje ich veľmi nízku hustotu.



Obr. 1 LA-ICPMS mikroanalýzy fluidných inklúzií z ložiska Biely vrch (stredné hodnoty asociácií inklúzií):

Vysvetlivky: **A.** Molárne variácie hlavných katiónov s interpretáciou hlavných trendov, porovnané so zložením fluíd na $Cu\pm Au\pm Mo$ porfýrových ložiskách (Klemm, 2005). **B.** Koncentrácie Cu vs. Au. Diagonálne čiary ukazujú priemerné hodnoty Cu/Au rúd na Bielom vrchu, na Au ložiskách v oblasti Maricunga a na Cu-Au porfýrových ložiskách vo svete.

Plynné inklúzie koexistujú s asociáciami inklúzií, obsahujúcimi viaceré kryštály solí zastúpené v podobných pomeroch. Viac ako polovicu objemu týchto inklúzií zaberá zelený anizotrópny minerál. Menšie kryštály halitu alebo sylvitu nie sú vždy rozlíšiteľné, ale obvykle zaberajú 20 obj. % a sú doprevádzané jedným alebo dvoma menšími zrnami solí s vysokým indexom lomu. Zvyšok objemu (až do 30 obj.%) zaberá zdeformovaná plynová bublina. Za laboratórnej teploty v nich nebola pozorovaná prítomnosť kvapaliny a podľa výsledkov Ramanovej spektroskopie sú všetky pevné fázy bezvodé (okrem jednej malej fázy). Tieto inklúzie solných tavenín sú bežné v A-type žiliak, ktoré sú svetlé v katódoluminiscenčnom obraze, a vznikali od teplôt blízkyh solidusu po $<590^{\circ}C$, ako to

ukázala aplikácia geotermometra Ti v kremeň (Koděra et al., 2013). Podobné inklúzie sú prítomné aj kremeň s tmavšou luminiscenciou, vrátane páskovaných žiliak, ktoré vznikali za klesajúcich teplôt až do $380^{\circ}C$ (detekčný limit Ti).

Zahrievanie inklúzií solných tavenín viedlo k rýchlemu taveniu všetkých hlavných pevných fáz medzi 321 a $361^{\circ}C$ (väčšinou $321-333^{\circ}C$), niekedy nasledované rozpustením kryštálu halitu pri teplotách $>400^{\circ}C$. Po rozpustení pevných fáz inklúzie obsahovali dobre viditeľnú okrúhlu bublinu, ktorú sa nepodarilo zhomogenizovať ani do $850^{\circ}C$. Vysoké hodnoty Th môžu byť dôsledkom zmeny hustoty kvôli prechodu z α - na β -kremeň, a/alebo heterogénneho zachytenia pary spolu so solnou taveninou.

LA-ICPMS mikroanalýzy fluidných inklúzií boli aplikované na vzorky z rôznych hĺbok (obr. 1). Všetky inklúzie solných tavenín a väčšina plyných inklúzií vhodných pre kvantitatívne analýzy sa nachádzali v A-type kremeňa, pretože páskované žilky majú príliš veľa drobných pevných inklúzií. Asociácie inklúzií solných tavenín obsahovali hlavné prvky Fe-K-Na-Cl v takmer konštantných pomeroch. Nábojová bilancia medzi hlavnými katiónmi a Cl bola v rozsahu od 0,5 do 1,6 (stredná hodnota 1,1), indikujúca ~ 50 hm% $FeCl_2$, ~ 30 hm% KCl a ~ 20 hm% NaCl. V trojuholníkovom diagrame zloženie inklúzií vytvára trend, ktorý zhruba smeruje k hodnotám $NaCl_{75}KCl_{25}$ na spojnici medzi halitom a sylvínom, čo je konzistentné s precipitáciou halitu obohateného o K z fluíd, ktoré chladli z vysokých teplôt. Plynné inklúzie mali podobné pomery prvkov ako inklúzie solných tavenín a najskôr reprezentujú signály z nepatrného množstva solnej taveniny, zachytenej spolu s parou.

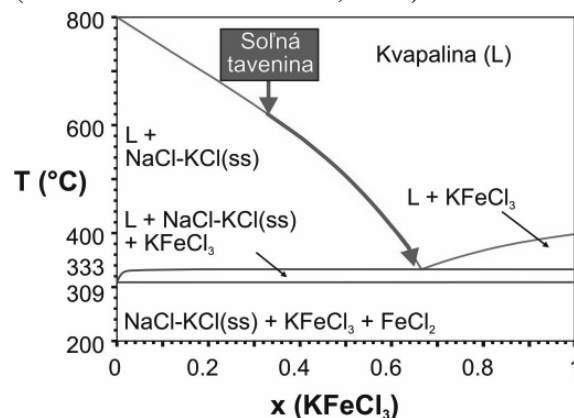
Obsah Au v inklúziách solných tavenín a plynov, vyjadrený ako hmotnostná frakcia sumy $NaCl+KCl+FeCl_2$, sa pohybuje v rozsahu od 0,3 do 43 ppm, zatiaľ čo frakcia Cu je len asi 100 krát vyššia. Pomer Au/Cu v týchto inklúziách je podobný, alebo ešte vyšší ako pomery kovov rúd na ložisku Biely vrch, a viac ako 10x vyšší ako pomery kovov na Au-porfýrových ložiskách v oblasti Maricunga (Muntean a Einaudi, 2001). Pomery Au/Cu v inklúziách z Bielého vrchu sú viac ako o dva rády vyššie ako majú solanky a pary zodpovedné za vznik typických Cu-Au porfýrových ložísk. Významnou výnimkou sú ale dve vzorky xenolitov kremenných žiliak zachytené v porfýre z ložiska Biely vrch, ktoré majú relatívne vyššie obsahy Cu v inklúziách solných tavenín ako aj v plyných inklúziách, čo indikuje skoršiu epizódu porfýrových fluíd.

VÝVOJ MAGMATICKÝCH FLUID

Vývoj teploty, tlaku a zloženia magmatických fluid je možné schematicky interpretovať pomocou binárneho fázového diagramu systému NaCl-H₂O (Driesner a Heinrich, 2007) a experimentálnych údajov pre komplexné soľné taveniny za nižších teplôt a za nízkych tlakov, ktoré prevažujú v prostredí vzniku mineralizácie. Na základe výsledkov termobarometrie (Lexa et al., 2013), dioritový porfýr na Bielom vrchu sa umiestnil pri teplote ~860°C. Reakčné lemy na fenokrystoch biotitu a amfibolu indikujú, že materská magmatická komora takejto teploty bola umiestnená v plytkej hĺbke (P < 1-1,5 kbar; Holtz et al., 2005; Blundy et al., 2006). Exsolúcia fluid pri ~1 kbar a ~860°C umožní priamo tvorbu soľanky vysokej salinity (~70 hm% solí) koexistujúcu s parou. Ak tieto dve fluidné fázy vystupujú spolu do plytších úrovní (~1 km), dekompresia a adiabatické chladnutie na <300 barov a ~725°C vedie k tvorbe pary nízkej salinity s menej ako ~0,02 hm% solí, koexistujúcej so soľankou veľmi vysokej salinity alebo hydratovanej soľnej taveniny (ekvivalentnej ~90 hm% NaCl). Podľa fázového diagramu NaCl-H₂O takého fluida dosiahnu saturáciu halitom za vysokej teploty (povrch fázovej rovnováhy para+kvapalina+halit). Ďalšie chladnutie by sa malo odohrávať v oblasti halit+para bez kvapalnej vody, avšak roztavená soľná fáza v komplexnom systéme bohatom na Fe a K zostáva stabilná až do nižších teplôt, ako to dokazujú experimenty v soľnom systéme NaCl-KCl-FeCl₂ (obr. 2; Robelin et al., 2004). Halit je soľ, ktorá sa v bezvodom systéme solí taví pri najvyššej teplote, preto k saturácii NaCl (pevným roztokom NaCl-KCl) dochádza pri ďalšom chladnutí najskôr. Zvyšková soľná tavenina sa stáva progresívne obohatená o FeCl₂ a KCl, až kým roztavené soli nedosiahnu eutektickú solidifikáciu pri 330-309°C. Takýto vývoj fluid vysvetľuje pozorované trendy meniacich sa pomerov K/Na a Fe/Na analyzovaných inklúzií a ich mikrotermometrické správanie. Prvé chladnutie hlbokých soľaniek na soľné taveniny a paru malo za dôsledok kryštalizáciu kremenných žiliek A-typu a magnetitu, ktoré sú súčasťou draselnej premeny. Pri chladnutí pod 400°C objemovo dominantná para ďalej expandovala pri prechode z litostatického na hydrostatický tlak, čo viedlo k ďalšej dehydratácii soľnej taveniny bohatej na Fe a K. Za týchto podmienok pravdepodobne vznikali páskované žilky s mikrokryštalickým kremeňom, magnetitom a aspoň časťou zlata.

Naše mikroanalytické údaje indikujú, že za transport a precipitáciu zlata bola aspoň čiastočne zodpovedná Fe-K-Na-Cl soľná tavenina. Hustota

koexistujúcej pary bola pravdepodobne príliš nízka, aby umožnila podstatnejšiu rozpustnosť kovov (Williams-Jones a Heinrich, 2005), v súlade s veľmi nízkou fugacitou síry, ktorá zabránila tvorbe bisulfidových komplexov a precipitácii sulfidických minerálov (Muntean a Einaudi, 2001). Rozpustnosť Au v soľných taveninách nie je experimentálne známa, preto nemôžeme posúdiť väzbu Au, ani precipitačné reakcie. Avšak naše údaje indikujú, že mineralizačný proces je tu zásadne odlišný od transportu a precipitácie Au v iných porfýrových systémoch so zlatom, kde zlato kryštalizuje v dôsledku expanzie hustej pary (Williams-Jones a Heinrich, 2005).



Obr. 2 Vývoj soľnej taveniny počas chladnutia v systéme roztavených solí NaCl-KCl-FeCl₂ (podľa Robelin et al., 2004).

Trend vývoja soľanky na soľnú taveninu ukazuje, že vysoké pomery Fe/Na a K/Na v Au-porfýrových fluidách sú diktované precipitáciou halitu pri výstupe, avšak čiastočné obohatenie o Fe a K sa pravdepodobne odohralo už v štádiu exsolúcie fluid z relatívne mafickej magmy. Kompilácia publikovaných LA-ICMS údajov ukázala, že fluida vo väčšine porfýrových systémov so zlatom sú obohatené o Fe a K v porovnaní s fluidami z iných typov porfýrových ložísk, ktoré asociujú s kyslejšími magmami, a že obohatenie fluid o Fe a K koreluje s ich pomerom Au/Cu. Experimentálna práca Zajacza et al. (2012a) dokazuje, že v andezitových magmách vo vrchnokôrových magmatických komorách dochádza k silnejšej frakcionácii K a Fe (v pomere k Na) do fluidnej fázy s Cl v porovnaní s felzickejšími systémami. To umožňuje generovanie iniciálneho zloženia fluid, ktoré sa môže vyvinúť smerom ku soľným taveninám bohatým na Fe a K pri následnom chladnutí a dekompresii. Mafické magmy bohaté na alkálie strednej hodnoty oxidačného stupňa (NNO+0,5) majú tiež vyšší frakcionačný koeficient medzi fluidom a taveninou pre Au ako pre Cu a v porovnaní s kyslejšími taveninami, čo umožňuje prednostnú extrakciu Au magmaticko-hydrotermálnymi fluidami (Zajacz et al., 2012b).

Naše údaje indikujú, že subsolidový vývoj magmatických fluíd smerom k soľným taveninám bohatým na Fe a Au je favorizovaný relatívne mafickými a alkalickými zdrojovými magmami. Limitujúce vymedzenia pre magmatický zdroj môžu vysvetľovať provincialitu globálneho výskytu Au-porfýrových ložísk, ale zároveň sa zdajú byť nutným predpokladom pre neobvyklý vývoj fluíd smerom Au-mineralizačným soľným taveninám. Mafické, stredne až vysoko draselné andezitové magmy Západných Karpát sú pravdepodobne dôsledok extenziou vyvolaného parciálneho tavenia litosferickej kôry, ktorá bola predtým metasomatizovaná a oxidovaná (napr. Harangi et al., 2007), pričom podobná post-subdukčná pozícia (Richards, 2009) bola dedukovaná aj pre Au-porfýrové ložiská v Kolumbii a v Rumunsku.

ZÁVERY

Na základe našich pozorovaní z Bieleho vrchu Au-porfýrové ložiská potrebujú kombináciu troch geologických faktorov: 1. zdrojovú vápenato-alkalickú magmu bohatú na Fe a K z plášťového zdroja, ktorá bola obohatená o zlato predošlou subdukčnou metasomatózou a ktorá bola pretavená v extenznej pozícii; 2. plytké subvulkanické umiestnenie horúcej, vodou bohatej magmy, čo umožňuje priamu exsolúciu pary a soľanky obohatenej o Fe a K; 3. rýchlu expanziu a chladnutie tohto dvojfázového fluida vo fumarolickom prostredí, vedúce k formovaniu bezvodej Fe-K bohatej soľnej taveniny, transportujúcej desiatky ppm zlata a precipitujúcej zlato, kremeň a magnetit, nie však sulfidy. Au porfýrové ložiská môžu byť teda považované za „zlyhané“ porfýrové systémy, ktoré dosahujú ekonomické obohatenie zlatom len v prípade splnenia špecifických podmienok.

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

- Blundy, J., Cashman, K., Humphreys, M., 2006:** Magma heating by decompression-driven crystallization beneath andesite volcanoes. *Nature*, 443, 76–80
- Driesner, T., Heinrich, C.A., 2007:** The system H₂O-NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1000°C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1 XNaCl. *Geochim Cosmoch Acta*, 71, 4880–4901
- 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
- Harangi, Sz., Downes, H., Thirlwall, N., Gmeling, K., 2007:** Geochemistry, petrogenesis and geodynamic relationships of Miocene calc-alkaline volcanic rocks in the Western Carpathian arc, Eastern Central Europe. *J. of Petrology*, 48, 2261–2287
- Holtz, F., Sato, H., Lewis, J., Behrens, H., Nakada, S., 2005:** Experimental Petrology of the 1991–1995 Unzen Dacite, Japan. Part I: Phase Relations, Phase Composition and Pre-eruptive Conditions. *J. of Petrology*, 46, 319–337.
- Klemm, 2005:** Cu-Mo-Au ratios in porphyry-type ore deposits: constraints from fluid inclusion microanalysis, Ph.D. Thesis 16395. Zürich, Swiss Federal Institute of Technology, 162 s.
- Koděra, P., Lexa, J., Biroň, A., Žitňan, J., 2010:** Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely Vrch Au-porphyry deposit, Slovakia. *Mineralia Slov*, 42, 33–56
- Koděra, P., Lexa, J., Konečný, P., 2013:** Application of CL-imaging and mineral geothermometry on the porphyry gold deposit Biely Vrch, Slovakia. in *Proceedings of 12th SGA Biennial Meeting*, Uppsala, Sweden, 817–820.
- Lexa, J., Koděra, P., Konečný, P., Kollárová, V., Holický, I., 2013:** Prínos minerálnej termobarometrie k poznaniu genézy Au-porfýrového ložiska Biely vrch. In: *Geochémia 2013, ŠGÚDŠ*, Bratislava.
- Muntean, J. L., Einaudi, M. T., 2001:** Porphyry-epithermal transition: Maricunga belt, northern Chile. *Econ Geol*, 96, 743–772
- Richards, J. P., 2009:** Postsubduction porphyry Cu–Au and epithermal Au deposits: products of remelting of subduction-modified lithosphere. *Geology*, 37, 247–250.
- Robelin, C., Chartrand, P., Pelton, A.D., 2004:** Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl+KCl+MgCl₂+CaCl₂+MnCl₂+FeCl₂+CoCl₂+NiCl₂) system. *J. of Chemical Thermodynamics*, 36, 809–828
- Williams-Jones, A.E., Heinrich, C.A., 2005:** Vapor transport of metals and the formation of magmatic–hydrothermal ore deposits. *Econ Geol*, 100, 1287–1312
- Zajacz, Z., Candela, P.A., Piccoli, P.M., Sanchez-Valle, C., 2012a:** The partitioning of sulfur and chlorine between andesite melts and magmatic volatiles and the exchange coefficients of major cations. *Geochim Cosmochim Acta*, 89, 81–101
- Zajacz, Z., Candela, P.A., Piccoli, P.M., Wälle, M., Sanchez-Valle, C., 2012b:** Gold and copper in volatile saturated mafic to intermediate magmas: Solubilities, partitioning, and implications for ore deposit formation: *Geochim Cosmoch Acta*, 91, 140–159

PETROLÓGIA ORTORÚL Z POHORIA ŽIAR

Milan Kohút

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, milan.kohut@geology.sk

ÚVOD

Ortoruly (OG) predstavujú dôležitý stavebný element nielen kryštallického sokla Západných Karpát (ZK) v para-autochtónnej pozícii v rámci hercýnsky nediferencovaného tatroveporika, ale budujú aj bázu fatrika (križňanského príkrovu) v alochtónnej – príkrovovej pozícii. Vyskytujú sa vo väčšine jadrových pohorí (Považský Inovec, Trábeč, Malá a Veľká Fatra, Západné a Nízke Tatry, Branisko), Starohorských vrchoch, mnohých lokalitách veporskej časti Slovenského Rudohoria a Čiernej Hory, ale aj v kryštallických ostrovoch stredoslovenských neovulkanitov (Vyhne). Detailný prehľad poznatkov o ich minerálnom zložení, chemizme, izotopických charakteristikách a datovaní je podaný v práci Kohút (2004). Pri súčasnom mapovaní pohoria Žiar boli tieto horniny znovu zdokumentované (Kohút, 2012; Kohút et al., 2013) v južnej časti pohoria, kde ich pred 100 rokmi identifikoval a vymapoval Vettors (1909).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Petrografická charakteristika

Ortoruly ZK predstavujú strižne, dynamicky metamorfované staré (kambro-ordovické) felzické granitoidné magmatity, ktoré boli nielen strižne deformované, ale aj parciálne natavené počas hercýnskeho orogénu. V pohorí Žiar sa vyskytujú v najjužnejšom cípe kryštalinika v oblasti od Skleného cez Horeňovo, Prostrednú horu, Kolarovo, Hrabovské lazy až do Panského lesa sv. od Malej Čausy (Kohút, 2012; Kohút et al., 2013). Z makroskopického hľadiska sú to horniny sivej, svetlosivej až bielosivej, lokálne aj sivohnedej farby. Texturálne tvoria pomerne širokú suitu variet: väčšinou sú strednozrné a nevýrazne usmernené, menej časté sú stredno- až hrubozrné, typicky páskované a „okaté“ variety, kde oká K-živcov dosahujú až do 8 cm, lokálne pozorujeme aj drobnozrný typ so slabým deformačným postihnutím (obr. 1). Štruktúra týchto ortorúl varíruje od blastogranitickej, dynamofluviálnej, až po výrazne usmernenú lepidogranoblastickú definovanú zhlukmi biotitu a vyvlečenými fenokrystami K-živca do veľkosti často až niekoľko cm, prípadne iba deformovanými očkami plagioklasov, ako aj blastomylonitickej štruktúru. Petrograficky sú to

biotitické a muskoviticko-biotitické monzogranity až granodiority.



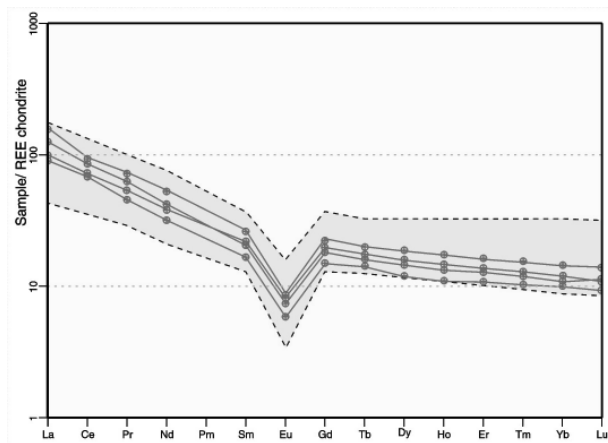
Obr. 1 Typická textúra okatej ortoruly zo Žiaru.

Ich základné minerálne zloženie je: kremeň, plagioklas, K-živcov, biotit, muskovit a jemnozrný sericit, ktorý pribúda so stupňom deformačnej premeny, v časti vzoriek je prítomný aj sillimanit. Akcesoricky sú prítomné zirkón, monazit, apatit ± granát. K-živcov – mikroklín býva v deformovaných typoch dorastaný kremeňovo-albitovou hmotou v tlakových tieňoch, na jeho magmatický pôvod poukazujú zvýšené hodnoty bária v centrách fenokrystov, prípadne je „vytiahnutý“ do páskovaných agregátov, kde sa nachádza aj sillimanit. Kremeň – undulózny s prejavmi vyššie teplotnej plastickej deformácie a rekryštalizácie, prejavujúcej sa migráciou hraníc zrn a tvorbou subzrn, ako aj undulózneho zhášania. Plagioklas – je často úplne sericitizovaný až saussuritizovaný, väčšinou albit-oligoklasového, reliktné aj andezínového zloženia $An_{(7-38)}$. Biotit – má červenohnedý pleochroizmus niekedy so sagenitom neraz je chloritizovaný až baueritizovaný a tiež plasticke ohýbaný. Často sa vyskytuje s dobre vyvinutým priečnym muskovitom, niekedy aj so sillimanitom.

Geochemická charakteristika

Zloženie ortorúl Žiaru varíruje na rozhraní poľa granodioritov a monzogranitov s vyšším zastúpením normatívneho kremeňa. Geochemicky, ako pôvodné S-typové granitické horniny, reprezentujú typické stredno- až vysokodraselné magmatity vápenato-alkalickej série ($K_2O \geq Na_2O$), peraluminózneho charakteru s $ASI = 1,16 \sim 1,24$. Podľa pomeru draslíka a sodíka (Na_2O vs. K_2O) sa

OG Žiaru zaraďujú k prechodným I/S-typovým granitickým horninám, avšak podľa pomeru vápnika k železu vidíme, že vyššie hodnoty FeO^t nie sú saturované prítomnosťou amfibolov, ale len biotitom, čo je v zhode s petrografiou a celkove peraluminóznym charakterom študovaných ortorúl, čím sa jednoznačne potvrdil ich S-typový kôrový charakter. Vyznačujú sa uniformnými, nevýrazne frakcionovanými záznamami REE s výrazne negatívnou Eu anomáliou, pričom celková distribúcia REE v študovaných ortorulách je najpravdepodobnejšie kontrolovaná prítomnosťou monazitu a apatitu v hornine (obr. 2).



Obr. 2 Normalizovaný záznam distribúcie REE v OG Žiaru v porovnaní s pol'om OG z ZK (Kohút, 2004).

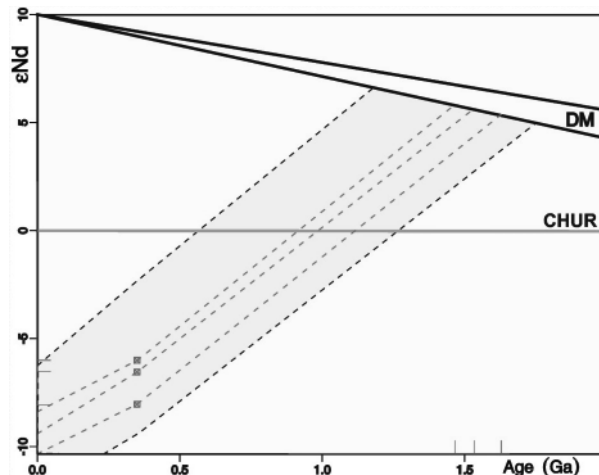
Rb/Sr izotopický systém

Získané izotopické hodnoty študovaných OG zo Žiaru sú v dobrej zhode s publikovanými izotopickými charakteristikami OG zo ZK (Kohút, 2004, 2007). Namerané hodnoty stronciových izotopických pomerov sú v intervale $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(0)} = 0,7188$ až $0,7252$ a $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}_{(0)} = 1,4942$ až $2,4463$, pričom rekalkulované stronciové hodnoty na spodnokarbónsky vývoj basementu (pre porovnanie s inými horninami ZK) varírujú v rozmedzí $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(350)} = 0,7076 \sim 0,7177$. Tieto stronciové izotopické nasvedčujú na kôrový zdroj pôvodných granitoidných magmatitov, aj keď pri nižšom $\text{I}\text{Sr}_{(350)}$ nemôžeme vylúčiť čiastočné uplatnenie sa bázickejšieho spodnokôrového materiálu pri ich genéze.

Sm/Nd izotopický systém

V Sm/Nd systéme OG zo Žiaru sme nezaznamenali výraznejšie rozdiely izotopických charakteristík, pričom namerané hodnoty sú v intervale $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(0)} = 0,512108 \sim 0,512208$ a $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}_{(0)} = 0,12102 \sim 0,12736$ s vypočítanými epsilon hodnotami $\epsilon_{\text{Nd}(0)} = -8,39$ až $-10,34$. Rekalkulované epsilon hodnoty na spodnokarbónsky vývoj basementu varírujú v rozmedzí $\epsilon_{\text{Nd}(350)} = -6,17$ až $-8,25$, pričom vyššie iniciálne, viac záporné hodnoty ($\epsilon > -6$) indikujú dominanciu

vyzretého felzického kôrového zdrojového materiálu, čo dokumentujú aj hodnoty neodýmového kôrového indexu $\text{NCI} = 0,88\text{--}0,97$. Podobne zdanlivé kôrové rezidenčné veky $t_{(\text{DM}_{2\text{st}})} = 1466\text{--}1628$ Ma (obr. 3) poukazujú, že ich magmatický prekursor bol generovaný z ranno až stredno proterozoického kôrového zdroja. Hodnoty NCI, ako aj kôrové rezidenčné veky [$t_{(\text{DM}_{2\text{st}})}$] sú príbuzné karbónskym S- a I-typom granitických hornín ZK (Kohút & Nabelek, 2008), podobne ako aj väčšine hercýnskych granitoidných hornín strednej Európy (Liew & Hofmann, 1988), aj keď karbónske granitické horniny majú nižšie epsilon hodnoty ($\epsilon_{\text{Nd}(350)} \leq 5$) indikujúce uplatnenie sa bázického spodnokôrového materiálu pri ich genéze.



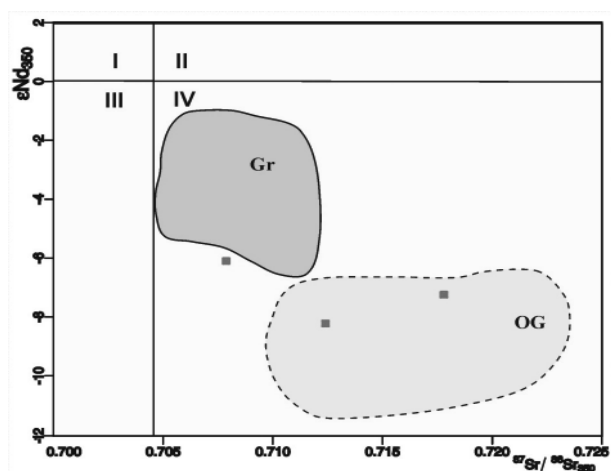
Obr. 3 Diagram modelových $T^{\text{Nd}}_{(\text{DM}_{2\text{st}})}$ vekov OG Žiaru na podklade modelových vekov OG z ZK (Kohút, 2004)

Nové Sr-Nd izotopické dáta z OG Žiaru dopĺňajú izotopickú charakteristiku hornín ZK kryštalinika. Z hľadiska hercýnskej orogenézy tieto horniny poukazujú na ich recyklovaný charakter, nakoľko pôvodné magmatické (granitické) prekursor ortorúl sa tavili vo viacerých etapách od stredného kambria až po vrchné ordovikum. V binárnom izotopickom systéme Sr vs. Nd (obr.4) spadajú priemerné body ortorúl z pohoria Žiar do IV. kvadrantu (Faure, 1986) medzi kôrové horniny s $\text{I}\text{Sr} > 0,705$ a s negatívnymi hodnotami $\epsilon_{\text{Nd}(350)}$, ktoré majú podobné izotopické zloženie ako obdobné OG zo Západných Karpát, aj keď jedna nová vzorka skôr afinuje k hercýnskym granitoidom sokla ZK (Kohút, 2007). Všeobecne OG horniny ZK reprezentujú kambro-ordovické magmatické horniny tavené na severnom okraji Gondwany z dominantne recyklovaných meta-sedimentov.

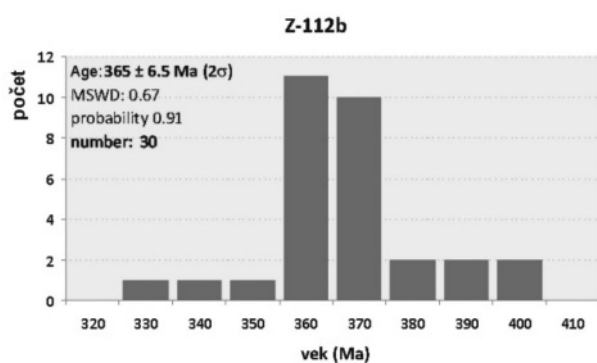
Datovanie ortorúl pohoria Žiar

Pre datovanie ortorulových hornín z pohoria Žiar sme využili jednak metodiku dostupnú na našom pracovisku – EMP datovanie monazitov na prístroji CAMECA SX-100, ako aj U–Th–Pb

datovanie zirkónov na SHRIMP-e vo VSEGEI Sankt Petersburg. Analyzované zirkóny majú na základe katódovej luminiscencie charakter polyštádiálneho rastu s prítomnosťou restitov, starých jadier, ako aj mladších dorastajúcich metamorfo-anatexných lemov. Protomagmatický vek umiestnenia pôvodných granitoidov bolo možné identifikovať na základe bodového datovania jadier zirkónov, ktoré majú veky od 505 Ma do 470 Ma s vekom konkordie cca. 485 Ma. Vek anatexného postihnutia sa dá predpokladať na približne 332 Ma. O veku strižnej deformácie môže napovedať datovanie monazitov na EMP, ktoré indikuje metamorfo/deformačnú udalosť pred 365 Ma (obr. 5).



Obr. 4 Diagram $\epsilon Nd(350)$ vs. $ISr(350)$ s vyznačením polí hornín sokla ZK dokumentujúci kôrový pôvod OG.



Obr. 5 Datovanie monazitov OG z pohoria Žiar.

ZÁVER

Petrologický výskum ortorulových hornín z pohoria Žiar potvrdil existenciu týchto hornín v danej oblasti a ich zhodu s OG horninami iných oblastí ZK. Náš terénny a laboratórny výskum po 100 rokoch opätovne zdokumentoval a preukázal tieto horniny v území, kde boli v ZK prvý krát identifikované a kartograficky vymapované.

Študované OG majú typickú okatú a páskovanú textúru. Petrograficky a geochemicky odpovedajú biotitickým granodioritom až muskoviticko-biotitickým monzogranitom. Ako typické S-typové peraluminózne magmatity boli tavené na severnom okraji Gondwany zo sedimentárneho zdroja na rozhraní kambria a ordoviku. V hercýnskom období boli strižne-deformačne metamorfované vo vrchnom devóne a následne parciálne anatexne postihnuté v spodnom karbóne.

Pod'akovanie: Práca bola hradená z prostriedkov MŽP SR – úloha 19 10 Geologická mapa pohoria Žiar v mierke 1 : 50 000. Časť analýz bola získaná z prostriedkov Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č.: APVV-0549-07.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Faure, G., 1986:** Principles of Isotope Geology. Wiley, New York, 2nd ed., 589 s.
- Kohút, M., 2004:** Ortoruly Západných Karpát – Prehľad poznatkov. Mineralia Slovaca, 36, 3/4, 141–155
- Kohút, M., 2007:** Sr-Nd izotopická charakteristika ortorúl Západných Karpát. Mineralia Slovaca, 39/1, Geovestník 2s.
- Kohút, M., 2012:** Zabudnuté horniny v kryštaliniku pohoria Žiar, alebo granulity v Západných Karpatoch? Mineralia Slovaca, Geovestník, 44/4, 5s.
- Kohút, M. (Ed.), Havrila, M., Filo, I., Maglay, J., Šimon, L., Nagy, A. & Baráth, I., 2013:** Vysvetlivky ku geologickej mape 1 : 25 000, listy 36–131 Ráztočno, 36–133 Handlová (časť) a 35–242 Prievidza (časť) [Žiar – juh]. ČZS – úlohy 19-10 Región Žiar. Manuskript archív ŠGÚDŠ – Geofond Bratislava, 219 strán + 10 Príloh.
- Kohút, M. & Nabelek, P.I., 2008:** Geochemical and isotopic (Sr, Nd and O) constraints on sources for Variscan granites in the Western Carpathians – implications for crustal structure and tectonics. Journal of Geosciences, 53, 307–322
- 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
- Vetters, H., 1909:** Beiträge zur Geologie des Zjargebirges und des angrenzenden Teiles der Mala Magura in Oberungarn. Besonders Abgedruckt aus dem LXXXV. Bande der Denkschriften der mathematisch - naturwissenschaftlichen Klasse der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Wien, 1-60, mit 2 Karten, 6 Tafeln und 4 Textfiguren.

OBSAHY NIEKTORÝCH POTENCIÁLNE TOXICKÝCH STOPOVÝCH PRVKOV VO VIACERÝCH DRUHOCH RASTLÍN FLYŠOVEJ OBLASTI

Martin Kolesár* & Juraj Macek

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

ÚVOD

V rastlinách rastúcich na tzv. „serpentinických“ pôdach centrálno-karpatského paleogénu a magurského flyšového pásma boli zistené zvýšené koncentrácie predovšetkým Cr a Ni (Đurža et al., 2009, Čurlík et al., 2011a). Pôdy, ktoré sa tu vyvinuli obsahujú koncentrácie Cr a Ni prekračujúce limitné hodnoty pre tieto prvky v pôdach SR a bežne sa pohybujú rádovo v stovkách mg.kg⁻¹ (pre Cr 61–1190 mg.kg⁻¹; pre Ni 10–681 mg.kg⁻¹) (Čurlík et al., 2011b). Spolu s nimi indikujú vyššie priemerné koncentrácie taktiež prvky Co, V, Cu, Fe, Mn a ojedinele aj Mo. Tie sú následne poberané biotou v rôznej miere

v závislosti od prvku a druhu rastliny a akumulujú sa v listoch a ihličí.

MATERIÁL A METÓDY

Z typických lesných drevín boli odoberané listy (*Fagus sylvatica* a *Quercus sp.*) v období jún – júl a ihličie (*Picea abies*, *Abies alba* a *Pinus sylvestris*) v máji, júni, júli a novembri. Listy druhu *Taraxacum officinale* boli odoberané v mesiacoch máj až júl. Vzorky boli následne vysušené a pomleté. Analyzované boli v laboratóriách ACME - Analytical Laboratories Ltd., Vancouver (Kanada) metódou ICP-ES, resp. ICP-MS.

prvok	pôdy A - horizont		<i>Fagus sylvatica</i>		<i>Quercus sp.</i>		<i>Picea abies</i>		<i>Pinus sylvestris</i>		<i>Abies alba</i>	
	SV	SR	SV	SR	SV	SR	SV	SR	SV	SR	SV	SR
Cr	171,1	85	1,4	0,597	1,45	0,462	1,4	0,463	1,6	0,519	1,65	0,474
Ni	59	25	10,05	2,92	3,65	3,49	2,55	1,99	3,4	1,86	7,05	3,44
Co	14,2	9	0,09	0,08	0,155	0,123	0,105	0,11	0,16	0,133	0,18	0,199
Cu	22,5	17	8,395	8,76	7,08	7,46	2,35	3,84	3,54	5,33	3,09	5,76
Mn	852	680	700	795	1579	1524	446	807	409	450	931	1492
Fe	30983	26400	85	139	100	109	70	88	100	125	135	136

Tab. 1 Mediánové hodnoty obsahov Cr, Ni, Co, Cu, Mn a Fe v „serpentinických“ pôdach SV Slovenska, pôdach Slovenska (Čurlík & Šefčík, 1999), drevinách rastúcich na „serpentinických“ pôdach SV SR a drevinách SR (Maňkovská, 1996)

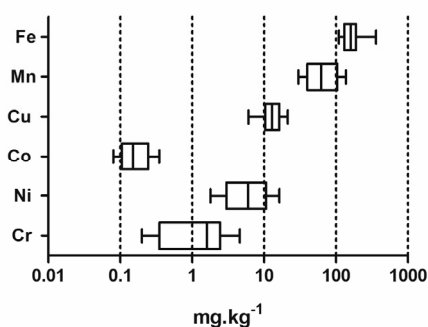
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pôdy v oblasti centrálno-karpatského paleogénu a magurského flyšového pásma vých. Slovenska indikujú vo väčšine prípadov nápadne zvýšené koncentrácie Cr a Ni, ktoré presahujú A limitné hodnoty pre tieto prvky v pôdach SR podľa Rozhodnutia MP SR 531/1994–540. Obsahy Co, V, Cu, Fe, Mn v skúmaných pôdach sú vo väčšine prípadov vyššie ako je stredná hodnota udávaná Čurlíkom a Šefčíkom (1999) pre pôdy SR. Ojedinele však presahujú A limitné hodnoty koncentrácií v pôde. Táto asociácia prvkov je geogénneho pôvodu, čo dokazuje ich rastúca koncentrácia smerom do hĺbky, ako aj celosvetovo známa skutočnosť, že podobné zvýšené obsahy týchto potenciálne toxických stopových prvkov (PTSP) v pôdach sa nachádzajú v oblastiach

s výskytom ultrabázických hornín (Alexander et al., 2007).

Biota osídľujúca tieto pôdy je do istej miery, v závislosti od jednotlivého druhu a špeciácie prvku v pôde, schopná poberať PTSP z pôdneho roztoku. Chróm a nikel sú rastlinami poberané spomedzi vybraných PTSP v najvyššej miere, kobalt je mierne zvýšený, avšak med', železo a mangán sa i napriek vyšším obsahom v pôde neprejavujú zvýšeným obsahom v rastlinách. Častokrát sú ich koncentrácie nižšie ako medián udávaný pre dreviny na Slovensku (Maňkovská, 1996). Obsahy Cr v rastlinách sú v porovnaní s Ni oveľa nižšie, i napriek tomu, že pre pôdy platí opačný trend. Obsahy Co sú nižšie ako pri Cr. Oba prvky sa v pôde vyskytujú prevažne v imobilnej forme, ťažko prístupnej pre biotu, na rozdiel od Ni (Alexander et al., 2007). Nízky obsah Cu, Co a Fe v listoch a ihličí môže byť dôsledkom práve

vysokého obsahu Ni v pôde, ktorý pôsobí ako inhibítor pre transport týchto prvkov do rastliny (Cataldo & Wildung, 1978). Vysoká koncentrácia Cr môže mať inhibičný efekt na transport Cu, Mn, ale aj Ni do pletív rastlín (Samantaray et al., 1998).



Obr. 1 Rozsah koncentrácie Cr, Ni, Co, Cu, Mn a Fe v listoch *Taraxacum officinale* zo skúmanej oblasti (41 vzoriek)

Z pomedzi zástupcov typických lesných drevín prejavil najlepšiu tendenciu poberať Cr a predovšetkým Ni z pôdy buk lesný a jedľa biela (viď tab. 1). Najvyššiu koncentráciu Ni sme pozorovali práve v jedli bielej z Červenej Vody, ktorá v ihličí akumulovala takmer 35 mg.kg⁻¹ tohto prvku. Najviac Ni v listoch buka lesného sme zistili vo vzorke z Pavloviec, ktorá dosahovala hodnotu 21 mg.kg⁻¹. Jedným z vhodných bioindikátorov znečisteného územia môže byť púpava lekárska, ktorá do istej miery celkom ochotne prijíma Cr, Ni a v menšej miere aj Co a ukladá ho do svojich pletív (obr. 1). Štúdie potvrdili významnú koreláciu medzi obsahom viacerých PTSP v pôde a ich obsahov v púpave na znečistených lokalitách, avšak ich akumulácia v rastline je závislá viac od pôdnych vlastností (hodnota pH, obsah organického uhlíka, zrnitosť, atď.) ako od celkovej koncentrácie prvku v pôde (Bini et al., 2012), s čím sa taktiež stotožňujeme v našej štúdiu.

ZÁVER

Serpentinické“ pôdy severovýchodného Slovenska sú charakteristické nielen vysokými koncentraciami Cr a Ni, ale taktiež zvýšenou koncentraciou Co, V, Cu, Fe a Mn. Rôzne druhy rastlín rastúce na týchto pôdach majú rôznu schopnosť translokovať tieto PTSP do seba. Z drevín akumuloval najviac Cr a Ni predovšetkým buk a jedľa. Obsahy Cr, Ni a Co v púpave lekárskej taktiež presahovali koncentrácie, považované niektorými autormi za potenciálne toxické. I napriek vyššiemu obsahu Cu, Fe a Mn v pôde je ich prestup do rastliny obmedzený, čo môže byť spôsobené vysokou koncentraciou Cr a Ni v pôde, ktoré blokujú transport Cu, Fe a Mn do rastlín. Na mobilitu, ako aj transport PTSP do rastliny má

vplyv množstvo faktorov, z ktorých najdôležitejšie sú predovšetkým chemická špeciácia prvku, hodnota pH, zrnitosť pôd, obsah karbonátov a organickej hmoty, prítomnosť oxidov Fe a Mn, ako aj iných prvkov a samozrejme jedinečná schopnosť rastlín prijímať a akumulovať PTSP v rôznej miere v závislosti od druhu.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantom Univerzity Komenského č. UK/412/2013 a grantom VEGA 1/0989/12.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Alexander, E.B., Coleman, R.G., Keeler-Wolf, T., Harrison, S., 2007: Serpentine geoecology of Western North America: Geology, Soils, and Vegetation. Oxford University Press, New York, pp. 528
- Bini, C., Wahsha, M., Fontana, S., Maleci, L., 2012: Effects of heavy metals on morphological characteristics of *Taraxacum officinale* Web growing on mine soils in NE Italy. Journal of Geochemical Exploration, 123, 101–108
- Cataldo, D. A., Wildung, R. E., 1978: Soil and plant factors influencing the accumulation of heavy metals by plants. Environmental Health Perspectives, Vol. 27, 149–159
- Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, E., Milička, J., Komanická, E., 2011: Environmentálne dôsledky geogénnej kontaminácie pôd chrómom a niklom v oblasti Východného Slovenska. Phytopedon (Bratislava), Vol. 10, No. 1, 31–39
- Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, E., Hodossyová, R., Kolesár, M., 2011b: Geogénna kontaminácia chrómom a niklom a „serpentinické“ pôdy v oblasti centrálnokarpatského paleogénu východného Slovenska. Mineralia Slovaca, vol. 43 (4), 365–376
- Čurlík, J. & Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky časť V. – Pôdy, MŽP SR, Bratislava, 99 s.
- Ďurža O., Čurlík J., Jurkovič E., Hiller E., Komanická E., 2009: Niektoré environmentálne implikácie geogénnej kontaminácie pôd vo východoslovenskom flyši. Acta Environmentalica Universitatis Comenianae, Vol. 17, 2, 27–35
- Maňkovská, B., 1996: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť I. - Lesná biomasa, MŽP SR, Bratislava, 115 s.
- Rozhodnutie MP SR č. 531/ 1994 – 540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a o určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok, Vestník MP SR, XXVI, 1, 3–10
- Samantaray, S., Rout, G.R., Das, P., 1998: Role of chromium on plant growth and metabolism. Acta Physiologiae Plantarum, Vol. 20, 2, 201–212

HYDROGEOCHEMICKÉ MAPOVANIE A TVORBA ZÁKLADNÝCH HYDROGEOCHEMICKÝCH MÁP V 3. TISÍCROČÍ

Jozef Kordík* & Igor Slaninka

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava, *jozef.kordik@geology.sk

Úvod

Obdobie posledných rokov sa z hľadiska rozvoja nielen hydrogeochémie nesie v znamení zvýšenej pozornosti k jej výstupom, ale aj v znamení zvýšených nárokov na kvalitu, dostupnosť a reprodukovateľnosť údajov. V období po roku 2000 sú hydrogeochemické práce (mapovanie) regionálneho charakteru na území Slovenska súčasťou rôznych geologických úloh, ktoré zhrnúli Malík a Bím (2009): (a) hydrogeologické prieskumy spojené s výpočtom množstiev podzemných vôd; (b) zostavovanie základných hydrogeologických a hydrogeochemických máp v mierke 1:50 000; (c) zostavovanie účelových hydrogeologických máp a máp kvality prírodných vôd v rámci edície máp geofaktorov životného prostredia taktiež prevažne v mierke 1:50 000; (d) regionálne hydrogeotermálne zhodnotenia perspektívnych oblastí geotermálnych vôd a (e) hydrogeologické prieskumy spojené s výpočtami množstva a vytyčovaním ochranných pásiem minerálnych vôd. V príspevku je pozornosť venovaná hydrogeochemickým prácam spojeným so zostavovaním základných hydrogeologických a hydrogeochemických máp na území Slovenska po roku 2000.

METODICKÉ PRINCÍPY ZOSTAVOVANIA ZÁKLADNÝCH HYDROGEOCHEMICKÝCH MÁP

Základné hydrogeochemické mapy plošne zobrazujú najdôležitejšie kvalitatívne a geochemické charakteristiky podzemných vôd prvého zvodneného kolektora pri povrchu, príp. ďalších významných zvodnených kolektorov uložených hlbšie pod povrchom a sú zostavované v zmysle metodiky Rapanta a Bodiša (2003); resp. záväznej Smernice MŽP SR č. 9/2004. Cieľom základných hydrogeochemických máp je komplexne zistiť, opísať a vyhodnotiť chemické zloženie a kvalitatívne vlastnosti podzemných vôd. S cieľom ujednotiť odovzdávanie výsledkov základných hydrogeochemických máp, Kordík a Slaninka v roku 2005 zostavili záväzný postup, v ktorom je dôraz kladený na jednotnú digitálnu prezentáciu informačnej hodnoty mapových diel. Jednotný postup vychádza z toho, že všetky

základné informácie uvedené v hydrogeochemickej mape je potrebné spracovať vo forme samostatných tematických vrstiev, ktoré sa skladajú z grafických, databázových a popisných digitálnych údajov (Kordík a Slaninka, 2009). Hlavné informačné vrstvy základnej hydrogeochemickej mapy sú:

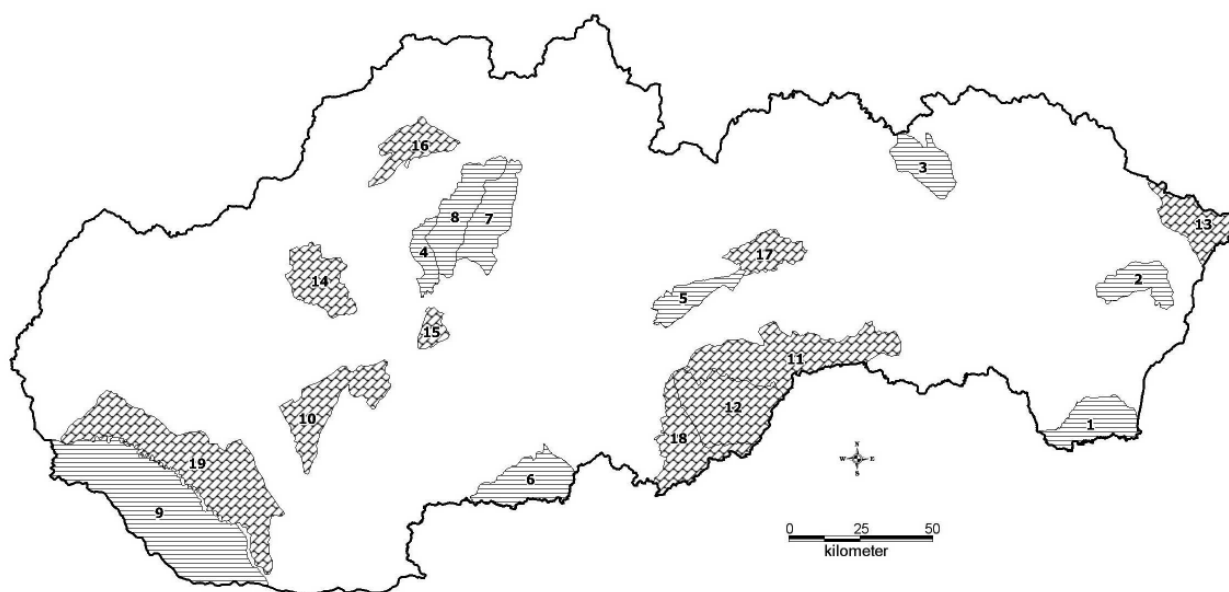
- Kvalitatívne vlastnosti podzemných vôd znázornené farbou v ploche. Vychádzajú z porovnania jednotlivých analýz podzemných vôd s definovanými kritériami v zmysle Nariadenia vlády SR č. 496/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu. Na základe príslušnosti podzemných vôd do definovaných tried kvality sa mapované územie člení na oblasti s rovnakou triedou kvality vôd, pričom definovaných môže byť maximálne 8 tried kvality podzemných vôd (A – najlepšia trieda kvality až H – najhoršia trieda kvality).
- Geochemická charakteristika prostredia obehú podzemných vôd znázornená čiernym rastrom v ploche – vychádza z prírodných daností regiónu a je vyjadrená formou vyčlenenia hydrogeochemických skupín podzemných vôd. Hydrogeochemické skupiny vôd predstavujú oblasti s rovnakými genetickými a chemickými typmi vôd, určitým rozpätím hodnôt celkovej mineralizácie vôd a podobnými vlastnosťami horninového prostredia obehú vôd. Genetické typy vôd vyjadrujú pôvod rozpustných látok vo vode. Rozlišuje sa prírodne (Gazda, 1974) a antropogénne (Rapant, 2001) podmienený pôvod obsahov prvkov a zložiek chemického zloženia v podzemných vodách. Doplňujú sa Gazdovými charakteristikami (napr. A₂ výrazný, S₂(SO₄) nevýrazný, A₂-A₁ prechodný typ podzemnej vody – Gazda, 1972). Chemické typy vôd sú podľa prevládajúcich iónov vyjadrené symbolmi prvkov a zložiek podľa výsledkov chemickej analýzy, napr. Ca-HCO₃ typ. Pri geologickej charakteristike sa uvedie základná charakteristika horninového prostredia a typ priepustnosti zvodneného kolektora.

- Vodohospodárska charakteristika podzemných vôd vyjadruje vhodnosť surovej podzemnej vody z hľadiska jej upraviteľnosti na pitnú vodu. Chemické zloženie podzemnej vody z jednotlivých vzoriek sa porovná s hodnotami medznej koncentrácie uvedenými vo Vyhláške Ministerstva ŽP č. 636/2004 Z.z., ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie kvality vody vo verejných vodovodoch a určí sa kategória ich upraviteľnosti farebným rastrom v ploche.
- Databáza chemického zloženia podzemných vôd je interaktívne priradovaná k bodovým značkám miest odberov vzoriek vôd so

špecifikáciou zdroja odberu vody, typu zdroja a rozsahu analýzy.

PREHĽAD ZOSTAVENÝCH ZÁKLADNÝCH HYDROGEOCHEMICKÝCH MÁP PO ROKU 2000

Po roku 2000 bolo Štátnym geologickým ústavom Dionýza Štúra zostavených 19 dvojlistov základných hydrogeologických a hydrogeochemických máp v mierke 1:50 000 z 19 vybraných regiónov Slovenska. Súčasťou tejto geologickej úlohy je aj príprava informačných podkladov pre prezentáciu výsledkov širšej odbornej verejnosti. Prehľad zostavených základných hydrogeochemických a hydrogeologických máp po roku 2000 je uvedený na obr. 1.



Obr. 1 Základné hydrogeologické a hydrogeochemické mapy v mierke 1:50 000 zostavované ŠGÚDŠ na území Slovenska po roku 2000

Legenda:

Zostavené a aprobované základné hydrogeologické a hydrogeochemické mapy v rokoch 2002 – 2006 (plné citácie jednotlivých máp sú uvedené v prácach Malík et al., 2007, 2009): 1 – Medzibodrožie, 2 – Vihorlat, 3 – Čergov, 4 – Žiar, 5 – Muránska planina, 6 – Ipeľská kotlina, 7 – západná časť Veľkej Fatry, 8 – Turčianska kotlina, 9 – Podunajská rovina - Žitný ostrov a pravobrežie Dunaja

Zostavené základné hydrogeologické a hydrogeochemické mapy v rokoch 2007 – 2013: 10 – Žitavská pahorkatina a Pohronský Inovec, 11 – Slovenský kras, 12 – Rimavská kotlina, 13 – Bukovské vrchy, 14 – Bánovská kotlina, 15 – Žiarska kotlina, 16 – Súľovské vrchy a Žilinská pahorkatina, 17 – Slovenský raj, 18 – Východná časť Cerovej vrchoviny a Gemerské terasy, 19 – Severná časť Podunajskej roviny

PREZENTÁCIA A VYUŽITEĽNOSŤ VÝSLEDKOV

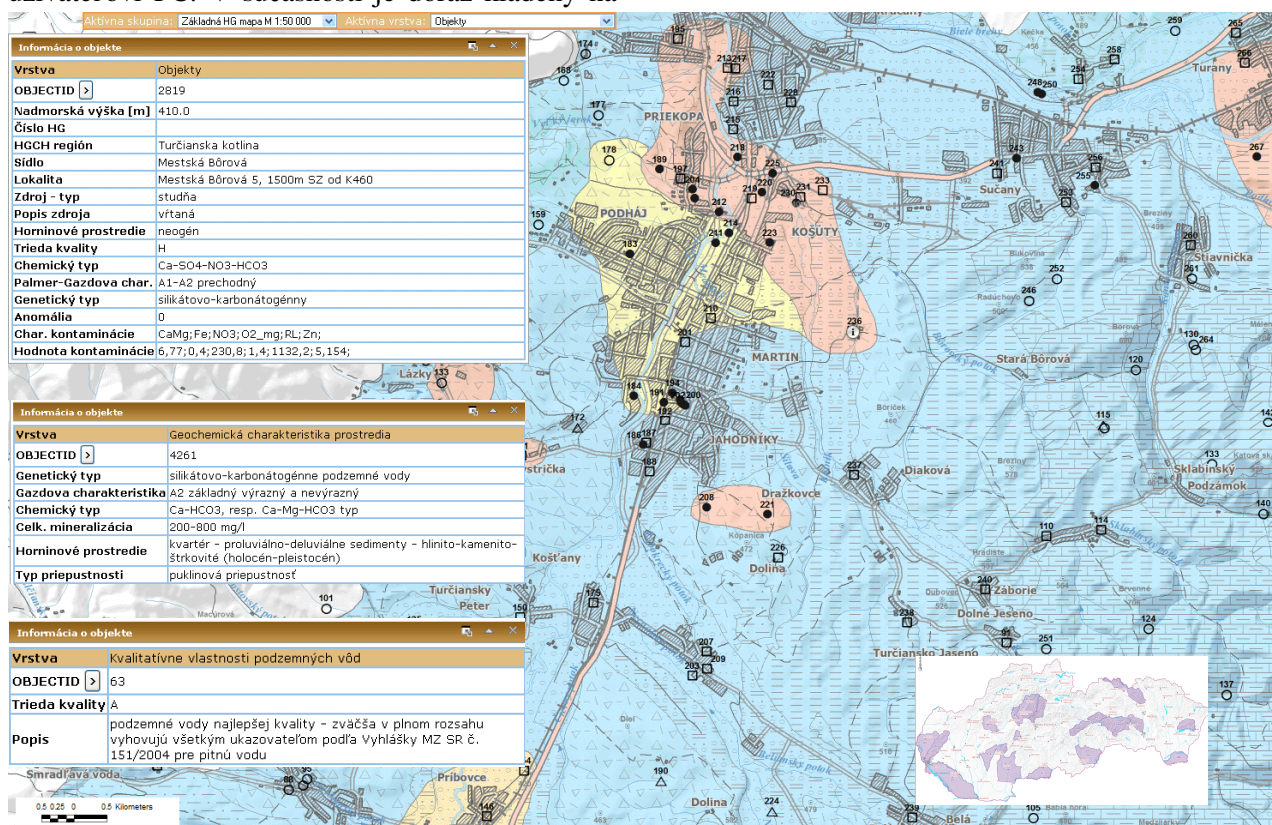
V rámci zostavovania základných hydrogeochemických máp bolo zozbierané veľké množstvo údajov o chemickom zložení a kvalite podzemných vôd (predovšetkým prameňov, vrtov, domových studní a štôlní). Súčasťou hydrogeochemickej mapy sú vysvetlivky obsahujúce: hydrogeochemickú preskúmanosť

územia, charakter reprodukovateľnosti použitého hydrogeochemického dokumentačného materiálu, spôsob spracovania hydrogeochemických údajov, charakteristiku procesov tvorby chemického zloženia podzemných vôd (vrátane antropogénne podmienených faktorov), charakteristiku a klasifikáciu chemického zloženia podzemných vôd, charakteristiku kvalitatívnych vlastností podzemných vôd a charakteristiku území

navrhnutých na ďalšie práce v podrobnejších mierkach. Dôležitou súčasťou interpretácie výsledkov je štatistické spracovanie údajov formou základnej štatistiky, príp. analýzy vzájomných vzťahov vybraných parametrov (napr. korelačná analýza). Dôraz pri štatistickom spracovaní údajov je kladený na rozdelenie súboru dát podľa horninového prostredia obehú podzemnej vody. To znamená, že užívateľ výsledkov má možnosť získať informácie o chemickom zložení a géneze podzemných vôd s obehom v rôznych geologických prostrediach v hodnotenom regióne.

Pôvodný zámer vydávania edície hydrogeologických a hydrogeochemických máp v mierke 1:50 000 na papieri klasickou tlačiarenskou technológiou bol neskôr nahradený úmyslom vydávať tieto mapy na CD nosičoch, a to vo forme relatívne jednoduchého informačného systému (Malík, ed., 2001) dostupného každému užívateľovi PC. V súčasnosti je dôraz kladený na

zverejňovanie informácií zobrazených v základných hydrogeologických a hydrogeochemických mapách na webovom portáli ŠGÚDŠ, mapový server (www.geology.sk, príklad je uvedený na obr. 2). V ľavej časti obrázku sú uvedené základné informácie poskytované užívateľovi. Rozdelené sú na tri okná. Hore sú uvedené informácie týkajúce sa objektov, t.j. zdrojov podzemnej vody (prameň, vrt, studňa, štôlna). V strednom okne sú údaje o geochemickej charakteristike prostredia obehú podzemnej vody a v dolnom okne sú informácie o kvalitatívnych vlastnostiach podzemných vôd. V pravom dolnom rohu je súčasný stav pokrytia spracovaných základných hydrogeochemických máp, pričom zatiaľ v aplikácii chýba 10 regiónov riešených v rokoch 2007-2013 (mapy sú už spracované a do aplikácie budú aktualizované po finálnom oponentskom konaní geologickej úlohy).



Obr. 2 Prezentácia základnej hydrogeochemickej mapy na webovom portáli ŠGÚDŠ, mapový server (www.geology.sk)

Aplikácia predstavuje živý systém a podľa dostupných ohlasov si našla využitie u širšej odbornej verejnosti. Spoločne zostavované dvojlisty základných hydrogeologických a hydrogeochemických máp predstavujú prvotnú podkladovú informáciu o hydrogeologických a hydrogeochemických pomeroch územia, na základe ktorej je možné vykonávať vodohospodárske opatrenia a územnoplánovacie rozhodnutia

zohľadňujúc výskyt a pohyb podzemných vôd, projektovať prieskumné hydrogeologické a hydrogeochemické práce, čerpať vstupné údaje o okrajových podmienkach a hydraulických vlastnostiach hornín pri regionálnych modeloch prúdenia podzemných vôd a transportu kontaminantov a posudzovať stupeň znečistenia podzemných vôd, resp. ohrozenia zdrojov podzemných vôd (Malík et al., 2007). Snahou

ŠGÚDŠ je naďalej rozvíjať prezentovanú aplikáciu podľa námetov a požiadaviek užívateľov. Preto autori príspevku ocenia akúkoľvek spätnú väzbu týkajúcu sa uvedenej problematiky, ktorá by pomohla vylepšovaniu poskytovaných informácií.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Gazda, S., 1972:** Modifikácia Palmerového klasifikačného systému. In: Hydrogeologická ročenka 1970-1971, Bratislava, 122–126
- Gazda, S., 1974:** Chemizmus podzemných vôd Západných Karpát a ich genetická klasifikácia. Materiály z III. Celoslovenskej hydrogeologickej konferencie, Sekcia hydrogeológia, SGÚ Bratislava, 43–50
- Kordík, J., Slaninka, I., 2009:** Zostavovanie základných hydrogeochemických máp na Slovensku, cesta k jednotným digitálnym podkladom. Podzemná voda XV., č.1, 87–99
- Malík, P., Bajtoš, P., Bottlik, F., Černák, R., Kováčová, E., Marcin, D., Michalko, J., Olekšák, S., Scherer, S., Švasta, J., 2007:** Hydrogeologické mapy na území Slovenska – história, súčasnosť a budúcnosť. Podzemná voda XIII, č. 1, 13–28
- Malík, P., Bím, M., 2009:** Regionálne hydrogeologické štúdie na území Slovenska v prvej dekáde 21. Storočia. Podzemná voda XV, č. 1, 16-29.
- Malík, P. (Ed.), 2001:** Hydrogeologické a hydrogeochemické mapy v mierke 1:50 000, regióny: južná časť Záhorskej (Borskej) nížiny, Pezinské Karpaty, SV časť Podunajskej nížiny, východná časť Veľkej Fatry, severná časť Spišsko-gemerského rudohoria, Ľubovnianska vrchovina a Pieniny, Čierna hora. MŽP SR Bratislava, ŠGÚDŠ Bratislava, CD-ROM
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 496 z 8. decembra 2010,** ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu.
- Rapant, S., 2001:** K problematike klasifikácie antropogénne ovplyvnených vôd a hydrogeochemického vyhodnocovania pri environmentálnom monitoringu. Podzemná voda VII., č.2, 181–184
- Rapant, S., Bodiš, D., 2003:** Metodika zostavovania základných hydrogeochemických máp v mierke 1:50 000. Geologické práce, Správy 108, ŠGÚDŠ Bratislava, 11–22
- Smernica MŽP SR č. 9/2004 – 7** na zostavovanie základných hydrogeochemických máp v mierke 1:50 000. Ministerstvo ŽP SR Bratislava.
- Vyhláška Ministerstva životného prostredia SR z 19. novembra 2004,** ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie kvality vody vo verejných vodovodoch. Zbierka zákonov č. 636/2004, 6346–6361.

GEOCHEMIE VAGABUNDNÍCH PLYNŮ VNĚJŠÍ SKUPINY FLYŠOVÝCH PŘÍKROVŮ ZÁPADNÍCH KARPAT NA SEVERNÍ MORAVĚ

Lukáš Kopal

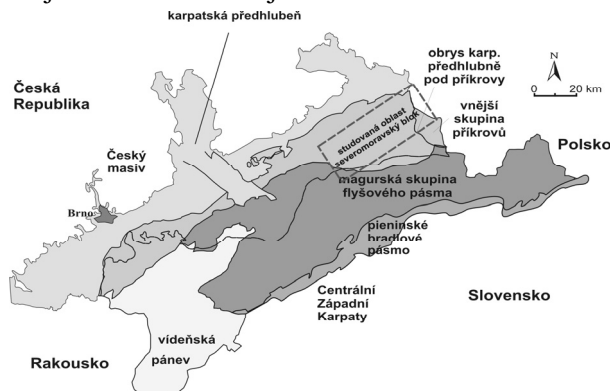
RWE GasStorage, s.r.o., Prosecká 855/68, Praha 9, Česká republika, Lukas.Kopal@rwe.cz

ÚVOD

V rámci geologického průzkumu na uhlí a uhlovodíky byla v oblasti Vnější skupiny flyšových příkrovů Západních Karpat, karpatské předhlubně a autochtonního pokryvu Českého masívu v oblasti severomoravského bloku realizována celá řada vrtů. Byly mimo jiné nalezeny plynové akumulace Žukov, Příbor-Klokočov a Příbor-Jih. Plynová ložiska Příbor-Jih, Příbor-Klokočov se nachází v severomoravské části karpatské předhlubně mezi obcemi Nový Jičín, Příbor a Kopřivnice. Ložisko plynu Příbor-Jih je vázáno na klastické sedimenty karpátu a ložisko Příbor-Klokočov je vytvořeno navíc v karpatských zavrásněných šupinách a v zvětralém povrchu karbonu. Ložiska ačkoliv spolu těsně sousedí, jsou oddělená menšími tektonickými poruchami tvořící svah tzv. příborsko-těšínského hřbetu a postupným vyklínováním jednotlivých písčítých obzorů karpátu na jeho svazích. Jedná se tedy o vícevrstevné ložisko v hloubkách od 350 m do cca 550 m, přičemž jednotlivé hlavní akumulace jsou nejčastěji vázány na plošně rozsáhlé poloklenbovitě struktury. Ložisko Příbor-Klokočov je těženo od konce druhé světové války, ložisko Příbor-Jih bylo nalezeno v šedesátých letech minulého století v rámci uhelného průzkumu. Do dnešní doby bylo tak na ploše ložiska realizováno téměř 250 vrtů, které jednak slouží pro těžbu plynu na ložisku Příbor-Klokočov, tak od sedmdesátých let minulého století k podzemnímu skladování zemního plynu na ložisku Příbor-Jih, dnes podzemního zásobníku zemního plynu Štramberk. Dalším ložiskem zemního plynu na severní Moravě je Žukov poblíž Českého Těšína. I toto ložisko bylo nalezeno záhy po druhé světové válce a postupně odtěžováno po více jak 40 let. Ložisko vzniklo akumulací zemního plynu v bazálních klastických sedimentech spodního badenu, které zde vyplňují deprese na povrchu karbonu, autochtonního karpátu a podložního staroštýrském příkrovu podslezské jednotky. Deprese tvoří dílčí ložiskové celky zvaná pole, které jsou však z větší části navzájem hydrodynamicky propojená. V nadloží ložiska se nachází mladoštýrský příkrov podslezské jednotky a slezská jednotka, podobně jako v případě ložisek Příbor-Jih a Příbor-

Klokočov. Během vrtání takového počtu vrtů na uvedených ložiscích a při jejich postupné otvíře, 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 využitím veškerých dostupných údajů o geologii oblasti (obr. 1) spolu s geochemickými údaji, zjistit zákonitosti a příčiny zjištěných geochemických anomálií ve složení vrstevních fluid a to zejména s ohledem na tzv. vagabundní plyny (shallowgas), které byly zaznamenány v relativně malých hloubkách uložení a které se nacházejí v propustných polohách slezské a podslezské jednotky na celé severní Moravě. Jejich výskyt není důležitý z pohledu jejich využití, ekonomického přínosu, ale spíše jako komplikace a bezpečnostní faktor při vrtání na průzkum, sondy podzemních zásobníků a vrtů pro tepelná čerpadla. Vagabundní plyny jsou uzavřeny v čočkách často pod vysokým tlakem mezi nepropustnými vrstvami příkrovových jednotek a při navrtání mohou způsobit tlakový projev nebo působit obtíže při cementaci pažnicových kolon a narušit tak jejich hermetičnost. Za pomoci korelace karotážních měření a vyhodnocení seismických měření (Kopal, 2009), lze některé rozsáhlejší čočky a šupiny předprojektové fázi identifikovat, z nichž by mohlo vzniknout reálné riziko pro vrtné práce a přizpůsobit tomu pracovní postupy, aby nedošlo k újmě na zdraví a majetku.



Obr. 1 Lokalizace studované oblasti severomoravského bloku v rámci geologických jednotek Západních Karpat a Českého masívu

VZORKOVÁNÍ A ANALÝZA VRSTEVNÍCH FLUID

Většina vzorkového materiálu pochází z obsáhlé databáze protokolů analýz vod a plynů ČGÚ, kterou shromáždil ing. Miroslav Michalíček, CSc. (Michalíček, 1980). Ta byla v 90tých letech převedena do digitální formy, pro další účely zpracování a byla zahrnuta do studie České geologické služby (Müller et al., 1999), zpracované pro společnost Transgas, s.p.. Další analýzy byly získány z vzorkovacích etap zaměřených na hermetičnost skladovacích obzorů, které je standardně prováděno v rámci provozování podzemního zásobníku plynu PZP Třanovice (Kaňa, 2007) a ostatních publikací (Bůzek et al., 1992, Bůzek, 1990, Franců & Bůzek, 2008). Vzorky byly zpravidla získávány během čerpacích pokusů v nezapaženém vrtu nebo na ústí vrtu. Celkem bylo hodnoceno 32 vz. spontánních nebo rozpuštěných plynů.

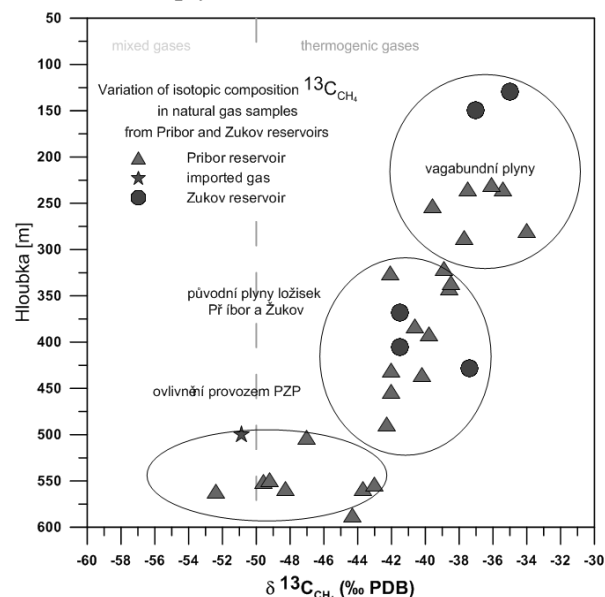
Vzorky rozpuštěných plynů byly analyzovány na tyto složky: C₁-C₇, H₂, N₂, O₂, CO₂, He, Ar vesměs v laboratořích MND. Dále byly některé vzorky analyzovány na stabilní izotopy uhlíku v metanu a deuteria ve vodíku.

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 PLYNŮ

Chemismus vagabundních plynů byl studován v souvislosti s chemismem plynů, které jsou přítomny v ložiscích v jejich podloží a v kontextu širší oblasti severomoravského bloku. Jedná se o zemní plyny složené z 98–91 obj.% metanu s obsahem vyšších alkanů okolo 2–5 obj.%. Zbytek směsi převážně tvoří dusík. Obsahy hélia u původních ložiskových plynů dosahují hodnot v řádech setin obj.%, což neumožňuje využít He jako indikátor přítomnosti skladovaného plynu, v kterém je He obsaženo ve stejné míře. V rámci spodno-miocenních sediment směrem do nadloží v plynech paradoxně narůstá obsah vyšších alkanů na úkor metanu. Ve srovnání s ostatními ložisky karpatské předhlubně se jedná o výraznou odlišnost, kde naopak směrem do nadloží obsah vyšších alkanů poklesává a převažuje metan a dusík. Ve srovnání ložisek Příbor a Žukov původní plyny a plyny z nadloží žukovského ložiska obsahují o poznání méně vyšších alkanů. Pro obě ložiska platí, že dle izotopického složení metanu se jedná spíše o termogenní až smíšené plyny. Tato skutečnost potvrzuje vysoký stupeň uzavřenosti těles, v nichž se vagabundní plyny vyskytují.

Vagabundní plyny mají stejný původ jako původními ložiskovými plyny podložních ložisek jsou termogenní a musely nutně přimigrovat z hlubších pater pánve. Nejsou geneticky spjaty s kontinentálními karbonskými uhelnými vrstvami. V současnosti vlivem intenzivního využívání ložisek Žukov a Příbor-Jih pro podzemní uskladňování importovaného plynu jsou plyny v ložisku z větší míry ovlivněny složením skladovaného plynu (Franců & Bůzek, 2008).



Obr. 2 Izotopické složení metanu ve vztahu k hloubce kolektorů ložisek Příbor a Žukov

ZÁVER

Vzorky plynů se navzájem odlišují svým chemickým složením podle stratigrafie kolektoru, podle příslušnosti do jednotlivých struktur (ker) a míře ovlivnění složení skladovaným plynem tyto odlišnosti lze zhodnotit a využít následovně:

- Původní složení vagabundních plynů se výrazně liší od složení skladovaného plynu, což lze úspěšně využít při kontrole hermetičnosti struktur sloužících pro uskladňování plynu
- Vagabundní plyny svým výskytem v relativně malých hloubkách 150–300m mohou negativně ovlivnit proces vrtání nových sond a integritu stávajících sond, tím že vytvářejí mikrokanálky v tuhnutí cementové směsi a pokud se vyskytnou ve vrstvě pod výrazně vyšším tlakem, mohou ohrozit rovnováhu vrtných kapalin.
- Ve studované oblasti se nachází struktury, z hlediska geochemie vrstevních fluid, které jeví, i přes svoji malou hloubku uložení, známky uzavřenosti.

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

LITERATÚRA

- Michalíček, M., 1980:** Příspěvek ke geochemii zemních plynů československé části vídeňské pánve a Ostravska. Sborník geologických věd, Série ložisková geologie-mineralogie, 133–182
- Bůzek, F., Michalíček, M., Franců, J., Procházková, V., 1992:** Příspěvek ke genezi plynů v oblasti jv. svahů Českého masívu a Západních Karpat.- MS ČGÚ Praha, 80 s.
- Bůzek, F., 1990:** Vyhodnocení přetoku skladovaného plynu v PZP Štramberk do ložiska Klokočov pomocí izotopických analýz. In: Ševčík A., Dobešová J., Fuxa J., Hloušek E., Ješínová J., Kundráthová A., Malíšková N., Papež Z., Večeřa S., Velfl J. Výzkum a aplikace geochemických metod kontroly hermetičnosti PZP. DÚ-01
- Aplikační výzkum indikačních zón na jednotlivých PZP. VUGI, Brno. 152 s.
- Müller, P. 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 Sever. - MS ČGÚ Brno, 325 s.
- Franců, J., Bůzek F., 2008:** Hodnocení geochemického typu a původu plynu v sondách PZP Štramberk. MS ČGS Brno, 28s.
- Kaňá, J., 2007:**Chromatografické a izotopické analýzy delta C13 v metanu a etanu, Zprava o výsledcích. MS Simgeo Brno. 42s.
- Kopal, L., 2009:** Interpretace 3D seismického měření a geologický model PZP Třanovice. MS RWE GasStorage, Praha. 68s.

ZLATO Z OBOHATENÝCH ZÓN NA AU-PORFÝROVOM LOŽISKU BIELY VRCH

Jaroslav Kozák^{1*}, Martin Chovan², Peter Koděra¹, Jaroslav Lexa³, František Bakos⁴

^{1,2} Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava

¹ Katedra ložiskovej geológie, ² Katedra mineralógie a petrológie,

* kozakminerals@gmail.com, kodera@fns.uniba.sk, chovan@fns.uniba.sk

³ Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava, geoljalx@savba.sk

⁴ Eastern Mediterranean Resources - Slovakia s.r.o., Nám. SNP 466/1, Detva, fbakoss@yahoo.com

ÚVOD

Au-porfýrové ložisko Biely vrch pri Detve sa nachádza na severovýchodnom okraji centrálnej zóny stratovulkánu Javorie v oblasti stredoslovenských neovulkanitov Biely vrch je najsevernejším magmaticko-hydrotermálnym systémom v Javorí, viazaným na intrúziu dioritového porfýru umiestneného do andezitového komplexu Starej huty (Hanes et al., 2010; Koděra et al., 2010). Podľa paleogeografickej rekonštrukcie intrúzia bola uložená 500 m pod paleopovrch. Podložie je tvorené hercýnskymi tonalitmi a migmatitmi s množstvom strižných deformácií, pričom v intrúzii je lokálne zachytené vo forme megaxenolitov (Konečný et al., 1998; Hanes et al., 2010).

Materská intrúzia je tvorená amfibolicko-pyroxenickým dioritovým porfýrom, ktorý prechádza do andezitového porfýru v okrajových častiach a apofýzach (Koděra et al., 2010). Pôvodné textúry horniny sú zotreté rozsiahlymi hydrotermálnymi premenami. Najstarším a najvyššie termálnym typom premeny je K-silikátová premena (K-živec, biotit, magnetit/ pyrotit), ktorá v hlbších častiach prechádza do Ca-Na silikátovej premeny (intermediárny až bázičný plagioklas, aktinolit). Ich produkty sú variabilne zatláčané premenou typu strednej argilitizácie (illit, I-S, chlorit, pyrit). Najmladšie sú klinovité zóny pokročilej argilitizácie (pyrofylit, dickit, kaolinit, porézny kremeň ± pyrit, alunit; Koděra et al., 2010).

Na ložisku Biely vrch sa nachádza viacero typov hydrotermálnych žiliek, z ktorých najvýznamnejším typom sú nepáskované a páskované kremenné žily tvoriace výrazný žilník. Výskyt zlata je primárne viazaný na kremenný žilník, avšak zlato sa nachádza len v alterovanom okolí týchto žiliek (Koděra et al., 2010).

Zlato tvorí jediná ekonomicky významnú komoditu na ložisku s vypočítanými zásobami 140,2 Mt rudy s priemerným obsahom 0,57 ppm Au (Hanes et al., 2010).

V tejto práci sme sa snažili doplniť poznatky o zlate na ložisku Biely vrch z hľadiska jeho geochémie, jeho vzťahu k hydrotermálnym alteráciám a asociácie s inými minerálmi.

METODIKA

Študované a analyzované vzorky pochádzajú zo zlatom obohatených (>1 ppm Au) úsekov vrtných jadier DVE-11, DVE-12, DVE-31, DVE-37, DVE-41 a DVE-51.

Primárne mikroskopické štúdium výbrusov zhotovených z odobratých vzoriek bolo uskutočnené v odrazenom a prechádzajúcom polarizovanom svetle.

Na elektrónovo-optické metódy (EDS, WDS, BSE) bol použitý prístroj CAMECA SX-100 na ŠGÚDŠ. Pri meraní boli použité štandardy s ich spektrálnymi čiarami: Al₂O₃ (Al K α), albit (Na K α), ortoklas (Si K α , K K α), GaAs (As L α), forsterit (Mg K α), fayalit (Fe K α), apatit (P K α), barit (S K α), SrTiO₃ (Sr L α), wollastonit (Ca K α), YPO₄ (Y L α), PbCO₃ (Pb M α), LaPO₄ (La L α), CePO₄ (Ce L α), rodonit (Mn K α), TiO₂ (Ti K α), NaCl (Cl K α), LiF (F K α), Cr (Cr K α), Ni (Ni K α), Co (Co K α), Ag (Ag L α), pyrit (Fe K α , S K α), CuFeS₂ (Fe K α), HgS (Hg L α), Au (Au L α), Bi (Bi L α), Bi₂Se₃ (Se K α), ZnS (Zn K α). Používané urýchľovacie napätie pri analýzach bolo 15 kV pre silikátové minerály a sulfáty a 25 kV pre zlato a sulfidy. Používaný vzorkový prúd bol 10, 15 alebo 20 nA. Hrúbka elektrónového lúča bola kvôli výskytu malých minerálnych zŕn pomerne variabilná, od 1 a 2 μ m lúča na meranie drobných zŕn zlata po 5 a 10 μ m použitý hlavne na sulfidy a silikátové minerály.

Práškové celohorninové vzorky na RTG difrakciu pochádzajú zo zón strednej a pokročilej argilitizácie a boli analyzované na difraktometri Philips PW 1710 s Cu lampou na Geologickom ústave SAV v Bratislave. Namerané difrakčné záznamy boli kvantitatívne a kvalitatívne vyhodnocované pomocou počítačového softvéru RockJock (Eberl, 2003). Niektoré vzorky boli merané na

prístroji Bruker D8 Advance v laboratóriu RTG difrakcie SOLIPHA na Prírodovedeckej fakulte UK v Bratislave a kvalitatívne vyhodnotené pomocou softvéru DIFFRACplus EVA.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Študované vzorky so zlatom možno charakterizovať podľa asociácie s prevažujúcim typom premien. V študovaných úsekoch vrtného jadra sa obsahy Au pohybovali v rozsahu od 0,89 po 25,9 ppm Au, v jednom úseku (DVE-11/394-395) však dosahovali až 45,2 ppm Au. Vo všetkých študovaných vzorkách sa zlato vyznačuje homogenitou a priemernou veľkosťou 1–10 µm, avšak líši sa rozdielnymi asociujúcimi minerálmi a rýdzosťou.

Zlato v zóne strednej argilitizácie

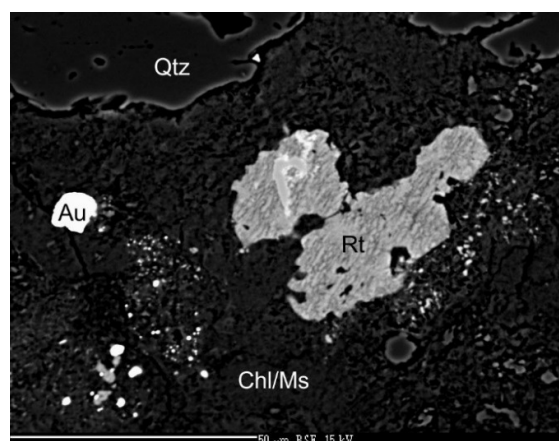
Najhojnejší výskyt zlatých zŕn v študovaných vzorkách pochádza z hornín postihnutých strednou argilitizáciou. Hlavnými alteračnými minerálmi v zónach strednej argilitizácie sú zmes illitu-smektitu s muskovitom a v menšej miere minerály chloritovej skupiny zastúpené prevažne klinochlórom. V malej miere sú zastúpené aj ílové minerály, hlavne kaolinit. Na výpočet teploty vzniku chloritu zo vzorky DVE-37/336,0 m bol použitý chloritový termometer (Cathelineau, 1988), ktorý poskytol teploty vzniku v rozmedzí 232–304°C (priemerná teplota 271°C). Apatit, monazit a zirkón sa vyskytujú v strednej argilitizácii v akcesorických množstvách. Rudná zložka je zastúpená prevažne Fe-Ti oxidmi, hlavne rutilom a ilmenitom, prípadne magnetitom, vzácné aj titanitom. Vo vrte DVE-37 boli pozorované aj zrná rutilu s jadrami obohatenými o niób, až do 5 hm.% Nb. Sulfidy sú zastúpené pyritom, chalko-pyritom, vo vrte DVE-31 aj sfaleritom s vysokým obsahom Fe.

Zrná zlata sa nachádzajú v alterovanej horninovej matrix prevažne v blízkosti kremenných žíl. Jediným pozorovaným prípadom zlata na styku kremennej žilky a alterovanej horniny v študovaných vzorkách je 10 µm veľké zrno zlata vo vzorke DVE-37/336,0. Zlato vystupuje vo forme drobných alotriomorfných zŕn o veľkosti 2–10 µm alebo zriedkavejšie vo forme zhlukov veľmi malých zrníek zlata s veľkosťou pod 2 µm (obr. 1).

Zlato v zóne pokročilej argilitizácie

V študovaných vzorkách typickými minerálmi pokročilej argilitizácie sú kaolinit, alunit, zriedkavejší dickit, pyrofylyt, dumortierit, andaluzit. Akcesoricky sa vyskytoval aj apatit a zirkón. Kremeň tu má vysoké zastúpenie v zónach silicifikácie, hlavne v okolí kremenných žíl. Z rudných minerálov sú zastúpené pyrit a Fe-Ti oxidy. Chalkopyrit je veľmi zriedkavý. Rovnako

ako v prípade strednej argilitizácie je hornina silne prežilkovaná kremennými žilami, avšak v nich sa zlato nenachádza.

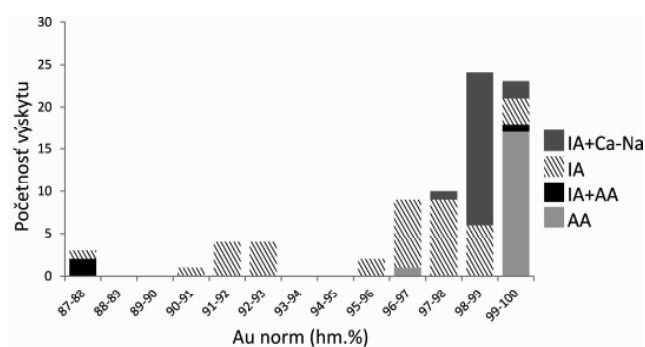


Obr. 1 Zlato v hornine postihnutej strednou argilitizáciou tvorenou zmesou chloritu a muskovitu s Nb-rutilom (DVE-37/338,9)

Zlato v horninách postihnutých pokročilou argilitizáciou zväčša vytvára obvykle drobné alotriomorfné zrná do 5 µm, ktoré sú rozptýlené v premenenej matrix tvorenej prevažne kaolinitom, menej dickitom, prípadne pyrofylytom. Zlato je veľmi vysokej rýdzosti s obsahom zlata 96,94–99,80 hm.% Au, s minimálnou prímiesou striebra 0,08–0,40 hm.% Ag.

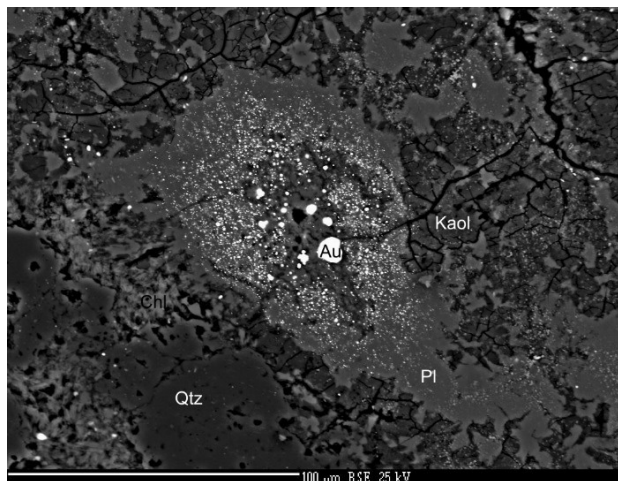
Zlato v zóne Ca-Na silikátovej premeny

V úseku vrtného jadra DVE-11/394-395 m sa zistili mimoriadne vysoké obsahy zlata až 45 ppm Au s viditeľným zlatom. Dioritový porfýr v tomto úseku je postihnutý Ca-Na silikátovou premenou reprezentovanou základným plagioklasom a mladšou strednou argilitizáciou s asociáciou illit, muskovit a chlorit (prevažne klinochlór), ktoré plagioklasy zatlačujú. Porfýr je tu preniknutý sieťou kremenných žíliek dvoch generácií, v ktorých centrálnej časti sa vyskytujú staršie i mladšie alteračné minerály z okolia žíliek.



Obr.2: Histogram početnosti výskytu zlata rôznej rýdzosti vzhľadom k asociujúcej premeny; IA - stredná argilitizácia, AA - pokročilá argilitizácia, Ca-Na silikátová premena (doplnené o údaje z Koděru et al., 2010)

Zlato sa vyskytuje v mladších žilkách najčastejšie vo forme impregnácie v bázičkom hydrotermálnom plagioklase (obr.3), alebo v produktoch jeho hydrotermálnej premeny v illite alebo v chlorite, často v asociácii s Fe-Ti oxidmi alebo v apatite. Analyzované zlato v rôznych hostiteľských mineráloch má vždy vysokú rýdzosť 97,96-99,50 hm.% Au.



Obr. 3: Impregnácia zlata v bázičkom plagioklase vo výplni páskovanej kremennej žily (DVE-11/394-395A)

DISKUSIA

Zlato na Bielom vrchu vo väčšine vzoriek nebolo pozorované v kremenných žilkách, ako je to typické na niektorých iných Au-porfýrových ložiskách (Muntean & Einaudi, 2000; 2001), ale rozptýlené v ich blízkom okolí. To vysvetľuje zistenú súvislosť medzi kremenným žilníkom a zlatým zrudnením (Hanes et al., 2010). Histogram nových analytických údajov zlata doplnený o staršie publikované údaje (Koděra et al., 2010) je znázornený na obr. 2. V porovnaní so staršími údajmi sa takmer všetky nové analýzy zlata vyznačujú vyššou rýdzosťou. Vysoká rýdzosť zlata (nad 99 hm.% Au) v zónach postihnutých pokročilou argilitizáciou súvisí pravdepodobne s rozpúšťaním menej rýdneho zlata fluidami s nízkym pH a jeho neskoršou selektívnou precipitáciou bez Ag. Výrazne nižšia rýdzosť (87-88 hm.% Au) bola zistená len v dvoch vzorkách so zmiešaným typom premeny (stredná + pokročilá argilitizácia; Koděra et al., 2010). Je možné, že nerovnomerné zastúpenie zlata s rôznou rýdzosťou indikuje prítomnosť jeho viacerých generácií (obr.2). Sillitoe (2000) a Palacios et al. (2001) predpokladajú, že zlato s nižšou rýdzosťou na porfýrových ložiskách precipituje počas vyššie termálnych hydrotermálnych procesov. Zistená prítomnosť inklúzií zlata vysokej rýdzosti v hydrotermálnom bázičkom plagioklase na Bielom vrchu však takúto závislosť nepotvrzuje. Nebola tiež pozorovaná závislosť rýdzosti zlata od

asociácie s magnetitom alebo pyritom, ako to popísali Muntean a Einaudi (2000) na juhoamerických Au-porfýrových ložiskách.

Unikátny výskyt bohatej impregnácie zlata v bázičkom hydrotermálnom plagioklase vo výplni kremenných žíl dokumentuje prínos zlata do systému už počas vzniku Ca-Na silikátovej premeny. Mechanizmus jeho precipitácie ako aj jeho extrémnej akumulácie v študovanej vzorke je zatiaľ nejasný, ale pre Au-porfýrové ložiská pravdepodobne nie je ojedinelý. Podobný výskyt bol opísaný aj na Au-porfýrovom ložisku La Colosa v Kolumbii (Garzon, 2011).

Hlavný prínos zlata do systému pravdepodobne súvisí s prítomnosťou magmatických fluid charakteru solných tavenín bohatých na Fe a K, v ktorých koncentrácie zlata dosahovali desiatky ppm Au (Koděra et al., 2013). Je pravdepodobné, že aspoň časť pôvodne precipitovaného zlata bola neskôr remobilizovaná mladšími horúcimi fluidami, zodpovednými za vznik strednej argilitizácie a alteračných zón typu pokročilej argilitizácie. Vysoká rýdzosť zlata (nad 99 hm.% Au) v zónach postihnutých pokročilou argilitizáciou súvisí pravdepodobne s intenzívnym rozpúšťaním relatívne menej rýdneho zlata fluidami s nízkym pH a jeho neskoršou selektívnou precipitáciou bez Ag.

ZÁVER

Zlato na ložisku Biely vrch sa vyskytuje takmer výlučne v alterovaných horninách v okolí kremenných žíliet. Drobné homogénne zrnká zlata sú rozptýlené najmä v zmesi illitu-smektitu alebo v chloritoch v strednej argilitizácii a v ílových mineráloch (kaolinit, dickit) v zónach pokročilej argilitizácie.

Nové analytické štúdium zlata potvrdilo dominantné zastúpenie vysoko rýdneho homogénneho zlata (v priemere 97,11 hm.% Au) a absenciu iných kovov okrem Ag. Hlavný prínos zlata predpokladáme zo solných tavenín bohatých na Fe a K. Bonanzový výskyt zlata s jeho impregnáciami v hydrotermálnom bázičkom plagioklase a jeho alteračných produktoch vo výplni kremenných žíl dokazuje precipitáciu zlata už v skorých vysoko termálnych hydrotermálnych štádiách. Najvyšším stupňom rýdzosti sa vyznačuje zlato z pokročilej argilitizácie, čo by mohlo byť spôsobené remobilizáciou zlata asociujúcimi horúcimi fluidami s nízkym pH.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-0537-10: Ložiskové modely porfýrových systémov so zlatom v stredoslovenských neovulkanitoch a environmentálne aspekty ich ťažby

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cathelineau, M., 1988:** Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of the temperature, *Clay Mineralogy*, 23, 471–485
- Eberl, D.D., 2003:** User's guide to RockJock – A program to determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data. U.S. Geological Survey Open-File Report, 78, 47.
- Garzon, T., 2011:** Discovery of the Colosa gold-rich porphyry deposit. In: *NewGenGold 2011 Conference, Case Histories of Discovery*, 22–23 November 2011, Perth, Western Australia, Louthean Media, Perth, 229–240
- Hanes, R., Bakos, F., Fuchs, P., Žitňan, P., Konečný, V., 2010:** Exploration results of Au porphyry mineralization in the Javorie stratovolcano. *Mineralia Slovaca*, 42, 15–32.
- Koděra, P., Lexa, J., Biroň, A., Žitňan, J., 2010:** Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia. *Mineralia Slovaca*, 42, 33–56
- Koděra, P., Lexa, J., Heinrich, Ch. A., Wälle, M., 2013:** Genéza Au-porfýrových mineralizácií - extrémne magmaticko-hydrotermálne fluidá v plytkých subvulkanických intrúziách. In: *Geochémia 2013*, ŠGÚDŠ Bratislava.
- 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). Bratislava: Geologická služba SR, 473.
- Muntean, J.L., Einaudi, M.T., 2000:** Porphyry Gold Deposits of the Refugio District, Maricunga Belt, Northern Chile. *Economic Geology*, 95, 1445–1472
- Muntean, J.L., Einaudi, M.T., 2001:** Porphyry-Epithermal Transition: Maricunga Belt, Northern Chile. *Economic Geology*, 96, 743–773
- Palacios, C., Hérail, G., Townley, B., Maksae, V., Sepúlveda, F., de Parseval, F., Rivas, P., Lahsen, A., Parada, M.A., 2001:** The Composition of Gold in Cerro Casale Gold-rich Porphyry Deposit, Maricunga Belt, Northern Chile. *The Canadian Mineralogist*, 37, 907–915
- Sillitoe, R.H., 2000:** Gold-Rich Porphyry Deposits: Descriptive and Genetic Models and Their Role in Exploration and Discovery. *SEG Reviews*, 15, 315–345

MINERÁLNE ASOCIÁCIE EPITERMÁLNEJ AU MINERALIZÁCIE V BANI ROZÁLIA (HODRUŠA-HÁMRE)

Alexander Kubač¹, Martin Chovan², Peter Koděra¹, Jaroslav Lexa³, Peter Žitňan⁴

^{1,2} Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava

¹ Katedra ložiskovej geológie, ² Katedra mineralógie a petrológie,

* alexander.kubac@gmail.com, koderap@fns.uniba.sk, chovan@fns.uniba.sk

³ Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava, geoljalx@savba.sk

⁴ Slovenská banská, spol. s r.o., Hodruša-Hámre

ÚVOD

Au-polymetalická mineralizácia je lokalizovaná v centrálnej zóne andezitového štiaavnického stratovulkánu (stredoslovenské neovulkanity), kde vystupuje na subhorizontálnych štruktúrach v prostredí andezitov v tesnom nadloží granodioritu. Je rozčlenená mladšími silmi kremito-dioritových porfýrov a rozsegmentovaná mladšou zlomovou tektonikou. V súčasnej dobe je mineralizácia ťažená Slovenskou Banskou s.r.o. v Rozália bani v Hodruši-Hámroch.

O danej problematike existuje viacero publikácií a záverečných správ. Prvá etapa vyhľadávacieho prieskumu so základnými údajmi o geológii, mineralógii a genéze je zhodnotená v správe Šályho et al. (1994). Kalinaj a Bebej (1992) a Maťo a Bebej (1994) sa podrobne venovali mineralógii a premenám na ložisku. Maťo et al. (1996) uvádza vývojovú schému mineralizácie kde, vyčlenil tri štádiá mineralizácie na bani – mezotermálne, staršie a mladšie epitermálne. Vyhľadávací prieskum ktorým sa overili zásoby smerom na východ s ich výpočtom sú uvedené v správe Šályho et al. (2008).

V predložennom príspevku sme sa zamerali na štúdium vzoriek prístupných v banských dielach zo 14. až 17. obzoru bane Rozália, v súčasnosti ťaženom východnom sektore ložiska. Prezentované sú výsledky štúdia textúr rúd a minerálneho zloženia tejto časti ložiska. Vyčlenili sme hlavné minerálne asociácie a ich relatívny vekový vzťah a identifikovali sme minerály žilnej výplne.

METODIKA

Vzájomné vzťahy minerálov sa študovali a snímali v spätne rozptylených elektrónoch (BSE). Energetickodisperzné (EDS) a vlnovodisperzné elektrónové mikroanalýzy (WDS) zlata, sulfidov, teluridov, silikátov a karbonátov boli vyhotovené mikroanalyzátorom CAMECA SX 100 (ŠGÚDŠ, Bratislava) pri nasledujúcich podmienkach: pre sulfidy, teluridy a zlato: urýchľovacie napätie 25 kV, vzorkový prúd 10 nA, priemer lúča 1-5 μm,

štandardy a ich spektrálne čiary: CuFeS₂ (S Kα, Fe Kα), Cu (Cu Kα), Sb (Sb Lβ), ZnS (Zn Kα), PbS (Pb Mα), Mn (Mn Kα), Cd (Cd Lα), HgS (Hg Lα), InSb (In Lα), Ni (Ni Kα), Co (Co Kα), Bi (Bi Lα), GaAs (As Lα), Au (Au Lα), Ag (Ag Lα), Bi₂Te₃ (Te Lα); nesulfidické minerály: urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 20 nA, priemer lúča 5-9 μm, štandardy: LiF (F Kα), albit (Na Kα), wollastonit (Si Kα, Ca Kα), ortoklas (K Kα), Al₂O₃ (Al Kα), barit (Ba Lα), forsterit (Mg Kα), fayalit (Fe Kα), rodonit (Mn Kα), TiO₂ (Ti Kα), NaCl (Cl Kα), chromit (Cr Kα), Ni (Ni Kα); karbonáty: urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 20 nA, priemer lúča 8 μm, štandardy: Si – ortoklas, Mg – forsterit, Ca – wollastonit, Fe – fayalit, Mn – rodonit, Ba – barit, Al – Al₂O₃, Sr – SrTiO₃. Teplotu vzniku chloritu sme vypočítali pomocou chloritového geotermometra (Cathelineau, 1988).

RTG difrakčné analýzy neorientovaných práškových preparátov sa vykonali na difraktometri Bruker D8 Advance (SOLIPHA, KMP PriF UK, Bratislava) v konfigurácii Theta-2Theta s možnosťou merania v geometrii Bragg-Brentano pri použití Cu antikatódy (λ_α = 1,5406 Å), Ni Kβ filtrov a detektora LynxEye s urýchľovacím napätím 40 kV a prúdom 40 mA. Krok zaznamenávania intenzít bol 0,01° 2θ pri čase 1 s, merný rozsah záznamov 4 – 65° 2θ. Difrakčné záznamy sa spracovali pomocou softvéru Diffrac^{plus} EVA (Bruker, 2010a). Mriežkové parametre boli spresnené pomocou Rietveldovskej metódy v programe Diffrac^{plus} TOPAS (Bruker, 2010b).

VÝSLEDKY

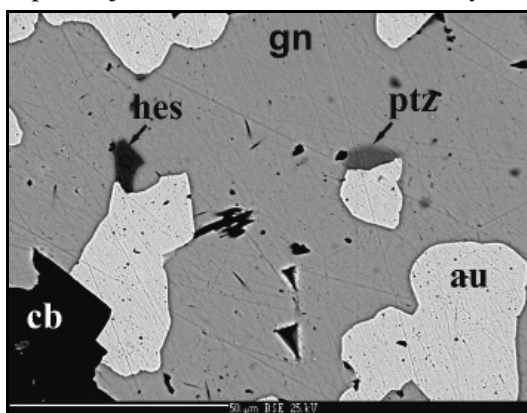
Textúry žilnej výplne

Mineralizácia vytvára v rámci mineralizovaných štruktúr páskovanú a brekciovitú – kokardovitú textúru. Príkladom takýchto textúr je žilná zóna Karolína. Často bývajú úlomky silicifikovaného, sericitizovaného a argilitizovaného andezitu a aj staršieho kremeňa I. (silicitu) tmelené Mn-minerálmi (rodonit, rodochrozit). Tie vytvárajú kokardy okolo brekcií a postupne

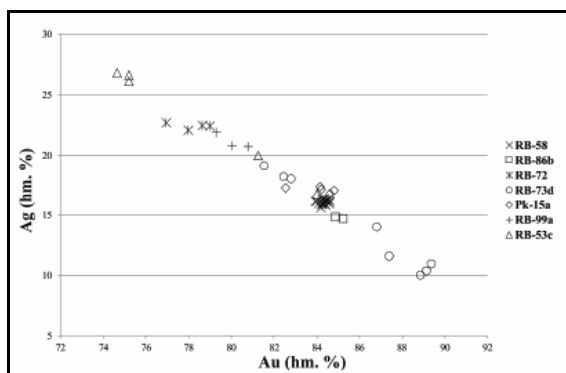
prechádzajú do zóny striedajúcich sa sústredných prúžkov karbonátov, bielo sivého kremeňa II. a sulfidickej mineralizácie variabilnej zrnitosti (sfalerit, galenit, chalkopyrit ± Au). Karbonáty sú pomerne variabilného zloženia (Ca-Mn-Mg-Fe) a rudná mineralizácia v asociácii s nimi často obsahuje zlato. Na niektorých miestach bol spozorovaný ich mohutnejší vývoj. Kokardy sú tmelené mladším mliečno bielym kremeňom III. V iných prípadoch Mn-minerály chýbajú a fragmenty alterovaného andezitu sú tak tmelené z väčšej časti jemnozrnnými sulfidmi.

Podobná situácia je v otvorených puklinách, kde vznikali páskované žily. Tie sú tvorené po okrajoch puklín sulfidickou mineralizáciou alebo opakovaně kryštalizovanými páskami bielo sivého kremeňa II., Mn-minerálov a sulfidov. Stred žíl často vyplňa mliečno biely kremeň III., často drúzovitého charakteru. Drúzy bývajú vyplnené mladšími karbonátmi hnedastej až žltkastej farby, prípadne kaolinitom. Zistili sa aj žilky mliečno bieleho kremeňa IV. hrúbky do 3 cm s tenkými páskami zlata, ktoré pretínajú kremeň III.

V andezite a kremito-dioritovom porfýre boli spozorované aj tenké žilky kalcitu a aj hrubšie žily (do 10 cm) najmladšieho kremeňa V., prechádzajúce miestami do ametystu. Žilky kalcitu často porušujú brekciovo-kokardové textúry.



Obr. 1 Galenit (gn) s inklúziami petzitu (ptz) a hessitu (hes) v asociácii so zlatom (au), karbonáty (cb) - čierne



Obr. 2 Závislosť pomeru Au/Ag v zlate vybraných vzoriek

Opis minerálov

Sfalerit a **galenit** sú najrozšírenejšie rudné minerály na ložisku. Makroskopicky tvoria jemno- až stredneznné agregáty najčastejšie v asociácii s chalkopyritom a zlatom. V odrazenom svetle tvoria hypidiomorfné zrná, pričom sfalerit je rozpučaný a galenit často so zlatom prípadne chalkopyritom v ňom vyplňa dutinky a žilky. Na základe BSE bola vo vzorkách s vysokým obsahom zlata zistená prítomnosť inklúzií oválnych alebo nepravidelných tvarov hessitu a petzitu v galenite. WDS analýzami sfaleritu sa zistil mierne zvýšený obsah Cd (do 0,39 hm. %), Mn (do 0,58 hm. %) a Fe (do 2,54 hm. %). Prítomnosť Cu (do 1,37 hm. %) sa potvrdila iba v jednom prípade (vzorka RB-72). Chemické zloženie galenitu je pomerne stabilné. Priemerný kryštalochemický vzorec sfaleritu a galenitu môžeme napísať ako $(Zn_{0,97}Fe_{0,02})_{0,99}S_{1,02}$ a $Pb_{1,00}S_{1,02}$.

Chalkopyrit makroskopicky vystupuje v jemno- až stredneznnej forme najčastejšie spolu s galenitom a sfaleritom, s ktorými sa prerastá, prípadne vytvára samostatné nepravidelné zrná v kremeňi. Pri terénnom výskume boli spozorované ojedinelé zvýšené akumulácie chalkopyritu oproti ostatným rudným minerálom v rámci páskovaných textúr. Mikroskopicky tvorí hypidiomorfné zrná vo vzájomnej asociácii s galenitom, sfaleritom a pyritom. Spolu s galenitom často vyplňa pukliny a drobné dutinky v sfalerite. Prerastanie sa s metakryštálmi pyritu v kremeňi alebo v galenite je tiež veľmi bežné. Chemické zloženie je stabilné, bez zvýšeného obsahu prímiesí. Priemerný kryštalochemický vzorec chalkopyritu môžeme napísať ako $Cu_{0,99}Fe_{1,01}S_{1,98}$.

Zlato sa vyskytuje vo forme zrn veľkosti niekoľkých μm až po viditeľné zhluky do 1,5 cm v kremeňi alebo s karbonátmi a so sulfidickou mineralizáciou. Mikroskopicky sa zistilo, že najväčšie množstvo zlata vystupuje v asociácii s galenitom ale aj so sfaleritom. Okrem galenitu zlato asociuje s hessitom a petzitom (obr. 1), s ktorým tvorí spoločne zrasty v karbonátoch a kremeňi alebo drobné inklúzie v pyrite. Chemické zloženie (47 analýz) je pomerne variabilné. Najväčšiu prímies predstavuje Ag (od 9,90-26,78 hm. %). Slabo zvýšený obsah sa zaznamenal iba pri Hg (do 0,19 hm. %). Závislosť medzi Au a Ag v jednotlivých vzorkách dokumentuje obrázok 2. Celkový obsah Au v zlatinkách v študovanej časti ložiska sa pohybuje v rozmedzí od 74,66 do 89,37 hm. %. Rýdzosť zlata sa niekedy mení v rámci jednej vzorky (RB-53c, RB-73d) a nemožno v takom prípade vylúčiť viaceré generácie zlata. Najrýdzejšie zlato (820-895) vystupuje v asociácii s Ca-Mn-Mg karbonátmi a rudnými minerálmi.

Rýdzosť Au však môže závisieť aj od priestorového výskytu zlata na dobývaných úsekoch alebo jeho vzťahu k rôznym štruktúrnym fenoménom.

Pyrit je makroskopicky viditeľný najčastejšie vo forme nepravidelných zrn v kmeni prípadne v asociácii s hlavnými rudnými minerálmi alebo ako tenké žilky. Mikroskopicky vystupuje ako hypidio- až alotriomorfné, často kataklázované zrná s galenitom a zlatom. Zriedkavo sa v pyrite v asociácii s Mn-minerálmi vyskytujú drobné inklúzie zlata a teluridov. Najmladšie prevažne idiomorfné metakryštály pyritu sa vyskytujú hlavne v galenite a chalkopyrite. Chemické zloženie je stabilné, bez zvýšeného obsahu prímiesí. Priemerný kryštalochemický vzorec pyritu počítaný na sumu kationov rovných jednej môžeme napísať ako $\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{1.94}$.

Hessit a **petzit** vystupujú vo forme alotriomorfných zrn alebo inklúzií nepravidelného tvaru v galenite ktorý asociuje so zlatom, prípadne s ním vytvárajú zrasty v kmeni alebo karbonátoch. Zriedkavejšie boli spozorované v zrnách pyritu. Priemerný kryštalochemický vzorec hessitu je $\text{Ag}_{1.99}\text{Te}_{1.01}$ a petzitu na sumu rovných štyrom ako $\text{Ag}_{3.04}\text{Au}_{0.96}\text{Te}_{2.01}$.

Kremeň je najrozšírenejší minerál nerudnej výplne na ložisku. V študovanej oblasti bolo spozorovaných viacero typov. Pravdepodobne najstarší kremeň I. tvorí často úlomky spolu s alterovaným andezitom v brekciách v kokardových textúrach. Kokardy, teda obal brekcií sú tvorené pásikmi Mn-minerálov a bielo sivého jemnozrnného kremeňa II. so sulfidmi. Tento tvorí aj páskované žily, v ktorých stredná časť je vyplnená mladším mliečno bielym „jalovým“ kremeňom III., ktorý tmelí aj kokardy. Mliečno biely kremeň IV. bol spozorovaný vo forme žiliek hrúbky do 3 cm s pásikmi zlata a je mladší ako kremeň III. Najmladší kremeň V. často tvorí prechody do ametystu.

Karbonáty sú po kmeni druhou dominantnou zložkou nerudnej výplne. Na študovanom úseku bola potvrdená prítomnosť kalcitu, rodochrozitu, dolomitu, ankeritu a sideritu, pričom ich zastúpenie v rámci dobývaných úsekov je značne variabilné. Vo všeobecnosti karbonáty vystupujú najmä v asociácii s kremeňom v rámci hydrotermálnych štruktúr, pričom lokálne tvoria zvýšené akumulácie (najmä dolomit a rodochrozt). Kalcit často vytvára tenké žilky presekávajúce žilnú výplň ako aj okolité horniny. Pravdepodobne najmladšie karbonáty tvoria výplň drúz v mliečno bielom kmeni. Mikroskopicky tvorí prevažnú časť nerudnej výplne kalcit, ktorý tvorí zrasty s chloritom v kmeni. Niekedy však kremeň chýba

a naopak prevláda dolomit, prípadne ankerit v asociácii s illitom. V miestach intenzívnejšie vyvinutej Mn-mineralizácie prevláda rodochrozt v asociácii s rodonitom a chloritom. Siderit je zriedkavejší. S karbonátmi často asociuje zlato s teluridmi, ktoré vykryštalizovali do voľných priestorov. Prepočítané kryštalochemické vzorce môžeme napísať ako: kalcit $(\text{Ca}_{0.95}\text{Mn}_{0.04})_{0.99}\text{CO}_3$; dolomit $\text{Ca}_{1.01}(\text{Mg}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.09})_{0.98}(\text{CO}_3)_2$; rodochrozt $(\text{Mn}_{0.74}\text{Ca}_{0.22})_{0.96}\text{CO}_3$; siderit $(\text{Fe}_{0.77}\text{Mg}_{0.15}\text{Ca}_{0.12}\text{Mn}_{0.11})_1\text{CO}_3$.

Rodonit bol identifikovaný makroskopicky, pomocou WDS analýz a RTG práškovej difraktometrie. Makroskopicky vystupuje v páskovaných žilách spolu so sulfidickou mineralizáciou a kremeňom, prípadne tvorí lemy okolo fragmentov alterovaného andezitu v brekciivo-kokardových textúrach. Pomocou BSE boli pozorované zrasty s rodochroztom a chloritom a častá prítomnosť oválnych inklúzií zlata a Au-Ag teluridov. Priemerný kryštalochemický vzorec rodonitu môžeme napísať ako $(\text{Mn}_{0.82}\text{Fe}_{0.03}\text{Ca}_{0.16})_{1.01}\text{Si}_{0.99}\text{O}_3$.

K-živce mikroskopicky vystupuje vo forme alotriomorfných zrn v kmeni najčastejšie v asociácii s Mg-Ca-Fe karbonátmi a illitom. Priemerný kryštalochemický vzorec živca je $(\text{Na}_{0.03}\text{K}_{0.93})_{0.96}\text{Al}_{0.97}\text{Si}_{3.03}\text{O}_8$.

Dickit bol identifikovaný RTG analýzou. Makroskopicky tvorí biele jemnozrnné práškovité agregáty nepravidelne rozptýlené v rámci žilnej výplne ako aj okolitých hornín. Mikroskopicky vytvára nepravidelné alotriomorfné zrná v kmeni a karbonátoch.

Illit mikroskopicky tvorí alotriomorfné kryštály v asociácii s Mg-Ca-Fe karbonátmi. Priemerný kryštalochemický vzorec môžeme napísať ako $\text{K}_{0.71}\text{Mg}_{0.12}\text{Al}_{1.84}[\text{Al}_{0.66}\text{Si}_{3.35}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$.

Chlority, identifikované ako klinochlor mikroskopicky tvoria nepravidelné zrasty s kremeňom, kalcitom a Mn-minerálmi (rodonit, rodochrozt). Priemerný kryštalochemický vzorec môžeme napísať ako $\text{Mn}_{0.54}\text{Mg}_{3.25}\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{1.09}[\text{Si}_{3.03}\text{Al}_{0.97}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Vypočítaná teplota kryštalizácie je 235-279 °C (Cathelineau, 1988).

Na základe štúdia textúr a minerálnych asociácií žilnej výplne sa vyčlenili tri mineralizačné štádia. Prvé korešponduje s precipitáciou sivého kremeňa I. (silicitu). V druhom (rudnom) štádiu kryštalizovala Au-polymetalická mineralizácia, tvorená Mn-minerálmi, kremeňom II. s karbonátmi a rudnou mineralizáciou, tvorenou sfaleritom, galenitom, chalkopyritom a menej pyritom, zlatom, hessitom a petzitom. Asociáciu druhého štádia uzatvára mladší mliečno biely kremeň III. a kremeň IV. so

zlatom. Druhé a tretie štádium oddeľuje umiestnenie intrúzie kremito-dioritového porfýru. V treťom štádiu kryštalizovali tenké žilky kalcitu a sieť žiliek variabilnej hrúbky kremeňa V., ktoré prechádzajú cez pyroxenický andezit aj kremito-dioritový porfýr.

ZÁVER

Zlatá mineralizácia vo východnom sektore ložiska na Rozália bani vznikla počas troch mineralizačných štádií. Nerudnú žilnú výplň mineralizovaných štruktúr tvoria viaceré typy kremeňa, Ca-Mn-Mg-Fe karbonáty (kalcit, rodochrozit, dolomit, ankerit a siderit) a silikáty rodonit, illit, chlorit, K-živec a dickit. Hlavnými rudnými minerálmi sú sfalerit a galenit, sprevádzané chalkopyritom, zlatom, pyritom a teluridmi hessitom a petzitom. Sulfidické minerály vystupujú vo forme zhlukov, pásikov, vtrúsených zrn alebo žiliek.

Zlato vytvára mikro- až makroskopické zlatinky alebo vtrúsené zrná v kremeni, karbonátoch alebo v asociácii s hlavnými sulfidmi a teluridmi. Rýdzosť zlata sa pohybuje v rozmedzí od 735–895. Výrazná je afinita zlata ku galenitu. Minerály žilnej výplne vytvárajú brekciovité – kokardové a páskované textúry.

Pod'akovanie: Práca bola podporená agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č. APVV-0537-10 a APVV-VVCE-0033-07.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bruker, 2010a:** DIFFRACplus EVA. <http://www.bruker-axs.com/eva.html>
- Bruker, 2010b:** DIFFRACplus TOPAS. <http://www.bruker-axs.com/eva.html>
- Cathelineau, M., 1988:** Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Miner.*, 23, 471–485
- Kalinaj, M., Bebej, J., 1992:** Mineralogické, petrografické a geochemické štúdium Au mineralizácie na 14. obzore žily Rozália. Čiastková správa. Rukopis, GÚ SAV, Banská Bystrica.
- Maťo, L., Bebej, J., 1994:** Zhodnotenie Au mineralizácie na 14. obzore Rozália bane v Banskej Hodruši. Archív Slovenskej banskej s.r.o. Hodruša-Hámre.
- Maťo, L., Sasvári, T., Bebej, J., Kraus, I., Schmidt, R., Kalinaj, M., 1996:** Štruktúrne kontrolovaná žilná mezotermálna zlato-kremeňová a epitermálna drahokovovo-polymetalická mineralizácia v hodrušskom rudnom poli, stredoslovenské neovulkanity. *Mineralia Slovaca*, 28, 455–490
- Šály, J. et al., 1994:** Záverečná správa a výpočet zásob Hodruša-Rozália žila, Au, VP. Archív GSSR, Bratislava.
- Šály, J. et al., 2008:** Vyhľadávanie telies s drahokovovým zrudnením v okolí ložiska Hodruša-Svetozár. Záverečná správa. Slovenská banská, spol. s.r.o. Hodruša-Hámre.

HODNOTENIE BIOPRÍSTUPNOSTI POTENCIÁLNE TOXICKÝCH STOPOVÝCH PRVKOV V URBÁNNYCH PÔDACH BRATISLAVY POUŽITÍM JEDNODUCHEJ EXTRAČNEJ METÓDY

Lucia Lachká* & Edgar Hiller

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

ÚVOD

Zaťaženie urbánnych pôd potenciálne toxickými stopovými prvkami (PTSP) sa v posledných desaťročiach stáva významným environmentálnym problémom v celosvetovom meradle. Správanie sa PTSP v pôdach je určované predovšetkým formou ich výskytu a fyzikálno-chemickými vlastnosťami samotných pôd (Čurlík a Jurkovič, 2012). Ako najdôležitejšia vlastnosť pôd sa ukazuje pôdna reakcia (pH), pretože ovplyvňuje formy výskytu PTSP a ich mobilitu v pôde a pôdnom roztoku. Mobilné formy PTSP zahŕňujú nešpecificky sorbované, ľahko uvoľniteľné a vodorozpusťné zlúčeniny (Makovníková, 2000). Predkladaná práca hodnotí potenciálnu bioprístupnosť Cu, Zn, Pb, Cd, Hg a As v pôdach detských ihrísk na základe jednoduchej extrakčnej metódy ako aj vzťahy medzi pôdnymi vlastnosťami a obsahmi PTSP použitím vhodných štatistických metód.

METODIKA

Odber pôdných vzoriek z povrchovej vrstvy pôdy (do hĺbky cca 12 cm) v areáloch materských škôlok v Bratislave bol realizovaný v období máj – jún 2012. Celkové obsahy PTSP v pevných vzorkách pôd a v laboratórnych extraktoch boli stanovené v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o. (Spišská Nová Ves) atómovou emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (AES-ICP) pre Cu, Cd, Pb, Zn, atómovou absorpčnou spektrometriou (AAS-AMA) pre Hg a atómovou absorpčnou spektrometriou s generovaním hydridov (HG-AAS) pre As. Pre štúdium bioprístupnosti sa použilo 30 pôdných vzoriek a 10 paralelných meraní pre vylúčenie chyby merania. Na stanovenie mobilných a bioprístupných PTSP bola použitá jednoduchá extrakčná metóda pomocou vodného roztoku CaCl_2 o koncentrácii 0,01 M. K navážke 2 g vysušenej pôdy (frakcia <2 mm) bolo pridaných 20 ml 0,01 M CaCl_2 , premiešavané 3 hod na laboratórnom multirotátore pri 25°C (Novozamsky et al., 1993). Po premiešavaní boli zmerané hodnoty pH suspenzie, následne sa vzorky centrifugovali 10 min pri 4000 ot.min⁻¹ a extrakty boli odoslané na analýzu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

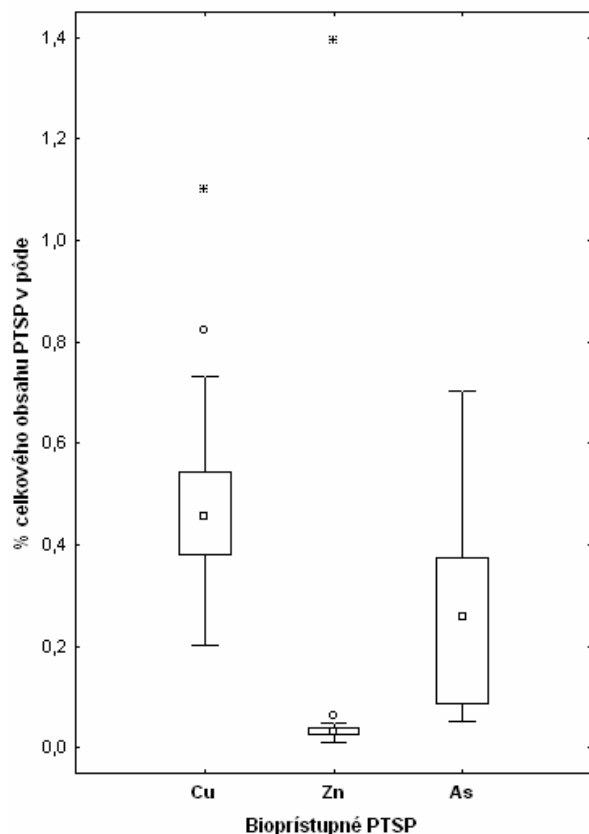
Celkové obsahy PTSP a základné fyzikálno-chemické vlastnosti pôdných vzoriek sú uvedené v tab. 1. Vzorky študovaných pôd sa nachádzajú v širokom rozmedzí pH, pôdy sú slabo kyslé až slabo alkalické. Pre hodnotenie bioprístupnosti PTSP v pôdach bola použitá jednoduchá extrakcia s CaCl_2 (Novozamsky et al., 1993). Priemerné koncentrácie uvoľnenej Cu, Zn a As sú uvedené v tab.1; extrahované podiely Pb, Cd a Hg boli pod detekčným limitom. Medzi extrahovanou koncentráciou Cu a celkovým obsahom Cu v pôde bola zistená pozitívna korelácia ($r = 0,608$), rovnako i pre extrahované obsahy Zn a As k ich celkovým obsahom v pôde ($r = 0,399 - 0,449$).

	MIN	MAX	MED
pH [H ₂ O]	5,88	8,02	7,58
TOC [%]	0,79	3,23	1,84
piesok [%]	39,59	84,73	65,2
prach [%]	11,3	48,42	33,98
íl [%]	0,04	20,02	1,42
Cu _{total} [mg.kg ⁻¹]	10	67	24,5
Zn _{total} [mg.kg ⁻¹]	33	551	92
Pb _{total} [mg.kg ⁻¹]	14	183	26,5
Cd _{total} [mg.kg ⁻¹]	0,1	0,84	0,255
As _{total} [mg.kg ⁻¹]	3,44	11,93	7,78
Hg _{total} [mg.kg ⁻¹]	0,045	0,431	0,134
Cu _{CaCl2} [mg.kg ⁻¹]	0,080	0,180	0,115
Zn _{CaCl2} [mg.kg ⁻¹]	0,025	0,460	0,025
As _{CaCl2} [mg.kg ⁻¹]	0,005	0,070	0,015

Tab. 1 Základné ukazovatele a koncentrácie PTSP pre súbor pôdných vzoriek a extrahované podiely vybraných PTSP

Spomedzi pôdných vlastností bola zistená pozitívna korelácia aj medzi extrahovanými obsahmi Cu, Zn a obsahom pôdneho organického uhlíka (TOC) ($r = 0,428 - 0,475$), negatívna korelácia medzi pôdnym pH a extrahovaným množstvom Cu ($r = -0,439$). Z celkového obsahu PTSP v pôde sa uvoľnilo v priemere 0,46% Cu, 0,03% Zn a 0,26% As (obr. 1). Výsledky sú porovnateľné so štúdiou Luo et al. (2012), ktorí zistili pozitívnu koreláciu pre celkový obsah Cu a extrahované množstvo Cu ($r = 0,679$), negatívnu koreláciu pre extrahované množstvo Cu a pôdne

pH ($r = -0,601$) a zároveň nízke percento uvoľnenia Cu (0,9%) a Zn (2,8%).



Obr. 1 Percento uvoľnenia PTSP k celkovému obsahu PTSP v pôdach

Chlorid vápenatý extrahuje hlavne kovy v pôdnom roztoku a slabo adsorbované vymeniteľné kovy na negatívne nabitých povrchoch pôdnych komponentov. Chemické väzby s Cu sú nestabilné a preto poskytujú ľahko rozpustné formy. Ross (1994) na základe sekvenčných extrakcií zistil, že Cu je mobilná v rozmedzí hodnôt pH 5 – 6. Z toho dôvodu môže byť množstvo uvoľnenej Cu vyššie ako pre As a Zn, pretože tieto prvky sú mobilné vo veľmi kyslom prostredí. Pri zvyšovaní pôdneho pH dochádza k zvyšovaniu sorpčnej schopnosti pôd. To vysvetľuje i nízku mieru uvoľnenia As a Zn do roztoku, nakoľko priemerná hodnota pH použitých pôd v experimente je 7,58.

Spomedzi pôdnych vlastností sa ako ďalší významný faktor vplývajúci na mieru uvoľnenia Cu a Zn do roztoku javí TOC. Kladný vzťah medzi uvoľnenou Cu(Zn) a TOC naznačuje, že pôdna organická hmota podporuje uvoľňovanie týchto kovov do roztoku prostredníctvom tvorby rozpustných organo–kovových komplexov, pretože obsah rozpustenej organickej hmoty v roztoku sa tiež zvyšuje s celkovým obsahom organického uhlíka v pôde.

ZÁVER

Hoci niektoré celkové koncentrácie PTSP v pôdach boli vyššie ako limitné hodnoty pre rizikové prvky v poľnohospodárskej pôde (Z. č. 220/2004 Z.z), zistená bola len nízka miera uvoľnenia Cu, Zn a As z pôdnych substrátov pomocou jednoduchej extrakcie s 0,01M CaCl₂. Ostatné zo študovaných PTSP (Hg, Pb, Cd) sa neextrahovali do vodného roztoku CaCl₂. Ako najvýznamnejšie faktory ovplyvňujúce mieru uvoľnenia PTSP do roztoku sa javia pôdne pH, celkový obsah pôdneho organického uhlíka a celkové koncentrácie PTSP v pôdach.

PodĎakovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 1/0492/11 a Grantom UK/476/2013.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čurlík, J. & Jurkovič, E., 2012: Pedogeochémia. Vysokoškolská učebnica. Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, 228 s.
- Luo, X-S., Yu, S., Li, X-D., 2012: The mobility, bioavailability, and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong. Applied Geochemistry, 27, 995–1004.
- Makovníková, J., 2000: Distribúcia kadmia, olova, medi a zinku v pôde a jej hodnotenie so zreteľom na potenciály a bariéry transportu kovov do rastlín. Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy, Bratislava, ISBN 80-85361-67-1, 126 s.
- Novozamsky, I., Lexmond, T.M., Houbá, V.J.G., 1993: A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy-metals by plants. International Journal of Environmental Chemistry, 51, 47–58.
- Ross, S.M., 1994: Toxic Metals in Soil – Plant Systems. J.Wiley & Sons, New York, 469 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.

KOMPLEXNÝ POHĽAD NA SPELEOGENÉZU HAVRANICKEJ JASKYNE AKO VÝZNAMNÉHO FENOMÉNU PLAVECKÉHO KRASU V MALÝCH KARPATOCH

Tomáš Lánczos¹, Alexander Lačný², Michal Jánošík³, Zuzana Feketeová⁴

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

¹ Katedra geochémie, ² Katedra geológie a paleontológie, ³ Katedra ložiskovej geológie, ⁴ Katedra pedológie

* lanczos@fns.uniba.sk

ÚVOD

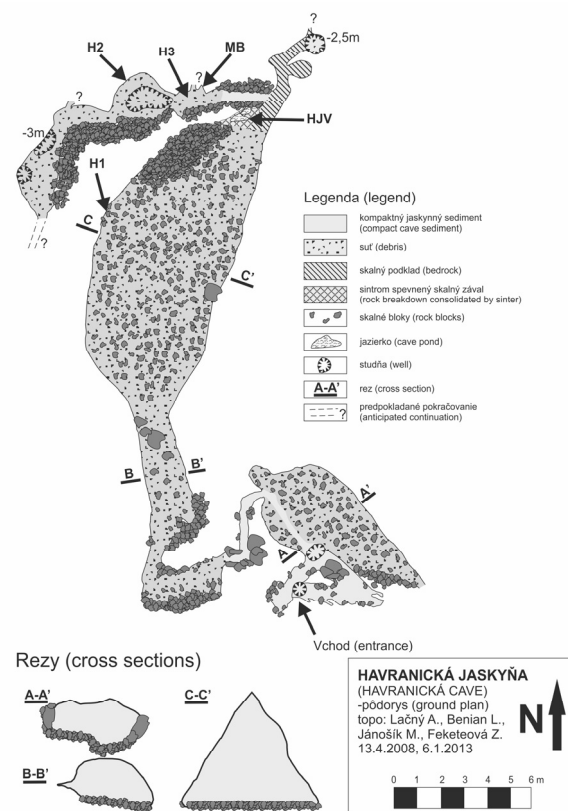
Pre krasové útvary Malých Karpát je typická nevýrazná vyvinutosť, ako podzemných, tak aj povrchových krasových foriem. K ich dokonalejšiemu poznaniu je potrebný komplexný výskum, ktorý v sebe zahŕňa viaceré vedeckých disciplín. Komplexnosť prístupu spočívala v aplikácii metód štruktúrno-geologického, mineralogického, geochemického, ako aj mikrobiologického výskumu. Výskum bol zameraný na objasnenie genézy Havranickej jaskyne a ďalších procesov, ktoré sa na jej vývine podieľajú až po súčasnosť. Havranická jaskyňa leží v nadmorskej výške 585 m. Súčasná známa dĺžka jaskyne dosahuje 95 metrov (obr. 1). Vchod sa nachádza na hrebeni, len niekoľko desiatok metrov východne od kóty Havrania skala (599 m n. m.). Denivelácia jaskyne je 37 metrov. V tesnej blízkosti Havranickej jaskyne sa nachádza jaskyňa v Havranej skale, ktorá má genetický súvis s Havranickou jaskyňou. Oblasť skúmaného územia Havranice a Havranej skaly je tvorená hronikom (Polák et al 2012). Na tomto území je tvorené havranickú kryhou, ktorá je súčasťou považského príkrovu (sensu Havrila in Havrila & Boorová, 2002). Oblasť Havranej skaly, kde sa nachádza jaskyňa je tvorená gutensteinskými vápencami veku ?egej až pelsón. Súvrstvie tvoria čierne a tmavosivé vrstvité vápence a vápencové brekcie. Tvoria komplex hrubý 50 – 100 metrov v pomerne monotónnom vývoji najmä v spodnejších častiach (Polák et al, 2012).

METODIKA

Mapovanie jaskynných priestorov bolo realizované metódou polygónových ťahov za pomoci banskej závesnej súpravy. Štruktúrne merania boli realizované štandardnými metódami terénneho geologického výskumu.

Počas terénnych prác bolo odobraných niekoľko horninových vzoriek z rôznych častí jaskyne. Z časti vzoriek boli vyhotovené zakryté výbrusy, ktoré sme následne podrobili štúdiu pomocou polarizačného mikroskopu. Z horninových vzoriek bola vykonaná tiež RTG prášková

difrakčná analýza orientovaných preparátov a celohorninová analýza. Z jazierka zachytávajúceho skvapovú vodu bola odobraná vzorka vody na fotochemickú analýzu metódou Merck Spectroquant a boli v nej in situ stanovené hodnoty pH, mernej elektrolytickej vodivosti, acidity a alkality. Výsledky stanovení boli použité na výpočet termodynamických rovnováh s pevnou a plynnou fázou, ako aj na zostavenia modelu reakcií prebiehajúcich v študovanom prostredí pomocou softwaru PHREEQC.



Obr. 1 Pôdorys havranickej jaskyne s vyznačenými miestami odberu vzoriek.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Havranická jaskyňa spolu s príahlou Jaskyňou v Havranej skale vznikli na subvertikálnej diskontinuite severojužného smeru, ktorú je možno pozorovať aj na povrchu. Existuje

predpoklad neskoršej aktivity v plio-kvartérnom období. Nie je vylúčené ani tektonické porušenie v skoršom období, keďže zlomy tejto afinity boli registrované v oblasti Malých Karpát v strednom miocéne. Samotné vynorenie Malých Karpát sa udialo vo vrchnom miocéne, preto krasovatenie mohlo nastať až po tejto fáze, najskôr v období pliocénu. Predpokladáme, že hlavná fáza krasovatenia prináleží do kvartérneho obdobia s klímou odlišnou od súčasnej. Striedanie glaciálov a interglaciálov malo za následok akumuláciu zrážok v podobe snehu a pri teplejších interglaciáloch dochádzalo k intenzívnemu otepleniu a k akumulácii vody v krajine ktorá bola neskôr drénovaná karbonátmi kde prispela k ich skrasovateniu. Existuje dôvodný predpoklad, že najväčšia známa sieň v jaskyni (Zbojnícka sieň) pokračuje severným smerom pod sklonom 40–60°, ktorý súvisí s vrstvitosťou vápencov a pokračujúcou subvertikálnou poruchou severného smeru. Pre overenie pokračovania voľných jaskynných priestorov bol v rokoch 2009 a 2010 realizovaný geofyzikálny prieskum použitím metódy elektrickej rezistívnej tomografie, ktorý potvrdil pokračovanie jaskynných priestorov severným smerom (Lačný et al., 2012).

Vody rôznej genézy hrajú vo všeobecnosti mimoriadne dôležitú úlohu pri tvorbe a vývoji krasových fenoménov. Havranická jaskyňa (podľa dosiaľ objavených priestorov) nie je fluvialnou jaskyňou. V tvorbe jaskynných priestorov hrajú primárnu úlohu korozívne procesy odohrávajúce sa na tektonických poruchách. Okrem predispozície horninového masívu vo forme tektonických porúch má podstatnú úlohu pôdny pokryv vyvnutý z lesnej hrabanky nad jaskynnými priestormi. Úloha pôdneho pokryvu spočíva najmä v produkcii CO₂ v dôsledku rozkladu organického detritu, ktorý v podstatnej miere prispieva ku korozívnym vlastnostiam presakujúcich zrážkových vôd. Appelo & Postma (2006) udávajú ako priemernú hodnotu parciálneho tlaku CO₂ v pôdnom vzduchu $P_{CO_2} = 3242 \text{ Pa}$ ($10^{-2.5} \text{ atm.}$). Táto hodnota bola použitá ako vstupný údaj do modelu simulácie reakcií ktoré vplyvajú na chemické zloženie vody v analyzovanej vzorke vody. Chemické zloženie vody je podľa simulácie ovplyvnené najmä rozpúšťacími reakciami gutensteinských vápencov a dolomitu a v malej miere tiež ovplyvnené zvetrávaním anortitu (anortit bol v simulácii použitý ako typický reprezentant alumosilikátových minerálov. Predpokladáme, že v skutočnosti do reakcií vstupujú aj iné alumosilikáty). Chemické zloženie vody v jazierku sa napokon ustálilo na rovnovážnom stave s karbonátovými minerálmi, s ktorými je v kontakte a za parciálneho tlaku $P_{CO_2} = 279 \text{ Pa}$. Túto hodnotu môžeme považovať za

parciálny tlak CO₂ v jaskynnej atmosfére, čo sa však potvrdí až jeho konkrétnymi meraniami. Táto hodnota predstavuje takmer desaťnásobok parciálneho tlaku CO₂ v atmosfére ($P_{CO_2} = 32 \text{ Pa}$).

Zvýšené množstvo CO₂ v jaskynnej atmosfére môže byť spôsobené činnosťou mikrobiálnych procesov, alebo môže predstavovať hlbinný CO₂ migrujúci do jaskynných priestorov po tektonickej poruche. Na základe doterajších poznatkov nie je možné kvantifikovať vplyv týchto zdrojov. Použitá simulácia nedovoľuje presne kvantifikovať vplyv jednotlivých reakcií, aj z toho dôvodu že neboli stanovené koncentrácie alkalických kovov (Na⁺, K⁺, Li⁺) avšak na základe geologickej stavby nepredpokladáme podstatnejší vplyv zvetrávania alumosilikátov. Analyzovaná vzorka vody obsahuje aj menšie množstvo síranového aniónu, ktorý je pravdepodobne dôsledkom oxidácie biogénneho sulfánu, bežne prítomného v gutensteinských vápencoch bohatom na organické zbytky ktoré spôsobujú ich tmavosivé až čierne zafarbenie.

Presakujúce zrážkové vody nemajú iba korozívny vplyv, najmä za podmienok menšieho množstva zrážok sa vyparovaním na stenách jaskynných priestorov. Ich koncentrácia sa zvyšuje až do stavov presýtenie a vyzrážaním karbonátov prispievajú k tvorbe sintrov a speleotém. Istú úlohu má aj voda kondenzovaná na stenách jaskyne zo vzdušnej vlhkosti jaskynnej atmosféry. K vyzrážaniu dochádza pri zvýšenej teplote, keď je teplota povrchu stien v jaskynných priestorov vyššia ako je teplota vzduchu v jaskyni (McDonald et al., 2007). Dôkazom tohoto javu sú prejavy korózie na sintroch a speleotémach. Ku korózii dochádza z toho dôvodu že kondenzovaná voda má v podstate chemické zloženie destilovanej vody a tým pádom je silne nedosýtená voči minerálnym fázam na stenách jaskyne. V dôsledku zvýšeného parciálneho tlaku CO₂ v jaskynnej atmosfére podľa simulácie vo PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013) je iniciálna hodnota pH = 5,1 (za podmienok parciálneho tlaku CO₂ v atmosfére má destilovaná voda hodnotu pH=5,6), čo vo významej miere prispieva ku korozívnym vlastnostiam kondenzátu.

Na základe XRD analýzy a pozorovaní výbrusou polarizačným mikroskopom sme zistili aj silnú kalcifikáciu akumulácií terra rossy svetlohnedočervenej farby, ktoré často vyplňujú voľné priestory v puklinách a v suťoviskách. Obsah kalcitu sa vo vzorkách terra rossy pohyboval od 41 hm.% do 83 hm.% a obsah dolomitu od 0,7 do 48 hm.%, pričom vo vzorke H3 bol obsah kalcitu a dolomitu približne rovnaký. Ďalej boli zaznamenané nízke obsahy ílových minerálov ako illit, chlorit a kaolinit pričom vo vzorke H2 sa

vôbec neprejavili. Medzi akcesorickými minerálmi sa prejavil goethit, gibbsit (H1) a kremeň (H1, H3).

Jaskyne vo všeobecnosti predstavujú extrémne biotopy, ktoré sa vyznačujú obmedzeným množstvom dostupných živín, navyše s trvalým nedostatkom svetla, celoročne štandardnou, pomerne nízkou teplotu a sezónne kolísajúcimi koncentraciami CO₂. Napriek tomu, sa aj v takomto zdanlivo nehostinnom prostredí, vytvorili podmienky pre relatívne bohaté spektrum organizmov, ktoré sú schopné dlhodobo prežívať v takýchto limitujúcich podmienkach a vytvárajú tak vzájomne prepojený trofický reťazec, na ktorého začiatku stoja mikroorganizmy (Seman & Gaálová, 2009). Okrem iného sa dá predpokladať, že mikroorganizmy v jaskynnom prostredí participujú aj na formovaní speleotém (Barton, 2006).

Predbežné výsledky ukázali, že sediment Havranickej jaskyne je osídlený vo väčšej miere baktériami (86,03 % z celkového počtu mikroorganizmov), čo sa však dalo predpokladať vzhľadom na, pre baktérie priaznivú, hodnotu pôdnej reakcie (pH 8,54), ktorú môžeme charakterizovať ako alkalickú. Mikroskopické huby sa v jaskynnom sedimente vyskytujú v menšej miere, determináciou bola dokázaná prítomnosť niektorých druhov rodu *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor*, *Trichoderma*, *Cladosporium*, *Alternaria*, *Stachybotrys* a *Ochroconys*. Celková abundancia pôdnej mikrobioty dosahovala hodnotu 13,9.10 KTJ, z toho vyše 57 % patrilo k r-stratégom (organizmom odolným voči narušovaniu biomasy, uplatňujúcich sa na stanoviskách, kde sú dobré podmienky, ale dochádza k rýchlemu vyčerpávaniu živín). Oproti hodnotám z nadzemných pôdnych vzoriek je veľmi nízka, dokonca niekoľkokrát nižšia ako v silne ekologicky zaťažených substrátoch alebo fyzikálne degradovaných pôdach vystavených stresovým faktorom (Šimonovičová et al., 2012, Feketeová et Mangová, 2012, Feketeová et Hanajík, in press). Zistili sme spolu 8 rodov mikromycétov, z ktorých najpočetnejšie zastúpené boli rody *Penicillium* a *Aspergillus*. Celkovo sme identifikovali 10 druhov mikroskopických húb: *Alternaria alternata*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus versicolor*, *Cladosporium sphaerospermum*, *Mucor hiemalis f. luteus*, *Penicillium digitatum*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium nigricans*, *Stachybotrys cylindrospora*, *Trichoderma atroviride*, v jednom prípade sa nám podarilo určiť len rod *Ochroconys*. Hodnoty koncentrácie uhlíka pôdnej biomasy sa tiež ukázali byť veľmi nízke, aj napriek faktu, že substrát má, pre mikroorganizmy vyhovujúcu, vysokú vlhkosť (45,21 %). Avšak vhodnosť použitej metódy v prípade jaskynných sedimentov by bolo treba

overiť ešte ďalšími analýzami resp. použitím inej metódy na stanovenie pôdnej biomasy.

Pod'akovanie: Príspevok bol vypracovaný s podporou projektu VEGA č. 1/0747/11 „Geo-evidencia krasových foriem a objasnenie genézy závrtovej na vybraných plošinách Malých Karpát“, VEGA č. 1/0712/11 „Geodynamický vývin karpatského strižného koridoru v období kenozoika“ a VEGA č. 1/0156/11 „Biomonitoring mikroskopických húb“. Taktiež je potrebné vysloviť poďakovanie všetkým členom Speleoklubu Trnava, ktorí sa podieľajú na prieskume a mapovaní Havranickej jaskyne, ako aj všetkých krasových javov v oblasti.

POUŽITÁ LITERATÚRA:

- Appelo C.A.J. & Postma D., 2006:** Geochemistry, Groundwater and Pollution. Balkema, Rotterdam, 649 p.
- Barton H. A., 2006:** Introduction to the cave microbiology: a review for the non specialist. Journal of Cave and Karst Studies, 68, 43–54.
- McDonald J., Drysdale R., Hill D., Chisari R. & Wong H., 2007:** The hydrochemical response of cave drip waters to sub-annual and inter-annual climate variability, Wombeyan Caves, SE Australia, Chemical Geology 244, 605–623
- Feketeová Z., Hanajík P., in press:** Mikrobiologické charakteristiky pôd na kalamitných plochách v roku 2011. Zborník príspevkov z konferencie „5th Windstorm Research 2012“, Tatranská Lomnica 23.11.2012
- Feketeová Z., Mangová B., 2012:** Príspevok k poznaniu druhového zloženia panciernikov (Acari: Oribatida) a mikrobiálnej aktivity v pôdach cintorínov. Phytopedon (Bratislava). -ISSN 1336-1120. - Vol. 11, No. 2 (2012), 66–71
- Havrila M. & Boorová D., 2002:** Stop 5.2: Liptovské Matiašovce – profile in the road cut. Pre Congress excursion A. In: Vozár J., Vojtko R. a Sliva, L. (eds.): Guide to Geological Excursion. XVIIth Congress of Carpathian-Balkan Geological Association, Bratislava, Slovak Republic, Geol. Carpath. (Bratislava), 53, spec. iss., 35–38p., fig. A9, A10.
- Lačný A., Putiška R., Dostál I. & Kušnierák D., 2012:** Využitie metódy ERT pri prieskume jaskýň v Havranej skale (Plavecký kras). Slovenský kras, 50/1, 41–60
- Parkhurst D.L. & Appelo C.A.J., 2013:** Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p.

- Polák M., Plašienka D., Kohút M., Putiš M., Bezák V., Maglay J., Olšavský M., Havrila M., Buček S., Elečko M., Fordinál K., Nagy A., Hraško L., Németh Z., Malík P., Liščák P., Madaras J., Slavkay M., Kubeš P., Kucharič L., Boorová D., Zlínka A., Síránová Z. & Žecová K., 2012:** Vysvetlivky ku geologickej mape regiónu Malé Karpaty v mierke 1 : 50 000. MŽP SR, Štátny geologický ústav, 309 p.
- Seman M. & Gaálová B., 2009:** Mikrobiota jaskynnej niky. *Aragonit*, 14(1), 42–45
- Schinner F., Öhlinger R., Kandeler E. & Margesin R., 1993:** *Bodenbiologische Arbeitsmethoden*. Springer-Verlag, Berlin, 389 p.
- Šimonovičová A., Hanajík P., Feketeová Z. & Macháčková L., 2011:** Mikrobiological characteristics of technogenic soil substrate at impoundment dam Slovinky. 16th Conference on Environment and Mineral Processing, Ostrava, Czech Republic., 21–25

GEOCHÉMIA, MINERALÓGIA A MIKROBIOLÓGIA MÄKKÉHO SINTRA V SOKOLOVEJ JASKYNI (JÁNSKA DOLINA)

Tomáš Lánczos^{1*}, Milan Seman², Stanislav Jelen³, Monika Orvošová⁴

^{1,2} Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava

¹ Katedra geochémie, * lanczos@fns.uniba.sk, ² Katedra molekulárnej biológie, , seman@fns.uniba.sk

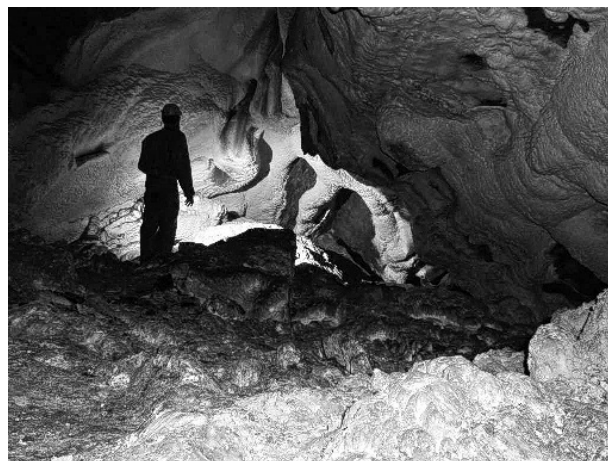
³ Geologický ústav SAV pracovisko Banská Bystrica, Ďumbierska 1, Banská Bystrica, jelen@savbb.sk

⁴ Slovenské múzeum ochrany prírody a jaskyniarstva Ulica 1. mája 38, Liptovský Mikuláš, orvosova@smopaj.sk

ÚVOD

Cieľom nášho výskumu je zistiť a popísať zákonitosti vzniku a vývoja mäkkého sintra v jaskynných priestoroch, ako aj úlohu mikroorganizmov v týchto procesoch.

Mäkký sinter (angl. moonmilk, rockmilk, česky nickamínok) je zvláštny typ speleotémy. Je bielej alebo žltkastej farby, kašovitej a plastickej konzistencie, pripomínajúcej tvaroh. Z mineralogického hľadiska sa jedná o mikrokryštalický agregát kalcitu a ďalších minerálov s vysokým obsahom vody (40–80 %) a je dobre rozoznateľný od ostatných sintrových útvarov. Vo vyschnutom stave je ľahký, pórovitý, kriedovite drobný. Miestami pokrýva steny, strop, sintrové útvary, zriedkavejšie aj podlahu jaskýň. Mäkký sinter je predmetom vedeckého výskumu už od 16. storočia, najmä vďaka jeho lekárskemu využitiu (v dobovej farmakológii známy ako *nihilum album*) a tiež v ľudovom liečiteľstve. Do súčasnosti bolo publikované veľké množstvo literatúry zaoberajúcej sa jeho charakterom, typmi i genézou (napr. Trimmel, 1968; Fisher, 1988, 1992; Onac a Ghergari, 1993, Hill a Forti, 1997, Kosina et al., 2008). Napriek tomu však ešte neboli uspokojivo objasnené všetky okolnosti jeho genézy a rastu. Autori viacerých publikácií sa venovali aj úlohe mikrobioty na ich vzniku. Podľa Žáka et al. (2006) mäkký sinter predstavuje ekologickú nikú pre širšie spektrum mikroorganizmov, medzi ktorými je charakteristická prítomnosť bakteriálnej komunity tzv. r-stratégov (organizmov, ktoré vo svojej životnej stratégii uplatňujú väčší dôraz na rozmnožovanie a mobilitu potomstva, pričom kvalita a konkurencieschopnosť potomstva sú potlačované). Podľa Semana et al. (2009) ich úloha tkvie pravdepodobne v odčerpaní prebytočného CO₂ z kondenzovanej vody na stene jaskyne, dôsledku čoho sa vyzráža CaCO₃. Mikroorganizmy, z ktorých mnohé tvoria slizové puzdrá a zhlukujú sa do agregátov, by mohli následne vystupovať ako kondenzačné, resp. kryštalizačné jadrá v procese kalcifikácie. Táto hypotéza však ešte nebola overená.



Obr. 1 Mäkký sinter v Sokolovej jaskyni (foto P. Holúbek)

Sokolová jaskyňa je fluviokrasová jaskyňa s dĺžkou 1460 m a hĺbkou 30 m. Je to senilná ponorová jaskyňa s aktívnym tokom, situovaná v obalovej jednotke hronika na kontakte s kryštalinikom. Podzemné priestory jaskyne sú vyvinuté v troch horizontálnych úrovniach poprepájaných priepasťami a šikmými chodbami a sú súčasťou horných ponorov riečky Štiavnice v závere Jánskej doliny. Jaskyňa patrí do rozložitého ponoro-vého systému na južných svahoch masívu Ohnišťa. Jaskynný otvor leží na úpätí zrázneho vápencového brala vo výške 899 m, okolo 30 m nad povrchovým tokom Štiavnice. Zvláštnosťou tejto jaskyne a zároveň aj príčinou toho, že bola vybraná ako modelová lokalita pre náš terénny výskum je to, že v takmer celej jaskyni sú stropy, bočné steny a často aj podlahy pokryté hrubou vrstvou mäkkého sintra (obr. 1). Mocnosť sintrového pokryvu je cca do 30 cm, na viacerých miestach bude pravdepodobne mocnosť ešte väčšia.

METODIKA

V priestoroch jaskyne boli na viacerých miestach odobrané vzorky sintra a taktiež skvapovej vody, ako aj vody z podzemného toku. Vzorky sintra boli odobrané za účelom ďalšieho mineralogického, geochemického a mikrobiologického výskumu. Vo vzorkách boli stanovené

rôzne formy výskytu uhlíka IČ spektroskopiou a boli vyhotovené snímky SEM. V súčasnosti prebieha stanovenie stabilných izotopov C a O, výskum aplikáciou Ramanovej spektroskopie, RTG difrakčná analýza, príprava a výskum výbrusov v polarizačnom mikroskope.

Vzorka skvapovej vody bola odobratá z jazierka v strednej etáži jaskyne a z aktívneho toku v najhlbšej úrovni jaskyne. Vo vzorkách vody boli in situ stanovené parametre – pH, merná elektrolytická vodivosť, acidita a alkalita. V laboratóriu Katedry geochémie PRIF UK boli fotometrickou metódou Merck Spectroquant stanovené koncentrácie Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si-SiO₂, Fe, Mn, SO₄²⁻, NO₃⁻ a PO₄³⁻.

Mikrobiologický výskum spočíva v kvantitatívnom determinovaní celkovej mikrobioty, reprezentovanej kultivovateľnými chemoorganoheterotrofnými mikroorga-nizmami. Vzhľadom na špecifitu jaskynných biotopov sme sa sústredili na dominantnú taxonomickú skupinu, ktorú tvoria psychrofilné, resp. psychrotrofné baktérie a mikroskopické huby (mikromycéty). Psychrofilné mikroorganizmy majú optimálnu rastovú teplotu do 20 °C, psychrotrofné ju majú podstatne vyššiu, ale sú schopné rásť aj pri nízkych teplotách. Celková psychrofilná mikrobiota bola stanovená kultivačnou metódou na Plate Count Agar (HiMedia) štandardným postupom. 1 g asepticky odobranej vzorky bol suspendovaný v 10 ml sterilného fyziologického roztoku, z ktorého bolo pripravené desiatkové riedenie až do 10⁻⁸. Z každého riedenia bol odpipetovaný 1 ml a rozotretý po povrchu kultivačného média. Kultivácia mikroorganizmov prebiehala 68 hodín pri teplote 22 °C. Po kultivácii bola stanovená priemerná hodnota počtu mikrobiálnych kolónií z dvoch paralelných Petriho misiek, pričom odčítanie kolónií bolo urobené z riedenia, ktoré malo transparentný profil kolónií (cca od 20 do 300 na miske). Získaná hodnota udáva pravdepodobný počet kultivovateľných heterotrofných mikroorganizmov v jednom grame vzorky.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe IR spektrometrickej analýzy je 89 až 94 hm.% hmoty mäkkého sintra tvorené rôznymi formami CaCO₃ (tab. 1) vytvárajúceho vláknité formy o hrúbke niekoľkých μm (obr. 2). Obsah celkového uhlíka vo vzorkách sa pohybuje v rozmedzí 11,69 až 11,79 hm.%, z toho tvorí príspevok organického uhlíka 0,3 až 1,03 hm.%.



Obr. 2 Vláknité kryštály CaCO₃ na snímke zo skenovacieho elektrónového mikroskopu

Podľa chemickej analýzy vzoriek vôd (tab. 2), odobrané vzorky reprezentujú dva geneticky odlišné typy vôd. Relatívne vysoké hodnoty pH, mernej elektrolytickej vodivosti, koncentrácií Ca²⁺ a HCO₃⁻, ako aj mierne presýtenie voči kalcitu (hodnota indexu nasýtenia voči kalcitu S = 0,34) môžeme považovať za dôsledok rozpúšťania karbo-nátov (vápenca). V tomto štádiu nevieme či ide o vodu kondenzovanú zo vzdušnej vlhkosti na stenách jaskyne, alebo o zrážkovú vodu infiltrovanú do horninového prostredia z povrchu. Na túto otázku budeme môcť odpovedať až na základe obsahu stabilných izotopov H a O.

Vzorka	T (°C)	TC (%)	TOC (%)	TIC (%)	CO ₂ (%)	CaCO ₃ (%)
SO-1	12,8	11,79	1,08	10,71	39,24	89,24
SO-2	7,8	11,68	0,52	11,16	40,89	92,28
SO-4	7,0	11,70	0,65	11,05	40,49	92,07
SO-5	6,5	11,69	0,30	11,39	41,73	94,80

Tab. 1 Výsledky IR spektrometrických stanovení

t – teplota vzduchu

TC - celkový obsah uhlíka

TOC - obsah organického uhlíka

TIC - obsah anorganického uhlíka

CO₂ - obsah karbonátového uhlíka

CaCO₃ - obsah CaCO₃ podľa obsahu karb. uhlíka

Vzorka SO-1 pochádza zo vzdialenosti cca. 7 m od vchodu, vzorky SO-2 a SO-5 z druhej etáže od vrchu, vzorka SO-4 z najspodnejšej etáže, z blízkosti aktívneho vodného toku.

Voda v toku vykazuje naopak skôr vplyv rozpúšťania alumosilikátových minerálov v horninách kryštalínika (nižšie hodnoty pH, mernej elektrolytickej vodivosti, nižšie koncentrácie Ca²⁺ a HCO₃, vyššie koncentrácie Si-SiO₂), odkiaľ tok priteká. Je evidentne výrazne nedosýtená voči karbonátom (hodnota indexu nasýtenia voči kalcitu

S= -1,64), svojim korozívnym účinkom na vápence predstavuje významný speleogenetický faktor.

Celkový počet psychrofilných kultivovateľných mikroorganizmov varíroval v jednotlivých mikrobiologických vzorkách rádovo od 10^4 do 10^6 . Z predbežných výsledkov vyplýva, že naše vzorky sintrov majú mikrobiálnu kolonizáciu a bude možné pristúpiť k detailnejším analýzám na determinovanie druhej špecifity jednotlivých vzoriek použitím tak štandardných ako aj molekulárno-biologických techník.

Piestorová konfigurácia širokých chodieb, ktoré od vchodu prudko klesajú, aj prítomnosť pravdepodobne druhého nepriechodného vchodu v zavale domu suťovisku a tiež prítomnosť aktívneho toku v najspodnejšej úrovni zabezpečujú a urýchľujú cirkuláciu vzduchu a tým vytvárajú dynamický charakter jaskynného systému. Teplotné pomery jaskyne sú silne ovplyvnené vonkajšími teplotami, jednak intenzívnym ohrievaním priestorov za vstupným portálom v lete a jeho ochladzovaním v zime, vytvára pomerne veľký teplotný gradient pozdĺž jaskynných chodieb, ako aj do hĺbky medzi jednotlivými

etážami. Rozdiely v teplotách medzi najteplejším a najchladnejším miestom v čase odberu vzoriek boli vyše 6 °C (tab. 1). Mierne vyššia teplota vody v aktívnom toku ako je teplota vzduchu v jeho okolí, teda v najspodnejšej etáži jaskyne, spôsobuje výpar vody a zvyšovanie relatívnej vlhkosti.

Popisovaný teplotný gradient má pravdepodobne vplyv aj na distribúciu mikroorganizmov, čo naznačuje viac ako trojnásobne vyššie zastúpenie celkového organického uhlíka (TOC) v miestach za portálom jaskyne pri teplote 12,8 °C oproti hlbšej časti pri teplote 6,5 °C (tab. 1).

Faktory ako je dynamika jaskynnej mikroklimy spôsobujúca cirkuláciu aerosolových častíc a mikroorganizmov, časté zmeny teploty a vlhkosti ako v čase, tak aj v priestore sa zjavne podpísali na výnimočnosti výskytu mäkkého sintra v tejto jaskyni. To, že ktorý z horeuvedených faktorov bude kľúčový pre genézu a vývoj mäkkého sintru, aký je samotný mechanizmus vzniku a aká je úloha mikrobioty pri jeho vzniku nám snáď ukáže až interpretácia ďalších výsledkov.

Vzorka	pH	t vody (°C)	K* (μS.cm ⁻¹)	CO ₂ (mg.l ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Si-SiO ₂ (mg.l ⁻¹)	Fe (mg.l ⁻¹)	Mn (mg.l ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg.l ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)
Sv-1	8,03	7,8	340	0,9	50	1,21	ND	0,24	185,44	3	2,66
Sv-2	7,57	8,1	77	0,9	8	5,97	ND	0,04	30,50	15	3,54

Tab. 2: Chemické zloženie vzoriek vôd (Sv-1 – vzorka skvapovej vody, Sv-2 – vzorka vody z aktívneho toku v jaskyni)

* K – merná elektrolytická vodivosť

Pod'akovanie: Príspevok bol vypracovaný s podporou projektu VEGA č. 2/0087/12 „Mineralogický a mikrobiologický výskum špecifických typov sekundárnych minerálnych akumulácií vo vybraných pripovrchových podzemných systémoch Slovenska“.

POUŽITÁ LITERATÚRA:

- Fisher, H., 1988:** Etymology, terminology and an attempt of definition of mondmilch. Nat. Speleol. Soc. Bull., 50, 54–58
- Fisher, H., 1992:** Type locality of mondmilch. Cave Science, 19, 59–60
- Hill, C., Fortí, P., 1997:** Cave minerals of the World. 2nd Ed: NSS, Huntsville, 463 p.
- Kosina, M., Poulová, D., Laichmanová, M., Sedláček, I., Štelcl, J., 2008:** Calcite Moonmilk From Caves in the Moravian Karst: Microbiological and Geological Aspects. In: 16th International Karstological School “Classical Karst”, Karst sediments. Postojna, 80–81

Onac, B. P., Ghergari, I., 1993: Moonmilk mineralogy in some Romanian and Norwegian caves. Cave Science, 20, 107–111

Seman, M., Gaál, E., Sedláček, I., Laichmanová, M., Jeleň, S., 2009: Mikroflóra mäkkého sintra zo slovenských jaskýň. Slovenský kras, 47/1, 101–113

Trimmel, H., 1968: Höhlenkunde. Braunschweig, Vieweg-Verlag, 54–55

Žák, K., Křišťfek, V., Světlík, I., Brom, R., Stehlíková, Z., 2006: Revize výskytu nickamínku ve Velikonoční jeskyni u Týnčan. Český kras 32, 17–25

PRÍNOS MINERÁLNEJ TERMOBAROMETRIE K POZNANIU GENÉZY AU-PORFÝROVÉHO LOŽISKA BIELY VRCH

Jaroslav Lexa^{1*}, Peter Koděra², Patrik Konečný³, Viera Kollárová³, Igor Holický³

¹ Geologický ústav SAV, Dúbravská 9, Bratislava, * geoljalx@savba.sk

² Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie, kodera@fns.uniba.sk

³ Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina, Bratislava, patrik.konecny@geology.sk

ÚVOD

Au-porfýrové ložisko Biely vrch pri Detve vystupuje v centrálnej zóne stratovulkánu Javorie v prostredí andezitov starohutskeho komplexu. Jeho materskou intrúziou je štok amfibolicko-pyroxénického andezitového/dioritového porfýru, ktorého primárny charakter je až do hĺbky 500 m zastretý intenzívnymi premenami porfýrového systému (Hanes et al., 2010; Koděra et al., 2010). Au-mineralizácia sa priestorovo viaže na sieť žiliek kremeňa. Lexa et al. (2012) pred rokom na tejto konferencii zverejnili predbežné výsledky minerálnej termobarometrie realizovanej na vzorkách z vrtu DVE-51 v hĺbkovom intervale 700 – 760 m. Odvtedy sme podstatne rozšírili databázu minerálnych analýz, čo umožňuje presnejšie a spoľahlivejšie stanovenie PT podmienok vývoja magmy materskej intrúzie a samotného porfýrového systému. Súčasne sme odstránili chybu v aplikácii plagioklas-amfibolovej termometrie (zámena hodnôt Mg a Mn vo vstupných dátach amfibolov), ktorá viedla k zdanlivo nižším teplotám a vyšším tlakom.

METODIKA

Základom je optická mikroskopia výbrusov DVE-51/705,8, 710,2, 716,0, 737,3, 748,0, 757,0 a 759,8. Žilky kremeňa boli sledované tiež v celom hĺbkovom rozsahu vrtov DVE-1, 4 a 5A. BSE a CL obrazy, EDS identifikácia minerálov a WDS mikroanalýzy boli realizované na prístroji CAMECA SX-100 v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra. Analýza silikátových minerálov a Fe-Ti oxidov prebehla za štandardných podmienok (pozri Lexa et al., 2012). Ti a Zr pre aplikácie Ti v kremeňi a Zr v rutile termometrie boli merané pri prúde 180 nA súčasne na dvoch spektrometroch v piatich cykloch po 1 minúte, s presnosťou $\pm 8 - 11$ ppm Ti, respektíve 34 ppm. Výber termometrov a barometrov bol daný reliktnými primárnymi magmatickými minerálmi – plagioklasu, ortoklasu, kremeňa, amfibolu, biotitu, magnetitu, ilmenitu a rutilu. Pre stanovenie teploty a tlaku sme použili termometre/termobarometre: plagioklas-amfibol (Holland a Blundy, 1994;

Anderson a Smith, 1995), amfibol (Ridolfi et al., 2010), plagioklas-K-živce (Putirka, 1983), Fe-Ti oxidy (Ghiorso a Evans, 2008), Ti v kremeňi (Thomas et al., 2010; Huang a Audétat, 2010) a Zr v rutile (Tomkins et al., 2007).

VÝSLEDKY

Petrografia dioritového porfýru

Materská intrúzia Au-porfýrového systému Biely vrch je v hĺbke 700 – 760 m reprezentovaná biotiticko-amfibolickým dioritovým porfýrom s výrastlicami amfibolu, biotitu, plagioklasu, titanomagnetitu a zriedkavého kremeňa (Lexa et al., 2012). Výrastlice hnedého amfibolu a biotitu majú vyvinutý výrazný reakčný lem tvorený agregátom plagioklasu, magnetitu, mafického minerálu premeneného na Fe-chlorit (pyroxén?) a zriedkavého ilmenitu. Biotit uzatvára plagioklas a apatit, v amfibole sú uzavreniny plagioklasu, biotitu, magnetitu, ilmenitu, apatitu, K-Cl pargasitu, zriedkavého pyrotitu a skla dacitového až rhyolitového zloženia. V Ti-magnetite sú uzavreniny plagioklasu a apatitu. Výrastlice plagioklasu sú zonálne, často s bázičkajším jadrom, prevládajúcou oscilačnou zonálnosťou a kyslým lemom. Výrastlice kremeňa sú intenzívne korodované. Vo forme mikrovýrastlíc sú akcesoricky zastúpené apatit, Ti-magnetit a ilmenit. Základná hmota porfýru je mikrohypidiomorfné až mikroalotriomorfné zrnité, zložená z kyslého plagioklasu, kremeňa, sporadického K-živca, mafických minerálov nahradených aktinolitom a Fe-chloritom a sporadického magnetitu/ilmenitu. Hornina je variabilne postihnutá premenami.

Katódoluminiscencia

Katódoluminiscencia bola aplikovaná v súvislosti s termobarometriou Ti v kremeňi. Generálne kremenné žilky A-typu vykazujú vysokú intenzitu luminiscencie, zatiaľ čo pre páskované žilky je charakteristická skôr nízka intenzita luminiscencie. V oboch typoch žiliek je však možné identifikovať starší a mladší kremeň s vyššou, respektíve nižšou intenzitou luminiscencie, ako aj prechodné typy, ich vzájomné kríženie, resorbciu, obrastanie a to aj v niekoľkých

cykloch. V základnej hmote porfýru vo vzorkách DVE-5A/57,5 a 118,3 m boli identifikované kremenné „oči“ (agregáty kremeňa deponované z oddeleného magmatického fluida), ktoré vykazujú vysokú intenzitu luminiscencie podobne ako kremeň základnej hmoty porfýru. To je v kontraste s nízkou intenzitou luminiscencie resorbovaných výrastlíc kremeňa.

Termobarometria

Fe-Ti termometria aplikovaná na 52 magnetit-ilmenitových pároch v uzavreninách 9 výrastlíc amfibolu poskytla teploty v intervale 828–626°C, strednú hodnotu $\log f_{\text{O}_2}(\text{NNO}) = 0,84$ a strednú hodnotu aktivity $\text{TiO}_2 = 0,73$. V prípade výskytu odmiešaných lamiel ilmenitu v magnetite sme cestou analýz s priemerom lúča 10–20 mikrometrov získali pôvodné zloženie magnetitov pred odmiešaním ilmenitových lamiel v dôsledku subsolidovej reekvilibrácie. Ďalších 11 meraných párov vykázalo teploty v intervale 606–430 °C.

Aplikácia Fe-Ti termometrie na 49 pároch analýz z výrastlíc Fe-Ti oxidov poskytla teploty v úzkom intervale 700–682 °C, strednú hodnotu $\log f_{\text{O}_2}(\text{NNO}) = -0,06$ a strednú hodnotu aktivity $\text{TiO}_2 = 0,55$.

Vysoká variabilita zloženia magnetitov a ilmenitov uzavretých v žilnom kmeni poukazuje na ich rýchlu nerovnovážnu precipitáciu. Za smerodajné v tomto prípade považujeme údaje vypočítané z ich priemerného zloženia. Výpočet na základe priemerného zloženia 15 drobných magnetitov a 10 ilmenitov vtrúsených v kremennej žilke vzorky DVE-1/101,5 m poskytlo údaje $T = 599^\circ\text{C}$, $\log f_{\text{O}_2}(\text{NNO}) = 0,53$ a $a_{\text{TiO}_2} = 0,69$. Priemerné zloženia 5 magnetitov a 2 ilmenitov uzavretých spolu s fluidnými inklúziami v idiomorfnom kmeni vo vzorke DVE-51/748,0 m poskytlo údaje $T = 408^\circ\text{C}$, $\log f_{\text{O}_2}(\text{NNO}) = 1,16$ a $a_{\text{TiO}_2} = 1,01$.

Zo 76 magnetit-ilmenitových párov reprezentujúcich agregáty v základnej hmote a reakčných lemoch amfibolu a biotitu, len 30 bolo použiteľných pre výpočet. Ostatných 46 párov bolo postihnutých čiastočnou alteráciou ilmenitu. Teploty v intervale 673–374 °C a aktivity TiO_2 v intervale 1,00–0,50 reflektujú vývoj subsolidových a hydrotermálnych procesov. V súlade s teoretickými predpokladmi (Ghiorso a Gualda, 2013) tieto dáta vykazujú výraznú negatívnu koreláciu teploty a aktivity TiO_2 s rovnicou lineárnej regresie $a_{\text{TiO}_2} = 1,466 - 0,00126 \cdot T(^{\circ}\text{C})$. Regresia je v súlade s vyššie uvedenými hodnotami z SiO_2 žiliek.

Plagioklas-amfibolová termobarometria bola aplikovaná na kontakty výrastlíc a uzavreniny plagioklasu v amfibole. Celkove bolo zmeraných

68 analýz plagioklasov a 80 analýz amfibolov na 34 zrnách či zrastoch. To umožnilo kombináciou vypočítať teplotu a tlak pre 180 párov. Teploty vypočítané podľa algoritmov Andersona a Smitha (1995) varírujú v intervale 901–807 °C, so strednou hodnotou 861 °C, a smerodajnou odchýlkou 20,3 °C. Vypočítané tlaky varírujú v intervale 3,1–0,04 kbar so strednou hodnotou 1,4 kbar a smerodajnou odchýlkou 0,76 kbar. Dáta vykazujú výraznú negatívnu koreláciu teploty a tlaku, čo je v rozpore s pozitívnou koreláciou termometra Hollanda a Blundyho (1994), ktorý je základom algoritmov Andersona a Smitha (1995). Jedná sa zrejme o metodický artefakt, čo potvrdzuje rozšírenie výsledkov do oblasti neprijateľne nízkych tlakov a opačná (pozitívna) korelácia teploty a tlaku v amfibolovej termobarometrii podľa algoritmu Ridolfiho et al. (2010).

Amfibolová termobarometria podľa algoritmu Ridolfiho et al. (2010) bola aplikovaná na 80 analýz amfibolov z 34 zrn totožných s analýzami amfibolov použitých pre plagioklas-amfibolovú termobarometriu. Vypočítané teploty varírujú v intervale 911–838 °C, so strednou hodnotou 880 °C, a smerodajnou odchýlkou 17,8 °C. Tlaky vykazujú hodnoty 3,37–1,55 kbar so strednou hodnotou 2,53 kbar a smerodajnou odchýlkou 0,38 kbar. Hodnoty fugacity kyslíka $\log f_{\text{O}_2}(\text{NNO})$ sú v intervale 0,89 až -0,13, so strednou hodnotou 0,22 a smerodajnou odchýlkou 0,23. Interpretované obsahy vody v koexistujúcej tavenine sú 6,5–4,0 hm%, so strednou hodnotou 5,8 hm% a smerodajnou odchýlkou 0,45 hm%.

Dvojživcová termometria bola aplikovaná celkove na 64 pároch plagioklasu a koexistujúceho K-živca, z toho 17 zo základnej hmoty, 19 v intergranulárnych priestoroch kremennej žily vo vzorke DVE-51/757,0 m, 8 v žilkách v asociácii s Cl-K-Fe amfibolom, respektíve apatitom a chloritom a 20 v asociácii so sekundárnymi minerálmi premien. Teploty párov v základnej hmote varírujú v intervale 751–528 °C, intergranulárne páry kremennej žily poskytli teploty v intervale 688–398 °C, páry v žilkách sú v intervale 619–432 °C a páry asociujúce so sekundárnymi minerálmi premien varírujú v intervale 725–386 °C.

Zr v rutile termometria bola aplikovaná na 25 zrnách rutilu, reprezentujúcich agregáty v premenenej základnej hmote a reakčných lemoch amfibolu (7 vzoriek), 4 zrná uzavreté v kmeni dvoch žiliek a 3 zrná uzavreté vo výrastlici plagioklasu. Rutily premenenej základnej hmoty a reakčných lemov amfibolu poskytli teploty 612–<480 °C (detekčný limit Zr), rutily žiliek vykazujú

teploty v intervale 611–580 °C a rutily v plagioklase teploty v intervale 862–853 °C.

Ti v kremeni termometria bola rozsiahle aplikovaná na kremene žiliek, základnej hmoty, kremenných „očí“ a korodovaných výrastlíc. Pre výpočet teplôt termometra Ti v kremeni existujú dve rozdielne kalibrácie. Zatiaľ čo kalibrácia Thomasa et al. (2010) odráža relatívne rýchly rast vedúci k vyšším Ti koncentráciám, kalibrácia Huanga a Audétata (2012) odráža skôr pomalý rast vedúci k nižším Ti koncentráciám a teda k vyšším interpretovaným teplotám pri danej koncentrácii Ti. Kalibráciu Thomasa et al. (2010) aplikujeme v prípade kremeňa žiliek precipitujúcich v podmienkach náhle dekompresie, kalibráciu Huanga a Audétata (2012) v prípade pomaly rastúcich kremeňov kremenných „očí“, základnej hmoty a korodovaných výrastlíc. Výsledky termometrie sú prirodzene závislé na zvolenej aktivite TiO_2 . Táto však nie je konštantná. Výsledky Fe-Ti termometrie (pozri vyššie) nám ukazujú, že v súlade s teoretickými predpokladmi (Ghiorso et al., 2013) aktivita TiO_2 negatívne koreluje s teplotou približne podľa rovnice lineárnej regresie $a\text{TiO}_2 = 1,466 - 0,00126 \cdot T(^{\circ}\text{C})$. Túto skutočnosť sme zohľadnili pri výpočte teplôt iteráciou v 4 krokoch. Súčasne sme v kalibrácii Thomasa et al. (2010) uplatnili korekčný faktor tak, aby kalibračná krivka prechádzala dvomi Fe-Ti termometriou fixovanými bodmi a to $T = 599^{\circ}\text{C}$, $a\text{TiO}_2 = 0,69$ a $T = 410^{\circ}\text{C}$, $a\text{TiO}_2 = 1,00$. Interpretované teploty dobre korelujú s CL luminiscenciou.

Teploty žilného kremeňa varujú od teplôt tesne pod solidom dioritového porfýru po $>380^{\circ}\text{C}$. Najvyššie teploty korešponujú s najstaršími žilkami v hlbkej časti vrtu DVE-51, pre ktoré sú charakteristické uzavreniny silikátových a soľných tavenín. Vyššia frekvencia hodnôt v intervale 650–590 °C je charakteristická pre kremene A-typových žiliek. Početné kremene s teplotami pod 380 °C sú charakteristické pre páskované kremenné žilky.

Pre kremene kremenných „očí“ a základnej hmoty sme použili kalibráciu Huanga a Audétata (2012) pri $a\text{TiO}_2 = 0,5$, ktorá vyplýva z regresie dát Fe-Ti termometrie. Interpretované teploty kremenných „očí“ (14 meraní s vylúčením jednej extrémnej hodnoty) varujú v intervale 896–820 °C, so strednou hodnotou 867 °C a smerodajnou odchýlkou 20,8 °C. Teploty kremeňov základnej hmoty (35 meraní) varujú v intervale 888–708 °C.

Ti-kremeňová barometria. Obsahy Ti v kremeni korodovaných výrastlíc je možné využiť ako barometer ak fixujeme teplotu na základe iného termometra. V našom prípade použijeme strednú teplotu plagioklas-amfibolovej a amfibolovej termobarometrie 870 °C, a dve alternatívy aktivity

TiO_2 , ktoré korešponujú Fe-Ti oxidom uzavretým v amfibole (0,73), respektíve výrastliciam Fe-Ti oxidov (0,55). Prvej alternatíve odpovedá tlak 7,3 kbar, druhej alternatíve tlak 4,9 kbar.

DISKUSIA A ZÁVERY

Prítomnosť korodovaných výrastlíc kremeňa s interpretovanými tlakmi kryštalizácie okolo 4,9, respektíve 7,9 kbar naznačuje iniciálny vývoj magmy v hlbších častiach alebo na báze kôry. Vyšší údaj považujeme za hodnovernejší. Takýto záver podporuje výskyt akcesorického granátu v podobnej hornine na ložisku Au-porfýrovej mineralizácie Králová (Hanes et al., 2010).

Ako naznačujú výsledky plagioklas-amfibolovej a amfibolovej termobarometrie, ďalší vývoj magmy prebiehal v plytšej úrovni. Čo sa týka teploty, výsledky sa mierne odlišujú a za najpravdepodobnejšiu môžeme považovať strednú teplotu okolo 870 °C. Podobnú teplotu poskytol aj rutil uzavretý vo výrastlici plagioklasu. Nižšie interpretované teploty Fe-Ti oxidov uzavretých v amfibole, respektíve ich výrastlíc sú zrejme spôsobené nestabilitou ilmenitu (Ghiorso a Gualda, 2013). Tlaky vypočítané podľa algoritmu Andersona a Smitha (1995) sa z polovice nachádzajú v oblasti nízkych tlakov, kde amfibol nie je stabilný a nepovažujeme ich preto za korektné. Tlaky vypočítané podľa algoritmu Ridolfiho et al. (2010) varujú okolo hodnoty 2,53 kbar, čo korešponduje hĺbkam okolo 9,6 km. Údaje o fugacite kyslíka sú mierne odlišné, stredná hodnota $\log f_{\text{O}_2}(\text{NNO})$ pre Fe-Ti oxidy uzavreté v amfibole je 0,84, pre amfibol 0,22 a pre výrastlice Fe-Ti oxidov -0,06. Skutočnosť, že hornina neobsahuje výrastlice pyroxénov, ale len hojné výrastlice biotitu a amfibolu poukazuje na vodou nasýtenú magmu. Stredný obsah vody interpretovaný Ridolfiho et al. (2010) algoritmom na amfiboloch je 5,78 hm%. Takýto údaj je však v rozpore s rozpustnosťou vody v silikátovej tavenine kyslého zloženia (napr. Holtz et al., 2001), ktorá prípušťa pri danej teplote maximálny obsah vody len na úrovni 2 hm%.

Reakčné lemy amfibolov a biotitov vzniklé pred intrúziou magmy do podpovrchovej úrovne svedčia o záverečnom premiestnení magmy do ešte plytšieho rezervoáru. Vychádzajúc z teploty minimálne 850 °C (solidus vodou nasýtenej dacitovej magmy), údajov o stabilite amfibolu a biotitu (napr. Blundy et al., 2006; Holtz et al., 2005) a adiabaty pary zachytenej v úrovni 500 m pod povrchom pri teplote 725 °C, pravdepodobný tlak v rezervoári v tomto štádiu vývoja magmy bol 1,0 – 1,5 kbar, čo odpovedá hĺbke 3,8 – 5,6 km.

Po umiestnení intrúzie v podpovrchovej úrovni kryštalizovala základná hmota a z oddeľného fluida precipitoval kremeň kremenných „očí“. Pôvodné magmatické teploty na úrovni okolo 870 °C indikujú len interpretované teploty kremeňa „očí“ a najvyššie teploty kremeňa základnej hmoty. Nižšie teploty kremeňa a teploty získané dvojživcovou termometriou a termometriou Fe-Ti oxidov sú výsledkom reekvilibrácie fáz subso-lidovými procesmi v priebehu vývoja porfýrového systému.

Prvé hydrotermálne fluidá zahájili tvorbu žiliek pri teplotách tesne pod solidom dioritového porfýru, čomu zodpovedá prítomnosť inklúzií silikátových tavenín v zrnách kremeňa s najvyššou stanovenou teplotou. Hlavná časť A-typových žiliek sa však tvorila pri teplotách v intervale 650–580 °C. Ich vysoká teplota korešponduje s prítomnosťou inklúzií soľných tavenín s anomálne vysokými teplotami homogenizácie. Ďalší pokles teploty zapríčinil pokles precipitácie kremeňa s minimom v teplotnom intervale 460–380 °C, ktorý korešponduje s intervalom izobarickej retrográdnej rozpustnosti (Fournier, 1985). Veľká časť žiliek, vrátane páskovaných, potom precipitovala pri teplote pod 380 °C. Teplotný vývoj žiliek sa odrazil v teplotách reekvilibrácie živcov a Fe-Ti oxidov. $\text{Log}f_{\text{O}_2}(\text{NNO})$ sa menilo s klesajúcou teplotou od hodnoty okolo 0,5 po hodnoty okolo 1,2.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom APVV 0537-10. Firme 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., Cashman, K., Humphreys, M., 2006:** Magma heating by decompression-driven crystallization beneath andesite volcanoes. *Nature*, 443, 76–80
- Fournier, R.O., 1985:** The behavior of silica in hydrothermal solutions. In: Berger, B.R., Bethke, P.M. (eds.): *Geology and geochemistry of epithermal systems*. Rev Econ Geol Vol. 2. Society of Economic Geologists, Littleton, 45–61.
- 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
- Ghiorso, M.S., Gualda, G.A.R., 2013:** A method for estimating the activity of titania in magmatic liquids from the compositions of coexisting rhombohedral and cubic iron-titanium oxides. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 165, 73–81
- Hanes, R., Bakos, F., Fuchs, P., Žitňan, P., Konečný, V., 2010:** Exploration results of Au porphyry mineralizations in the Javorie stratovolcano. *Mineralia slovacica*, 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
- Holtz, F., Sato, H., Lewis, J., Behrens, H., Nakada, S., 2005:** Experimental Petrology of the 1991–1995 Unzen Dacite, Japan. Part I: Phase Relations, Phase Composition and Pre-eruptive Conditions. *J. of Petrology*, 46, 319–337
- Huang, R., Audétat, A., 2012:** The titanium-in-quartz ~TitaniQ! thermobarometer: A critical examination and re-calibration. *Geochim Cosmochim Acta*, 84, 75–89
- Koděra, P., Lexa, J., Biroň, A., Žitňan, J., 2010:** Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely Vrch Au-porphyry deposit, Slovakia. *Mineralia slovacica*, 42, 33–56
- Lexa, J., Konečný P., Koděra, P., 2012:** Niektoré petrologické aspekty materskej intrúzie Au-porfýrového ložiska Biely vrch pri Detve. In: *Geochémia 2012*, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 100–103
- 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, 9, 61–120
- Ridolfi, F., Renzulli, A., Puerini, M., 2010:** Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 160, 45–66
- Thomas, J.B., Watson, E.B., Spear, F.S., Shemella, P.T., Nayak, S.K., Lanzirrotti, A., 2010:** TitaniQ under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 160, 743–759
- Tomkins, H.S., Powell, R., Ellis, D.J., 2007:** The pressure dependence of the zirconium-rutile thermometer. *J. Metamorphic Geol.*, 25, 703–713

TRANSFORMÁCIA MINERÁLOV POSTFLOTAČNÉHO KALU AKO PÔDOTVORNÉHO SUBSTRÁTU ANTROPOGÉNNEJ PÔDY (ODKALISKO OPUSTENÉHO LOŽISKA SMOLNÍK)

Otília Lintnerová* & Kristína Mangová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie
Mlynská dolina, Bratislava, * lintnerova@fns.uniba.sk, kristina.mangova@gmail.com

ÚVOD

Výskum povrchovej vrstvy banského odkaliska Cu-pyritového ložiska Smolník bol zameraný na vývoj antropogénnej pôdy, ktorá sa vytvorila po rekultivácii odkaliska, ktorá sa uskutočnila v rokoch 1988 až 1989. Od ukončenia prevádzky po rekultiváciu (približne 4 roky) dochádzalo k zvetraniu sulfidov, tvorbe sekundárnych minerálov, k acidifikácii materiálu povrchovej vrstvy, mobilizácii Fe, sulfátov, Cu, As, Al a ďalších prvkov (Lintnerová et al., 2010). Potom bola plocha za korunou hrádze odkaliska pokrytá cca 10 cm vrstvou dreveného odpadu a následne zalesnená. Rekultivácia nebola robená v súlade s odporúčanými pre sulfidické odkaliská (Frankovská et al., 2010), ale tento postup bol v banských oblastiach často používaný. Pretože odpad nebol oddelený izolačnou alebo drenážnou rekultivačnou vrstvou, transformáciu banského odpadu na pôdu je možné priamo dokumentovať. Z post flotačného kalu a dreveného odpadu, ale najmä v dôsledku bioprodukcie vysadených stromov a náletových tráv a ďalšej biologickej aktivity sa v relatívne krátkom čase sa vyvinula pôda s vysokou vegetačnou pokrytosťou. K rozvoju pedogenézy významne prispeli priaznivé klimatické (mierne studené a veľmi vlhké horké prostredie), geomorfologické (horizontálna rovina na povrchu odkaliska, minimálna mechanická erózia) a aj iné podmienky.

Pri akumulácii organickej hmoty a jej stabilizácii v pôdnom horizonte významnú úlohu zohrávajú jemnozrnné minerálne fázy, najmä prítomnosť a tvorba ílových minerálov, oxidov Fe a i., ktoré tvoria základ štruktúry pôdy a menia pórový systém pôdy. Povrchová aktivita týchto minerálnych častíc môže vplývať na výmenu živín, zachytávanie a „uskladnenie“ vody a iné procesy v pôde (Čurlík a Jurkovič, 2012). Cieľom príspevku je dokumentovať vlastnosti pôdneho/humusového horizontu a prvé výsledky zo štúdia ílových minerálov v tomto horizonte antropogénnej pôdy. Novoutvorené ílové minerály spolu s rastúcim obsahom oxidov Fe dokumentujú premenu primárnych minerálov hornín (slabo metamor-

fované ílovité bridlice ± dolomit/siderit), ktoré v rozomletom stave tvoria špecifický substrát študovaných pôd. Pri štúdiu sme vychádzali z poznatkov o zrnitosti a minerálnom zložení a z ďalších publikovaných charakteristík posflotačného kalu (Lintnerová et al., 2011; Mangová et al., 2012).

METODIKA

Vzorky boli odobraté z humusového (A) a prechodného (B) horizontu a zo substrátu (C) z 13 sond z povrchu odkaliska (Mangová et al. 2012), v ktorých boli stanovené zrnitosť, farba, pôdna reakcia (pH_{KCl} výmenné pH), elektrická vodivosť (EC), obsah celkového organického (TOC) a anorganického uhlíka (prepočítaný na CaCO_3), kationovo výmenná kapacita (T-celková: CEC_T suma Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} z toho báz CEC_B : $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+$ a % podiel Ca^{2+} v CEC_B) a obsah voľného Fe (Fe_{ox}) po extrakcii v kyslom oxaláte amónnom (tab.1). Obsah ílovej frakcie bol stanovený v rámci zrnitostného rozboru pipetovacou metódou (Mangová et al., 2012). Na výskum ílovej frakcie sme vybrali 6 vzoriek (2A, 4A, 5A, 7A, 8A, 11A). Ílovú frakciu sme získali gravitačnou separáciou zo vzorky pôdy po odstránení karbonátov, oxidov Fe a organickej hmoty (Šucha, 2001). Rtg difrakčná analýza vzoriek bola robená z orientovaných preparátov ílovej frakcie nasýtenej na Na^+ iónovú formu a prítomnosť expandujúcich vrstiev bol stanovený po sýtení vzoriek etylénglykolom (EG 60°C, 8 hodín). Vzorky sýtené Mg^{2+} a glycerínom (GL, 100°C, 24 hodín) sme použili na overenie prítomnosti zmiešano-vrstevnatých minerálov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obsah ílovej frakcie v humusových a prechodných pôdnych horizontoch je v rozsahu od 3–5 % a výraznejšie sa v horizontoch nemení. V humusovom horizonte výrazne vzrástol obsah organického uhlíka (3–15 %), poklesol obsah karbonátov a mierne klesla hodnota pH a vodivosť v porovnaní s hodnotami podložného B (prechodného) horizontu (tab. 1). Na porovnanie je

uvedená sonda 7, kde A horizont v podstate nie je vyvinutý. V substráte bol lokálny pokles pH s hĺbkou (z pôvodnej hodnoty pH 8–9 postflotačného kalu) obvykle spájaný s prevzdušením kalu a oxidáciou pyritu (Lintnerová et al., 2011). Získané údaje indikujú vplyv organickej hmoty/humusových látok na formovanie pôdnej reakcie a ďalších parametrov. Blízko neutrálna reakcia je celkovo priaznivá pre vyžrážanie oxidov Fe (tab.1) a zachytávanie kovov, ale aj pre rast vegetácie a stabilizáciu organickej hmoty. CEC údaje indikujú pomerne dobré nasýtenie bázami (CEC_B), v ktorých prevláda Ca²⁺ (85 až 98 %

CAC_B). Najvyššie nasýtenie Ca²⁺ je vo vzorkách s najvyšším obsahom organickej hmoty (TOC). Relatívny pokles CEC_{Ca} odpovedá vzrastu Mg²⁺ v CEC_B. Vo vzorke 7B (bez humusového horizontu) môžeme rast Mg²⁺ v CEC_B spájať s rozpúšťaním karbonátov, ale v humusových horizontoch pôd by mohol indikovať vylúhovanie Mg so silikátov. Avšak mobilita Ca²⁺/báz môže byť stále odrazom mobilizácie solí (vzlínania, evaporizácie) v pórovom systéme substrátu/postflotačného kalu.

Vzorka	Fe _{OX}	TOC	CaCO ₃	pH _{KCl}	EC	CEC _T	CEC _B	CEC _{Ca}
(cm)	%				μS.cm ⁻¹	mmol.100 g ⁻¹		% (B)
2A/0-10	3,19	5,51	st.	6,84	337	24,6	14,8	85
2B/10-20	4,29	0,73	1,83	6,01	791			
4A/0-10	1,74	9,98	st.	6,68	405	41,9	36,7	91
4B/10-40	3,95	0,35	20,08	6,37	389			
5A/0-20	6,16	4,79	st.	7,34	274	38,2	33,9	98
5B/20-60	1,33	0,09	st.	6,7	295			
7B*/0-5	1,67	0,47	6,67	7,8	629	19,6	12,3	77
7C/5-20	1,69	0,09	1,25	7,27	596			
8A/0-10	1,37	2,93	st.	5,94	452	15,5	9,3	88
8B/20-40	1,69	0,48	15,08	8,44	321			
11A/0-12	1,65	15,34	st.	6,7	353	80,2	74,6	86
11B/12-25	3,35	0,39	8,58	7,94	367			

Tab. 1 Charakteristiky vzoriek vybratých na štúdium minerálov v ílovej frakcie (vysvetlivky sú uvedené v metodike)

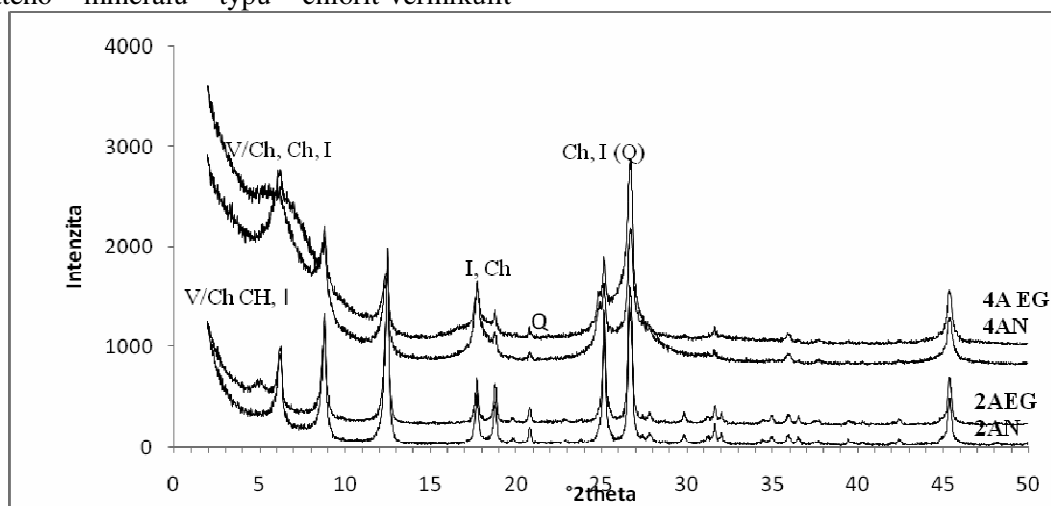
Zo zrnitostných analýz nie je možné indikovať nárast ílovej frakcie v A horizonte v porovnaní so substrátom (Mangová et al., 2012). Citlivejším indikátorom zmien minerálnej hmoty v pôdnom profile je zloženie ílových minerálov. V ílovej frakcii vzoriek sme identifikovali ako hlavný minerál illit a chlorit a menšiu prímies kremeňa. Rovnaké zloženie sme zistili vo vzorkách substrátu, ktorý bol dokumentovaný v predchádzajúcom výskume (Lintnerová et al., 2010; 2011). Po sýtení EG v rrtg. difrakčnom zázname bazálny reflex illitu (001 ~ 1,0 nm, 002 ~ 5,0 nm, 003 ~ 3,3 nm) a chloritu (001~1,4 002~0,47 nm, 003~0,35 nm) ako neexpandujúci minerál je nezmenený. V dvoch vzorkách sa objavil nový reflex (vzorka 2A) v oblasti 4-5° 2theta, alebo posunutie a rozšírenie (vzorka 4A) reflexu chloritu (6-7° 2theta na 4-7° 2theta), čo poukazuje na prítomnosť expandujúcich fáz (obr. 1). Podobné ale menej výrazné zmeny sú odlíšiteľné aj vo vzorke 11A a 5A, vo vzorke 7A a 8A sme žiadne zmeny nezaznamenali. Následné sýtenie Mg²⁺ a glykolovanie existenciu samostatných expandujúcich fáz - smektitu alebo vermiku-

litu nepotvrdilo (Douglas,1989). Avšak prítomnosť zmiešano-vrstevnatej štruktúry chlorit-vermikulit, respektíve illit-vermikulit je pomerne jasná aj napriek vysokému obsah chloritu. Zmeny v oblasti reflexu od bazálnej plochy 001~ 1,4 nm chloritu (vermikulit 1,43 nm) môžeme opísať ako rozšírenie a rozčlenenie reflexu, obdobne aj v okolí a medzi ďalšími bazálnymi reflexami chloritu - v oblasti 19–20° a 25–26° 2theta.

Chlorit sa môže meniť na trioktaedrický vermikulit a illit na dioktaedrický vermikulit a obidva sa prejavujú výraznou schopnosťou expandovať a zachytávať katióny, vodu alebo organické molekuly do medzi vrstevných priestorov (Moore a Reynolds,1997). Pri premene dochádza ku voľňovaniu K zo sludy alebo Fe, a Mg prípadne aj Al z chloritov a k formovaniu novej zmiešano-vrstevnatej štruktúry s obsahom vermikulitu (Šucha, 2001, Dubíková et al., 2002). Prítomnosť jemnozrnného vermikulitu v pôdach je častá, najmä v pôdach s kyslou reakciou (Dubíková et al, 2002; Uzarowicz a Skiba, 2011).

Acidifikácia v dôsledku oxidácie pyritu, sa prejavuje aj v prirodzených pôdach v celom okolí, čo bolo interpretované, ako tvorba výrazného Bt horizontu s výrazným okrovým sfarbením v distrických kambizemiach, typických pre región (Čurlík a Ševčík, 1999). V skúmaných antropogénnych pôdach je obsah Fe z voľných oxidov Fe_{Ox} relatívne vysoký (tab.1) a hoci prechodné horizonty v študovaných pôdach nie sú kyslé (neutralizované, Ca^{2+} nasýtené), rastúci obsah Fe^{3+} oxidov a zvýšená homogenita materiálu zvyrazňujú postupnú premenu sedimentovaného (horizontálne vrstevnatého) kalu na pôdu. Žltá/okrová farba prechodného horizontu signalizuje, že zvetrávanie a acidifikácia narušila, ak nie štruktúru, tak aspoň zmenila vlastnosti minerálov a ich povrchovú reaktivitu, ktorá mohla byť iniciovaná aj rozomletím hornín na jemnozrnný materiál v rámci procesu úpravy rúd. Objavenie sa zmiešaného vrstevnatého minerálu typu chlorit-vermikulit

v humusovom horizonte týchto mladých pôdach je zrejme dôsledkom narušenia minerálov a ďalšieho okysľovania v samotnej pôde v dôsledku dozrievania organickej hmoty a tvorby humusových kyselín. Pri predchádzajúcom výskume ílovej frakcii substrátu (vzorky z hĺbky 20 – 90 cm) sme nezistili náznaky transformácie sludy/chloritu na zmiešané vrstevnaté minerály. Výskum ílovej frakcie prírodných alebo antropogénnych pôd z lokality nebol však doposiaľ realizovaný. Výskum okrových zrazenín okrem prítomnosti jarositu a schwertannitu v extrémne kyslých podmienkach (pH 3-4) však tiež indikoval transformáciu sludy alebo chloritov a tvorbu kaolinitu alebo halozitu (Lintnerová, 1996). Takéto silno kyslé podmienky, priaznivé pre zvetrávanie a transformáciu silikátov v okolitých prírodných a antropogénnych pôdach prevládajú (Lintnerová et al., 2007, 2010).



Obr. 1 Rtg difrakčné záznamy orientovaných preparátov vzoriek 2A a 4A: N - záznam ako Na^+ forma, EG - po sýtení EG.

ZÁVER

Vzniknuté antropogénne pôdy sú neutrálne až slabo kyslé s vysokým obsahom organického uhlíka a voľných oxidov Fe a sú nasýtené bázami, najmä Ca. Tieto mladé pôdy sú tak významne odlišné od okolitých, prevažne kyslých (a sulfidických) prirodzene vyvinutých a antropogénnych pôd.

Výskum ílovej frakcie humusového horizontu overil tvorbu zmiešano-vrstevnatých minerálnych fáz typu vermikulit-chlorit alebo vermikulit-illit. Významnú úlohu pri ich tvorbe zohralo zrejme aj dozrievanie organickej hmoty v pôde, tvorba humusových látok a okysľovania pôd.

Priame prepojenie odpadu a pôdneho horizontu nezabrzdilo tvorbu pôdy, čo bolo pozitívne limitované nízkym obsahom sulfidov, ale

aj minerálnym, zrnitostným a „technogénnym“ zložením substrátu, čo v priaznivých klimatických podmienkach podporilo bioprodukcii a stabilizácii organickej hmoty.

Z dlhodobého hľadiska potenciálny prenos látok z odpadu do pôdy cez pórový systém musíme považovať za rizikový faktor pre vývoj pôdy a environmentálne hodnotenie územia. Nie je jasné, ako geochemická, biochemická a vegetačná aktivita a ďalšie vonkajšie faktory posunú „stabilitu“ systém odpad – pôda.

PodĎakovanie: Výskum bol realizovaný v rámci projektu VEGA 1/0904/11. Tento príspevok vznikol aj vďaka podpore v rámci OP Výskum a vývoj pre dopytovo-orientovaný projekt: Univerzitný vedecký park Univerzity Komenského v Bratislave, ITMS 26240220086 spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čurlík, J., Jurkovič, L., 2012: Pedogeochémia. Univerzita Komenského v Bratislave, 1–228
- Čurlík, J., Ševčík, P., 1999: Geochemický atlas SR. Pôdy. MŽPSR a VUPU, Bratislava.
- Douglas, L.W., 1989: Vermiculites. In: Minerals in Soil Environments, J. B. Dixon, S. B. Weed (eds.), Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA, 635–674
- Dubíková, M., Cambier, P., Šucha, V., Čaplovičová, M., 2002: Experimental soil acidification. Applied Geochemistry, 17, 245–257
- Frankovská, J., Kordík, J., Slaninka, I., Jurkovič, L., Greif, V., Šottník, P., Dananaj, I., Mikita, S., Dercová, K., Jánová, V., 2010: Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží. Štátny geologický ústav D. Štúra, Bratislava, 1–360
- Moore, D. M., Reynolds, R. C. JR., 1997: X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, 332.
- Lintnerová, O., 1996: Mineralogy of Fe-ochre deposits from the acid mine water in the Smolník mine (Slovakia). Geol. Carpathica Clays 5, 55–63
- Mangová, K., Lintnerová, O., Kořenková, L., 2012: Fyzikálno morfológické a chemické parametre antrozemu na povrchu rekultivovaného nízko-sulfidického odkaliska pri uzavretom ložisku Smolník. Geochémia 2012, 109–111
- Lintnerová, O., Feriančíková, L., Španek, P., 2007: Nereziduálny obsah Fe, Mn, Cu, Zn, Al a As v pôdach v okolí opusteného ložiska Smolník. Mineralia Slovaca, 39, 153–164
- Lintnerová, O., Šoltés, S., Šottník, P., 2010: Environmentálne riziká tvorby kyslých banských vôd na opustenom ložisku Smolník. Univerzita Komenského, Bratislava, 1–157
- Lintnerová, O., Mangová, K., Líška, L., Španek, P., 2011: Geochemická charakteristika vývoja pôd na povrchu rekultivovaného odkaliska pri Smolníckej Hute. Mineralia Slovaca, 43, 95–110
- Šucha, V., 2001: Íly v geologických procesoch, Monografická séria, Acta Geologica Universitatis Comenianae, Bratislava, 1–139
- Uzarowicz, L., Skiba, S., 2011: Technogenic soils on mine spoils containing iron sulphides: Mineral transformations as an indicator of pedogenesis, Geoderma 163, 95–108

GENÉZA A PETROGENETICKÝ VÝZNAM GRANÁTOV Z GRANÁTICKO-PYROXENICKÝCH METAMORFITOV SEVERNÉHO VEPORIKA

Štefan Méres

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

ÚVOD

Pestré chemické zloženie granátov (Grt) dokumentuje ich nomenklatúra, ktorá v súčasnosti uvádza 32 schválených odrôd (Grew et al., 2013). Granáty sa vďaka svojmu zloženiu a širokým termodynamickým podmienkam v ktorých vznikajú a v ktorých sú metastabilné, využívajú v geológii ako veľmi dobrý zdroj informácií o významných geologických udalostiach a o genéze hornín. V polymetamorfovaných komplexoch chemické zloženie Grt poskytuje informáciu o viacerých metamorfných udalostiach. V tejto práci sa pokúsime údaje o chemickom zložení Grt a inklúziách v nich priradiť k rôznym pT podmienkam polymetamorfného vývoja granáticko-pyroxenických metamorfitov severného veporika.

Petrogenetický význam granátov

Zloženie granátov v metamorfovaných horninách umožňuje rekonštrukciu metamorfnej histórie hornín, definovanie metamorfných zón a metamorfných facií (napr. Nandi, 1967, Schulze, 2003, Grütter et al., 2004 ai.). Detritické Grt sa často využívajú pri paleorekonštrukciách zdrojovej oblasti sedimentov (napr. Méres, 2008, 2009, Šarinová, 2008). Chemické zloženie Grt je významnou mierou závislé od chemického zloženia hornín, v ktorých Grt vzniká a od termodynamických podmienok, za akých Grt vzniká. V geológii sa pri interpretácii genézy Grt a metamorfovaných hornín, v ktorých sa Grt často vyskytuje, najčastejšie využíva celkové chemické zloženie Grt a jeho zmeny v profile cez individuálne zrno Grt. Ďalšou významnou vlastnosťou granátu je, že Grt je relatívne rezistentný aj v exogénnych procesoch. Toto Grt zaraďuje medzi detritické minerály, ktoré významnou mierou prispievajú k rekonštrukcii materských hornín sedimentov (v ZK napr. Aubrecht et al., 2009, Méres et al., 2008, 2009, 2012, Sýkora et al., 2007).

V metamorfovaných horninách sa najčastešie vyskytujú ako horninotvorný alebo ako akcesorický minerál v rôznych mólových podieloch nasledovné koncové odrody granátu: pyrop (prp)

$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, almandín (alm) $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$, spessartín (sps) $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ a grossulár (grs) $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$. Pomerne bežným je aj výskyt andraditu (adr) $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ a to najmä v serpentinitoch a v kryštalických vápencoch. Medzi zriedkavo sa vyskytujúce odrody granátu patrí uvarovit (uv) $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$. Najčastejšie sa vyskytuje spolu s chromitom v peridotitoch, serpentinitoch, v kimberlitoch, v mramoroch a v kryštalických bridliciach. Medzi veľmi vzácne sa vyskytujúce odrody granátu patria napr. majorit $Mg_3(Fe,Al,Si)_2(SiO_4)_3$, schorlomit $Ca_3(Ti^{4+},Fe^{3+})_2[(Si,Ti)O_4]_3$, hydrogrossulár $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$, knorringit $Mg_3Cr_2(SiO_4)_3$, goldmanit $Ca_3(V^{3+})_2(SiO_4)_3$ a i. (Grew et al., 2013). Mnohé z týchto odrôdnapierek vzácnemu výskytu majú často zásadný petrogenetický význam.

Pestré zloženie Grt a ich petrogenetický význam zohľadňuje aj veľký počet klasifikácií granátov. Okrem kryštalografickej a mineralogickej klasifikácie (Grew et al., 2013) sú známe aj mnohé petrogenetické klasifikácie. Coleman et al. (1965) vyčlenili na základe zloženia granátov v eklogitoch historické polia pre tri typy eklogitov: A – kimberlity, bazalty a polohy (vstvy) v ultramafitoch, B – polohy alebo šošovky v rulovomigmatitových terénoch, C – polohy alebo šošovky v alpynotypných metamorfovaných terénoch. Pre identifikáciu intenzity regionálnej metamorfózy sa často využíva klasifikácia granátov podľa Nandi (1967). Schulze (2003) a Grütter et al. (2004) vypracovali klasifikáciu granátov v kimberlitoch (derivovaných z plášťa), ktorá sa využíva ako prospekčná metóda pri vyhľadávaní diamantov. Klasifikáciu detritických granátov z rôznych materských hornín publikovali Méres (2008, 2009) a Šarinová (2008).

Geológia

Telesá granáticko-pyroxenických polymetamorfovaných metamafitov sa vyskytujú v kryštaliniku severného veporika na južných svahoch Nízkyh Tatier. Toto kryštalinikum bolo v minulosti označované ako hronský komplex (Klinec, 1966). Časť tohoto kryštalinika Hovorka et al., (1994, 1997) zaraďujú do leptynitovo-

amfibolitového komplexu s.l. (LAK). V migmatitoch (ortorulách) LAK-u sa vyskytujú enklávy masívnych metaultramafitov, metagabier a granáticko-pyroxenických metabazitov (Méres et al., 1996; Ivan et al., 1996; Ivan a Méres, 2007; Janák et al., 2007; Méres et al., 2009). Granáticko-pyroxenické (Grt-Cpx) metabazity (retrográdne eklogity, post-eklogitové amfibolity - v zmysle terminológie IUGS, Desmons a Smulikowski, 2004) vystupujú v oblasti dolín Koleso a Krivul'a. Grt-Cpx metabazity boli metamorfované v pT podmienkach eklogitovej fácie a následne počas exhumácie metamorfne rekryštalizované v pT podmienkach granulitovej až amfibolitovej fácie (Janák et al., 2007). V týchto polymetamorfovaných metabazitoch boli pri detailnom výskume identifikované rôzne typy granátov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V granáticko-pyroxenických metamorfitoch severného veporika sa podľa chemického zloženia, pozície a minerálnej paragenézy inklúzií v Grt vyskytuje šesť typov granátov. Grt 1 sa vyskytujú v olivín-ortopyroxén-amfibol-granátickom metamafite so spinelom (obr. 1). Grt 2 tvoria porfyroblasty v granáticko-pyroxenických meta-bazitoch. V tomto type Grt sa vyskytujú inklúzie minerálu eklogitovej metamorfózy - omfacitu (obr. 2). Grt 3 tvoria porfyroblasty resp. kumuloblasty a uzatvárajú finálny produkt rozpadu omfacitu- symplektity Cpx+Plg+Hbl (obr. 3). Tento typ granátov má niekedy vyvinutú centrálnu zónu (Grt 3a) s veľkým počtom inklúzií minerálov typických pre amfibolitovú fáciu (simplektity Cpx+Plg+Hbl, klintozoisit, hornblend, biotit, ilmenit ai.) a vonkajšou zónou (Grt 3b) s minimálnym zastúpením inklúzií (obr. 4). Atolové granáty Grt 4 tvoria externú zónu okolo porfyroblastov granátov Grt 3 (obr. 5).

Špecifickým typom sú Cr-granáty (Grt 5 a Grt 6), ktoré sa vyskytujú v granáticko-pyroxenických metabazitoch (metapikrobazaltoch). Tieto metabazity sú typické výskytom mnohých horninotvorných minerálov obohatených o chróm: chromitu, granátu, tawmavitu bohatého na REE, chromitého ferriallanitu (Ce), chromitého magnézihornblendu a vyššie obsahy Cr boli zistené aj v klinopyroxénach (Méres a Ivan 2013 a,b). Cr-granáty tvoria inklúzie v Cr-spineloch (Grt 5) spolu s omfacitom bohatým na chróm. Grt 6 vytvára externú zónu okolo Cr-spinelov (obr. 6).

Variabilita chemického zloženia (elektrónové mikrosondové analýzy) šiestich typov granátov je uvedená v tab. 1 a na obr. 7–10. Grt 1 majú homogénne zloženie, v ktorom prevláda almandín, výrazne je zastúpený pyrop, menej grossulár a minimálne spessartín. Grt 2 majú

variabilné zloženie v ktorom prevláda almandín, druhý podľa kvantitatívneho zastúpenia je grossulár, menej zastúpený je pyrop. Podiel spessartínu, andraditu a uvarovitu je minimálny. V zložení Grt 3 prevláda almandín a grossulár. Grt3 má v porovnaní s Grt 1 a Grt 2 výrazne nižší podiel pyropu a minimálne sú zastúpené spessartín, andradit a uvarovit. V Grt 4 je dominantne zastúpený almandín (až 76 mol %) a zastúpenie grossuláru je podobné ako v Grt 1 ale výrazne nižšie ako v Grt 2 a v Grt 3.

Najväčší rozptyl v chemickom zložení bol zistený v Cr-granátoch (obr. 7–10). Podstatné zastúpenie v nich majú almandín, grossulár a uvarovit. Grt 5 sa od Grt 6 odlišujú relatívne menšou variabilitou v obsahoch alm, grs a uv. Grt 6, ktorých pozícia je bezprostredne na externom okraji Cr-spinelov, majú skoro identické zloženie ako Grt uzavreté v Cr-spineloch. Smerom k externému okraju sa zloženie Grt 6 výrazne mení, klesá podiel uvarovitu (až pod 1 mol%) a výrazne narastá podiel grossuláru. V najexternejšej zóne Grt 6 (jej mocnosť je cca 20 μ m) dochádza lokálne znova k výraznému nárastu podielu uvarovitu (až na 52 mol%).

V klasifikačných diagramoch pyrop-almandín-grossulár (obr. 7) a pyrop-almandín-spessartín (obr. 8, Méres, 2008, 2009) skonštruovaných pre identifikáciu pôvodu detritických granátov z rôznych metamorfných terénov, Grt 1 zložením jasne zodpovedá materským horninám metamorfovaným v termodynamických podmienkach granulitovej a eklogitovej fácie (pole B v oboch diagramoch). Grt 2 majú zloženie identické ako granáty z amfibolitov vysokej amfibolitovej fácie (pole C1 v oboch diagramoch), ktoré vznikli z eklogitov. V našom prípade takýto pôvod Grt 2 potvrdzujú aj inklúzie omfacitu v tomto type študovaných granátov. Grt 3 majú v klasifikačných diagramoch zloženie granátov, ktoré sa vyskytujú v amfibolitovej fáci (pole C2 v oboch diagramoch). Takéto podmienky blastézy Grt 3 potvrdzuje aj skladba inklúzií minerálnej paragenézy, ktorá zodpovedá amfibolitovej fáci. Grt 4 pozíciou ako aj zložením reprezentujú poslednú generáciu granátu, ktorá vznikla v relatívne najnižších tlakových a relatívne najvyšších teplotných podmienkach za najvýraznejšej aktivity fluidnej fázy v posledných fázach rekryštalizácie pôvodných eklogitov v amfibolitovej fáci.

Blastéza Cr-granátov v retrográdnych eklogitoch severného veporika bola v podmienkach eklogitovej/granulitovej metamorfózy. Potvrdzuje to výskyt Grt 5 spolu s omfacitom bohatým na chróm v chromitoch, ktorý takisto vznikol v týchto

termodynamických podmienkach. O blastéze Grt 6 v prechodných podmienkach medzi eklogitovou/granulitovou faciou a amfibolitovou faciou svedčí sporadická prítomnosť omfacitu v týchto granátoch a relatívne častejší výskyt inklúzií simplektitov. Pozícia Grt (5) a Grt (6) v klasifikačných diagramoch (obr. 7 a 8) v poli zloženia granátov, ktoré vznikli v amfibolitovej facií, je v dôsledku vysokého zastúpenia uvarovitu v týchto grt, ktorý nie je vo vrcholoch diagramov zohľadnený. Táto skutočnosť poukazuje na to, že pre správne definovanie genézy granátov tak v metamorfovaných horninách ako detritických granátov v sedimentoch je nevyhnutné Grt študovať komplexne a to nie len podľa chemického zloženia Grt ale aj podľa inklúzií.

ZÁVER

V granáticko-pyroxenických metamorfitech severného veporika podľa chemického zloženia a inklúzií v Grt bolo identifikovaných šesť typov granátov.

Blastéza Grt 1 prebehla v termodynamických podmienkach granulitovej a eklogitovej faciie. Blastéza Grt 2 prebehla v prechodných pT podmienkach medzi eklogitovou/granulitovou a vysokou amfibolitovou faciou. Grt 3 vznikli v podmienkach amfibolitovej faciie. Grt 4 reprezentujú poslednú generáciu granátu, ktorá vznikla v relatívne najnižších tlakových a relatívne najvyšších teplotných podmienkach amfibolitovej faciie. Blastéza Cr-granátov (Grt 5 a Grt 6) v retrográdných eklogitoch severného veporika bola v podmienkach eklogitovej/granulitovej metamorfózy. Prítomnosť viacerých generácií Grt poukazuje na význam komplexného štúdia pri riešení genézy granátov granátov.

Vyhodnotenie zloženia študovaných Grt v klasifikačných diagramoch pyrop-almandín-grossulár (obr. 7) a pyrop-almandín-spessartín (obr. 8, Méres, 2008, 2009) dokumentuje veľmi dobrú rozlišovaciu schopnosť týchto diagramov aj v prípade granátov z polymetamorfovaných hornín.

Pod'akovanie: Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0080-11 a grantom VEGA 1/0555/13.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Aubrecht, R., Méres, Š., Sýkora, M., Mikuš, T., 2009:** Provenance of the detrital garnets and spinels from the Albian sediments of the Czorsztyn Unit (Pieniny Klippen Belt, Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica*, 60, 6, 463–483
- Coleman, R.G., Lee, E.D., Beatty, L.B., Brannock, W.W., 1965:** Eclogites and eclogites: their differences and similarities. *Geological Society of America Bulletin*, 76, 483–508
- Desmons, J., Smulikowski, W., 2004:** A systematic nomenclature for metamorphic rocks: High P/T metamorphic rocks. Recommendation by the IUGS Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks: Web version of 1/1/2004.
- Grew, E.S., Locock, A.J., Mills, S.J., Galuskina, I.O., Galuskin, E.V., Hålenius, U., 2013:** Nomenclature of the garnet supergroup. IMA Report, *American Mineralogist*, 98, 785–811
- Grütter, H.S., Gurney, J.J., Menzies, A.H., Winter, F. 2004:** An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers. *Lithos*, 77, 841–857
- Hovorka, D. Ivan, P., Méres, Š., 1997:** Leptyno-amphibolite complex of the Western Carpathians: its definition, extent and genetical problems. In: Geological evolution of the Western Carpathians (Grecula, P., Hovorka, D. and Putiš, M. Eds.), *Mineralia Slovaca - Monograph*, 269–280
- Hovorka, D., Méres, Š., Ivan, P., 1994:** Pre-Alpine Western Carpathians Basement Complexes: Lithology and Geodynamic Setting. *Mitt. Österr. Geol. Gesell.*, 86, 33–44.
- Ivan, P., Méres, Š., 2007:** Geochemical types of the metamorphosed igneous rocks in the leptynite-amphibolite complex of the Veporic Unit (Western Carpathians) and their genetic implications. *Mineralogia Polonica, Spec. Pap.*, 31, 143–146
- Ivan, P., Hovorka, D., Méres, Š., 1996:** Gabbroic rocks – a newly found member of the leptyno-amphibolite complex of the Western Carpathians. *Slovak geological magazine*, 3–4/96, 199–203
- Janák, M., Méres, Š., Ivan, P., 2007:** Petrology and metamorphic P-T conditions of eclogites from northern Veporic Unit (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica carpath.*, 58, 2, 121–131.
- Klinec, A., 1966:** K problémom stavby a vzniku veporského kryštalinika. *Sbor. geol. Vied, Západ. Karpaty*, 6, 7–28
- 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
- Méres, Š. 2009:** Express identification of the detrital garnets from UHP/HP metamorphic rocks using simple triangle diagrams prp-alm-grs and prp-alm-sps. *Micro-Analysis, Processes, Time - MAPT*, Edinburgh: Mineralogical Society, 134–135
- Méres, Š., Hovorka, D., Ivan, P., 1996:** Gabroidy v severnom veporiku Nízkyh Tatier. *Mineralia slovaca*, 28, 38–44
- Méres, Š., Aubrecht, R., Gradziński, M., Sýkora, M., 2012:** High (ultrahigh) pressure metamorphic terrane rocks as the source of the detrital garnets

from the Middle Jurassic sands and sandstones of the Cracow Region (Cracow-Wielun Upland, Poland). *Acta Geologica Polonica*, 62, 2, 231–245

Méres, Š., Ivan, P. 2013a: Horninotvorné minerály obohatené o chróm v metamorfovaných pikrobazaltoch (retrográdnych eklogitoch) veporickej časti kryštaliniku Nízkyh Tatier. Cambelove dni 2013. Zborník príspevkov z vedeckej konferencie, Univerzita Komenského Bratislava, 40–44.

Méres, Š., Ivan, P. 2013b: Chromitý allanit-(Ce) v amfibolitizovaných eklogitoch severného veporika (staršie paleozoikum, leptynitovo-amfibolitový komplex, Heľpa). Mineralogická a petrologická konferencia MinPet 2013. Zborník recenzovaných príspevkov a abstraktov, Bratislava, Univerzita Komenského, s. 50.

Méres, Š., Janák, M., Ivan, P., Konečný, P., 2009: Omfacit – diagnostický minerál eklogitovej fácie

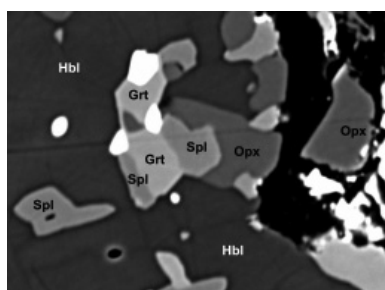
metamorfózy v kryštaliniku Západných Karpát. *Mineralia slovaca*, 40, 3–4, 89–102

Nandi, K. 1967: Garnets as Indices of Progressive Regional Metamorphism. *Mineralogical Magazine*, 36, 89–93

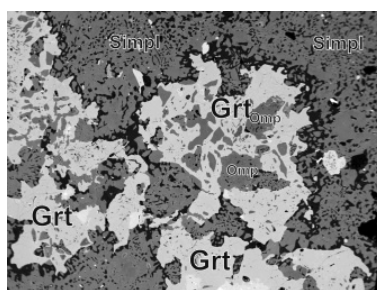
Schulze, D.J., 2003: A classification scheme for mantle-derived garnets in kimberlite: a tool for investigating the mantle and exploring for diamonds. *Lithos*, 71, 195–213

Sýkora, M., Méres, Š., Ivan, P., 2007: Detritic garnets and spinels in the sedimentary rocks of the Gossau Group (Western Carpathians, Slovakia): their composition and petrogenetic significance. *Mineralogica Polonica – Special Papers*, 31, 265–268

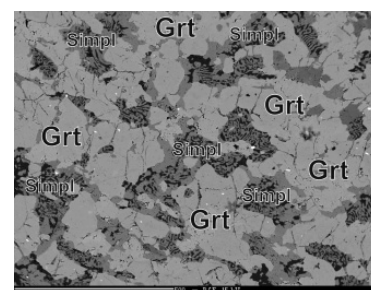
Šarinová, K., 2008: Identifikácia zdrojových hornín detritických granátov na základe ich chemického zloženia (Západné Karpaty, Slovensko). *Mineralia slovaca*, 40, 1–2, 33–44



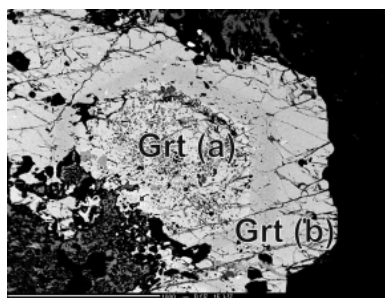
Obr. 1 Granáty (Grt 1) v olivín-ortopyroxén-amfibol-granátickom metamafite so spinelom.



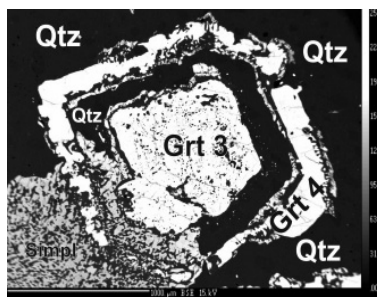
Obr. 2 Porfyroblasty granátov (Grt 2) s inklúziami omfacitu v granáticko-pyroxenickom metabazite.



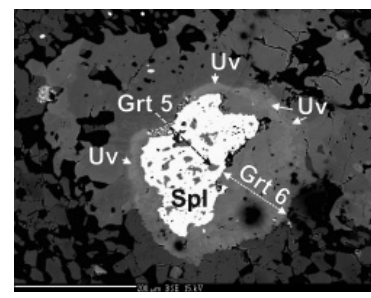
Obr. 3 Kumuloblasty granátov (Grt 3) v retrográdnom eklogite s inklúziami symplektitov Cpx+Plg+Hbl.



Obr. 4 Porfyroblasty granátov (Grt 3a a Grt 3b) v retrográdnom eklogite s inklúziami minerálov amfibolitovej fácie.



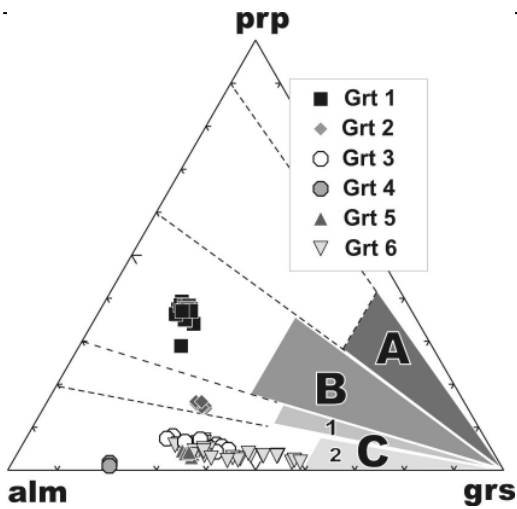
Obr. 5 Porfyroblast granátu (Grt 3) a atolového granátu (Grt 4) v retrográdnom eklogite.



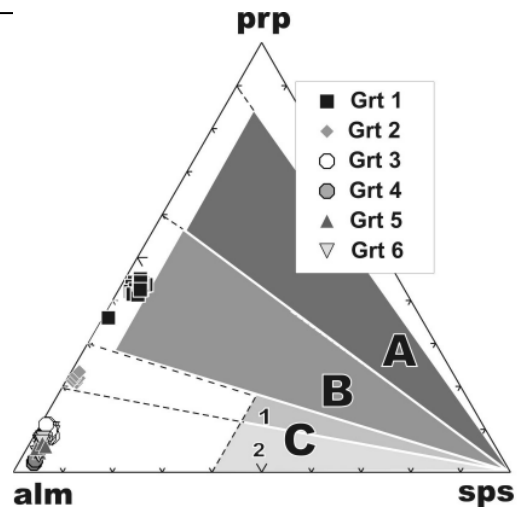
Obr. 6 Inklúzie Cr- granátov (Grt 5) v chromite a Cr-granát (Grt 6) okolo spinetu.

	pyrop	almandín	spessartín	grossulár	andradit	uvarovit
Grt 1	~ 37	~ 43	~ 3	~ 17	0	0
Grt 2	14-16	44-54	1-1,5	27-31	1-2	0-0,5
Grt 3	5-8	53-63	1-3	27-41	0,5-1,2	0-0,2
Grt 4	2-2,5	~ 76	~3	~ 17	0	0
Grt 5	1,8-3,6	33-47	1-1,3	18-28	0,2-1,5	21-45
Grt 6	1,9-4	25-48	0,8-1,5	17-51	0,4-3,7	0,8-52

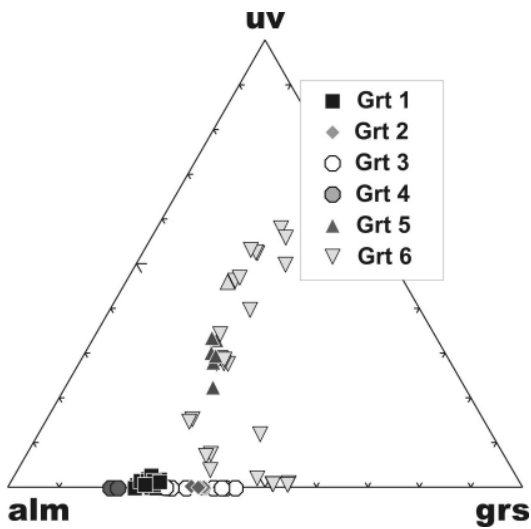
Tab. 1 Variabilita v zložení 6 typov granátov (v mol %) z granáticko-pyroxenických metabazitov (retrográdnych eklogitov) severného veporika



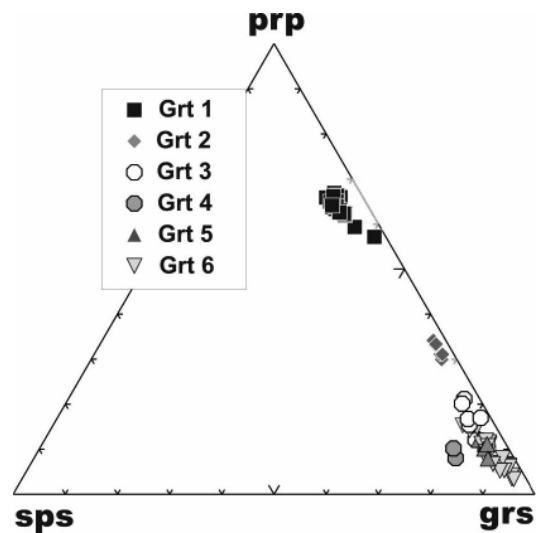
Obr. 7 Zloženie granátov z metamafítov severného veporika v klasifikačnom diagrame pyrop-almandín-grossulár (Méres 2008, 2009).



Obr. 8 Zloženie granátov z metamafítov severného veporika v klasifikačnom diagrame pyrop-almandín-spessartín (Méres 2008, 2009).



Obr. 9 Zloženie granátov z metamafítov severného veporika v diagrame uvarovit-almandín-grossulár.



Obr. 10 Zloženie granátov z metamafítov severného veporika v diagrame pyrop-spessartín-grossulár.

PÔVOD ROPNEJ AKUMULÁCIE NA ŠTRUKTÚRE SEREĎ V PODUNAJSKEJ PANVE

Ján Milička

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

ÚVOD

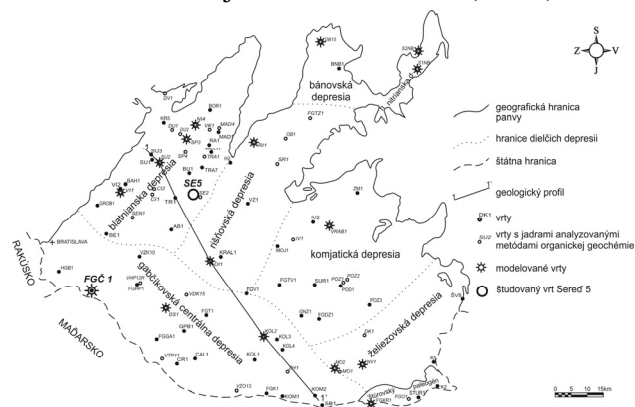
Podunajská neogénne panva patrí popri viedenskej a východoslovenskej medzi perspektívne oblasti vyhľadávania uhľovodíkov v rámci nášho územia Západných Karpát. Doterajšie práce však okrem výskytov, resp. malých ložísk metánu sústredených najmä v blatnianskej priehlbine, nepriniesli očakávané nálezy ložísk ropy. Slabý prítok ľahkej gazolinickej ropy bol zaznamenaný len z geotermálneho vrtu FGČ-1 Čilistov situovaného na JV okraji centrálnej gabčíkovej depresie, ako aj ropné impregnácie zistené na niekoľkých vzorkách z vrtných jadier. Jednou z takýchto impregnácií je aj ropná akumulácia na báze vrtu Sereď 5 (SE 5), ktorá bola získaná extrakciou z vrtného jadra z hĺbky 1320 m. Z litologického hľadiska sa jedná o polohu brekciovitých fylitov prináležiacich predneogénnemu podložíu (Biela, 1978). Cieľom príspevku je načrtnúť možnú cestu migrácie tejto ropy do jej súčasnej polohy v rámci existujúcich generačných zón uhľovodíkov v podunajskej panve.

GENERAČNÉ ZÓNY UHL'OVODÍKOV V PODUNAJSKEJ PANVE

Generačné zóny uhľovodíkov v podunajskej panve boli v minulosti publikované vo viacerých správach a článkoch (Pereszlényi et al., 1993 a,b; Milička et al., 1996, 2011). Skonstruované sú na základe geohistorického modelovania pochovania sedimentov a kinetického modelovania vzniku uhľovodíkov (Yükler 1D, Matoil, Genex) založeného na reálnych organicko-geochemických laboratórnych výsledkoch. Merané parametre (odraznosť vitrinitu, T_{max} , izomerizácia steránov, ustálené teploty) boli zároveň konfrontované s modelovými hodnotami a slúžili ako kontrolné parametre modelovania. Modelované vrty ako aj poloha skúmaného vrtu sú znázornené na obr. 1.

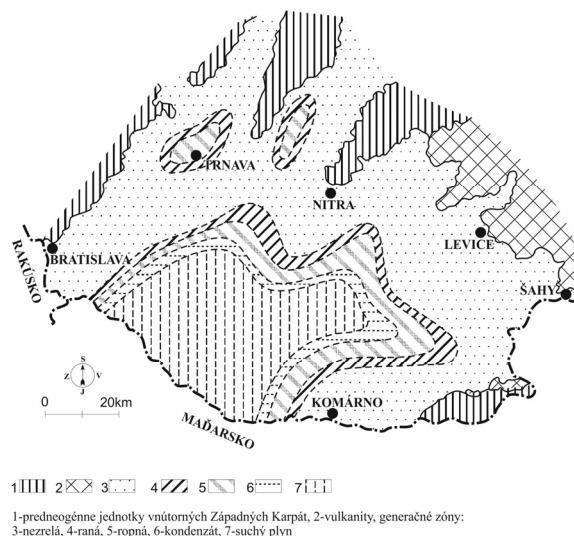
Najprv bola modelovaním získaná hĺbková zonalita generácie uhľovodíkov na jednotlivých vrtoch a tieto výsledky boli vynesené do máp a profilov. Základným výstupom modelovania je znázornenie generálnej zonality zrelosti organickej

hmoty jednotlivých litostratigrafických komplexov v horizontálnom aj vertikálnom smere (obr. 3).



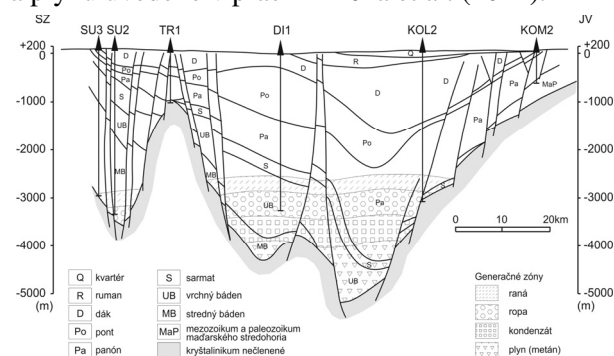
Obr. 1 Mapa podunajskej panvy s vyznačením hlbokých naftových a geotermálnych vrtov

K aktívnej generácii uhľovodíkov v podunajskej panve došlo predovšetkým v oblasti centrálnej gabčíkovej depresie zo zdrojových hornín - pelitických komplexov starších členov miocénu až po spodnopanónske sedimenty. Ku generácii uhľovodíkov plošne aj objemovo menšieho rozsahu došlo aj v najhlbších častiach blatnianskej depresie zo zdrojových hornín najmä stredného bádenu a v rišňovskej depresii zo zdrojových hornín stredného a čiastočne aj vrchného bádenu, ako je znázornené na obr. 2.



Obr. 2 Podunajská panva - generačné zóny uhľovodíkov na báze neogénnych sedimentov

Z hľadiska vertikálnej zonálnosti bolo v severných častiach podunajskej panvy (blatnianska a rišňovská depresia) dosiahnuté len rané a ropné štádium. Ropné uhľovodíky boli v tejto časti generované od hĺbky 3000 m nižšie a s ohľadom na hrúbku neogénnej výplne tepelná premena kerogénu zrejme mohla dosiahnuť max. hlavnú fázu tvorby ropy ($R_o = 1 \%$). V teplejšej a hlbšej centrálnej gabčíkovej depresii boli na základe kinetického modelovania generované ropné uhľovodíky už od hĺbky 2500 m, pričom hlavná fáza tvorby ropy bola dosiahnutá v hĺbke asi 3300 m. Pod touto hĺbkou dochádza postupne ku krakovaniu ropy na kondenzát a štádium tvorby suchého plynu (metánu) možno očakávať v hĺbkach pod 4000 m. Plošný aj vertikálny rozsah generačných okien uhľovodíkov priamo určuje aj objem vygenerovaných uhľovodíkov ako v jednotlivých oblastiach podunajskej panvy, tak aj v rámci jednotlivých generačných zón. Podrobne sú údaje potenciálne vygenerovaných objemov ropy a plynu uvedené v práci Milička et al. (2011).



Obr. 3 Schématický geologický SZ – JV rez s vyznačením generačných zón uhľovodíkov (priebeh rezu je vyznačený na obr. 1)

GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA EXTRAKTOV A ROPNÝCH AKUMULÁCIÍ V CENTRÁLNEJ GABČÍKOVEJ DEPRESII (CGD) A V BLATNIANSKEJ DEPRESII (BD)

V rámci systematického uhľovodíkového prieskumu podunajskej panvy boli okrem rutinných organicko geochemických metód (stanovenie celkového organického uhlíka - TOC, pyrolýza Rock-Eval a miroskopická fotometria) aplikované tiež metódy plynovej chromatografie (GC) a plynovej chromatografie - hmotnostnej spektrometrie (GC-MS). Analýzy boli vykonané v laboratóriách ČGS Praha, pobočka Brno a Institut Français du Pétrole Paríž. Týmito metódami bolo analyzovaných 34 extraktov v stratigrafickom rozmedzí stredný trias až panón. Charakterizované boli metódou GC za účelom zistenia podielu jednotlivých frakcií uhľovodíkov (ALI, ARO, NSO) ako aj typu organickej hmoty a faciálnych podmienok sedimentácie. Podrobne sú jednotlivé

parametre GC analýz uvedené v práci Milička (1993). Na základe výsledkov GC bolo vybraných 11 extraktov, ktoré boli analyzované metódou GC-MS za účelom vzájomných korelácií, najmä však korelácie typu ropa – zdrojová hornina.

Z hľadiska rôp bola analyzovaná vzorka jediného prítoku fluidnej ropy z vrtu FGČ 1 v Čilistove, geologické a geochemické údaje boli publikované v prácach Franko et al. (1981, 1992), Milička a Pereszlényi (2012). Okrem tejto „pravej ropy“ boli chromatograficky charakterizované tiež ropné akumulácie vo vrtných jadrách v predterciálnom podloží vo vrte Dubové 1- hĺbkové polohy 2383 m (jura) a 2694 m (vrchný trias). Tieto horniny prakticky v celom intervale skúmaných jadier podložia v súčasnosti nespĺňajú kritériá pre zdrojové horniny, nakoľko nemajú žiadny uhľovodíkový (HC) potenciál ($S_2 = 0,0 - 0,0X$ mgHC/g hor.), obsahujú však relatívne značné množstvá už vygenerovaných uhľovodíkov ($S_1 = 0,11 - 0,36$ mgHC/g hor.), ktoré sem namigrovali z produktívnych polôh. Z geologického hľadiska sa jedná o horniny krížňanského a chočského príkrovu a vyšších príkrovov, z ktorých najmä lunzské vrstvy, vápence a ílovité bridlice krížňanského príkrovu mohli byť v minulosti zdrojovými horninami. V súčasnosti ešte obsahujú malé množstvá reziduálneho organického uhlíka ($0,0X - 0,56$ hm. %), ktorého hlavná časť však bola spotrebovaná v geologickej minulosti až po dosiahnutie súčasného stupňa tepelnej premeny ($R_o = 0,98 - 1,77 \%$). Táto tepelná premena bola dosiahnutá zrejme v pôvodných sedimentačných bazénoch súčasne s uvoľnením vytvorených uhľovodíkov a ochudobnením iniciálneho organického uhlíka. V súčasnej pozícii a aktuálnych hĺbkach a horninových teplotách (50–90 °C) nie je možné dosiahnuť spomínaný stupeň premeny.

GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA ROPNEJ IMPREGNÁCIE VO VRTE SEREĎ 5

Metódami GC aj GC-MS bola charakterizovaná tiež ropná impregnácia jadra z vrtu Sereď 5. Tieto analýzy umožňujú v prípade nebiodegradovanej vzorky posúdiť faciálnych podmienok vzniku na základe typu zdrojovej organickej hmoty a tiež stupeň zrelosti. Študovaná vzorka ropnej impregnácie z jadra vrtu SE 5/1320 m je však extrémne biodegradovaná, o čom svedčí aj chromatografický záznam alifatickej frakcie vzorky (obr. 4 hore). Záznam má veľmi zvýšené pozadie, pričom n-alkány sú prakticky baktériami skonsumované a zostali len rezistentnejšie organické molekulové štruktúry ako sú izoprenoidy, sterány a triterpány.

Z geologického hľadiska sa v danom mieste môže jednať už o otvorenú, prepláchnutú štruktúru, čo by podporovala aj prevaha alifatickej frakcie nad aromatickou (ALI/ARO = 2,71), kde zrejme došlo k vymytiu aromatických uhl'ovodíkov. Horninové teploty v okolitých vrtoch sa v blatnianskej depresii v danej hĺbke (1320 m) pohybujú v rozmedzí 48–55 °C a tiež nelimitujú bakteriálnu činnosť. Z litologického hľadiska sa v danej polohe jedná o kolektorskú polohu, hodnota TOC (0,06 hm.%) je prakticky zanedbateľná, avšak podiel voľných uhl'ovodíkov indikovaný pyrolýzou Rock-Eval S1 = 0,23 kg uhl'ovodíkov na tonu horniny svedčí o namigrovanej polohe tekutých uhl'ovodíkov. Tepelná zrelosť vzorky sa dá v tomto prípade posúdiť len na základe trisnorhopánového indikátora tepelnej zrelosti (Ts/Tm), alebo Ts/(Ts+Tm), ktorý je nezávislý na biodegradácii (obr. 4 v strede). Hodnota pomeru Ts/(Ts+Tm) = 0,45 je veľmi blízka hodnote tohto indikátora (0,41) v extrakte z hĺbkovej polohy 2998 m vo vrte Suchá 2 (tab. 1) v centre blatnianskej priehlbiny. V prípade vrtného jadra SU2/2998 m sa jedná o polohu zdrojových hornín (TOC = 0,78 hm. %) reprezentovaných kompaktnými ílovcami stredného bádenu. Tepelná premena tejto polohy indikovaná hodnotou odraznosti vitrinitu Ro = 0,55 %, zodpovedá ranému štádiu tvorby uhl'ovodíkov, avšak jadro z hĺbky SU2/3500 sa nachádza už v štádiu produkcie ropy (Ro = 0,78%). Na báze stredného bádenu môžeme predpokladať dosiahnutie hlavnej fázy ropy (Ro = 1,0 %).

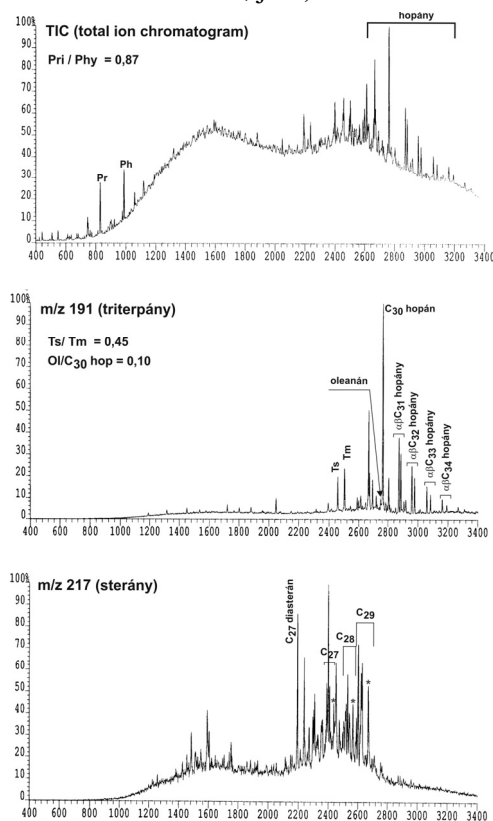
KORELÁCIE ZDROJOVÝCH HORNÍN A ROPNÝCH PREJAVOV V PODUNAJSKEJ PANVE NA ZÁKLADE GC A GC-MS

Chromatografické analýzy extraktov sedimentov terciérnej výplne podunajskej panvy zahŕňajú stratigrafické rozpätie od eocénu až po vrchný panón a pokrývajú prakticky všetky čiastkové panvy. Kritériom výberu bol stupeň tepelnej premeny kerogénu, pozícia voči generačným zónam uhl'ovodíkov, ale najmä dostatočné množstvo voľných uhl'ovodíkov.

Možno zhrnúť, že vo väčšine prípadov sa na základe distribúcie n-alkánov jedná o zmiešaný terestricko - morský typ organickej hmoty (kerogén typu III–II) väčšinou s prevahou terestrickej OM odvodennej od vyšších rastlín s typickým bimodálnym priebehom distribúcie n-alkánov s maximami okolo n-C₁₉ a n-C₂₉ a s preferenciou n-alkánov s nepárnym počtom uhlíkov. Takýto priebeh je typický najmä pre nezrelé a počiatočné štádium tvorby ropy Ro = 0,3 ~ 0,60 %. V štádiu produkcie ropy (Ro > 0,65 %) sa oblasť s druhým maximom postupne stráca.

Ďalší typický priebeh distribúcie n-alkánov je charakterizovaný ich maximom v oblasti n-C₂₅ až n-C₃₅, čo je typické pre uhoľný typ organickej hmoty napríklad vo vrte Obid (FGO1/691 m; TOC=30,0 hm.%) alebo Kravany (FGKR1/205 m; TOC=7,5 hm.%).

V rámci neogénnych sedimentov je najmenej záznamov typických pre morskú OM s maximom n-alkánov v oblasti n-C₁₅ až n-C₂₃. Takúto distribúciu n-alkánov môžeme pozorovať v extraktoch jadier vrto, Trakovice (TRA1/1452 m; sp. bádén), Suchá (SU2/2106 m; sp. bádén) a Nová Vieska (NV1/858 m, panón). Všetky tieto polohy zároveň tiež na základe pomeru priastán:fytán (0,68–0,62) indikujú anoxické prostredie sedimentácie. Prevahu morskej OM vykazuje tiež extrakt vrtu Cifer (CI2/1675 m; karpát). Ďalšími vzorkami obsahujúcu v extraktoch morskú OM sú polohy ropných impregnácií z vrto predneogénneho podložia, okrem detailne charakterizovanej vzorka z vrtu SE5/1320 m sú to vzorky Dobrá Voda (DV1/689 m; str. trias) a Dubové DUB1/2383 m; jura).

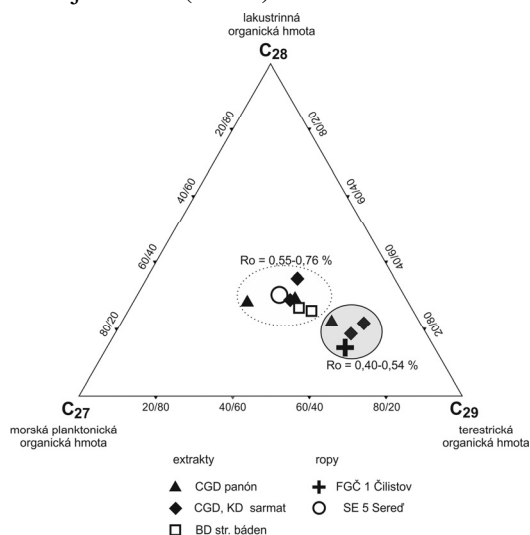


Obr. 4 TIC (total ion) chromatogram alifatickej frakcie a distribúcia triterpánov (m/z 191) a steránov (m/z 217) ropnej impregnácie vyextrahovanej z vrtu Se 5/1320m. Pr = pristán, Ph = fytán, Ts = 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopán, Tm = 17 $\alpha\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopán, * = $\alpha\alpha\alpha$ 20R sterán s príslušným počtom uhlíkov.

Pre korelácie typu zdrojová hornina – ropa bolo využité relatívne zastúpenie $\alpha\alpha\alpha$ R steránov

(GC-MS; $m/z = 217$), zamerané na zistenie genetického pôvodu ropnej impregnácie z vrtu Sereď a kondenzátu z Čilistova (tab. 1, obr. 5).

Keďže obidve ropy obsahujú stratigraficky indikačný biomarker oleanán, porovnávané boli so vzorkami terciérnej výplne pokiaľ možno s tepelne čo najzrelšími (obr. 5).



Obr. 5 Relatívne množstvo $\alpha\alpha\alpha R$ steránov C27, C28 a C29 v extraktoch a ropách v podunajskej nížine. CGD: centrálna gabčkovská depresia; BD: blatnianska-, KD komjatická depresia.

Z porovnaní rôp navzájom vyplýva, že kondenzát z Čilistova obsahuje viac terestrického materiálu. Jedná sa o tepelne veľmi zrelú ropu, ktorá vznikla pravdepodobne v hĺbkach 3500 až 4200 m pri teplotách od 150 – 180°C (Milička &

Pereszlényi, 2012). Z geologického hľadiska takéto hĺbky aj teploty môžu byť v podmienkach Podunajskej panvy dosiahnuté len v oblasti centrálnej gabčkovskej depresie (CGD). Z pohľadu chemického a teda aj materiálového zloženia pôvodnej OM je relatívne zastúpenie steránov kondenzátu z Čilistova porovnateľné najmä so zložením extraktov sarmatských a panónskych sedimentov. Treba však podotknúť, že táto podobnosť na obr. 5 (tmavšie pole) sa týka len materiálového zloženia, tepelná zrelosť zdrojových hornín je príliš nízka z hľadiska produkcie tohto kondenzátu. V spomínaných hĺbkach a zodpovedajúcich teplotách CGD však tento typ hornín mohol byť s veľkou pravdepodobnosťou jeho zdrojom.

Ropná impregnácia z vrtu SE5 je z hľadiska materiálového zloženia porovnateľná tak so vzorkami sarmatských a panónskych extraktov ako aj s extraktami z jadier stredného bádenu z vrtu Suchá (obr. 5). Z hľadiska tepelnej zrelosti na základe trisnorhopánového indexu $Ts/(Ts+Tm)$ ($m/z 191$; tab. 1) je porovnateľná s hlbšou polohou vrtu Suchá 2 ako aj so sarmatským extraktom vrtu Vráble 1/ 1406 m. Distribúcia n-alkánov je v prípade tejto impregnácie nepoužiteľná, nakoľko je vzorka veľmi biodegradovaná. Jej pôvod je na základe chemického zloženia rovnako pravdepodobný zo všetkých skúmaných neogénnych súvrství, z štruktúrnej stavby je pravdepodobné, že na miesto výskytu primigrovala.

vrt/ hĺbka (m)	stratigrafia	% steránov $\alpha\alpha\alpha R$			$Ts/$ ($Ts+Tm$)	Ro %	Ol.
		27	28	29			
KOL2/2306 (E)	panón	22	22	56	0.17	0.39	+
KOL2/2701 (E)	panón	41	31	28	0.65	0.54	-
KOL2/2903 (E)	panón	28	29	43	0.71	0.69	+
KOL2/3004 (E)	sarmat	32	27	41	0.81	0.76	+
VRAB1/1104 (E)	panón	15	2	63	< MD	0.42	< MD
VRAB1/1406 (E)	sarmat	27	34	39	0.49	0.48	+
VRAB1/1652 (E)	sarmat	20	19	61	0.26	0.54	+
SU2/1104 (E)	str. bádén	25	25	51	0.34	0.31	+
SU/2104 (E)	str. bádén	26	26	48	0.41	0.55	+
SE5/1320 (R)	podložie	32	31	37	0.45		+
FGČ1/1731-1608 (R)	panón	22	16	62	0.86		+

Tab. 1 Základné geologické a GC-MS charakteristiky študovaných extraktov a rôp. E=extrakt, R=ropa; Ro=odraznosť vitrinitu, Ol.=oleanán; Ts a Tm ako pri obr. 4.

ZÁVER

Štúdium extraktov vrtných jadier hlbokých vrtov podunajskej panvy metódou GC spresnilo vymedzenie typu kerogénu v jednotlivých členoch terciérnej výplne v čiastkových panvách a odhalilo niekoľko polôh namigrovaných ropných uhľovodíkov väčšinou v predterciérnom podloží.

Korelácia ľahkej ropy z vrtu FGČ1 Čilistov a ropnej impregnácie z vrtu Sereď SE5/1320 m poukázala na podstatne vyšší stupeň tepelnej zrelosti ako aj vyšší podiel terestrickej organickej hmoty v kondenzáte z Čilistova.

Na základe porovnania materiálového zloženia týchto rôp a vybraných extraktov vyjadrených zastúpením $\alpha\alpha\alpha R$ steránov C27, C28

a C29 získaných GC-MS, ako aj na základe hĺbkových a teplotných podmienok vzniku ľahkej ropy v Čilistove možno konštatovať, že táto ropa vznikla v rámci generačnej zóny kondenzátu v oblasti centrálnej gabčíkovej depresie a možno predpokladať jej laterálnu migráciu z hlbších polôh do jej súčasného miesta výskytu.

Ropná impregnácia v polohe SE5/1320 m môže svojim zložením pochádzať zo skúmaného typu panónskych, sarmatských aj strednobádenských extraktov blatnianskej depresie, alebo JZ časti Rišňovskej depresie.

Pod'akovanie: Príspevok vznikol s podporou grantovej úlohy VEGA 1/0989/12.

LITERATÚRA

- Biela, A., 1978:** Hlboké vrty v zakrytých oblastiach vnútorných Západných Karpát. Záhorská nížina, Podunajská nížina, I. Regionálna geológia, 10. GÚDŠ Bratislava, 224
- Franko, O., Bodiš, D., Brestenská, E., Harča, V., Ondrejčková, A., Priehodská, Z., Remšík, A., Vass, D., 1981:** Správa o výskumnom geotermálnom vrte FGČ1 v Čilistove. Manuskript, Geofond, Bratislava
- Franko, O., Vass, D., Francú, 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. Kandidátska dizertačná práca. Univerzita Komenského, Bratislava, 105 s.
- Milička, J., Pereszlényi, M., Francú, J., Vitáloš, R., 1996:** Organic geochemical appraisal of hydrocarbon potential in the Danube Basin, Slovakia. Oil and gas in Alpidic thrust belts and Basins of Central and East Europe. Wessely G. & Liebl W. (eds.). Special Publication of the European Association of Geoscientists and Engineers, No. 5. Geological Society, London, 431–439
- Milička, J., Pereszlényi, M., Nagy, A., 2011:** Hydrocarbon potential of Northern promontories of the Pannonian Basin System in Slovakia. Mineralia Slovaca, 43, 351–364
- Milička, J. & Pereszlényi, M., 2012:** Uhl'ovodíkové prejavy v Podunajskej panve. In: Geochémia 2012, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 2012, 126–128
- Pereszlényi, M., Milička, J., Vass, D., 1993a:** Výsledky geochemického výskumu a modelovania generačných okien uhl'ovodíkov v podunajskej panve. In: Geodynamický model a hlbinná stavba Západných Karpát (Rakús M. a Vozár J., eds.). GÚDŠ Bratislava, 201–206
- Pereszlényi, M., Milička, J., Vitáloš, R., Trgiňa, P., 1993b:** Prieskum uhl'ovodíkov v Podunajskej nížine - geochemické práce. Štúdiá vyhľadávacieho prieskumu na ropu a zemný plyn. MS, Geofond Bratislava.

BIOLÚHOVANIE ANTIMÓNU DRUHOM *ASPERGILLUS NIGER*

Barbora Milová*, Martin Urík, Marek Bujdoš, Jana Dudová, Peter Matúš

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

ÚVOD

Použitie synteticky pripravených chelatačných látok, ktorými je možné odstrániť ťažké kovy z pôd, často negatívne ovplyvňuje kvalitu podzemných vôd a pôd, najmä vďaka svojej nízkej selektivitě voči iónom v prostredí a rezistencii voči degradácii (Leštan et al., 2008). Preto sa v súčasnosti v remediáciách preferujú proenvironmentálne metódy, ktoré využívajú metabolity živých, často autochtónnych organizmov (Akcil, 2004, Rawlings, 2004). Jednou z možných metód odstraňovania ťažkých kovov z tuhých substrátov je biolúhovanie, ktoré je založené na schopnosti mikroorganizmov transformovať kovy z nerozpustnej formy do rozpustnej. Výhody technológie sú nízka spotreba energie, nižšie riziko negatívneho dopadu na životné prostredie a využiteľnosť tejto metódy aj pre horniny a pôdy s nízkym obsahom kontaminantu.

Ťažké kovy viazané v rôznych geogénnych alebo antropogénnych materiáloch môžu byť účinne biolúhované rôznymi skupinami organizmov, ako sú napr. mikroskopické vlákňité huby (*Aspergillus niger*, *Penicillium simplicissimum*, *P. purpurogenum*), kvasinky (*Rhodotorula rubra*) alebo baktérie (*Acidithiobacillus thiooxidans*, *At. ferrooxidans*) (Burgstaller & Schinner, 1993, Mulligan & Cloutier, 2003). Mikroorganizmy sa spravidla podieľajú na zvýšení mobility kovov prostredníctvom oxidácie, redukcie, biotransformácie prvkov alebo ich interakciou s metabolitmi s kyslými alebo chelatačnými vlastnosťami. Mechanizmus biolúhovania mikroskopickými vlákňitými hubami súvisí predovšetkým s produkciou organických kyselín, napr. kyseliny glukónovej, pyrohroznovej, citrónovej, šťaveľovej, jablčnej, jantárovej (Amiri et al., 2011, Ren et al. 2009).

Antimón (Sb) ako toxický prvok je považovaný za globálny kontaminant a Európska únia a US Environmental Protection Agency (US EPA) ho zaradili do zoznamu prioritných znečisťujúcich látok (Smichowski, 2008). Využíva sa najmä ako súčasť batérií, zliatin, zariadení na prenos energie, ale i liekov. Do prostredia sa

dostáva prostredníctvom banskej činnosti, spaľovania odpadov a fosílnych palív (Wilson et al, 2010). Antimón pôsobí ako karcinogén a svojimi chemickými vlastnosťami a toxicitou je porovnateľný s arzénom (Westerhoff & Prapaipong, 2008). Môže existovať v rôznych oxidačných stupňoch (-III, 0, III, V), z ktorých sa v prírode najčastejšie vyskytuje oxidačný stupeň III a V (Filella & Williams, 2009).

Táto štúdia skúma možnosti biolúhovania antimónu viazaného na oxyhydroxidoch železa a mangánu vplyvom metabolitov mikroskopickej vlákňitej huby *Aspergillus niger*.

METODIKA

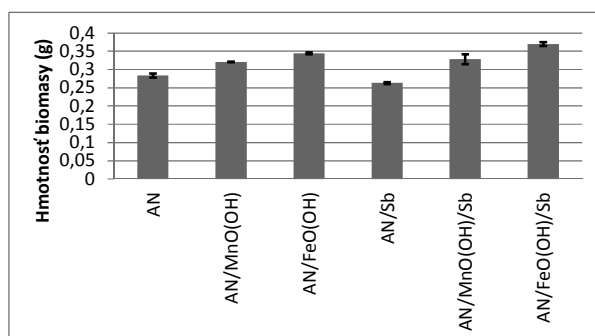
Ako substrát pre rast mikroorganizmov bolo pripravené živné médium podľa Sabourauda (Sabouraud Dextrose Broth; Himedia, India). K 50 ml živného média bolo pridaných 5 ml roztoku Sb(III) vo forme vínanu antimonyl-draselného s koncentráciou Sb 100 mg.l⁻¹ a 0,1 g oxyhydroxidov železa (FeO(OH)), získaných alkalickým vyzrážaním z roztoku chloridu železitého alebo 0,1 g oxyhydroxidov mangánu (MnO(OH)), získaných alkalickým vyzrážaním z roztoku MnSO₄.4H₂O. Kontrolné experimenty boli pripravené bez antimónu alebo bez uvedených tuhých fáz. Pred kultiváciou bol antimón sorbovaný na FeO(OH) a MnO(OH) po dobu 2 hodín na trepačke Unimax 2010 (Heidolph, Germany) s frekvenciou trepania 130 min⁻¹. Pripravené roztoky živných médií boli následne inokulované suspenziou spór 14-dňovej kultúry druhu *Aspergillus niger* (10⁶ kolóniu tvoriacich jednotiek). Následná inkubácia roztokov s mikroskopickou vlákňitou hubou prebiehala staticky pri stálej teplote 25 °C po dobu 14 dní (Biswas & Dey, 2013).

Po uplynutí stanoveného času bola vyrastená biomasa vo forme vzdušného mycélia mechanicky odobraná od zvyšného roztoku, premytá deionizovanou vodou a voľne vysušená pri laboratórnej teplote. V živnom médiu bola stanovená hodnota pH (elektroda HI 8424; Hanna, Italy) a po membránovej filtrácii (Advantec membrane filter-0,45µm, Toyo Roshi Kaisha Ltd., Japan) bol na membráne zachytený nerozpustný

zvýšok (tuhé fázy FeO(OH) a MnO(OH) s naviazaným Sb), ktorý bol prevedený do roztoku zriedenou kyselinou HCl alebo konc. HNO_3 . Rovnako boli spracované aj suspenzie živných médií po 2 hodinovej sorpcii. Biomasa bola rozložená v 5 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej pri $150\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodín. Vo filtrátoch, rozpustených filtroch a biomase boli stanovené celkové obsahy antimónu metódou F-AAS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Prítomnosť antimónu v živnom médiu mala na rast biomasy mierne inhibičný účinok (obr. 1). V prítomnosti oxyhydroxidov železa a mangánu sa však produkcia biomasy zvýšila. Tento efekt sa prejavil aj v kontrolných vzorkách, kde nebol prítomný antimón. Možno teda predpokladať, že železo a mangán účinkujú ako živiny, ktoré akcelerujú rast biomasy, a toxický účinok antimónu na vláknitú hubu v dôsledku sorpcie/imobilizácie Sb na uvedené tuhé fázy na začiatku kultivácie (obr. 2) je zanedbateľný.

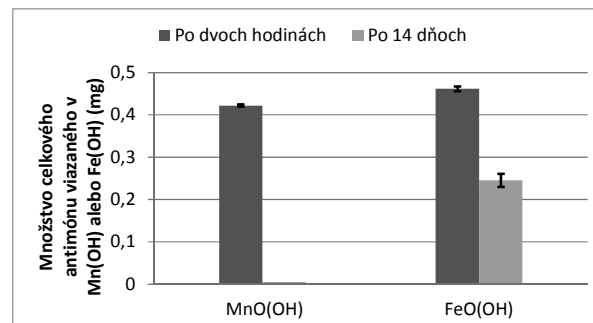


Obr. 1 Hmotnosť sušiny biomasy po 14 dňovej kultivácii druhu *A. niger* (AN) v prítomnosti oxyhydroxidov železa (FeO(OH)) a mangánu (MnO(OH))

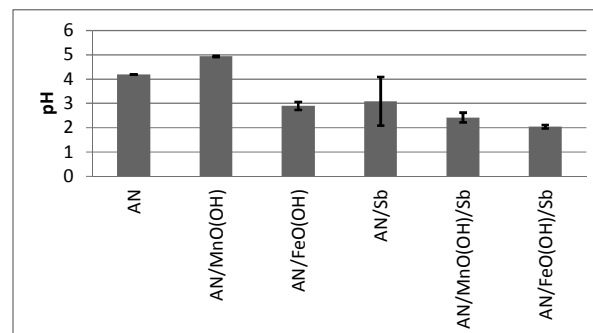
Po 2 hodinách sorpcie bolo na oxyhydroxidoch mangánu viazaných v priemere 0,42 mg antimónu (~84 % z celkového Sb v kultivačnom systéme) a na oxyhydroxidy železa 0,46 mg (~92 %) antimónu (obr. 2). Po 14-dňovej kultivácii obsah antimónu v FeO(OH) klesol na 0,24 mg a v MnO(OH) bol jeho obsah pod detekčným limitom F-AAS ($0,1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Z oxyhydroxidov železa sa teda desorbovalo do roztoku približne 53 % z viazaného antimónu, kým desorpcia z oxyhydroxidov mangánu počas kultivácie mikroskopickéj vláknitej huby mala takmer 100 % účinnosť. K desorpcii pravdepodobne došlo vplyvom mikrobiálnych metabolitov, prevažne organických kyselín (Brandl et al., 1997).

Produkcii kyslých metabolitov potvrdzuje aj pokles hodnoty pH živného média po 14-dňovej kultivácii. Počiatočné hodnoty pH boli približne rovnaké $5,6 \pm 0,1$, po kultivácii však hodnota pH

klesla vo všetkých vzorkách (obr. 3). V prípade aplikácie oxyhydroxidov železa bol pokles výraznejší, keďže proces hydrolýzy uvoľnených železitých iónov prirodzene znižuje pH. Na pokles hodnôt pH má pravdepodobne vplyv aj množstvo biomasy, keďže so zvýšeným rastom mikromycéty sa zvyšuje aj produkcia metabolitov.

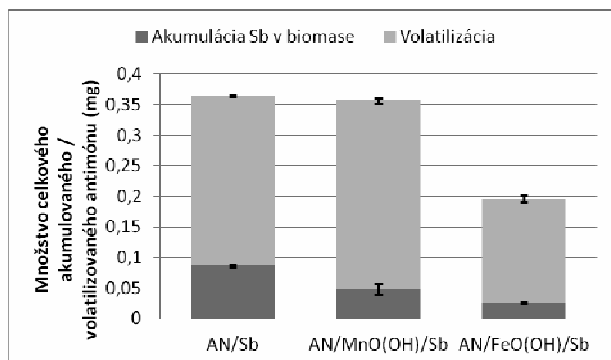


Obr. 2 Celkový obsah antimónu viazaného v oxyhydroxidoch železa (FeO(OH)) a mangánu (MnO(OH)) pred a po kultivácii mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger* (AN)



Obr. 3 Hodnoty pH živného média po 14-dňovej kultivácii

Po vylúhovaní antimónu z tuhých fáz sa časť akumulovala/imobilizovala v biomase a časť prijatého Sb sa transformovala do prchavej formy (obr. 4). Zaujímavé je, že sa najviac antimónu volatilizovalo v prítomnosti mangánu. Najmenšia intenzita volatilizácie antimónu bola vo vzorkách s FeO(OH) , keďže takmer 47 % z celkového antimónu pridaného do kultivačného systému bolo viazaného v FeO(OH) aj po 14-dňovej kultivácii, čo obmedzilo podiel antimónu prístupného pre bunky vláknitej huby. Antimón sa totiž efektívne a relatívne pevne adsorbuje na povrch oxyhydroxidov železa. V tejto forme je pre organizmy neprístupný a tak aj jeho následná akumulácia v biomase, resp. volatilizácia bola významne obmedzená. Bioakumulácia antimónu bola preto najúčinnejšia vo vzorkách bez tuhých fáz, v ktorých bol všetok pridaný Sb bioprístupný.



Obr. 4 Podiel volatilizovaného a bioakumulovaného antimónu

ZÁVER

Pravdepodobne na základe vyššej afinity antimónu k oxyhydroxidom železa sa antimón v ich prítomnosti vylúhuje účinkom mikrobiálnych metabolitov do roztoku menej (53 %) ako keď je viazaný na oxyhydroxidy mangánu, z ktorých sa počas 14-dňovej kultivácie druhu *A. niger* vylúhoval takmer celý podiel viazaného antimónu. Z toho dôvodu bunky mikroskopickej vláknitej huby prijali z roztoku približne rovnaké množstvo antimónu v prítomnosti MnO(OH) ako v kontrolných vzorkách bez tuhých fáz, a účinnosť bioakumulácie a následnej volatilizácie antimónu v prítomnosti FeO(OH) bol najnižšia.

Pod'akovanie: Práca bola vytvorená v rámci projektu VEGA 1/0860/11, VEGA 1/0778/11 a APVV-0344-11.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Akcil, A., 2004: Potential bioleaching developments towards commercial reality: Turkish metal mining's future, *Minerals Engineering*, 17, 477–480
- Amiri, F., Yaghmaei, S., Mousavi, S.M., 2011: Bioleaching of tungsten-rich spent hydrocracking catalyst using *Penicillium simplicissimum*, *Bioresource Technology*, 102, 1567–1573

Biswas, S. & Dey, R., 2013: Bioleaching of nickel and cobalt from lateritic chromite overburden using the culture filtrate of *Aspergillus niger*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170(7), 1547–1559

Brandl, H., Krebs, W., Brombacher, C., Bosshard, P.P., Bachofen, R., 1997: Microbiological systems for metal recycling. *Proceedings of R'97-Recovery, Recycling, Re-Integration*, Geneva, 4, 16–20

Burgstaller, W. & Schinner, F., 1993: Minireview: leaching of metals with fungi, *Journal of biotechnology*, 27, 91–116

Filella, M. & Williams, P. A., 2009: Antimony in the environment: Knowns and unknowns. *Environmental Chemistry*, 6(2), 95–105

Leštan, D., Luo, C.L., Li, X.D., 2008: The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review. *Environmental pollution*, 153, 3–13

Mulligan, C.N. & Cloutier, R.G., 2003: Bioremediation of metal contamination. *Environmental monitoring and assessment*, 84, 45–60

Rawlings, D.E., 2004: Microbially assisted dissolution of minerals and its use in the mining industry. *Pure and applied chemistry*, 76, 847–859

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, 164–169

Smichowski, P., 2008: Antimony in the environment as a global pollutant a review on analytical methodologies for its determination in atmospheric aerosols. *Talanta*, 75, 2–14

Westerhoff, P. & Prapaipong, P., 2008: Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water Research*, 42(3), 551–556

Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M., Tighe, M., 2010: The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review. *Environmental Pollution*, 158, 1169–1181

SOFTVÉROVÉ VYHODNOTENIE CHEMICKÝCH ANALÝZ Z VRTOV NA LOKALITE JEŠKOVA VES – KOPEC

Juraj Moravčík* & Peter Ružička

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie
Mlynská dolina, Bratislava, *duri.moravcik@gmail.com

ÚVOD

Príspevok je zameraný na porovnávanie chemického zloženia jurských vápencov z lokality Ješkova Ves – Kopec. Korelovali sme výsledky chemických analýz prieskumných vrtoV s analýzou vzorky odobratej priamo v teréne. Na grafickú interpretáciu výsledkov v chemickom zložení z prieskumných vrtoV sme využili modelovacie softvéry ako MapInfo Profesional® a Encom Discover. Cieľom práce bolo zhodnotenie možností využitia vápenca ako perspektívnej suroviny pre plnivá do papierov, plastov a farbív, po zohľadnení chemických a technologických požiadaviek.

GEOLÓGIA SKÚMANEJ OBLASTI

Skúmané územie s názvom Kopec sa nachádza približne 2,5 km jv. od obce Ješkova Ves pri ceste v smere z Veľkého Klíža na Skýcov v nadmorskej výške cca 276 m pri hornom toku potoku Vyčoma (Nahálka & Grófová, 1978). Tvorí súčasť severného okraja jadrového pohoria Tribeč, v blízkosti skýcovského zlomu (Ivanička et al., 1998). Ťažba dekoračného kameňa v okolí obce Veľký Klíž je historicky známa z konca 19. storočia, kedy sa tu pokusne ťažil tzv. čierny a biely mramor. V okolí obce sú zachované staré dobývky povrchového charakteru, ktoré boli podnetom pre vykonanie prieskumných prác za účelom overenia suroviny pre dekoračné účely (Polák & Očenáš, 1968; Nahálka & Grófová, 1978). Záverečné prieskumné správy priniesli negatívne výsledky pre tzv. biele mramory, ktoré nevyhovovali z hľadiska variabilného chemického zloženia SiO₂, nevhodnej blokovistosti napriek dobrým ukazovateľom fyzikálno-mechanických vlastností.

Svetlé krinoidové a piesčité vápence jurského veku (dogger) vystupujúce na lokalite majú lavicový vývoj s hrúbkou do 30 cm. Podložie vápencov tvoria spodnotriasové kremence a fylitické bridlice. Pôvodné vápence sú lokálne rekryštalizované, čím nadobúdajú biely kryštalický „cukrový“ vzhľad. Morský vznik vápencov súvisí s plytkovodnou sedimentáciou za spoluúčasti detritickej zložky pochádzajúcej z fragmentov kryštalinika a mezozoika, ktorá dodávala

vápencom piesčité až kremičité prímes (Rakús, 1963). Intenzita nízkej metamorfózy sa vo vápencoch prejavila prítomnosťou jemných šupiniek muskovitu na plochách bridličnatosti. V štruktúrnom zázname vápenca sú prítomné dvojčatne lamelované kalcitové zrná, ktoré indikujú pôsobenie rekryštalizácie. Klastické zrná až úlomky monokryštalického kremeňa prejavujú undulózne zhášanie, ako deformačný prejav horniny.

METODIKA

Z prieskumných prác prvej etapy vyhľadávacieho výskumu boli na lokalite Kopec realizované vrty s označením VK-3, VK-4 a VK-5 (Polák & Očenáš, 1968), v druhej etape sa robili vrty VK-9 a VK-10 (Nahálka & Grófová, 1978). Napriek tomu, že uvádzame päť vrtoV z danej lokality, zamerali sme sa na porovnanie chemických rozborov z vrtoV VK-3, VK-4 a VK-9 s výsledkami chemickej analýzy z hmotnostného spektrometra s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) Agilent 7500 ce, Montanuniversität Leoben. Analýza prebiehala podľa štandardného metodického postupu (Meisel et al., 2002).

Na softvérovú vizualizáciu geológie skúmanej oblasti, lokalizáciu vrtoV, tvorbu grafov a tematických máp boli použité programy MapInfo Profesional® (Pitney Bowes Software Incorporation) a Encom Discover. Na postup spracovania vstupných údajov pre softvérové aplikácie sme použili dostupné príručky (Mapinfo Profesional User Guide, 2003; Encom Discover User Guide, 2010). V rámci softvérového balíka MapInfo Profesional® sme v programe Encom Discover vytvorili 3D vizualizáciu terénu s distribúciou zmien v chemickom zložení prieskumných vrtoV.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Prieskumné vrty VK-4 (hĺbka vrtu 39,6 m) a VK-5 (hĺbka vrtu 30 m) sú lokalizované v severnej časti skúmaného územia a vrt VK-3 (hĺbka vrtu 20,5 m) v jeho južnej časti. Druhá etapa vrtoV VK-9 (hĺbka vrtu 30 m) a VK-10 (hĺbka vrtu 35 m) bola realizovaná medzi vrtmi VK-3 a VK-5.

V litologickom zastúpení vrtných jadier (VK-4, VK-5) dominuje lavicový, rozpukaný, svetlý až svetlosivý vápenec (Polák & Očenáš, 1968). Pukliny vo vrtoch VK-9 a VK-10 sú čiastočne zahlienené a majú tendenciu prechádzať do krasových kavern (Nahálka & Grófová, 1978).

Variabilitu chemického zloženia vápenca spôsobuje obsah SiO_2 , ktorý sa pohybuje v intervale 6 – 43 hm.% (tab. 1). Vo vrte VK-3 narastá obsah SiO_2 priamoúmerne s hĺbkou (7,42 – 42,19 hm.%) v priamej závislosti s klesajúcim

zastúpením obsahu CaO (49,97 – 29,24 hm.%). Hodnoty MgO sa na začiatku vrtu pohybujú okolo 1,2 hm.% a smerom nižšie sa stabilizujú na hodnote 0,82 hm.%. Obsah Al_2O_3 je priamo závislý od obsahu SiO_2 a dosahuje max. 1,98 hm.%.

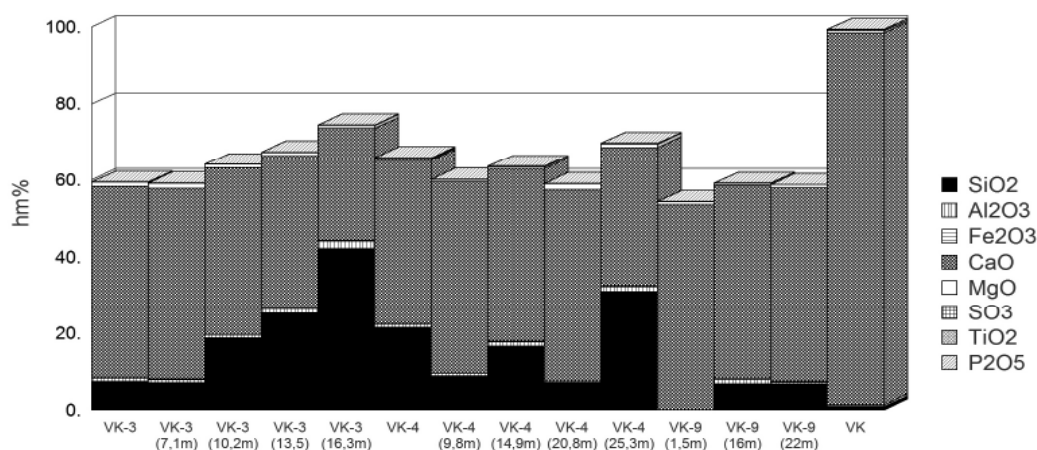
Vo vrte VK-4 variabilný obsah SiO_2 dosahuje maximum v spodnej časti vrtu (tab. 1). Zachovaný je klesajúci obsah CaO , tak ako vo vrte VK-3. Postupne s rastúcou hĺbkou vrtu klesajú hodnoty MgO pod 0,5 hm.%, ale v závere sa zvyšujú na hodnotu 1,2 hm.%.

Vrt	Hĺbka vrtu (m)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
VK-3	0 - 7,1	7,42	0,78	0,10	49,97	1,20
VK-3	7,1 - 10,2	7,90	0,73	0,15	49,68	1,33
VK-3	10,2 - 13,5	18,60	0,80	0,03	43,72	0,82
VK-3	13,5 - 16,3	25,14	1,90	0,14	40,03	0,82
VK-3	16,3 - 19,4	42,19	1,98	0,18	29,24	0,82
VK-4	0 - 9,8	21,35	0,88	0,11	42,87	0,31
VK-4	9,8 - 14,9	8,82	0,58	0,06	49,97	0,51
VK-4	14,9 - 20,8	16,51	1,80	0,21	45,14	0,41
VK-4	20,8 - 25,3	6,92	0,37	0,12	49,97	1,53
VK-4	25,3 - 29,7	31,50	1,23	0,21	36,06	1,20
VK-9	1,5 - 6,3	nd	nd	nd	53,44	0,81
VK-9	16 - 23	6,70	1,17	0,34	50,39	0,40
VK-9	22 - 30	6,70	0,49	0,23	50,39	0,81
VK		0,75	0,10	0,50	97,04	0,48

Tab. 1 Zobrazenie chemických analýz vrtovej vzorky (hodnoty v hm.%, nd – namerané hodnoty)

Vo vrte VK-9 bola zistená najvyššia hodnota obsahu CaO (53,44 hm.%) zo spomínaných vrtovej. Hodnota SiO_2 sa pohybuje okolo 7 hm.% a MgO kolíše od 0,4 do 0,8 hm.%. Odobratá vzorka s označením VK z odkryvu situovanom v severnej

časti ložiska sa vyznačovala vysokou chemickou „čistotou“ v obsahu CaO (97,05 hm.%). Obsahy ostatných oxidov dosahovali nízke hodnoty (tab. 1; obr.1).



Obr. 1. Graf zobrazujúci chemické analýzy vrtovej vzorky na lokalite Ješkova Ves - Kopec

ZÁVER

Cieľom práce bola analýza vápencov z hľadiska potenciálneho využitia ako plniva do papiera, plastov a farbív. Po prieskume sme zistili, že hornina nie je vhodná na uvedené technologické

aplikácie. Tvorba puklín a kavern vo vápencoch je spojená s kontamináciou piesčitého a hlinitého materiálu, ktorý zvyšuje obsahy SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 , čím znižuje možnosti využiteľnosti suroviny na výrobu minerálnych plnív a pigmentov. Obsah klastického materiálu piesčitej až kremitej povahy

pochádza z fragmentov kryštalinika a mezozoika. Kremenné zrná negatívne zvyšujú abrazivitu, ktorá je nežiaducim faktorom pri výrobe minerálnych plnív a pigmentov. Napriek tomu, že chemická analýza bielych vápencov kryštalickeho charakteru v severnej časti lokality (vzorka VK) potvrdila vysoký obsah CaO, podporený prejavom vhodných optických vlastností (belosť) predpokladáme, že ide len o lokálnu záležitosť. Vzhľadom na geologický a tektonický vývoj skúmaného územia sa postupne smerom do hĺbky, tak ako to potvrdili prieskumné vrty, kvalita suroviny znehodnocuje a je nevyhovujúca z hľadiska ťažby a technologického spracovania na výrobu minerálnych plnív a farebných pigmentov.

Pod'akovanie: Práca bola podporená z grantov APVV LPP-0109-09, APVV-0081-10, APVV-0546-11 a VEGA 1/0255/11.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Encom Discover User Guide, 2010:** North Sydney NSW 2060 Australia, 1221 s. (Pitney Bowes Software).
- Ivanička, J., Hók, J., Polák, M., Határ, J., Vozár, J., Nagy, A., Fordinál, K., Pristaš, J., Konečný, V., Šimon, L., Kováčik, M., Vozárová, A., Fejdiová, O., Marcin, D., Liščák, P., Macko, A., Lanc, J., Šantavý, J., Szalayová, V., 1998:** Vysvetlivky ku geologickej mape Tribeča. Geologická služba Slovenskej republiky, Bratislava, 9–68
- Mapinfo Profesional User Guide, 2003:** New York, 602 s. (Mapinfo Corporation, Troy).
- Meisel, T., Schöner, N., Paliulionyte, V., Kahr, E., 2002:** Determination of Rare Earth Elements, Y, Th, Zr, Hf, Nb and Ta in Geological Reference Materials G-2, G-3, SCo-1 and WGB-1 by Sodium Peroxide Sintering and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Vol. 26, 53–61
- Nahálka, A. & Grófová, M., 1978:** Veľký Klíž – dekoračný kameň. Záverečná správa. Stav k 15.07.1978. Manuskript: Geofond – archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 87 s.
- Polák, S. & Očenáš, D., 1968:** Severozápadné svahy Tribča – dekoračný kameň. Záverečná správa o výsledku vyhľadávacieho prieskumu na kamene pre blokovú ťažbu (mramory) v obci Veľký Klíž, so stavom ku dňu 1.07.1968. Manuskript: Geofond – archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 64 s.
- Rakús, M., 1963:** Distribution of the Toarcian lithofacies in the Central Zone of West Carpathians. Geol. zbor. SAV, Bratislava, XIV, 1, 19–27.

MOBILIZOVATEĽNÝ PODIEL VYBRANÝCH STOPOVÝCH PROVKOV Z RIEČNYCH SEDIMENTOV NA MODELOVÝCH LOKALITÁCH SR

Alexandra Pažická^{1,2*}, Martina Ballová¹

¹ Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská Dolina, Bratislava

² Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská Dolina 1, Bratislava, * pazicka.sasa@gmail.com

ÚVOD

Z hľadiska hodnotenia znečistenia životného prostredia predstavujú riečne sedimenty dôležité médium, nakoľko odrážajú stav okolitého vodného, geologického a pôdneho prostredia. V prípade potenciálne toxických stopových prvkov (ďalej PTSP), sú riečne sedimenty zvyčajne prostredím, v ktorom dochádza k akumulácii PTSP. Avšak za určitých podmienok môže dôjsť k ich spätnému uvoľneniu, a znečistený riečny sediment sa tak stáva zdrojom kontaminácie ostatných zložiek životného prostredia (Rauret, 1997).

Riziko uvoľnenia PTSP z riečného sedimentu závisí od miery mobility kontaminantu, ktorá závisí od faktorov prostredia, ale aj od formy výskytu samotného prvku v sedimente. Ťažké minerály v riečnych sedimentoch naznačujú prítomnosť menej mobilných foriem viazaných v kryštálovej mriežke. Naproti tomu jemnozrnné minerály, najmä ílové, vytvárajú predpoklad pre prítomnosť sekundárne viazaných kontaminantov (Li et al., 2001; Maiz et al., 1997).

Laboratórne extrakčné postupy imitujú zmenu podmienok v prírode. Vďaka nim môžeme zhodnotiť, aké množstvo rizikového prvku by sa uvoľnilo do okolitého prostredia v prípade, ak by ku danej zmene došlo (Quevauviller, 2002). Mineralogické zhodnotenie riečnych sedimentov dopĺňa informáciu o forme výskytu prvkov.

Cieľom príspevku je zhodnotiť mieru potenciálnej mobility vybraných stopových prvkov (As, Sb, Cu, Pb, Zn) z riečnych sedimentov modelových lokalít: Nitra–Chalmová a Hron–Sliač, na základe výsledkov extrakcií.

METODIKA

Modelové lokality boli vybrané na základe výsledkov chemických analýz riečnych sedimentov z Monitoringu riečnych sedimentov realizovaných ŠGÚDŠ v rámci ČMS Geologické faktory (Kordík et al., 2011). Riečne sedimenty týchto lokalít preukázali zvýšené koncentrácie hodnotených stopových prvkov (As, Sb, Zn, Cu, Pb) v porovnaní s požadovými hodnotami, prípadne s nariadenými limitmi (Bodiš & Rapant, 1999, MP SR, 1994).

Odber jemnozrnného sedimentu bol realizovaný metódou tzv. asociačnej vzorky, pozdĺž brehu povrchového toku (zvyčajne do 20 m), do obalov z PVC materiálu. Metódou šlichovania bola získaná ťažká frakcia. Za účelom vykonania extrakcií boli vzorky sitované pod frakciu 1 mm. Pre mineralogické účely boli vzorky sitované pod frakciu 2 mm. Následne boli celkové aj ťažké frakcie homogenizované v achátovej miske.

Mineralogicky boli riečne sedimenty zhodnotené pomocou Rtg práškovej difrakčnej analýzy, ktorá bola vykonaná na pracovisku VVC SOLIPHA, PriF UK, na prístroji BRUKER D8 Advance v geometrii Theta-2Theta. Rtg difrakčné záznamy boli najskôr vyhodnotené v programe DIFFRAC^{plus} EVA. Následne bola kvantitatívnou Rietveldovou metódou, pomocou programu DIFFRAC^{plus} TOPAS vykonaná semikvantitatívna analýza. Výbrusy vzoriek boli študované v odrazenom svetle na mikroskope Olympus BX51 (Katedra ložiskovej geológie, PriF UK, Bratislava).

Pre posúdenie mobility bola vybraná jedнокroková extrakcia s použitím pomerne silného činidla 1M HCl, ktorá by podľa Snape et al. (2004) mala zaručiť vylúhovanie prvkov zo všetkých kľúčových nestabilných foriem v sedimente, čiže mobilnej, karbonátovej, redukovateľnej, organickej a čiastočne sulfidickej (amorfné sulfidy) frakcie, ktoré viac-menej určujú antropogénny podiel.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z riečnych sedimentov z lokality Hron–Sliač sa vylúhovalo najviac Pb (27,4%), Cu (25,3%) a Zn (19,7%), pričom aj celkové obsahy týchto prvkov boli najvyššie (tab. 1). Extrakciou ťažkej frakcie sa u všetkých sledovaných prvkov uvoľnilo vyššie, prípadne rovnaké, množstvo ako z celkovej frakcie. V prípade olova sme vo vylúhu ťažkej frakcie dokonca zistili vyšší obsah olova (120%), ako je celkový obsah olova v riečnom sedimente zistenom v rámci analýz ČMS - časť riečne sedimenty (Kordík et al., 2011), čo mohlo byť spôsobené prítomnosťou zrna ťažkého minerálu olova v extrahovanej navážke, alebo nesprávnym postupom pri homogenizácii pevného substrátu.

Hron - Sliach	As	Sb	Cu	Pb	Zn
celkový obsah [mg.kg ⁻¹]	25,4	35,3	102,0	78,0	142,0
výluh v HCl - celková frakcia [mg.kg ⁻¹]	3,5	5,8	25,8	21,4	27,9
výluh v HCl - ťažká frakcia [mg.kg ⁻¹]	7,0	5,8	38,0	93,8	34,6
výluh v HCl - celková frakcia [%]	13,78%	16,43%	25,29%	27,44%	19,65%
výluh v HCl - ťažká frakcia [%]	27,56%	16,43%	37,25%	120,26%	24,37%

Tab. 1 Celkové a vylúhované obsahy vybraných stopových prvkov z riečnych sedimentov Hron–Sliach

Extrakcia riečného sedimentu z lokality Nitra–Chalmová v podmienkach roztoku 1M HCl identifikovala ako najviac mobilizovateľné prvky Cu (21,7%) a As (20,1%), i keď absolútne sa najviac uvoľnilo zinku, 17,7 mg.kg⁻¹, čo však predstavuje iba 15,8% z celkového obsahu Zn. Sb a Pb boli vylúhované v nižšej miere (do 14%).

Pri porovnávaní obsahov jednotlivých prvkov vo výluhoch ťažkej a celkovej frakcie sa vylúhovalo viac Cu, Zn a As z celkovej frakcie, Pb sa vylúhovalo viac z ťažkej frakcie a v prípade Sb sa z oboch frakcií vylúhovalo rovnaké množstvo.

Vyšší podiel vylúhovaných stopových prvkov z ťažkej frakcie by mohol naznačovať, že 4-hodinovou extrakciou v 1M HCl dochádza aj k rozrušeniu kryštalických foriem sulfidov ťažkých kovov, ktoré boli identifikované na základe Rtg práškovej difrakcie, resp. odrazovou mikroskopiou (Hron - chalkopyrit, antimonit; Nitra – galenit, Pažická & Klimko, 2013).

ZÁVER

Napriek pomerne vysokým celkovým obsahom niektorých stopových prvkov viazaných v riečnych sedimentoch, ich koncentrácie vo výluhoch silného činidla, akým je 1M HCl, vo väčšine prípadov neboli významné. Niektoré práce (McCready et al., 2003) uvádzajú, že pôsobením 1M HCl na značne antropogénne znečistené sedimenty sa vylúhovalo až 60–100 % Zn, Pb resp. Cu, zatiaľ čo v našom prípade sa extrahované podiely prvkov pohybovali v rozmedzí 7,8–37,3 % (v prípade Cu len z ťažkej frakcie sedimentu Hron–Sliach). Výsledky podporujú názor, že vysoké celkové obsahy v riečnych sedimentoch nemusia jednoznačne znamenať riziko pre okolité prostredie, najmä ak sú geogénneho a nie antropogénneho (ľahšie vyluhovateľného) pôvodu.

PodĎakovanie: Táto práca bola podporená grantovými úlohami VEGA 1/1034/11 a 1/0904/11. PodĎakovanie patrí aj Štátnemu geologickému ústavu D. Štúra v Bratislave za poskytnutie pevných vzoriek riečnych sedimentov a vybrané chemické analýzy pevných substrátov sedimentov.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bodiš, D. & Rapant, S. (eds.), 1999:** Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť VI. Riečne sedimenty. MŽP SR, Geologická služba SR, Bratislava, 145 s.
- Kordík, J., Slaninka, I., Bodiš, D., 2011:** Monitoring riečnych sedimentov. In: Iglárová, E. et al., 2011: Čiastkový monitorovací systém – geologické faktory, správa za obdobie 2002 – 2009, záverečná správa. MŽP SR Bratislava, ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Li, X., Shen, Z, Wai, O.W.H., Li, L.S., 2001:** Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River estuary. Marine Pollution Bulletin, 42, 215–223
- Maiz, I., Esnaola, M.V., Millán, E., 1997:** Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. Science of the Total Environment, 206, 107–115
- McCready, S., Birch, G.F., Taylor, S.E., 2003:** Extraction of heavy metals in Sydney Harbour sediments using 1M HCl and 0.05M EDTA and implications for sediment-quality guidelines. Australian Journal of Earth Sciences, 50, 249–255
- MP SR, 1994:** Rozhodnutie Ministerstva pôdohospodárstva SR č. 531/1994-540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a o určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok.
- Quevauviller, Ph (ed.), 2002:** Methodologies in Soil and Sediment Fractionation Studies. Single and Sequential Extraction Procedures. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 180 p.
- Pažická, A. & Klimko, T., 2013:** Geochemické a mineralogické zhodnotenie riečnych sedimentov na modelových lokalitách z hľadiska obsahu vybraných potenciálne toxických stopových prvkov. In: Cambelove dni 2013, Banská Štiavnica. PRIF UK Bratislava, 48–51
- Rauret, G., 1997:** Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. Talanta, 46, 449–455
- Snape, I., Scouller, R.C., Stark, S.C., Stark, J., Riddle, M.J., Gore, D.B., 2004:** Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. Chemosphere, 57, 491–504

VYUŽITIE KMEŇA *RHODOCOCCUS SP.* K ZNIŽOVANIU TOXICITY ANTROPOGÉNNYCH SEDIMENTOV

Katarína Peťková^{1*}, Hana Vojtková², Pavla Švanová², Ľubomír Jurkovič¹
Marianna Molnárová¹, Matej Remenár³

¹ Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Bratislava, * katkapetkova@gmail.com

² VŠB - Technická Univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut environmentálneho inžinýrství, Ostrava

³ Slovenská akadémia vied, Ústav molekulárnej biológie SAV, Bratislava

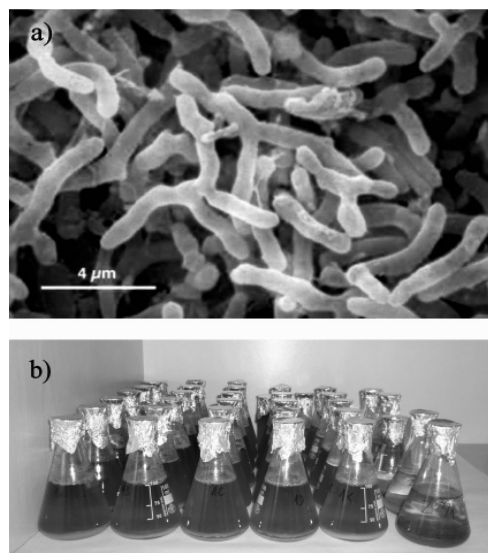
Úvod

Rhodococcus je bežný bakteriálny mikroorganizmus vyskytujúci sa v rôznych typoch pôd, antropogénnych sedimentoch, kaloch, v sladkej i slanej vode (Finnerty, 1992, Warhurst & Fewson, 1994, Poelarends et al., 2000). Niektoré druhy sú patogénne a môžu spôsobiť celú radu rôznych infekcií a ochorení rastlín, živočíchov a ľudí (Prescott, 1991, Morton et al., 2001, Fhitri et al., 2012). Biotechnologicky významnou vlastnosťou rady druhov je schopnosť degradovať alifatické a polycyklické uhľovodíky, steroidy, lignín, chlórované fenoly, nitrované aromatické zlúčeniny, niektoré pesticídy i polychlórované bifenyly (Grund et al., 1992, Bell et al., 1998, Egorova et al., 2011); príkladom biotechnologických vlastností tohto kmeňa je potvrdená schopnosť biolúhovania a bioakumulácie iónov toxických kovov, vrátane rádioaktívnych (Ivshina et al., 2002). Vďaka schopnosti degradovať tak široké spektrum látok sa kmeň využíva v bioremediačných procesoch a rastie jeho význam predovšetkým v oblastiach moderných environmentálnych a priemyselných biotechnológií (Kurosawa et al., 2010, Song et al., 2011, Vojtková et al., 2012, Ivshina et al., 2013).

Rhodococcus sp. CCM 4446 bol izolovaný z pôdy kontaminovanej organickými polutantami a je deponovaný v Českej zbierke mikroorganizmov (Masarykova univerzita v Brne). U tohto kmeňa bola už skôr preukázaná schopnosť degradovať polychlórované bifenyly (Damborský & Koča, 1999); kmeň bol skúmaný v súvislosti s fyziologickou schopnosťou produkovať dehalogenázy, ktoré štiepia halogénované alifatické zlúčeniny hydrolytickým mechanizmom (Poelarends et al., 2000). Na Inštitúte environmentálneho inžinierstva VŠB – TU Ostrava je kmeň skúmaný tiež v súvislosti s procesmi bioakumulácie a biodegradácie toxických kovov (Vojtková et al., 2012).

Kmeň *Rhodococcus* predstavuje aeróbnny mezofilný bakteriálny druh, ktorého optimálna teplota rastu je v rozmedzí 25–35 °C. Na živnom médiu tvorí kolónie o rozmeroch 2 – 4 μm, ktoré na niektorých typoch rastových médií vyzrievajú do

granulovitých kolónií ružového odtieňa. Baktérie sa vyznačujú výraznou nepravidlosťou v morfológii zahrňujúcu bunky guľovitého až tyčinkovitého tvaru (obr. 1a), ktoré môžu u starších kultúr prerastať do vetveného substrátového mycélia (Vojtková et al., 2012).



Obr. 1 a) Morfológia *Rhodococcus* sp. na nutričnom agare (Teague 2007), b) biolúhovacie experimenty v laboratóriu (Vojtková 2012, súkromný archív)

MATERIÁL A METÓDY

Experimentálna biodegradácia bola skúmaná v laboratóriách Inštitútu environmentálneho inžinierstva VŠB-TU Ostrava na reálnych vzorkách antropozemí odobratých z lokality Zemianske Kostol'any. Územie je významne kontaminované elektrárenským materiálom, ktorý obsahuje vysoké koncentrácie arzénu (nad 1500 mg.kg⁻¹), výrazné prekročenie limitnej koncentrácie v skúmaných substrátoch bolo zistené aj u Hg (1,67 mg.kg⁻¹). Ku kontaminácii územia došlo v roku 1965 pri havárii hrádze odkaliska, pričom sa okolia vylialo približne 3 mil. m³ odkaliskového materiálu (Jurkovič et al., 2011).

Pre účely laboratórneho experimentu boli odobraté štyri pôdne substráty z hĺbky 0 – 15 cm (ZK1, ZK2, ZK3, ZK4) a jedna vzorka z hĺbky 15 – 30 cm (ZK5) z nivnej terasy pod Pôvodným

odkaliskom v lokalite Zemianske Kostoľany. Z poľnohospodársky využívanej pôdy v katastri obce Čereňany bola z hĺbky 0 – 15 cm odobratá jedna vzorka CE. Vzorky heterogénnej zmesi pôdy a elektrárenského popola boli presitované cez sito s priemerom oka 2 mm a uskladnené pri 4 °C.

Vzorky skúmaných substrátov sa následne rozvážili po 1 g do sterilných Erlenmayerových baniek, zaliali 95 ml sterilného nutričného média B8 (5 g peptónu, 5 g kvasnicového extraktu, 10 g glukózy, 1000 ml destilovanej vody, pH = 7,2) a 5 ml bakteriálneho kmeňa v exponenciálnej fáze rastu (Obr. 1b). Kontrolné vzorky boli zaliate len čistým živným médiom bez bakteriálneho inokula. Experimenty boli prevedené v 4 opakovaníach. Po 30 dňoch kultivácie boli vzorky prefiltrované, stabilizované koncentrovanou kyselinou HNO₃ a analyticky zmerané.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

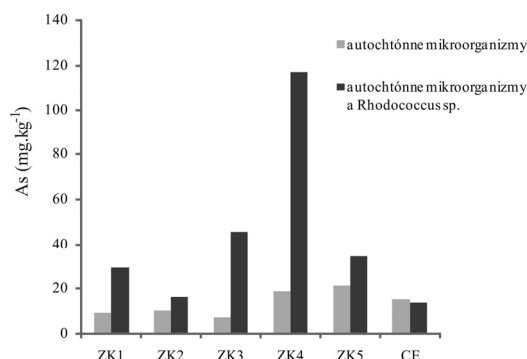
Zo zistených výsledkov vyplýva účinnosť kmeňa *Rhodococcus* sp. na biolúhovaní arzenu v rozmedzí 2,07 – 42,74 % v závislosti od typu lúhovaného substrátu, najlepšie výsledky boli dosiahnuté na substráte ZK5, ktorý reprezentuje čistý odkaliskový materiál.

Konkrétny vplyv kmeňa *Rhodococcus* na priebeh degradácie As bol zistený porovnaním účinnosti autochtónnej mikroflóry, ktorá bola stanovená na základe negatívnych kontrolných vzoriek experimentu (do týchto kontrolných vzoriek nebol aplikovaný kmeň *Rhodococcus* sp. – bola tak stanovená biolúhovacia schopnosť autochtónnej mikroflóry jednotlivých vzoriek).

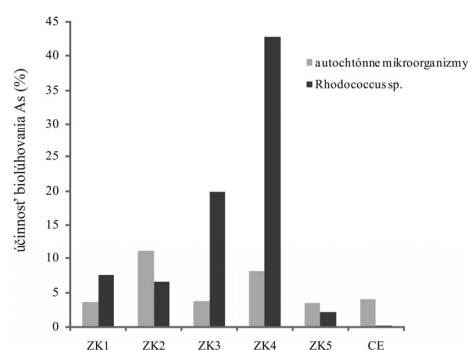
Zaujímavý výsledok je zistenie neúčinnosti kmeňa vo vzorke CE, ktorá predstavuje substrát z poľnohospodársky využívanej pôdy, na ktorej sa pestuje jačmeň siaty (*Hordeum vulgare*) a repka olejná (*Brassica napus*). Zo získaného výsledku vyplýva veľmi silná aktivita autochtónnej mikroflóry, ktorá je vďaka pravidelnému obrábaniu pôdy v rekultivovanom (regenerovanom) stave s dominanciou arzén-rezistentných kmeňov. Pridaním nutričných látok vo forme živného média TSM bola podporená rastová fáza autochtónnych kmeňov – tieto mikroorganizmy následne vplyvom svojej početnosti a adaptačných schopností na prítomnosť toxických substancií v substráte celkom potlačili vitalitu aplikovaného kmeňa, čo sa vo výsledku prejavilo aj znížením celkovej biolúhovacej aktivity (tab. 1).

Vzorky	Charakter vzorky	Celkový obsah As mg.kg ⁻¹	Obsah As v kontrolných výluhoch		Namerané hodnoty As vo výluhoch		Vlastná aktivita kmeňa %
			mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	
ZK1	pôda+popol	264,0	9,31	3,53	29,15	19,84	7,52
ZK2	pôda	93,0	10,27	11,04	16,35	6,08	6,54
ZK3	pôda+popol	193,0	7,21	3,74	45,39	38,18	19,78
ZK4	pôda+popol	230,0	18,70	8,13	117,00	98,30	42,74
ZK5	popol	634,0	21,38	3,37	34,48	13,10	2,07
CE	pôda+popol	377,0	15,18	4,03	13,46	- 1,72	- 0,46

Tab. 1 Výsledky biolúhovania pôd z lokality Zemianske Kostoľany bakteriálnym kmeňom *Rhodococcus* sp. CCM 4446 (priemerné hodnoty)



Obr. 2 Biolúhovanie As bakteriálnym kmeňom *Rhodococcus* sp. vo vzorkách pôd v lokalite Zemianske Kostoľany



Obr. 3 Aktivita baktérií *Rhodococcus* sp. pri biolúhovaní As zo vzoriek pôd v lokalite Zemianske Kostoľany (%)

Podiel kmeňa *Rhodococcus* sp. na uvoľnení arzénu z lúhovaných pôd je znázornený na obr. 2, konkrétna aktivita kmeňa *Rhodococcus* v priebehu biolúhovania arzénu je pre lepšiu prehľadnosť uvedená v % na obr. 3 s vyznačením samostatných hodnôt pre autochtónne mikroorganizmy.

Z uvedených výsledkov vyplýva, že účinnosť biolúhovania As je výrazne ovplyvnená druhovou diverzitou a vitalitou autochtónnych mikroorganizmov, keď jednotlivé druhy môžu byť v synergickom vzťahu s aplikovaným bakteriálnym kmeňom a spolupodielajú sa tak na koexistencii výsledných utilizačných dráhach, prípadne v rámci kompetície podporujú rýchlosť biolúhovacieho procesu.

ZÁVER

Rhodococcus sp. CCM 4446 preukázal fyziologickú odolnosť voči vysokému obsahu toxického arzénu v pôdno-populových substrátoch a prejavil schopnosť jeho biolúhovania do tekutej fázy. I cez inhibičný efekt vyvolaný aktivitou autochtónnych mikroorganizmov v niektorých vzorkách môžeme považovať kmeň za účinný, pretože zvýšil efekt biolúhovania v priemere 2 – 5 násobne. Preukázané fyziologické schopnosti predurčujú bakteriálny kmeň *Rhodococcus* sp. pre využitie v moderných biotechnologických procesoch regenerácie životného prostredia.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla s podporou grantových úloh VEGA No. 1/1034/11 a Grantu UK/26/2013.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bell, K.S., Philp, D. J., Christofi, A. W., Christofi, N., 1998: The genus *Rhodococcus*. Journal of Applied Microbiology, 85(2), 195–210
- Damborský, J. & Koča, J., 1999: Analysis of the reaction mechanism and substrate specificity of haloalkane dehalogenases by sequential and structural comparisons. Protein Engineering, 12, 989–998
- Egorova, D.O., Demakov, V.A., Plotnikova, E.G., 2011: Destruction of mixture of tri-hexachlorinated biphenyls by *Rhodococcus* genus strains. Prikladnaia Biokhimiia i Mikrobiologiya, 47(6), 655–662
- Finnerty, W.R., 1992: The biology and genetics of the genus *Rhodococcus*. Annual Review of Microbiology, 46, 193–218
- Fhitri, M., Zunita, Z., Latiffah, H., Noordin, M.M., 2012: Occurrence of *Rhodococcus equi* in soil and reces in selected stud farms in Malaysia. Malaysian Journal of Veterinary Research, 3(2), 35–40
- Grund, E., Denecke, B., Eichenlaub, R., 1992: Naphthalene degradation via salicylate and gentisate by *Rhodococcus* sp. strain B4. Applied and Environmental Microbiology, 58(6), 1874–1877.
- Ivshina, I.B., Kuyukina, M.S., Krivoruchko, A.V., Plekhov, O.A., Naimark, O.B., Podorozhko, E.A., Lozinsky, V.I., 2013: Biosurfactant-enhanced immobilization of hydrocarbon-oxidizing *Rhodococcus ruber* on sawdust. Applied Microbiology and Biotechnology, 97(12), 5315–5327
- Ivshina, I. B., Peshkur, T. A., Korobov, V. P., 2002: Efficient uptake of cesium ions by *Rhodococcus* cells. Microbiology, 71(3), 357–361
- Jurkovič, L., Hiller, E., Veselská, V., Peťková, K., 2011: Arsenic Concentrations in Soils Impacted by Dam Failure of Coal-Ash Pond in Zemianske Kostolany, Slovakia. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 86(4), 433–437
- Kurosawa, K., Boccazzi, P., de Almeida, N.M., Sinskey, A.J., 2010: High-cell-density batch fermentation of *Rhodococcus opacus* PD630 using a high glucose concentration for triacylglycerol production. Journal of Biotechnology. 147 (3-4), 212–218
- Morton, A.C., Begg, A.P., Anderson, G.A., Takai, S., Lämmler, C., Browning, G.F., 2001: Epidemiology of *Rhodococcus equi* strains on Thoroughbred horse farms. Applied and Environmental Microbiology, 67(5), 2167–2175
- Poelarends, G.J., Zandstra, M., Bosma, T., Kulakov, L.A., Larkin, M.J., Marchesi, J.R., Weightman, A.J., Janssen, D.B., 2000: Haloalkane-utilizing *Rhodococcus* strains isolated from geographically distinct locations possess a highly conserved gene cluster encoding haloalkane catabolism. Journal of Bacteriology, 182(10), 2725–2731
- Prescott, J.F., 1991: *Rhodococcus equi*: an animal and human pathogen. Clinical Microbiology Reviews, 4(1), 20–34
- Song, X., Xu, Y., Li, G., Zhang, Y., Huang, T., Hu, Z., 2011: Isolation, characterization of *Rhodococcus* sp. P14 capable of degrading high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons and aliphatic hydrocarbons. Marine Pollution Bulletin, 62(10), 2122–2128
- Teague, K., 2007: *Rhodococcus* Summary [online]. BC Cancer Agency, Canada's Michael Smith, Genome Sciences Centre, [cit. 2013-08-27], <http://www.bcgsc.ca/project/rhodococcus/summary>
- Vojtková, H., Mašlaňová, I., Sedláček, I., Švanová, P., Janulková, R., 2012: Removal of heavy metals from wastewater by a *Rhodococcus* sp. bacterial strain. Conference Proceeding 12th International Multidisciplinary Scientific Geo-Conference SGEM, Albena: 17. – 23. 6. 2012. Sofia, STEF92 Technology Ltd., 685–691

ZÁKLADNÉ PARAMETRE PRODUKTOV ČISTENIA SPALÍN VZNIKAJÚCICH ZNEŠKODŇOVANÍM TUHÝCH ODPADOV SPAĽOVANÍM

Róbert Polc^{1*}, Mária Pörsok¹, Ľubomír Jurkovič², Ján Milička²

¹ SLOVNAFT, a.s., SD & HSE, Vlčie hrdlo 1, Bratislava, * robert.polc@slovnaft.sk

² Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, Bratislava

ÚVOD

Počas spracovania ropy a jednotlivých technologických procesov (skladovanie, destilácia, hydrokrakovanie, izomerizácia, blending a pod.) vznikajú ako nepriame dôsledky činnosti, emisie znečisťujúcich látok do vôd, ovzdušia ale aj v zvýšenej tvorbe odpadov (Polc & Milička, 2011).

Kvalita vypúšťaných odpadových vôd z technologických prevádzok je kontinuálne zabezpečovaná prostredníctvom čistenia na ČOV, pričom následne je potrebné počítať s tvorbou čistiarenskeho kalu a jeho následnou hygienickou likvidáciou. Čistenie chemicky znečistených odpadových vôd z petrochemického komplexu SLOVNAFT, a.s. Bratislava je zabezpečené prostredníctvom MCHB ČOV (Mechanicko-chemicko-biologická čistiareň odpadových vôd), pričom likvidácia vzniknutého kalu je zabezpečená prostredníctvom podnikovej Spaľovne kalov (SK).

Príspevok sa zaberá základnou geochemickou charakteristikou odpadu, ktorý predstavuje tuhý odpad z čistenia dymových plynov tzv. „popolček“, vznikajúci ako produkt čistenia odplynov pri spaľovaní nebezpečných odpadov v Spaľovni kalov. Z hľadiska legislatívy nakladania s odpadmi a v zmysle Vyhlášky MŽP SR č.284/2001 Z.z. v znení neskorších zmien a doplnkov, je odpad kategorizovaný ako odpad katalógové číslo 19 01 07 – tuhý odpad z čistenia dymových plynov, kategórie N.

Technológia spaľovania upraveného kalu a čistenia spalín

Technológia spaľovania upraveného kalu (cca 20 % zmesný kal) je rozdelená do dvoch samostatných technologických celkov. Prvý technologický celok predstavuje etážová pec F5101. Ide o valcovitú pec s ôsmimi podlažiami. Zmesný kal je kontinuálne dávkovaný na vrchné podlažie, kde je kal postupne zohrievaný a následne pomocou zhrňacích lopatiek posúvaný po jednotlivých podlažiach. Samotný kal prechádza postupne procesom zahrievania, odparovania prebytočnej vody, oxidácii organických látok a chladenia. Výsledným produktom termickej

oxidácie je popol a škvara (Polc et al., 2012). Spaliny vznikajúce predovšetkým spaľovaním kalov na dolných etážach (štvrtá, piata a šiesta) prúdia cez etáže smerom hore, proti prúdu pohybu kalu a slúžia ako sušiacie médium pre sušenie kalu. Pri tomto predušovaní kalu sa spaliny ochladia a čiastočne nasýtia vodnou parou. Spaliny vystupujú z etážovej pece spalínovodom na hornej etáži a vstupujú do druhého technologického stupňa – dohorievacia komora F5202. Pôsobením vysokej teploty v peci (min. 800°C), optimalizovanými podmienkami prúdenia v dohorievacej komore, dostatočnou zdržnou dobou (min. 2s) a dostatočnou koncentráciou kyslíka v spaľovacej komore je zaistené, že všetky spáliteľné látky budú termicky rozložené a spálené pred dosiahnutím výstupu z komory. V roku 2006 prebehla na Spaľovni kalov rozsiahla rekonštrukcia, ktorá bola zameraná hlavne na zníženie emisií SO_x, NO_x, TZL, ťažkých kovov a dioxínov a furánov. Technológia čistenia spalín sa skladá zo štyroch základných stupňov:

1. Selektívna nekatalytická redukcia NO_x (SNCR). Na zníženie koncentrácie NO_x v spalínach sa používa SNCR technológia, založená na vstrekaní redukčného činidla do spalín v priestore dohorievacej komory, kde je optimálna teplota potrebná pre priebeh denitrifikačných reakcií. Účinkom redukčného činidla sú oxidy dusíka, ktoré vznikajú pri spaľovacom procese, rozložené na elementárny dusík a kyslík.

2. Suché čistenie spalín (suchá sorpcia). Systém suchého čistenia spalín nasleduje za systémom využitia tepla. Hydrogenuhličitan sodný, ktorý predstavuje hlavné neutralizačné činidlo pre odstránenie kyslých zložiek (HCl, HF, SO_x) zo spalín, je riadené v závislosti na koncentrácii kyslých zložiek spalín na vstupe do komína. Vlastné chemické reakcie (neutralizácia a adsorpcia) prebiehajú v spalínovodoch a v kontaktore, ktorý zaisťuje, aby doba styku sorbentov so spalínami zodpovedala technologickým požiadavkám.

3. Membránová filtrácia. Membránová katalytická filtrácia nasleduje za suchým čistením spalín a prebieha vo filtri. Spaliny z kontaktoru

obsahujú značný podiel prachových častíc, najmä popolček zo spaľovacieho procesu, ale tiež produkty predchádzajúceho stupňa čistenia suchej sorpcie. Ide o soli vzniknuté pri neutralizácii kyslých zložiek spalín, čiastočne zreagovaný sorbent - bikarbonát sodný a tiež druhý zmesový sorbent. Podstatou membránovej filtrácie je práve odstránenie prachových častíc.

4. Katalytický rozklad dioxínov. Katalytický rozklad dioxínov bezprostredne nadväzuje na membránovú filtráciu. Riešenie spočíva v použití špeciálneho filtračného materiálu (tkaniny). Táto tkanina je tvorená mikroporéznu membránou na povrchu a nosnou plst'ou. Membrána i vlákna plsti sú zhotovené z expandovaného polytetrafluoroetylenu (ePTFE), ktoré sú chemicky stále a odolné. Do vlákien, z ktorých je tvorená plst', boli pri ich výrobe implementované čiastočky katalyzátora založené na báze V_2O_5/TiO_2 . Tento katalyzátor zaisťuje, že v spalinách prechádzajúcich cez nosnú plst' filtračného materiálu a zároveň cez katalyzátor, budú rozložené látky typu dioxínov a furánov (skrátene PCDD/PCDF) na elementárne zlúčeniny.

Pred rekonštrukciou Spaľovne kalov sa spaliny z etážových pecí a nadväzných dezodorizačných komôr cez odlučovače popolčeka odťahovali dymovodmi pomocou odťahových ventilátorov do komína. Spaliny sa iba prečistili a ochladzovali v mokrých odlučovačoch cyklónového popolčeka, ktoré boli vybavené zostavou sprchovacích trisiek a chladením vstupného hrdla.

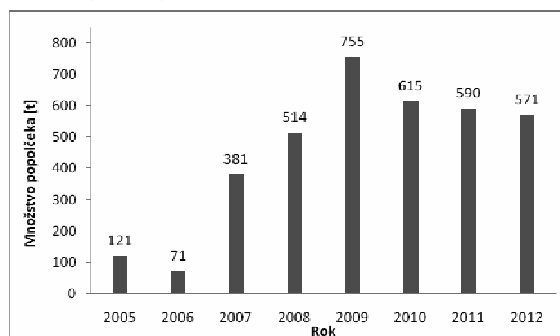
METODIKA

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 žišaná 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 stanovuje po chemickom rozklade vzoriek v roztoku gravimetricky. Vzorka sa rozloží pôsobením HNO_3 alebo HCl a následne sa sírany z roztoku vyzrážajú s chloridom bárnatým ako síran bárnatý. Metóda je založená na nerozpustnosti BaSO_4 vo vode a v zriedenej HCl . V prípade analýzy Na vo vzorke popolčeka sa použil pracovný postup určený pre analýzu vzoriek vodného charakteru a vzoriek po mineralizácii metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS). Vzorka sa po navážení do

kadičky zaleje kyselinou chlorovodíkovou, privedie sa do varu, a po odparení určitého objemu kyseliny sa prileje ďalší (rovnaký) diel kyseliny. Celkovo sa tento postup zopakuje 3x. Takto rozvarená vzorka sa prefiltruje cez filtračný papier, filtrát sa posunie priamo k stanoveniu kovov metódou FAAS. Na stanovenie SiO_2 sa použil filtračný koláč, ktorý sa spolu s filtračným papierom spáli a vyžihá do konštantnej hmotnosti. Zaleje sa HF a pri miernom zahrievaní sa nechá „odkúriť“ vzniknutý SiF_4 . Aby nevznikol rovnako prchavý BaF_2 , pred pridaním HF sa zvyšok po vyžíhaní zaleje pár kvapkami H_2SO_4 . Obsah SiO_2 sa vypočíta z takto „odkúreného“ SiF_4 . Na stanovenie obsahu uhličitanov sa pripraví vodná zmes odpadu, ktorá sa predestiluje do roztoku hydroxidu sodného. Destilát rozdelí na dva podiely, prvý sa titruje odmerným roztokom HCl na metyloranž (celková alkalita). Do druhého podielu sa pridá NaOH , čím sa prevedie hydrouhličitan na uhličitan, celkový uhličitan sa vyzráža BaCl_2 a nadbytok NaOH sa spätne titruje HCl . Z rozdielov spotrieb sa vypočíta obsah uhličitanov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

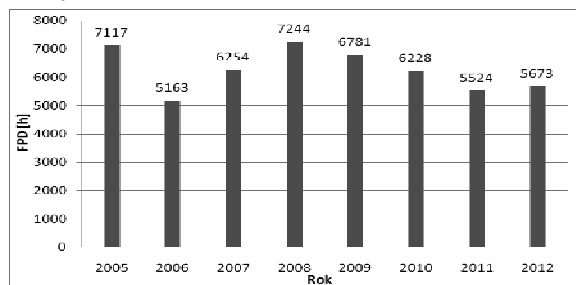
Popolček odlúčený v tkaninovom filtri je kontinuálne pomocou skrutkových dopravníkov pneumaticky dopravovaný do sila popolčeka, ktorý sa vyprázdňuje po jeho naplnení do autocisterny na sypké materiály. Priemerná ročná produkcia je cca 600 ton (obr. 1)



Obr. 1 Produkcia popolčeka v Spaľovni kalov, roky 2005 – 2012

Ročnú produkciu a tvorbu odpadu môžeme rozdeliť na obdobie pred rekonštrukciou, obdobie počas rekonštrukcie (rok 2006) a obdobie po rekonštrukcii. Tvorba odpadu pred rekonštrukciou zahŕňa obdobie bez dostatočnej a adekvátnej technológie na čistenie spalín. Rok 2006 charakterizuje nízky FPD – fond pracovnej doby (obr. 2). V roku 2005, pri vysokom FPD, bola zaznamenaná tvorba odpadu len na úrovni 121 t. V roku 2006 počas rekonštrukcie (nízky FPD) bola zaznamenaná najnižšia tvorba odpadu a od r. 2006 znamená postupné zvyšovanie FPD aj zvyšovanie tvorby odpadu.

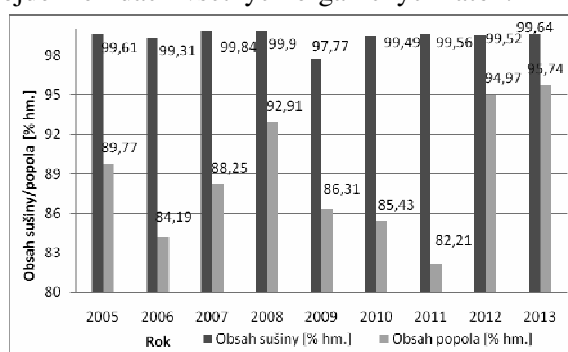
Zvyšovanie FPD nie je jediným dôvodom zvýšenej tvorby odpadu. Najpodstatnejší vplyv na tvorbu odpadu má spustenie technológie čistenia spalín – štvorstupňová technológia. Podstatou technológie čistenia spalín je zabezpečiť vysokú účinnosť čistenia za účelom dosiahnutia prísnych emisných limitov.



Obr. 2 Fond pracovnej doby pre Spaľovňu kalov roky 2005 – 2012

Tento efekt – zníženie tvorby emisií (SO_x , NO_x a TZL) a následné zvýšenie tvorby odpadu, môžeme nazvať ako efekt „presýpacích hodín“. Do hmotnostnej bilancie tvorby odpadu je však potrebné započítať aj sorbenty a reakčné činidlá (pomocné chemikálie), ktoré sa používajú v procese čistenia spalín. Ich spotreba je závislá na stupni znečistenia a chemickom zložení spaľovaného kalu (obsah S, Cl, ťažkých kovov).

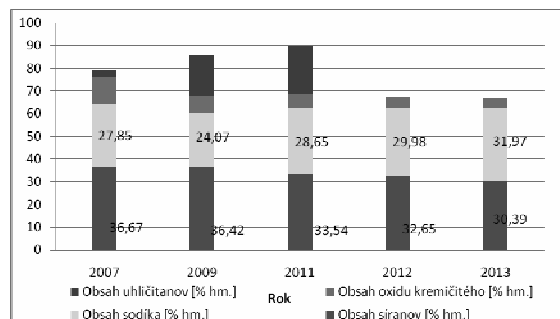
Na obr. 3 je znázornená základná charakteristika popolčeka na obsah sušiny a obsah popola. Obsah sušiny (kontinuálne viac ako 99%) deklaruje vysokú miery stability oxidácie organických látok v odplynoch ale aj nízky obsah vody (vlhkosti). Termická oxidácia je zabezpečená vysokou teplotou v dohorievacej komore (800 °C), ale aj dostatočnou zdržnou dobou (viac ako 2 s), kedy dôjde k oxidácii všetkých organických látok.



Obr. 3 Obsah sušiny a obsah popola v popolčeku zo Spaľovne kalov, roky 2005 – 2012

Nižší obsah popola v popolčeku (rozdiel v stanovení sušiny od 5 – 17 %) súvisí s obsahom volatilných zlúčenín naviazaných na sorpčné materiály, ktoré slúžia ako matrica v procese čistenia spalín. Ich aktivácia v analytickom procese stanovenia obsahu popola (zahrievanie na 550 oC až do konštantnej hmotnosti) súvisí s ich procesom

vzniku t.j. obsahom týchto zlúčením v kale, procesom horenia kalu, zachytávaním (sorpčné procesy, chemické procesy) v procese čistenia spalín. Rozdiel je zrejmy hlavne v obsahu popola vo výslednom produkte - primárneho spaľovania (popol a škvara), ktorý vykazuje obsah popola na úrovni 99 % (Polc et al., 2012).



Obr. 4 Obsah uhličitanov, oxidu kremičitého, sodíka a síranov v popolčeku

Samotný popolček tvorí zmes anorganických látok, solí kyslých zložiek spalín rozpustných vo vode a nerozpustných zložiek (zeolít a aktívne uhlie). Je to jemný prášok svetlohnedej až svetlosivej farby. Obsahuje hlavne nezreagovaný NaHCO_3 , Na_2SO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , NaF , v malej miere oxidy kremíka, vápnika, horčíka, železa, sodíka a draslíka a stopy ťažkých kovov adsorbované na zeolite a aktívnom uhlí (obr. 4).

ZÁVER

Kvantitatívne a kvalitatívne zloženie popolčeka ako produktu čistenia spalín pri zneškodňovaní odpadov (spaľovaní) je odrazom jednak použitej technológie čistenia spalín (použitých sorpčných materiálov a chemických reaktantov), ale aj chemickým zložením pôvodne spaľovaného materiálu.

Pod'akovanie: Tento článok vznikol vďaka podpore grantu VEGA 1/0989/12.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Polc, R. & Milička, J., 2011: Ochrana zložiek životného prostredia pri priemyselných činnostiach spracovania ropy a ropných produktov. In: Geochémia 2011, ŠGÚDŠ, Bratislava, 95–99

Polc, R., Jurkovič, E., Lalinská-Voleková, B., Pörsok, M., 2012: Geochemická a mineralogická charakteristika tuhých odpadov vznikajúcich zneškodňovaním odpadov spaľovaním. In: Geochémia 2012, ŠGÚDŠ, Bratislava, 140–143

Vyhláška Ministerstva životného prostredia č. 283/2001 Z.z., ktorou sa ustanovuje katalóg odpadov, v znení neskorších zmien a doplnkov

MOŽNOSTI PRAKTICKÉHO VYUŽITIA HĽBKOVEJ ZONÁLNOСТИ CHEMIZMU ROPY V SLOVENSKEJ ČASTI VIEDENSKEJ PANVY

Pavol Polesňák

NAFTA a.s., 90068 Plavecký Štvrtok č. 900, pavol.polesnak@nafta.sk

ÚVOD

Problematikou hĺbkovej zonálnosti chemizmu ropy v Československej časti viedenskej panvy sa už v 60. rokoch minulého storočia zaoberal V. Šimánek. Opieral sa predovšetkým o teoretické základy termodynamickej stability uhl'ovodíkov, pričom pre dôkaz hĺbkovej zonálnosti chemizmu ropy použil viac ako 700 analýz, spracované v MND Hodonín a UUG Brno. Aj keď od tej doby analytické metódy smerujúce k objasneniu genézy ropy a vzájomných väzieb s ropomatečnými horninami značne pokročili, veľký význam klasických analýz je v ich počte. Tento veľký počet laboratórnych dát, spolu s geologickými poznatkami, dáva možnosť zaoberať sa procesmi migrácie a akumulácie ropy. Cieľom príspevku je poukázať na zákonitosti zmeny chemizmu ropy, spôsobené migračnou diferenciaciou a vyvetrávaním uhl'ovodíkov z ložiska. Na konkrétnych príkladoch naznačiť možnosti riešenia problémov naftového prieskumu a ťažby.

METODIKA

Na chemickom zložení ropy v procesoch vzniku, migrácie a akumulácie sa podieľa viacero faktorov. Primárne zloženie ropy je viazané na charakter organickej hmoty v ropomatečných horninách a stupeň zrelosti kerogénu. V priebehu vertikálnej a horizontálnej migrácie ropy po zlomoch a kolektorských horninách, prebieha proces migračnej diferenciacie a v ložiskových akumuláciách proces vyvetrávania mobilných zložiek ropy. Na konkrétnych príkladoch dokumentujem praktický význam migračnej diferenciacie uhl'ovodíkov a vyvetrávania ložísk ropy.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

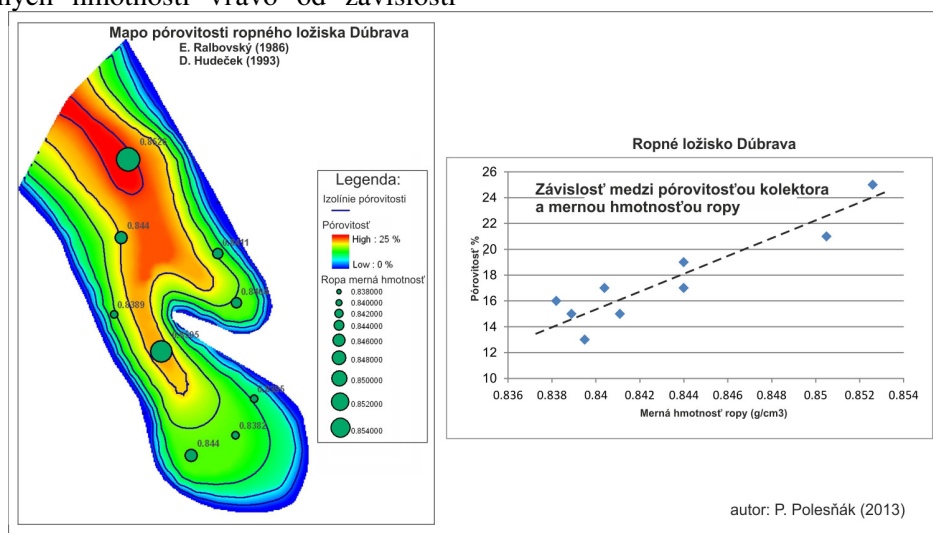
Migračnú diferenciaciu uhl'ovodíkov, ktorá je riadená procesom frontálnej a vytesňovacej chromatografie, je možné preukázať na ložiskách ropy. Ako príklad uvádzam ropné ložisko Dúbrava, ktoré je súčasťou strednobádenských deltových piesčitých telies. Jedná sa o klasický jazykový tvar ložiska, pričom v priestore svojej osi vykazuje najlepšie kolektorské vlastnosti. V smere prínosu

klastického materiálu sú zrna piesku vytriedenejšie s efektívnou pórovitosťou okolo 25 %. Smerom k okraju telesa sa zrnitosť znižuje, s čím súvisí znižovanie veľkosti polomeru pórov a zhoršenie efektívnej pórovitosti. Na obr. 1 je mapa pórovitosti piesčitého telesa ložiska Dúbrava, s grafickým vyznačením mernej hmotnosti ropy na sondách. Na priloženom grafe závislosti pórovitosti a mernej hmotnosti ropy zo sond je zrejme priamo úmerná závislosť, z ktorej je jasné, že merná hmotnosť ropy sa zvyšuje s lepšou pórovitosťou. Najťažšia ropa sa vyskytuje v priestore osi telesa s najlepšou pórovitosťou, pričom na okraji telesa v priestore s horšími kolektorskými vlastnosťami je merná hmotnosť ropy nižšia. Možno predpokladať, že táto diferenciacia mernej hmotnosti ropy v ložisku súvisí s chromatografickým efektom, pri ktorom mobilnejšie zložky ropy s molekulami menších reťazcov benzínovej frakcie uhl'ovodíkov prenikajú do menších pórov okraju ložiska. Je zrejme, že distribúcia chemizmu ropy je odrazom kolektorských vlastností ložiska. V horšom litologickom vývoji telesa je ropa ľahšia so zvýšeným podielom benzínovej frakcie. Na druhej strane, v dobrom litologickom vývoji centrálnej časti ložiska, je ropa ťažšia. Litologická závislosť chemizmu ropy v ložiskách sa dá využiť pri ťažbe ropy. Pri pravidelnom sledovaní ložiskových parametrov v priebehu ťažby je zaujímavé sledovať aj zmenu mernej hmotnosti ropy na jednotlivých sondách, čo môže poskytnúť obraz o pohybe ropy v ložisku.

Ďalšou závislosťou, ktorú už popisoval V. Šimánek (1961, 1965), je **hĺbková zonálnosť chemizmu ropy**. So zväčšujúcou hĺbkou sa znižuje merná hmotnosť ropy z dôvodu zvyšovania podielu ľahkej benzínovej frakcie, pričom naftenicko-parafinická ropa, charakteristická pre menšie hĺbky, sa mení na parafinicko-naftenickú. Na obr. 2 sú zobrazené merné hmotnosti ropy zo sond jednotlivých ložísk v závislosti na hĺbke. Znižovanie mernej hmotnosti ropy s hĺbkou je výrazné u plytkých ložísk sarmatu a bádenu hodonínsko-gbelskej hráste. V hlbšie uložených bádenských ložiskách južnej časti panvy, zmeny v merných hmotnostiach s narastajúcou hĺbkou od úrovne 1700 m, už nie sú tak výrazné. Možno predpokladať, že hlavný proces, ktorý sa podieľa na hĺbkovej zonalite chemizmu je **vyvetrávanie**

ložísk ropy. Treba si uvedomiť, že v hĺbkových zónach generácie uhľovodíkov, ropa vo Viedenskej panve vznikala pri ložiskových podmienkach zodpovedajúce hĺbke 4 – 6 km. Pri vertikálnej migrácii po zlomoch do pascí kolektorských hornín, sa vo vyšších štruktúrnych polohách menia tlakovo teplotné podmienky, čo vyvoláva zvýšenú mobilitu ľahkých frakcií ropy. Čím je väčší rozdiel ložiskového tlaku oproti pôvodným tlakovo-teplotným podmienkam generácie uhľovodíkov, tým má ložisková akumulácia vyššiu schopnosť uvoľňovať mobilné frakcie ropy. Od hĺbky 1700 m smerom do nadložia je proces úniku mobilných zložiek ropy z ložiska intenzívnejší. Okrem tlakovo teplotných podmienok charakteristických pre určitú hĺbku, intenzita vyvetrávania pohyblivých zložiek ropy z ložiska závisí tiež od tesnosti zlomu ložiskovej pasce a tesniacich vlastností nadložných hornín. Na obr. 2 hodnoty merných hmotností ropy, ktoré ležia v pravo od priamky závislosti, môžu poukazovať na vyšší stupeň vyvetrávania ložiska. Dobrým príkladom v rámci gbelskej oblasti je ložisko B – pole (5), ktoré je od hĺbkovej závislosti posunuté k ťažšej rope. Ten istý komplex pieskov vrchného badenu situovaný pod Starým polom (3), má hodnoty merných hmotností zodpovedajúce hĺbkovej závislosti. Z toho možno usudzovať, že zlom ložiska B – pola je menej tesný pre mobilné ľahké frakcie ropy, ako hodonínsko- gbelský zlom v oblasti Starého pola. Zaujímavým príkladom posunu merných hmotností vľavo od závislosti

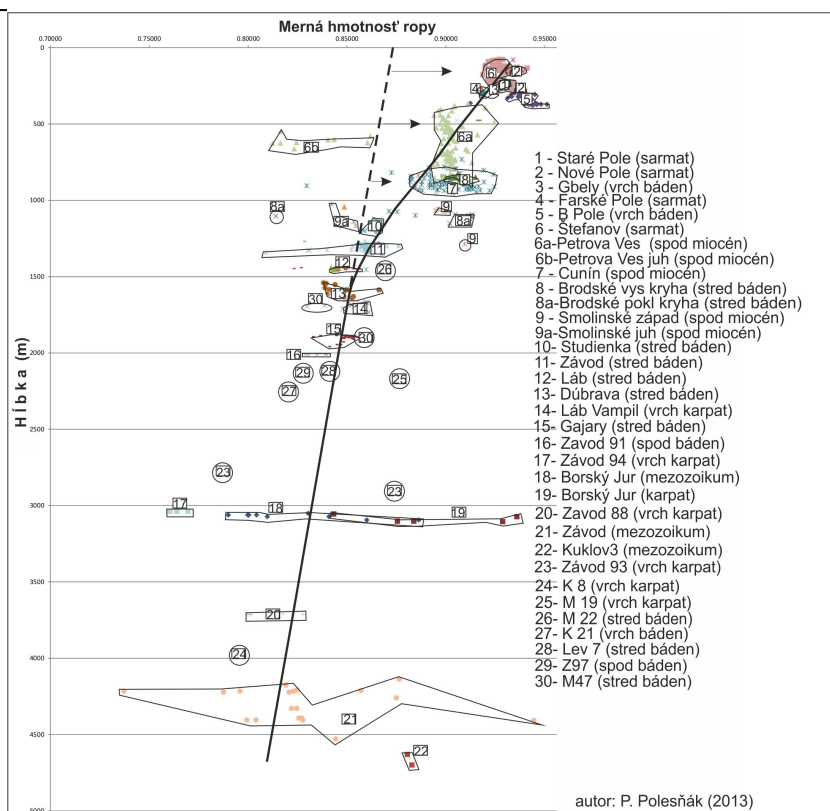
v prospech ľahkej ropy, je spodno miocénne ložisko Petrová Ves. Samotné ložisko (6a) je v zóne závislosti. Južná kryha ložiska (6b), obsahujúca parafinicko-naftenickú ropu s vysokým podielom benzínovej frakcie je v grafe závislosti posunutá vľavo, v prospech ľahkej ropy. Tento odskok je tak výrazný, že nemôže byť spôsobený litológiou, ale akumuláciou veľmi ľahkej ropy, ktorá namigrovala do pasce v ďalšej migračnej fáze, pravdepodobne z juhu. Veľmi ľahká ropa môže pochádzať z centrálnej časti panvy, kde v karpate a mezozoickom podloží sa také ropy vyskytujú spolu s vysokým podielom asfalticko-smolných látok. Ľahká mobilná frakcia ropy sa však vydělila od asfalticko smolných látok a namigrovala do južnej kryhy štefanovskej elevácie. Široká škála hodnôt merných hmotností karpatskej a mezozoickej ropy je práve spôsobená variabilným zastúpením asfalticko smolných látok spolu s benzínovou frakciou. Z tohto dôvodu nemožno preložiť hĺbkovú závislosť mernej hmotnosti u týchto vzoriek ropy. Smernica priamky závislosti pod 1600 m je vedená cez ložiská Dúbrava, Gajary a Z88. Vysoký podiel asfalticko-smolných látok v karpate a mezozoiku (Kuklov, Borský Jur, Závod) zrejme môže súvisieť s charakterom zdrojových hornín. Riešenie tohto problému si však vyžaduje špeciálne analýzy biomarkerov. Získanie týchto vzoriek ropy je však problematické.



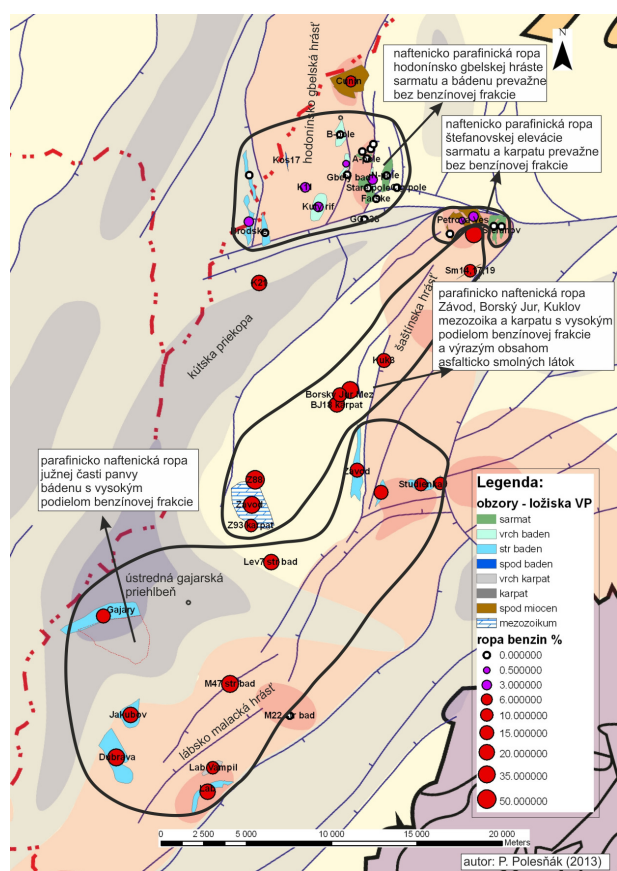
Obr. 1 Priestorová a grafická závislosť mernej hmotnosti ropy a pórovitosti na ropnom ložisku Dúbrava.

Oblasť	Stratigrafia	Benzín %	Carom %	C nafté %	C paraf %	Asfalt %	Merná hmotnosť
Hodonínsko- gbelská hrasť	sarmat baden	0.3	14.3	48.5	36.0	8.8	0.916274
Štefanovská elevácia	sarmat karpát	0.5	15.5	51.6	32.5	7.8	0.910647
Juh Viedenskej panvy	báden	14.7	8.7	36.4	54.0	6.0	0.8501
Juh Viedenskej panvy (neťažiteľný výskyt)	mezozoik karpát	22.2	12.3	30.7	56.4	18.6	0.852644

Tab. 1 Medián hodnôt chemizmu ropy v ložiskách hlavných naftových oblastí slovenskej časti Viedenskej panvy



Obr. 2 Hĺbková závislosť mernej hmotnosti ropy ložísk slovenskej časti Viedenskej panvy



Obr. 3 Chemizmus ropy v slov. časti Viedenskej panvy

ZÁVER

Cieľom príspevku bolo poukázať na možnosti využitia klasických analýz ropy v oblasti

naftového prieskumu a ťažby. Pri vyššom stupni poznania geologickej stavby skúmanej oblasti (3D seizmika), chemizmus ropy a plynov môže prispieť k presnejšiemu riešeniu otázok migrácie a akumulácie uhl'ovodíkov. Sledovanie hĺbkovej a priestorovej zonálnosti chemizmu ropy a plynov z klasických analýz, je základom pre ďalšie geochemické riešenia problémov naftového prieskumu pomocou moderných analytických metód biomarkerov a stabilných izotopov.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bordenave, M.L., 1993: Applied petroleum geochemistry. Éditions technip Paris,
- Franců, J., Polesňák, P., 2007: Zhodnotenie geochemie zdrojových hornín ropy a plynu v predneogénom podloží Viedenskej panvy na základe nových údajov. Archív Nafta a.s.
- Hudeček, D., 1993: Výpočet zásob ložiska Dúbrava. Archív Nafta a.s.
- Ladwein, H.W., 1988: Organic Geochemistry of Vienna Basin: Model for Hydrocarbon Generation in Overthrust Belts. AAPG Bulletin 72: 5, 586–599
- Polesňák, P., 1995: Diferenciácia chemizmu a migrácia rôp v slovenskej časti Viedenskej panvy. Zemní plyn a nafta, 40, 1, 69–73
- Šimánek, V., 1976: Geochemie rop a geneze ropných ložísk Čs. časti Vínešské pánve. Náuka o zemi X. VEDA Bratislava.

HODNOTENIE ENVIRONMENTÁLNYCH INDIKÁTOROV VO VYBRANEJ VZORKE OBCÍ Z HĽADISKA RAKOVINOVÝCH A KARDIOVASKULÁRNYCH OCHORENÍ NA SLOVENSKU

Simona Škultétyová^{1*} & Stanislav Rapant²

1 Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, Bratislava
2 Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava, * simona.skultety@gmail.com

ÚVOD

Človek prichádza do kontaktu s horninovým prostredím prostredníctvom pôdy, ktorá je nositeľom chemických prvkov z geologického prostredia a ich správanie môžeme predpokladať podľa pôdných vlastností (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Priamym kontaktom alebo stravovaním sa do tela dostávajú chemické prvky, ktoré sa delia na stavebné a esenciálne, ktoré organizmus potrebuje pre správny chod všetkých funkcií, a toxické prvky, ktoré negatívne vplyvajú na zdravie (Selinus et al., 2005). V prípade, že organizmus dostáva nadbytočné alebo nepostačujúce množstvá makroprvkov do tela, dochádza v organizme k zmenám, ktoré môžu viesť k chorobnému stavu.

Deficit alebo nadbytok vápnika, horčíka a karbonátov bol sledovaný ako faktor, ktorý vplyva na incidencia kardiovaskulárnych ochorení a výskyt rakoviny (Cotruvo & Bartram, 2009; Yang et al., 1998). Kyslé pôdy a nedostatok vápnika boli sledované v Anglicku v súvislosti s vysokým výskytom rakovinových ochorení žalúdka (Griffith et al., 1954).

Najpriaznivejším geologickým prostredím pre zdravotný stav z pohľadu výskytu chemických prvkov sa prejavilo karbonátové prostredie a prostredie sedimentárnych hornín (Rapant et al., 2010). Naopak, najmenej priaznivé prostredie pre zhoršený zdravotný stav sa prejavilo v obciach ležiacich na neovulkanitoch (Rapant et al., 2013).

V štúdií sme sledovali environmentálne indikátory (celkové obsahy makroprvkov – Ca, Mg, Na, K, Al) vo vybraných obciach a pridružili sme aj celkový obsah karbonátov a kyslosť pôdy.

Hlavným cieľom práce je zhodnotenie obsahov sledovaných makroprvkov v pôdach vo vybraných obciach, zhodnotenie jednotlivých zdravotných indikátorov (rakovinové a kardiovaskulárne ochorenia a nájst' závislosti medzi environmentálnymi a zdravotnými indikátormi.

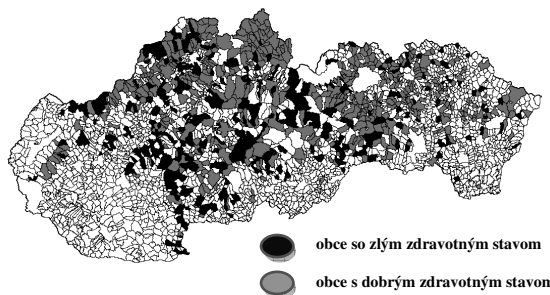
METODIKA

Slovensko ako celok je rozdelené na 2883 obcí a ku každej obci sú pridelené hodnoty environmentálnych a zdravotných indikátorov. V práci sme sledovali výber obcí, ktorý predstavuje obce s najvyššou a najnižšou relatívnou úmrtnosťou na rakovinu a kardiovaskulárne choroby (REC, REI). Ďalej sme štatistickými metódami vyhodnotili korelačné vzťahy medzi jednotlivými environmentálnymi a zdravotnými indikátormi.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zdravotné indikátory

Výber obcí a ich lokalizácie je na obr. 1 (súbor 778 obcí - 487 obcí so zlým zdravotným stavom, 291 obcí s dobrým zdravotným stavom). Do výberu obcí sme zámerné nezahrnuli obce ležiace na neogénnych a kvartérnych sedimentoch.



Obr. 1 Mapa vybraných 778 obcí s najlepším a najhorším zdravotným stavom (zohľadnené zdravotné indikátory pre rakovinu a kardiovaskulárne ochorenia)

Zdravotné indikátory boli rozdelené do dvoch skupín, a to pre rakovinové ochorenie a kardiovaskulárne ochorenie. Pre lepšiu prehľadnosť sú v tab. 1 uvedené len štatisticky významné zdravotné indikátory.

Environmentálne indikátory

Vybrané environmentálne indikátory (tab. 1) predstavujú hodnoty pre súbor obcí so zlým a dobrým zdravotným stavom. Z tab. 1 je zrejmé, že obce s vysokou mierou umierania na rakovinu a kardiovaskulárne ochorenia majú vyššie hodnoty pre všetky sledované zdr. indikátory. Na druhej

strane sa v tomto súbore obcí nachádzajú aj vých zdravotných indikátoroch. minimálne nepriaznivé ukazovatele pri jednotli-

Skratka	Obsah	MAX.		MIN.		MED.		PRIEMER	
		zlý stav	dobrý stav	zlý stav	dobrý stav	zlý stav	dobrý stav	zlý stav	dobrý stav
REC	relatívna úmrtnosť na zhubné nádory	4166	223	250	14	288	177	321	170
REC1526	relatívna úmrtnosť na zhubné nádory – tráviaci systém	263	134	0	0	105	61	107	61
PYLLC	potenciálne roky strateného života – zhubné nádory	8209	2919	0	0	1200	822	1289	836
PYLLC1526	potenciálne roky strateného života – zhubné nádory tráviaceho systému	1409	932	0	0	282	205	324	221
SMRC	nepriamo-vekovo štandardizovaná úmrtnosť na zhubné nádory	465	170	65	14	111	86	117	86
REI6364	relatívna úmrtnosť na mozgové porážky a infarkty	746	351	0	0	96	49	109	59

Tab. 1 Výber zdravotných indikátorov a ich základné údaje

Environmentálny indikátor	MAX		MIN		MED		PRIEMER	
	dobrý stav	zlý stav	dobrý stav	zlý stav	dobrý stav	zlý stav	dobrý stav	zlý stav
Mg	2,83	2,81	0,36	0,36	0,72	0,71	0,88	0,85
Ca	9,51	9,52	0,23	0,22	0,99	0,97	1,45	1,42
K	2,54	2,54	1,22	1,21	1,71	1,70	1,72	1,74
karbonáty	26,04	27,92	0,01	0	0,86	0,63	2,38	2,31
Al	8,66	8,41	4,11	0	5,81	5,80	5,91	5,92

Tab. 2 Výber environmentálnych indikátorov a ich základné údaje

Tab. 2 predstavuje súbor vybraných environmentálnych indikátorov – obsah Ca, Mg, K, Al a karbonátov v pôde. Vo všeobecnosti možno povedať, že obce s lepším zdravotným stavom ležia na pôdach s vyšším celkovým obsahom vápnika, horčíka, karbonátov a naopak s nižším celkovým obsahom draslíka a hliníka.

Korelačné v'ahy medzi environmentálnymi a zdravotnými indikátormi

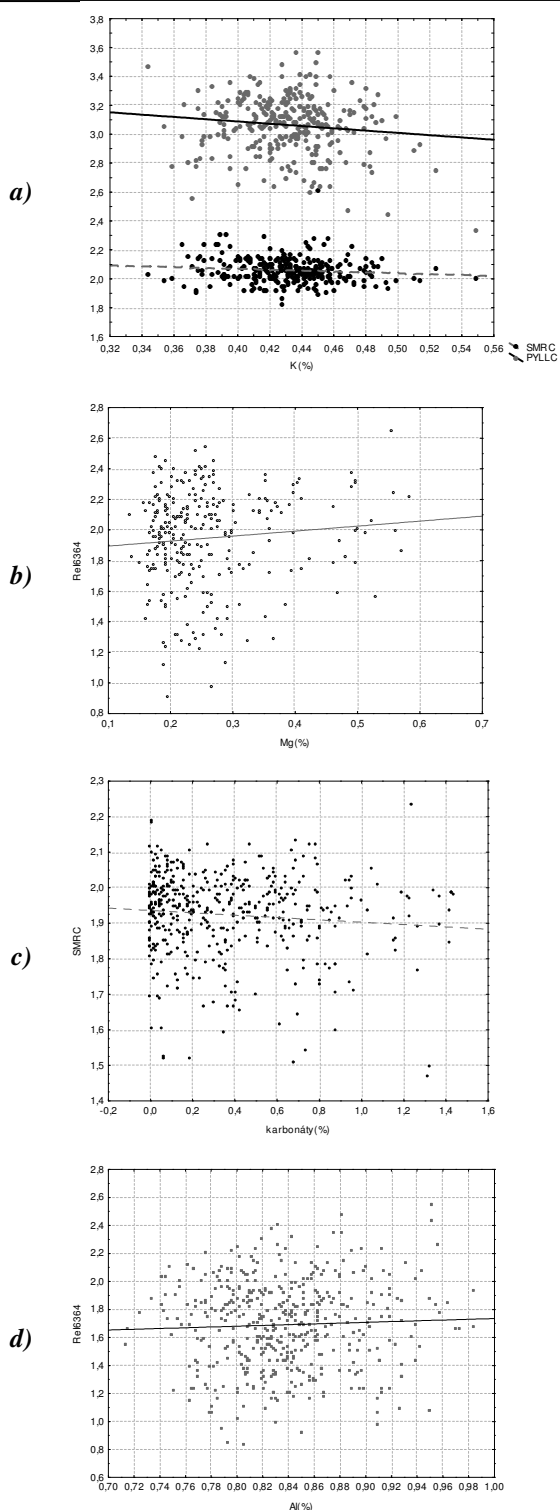
Prostredníctvom Spearmanového korelačného ukazovateľa sme zistili závislosti medzi jednotlivými environmentálnymi a zdravotnými indikátormi. Na obr. 2 sú znázornené najvyššie korelačné koeficienty pre obce so zlým zdravotným stavom, s dobrým zdravotným stavom a nakoľko korelačné koeficienty pre celý vybraný súbor obcí neboli dostatočne signifikantné, nie sú zahrnuté do obrázkovej podoby.

Pre skupinu obcí s dobrým zdravotným stavom sme zistili závislosť stúpania úmrtnosti na mozgové porážky a infarkty so stúpajúcim celkovým obsahom horčíka v pôde (obr. 2b). Nadbytok horčíka v organizme býva málo zreteľný a skôr je spájaný so žalúdočnými problémami, preto závislosť s úmrtnosťou na mozgové porážky a infarkty môže byť spájaná so selektívnym príjmom ostatných chemických prvkov. Extrémne zvýšený príjem horčíka môže spôsobiť arytmiu

srdca, hypertenziu a pod. So zvyšujúcou sa úmrtnosťou na nádorové ochorenia a zvyšujúcim sa počtom stratených rokov (rakovina) klesalo celkové množstvo karbonátov (obr. 2c) a draslíka v pôde (obr. 2a).

Positívny korelačný vzťah bol zistený medzi celkovým množstvom hliníka a úmrtnosťou na mozgové porážky a infarkty (obr. 2d) pre výber obcí so zhoršeným zdravotným stavom. Významnou negatívnou závislosťou ($p_{PYLLC} = -0,10$ pri $\alpha < 0,05$) sa preukázal vzťah medzi zdravotným indikátorom - potenciálne roky strateného života (zhubné nádory) a celkovým obsahom horčíka. Pri celkovom hodnotení korelačných vzťahov medzi zdravotnými a environmentálnymi indikátormi vo všetkých vybraných obciach sa preukázali pozitívne korelačné koeficienty medzi draslíkom a úmrtnosťou na mozgové porážky a infarkty ($p_{REI6364} = 0,10$ pri $\alpha < 0,05$).

Negatívne korelačné koeficienty boli zistené pre horčík a zdravotné indikátory REC1526, PYLLC, PYLLC1526 ($p_{REC1526} = 0,09$, $p_{PYLLC} = 0,07$, $p_{PYLLC1526} = 0,08$ pri $\alpha < 0,05$). V prípade karbonátov sa opäť potvrdil pozitívny korelačný vzťah s úmrtnosťou na mozgové porážky a infarkty ($p_{REI6364} = 0,09$ pri $\alpha < 0,05$).



Obr. 2 Závislosť medzi environmentálnymi a zdravotnými indikátormi pre rakovinové a kardiovaskulárne ochorenia a- K a PYLLC, SMRC ($p_{PYLLC} = -0,16$ pri $\alpha < 0,05$, $p_{SMRC} = -0,12$ pri $\alpha < 0,05$); b- Mg a REI6364 ($p_{REI6364} = 0,12$ pri $\alpha < 0,05$), c- karbonáty a SMRC ($p_{SMRC} = -0,11$ pri $\alpha < 0,05$), d- Al a REI6364 ($p_{REI6364} = 0,10$ pri $\alpha < 0,05$)

ZÁVER

V práci sme poukázali na obce so zlým a dobrým zdravotným stavom z hľadiska úmrtnosti

na kardiovaskulárne a rakovinové ochorenia. V týchto obciach sa sledovali vybrané environmentálne (obsahy Ca, Mg, K, Al a karbonátov) a zdravotné indikátory (súvisiace s nádorovými a kardiovaskulárnymi ochoreniami), ich vzájomné korelačné vzťahy, ktoré poukázali na vplyv makroprvkov na zdravie obyvateľov.

Pozitívne korelačné koeficienty sme zistili pre Mg a K voči úmrtnosti a na mozgové porážky a infarkty. Negatívne korelačné koeficienty boli významné pre celkové obsahy karbonátov, Mg, K a Al pre vybrané zdravotné indikátory ako: relatívna úmrtnosť na zhubné nádory – tráviaci systém, potenciálne roky strateného života – zhubné nádory, potenciálne roky strateného života – zhubné nádory tráviaceho systému, nepriamo-vekovo štandardizovaná úmrtnosť na zhubné nádory a relatívna úmrtnosť na mozgové porážky a infarkty. Vplyv celkových obsahov makroprvkov v pôde na zdravotný stav obyvateľov vo vybraných obciach bol preukázaný.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom LIFE 10 ENV/SK/086 a grantom UK/284/2013.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cotruvo, J., Bartram, J., 2009: Calcium and magnesium in drinking-water. Public health significance. WHO, Spain, ISBN 978924156355
- Griffith, G.W., Davies, A.R.I., 1954: Cancer and soils in the country of Angkezy. British Journal of Cancer, 8, 594–210
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., 1992: Trace elements in soils and plants. 2nd edition, London, CRC Press, 365 p.
- Rapant, S., Letkovičová, M., Cvečková, V., Fajčíková, K., Galbavý, J., Letkovič, M., 2010: Environmentálne a zdravotné indikátory Slovenskej republiky. ŠGÚDŠ, Bratislava, 245 s.
- Rapant, S., Cvečková, V., Dietzová, Z., Fajčíková, K., Hiller, E., Finkelman, R. B., Škultétyová, S., 2013: The potential impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic. Environmental Geochemistry and Health, DOI: 10.1007/s10653-013-9580-5
- Selinus, O., Alloway, B.J., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P., 2005: Essentials of medical geology. Elsevier Academic Press, 793 p.
- Yang, CH.Y., Cheng, M.F., Tsai, S.S., Hsieh, Y.L., 1998: Calcium, magnesium and nitrate in drinking water and gastric cancer mortality. Japanese Journal of Cancer Research, 89, 124–130

HODNOTENIE POTENCIÁLNEHO ŤAŽOBNÉHO ODPADU Z AU LOŽISKA DETVA - BIELY VRCH

Peter Šottník*, Jana Brčeková, Ľubomír Jurkovič, Bronislava Voleková

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

*sottnik@fns.uniba.sk

ÚVOD

Vzhľadom na relatívne nízke obsahy kovov a veľké objemy rúd porfýrových systémov je ich ťažba takmer vždy realizovaná povrchovými metódami, ktoré produkujú veľké množstvo ťažobných odpadov. Navyše, pri porfýrových systémoch so zlatom je tento kov možné účinne získavať jedine metódou kyanizácie, čo kladie zvýšené nároky na environmentálnu udržateľnosť ťažby.

V súčasnosti v SR platí zákon č. 514/2008 Z.z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu. 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. Testovaním ťažobného odpadu sledujeme najmä dve skupiny vlastností odpadu:

- geotechnické vlastnosti
- geochemické vlastnosti a správanie odpadu

METODIKA PRÁCE

Na lokalite Biely vrch bolo počas prieskumu firmou EMED realizovaných 52 vrtov. V rámci charakterizácie potenciálneho ťažobného odpadu bolo na testovanie použitých 47 vzoriek z ôsmich prieskumných vrtov (DVE-10 - 9 vzoriek, DVE-29 - 9 vzoriek, DVE-51 - 15 vzoriek, DVE-52 - 14 vzoriek). Pre vybrané vzorky boli stanovené hodnoty pH reakcie a mernej elektrickej vodivosti (EC) (Fiala et al., 1999).

Pre experimentálne zhodnotenie potenciálu vylúhovania toxických prvkov zo študovaných vzoriek bola použitá štandardizovaná extrakčná metóda EN 12457 (2002): Charakterizácia odpadov - Vylúhovanie - Overovacia skúška na vylúhovanie zrnitých odpadov a kalov. Vo výluhoch boli stanovené koncentrácie vybraných zložiek (As, Cd, Cu, Fe, Mo, Pb, Zn, SO_4^{2-}) štandardnými metódami (AAS, AES-ICP, AAS-HG) v akreditovaných laboratóriách El spol. s r.o., Spišská Nová Ves.

Vo vybraných vzorkách bol stanovený acidifikačný (Acid Production Potential – APP) a neutralizačný potenciál (Neutralisation Potential

– NP) (Miller et al., 1997, Skousen et al., 1997). Čistý neutralizačný potenciál (Net Neutralisation Potential – NNP) vzoriek sa numericky vypočítal z údajov:

$$\text{NNP} = \text{NP} - \text{APP} \text{ (Lapakko, 1993)}$$

Hodnotenie získaných hodnôt NNP je vhodné interpretovať podľa metodiky navrhutej v práci Lapakko (1993), nakoľko hodnoty NNP vhodne zaraďuje do troch kategórií:

- hodnoty NNP nižšie ako -20 (kg CaCO_3/t) dokumentujú tvorbu kyslosti
- hodnoty NNP vyššie ako +20 (kg CaCO_3/t) materiál nie je schopný tvoriť kyslosť
- hodnoty NNP v rozmedzí -20 až +20 (kg CaCO_3/t) je ťažké priamo rozhodnúť do akej miery materiál bude/nebude tvoriť kyslosť.

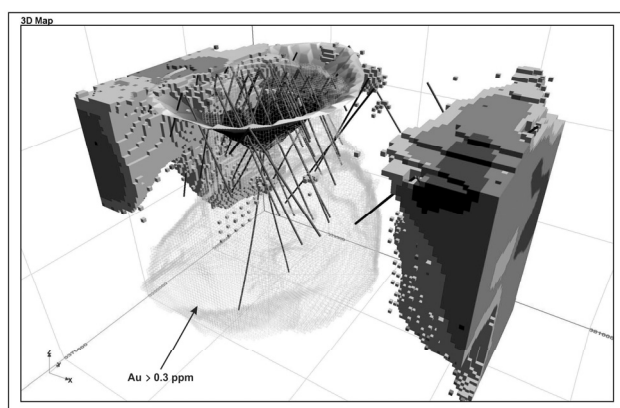
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky vylúhovacích testoch v destilovanej vode preukázali veľmi nízky potenciál vylúhovania pre Cd, Mo a Zn, pričom ich stanovené hodnoty boli vo výluhoch pod detekčný limit. Veľmi nízku potenciálnu vylúhovateľnosť v porovnaní s totálnymi obsahmi bolo možné sledovať aj pri ostatných sledovaných parametroch (As, Cu, Fe, Zn, SO_4^{2-}). Získané hodnoty obsahov týchto ukazovateľov vo výluhoch boli pod hodnotami stanovenými pre inertný odpad (2003/33/EC).

Hodnoty pH reakcie a mernej elektrickej vodivosti boli merané vo vzorkách výluhov. Priemerná hodnota pH bola 7,61 ($\text{pH}_{\min} = 5,82$, $\text{pH}_{\max} = 9,81$), čo predstavuje neutrálne podmienky. Pri EC bola priemerná hodnota 69,95 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (namerané hodnoty v rozmedzí 12–190 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Smerom do hĺbky bolo možné pozorovať výrazné narastanie hodnôt pH a EC, čo je možné vysvetliť kontinuálnym zvyšovaním obsahu alkalických prvkov (Ca, Na a Mn) s hĺbkou.

Na všetkých 47 vzorkách bol stanovený neutralizačný (NP) a acidifikačný potenciál (AAP). Následne z nich bol vyrátaný čistý neutralizačný potenciál (NNP). Pri viac ako 50% vzorkách nebolo možné NP stanoviť ($\text{NP}=0$), čo znamená, že tieto vzorky neobsahujú minerály, ktoré by mohli neutralizovať aciditu vznikajúcu oxidáciou

sulfidických minerálov. Zvyšné vzorky vykazovali nízku hodnotu NP, ktorá sa pohybovala od 1,12 do 16,32 kg CaCO₃/t materiálu. Pri stanovení AAP vzorky vykazovali veľmi nízke hodnoty. Iba vzorky s obsahom S nad 1% (napr. DVE-51/134m - AAP = 33,43 kg H₂SO₄/t materiálu) predstavujú potenciálne riziko z pohľadu potenciálnej tvorby kyslých banských vôd (čo reprezentujú vzorky s hodnotami NNP pod -20). Na základe zistených skutočností, môžeme pomocou GIS definovať časť telesa ložiska umiestnenú v priestore plánovaného povrchového lomu, ktorá predstavuje potenciálne riziko, pretože horniny majú obsah S vyšší ako 1% a možno predpokladať, že síra pochádza zo sulfidických minerálov (obr. 1).



Obr. 1 3D model plánovaného lomu a okolia zobrazujúci polohy hornín s obsahom síry nad 1% a Au nad 0,3 ppm.

ZÁVER

Na základe dosiahnutých výsledkov možno formulovať nasledujúce závery:

A) vylúhovateľnosť potenciálne toxických prvkov sa ukázala ako veľmi nízka, v prípade niektorých prvkov bola pod detekčný limit

B) sledované vzorky nevykazovali potenciál tvoriť kyslé banské vody, pokiaľ koncentrácia síry nepresiahla 1%.

Podakovanie: 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

2003/33/EC COUNCIL DECISION of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC

EN 12457-1:2002 Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction)

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. Čiastkový monitorovací systém - pôda. VÚPOP, Bratislava, 142 s.

Lapakko, K.A., 1993: Evaluation of tests for predicting mine waste drainage pH: Report to the Western Governors' Association. Minnesota Department of Natural Resources, Division of Minerals, St. Paul, MN. 76 p. + appendices.

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, 3, 673–681

AMFIBOLY Z ALKALICKÝCH BAZALTOV CEROVEJ VRCHOVINY - KLASIFIKÁCIA A PÔVOD

Adam Straka

Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, Bratislava, adam.straka@savba.sk

ÚVOD

Amfiboly, ako výskumný materiál boli zozbierané z dvoch spojitých maarov neďaleko obce Gemerské Dechtáre, v časti gemerských viníc. Jednalo sa o megakryštály s relatívne dobre zachovaným kryštalografickým ohraničením od jedného až do piatich centimetrov v rastovej osi.

Odberové lokality súčasne predstavujú telesá bazaltových alebo lapilových tufov *pliocén–pleistocénneho* veku juhovýchodnej časti Cerovej vrchoviny, ktoré sú obmedzené egenburgskými pieskovecami fiľakovského súvrstvia a zároveň prekryté deluviálnymi sedimentami (*pleistocén/worm*) (Elečko et al., 1985). Vek týchto maarových štruktúr bol metodicky stanovený použitím U-Pb (zirkón) a (U-Th)/He (apatit) datovania na $3,1 \pm 0,2$ Ma (*piacenzian* podľa IUGS) (Hurai et al., 2013).

Súčasný výskum si stanovil za cieľ nomenklatúrnu klasifikáciu daných amfibolov – prostredníctvom ich chemickej kompozície a s použitím prvých dát merania izotopov kyslíka ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$) stanoviť, alebo aspoň priblížiť magmatický zdroj a jeho geotektonický pôvod.

METODIKA

Odobrané a spracované vzorky z výskumnej lokality boli označené ako GD-1-X a GD-2-X, podľa miest odberu – spomenutých dvoch spojitých maarov neďaleko Gemerských Dechtárov.

Základné chemické zloženie amfibolov bolo merané na ŠGÚDŠ v Bratislave. Megakryštály boli narezané do formy leštených a pokovených nábrusov a analyzované prostredníctvom elektrónového mikroanalyzátoru Cameca SX-100 s vlnovo-disperznými spektrometrami (EMP – WDS). Použitá bola štandardná metodika stanovenia hlavných oxidov prvkov pre silikátové minerály s detekciou pre F a Cl.

Izotopy kyslíka boli merané na Univerzite Georg – Augusta v Göttingene (Nemecko). Bolo použitých 0,05 – 1 mg kryštalického materiálu na jednu vzorku, ktorý bol rozložený pomocou CO_2 – laserom indukovanou termálnou fluorináciou na hmotnostnom spektrometri MAT 253. Každé meranie bolo kalibrované na pracovný štandard

NBS 28 s následným výstupom dát $d^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ a $d^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Klasifikácia amfibolov

Na základe chemického zloženia amfibolov, prepočítaného z hmotnostných percent hlavných oxidov na jednotky *apfu* bol celý súbor klasifikovaný v skupine vápenatých amfibolov ako pargazit, prípadne Ti – pargazit (od 3,8 do 4,4 hm.% TiO_2) v zmysle Leake (1978) aj Hawthorne et al. (2012). Všetky vzorky sú zároveň z geochemického hľadiska typické relatívne zvýšenými hodnotami Al_2O_3 (>14 hm.%), čo môže indikovať kryštalizáciu pri zvýšených tlakoch a teplotách. Tiež zvýšené obsahy TiO_2 (>3 hm.%) vedú k hypotéze kompozičnej závislosti na zložení uzatvárajúcej pôvodnej magmy (Demény et al., 2012).

Rozsahy hodnôt Si_{apfu} (od 5,7 do 5,9) a $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ od 0,56 do 0,84 sú porovnateľné so študovanými vápenato–alkalickými sériami Karpatsko – Panónskeho regiónu, ktoré spracoval Demény et al. (2012), čím by zodpovedali rovnakému klasifikačnému typu a podobným podmienkam vzniku.

Termodynamické podmienky kryštalizácie amfibolov boli taktiež vyhodnotené z výstupov chemických analýz (Ridolfi et al., 2010), pričom hodnoty boli stanovené priemerne pre vzorky GD-1 aj GD-2 spoločne:

Priemerná teplota $1068 (\pm 10)^\circ\text{C}$, priemerný tlak $822 (\pm 60)$ Mpa, fugacita kyslíka a obsah vody v materskej tavenine zodpovedajú jednotkám $0,3 (\pm 0,15) \Delta \log f \text{O}_2$ voči FMßQ experimentálnemu bufru a 4,5 hm.% H_2O .

Izotopy kyslíka

Z lokality Gemerských Dechtárov boli merané izotopy kyslíka pre sedem vzoriek megakryštálov amfibolov (tab. 1), pričom hodnoty pomerov $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$) sa nachádzajú v rozsahu od 3,9 do 4,2 ‰ (4 ‰ v priemere) pre prvé maarové teleso (GD-1) a od 4,5 – 5,1 ‰ V-SMOW (4,8 ‰ v priemere) pre druhý maar (GD-2).

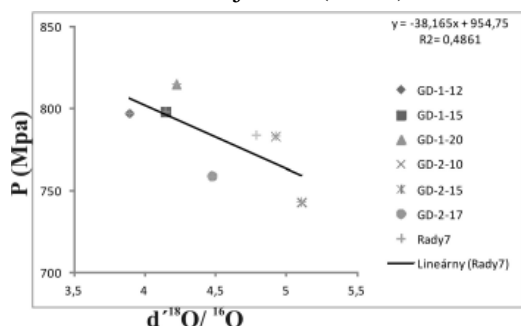
Hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ sa vo vzťahu k súčasne nameraným pomerom $d^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ nachádzajú

v stúpajúcej korelácii smerom od GD-1 po GD-2. Taktiež je zrejmy korelačný vzťah medzi $\delta^{18}\text{O}$, teplotou a tlakom, kedy s nárastom hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ dochádza k poklesu tlakového faktora (MPa) prepočítaného pre jednotlivé vzorky (Obr.1) v zmysle Ridolfi et al. (2010) a zároveň s nárastom hodnôt $\delta^{18}\text{O}$ (stále od GD-1 po GD-2) je zreteľný korelačný nárast hodnôt teploty ($^{\circ}\text{C}$).

Vzorka	$d^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	$d^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$
GD - 1 - 12	1,9	3,9
GD - 1 - 15	2	4,1
GD - 1 - 20	2,2	4,2
GD - 2 - 10	2,6	4,9
GD - 2 - 15	2,4	5,1
GD - 2 - 17	2,6	4,5
GD - 2 - 18	2,4	4,8

Tab. 1 Tabuľka hodnôt $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{17}\text{O}$

Získané hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ sú zreteľne nižšie ako bežne prijímaných 5,5 ‰ V-SMOW pre taveniny a minerály derivované z plášťa (Demény et al., 2012). Tento pokles je zrejmy aj vzhľadom na publikované hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ pre megakryštály a amfibolové kumuláty z práce Hurai et al. (1998) z lokalít Hodejev a Pinciná alebo v porovnaní s ešte nepublikovanými hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ z megakryštálov z lokalít Mašková a Hajnáčka (>6 ‰).



Obr. 1 Korelačná závislosť medzi $\delta^{18}\text{O}$ a tlakom (MPa)

Napriek tomu, že megakryštály amfibolov sú ako xenokrysty súčasťou alkalických bazaltových formácií Cerovej vrchoviny, výsledné hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ z hľadiska svojho rozsahu, skôr spadajú do polí achondritov alebo granitoidných hornín, než je rozsah hodnôt prijímaný pre bazalty a gabrá.

ZÁVER

Megakryštály Ca - amfibolov z alkalických bazaltov Cerovej vrchoviny lokality Gemerské Dechtáre sú záverom klasifikované ako pargazity (Ti – pargazity), ktoré pravdepodobne, kvôli vysokým teplotám kryštalizácie (>1060 $^{\circ}\text{C}$) a absencii opticky rozpoznateľných znakov

alterácie, vo svojom izotopickom zložení odrážajú zloženie materskej bazaltovej taveniny.

Znížené hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ sú zrejme spôsobené kontamináciou hydratovanej oceánskej kôry v dôsledku subdukcie počas záverečného štádia uzatvárania sa oceánu Tethys.

Eventuálne – ^{18}O ochudobnenie mohlo byť spôsobené aj postmagmatickou nízkoteplotnou interakciou s hydrotermálnymi fluidami alebo meteorickou vodou.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 2/0069/13.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Demény, A., Harangi, Sz., Vennemann, T.W., Casillas, R., Horváth, P., Milton, A.J., Mason, P.R.D., 2012: Amphiboles as indicators of mantle source contamination: Combined evaluation of stable H and O isotope compositions and trace element ratios. *Lithos*, vol. 152, 141–156
- Elečko, M., Gaál, E., Lexa, J., Mello, J., Pristaš, J., Vass, D., Vozárová, A., 1985: Geologická mapa Rimavskej kotliny a priľahlej časti Slovenského rudohoria. Regionálne geologické mapy Slovenska, ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Hawthorne, F.C., Oberti, R., Harlow, G.E., Maresch, W.V., Martin, R.F., Schumacher, J.C., Welch, M.D., 2012: Nomenclature of the amphibole supergroup. *IMA Report. American Mineralogist*, vol 97, 2031–2048
- Hurai, V., Simon, K., Wiechert, U., Hoefs, J., Konečný, P., Huraiová, Pironon, J., Lipka, J., 1998: Immiscible separation of metalliferous Fe/Ti-oxide melts from fractionating alkali basalt: P-T- f_{O_2} conditions and two-liquid elemental partitioning. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 133, 12–29
- Hurai, V., Danišík, M., Huraiová, M., Paquette, J.L., Ádám, A., 2013: Combined U-Pb and (U-Th)/He geochronometry of basalt maars in Western Carpathians – implications for age of intraplate volcanism and origin of zircon metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. vol. 166, no. 4, 1235–1251
- Leake, B.E., 1978: Nomenclature of amphiboles. *American Mineralogist*, vol. 63, 1023–1052
- Ridolfi, F., Renzulli, A., Puerini, M., 2010: Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 160, 45–66

THE pH-DEPENDENT RELEASE OF TRACE METALS FROM GASOLINE AND DIESEL FUEL CATALYSTS

Veronika Suchá¹, Martin Mihaljevič¹, Vojtěch Ettler^{1*}, Ladislav Strnad²

¹ Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, ² Laboratories of the Geological Institutes Faculty of Science, Charles University in Prague, Albertov 6, Praha, CR, *ettler@natur.cuni.cz

INTRODUCTION

The release of inorganic contaminants from automobile exhaust catalysts represents a remarkable source of highly dispersed environmental contamination. Motor vehicle emissions are one of the most important contributors of the fine particulate matter in the atmosphere which disperses to the environment (Ravindra et al., 2004). The particulate matter containing especially Pb, Zn, Ce, La and platinum group elements (PGEs) is emitted with exhaust gases (Pacyna et al., 1986, Zereini et al., 1997). So far, PGEs have been relatively rarely studied in terms of their possible bioavailability (Ravindra et al., 2004). This paper presents a study of behaviour of inorganic contaminants from catalytic converters depending on pH when using pH-stat test according to the European standard CEN/TS 14997. The pH-stat leaching contributes to better understanding of mechanisms and factors controlling behaviour of these inorganic contaminants from catalytic converters in the environment. In addition, the comparison of possible pollution from vehicles with gasoline and diesel engine is reported in this contribution.

MATERIALS AND METHODS

Dust from two crushed gasoline and two crushed diesel catalytic converters (old and new) were used for leaching experiments. The gasoline catalytic converter (gasoline new – GN) Škoda Octavia 1.8 L (motor code MG8, 110 kW, emission level EU 4). An identical converter from the vehicle that had travelled 100,000 km was also used (gasoline old – GO). The diesel catalytic converter was obtained from Škoda Octavia 1.9 L (motor code MNO, 81 kW TDI, emission level EU 3). An identical converter was acquired from the vehicle that had travelled 100,000 km (diesel old – DO) (Šebek et al., 2011). All of the dust samples were subjected to the pH-static leaching test according to European standard CEN/TS 14997. Eight pH-static set-points were predefined (pH 2–9) to cover various environmental conditions. Either acid or base was added depending on the set-point pH to final L/S ratio 10. Immediately after 48

h the physico-chemical parameters (pH, Eh and conductivity). The leachates from each experiment were analysed for platinum group elements (Pt, Pd and Rh) and other selected metals (Pb, Zr, Ce and La) using of ICP-MS, X-Series II, Thermo Scientific.

RESULTS AND DISCUSSION

All of the samples had a very high buffering capacity presented by increasing consumption of acid/base during pH-static test. The values of Eh were in range from 550 mV (at low pH) to 230 mV that refers to oxidic conditions. The specific conductivity measured in natural pH was approx. 0.5 mS/cm, only sample DO showed higher values 1.2 mS/cm. Analytical results from leaching experiments display higher concentrations under acidic conditions, up to pH 4 for PGEs and up to pH 6 for others (Pb, Zn, La, Ce). Higher concentrations of Pt were observed in the leachate from diesel catalysts. Rhodium and palladium were in higher concentrations in leachate from gasoline catalysts. This behaviour reflected the initial bulk concentrations of PGEs in the original samples. However concentrations of Rh in leachate are higher than concentrations of Pt in leachate, but identical in the original samples. The relative solubility of Rh is higher than that of Pt (Zereini et al., 1997). The highest values of Pb show GO. Lead is an impurity in the gasoline due to the lead content of crude oil. It is assumed that unleaded gasoline, defined like gasoline without lead additives, contains 15 mg/l of Pb content (Pacyna et al., 2007). Furthermore higher concentrations of Zn were leached in DO and GO. The greatest concentrations of rare earth elements, La and Ce, were released from gasoline catalysts. In case of GN, the concentrations were negligibly lower. And the concentrations of La and Ce in leachate from diesel catalysts were low.

CONCLUSIONS

Although the dusts from catalysts were relatively stable to acid/base influence, they represent possible source of contaminants for the environment. Generally higher concentrations of

inorganic contaminants were observed under more acidic conditions. The difference between gasoline and diesel catalysts, (new and old) were influenced by composition of original samples and composition of fuel –and/or fuel additives.

Acknowledgements: This study was supported by the Grant Agency of Charles University (project no. 30213) and the Czech Science Foundation (GAČR 13-17501S).

REFERENCES

- CEN/TS 14997:** Characterization of Waste - Leaching Behaviour Tests - Influence of pH on Leaching with Continuous pH-Control, CEN, Brussels, Belgium, 2006.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.F., Fudala, J., Strzelecka-Jastrzab, E., Hlawiczka, S., Panasiuk, D., Nitter, S., Pregger, T., Pfeiffer, H., Friedrich, R., 2007:** Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*, 41, 8557–8566
- Ravindra, K., Bencs, L., Van Grieken, R., 2004:** Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of the Total Environment*, 318(1-3), 1–43
- Šebek, O., Mihaljevič, M., Strnad, L., Ettler, V., Ježek, J., Štědrý, R., Drahota, P., Ackerman, L., Adamec, V., 2011:** Dissolution kinetics of Pd and Pt from automobile catalysts by naturally occurring complexing agents. *Journal of Hazardous Materials*, 198, 331–339
- Zereini, F., Skerstupp, B., Alt, F., Helmers, E., Urban, H., 1997:** Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimentyl results and environmental investigations. *Science of the Total Environment*, 206, 137–146

CHEMICKÉ A IZOTOPOVÉ ZLOŽENIE KRASOVÝCH VÔD KRÁSNOHORSKEJ JASKYNE

Barbora Šutarová¹, Renáta Fláková¹, Dagmar Haviarová²
Juraj Michalko³, Pavel Veis³, Zuzana Grolmusová³

¹ Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra hydrogeológie
Mlynská dolina, Bratislava, sutarova@fns.uniba.sk

² Štátna ochrana prírody, Správa slovenských jaskýň, Hodžova 11, Liptovský Mikuláš

³ Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava

Úvod

Národná prírodná pamiatka Krásnohorská jaskyňa sa nachádza na severnom úpätí Silickej planiny, juhovýchodne od obce Krásnohorská Dlhá Lúka. Jaskyňa bola objavená v roku 1964 rožňavskými jaskyniarimi znížením vody v prameni Buzgó a rozšírením úzkej vstupnej chodby. Ide o výverovú fluviokrasovú jaskyňu s aktívnym vodným tokom (Stankovič et al., 2005). Dĺžka jaskyne je 1556 m. Krásnohorská jaskyňa je budovaná druhohornými stredotriasovými gutensteinskými vápencami a dolomitmi silického príkrovu (Gaál, 2008). V roku 1995 bola v rámci jaskýň Slovenského a Aggteleckého krasu zaradená do Zoznamu svetového kultúrneho a prírodného dedičstva UNESCO.

Príspevok hodnotí výsledky výskumu realizovaného v roku 2013 a nadväzuje na práce z rokov 2009 – 2012 (Haviarová et al., 2012a, 2012b, Malík et al., 2011).

METODIKA

Chemické a izotopové zloženie krasových vôd Krásnohorskej jaskyne boli hodnotené na základe odberov vzoriek z mája a septembra 2013. Vzorky vody boli odoberané z rovnakých miest ako v predošlých rokoch (Haviarová et al., 2012a), a to z 5 miest v Krásnohorskej jaskyni (Marikino jazero, Abónyiho dóm – pravostranný prítok, ľavostranný prítok pred Veľkou sieňou, prameň Buzgó, priesak – Kvapeľ rožňavských jaskyniarov), z 2 prameňov v okolí jaskyne (Pod kameňolom a Pri kaplnke), ako aj zo studne Rakat'a na Silickej planine, ktorá je pravdepodobne jedným z miest vstupu vôd do jaskynného systému.

Pri odbere vody boli vykonané terénne merania fyzikálno-chemických parametrov, a to teploty vody, konduktivity (EC), pH, oxidačno-redukčného potenciálu (Eh), obsahu rozpusteného kyslíka, kyslíkového nasýtenia. Chemické analýzy

vôd, v rozsahu Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, HPO₄²⁻, Fe, Mn a Si, boli spracované štandardnými metodikami v laboratóriu Katedry hydrogeológie PriF UK v Bratislave a v laboratóriu INGENIO-ENVILAB v Žiline.

Vo vzorkách bolo stanovené izotopové zloženie kyslíka a vodíka vodnej molekuly. Pomery stabilných izotopov boli odmerané v laboratóriu oddelenia izotopovej geológie ŠGÚDŠ na hmotnostnom spektrometri MAT-250 pri použití štandardných procedúr (Costinel et al., 2009). Výsledky sa uvádzajú v δ notácii (‰) voči svetovému štandardu SMOW s presnosťou pre kyslík $\pm 0,15$ ‰ a pre vodík ± 1 ‰.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

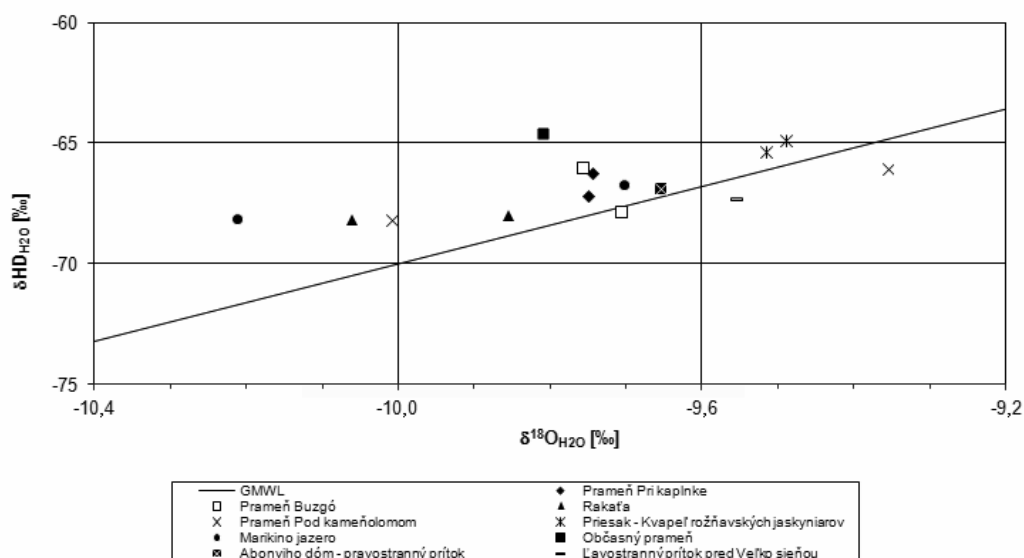
Krasové vody sledovaného jaskynného systému sú typické vody s karbonátogénnou mineralizáciou, základného výrazného, resp. nevýrazného Ca-HCO₃ typu. Parciálny tlak CO₂ poukazuje na atmosferický a biogénny pôvod CO₂ (Haviarová et al., 2012a). Krásnohorskú jaskyňu je možné zaradiť k otvorenému krasovému systému (Freeze & Cherry, 1979).

Celková mineralizácia vôd z Krásnohorskej jaskyne dosahovala v roku 2013 524 až 703 mg·l⁻¹. Najvyššia mineralizácia bola zistená vo vode ľavostranného prítoku pred Veľkou sieňou, čo je spôsobené vyššou koncentráciou síranov (177 mg·l⁻¹), ktorých pôvod zatiaľ nie je objasnený. Celkovo sú vo vodách dominantné ióny Ca²⁺ (120 – 148 mg·l⁻¹) a anión HCO₃⁻ (335 – 393 mg·l⁻¹). Voda z prameňov v blízkosti Krásnohorskej jaskyne má obdobné chemické zloženie ako bolo zistené u jaskynných vôd. Voda z prameňa Rakat'a má nižšiu mineralizáciu (438 – 470 mg·l⁻¹) a teda aj nižšie koncentrácie iónov, typ vody je základný výrazný Ca-HCO₃.

Izotopové zloženie vodíka a kyslíka v sledovaných vodách sa pohybuje v rozsahu

$\delta^{18}\text{O} = -9,36 \text{‰}$ až $-10,21 \text{‰}$ a $\delta^2\text{H} = -64,85 \text{‰}$ až $-68,18 \text{‰}$. Podzemná voda je zrážkového pôvodu, čo možno dokumentovať pozíciou priemetných bodov voči globálnej priamke zrážkových vôd (GMWL – global meteoric water line) (obr. 1), v tomto prípade charakterizovanou základnou rovnicou $\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10$ (Clark & Fritz, 1997, Holko et al., 2012). Izotopové zloženie ovplyvňuje lokálna vlhkosť vzduchu preto priemetné body neležia presne na priamke GMWL. Počas

jesenného vzorkovania bola odobraté okamžité zrážky. Výsledkom izotopovej analýzy boli hodnoty $\delta^{18}\text{O} = -12,07 \text{‰}$ a $\delta^2\text{H} = -90,49 \text{‰}$. Tieto hodnoty sú rozdielne od hodnôt nameraných vo vzorkách jaskynných vôd. Keďže išlo len o jednorazový odber, koncentrácie izotopov boli zachytené v rôznej časti ich režimu. Izotopové zloženie zrážkových vôd ovplyvňuje aj dĺžka trvania zrážok.



Obr. 1. Distribúcia stabilných izotopov kyslíka a vodíka v krasových vodách vo vzťahu ku globálnej priamke meteorických vôd (GMWL)

Podakovanie: Príspevok je výsledkom výskumu realizovaného v rámci riešenia Grantu UK/379/2013 a projektu VEGA č. 1/0899/12. Autori článku ďakujú Zoltánovi Jergovi a Jaroslavovi Stankovičovi zo Speleoklubu Minotaurus v Rožňave a Marte Šramelovej z Katedry hydrogeológie PriF UK v Bratislave za poskytnutú pomoc.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Clark, I. & Fritz, P., 1997: Environmental isotopes in hydrogeology. CRC Press, New York, 328 p.
- Costinel, D., Grecu, V.V., Vremera, R. & Cuna, S., 2009: Stable oxygen and hydrogen isotopes measurement by CF-IRMS with applications in hydrology studies. Journal of Physics, 182.
- 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., R., Seman, M., Stankovič, J., Fľaková, R. & Ženišová, Z., 2012a: Chemické zloženie a mikrobiologický profil krasových vôd Krásnohorskej jaskyne (Silická planina, Slovenský kras). Acta Geologica Slovaca, 4, 31-52.
- Haviarová, D., Fľaková, R., Seman, M., & Ženišová, Z., 2012b: Kvalitatívne parametre jaskynných vôd Silickej planiny (Slovenský kras). In: Geochémia2012, 31-32.
- Holko, L., Dóša, M., Michalko, J., Kostka, Z. & Šanda, M., 2012: Isotopes of Oxygen-18 and Deuterium in Precipitation in Slovakia. J. Hydrol. Hydromech., 60, 265-276.
- 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.
- Stankovič, J., Cílek, V., Bruthans, J., Gaál, E., Kovács, Á., Rozložník, M., Schmelzová, R., Zeman, O., Kováč, E., Mock, A., Luptáčik, P., Hudec, I., Nováková, A., Košel, V. & Fend'a, P., 2005: Krásnohorská jaskyňa Buzgó. Speleoklub MINOTAURUS, Rožňava, 150 s.

PRIESTOROVÉ VARIÁCIE FYZIKÁLNO-CHEMICKÝCH PARAMETROV TRAVERTÍNOVÝCH PRAMEŇOV A JAZIER SLOVENSKA

Martina Sýkorová^{1*}, Radovan Pipík¹, Tomáš Lánczos², Dušan Starek³, Juraj Šurka¹

¹ Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, Banská Bystrica, * sykorova@savbb.sk

² Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, Bratislava

³ Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava

ÚVOD

Pre interpretáciu vývoja fosílnych travertínových kôp bola upriamená pozornosť na biodiverzitu a priestorovú distribúciu lastúrníček (Ostracoda, Crustacea) v recentných travertínových prameňoch a jazerách Slovenska. Tie sú osídlené pestrou faunou vodných bezstavovcov, spomedzi ktorých sa vo fosílnom stave zachovávajú práve kalcitové schránky lastúrníček.



Obr. 1 Mapa odberových miest

V rámci rekognoskácie terénu (Pipík et al., 2012) boli vybrané travertínové jazerá a pramene (v zmysle Pentecosta, 2005): Sivej Brada, Stankovany, Jazierce, Gánovce, Vyhne, Zvolen – Borová hora, Ničiná, Moštenica, Tajov (obr. 1), v ktorých bolo identifikovaných 24 druhov lastúrníček. Z výskumu boli vylúčené pramene a jazerá s výrazným vplyvom ľudskej činnosti.

V príspevku sú prezentované základné charakteristiky fyzikálno-chemických parametrov v období marec až november 2013, ktoré ovplyvňujú prítomnosť lastúrníček vo vodnom prostredí.

METODIKA

Na vytypovaných lokalitách prebieha od 03/2013 pravidelný monitoring fyzikálno-chemických parametrov a odber biologického materiálu v 4-týždňovom cykle.

Miesta odberov pokrývajú miesto výveru vôd (prameň), miesto chemickej sedimentácie

(kanály, kaskády, terasy, priehradý), až po vyústenie vôd do potoka, jazera alebo močiara.

Vybrané fyzikálno-chemické parametre vôd (teplota vody, pH, ORP (oxidačno-redukčný potenciál, meV), obsah rozpusteného kyslíka - DO (%), DO (mg.l⁻¹), elektrolytická merná vodivosť (EC) a celková mineralizácia, boli merané in situ multimetrom HANNA HI 9828. Neutralizačná kapacita vôd (KNK_{4,5} a ZNK_{8,3}) sa stanovovala na mieste odberu titračou metódou (Ženišová & Hyánková, 1997). Pre stanovenie obsahu Fe, Cl⁻ a SO₄²⁻ bola použitá kolorimetrická metóda Merck Spectroquant. Vzorka vody bola na mieste odberu prefiltrovaná striekačkovým filtrom 0,45µm, pre stanovenie obsahu Fe navyše stabilizovaná koncentrovanou HNO₃. Obsahy iónov boli stanovené v laboratóriu v deň odberu.

Pre štatistické vyhodnotenie údajov bola použitá PCA analýza s Pearsonovou koreláciou premenných zo štatistického balíka Primer 6.

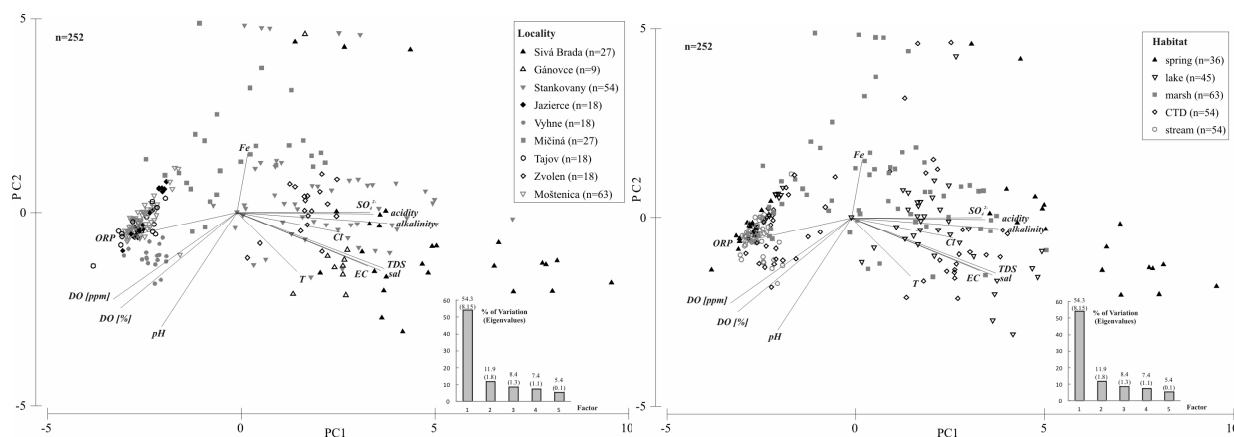
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Fyzikálno-chemické faktory

PC1 a PC2 faktory vysvetľujú 66,2% variácie premenných (obr. 2). Z PCA vyplýva korelácia medzi ORP, DO (%), DO (ppm) a pH, ktoré charakterizujú neutrálne až zásadité pramene a jazerá s vysokým obsahom O₂ (81,7%) vo Vyhniach, Moštenici, Jaziercach a Tajove. Vysoká korelácia je medzi aciditou (ZNK_{8,3} priemer 7,8 mmol.l⁻¹), alkalitou (KNK_{4,5}, priemer 23,3 mmol.l⁻¹), obsahom SO₄²⁻ (priemer 1087 mg.l⁻¹) a EC (3–8 mS.cm⁻¹) pre travertínové pramene a jazerá v Sivej Brade, Stankovanoch, Gánovciach a Zvolene. Salinita a celková mineralizácia korelujú s EC, avšak tieto parametre sú odvodené od hodnôt nameraných na EC sonde multimetra. Obsah Cl⁻ je významným (priemer 117,6 mg.l⁻¹), aj keď variabilným faktorom pre túto skupinu lokalít (v Stankovanoch 5–50 mg.l⁻¹ a Sivej Brade 198–376 mg.l⁻¹). Priemerný obsah Fe je nízky (0,28 mg.l⁻¹), avšak jeho obsah bol zvýšený v júli a auguste pre močiare, miesta chemickej sedimentácie, pramene na Sivej Brade a v Ničinej s obsahom až do 9,8

mg.l⁻¹. Teplota vodného prostredia je vedľajším faktorom vplyvujúcimi na rozdiely medzi lokalitami a odberovými miestami. Istú korelácia

s T vykazujú vzorky v termálnom prameni v Gánovciach.



Obr. 2 PCA graf. Zobrazenie premenných podľa lokalít (vľavo), prostredí (vpravo) a fyzikálno-chemických faktorov vplyvujúcich na rozdiely medzi premennými. CTD – prostredie kanálov, kaskád, terás a priehrad.

Lokalita

Vysoká variabilita ekologických parametrov bola zistená vo vzorkách odobratých v Stankovanoch, Sivej Brade a Mičinej, čo vyplýva z pestrosti skúmaných biotopov. Najvýraznejšie rozdiely sú medzi prameňmi a jazerami s vysokou hodnotou EC, aciditou a alkalitou a močiarom s karbonátovou sedimentáciou. Naopak, najstabilnejšie parametre medzi biotopmi v rámci lokality vykazujú travertíny s prúdiacou vodou vo Vyhniach, Moštenici, Tajove a Jaziercach. Spoločným znakom týchto lokalít je stabilná, aj keď medzi lokalitami rozdielna teplota vody (priemerná T - Vyhne 19,6°C, Tajov 9°C). Variácie v slabokyslom (priemerná hodnota pH=6,5) prostredí travertínového jazera vo Zvolene sú spôsobené pozíciou odberných miest na okraji a v strede jazera.

Prostredia

Tečúce travertínové vody vo Vyhniach, Moštenici a Jaziercach, ku ktorým je možné zaradiť pramene v Tajove a Moštenici s vysokým priemerným obsahom DO (84 %, 9 mg.l⁻¹) majú najnižšiu variabilitu meraných parametrov. Síranové pramene a jazerá v Stankovanoch, Sivej Brade a vo Zvolene s vysokými hodnotami EC, acidity a alkality a koncentráciou SO₄²⁻ sú zrejmu príčinou celoročne monodruhového osídlenia iba lastúrničkou *Heterocypris incongruens*. Naproti tomu je neutrálne až zásadité jazero v Jaziercach charakteristické obsahom DO (59,5 %, 6,4 mg.l⁻¹) a ORP (20,9 meV). Prostredie močiarov, v ktorých sa tvorí penovec (Sívá Brada, Mičiná, Stankovany), je vysoko variabilné vo všetkých meraných

parametroch. Tieto sú buď podobné hodnotám nameraným vo výveroch (Sívá Brada) alebo výrazne odlišné, a to v alkalite, acidite, ORP, DO a EC (Stankovany, Mičiná).

ZÁVER

Travertínové pramene, jazerá a prostredia v ich najbližšom okolí vykazujú ako celok vysokú variabilitu ekologických parametrov. Hlavnými faktormi spôsobujúcimi rozdiely medzi skúmanými travertínovými prameňmi a jazerami sú DO, pH a ORP na jednej strane a acidita, alkalita, obsah SO₄²⁻, EC, TDS a salinita na strane druhej.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom: Centra excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme (ITMS: 26220120064) a VEGA 2/180/12.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Pentecost, A. 2005: Travertine. Springer, Berlin-Heidelberg, 429 p.
- Ženišová, Z., Hyánková, K., 1997: Hydrogeochémia : cvičenia. Univerzita Komenského, Bratislava. 132 s.
- Pipík, R., Sýkorová, M., Starek, D., 2012: Lastúrničky (Ostracoda, Crustacea) travertínových prameňov a jazier. Limnologický spravodajca, 6, 37–42

DEGRADÁCIA HERBICÍDOV MCPA A TRIFLURALÍN V PÔDACH ŽITNÉHO OSTROVA

Veronika Tatarková*, Lucia Lachká, Eva Duborská

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

ÚVOD

Degradácia a retencia cudzorodých organických látok v pôdach sú kľúčové procesy, ktoré ovplyvňujú ich celkové správanie v životnom prostredí (Barbash, 2007). V atmosfére, vo vodách a na povrchu pôdy a rastlín podliehajú herbicídy MCPA a trifluralín pôsobením svetla relatívne rýchlej fotodegradácii. V pôdach a sedimentoch sa na ich rozklade vo veľkej miere podieľajú najmä aeróbne a menej anaeróbne mikroorganizmy (PPDB, 2013). Rýchlosť rozkladu závisí od veľkého množstva faktorov, najmä od abundancie, aktivity a diverzity mikroorganizmov, fyzikálno-chemických vlastností pôd a biodostupnosti herbicídu pôdnym mikroorganizmom. Pôdy, ktoré sa vyznačujú vysokým obsahom organického uhlíka, sú obyčajne bohaté na živiny, čo priaznivo vplýva na aktivitu pôdnej mikroflóry a preto degradácia herbicídov prebieha relatívne rýchlo (Hiller et al., 2010). V dôsledku intenzívnej sorpcie herbicídov na pôdny organický uhlík a zníženiu ich biodostupnosti však môže dochádzať aj k výraznému spomaleniu mikrobiálnej degradácie herbicídov (Guo et al., 2000). Russel et al. (1968) však zaznamenali chemickú degradáciu herbicídov naviazaných na pôdne častice.

Cieľom tejto štúdie bolo porovnať rýchlosť degradácie dvoch herbicídov s výrazne odlišnými vlastnosťami v pôdnych vzorkách odobratých s viacerých horizontov troch reprezentatívnych pôdnych typov vyskytujúcich sa na Žitnom ostrove.

METODIKA

Skúmané boli herbicídy MCPA (kyselina 4-chlóro-2-metyl-fenoxyoctová) a trifluralín (2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluórmetylbenzénamín), ktoré sú bežne používané v poľnohospodárstve na Žitnom ostrove a vyznačujú sa výrazne odlišnými vlastnosťami (tab. 1). Na štúdium boli použité pôdne vzorky odobraté z rôznych horizontov černoze (1A, 1B, 1C), čiernice (2A, 2B) a fluvizeme (3A, 3B). Všetky tri pôdne typy boli karbonátové, kultizemné a reprezentujú najčastejšie sa vyskytujúce pôdne typy na Žitnom ostrove. Vybrané pôdne ukazovatele sú uvedené v tab. 2.

Vlastnosť	MCPA	Trifluralín
Molekulová hmotnosť (g mol ⁻¹)	200,6	335,3
Rozpustnosť vo vode (mg l ⁻¹)	29 390	0,221
Disociačná konštanta	3,07	nedisociuje
logK _{ow}	-0,81	5,27
Tlak nasýtených pár (mPa)	0,4	9,5

Tab. 1 Vybrané vlastnosti študovaných herbicídov. Prevzaté z PPDB (2012).

Degradačný experiment bol realizovaný v laboratórnych podmienkach podľa OECD normy č. 307 (OECD, 2002) nasledovne: Do sklenených kadičiek sa navázilo po 20 g zeminy a pridala sa destilovaná voda tak, aby pôdna vlhkosť zodpovedala 20 % maximálnej vododržnej kapacity pôd (WHC_{max}). Kadičky sa zakryli perforovanou hliníkovou fóliou a 2 týždne sa nechali inkubovať v tme. Po dvoch týždňoch sa do kadičiek pridal roztok herbicídu pripraveného v 0,01 M KCl (MCPA), resp. v metanole (trifluralín) tak, aby sa dosiahla počiatočná koncentrácia herbicídu v pôde približne 10 mg kg⁻¹ pre obidva herbicídy. Obsah kadičiek sa dôkladne premiešal sklenenou tyčinkou a zemina sa navlhčila destilovanou vodou na 70 % WHC_{max}. Kadičky sa zakryli perforovanou hliníkovou fóliou a inkubovali sa v tme pri teplote 23±1 °C. V pravidelných intervaloch sa odparené množstvo vody doplnilo destilovanou vodou. Doba inkubácie bola v prípade MCPA 0, 7, 16, 24, 48 dní a v spodnejších horizontoch až 70 dní, v prípade trifluralínu 0, 5, 14, 30, 60 a 100 dní pre všetky pôdne horizonty. Po inkubácii sa pôdne vzorky vysušili a nedegradovaný herbicíd sa extrahoval vhodným extrakčným činidlom. Roztok bol od pevnej fázy oddelený centrifugáciou (3000g, 10 min) a analyzovaný vysoko účinnou kvapalinovou chromatografiou (MCPA), resp. plynovou chromatografiou (trifluralín). Priebeh degradácie bol vyhodnotený na základe degradačných kriviek využitím programu ModelMaker 4.0 a na zhodnotenie rýchlosti degradácie boli použité ukazovatele DT₅₀ a DT₉₀.

Ukazovateľ	1A	1B	1C	2A	2B	3A	3B
Hĺbka horizontu (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 ₂ O)	7,83	8,03	8,24	7,69	7,99	7,91	8,12
WHC _{max} (%)	56	49	47	58,5	45	57	57
Baktérie (KTJ g ⁻¹) x 10 ⁴	32,4	33,3	37,9	22,3	62,5	31,6	36,6
Huby (KTJ g ⁻¹) x 10 ⁴	0,9	1,3	1,9	2,1	2	2,8	2,1

Tab. 2 Vybrané ukazovatele študovaných pôd.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Degradačné krivky pre MCPA a trifluralín sú znázornené na obr. 1 a 2. Degradačné ukazovatele DT₅₀, DT₉₀, počet degradačných štádií a najvhodnejší degradačný model pre MCPA a trifluralín v jednotlivých pôdach sú uvedené v tab. 3. Degradácia MCPA bola v porovnaní s trifluralínom výrazne rýchlejšia vo všetkých pôdach. Rýchlosť degradácie MCPA na základe hodnôt ukazovateľa DT₅₀ klesala v pôdných vzorkách v nasledovnom poradí: 3A > 1A > 1B > 2A > 2B > 1C > 3B a v prípade trifluralínu: 1C > 3B > 3A > 1B > 2B > 1A > 2A. Na základe tvaru degradačných kriviek bolo možné pre MCPA pozorovať degradáciu prebiehajúcu prevažne v dvoch štádiách, pričom prvé štádium bolo výrazne rýchlejšie ako nasledujúce štádium. Konštantná a zároveň pomalšia rýchlosť degradácie MCPA bola pozorovaná v spodných horizontoch černoze a fluvizeme (1C a 3B). Rozklad MCPA prebiehajúci v dvoch štádiách mohol súvisieť s javom, kedy v prvom štádiu mikroorganizmy relatívne rýchlo rozkladajú tú frakciu herbicídu, ktorá sa nachádza v pôdnom roztoku a v nasledujúcom štádiu dochádza k pomalšiemu rozkladu herbicídu naviazaného na pôdne častice (Scow, 1993, Guo et al., 2000). Na základe výsledkov sorpčno-desorpčných experimentov realizovaných s MCPA na tých istých pôdach v rámci štúdie Hiller et al. (2012) je možné očakávať prítomnosť herbicídu v kvapalnej fáze a teda vo forme dostupnej pre mikroorganizmy vo vysokých koncentráciách. Degradácia MCPA prebiehala výrazne rýchlejšie v A-horizontoch pôd, čo pravdepodobne súviselo s vyšším obsahom organickej hmoty a dobrým prevzdušením pôdy. Takéto podmienky priaznivo ovplyvňujú aktivitu pôdných mikroorganizmov, najmä aeróbných baktérií a aktinomycét (Thorstensen & Lode, 2001, Sørensen et al., 2006). Štatisticky významné korelačné vzťahy pri $p < 0,05$ medzi polčasom

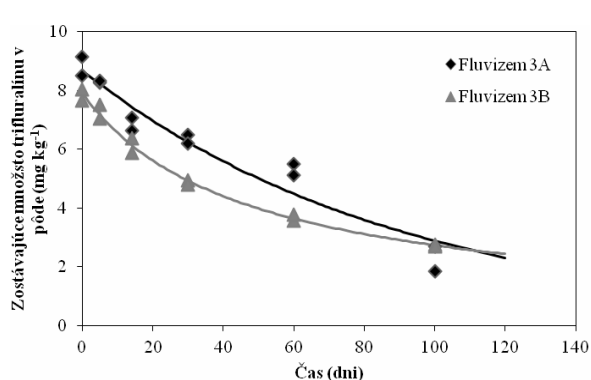
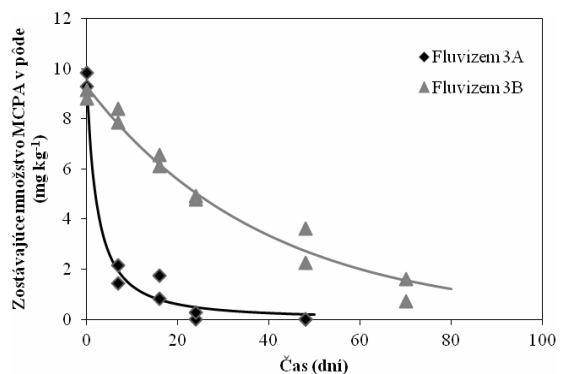
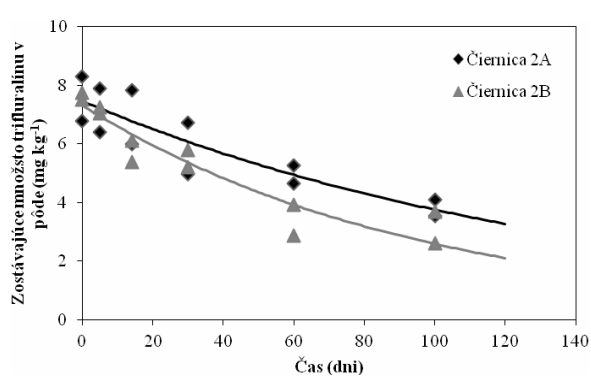
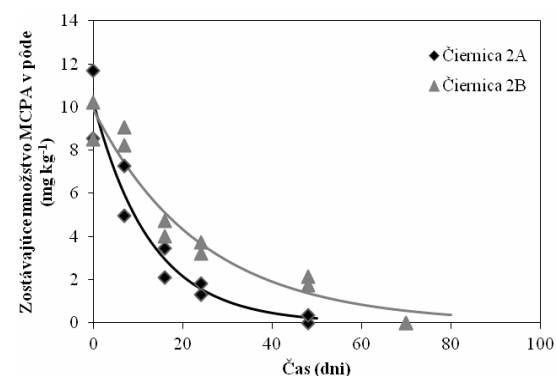
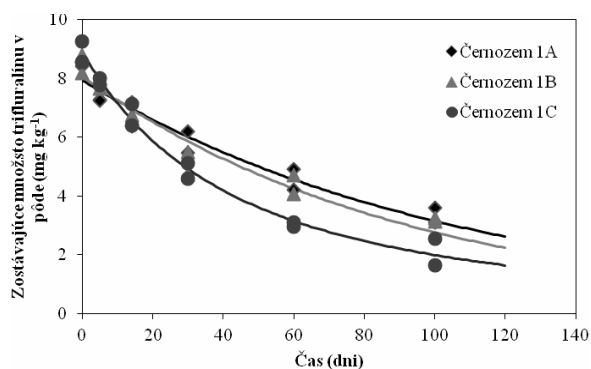
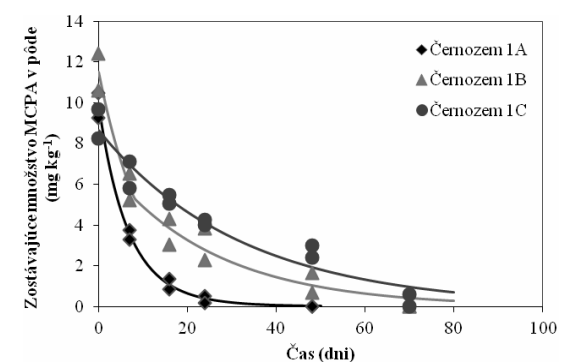
rozkladu DT₅₀ pre MCPA a stanovenými pôdnymi ukazovateľmi neboli identifikované.

Degradácia trifluralínu prebiehala relatívne pomalou a konštantnou rýchlosťou vo všetkých pôdných vzorkách okrem vzoriek 1C a 3B, kde bola pozorovaná degradácia v dvoch štádiách. Rozdiel v rýchlosti degradácie trifluralínu však nebol medzi dvoma štádiami tak výrazný ako v prípade MCPA. Prevládajúci priebeh degradácie trifluralínu v jednom štádiu ako aj celkovo pomalší rozklad herbicídu mohol byť spôsobený nízkou koncentráciou herbicídu v kvapalnej fáze a to v dôsledku jeho sorpcie na pôdne častice. Intenzívne viazanie trifluralínu študovanými pôdami bolo potvrdené v práci Tatarková (2013). Perzistencia trifluralínu bola nižšia vo vzorkách z hlbších pôdných horizontov, čo bol opačný jav ako pri MCPA a pravdepodobne bol spôsobený nižšou početnosťou a aktivitou pôdných mikroorganizmov v povrchových vrstvách pôd, najmä húb a anaeróbných baktérií, ktoré sa na rozklade trifluralínu podieľajú v najvyššej miere (Zayed et al., 1983). V rámci korelačnej analýzy (Pearsonov korelačný koeficient) bola zistená významná pozitívna korelácia medzi polčasom rozkladu pre trifluralín DT₅₀ a celkovým obsahom organického uhlíka OC ($r = 0,94^{**}$). Závislosť poukazuje na výrazne pomalší rozklad trifluralínu v povrchových pôdných horizontoch, ktoré obsahujú výrazne vyšší podiel organického uhlíka a predstavujú tak lepší sorbent pre trifluralín ako pôdne vzorky z hlbších horizontov (tab. 2). Podobný korelačný vzťah bol zistený aj medzi DT₅₀ a obsahom humínových kyselín ($r = 0,92^{**}$) a fulvokyselín ($r = 0,92^{**}$). Negatívna korelácia bola pozorovaná medzi DT₅₀ a pH(H₂O) ($r = -0,94^{*}$). Početnosť a aktivita pôdných mikroorganizmov, najmä baktérií, sa zvyšuje s rastúcimi hodnotami pH (Dictor et al., 2008), čo sa môže následne prejaviť na rýchlejšej degradácii herbicídov v pôdach.

Ukazovateľ	1A	1B	1C	2A	2B	3A	3B
DT ₅₀ (dní) MCPA/TRF	4,7/75	7,2 ^a ; 6,1 ^b /70,4	22,4/36	8,9/102,7	16,9/71,4	2,1/64,4	27,2/50,9
DT ₉₀ (dní) MCPA/TRF	16,6/249	24,1 ^a ; 45, 8 ^b /234	74,29/201	29,8/341	56,7/237	13,6/214	90,3/556
Počet štádií MCPA/TRF	2/1	2/1	1/2	2/1	2/1	2/1	1/2
Model MCPA/TRF	fomc/sfo	hs/sfo	sfo/fomc	fomc/sfo	fomc/sfo	fomc/sfo	sfo/fomc

^a pre DT_{50} a $DT_{90} \leq t_b$; ^b pre DT_{50} a $DT_{90} > t_b$; $t_b = 8,07$ dní

Tab. 3 Degradačné ukazovatele pre MCPA a trifluralín v pôdach.



Obr. 1 Degradačné krivky pre MCPA v študovaných pôdach.

Obr. 2 Degradačné krivky pre trifluralín v študovaných pôdach.

ZÁVER

Vo všetkých vzorkách sa herbicíd MCPA rozkladal rýchlejšie ako trifluralínu. Perzistencia MCPA sa zvyšovala s hĺbkou pôdneho horizontu, naopak, trifluralín pomalšie degradoval v povrchových vrstvách pôdy. Kinetika degradácie MCPA bola vo väčšine pôdnych vzoriek popísaná dvojdoménovými modelmi, degradácia trifluralínu vyhovovala najčastejšie jednoduchej kinetickej rovnici prvého poriadku. Rýchlosť rozkladu MCPA nekorelovala so študovanými pôdnymi ukazovateľmi, v prípade trifluralínu boli nájdené významné závislosti medzi DT_{50} a OC, HK, FK a pH. Výsledky experimentu poukazujú na možnosť zvýšenej perzistencie trifluralínu vo všetkých pôdnych vzorkách. Pretrvávanie herbicídu MCPA v povrchových horizontoch je nepravde-podobné. K zvýšeniu perzistencie MCPA môže dôjsť pokiaľ sa herbicíd v dôsledku transportných procesov dostane do hlbších pôdnych horizontov, kde prevládajú anoxické podmienky a aeróbna degradácia je značne limitovaná.

Pod'akovanie: Štúdia vznikla s finančnou podporou grantovej úlohy VEGA/1/0492/11. Pod'akovanie patrí aj Referenčným laboratóriám Výskumného ústavu vodného hospodárstva v Bratislave za vykonanie potrebných analýz.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Barbash, J.E., 2007:** The geochemistry of pesticides. Treatise of Geochemistry, 9, 541–577
- Dictor, M. - Ch., Baran, N., Gautier, A., Mouvet, Ch., 2008:** Acetochlor mineralization and fate of its two major metabolites in two soils under laboratory conditions. Chemosphere, 71, 663–670
- Guo, L., Jury, W.A., Wagenet, R.J., Flury, M., 2000:** Dependence of pesticide degradation on sorption: non equilibrium model and application to soil reactors. Journal of Contaminant Hydrology, 43, 45–62
- Hiller, E., Čerňanský, S., Zemanová, L., 2010:** Sorption, degradation and leaching of the phenoxyacid herbicide MCPA in two agricultural soils. Polish Journal of Environmental Studies, 19, 315–321
- 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, 2002:** OECD guideline No. 307 for the testing of chemicals. Aerobic and anaerobic transformation in soil.
- PPDB, 2013:** Pesticide properties database. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm> (citované 21.10.2013).
- Russell, J.D., Cruz, M., White, J.L., Bailey, G.W., Payne, W.R., Pope, J.D., Teasley, J.L., 1968:** Mode of chemical degradation of s-triazines by montmorillonite. Science, 160, 1340–1342
- Scow, K.M., 1993:** Effect of sorption-desorption and diffusion process on the kinetics of biodegradation of organic chemicals in soil. SSSA Special Publication No. 32, 73–114
- Sørensen, S.R., Schultz, A., Jacobsen, O.S., Aamand, J., 2006:** Sorption, desorption and mineralisation of the herbicide glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. Environmental Pollution, 141, 184–194
- Tatarková, 2013:** Retenčné vlastnosti, pohyblivosť a transformácia herbicídov v pôdach Žitného ostrova. Dizertačná práca. Univerzita Komenského v Bratislave, 150 s.
- Thorstensen, Ch., Lode, O., 2001:** Laboratory degradation studies of bentazone, dichlorprop, MCPA and propiconazole in Norwegian soils. Journal of Environmental Quality, 30, 947–953
- Zayed, S.M., Mostafa, I.Y., Farghaly, M.M., Attaby, H.S., Adam, Y.M., Mahdy, F.M., 1983:** Microbial degradation of trifluralin by *Aspergillus carneus*, *Fusarium oxysporum* and *Trichoderma viride*. Journal of Environmental Science and Health, Part B., 18, 253–267

CHEMICKÉ ZLOŽENIE VÔD V NÁRODNEJ PRÍRODNEJ REZERVÁCI ŠÚR

Marek Tomasch, Barbora Šutarová, Renáta Fláková*

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

ÚVOD

Národná prírodná rezervácia Šúr sa nachádza na úpätí Malých Karpát medzi obcami Svätý Jur a Čierna Voda. Národná prírodná rezervácia Šúr sa pokladá za najväčší pôvodný slatino-barinatý jelšový les v strednej Európe. Taktiež sa tu nachádzajú mokrade, vďaka ktorým Národná prírodná rezervácia Šúr patrí do zoznamu Ramsarských lokalít. Vyhlásená za chránené územie bola v roku 1952. Národná prírodná rezervácia spadá pod §22 zákona o ochrane prírody a krajiny č. 543/2002 Z.z. Na území národnej prírodnej rezervácie platí IV a V stupeň ochrany.

Záujmové územie patrí do útvaru medzi-zrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov Podunajskej panvy oblasti povodia Váhu. Prevláda tu medzizrnová priepustnosť. Územie je tvorené kvartérnymi sedimentmi. Približne v strede NPR Šúr sa vytvorila zátopová oblasť, ktorá je po celý rok zatopená.

V súčasnosti je trvalé dotovanie vodou rezervácie Šúr zabezpečené len prostredníctvom zhybky Fofovského potoka pod Šúrsym kanálom, ktorý následne tečie v Blahútovom kanáli a odtiaľ sa rozlieva po teréne rezervácie (Rusina et al., 2004). Znižovanie hladiny podzemnej vody má za následok vysychanie prírodnej rezervácie. Predpoklad na udržanie pôvodného mokradového charakteru, najmä jelšového lesa, je prívod a zhromaždenie dostatočného množstva vody na čo možno najdlhšie obdobie. V roku 2006 sa začal projekt Obnova vodného režimu NPR Šúr (APOP, 2006), ktorý mal zabezpečiť privedenie vody do rezervácie, vytvorenie a udržanie zavodnenia územia s minimalizáciou negatívnych dopadov na okolie.

V NPR Šúr bolo vybudovaných 13 (S-1 až S-13) pozorovacích sond (Pospiechová, 2008). Zrealizované boli za účelom pozorovania hladiny podzemnej vody, zistenie koeficientu filtrácie a zistenie litologického profilu. Taktiež boli odobrané vzorky vody.

V Národnej prírodnej rezervácii sa nachádza Biologická stanica Šúr, ktorá je vysunutým

pracoviskom Katedry ekológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave.

METODIKA

V rámci bakalárskej práce boli v roku 2012 vykonané odbery vzoriek vody zo 7 odberových miest na lokalite Šúr, a to: vrt v areáli Biologickej stanice Šúr, štrkovisko v areáli Biologickej stanice Šúr, Fanglovský potok, Blahutov kanál, rašelinisko, Čierna voda, Šúrsky kanál (Tomasch, 2012).

Pri odbere vody boli vykonané terénne merania fyzikálno-chemických parametrov, a to teploty vody, konduktivity (EC), pH, oxidačno-redukčného potenciálu (Eh), obsahu rozpusteného kyslíka, kyslíkového nasýtenia. Chemické analýzy vôd, v rozsahu Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , Fe, Mn, Si, CHSK_{Mn} a humínové látky boli spracované štandardnými metodikami v laboratóriu Katedry hydrogeológie PriF UK v Bratislave a v laboratóriu INGENVILAB v Žiline.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V apríli 2012 boli realizované chemické analýzy podzemných a povrchových vôd v NPR Šúr. Teplota vody bola od 12,2 do 16,4 °C. Vodivosť vody bola najvyššia v rašelinisku (154,8 mS·m⁻¹). Hodnoty pH boli medzi 7,22 a 8,78. Najvyššia hodnota pH bola v štrkovisku v areáli Biologickej stanice Šúr (8,78). Najvyššie hodnoty rozpusteného O_2 boli namerané vo Fanglovskom potoku a v Šúrskom kanáli (tab. 1).

Najvyššia celková mineralizácia vody bola zistená v rašelinisku (1040 mg·l⁻¹) a taktiež v štrkovisku (466 mg·l⁻¹). Nižšie hodnoty mineralizácie boli zistené v povrchových vodách, a to v Čiernej vode (70 mg·l⁻¹), Fanglovskom potoku a v Šúrskom kanáli. Povrchová voda v Šúrskom kanáli, Blahutovom kanáli, v Čiernej vode a vo Fanglovskom potoku priteká z Malých Karpát, má zvýšený obsah H_4SiO_4 , hlavne v Blahutovom kanáli (36,5 mg·l⁻¹). Povrchové vody patria k Ca-Mg-HCO₃-SO₄ typu (tab. 2). Najvyšší parciálny tlak bol zistený v rašelinisku ($1,92 \cdot 10^{-3}$ MPa), čo poukazuje na biogénny pôvod (tab. 2).

Pre vodu v rašelinisku sú typické vysoké obsahy organických látok (CHSK_{Mn}) a pomerne vysoká celková mineralizácia.

V podzemnej vode prevládajú ióny Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- a SO_4^{2-} . Vo vode rašeliniska a štrkoviska prevládajú ióny Na^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- . Vo vode rašeliniska boli zistené veľmi vysoké koncentrácie Na^+ ($112,7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Ca^{2+} ($173,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Mg^{2+} ($60,15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Cl^- ($106,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), SO_4^{2-} ($434,9 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) a HCO_3^- ($414,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$).

V povrchových vodách sú dominantné koncentrácie SO_4^{2-} , Ca^{2+} , HCO_3^- . V Šúrskom kanáli, do ktorého pritekajú viaceré prítoky od Pezinka, sú dominantné ióny Ca^{2+} a HCO_3^- .

V rámci výskumu bolo hodnotené aj chemické zloženie vody vo vrte HGŠ-1 (Tomasch a Šutarová, 2013), ktoré poukazuje na jej pôvod v neogéne. Podľa Palmer-Gazdovej klasifikácie voda patrí k základnému výraznému Na-Cl typu. Typ vody, celková mineralizácia, vysoké koncentrácie chloridov, sodíka a sulfátu vo vode poukazujú na marino-génnu mineralizáciu. Nízke až nulové koncentrácie dusičnanov, vyššie koncentrácie amónnych iónov, železa a sulfátu poukazujú na redukčné prostredie, ktoré je typické pre formovanie chemického zloženia vôd v neogénnych panvách.

Miesto odberu	t_{vody} (°C)	pH	EC ($\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$)	EH (mV)	O_2 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	O_2 (%)	Vol'. CO_2 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	CHSK_{Mn} ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	HL ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)
2	12,2	8,78	54,0	428	4,8	48	7,92	18,24	1,80
3	12,9	8,11	15,7	457	10,5	95	1,14	3,2	4,15
4	13,1	7,77	37,6	227	9,9	98	4,4	3,72	4,32
5	13,1	7,22	154,8	-39	4,6	47	22,88	48,32	N
6	14,2	7,43	70,2	259	9,3	93	14,96	26,32	N
7	16,4	8,28	37,2	310	10,2	109	1,14	2,60	3,58

Tab.1: Základné fyzikálno-chemické parametre vôd

Vysvetlivky: 2 – štrkovisko v areáli Biologickej stanice Šúr, 3 – Fanglovský potok, 4 – Blahutov kanál, 5 – rašelinisko, 6 – Čierna voda, 7 – Šúrsky kanál, M – celková mineralizácia vody, HL – humínové látky, N – nestanoviteľné

Miesto odberu	M ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	A2 (c-z %)	S2(SO_4) (c-z %)	Palmer-Gazdova klasifikácia	Klasifikácia podľa prevládajúcich iónov (> 20 cz %)	$p(\text{CO}_2)$ (MPa)
2	466	61,29	18,67	zv Ca- HCO_3	Ca-Mg- HCO_3 - SO_4	$7,75\cdot 10^{-4}$
3	146	44,58	27,36	zm Ca-Mg- HCO_3	Ca-Mg- HCO_3 - SO_4	$3\cdot 10^5$
4	332	65,65	16,66	zn Ca- HCO_3	Ca-Mg- HCO_3	$2,31\cdot 10^{-4}$
5	1336	35,90	36,68	p Ca-Mg- HCO_3 - SO_4	Ca-Mg- SO_4 - HCO_3	$1,92\cdot 10^{-3}$
6	70	47,36	35,69	p Ca- SO_4 - HCO_3	Ca-Mg- HCO_3 - SO_4	$7,05\cdot 10^4$
7	310	50,78	30,2	zn Ca- HCO_3	Ca-Mg- HCO_3 - SO_4	$5,77\cdot 10^{-5}$

Tab.1: Klasifikácia chemického zloženia vôd

Vysvetlivky: 2 – štrkovisko v areáli Biologickej stanice Šúr, 3 – Fanglovský potok, 4 – Blahutov kanál, 5 – rašelinisko, 6 – Čierna voda, 7 – Šúrsky kanál, M – celková mineralizácia vody, $p(\text{CO}_2)$ – parciálny tlak CO_2 , zv – základný výrazný typ, zm – zmiešaný typ s prevahou, zn – základný nevýrazný typ, p – prechodný typ

Pod'akovanie: Autori ďakujú RNDr. Bystríkovi Ambrušovi, PhD., doc. RNR. Milanovi Semanovi, CSc., RNDr. Viliamovi Kleschtovi a Mgr. Viliamovi Vongrejovi za poskytnutie informácií a odbornú pomoc.

POUŽITÁ LITERATÚRA

APOP, 2006: Obnova vodného režimu NPR Šúr. Manuskript – Asociácia priemyslu, ochrany prírody a krajiny Bratislava.

Pospiechová, O., 2008: Šúr – NPR – vybudovanie monitorovacieho systému na meranie hladiny

podzemnej vody. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava.

Rusina, P., Dobiaš, R., Cápaj, P., 2004: Technická štúdia optimalizácie vodného režimu v NPR Šúr. Manuskript – Slovenský vodohospodársky podnik, š.p. Bratislava.

Tomasch, M., 2012: Hydrogeologické pomery lokality Šúr. Bakalárska práca – PriF UK Bratislava.

Tomasch, M., Šutarová, B., 2013: Hydraulické a hydrogeochemické parametre v okolí vrtu HGŠ-1 na lokalite Šúr. In: Študentská vedecká konferencia PriF UK 2013, 1300–1305

ŠTÚDIUM MOBILITY AS, SB, CU, PB A ZN V SEDIMENTOCH ODKALISKA SLOVINKY PROSTREDNÍCTVOM EXTRAKCIÍ A „POT LEACHING EXPERIMENTU“

Roman Tóth^{1*}, Simona Škultétyová¹, Edgar Hiller¹
Ľubomír Jurkovič¹, Peter Šottník², Jaroslav Vozár³

^{1,2} Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava

¹ Katedra geochémie, ² Katedra ložiskovej geológie, *roman.toth@gmail.com

³ EL spol. s r.o., Ekologické laboratóriá, Radlinského 17A, Spišská Nová Ves

ÚVOD

Odkalisko Slovinky nachádzajúce sa v severovýchodnej časti Slovenskej republiky slúžilo pre ukladanie flotačných kalov pochádzajúcich zo spracovania siderit-sulfidických rúd a neskôr pre ukladanie strusky pochádzajúcej z Kovohút Kropachy (Antal et al., 1998).

Za účelom zhodnotenia mobility sledovaných potenciálne toxických prvkov (As, Sb, Cu, Zn, Pb), ktoré sú v daných sedimentoch prítomné vo zvýšených koncentráciách, boli použité viaceré extrakčné experimenty, merané základné fyzikálno-chemické vlastnosti študovaného materiálu a vykonaný nádobový vylúhovací experiment “pot leaching experiment”, ktorým boli simulované vylúhovacie procesy prebiehajúce v odkalisku.

METODIKA

Vzorky študovaných sedimentov boli odobrané prostredníctvom hĺbkového vrtu (SLO 1 – hĺbka 21 m), lokalizovaného v strede vrchnej etáže odkaliska, resp. v nižšej etáži odkaliska. Vzorky odkaliskových sedimentov boli homogenizované, vysušené a presitované na frakciu < 1 mm.

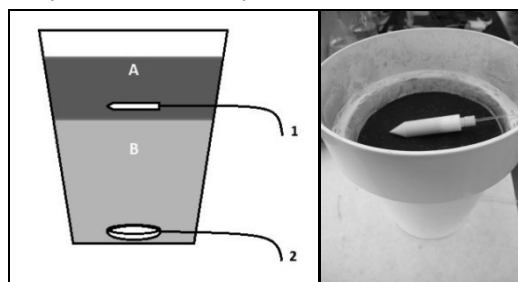
Celkové chemické zloženie odobraných sedimentov a základné fyzikálno-chemické vlastnosti študovaných materiálov boli publikované v prácach (Petrák et al., 2011, Tóth et al., 2013).

Za účelom zhodnotenia mobility sledovaných prvkov boli v štúdiu použité viaceré extrakčné experimenty.

Štandardizovaná (nádobková) extrakčná metóda EN 12457-2 (2002) s destilovanou vodou, ako extrakčným činidlom. Druhou použitou extrakčnou metódou bola extrakčná metóda TCLP 1311 (US EPA, 1994), používaná pre hodnotenie rizikových materiálov, pričom bol podľa tejto metodiky odkaliskový materiál premývaný zmesou kyseliny octovej, destilovanej vody a 1M NaOH. Ďalšou použitou extrakčnou metódou bola

extrakcia so zmesou šťavelanu amónneho a kyseliny šťaveľovej podľa Sheldricka (1984).

Hlavné vzorky pre štúdium mobility sledovaných prvkov prostredníctvom „pot leaching experimentu“ predstavovali vzorka strusky z hĺbky 0 – 1 m a vzorka flotačného kalu z hĺbky 6 – 7 m, odobrané hĺbkovým vrtom SLO 1. Vysušené, homogenizované a presitované (frakcia $\square 2$ mm) vzorky strusky (4 kg) a flotačného kalu (6 kg) boli umiestnené do nádoby (obr. 1), ktorá bola postupne v priebehu 3 hodín, simulovaním zrážok, zaliata 2560 ml destilovanej vody, pričom tento objem predstavuje 80% z maximálnej vodozdržnej kapacity (WHC_{max}) daných sedimentov.



Obr. 1 Schéma „pot leaching“ experimentu. A) vrstva strusky, B) vrstva flotačného kalu, 1) a 2) rhizónové vzorkovače.

Vzorky pórovej vody, postupne perkolujúce vrstvou strusky a flotačného kalu boli odobrané prostredníctvom dvoch PTFE(teflón)/kremenných rhizónových vzorkovačov (obr. 1) s veľkosťou pórov 2 μ m. Vo vzorke pórovej vody, ktorá bola prostredníctvom rhizónových vzorkovačov odobraná po dobu 24 h od zaliatia, boli stanovené koncentrácie sledovaných prvkov a merané základné fyz.-chem. charakteristiky. Po piatich dňoch od prvého zaliatia, bolo zaliatie, odobranie a analyzovanie zopakované rovnakým spôsobom. Sediment však bol zaliaty 1860 ml dest. vody (60% WHC_{max}).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Odkaliskový sediment je zložený najmä z SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO a MgO. Vo vrstve strusky boli analyzované zvýšené koncentrácie chemických prvkov – As (310,3 mg.kg⁻¹), Sb (1725 mg.kg⁻¹), Cu (7296 mg.kg⁻¹), Zn (28251 mg.kg⁻¹) a Pb (2300 mg.kg⁻¹). Vo flotačnom kale boli analyzované nižšie koncentrácie – As (395,7 mg.kg⁻¹), Sb (228,5 mg.kg⁻¹), Cu (1692 mg.kg⁻¹), Zn (2181 mg.kg⁻¹) a Pb (250,7 mg.kg⁻¹). Odkaliskový sediment má alkalický charakter (pH 7,76–8,69) (Petrák et al., 2011). Pri extrakcií ľahko mobilizovateľnej vodorozpustnej frakcie sledovaných prvkov destilovanou vodou boli zo vzoriek odkaliskového materiálu z jednotlivých hĺbkových horizontov do vodného roztoku uvoľnené iba relatívne malé podiely prvkov, v priemere menej ako 7 mg.kg⁻¹ pri jednotlivých sledovaných prvkoch.

O existencii pomerne stabilných minerálnych fáz sledovaných prvkov v odkaliskovom materiáli svedčia taktiež výsledky dosiahnuté pri ďalšej použitej extrakčnej metóde (TCLP 1311), pri ktorej aj pri použití extrakčného činidla s nižšou hodnotou pH (pH=4,93) nedošlo k výraznejšiemu vylúhovaniu sledovaných prvkov, pričom zaznamenaná bola iba mierne zvýšená mobilita Pb, Cu a Zn (priemerný uvoľnený podiel Pb = 28,32 mg.kg⁻¹, Cu = 195,99 mg.kg⁻¹ resp. Zn = 495,2 mg.kg⁻¹), čo môže byť spôsobené vyššou mobilitou týchto prvkov pri nižších hodnotách pH a taktiež zvýšenou extrakčnou schopnosťou octanov.

Extrakčná metóda so zmesou kyseliny šľavelovej a šľavelanu amónneho bola použitá pre stanovenie extrahovateľných podielov prvkov viazaných na slabo kryštalické oxihydroxidy a taktiež organické komplexy železa a hliníka (Sheldrick, 1984). Z výsledkov dosiahnutých touto extrakčnou metódou vyplýva, že v slabo kryštalických oxihydroxidoch a organických komplexoch Fe a Al je viazaných približne 20% As, Cu a Zn, v menšej miere je na túto frakciu viazané Pb (približne 5%) a najväčšie uvoľnené podiely boli zaznamenané pri Sb (20–50%). Vo všeobecnosti, vyššie uvoľnené podiely prvkov boli z tejto frakcie uvoľnené z flotačných kalov (uložených hlbšie), ako zo strusky.

Hodnotenie potenciálnej mobility a prestupu sledovaných prvkov do okolitých povrchových tokov bolo študované prostredníctvom "pot leaching experimentu", pričom uvoľnené koncentrácie As, Cu, Zn a Pb zo vzorky strusky a kalu boli veľmi nízke, nižšie ako pri extrakčnom experimente s destilovanou vodou. Mierne zvýšené

koncentrácie boli zaznamenané pri Sb (3,59–5,66 mg.l⁻¹), uvoľnenom z vrstvy strusky.

Dôvodom nízkej mobility sledovaných prvkov je neutrálny až slabo-alkalický charakter sedimentov, nízka rozpustnosť sulfidov primárne obsahujúcich tieto prvky, nízky podiel sledovaných prvkov v ľahko mobilizovateľnej frakcii a imobilizácia uvoľnených podielov sledovaných prvkov precipitovanými sekundárnymi minerálmi, a to adsorpciou alebo inkorporáciou sledovaných prvkov v štruktúre týchto minerálov.

ZÁVER

Na základe dosiahnutých výsledkov získaných prostredníctvom zvoleného metodického postupu hodnotenia mobility sledovaných prvkov (As, Sb, Cu, Zn, Pb) je možné konštatovať, že dané prvky sú v sedimente odkaliska Slovinky pomerne pevne viazané a vyznačujú sa nízkou mobilitou.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla za podpory projektu APVV-VMSP-P-0115-09, projektu APVV-0344-11, grantu UK 303/2013 a grantu SEGF 2013 - MCKINSTRY SRG 13-76.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Antal, B., Zlocha, M., Hudáček, M., 1998:** Hodnotenie vplyvu banskej činnosti na životné prostredie v regióne Stredný Spiš, orientačný prieskum GČ ŽP, stav k 30.5.1998. MŽP SR Bratislava, PF UK, 263 s.
- EN 12457, 2002:** Charakterizácia odpadov. Vylúhovanie. Overovacia skúška na vylúhovanie zrnitých odpadových materiálov a kalov. (Časť 1, 2, 3, 4), Úrad pro technickou normalizáci, metrologii a státní skušebnictví, Praha.
- Petrák, M., Tóth, R., Šottník, P., Jurkovič, E., 2011:** Vylúhovateľnosť vybraných potenciálne toxických prvkov z antropogénneho materiálu na odkalisku Slovinky. Geochémia 2011, Zborník vedeckých príspevkov z konferencie, ŠGÚDŠ, Bratislava, 91–94.
- Sheldrick, B.H., 1984:** Analytical methods manual. Research Program Service, LRRI contribution No. 84-30, Land Resource Institute Ottawa, Ontario, pp. 3.
- Tóth, R., Hiller, E., Petrák, M., Jurkovič, E., Šottník, P., Vozár, J., Peťková, K. 2013:** Odkaliská Markušovce a Slovinky – aplikácia metodického postupu na hodnotenie odkaliskových sedimentov pochádzajúcich z úpravy rúd na modelových odkaliskách. Mineralia Slovaca, Vol 45, 3, 125–130
- US EPA, 1994:** Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Method 1311, Solid Waste Characterization Manual SW-848, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Athens, Georgia, USA.

UNIKÁTNY CHLÓROM BOHATÝ BIOTIT Z ALTEROVANÝCH VULKANICKÝCH HORNÍN AU-PORFÝROVÉHO LOŽISKA DETVA – BIELY VRCH: VARIÁCIE CHEMICKÉHO ZLOŽENIA A GENETICKÉ ASPEKTY

Pavel Uher^{1*}, Peter Koděra², Jaroslav Lexa³

^{1,2} Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava

¹ Katedra mineralógie a petrológie, ² Katedra ložiskovej geológie, * puher@fns.uniba.sk

³ Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

Úvod

Prvky skupiny halogenidov (fuór a chlór) sú prítomné v silikátových mineráloch vo forme aniónov F⁻ a Cl⁻, ktoré sa zastupujú s (OH)⁻, resp. O²⁻ aniónom v dôležitých horninotvorných mineráloch, najmä v amfiboloch a sľudách. Najčastejšie je v prírodných silikátoch prítomná hydroxylová skupina s minoritným zastúpením F a Cl, naopak zvýšené obsahy halogenidov, najmä Cl sú podstatne vzácnejšie, viazané na špecifické genetické podmienky. Kým v mineráloch skupiny sľúd boli z prostredia vysokofrakcionovaných granitov a pegmatitov opísané viaceré členy s dominantným zastúpením F (trilitionit, polytionit, masutomilit, tainiolit a ďalšie), ich chlórdominantné analógy doteraz neboli známe. Obsahy Cl sa v biotitoch pohybovali maximálne do 5,5 hm.% (Fleet, 2003).

Pri detailnom mineralogickom výskume alterovaných vulkanických a plutonických hornín na Au-porfýrovom ložisku Detva – Biely vrch boli vo viacerých vzorkách z vrtných jadier identifikované jemnokryštalické agregáty biotitu, lokálne s anomálne vysokými obsahmi Cl a v niektorých prípadoch aj F. Vo vzorke silne alterovaného dioritového porfýru DVE-4/66,4 dosahovali obsahy Cl v biotite maximálne hodnoty, až do 7,5 hm.%, pričom sa jedná o unikátnu chlórdominantnú až chlórdominantnú sľudu. Cieľom nášho príspevku je základná charakteristika týchto Cl a F bohatých sľúd.

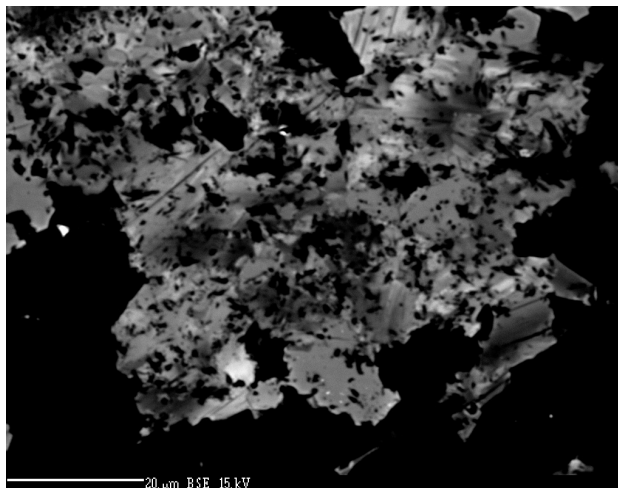
METODIKA

Biotit a ostatné asociujúce minerály boli študované opticky a najmä pomocou elektrónovej mikroanalýzy na prístroji CAMECA SX-100 (Štátny geologický ústav D. Štúra, Bratislava) pri 15 kV, 20 nA, priemere elektrónového lúča 2-5 μm a pri použití prírodných a syntetických štandardov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Charakteristika sľúd

Biotit vytvára nepravidelné jemnokryštalické agregáty veľkosti 20 až 300 μm v žilkách kremeňa (±K-živca) aj v premenenej základnej hmote horniny (obr. 1). Biotit sa lokálne prerastá s fluórapatitom, asociuje s rutilom, ilmenitom, magnetitom a hercynitom, po okrajoch je zatláčaný chamositom a ťovými minerálmi (illit, hydrobiotit resp. vermikulit).

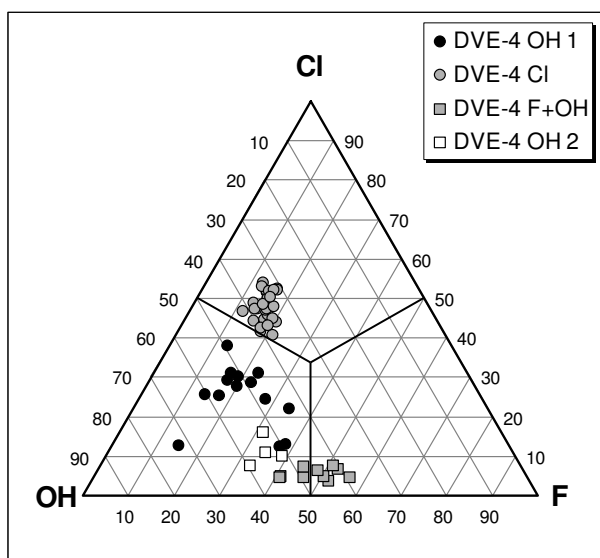


Obr. 1 BSE kompozícia agregátov Cl-bohatého biotitu v žilke kremeňa (čierny). Najsvetlejšie zóny v biotite zodpovedajú najvyšším obsahom Cl.

V študovanom alterovanom dioritovom porfýre (DVE-4/66,4) možno vyčleniť 4 základné typy biotitov (tab. 1, obr. 2, 3):

1. OH-biotit 1 (annit) so zvýšenými obsahmi Cl (1,8–5,5 %; 0,25–0,76 apfu) a F (1,0–3,1 %; 0,26–0,76 apfu);
2. Cl-biotit (Cl-dominantný annit) s najvyššími obsahmi Cl (5,9–7,5 %; 0,85–1,08 apfu) a zvýšenými obsahmi F (0,9–1,6 %; 0,24–0,43 apfu);
3. F+OH-biotit (flogopit až F-dominantný flogopit) s nižšími obsahmi Cl (0,6–1,1 %; 0,07–0,15 apfu) a s najvyššími obsahmi F (3,6–4,9 %; 0,82–1,13 apfu);

4. OH-biotit 2 (annit až siderofylit) s 1,2–2,4 % Cl (0,15–0,32 apfu) a 2,6–3,1 % F (0,63–0,78 apfu).



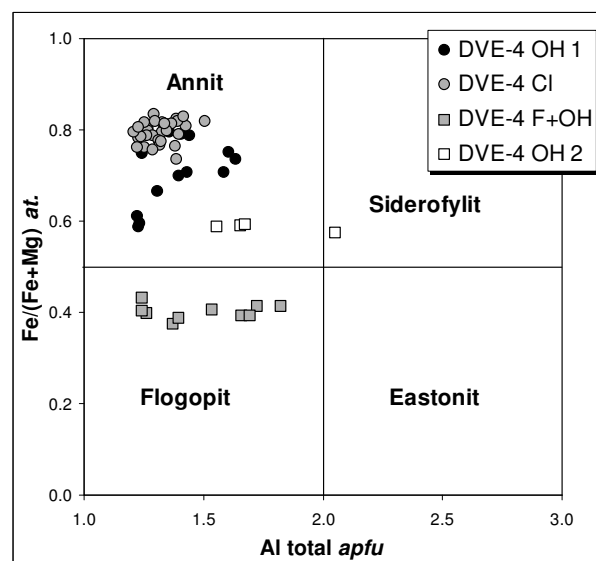
Obr. 2 Cl-OH-F klasifikačný diagram (atóm. %) zloženia biotitov z alterovaného dioritového porfýru na ložisku Detva – Biely vrch.

Biotity s najvyššími obsahmi Cl (typ 2) a F (typ 3) predstavujú nové, dosiaľ neznáme minerálne druhy, zodpovedajúce Cl-dominantnému annitu, resp. F-dominantnému flogopitu. Na ich exaktnú charakteristiku a definíciu však bude potrebné ďalšie štúdium, najmä štruktúrnych parametrov. Biotity s vysokými obsahmi Cl (typ 1 a 2) sa vyznačujú aj zvýšenými koncentraciami Ba (do 4,4 % BaO; 0,15 apfu) a Ti (max. 3,1 % TiO₂; 0,20 apfu). Variácie obsahov jednotlivých prvkov naznačujú existenciu nasledovných substitučných mechanizmov: MgFe²⁺₋₁, ClF₋₁, BaAl(T)K₋₁Si₋₁ a TiO₂(Fe,Mg)₋₁(OH,F)₋₁. Obsahy Fe pozitívne korelujú s Cl, naopak obsahy Mg korelujú s F, čo možno vysvetliť prednostným vstupom väčších (Fe²⁺, Cl) alebo menších iónov (Mg²⁺, F⁻) do štruktúry biotitu (Fleet, 2003).

Genetické podmienky vzniku biotitov

Sľudy s vysokým obsahom Cl na ložisku Detva - Biely vrch pravdepodobne vznikali z extrémnych fluíd charakteru solných tavenín bohatých na Fe a K. Vznik týchto tavenín súvisí s exsolúciou magmatických fluíd v plytkej subvulkanickej úrovni (< 3,5 km), keď dochádzalo k priamemu oddeľovaniu hypersalinnej kvapaliny a magmatickej pary pri teplote asi 850 °C (Koděra et al., 2013). Počas výstupu do úrovne

porfýrovej intrúzie (0,5 až 1 km), expanziou za vysokých teplôt dochádzalo k ďalšej strate vody do pary a precipitácii halitu, generujúc solné taveniny výrazne obohatené o Fe a K. Reakciou takýchto fluíd s hostiteľským prostredím dioritového porfýru za relatívne vysokých teplôt (> 400 °C) dochádzalo k hydrotermálnym premenám typu Ca-Na silikátovej premeny a K-silikátovej premeny, ktorých minerálne produkty (biotity, amfiboly, turmalíny) často reflektujú vysoký obsah Cl vo fluídach.



Obr. 3: Fe/(Fe+Mg) vs. Al total klasifikačný diagram zloženia biotitov z alterovaného dioritového porfýru na ložisku Detva – Biely vrch.

Pod'akovanie: Autori ďakujú Agentúre na podporu výskumu a vývoja, ktorá podporila túto prácu na základe zmluvy č. APVV-0537-10.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Fleet, M.E., 2003: Rock-forming minerals. Micas. Geol. Society, London, 1–758.
- Koděra, P., Lexa, J., Heinrich, C.A., Wälle, M., 2013: Genéza Au-porfýrových mineralizácií - extrémne magmaticko-hydrotermálne fluída v plytkých subvulkanických intrúziách. In: Geochémia 2013, ŠGÚDŠ, Bratislava.

Typ Minerál	OH-Bt 1 Annit	Cl-Bt Cl-annit	F+OH Bt F-flogopit	F+OH bt Flogopit	OH-Bt 2 Annit	OH-Bt-2 Siderofylit
SiO ₂	34.94	31.88	39.68	38.13	34.23	33.46
TiO ₂	2.65	1.80	1.01	0.99	0.00	0.35
Al ₂ O ₃	13.79	13.76	19.47	21.30	18.16	22.79
FeO	25.51	30.99	14.72	15.02	23.73	21.31
MnO	0.20	0.25	0.12	0.15	0.19	0.14
MgO	7.22	3.70	12.75	11.99	9.20	8.86
CaO	0.05	0.17	0.04	0.14	0.00	0.18
BaO	1.51	3.62	0.28	0.30	0.07	0.07
Na ₂ O	0.13	0.08	0.19	0.14	0.11	0.14
K ₂ O	8.71	7.29	7.94	7.61	9.72	7.65
H ₂ O *	1.78	1.17	1.62	2.23	1.96	2.33
F	2.19	0.95	4.93	3.58	3.14	2.74
Cl	3.59	7.45	0.76	0.77	1.51	1.17
O=F	-0.92	-0.40	-2.08	-1.51	-1.32	-1.15
O=Cl	-0.81	-1.68	-0.17	-0.17	-0.34	-0.26
Suma	100.54	101.03	101.26	100.67	100.36	99.78
Vzorce normalizované na 10 atómov O, OH+F+Cl = 2 anióny, * H ₂ O dopočítané						
Si	2.809	2.723	2.869	2.774	2.678	2.554
Al <i>T</i>	1.191	1.277	1.131	1.226	1.322	1.446
Suma <i>T</i>	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Ti	0.160	0.116	0.055	0.054	0.000	0.020
Al <i>O</i>	0.115	0.108	0.528	0.600	0.352	0.604
Fe	1.715	2.214	0.890	0.914	1.552	1.360
Mn	0.014	0.018	0.007	0.009	0.013	0.009
Mg	0.865	0.471	1.374	1.300	1.073	1.008
Suma <i>O</i>	2.869	2.927	2.854	2.877	2.990	3.001
Ca	0.004	0.016	0.003	0.011	0.000	0.015
Ba	0.048	0.121	0.008	0.009	0.002	0.002
Na	0.020	0.013	0.027	0.020	0.017	0.021
K	0.893	0.794	0.732	0.706	0.970	0.745
Suma <i>A</i>	0.965	0.944	0.770	0.746	0.989	0.783
OH	0.954	0.665	0.779	1.081	1.023	1.187
F	0.557	0.257	1.127	0.824	0.777	0.661
Cl	0.489	1.079	0.093	0.095	0.200	0.151
Suma <i>X</i>	2.000	2.001	1.999	2.000	2.000	1.999
O	10.954	10.665	10.779	11.081	11.023	11.187
Suma kat.	7.835	7.872	7.626	7.622	7.979	7.784
Al celk.	1.306	1.385	1.659	1.826	1.674	2.050
Fe/(Fe+Mg)	0.665	0.825	0.393	0.413	0.591	0.574

Tab. 1 Reprezentatívne analýzy biotítov z alterovaného dioritového porfýru na ložisku Detva – Biely vrch.

ZHODNOTENIE POTENCIÁLU SEKUNDÁRNYCH SUROVÍN NA AU-PORFÝROVOM LOŽISKU BIELY VRCH

Peter Uhlík^{1*}, Tatiana Durmeková², Michal Jánošík¹, Ľubica Puškelová³

^{1,2} Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava

¹ Katedra ložiskovej geológie, ² Katedra inžinierskej geológie, * uhlík@fns.uniba.sk, durmekova@fns.uniba.sk

³ Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava, geolpus@savba.sk

ÚVOD

Porfýrové ložiská sú významným svetovým zdrojom Cu, Mo, Au, Sn, W, Re (Silitoe, 2000; Seedorf et al., 2005; Sinclair, 2007). Ložisko Biely vrch patrí k novým ekonomickým typom Au-porfýrovej mineralizácie. Ložisko sa nachádza v centrálnej zóne stredno-miocénneho andezitového stratovulkánu Javorie, vo východnej časti stredoslovenských neovulkanitov (Lexa et al., 2007; Koděra et al., 2009, 2010; Hanes et al., 2010).

Au-porfýrové ložiská sú charakteristické prítomnosťou viacerých alteračných zón (Meyer & Hemley, 1967; Silitoe, 2000). Jednou z nich je pokročilá argilitizácia. Cieľom príspevku je poskytnúť doterajšie výsledky, predovšetkým z rtg. kvantitatívnej analýzy, z pohľadu zhodnotenia potenciálu zóny pokročilej argilitizácie ako zdroja suroviny s vysokým obsahom Al₂O₃, respektíve ílovej suroviny (kaolinit, pyrofylit). Využitie takejto suroviny môže prispieť k rentabilite ťažby primárnej suroviny, ktorou je zlato a environmentálnej udržateľnosti ťažby, keďže umožní redukciu produkovaného ťažobného odpadu. S podobným zámerom boli overované fyzikálne a technické vlastnosti hornín, v okolí Au-porfýrového ložiska, najmenej postihnutých alteráciami. Cieľom bolo zhodnotiť ich potenciál, ako stavebnej suroviny.

METODIKA

Pre posúdenie potenciálu zóny pokročilej argilitizácie ako ílovej suroviny bolo zatiaľ analyzovaných 20 vzoriek zo štyroch vrtoch (DVE - 10, 29, 51 a 52). Vzorky boli cielene vyberané zo zóny pokročilej argilitizácie, na základe makroskopického štúdia, tak aby predstavovali reprezentatívne typy horniny. Makroskopicky ich je možné charakterizovať ako nerozpadavé, pevné skalné horniny s jemnozrnnou sivou matrix s rôznymi prejavmi a stupňami vybielenia (žilky, klasty, matrix). Vzorky pre rtg. práškovú difrakčnú kvantitatívnu analýzu boli pripravené podľa Šrodoňa et al. (2001) a Eberla (2003). Rtg. analýzy boli vykonané na difraktometri Philips PW 1710. Kvantitatívna analýza bola realizovaná programom RockJock 11 (Eberl, 2003; Uhlík et al., 2012).

Chemická analýza základných oxidov bola vykonaná v komerčnom laboratóriu ACME.

Pre zhodnotenie potenciálu sprievodných hornín na ložisku Biely vrch ako stavebného kameňa, resp. kameniva boli vybrané, na základe makroskopického posúdenia, alteráciami najmenej premenené horniny, andezit resp. andezit/dioritový porfýr (Koděra et al., 2010), z vrtného jadra malo priemer približne 85 mm. Bolo získané z dvoch hĺbkových úrovní: 70,2 až 76,0 m (vzorka 1) a 106,4 až 110,0 m (vzorka 2). Z každej hĺbkovej polohy boli vybrané časti vrtného jadra dlhšie ako 100 mm, z ktorých bolo možné zhotoviť skúšobné telieska – valce so štíhlostným pomerom $h/d = 1$ (h – výška, d – priemer). Z poškodených, porušených úlomkov a z jadra s menšou dĺžkou bolo drvením pripravené kamenivo veľkostnej frakcie 10 – 14 mm na realizáciu skúšky v bubne mikro-Deval, ktorá slúži na stanovenie odolnosti kameniva proti obrusovaniu (STN EN 1097-1). Na zhotovených skúšobných telieskach boli vykonané skúšky na zistenie základných fyzikálnych vlastností andezitu, resp. andezitového porfýru podľa platných technických noriem: objemová hmotnosť suchej horniny, merná hmotnosť, celková pórovitosť a nasiakavosť pri atmosférickom tlaku (STN EN 1936, STN EN 13755). Zároveň boli stanovené vybrané pevnostné a technické vlastnosti: mrazuvzdornosť (STN EN 12371) s uskutočnením 25 zmrazovacích/rozmravovacích cyklov a pevnosť v jednoosom tlaku (STN EN 1926) suchých i vymrazených vzoriek. Vyjadrený bol súčiniteľ mrazuvzdornosti. Súbežne bola na troch vzorkách z uvedeného hĺbkového rozsahu vrtného jadra DVE – 5 realizovaná kvantitatívna rtg. difrakčná prášková analýza.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Potenciál sekundárnej suroviny pri ťažbe Au – ílová surovina

Predchádzajúce práce poukazujú na to, že zóny s pokročilou argilitizáciou sú rozšírené od povrchu do hĺbky niekoľko sto metrov v tvare zužujúcich sa klinov (Hanes et al., 2010; Koděra, 2010). Jánošík et al. (2013) určili, vo vybraných

vzorkách z vrto DVE-10 a 51, že hlavným fľovým minerálom pokročilej argilitizácie je kaolinit. Nové výsledky nadväzujú a potvrdzujú zistenie zmienenej práce. Priemerný obsah minerálov podskupiny kaolinitu (hlavne kaolinit, ale i dickit) v 20 vzorkách zo štyroch vrto, z hľbkového rozpätia 2 až 205 m, je takmer 35 hm.%. V niektorých vzorkách má významné zastúpenie aj pyrofyilit, ojedinele má aj najväčšie zastúpenie. Vo väčšine vzoriek ale nie je zastúpený, preto jeho priemerné zastúpenie je len 6 hm.% (tab. 1). Štyri vzorky zo študovaného súboru vzoriek sú významnejšie ovplyvnené premenou strednej argilitizácie, na ktorú poukazuje predovšetkým prítomnosť illitu a zmiešanovrstevnatého illit-smektitu 17,5–43 hm.% (tab.1). Tieto vzorky sme nevyčlenili zo študovaného súboru, lebo v nižšie odobraných vrtných jadrách (pár metrov), bola identifikovaná opäť zóna pokročilej argilitizácie. Pri teoretickej ťažbe sekundárnej ťlovej suroviny, by sa tieto dve

zóny asi neodlišovali. Ak sa zoberie do úvahy prítomnosť minerálov kaolinitovej podskupiny, pyrofyilitu, illitu a zmiešano-vrstevnatého illit-smektitu, tak priemerná suma týchto minerálov v sledovaných vzorkách je 45,6 hm.%. Hlavným minerálom analyzovaných vzoriek je kremeň (tab. 1), ktorý je možné od ťlových minerálov odseparovať plavením.

Potenciál zóny pokročilej argilitizácie ako ťlovej suroviny pre keramiku, resp. žiaruvzdorný materiál potvrdzujú aj celohorninové chemické analýzy vybraných vzoriek (tab. 2). Okrem hlavných oxidov Si a Al je pozitívna aj nízka hodnota alkálií. Negatívom je zvýšený obsah farbiacich oxidov Fe a Ti v dvoch vzorkách. Škodlivé farbiace oxidy môžu pochádzať napr. z goethitu alebo iných Fe oxyhydroxidov, rutilu, ilmenitu, prípadne turmalínu a biotitu. Z ostatných identifikovaných minerálov je možné ešte spomenúť živce.

Vzorka	DVE-10 2 m	DVE-10 8 m	DVE-10 15 m	DVE-10 16 m	DVE-10 59 m	DVE-10 88 m	DVE-52 3.2 m	DVE-52 8.6 m	DVE-52 20.1 m	DVE-52 44 m
Kremeň	33.5	36.8	24.0	15.0	53.4	32.4	48.9	28.2	54.3	86.3
Kaolinit	26.0	18.0	36.0	39.6	43.0	23.6	50.9	16.8	42.1	8.9
Dickit	13.5	0.0	0.7	0.0	1.3	0.0	0.1	0.1	0.7	4.5
Pyrofyilit	17.0	0.0	34.5	41.0	0.0	0.0	0.0	4.3	1.1	0.0
Di okt 2:1	2.0	43.0	3.0	0.4	0.0	17.5	0.1	26.3	0.7	0.0
Ostatné	8.0	2.2	1.8	4.0	2.3	26.5	0.0	24.2	1.1	0.3

Vzorka	DVE-29 15,5 m	DVE-29 31,2 m	DVE-29 47,3 m	DVE-51 7m	DVE-51 28m	DVE-51 47,5m	DVE-51 57m	DVE-51 133m	DVE-51 139m	DVE-51 205m	priemer
Kremeň	61.0	71.5	57.0	35.0	46.5	25.0	50.3	55.7	44.5	35.0	48.2
Kaolinit	32.0	20.0	43.0	3.0	14.1	55.0	31.5	29.6	42.1	55.0	32.5
Dickit	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	3.5	2.0	4.8	7.2	2.0	2.3
Pyrofyilit	0.0	0.5	0.0	59.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.0
Di okt 2:1	7.0	7.6	0.0	0.0	34.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.9
Ostatné	0.0	0.4	0.0	3.0	2.4	16.5	16.2	9.9	6.2	8.0	6.3

Tab. 1 Minerálne kvantitatívne zloženie celohorninových vzoriek (Di okt 2:1 – illit, illit-smektit)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
DVE-10 2 m	61.7	22.3	4.7	0.3	0.1	0.0	0.7	0.9	0.3	9.0
DVE-10 16 m	66.5	23.6	1.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.8	0.2	7.3
DVE-10 59 m	64.4	21.3	4.5	0.2	0.1	0.0	0.1	0.6	0.2	8.5
DVE-51 47.5 m	59.2	28.9	0.7	0.1	0.1	0.0	0.1	0.6	0.3	10.0
DVE-51 205 m	66.8	22.0	0.5	0.1	0.2	0.0	0.1	0.7	0.3	9.3

Tab. 2 Chemické zloženie celohorninových vybraných vzoriek

Potenciál sekundárnej suroviny pri ťažbe Au – stavebný kameň, kamenivo

Kvantitatívne mineralogické zloženie dvoch sád vzoriek nie je identické, ale mení sa len mierne. Hlavnými minerálmi sú Ca-plagioklasy (35–43 hm.%) a kremeň (19–29 hm.%). Študované vzorky

obsahujú aj biotit (5–13 hm.%) a K-živce (3–13 hm.%) a od 2 do 7 hm.% illitu, choritu, magnetitu a kaolinitu. Za najvýznamnejší rozdiel medzi vzorkou 1 a 2 je možné považovať pokles obsahu biotitu a nárast obsahu chloritu pri vzorke 2. Tieto zmeny poukazujú na chloritizáciu biotitu.

Analyzované dva súbory hornín sa významnejšie neodlišujú v základných fyzikálnych vlastnostiach. Mierne priaznivejšie z pohľadu využiteľnosti ako stavebného kameňa sú pre vzorku 1 (vyššia objemová hmotnosť, nižšia pórovitosť i nasiakavosť, tab. 3).

Správanie študovaných vzoriek pri pevnostných skúškach bolo veľmi premenlivé a vôbec nemožno hovoriť o homogénnom horninovom materiáli – prítomnosť skrytých puklín v hornine v niektorých skúšobných telieskach spôsobovala porušovanie prednostne po týchto plochách primárnej odlučnosti, čo sa prejavilo na konečných hodnotách pevnosti podľa sklonu jednotlivých puklín (niektoré z nich boli vo veľmi nepriaznivom sklone k pôsobiacej sile).

Priemerné hodnoty pevnosti v jednoosom tlaku sú priaznivejšie pre vzorku 2 (tab. 4). Na druhej strane súčiniteľ mrazuvzdornosti je priaznivejší pre vzorku 1. Vyplýva to z toho, že vzorka 2 s vyššou pevnosťou v suchom stave neobstála pri skúške mrazuvzdornosti. Jej pevnosť sa opakovaným zmrazovaním a rozmrazovaním znížila výraznejšie ako pri vzorke 1. Pomerne nízka hodnota súčiniteľa mrazuvzdornosti 0,67 vyraduje horninu reprezentovanú vzorkou 2 z vhodnosti na použitie ako kamenárske výrobky (technická požiadavka normy STN 72 1800 je 0,75). Príčinou takéhoto správania môžu byť zmeny v mineralogickom zložení hornín dokumentované kvantitatívnou rtg. analýzou (nárast obsahu chloritu, pokles biotitu). Odrazom postupujúcej alterácie môže byť i vyššia pórovitosť a nasiakavosť vzorky 2 (tab. 3).

Vzorka č. Hĺbka odberu	Objemová hmotnosť (kg.m ⁻³)	Merná hmotnosť (kg.m ⁻³)	Nasiakavosť (%)	Celková pórovitosť (%)
1 70,2 – 76,0 m	2 684	2 760	0,54	2,8
2 106,4 – 110,0 m	2 595	2 710	1,00	4,2

Tab. 3 Základné fyzikálne vlastnosti (priemerné hodnoty z 8-10 meraní)

Vzorka č. Hĺbka odberu	Pevnosť v tlaku – suché vzorky (MPa)	Pevnosť v tlaku – po skúške mrazuvzdornosti (MPa)	Súčiniteľ mrazuvzdornosti	Súčiniteľ mikro-Deval
1 70,2 – 76,0 m	104	89	0,85	25
2 106,4 – 110,0 m	116	77	0,67	22

Tab. 4 Pevnostné a technické vlastnosti (priemerné hodnoty z 8-10 meraní)

Pre skúšku mikro-Deval v súčasnosti platné európske normy neuvádzajú hraničné hodnoty zisťovanej vlastnosti z aspektu vhodnosti použitia materiálu pre konkrétny účel. Sú stanovené len kategórie maximálnych hodnôt, ktoré sa odlišujú podľa konečného použitia kameňa. Zo zahraničných literárnych zdrojov vyplýva, že maximálna

hodnota úbytku 15 až 18 % je výskumníkmi považovaná za prijateľný limit na klasifikovanie horniny ako dobrého kameniva (Rangaraju, 2006; Cuelho et al., 2007). Pri hmotnostnej strate 18 až 24 % sa odporúča overiť kvalitu kameniva ďalšou alternatívnou skúškou. Pri testovaných vzorkách boli určené práve hraničné hodnoty, ktoré si vyžadujú ďalšie skúšky.

ZÁVER

Z dvoch potenciálnych sekundárnych nerastných surovín pri Au-porfýrovom ložisku Biely vrch sa perspektívnejšie ukazuje ílová surovina zo zóny pokročilej argilitizácie. Hlavnými minerálmi tejto zóny sú kremeň a kaolinit. Z ílových minerálov sa v nej nachádzajú ešte pyrofylit, dickit a pri prelínaní sa pokročilej so strednou argilizáciou aj illit a zmiešanovrstevnatý illit-smektit. Priemerné množstvo uvedených ílových minerálov bolo na základe kvantitatívnej rtg. difrakčnej práškovej analýzy, vo vybraných 20 vzorkách z vrtných jadier, 45,6 hm.%. Po doplnení ďalších analýz budú výsledky z rtg. difrakčnej analýzy použité ako podporné údaje pri výpočte zásob ílovej suroviny.

Informácie získané realizáciou skúšok na zistenie základných fyzikálnych a technických vlastností indikujú, že hodnotený andezit, resp. andezitový porfýr z okolia Au ložiska je pomerne premenlivý a ťažko predvídávavý vo svojom správaní, čím je sťažené poskytnutie záruky o jeho kvalite a trvanlivosti. Nesplnením technickej požiadavky týkajúcej sa mrazuvzdornosti, sa ukázalo, že nie je vhodnou surovinou na využívanie ako stavebného kameňa na kamenárske výrobky. Nároky na horniny z hľadiska výroby drveného kameniva sú presne špecifikované podľa konečného účelu. Prítomnosť ílových minerálov v hornine však naznačuje problematické správanie a možnú citlivosť na zmeny vlhkosti pri mnohých účeloch použitia (ako kamenivo do betónu a malty, do nestmelených podkladových vrstiev vozoviek, pre koľajové lôžka). Zistené hodnoty indexu mikro-Deval s veľkou pravdepodobnosťou vylučujú použitie tejto horniny do obrusných vrstiev vozoviek. Predbežné zhodnotenie vlastností prípadnej suroviny poukazujú, že hornina vzhľadom na svoje vyhovujúce základné fyzikálne vlastnosti, ako dostatočná objemová hmotnosť, nízka nasiakavosť i pomerne vysoká pevnosť v tlaku, by sa mohla uplatniť v oblastiach menej náročných na kvalitu suroviny, napr. ako kamenivo pre zimnú údržbu komunikácií.

Pod'akovanie: Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0537-10, firmou EMED Mining, Ltd. a Grantom Univerzity Komenského v Bratislave č. UK/300/2013.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cuelho, E., Mokwa, R., Obert K., 2007:** Comparative Analysis of Coarse Surfacing Aggregate Using Mikro-Deval, L.A. Abrasion and Sodium Sulfate Soundness Tests. Final Report, Western Transportation Institute College of Engineering Montana State University – Bozeman, 39 p.
- 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, 78, upgrade for RockJock11, 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*, 42, 1, 15–33
- Jánošík, M., Uhlík, P., Čaplovičová, M., Madejová, J., Puškelová E., 2013:** Minerálna a geochemická charakterizácia premeny typu pokročilej argilitizácie na Au-porfýrovom ložisku Biely vrch, Slovensko – vrty DVE-10 a DVE-51. *Acta Geologica Slovaca*, 5, 1, 17–33
- Koděra, P., Lexa, J., Fallick, A.E., Bakos, F., 2009:** Evidence of a vapor-dominated, rapid decompression-induced fluid system in a gold-porphyry deposit (Biely vrch, Slovakia). Program and Abstracts Volume of the “XX ECROFI conference”, University of Granada, Spain, 127–128
- Koděra, P., Lexa, J., Biroň, A., Žitňan, J., 2010:** Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia. *Mineralia Slovaca*, 42, 1, 33–56
- Lexa, J., Koděra, P., Biroň, A., Bakoš, F., 2007:** Metallogenetic model of the Biely vrch Au porphyry deposit, Slovakia. Internal report of EMED Slovakia, Banská Štiavnica, 87 p.
- Meyer, C. & Hemley, J.J., 1967:** Wall rock alteration. In: Barnes H.L. (Ed.): *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, New York, Holt, Rinehart and Winston, 166–235
- Rangaraju, P., 2006:** Evaluation of South Carolina Aggregate Durability Properties. The RD&T Newsletter, Volume XII, No.1, 3.
- Seedorf, E., Dilles, J.H., Phoffett, Jr. J.M., Einaudi, M.T., Zurcher, L., Stavast, W.J.A., Johnson, D.A., Barton, M.D., 2005:** Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features. 100th Anniversary Volume of Economic Geology, 100, 2, , 251–298
- Sillitoe, R.H., 2000:** Gold-rich porphyry deposits: Descriptive and genetic models and their role in exploration and discovery. In: Hagemann S.G & Brown P.E. (Eds.): *Gold in 2000. Reviews in Economic Geology*, 13, 315–315
- Sinclair, W.D., 2007:** Porphyry deposits. In: Goodfellow W.D. (Ed.): *A Synthesis of Major Deposit-Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods. Mineral Deposits of Canada*, Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication 5, 223–243
- STN EN 1926 (2007):** Skúšky prírodného kameňa. Stanovenie jednoosej pevnosti v tlaku.
- STN EN 1936 (2007):** Skúšky prírodného kameňa. Stanovenie mernej hmotnosti, objemovej hmotnosti a celkovej a otvorenej pórovitosti.
- STN EN 12371 (2010):** Skúšky prírodného kameňa. Stanovenie mrazuvzdornosti.
- STN EN 13755 2008):** Skúšky prírodného kameňa. Stanovenie nasiakavosti pri atmosférickom tlaku.
- STN EN 1097-1 (2011):** Skúšky na stanovenie mechanických a fyzikálnych vlastností kameniva. Časť 1: Stanovenie odolnosti proti obrusovaniu (mikro-Deval).
- STN 72 1800 (1987):** Prírodný stavebný kameň na kamenárske výrobky. Technické požiadavky.
- 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
- Uhlík, P., Jánošík, M., Kraus, I., Pentrák, M., Čaplovičová, M., 2012:** Charakterizácia bentonitu z ložiska Hliník nad Hronom (jastrabská formácia štiavnického stratovulkánu, Západné Karpaty). *Acta Geologica Slovaca*, 4, 2, 125–137

INTERAKCIA KULTÚRNYCH RASTLÍN S NANOČASTICAMI STRIEBRA

Martin Urík* & Marek Bujdoš

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

ÚVOD

Požiadavky na dodávky nanomateriálov do rôznych oblastí hospodárstva v poslednom období významne vzrástli. Týka sa to predovšetkým nanočastíc striebra, ktorých aplikácia v rôznych typoch materiálov sa zvýšila mnohonásobne, a to aj v porovnaní s inými nanomateriálmi, vrátane nanočastíc oxidov zinku a titánu. Tým sa zvyšuje aj riziko expozície pre ľudskú populáciu a životné prostredie. Obsah nanočastíc striebra sa napríklad v pôdach, na ktorých sa aplikoval kal z čistiarní vôd, zvýšil takmer 70-násobne (Gottschalk et al., 2009).

Toxické účinky nanostriebra na vodné organizmy sú veľmi dobre preštudované, vrátane účinkov na riasy, vodné stavovce a bezstavovce. V prípade terestrických organizmov bol realizovaný výskum účinku na mikrobiálne populácie, nematódy a tiež rastliny (napr. Roh et al., 2009; Kumar et al., 2011). V prípade rastlín bol potvrdený negatívny účinok nanočastíc striebra na klíčenie niektorých kultúrnych plodín (tekvica, špenát) a v dôsledku akumulácie striebra v nadzemných častiach rastlín aj k zníženej transpirácii a produkcii biomasy (Kumari et al., 2009; Stampoulis et al., 2009).

Cieľom tohto príspevku je hodnotenie fytotoxických účinkov nanostriebra a jeho akumulácie vo výhonkoch kultúrnej rastliny jačmeňa siateho (*Hordeum vulgare*).

METODIKA

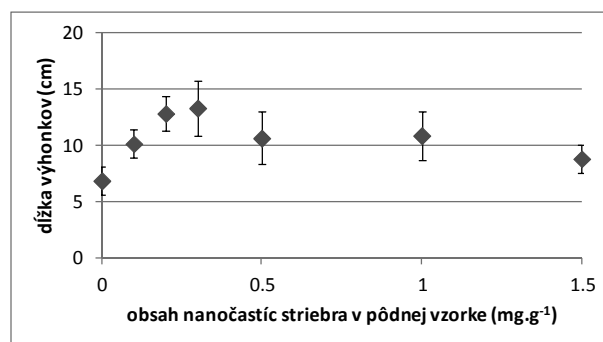
Vzorky poľnohospodárskej pôdy (50 g v jednom kultivačnom systéme) sme obohatili o nanočastice striebra (60 nm; Sigma-Aldrich, Nemecko) tak, aby sme získali 6 koncentračných stupňov v rozsahu 0 až 1,5 mg Ag.g⁻¹ pôdnej vzorky. Pôdu sme nechali mesiac stáť v tme pri 25°C a následne inokulovali semenami jačmeňa siateho (*Hordeum vulgare*) (Sempol, Slovensko) a kultivovali 14 dní pri konštantnej teplote 25°C v režime svetlo/tma 16/8. Po kultivácii sme nadzemné časti rastliny odobrali a zmerali ich dĺžku. Po premytí deionizovanou vodou a rozklade v koncentrovanej HNO₃ sme v biomase stanovili celkový obsah striebra metódou ICP-MS. Časť

vlhkej biomasy sme extrahovali v 98% etanole a v extrakte stanovili obsah chlorofylov podľa metodiky Ritchie (2006).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Napriek tomu, že nanočastice majú na rast vyšších rastlín toxické účinky (Yang a kol., 2007), väčšina doteraz publikovaných prác v tejto oblasti využila pri hodnotení fytotoxických účinkov iné ako pôdne substráty, a to najmä kultivačné médiá vo forme roztokov (napr. Hoaglandov roztok) alebo agarové médiá (Lee et al., 2010), pričom tento typ médií nezodpovedá reálnym podmienkam prostredia a preto je nevhodným pre hodnotenie parametrov ako akumulácia, resp. translokácia nanočastíc striebra do nadzemných častí rastliny a plodov. Výsledky autorov naznačujú, že nanostriebro sa prejavuje cytotoxicky už pri desiatkach mg.l⁻¹ (Kumari et al., 2009).

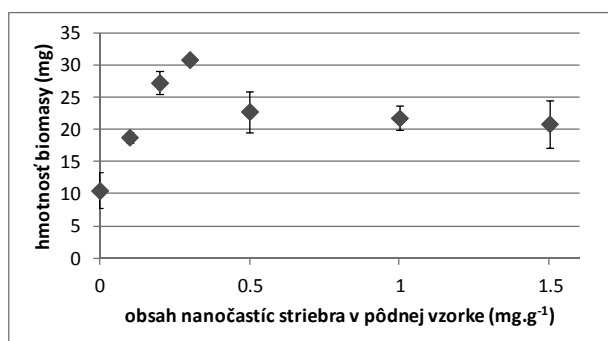
Z našich experimentov však priamo vyplýva, že vysoké obsahy striebra v pôdach nemajú inhibičné účinky na rast kultúrnej rastliny *Hordeum vulgare*, a to až do obsahov 1,5 mg.g⁻¹ (obr. 1).



Obr. 1 Vplyv nanočastíc striebra na dĺžku výhonkov počas 14-dňovej kultivácie druhu *Hordeum vulgare*

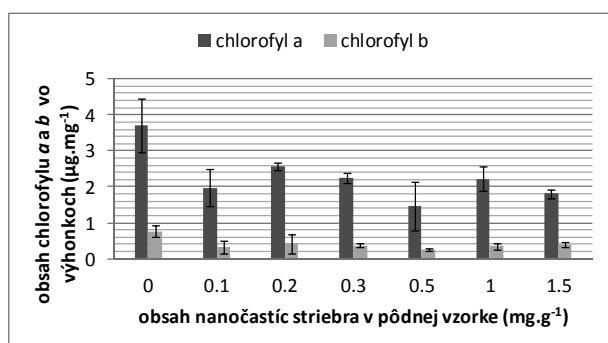
Prítomnosť nanočastíc striebra naopak rast jačmeňa aktivuje, a to najvýznamnejšie pri obsahu Ag⁰ v pôdnej vzorke 0,3 mg.g⁻¹ (obr. 2). Jeden z možných dôvodov tohto javu vyplýva z excelentných antimikrobiálnych účinkov striebra, ktoré pravdepodobne znížilo aktivitu prirodzene sa vyskytujúcich mikrobiálnych spoločenstiev v pôde, ktoré mohli inhibovať rast jačmeňa. Ako sme uviedli, pôda je heterogénny typ substrátu, v ktorom striebro interaguje s rôznymi minerálnymi fázami alebo organickou hmotou.

Interpolovať výsledky z prác indikujúcich vysokú toxicitu striebra, ktoré zároveň využívajú na kultiváciu jednoduché a definovateľné substráty, nie je preto v tomto prípade možné.



Obr. 2 Vplyv nanočastíc striebra na syntézu biomasy počas 14-dňovej kultivácie druhu *Hordeum vulgare*

Po 14-dňoch kultivácie jačmeňa siateho kultivovaného na poľnohospodárskej pôde sa však štatisticky významne ($p < 0,001$) prejavili fytotoxické účinky nanočastíc pri syntéze chlorofylu, a to už pri najmenšom obsahu striebra v pôde (obr. 3). Obsah striebra stanovený v biomase bol však zanedbateľný, pod detekčný limit analytickej metódy (pod $0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$) a preto je priamy vplyv striebra na syntézu chlorofylu nepravdepodobný a účinkuje skôr ako externý faktor obmedzujúci prísun iných živín, resp. faktorov, nevyhnutných pri biosyntéze. Striebro sa pravdepodobne pevne viaže na anorganické a organické pôdne zložky, obmedzujúce jeho prestup do nadzemných častí. Rovnako účinná môže byť aj funkčná bariéra na úrovni koreňa.



Obr. 3 Vplyv nanočastíc striebra na syntézu chlorofylu počas 14-dňovej kultivácie druhu *Hordeum vulgare*

ZÁVER

Napriek tomu, že súčasná literatúra jednoznačne poukazuje na toxické účinky nanočastíc striebra na rast kultúrnych rastlín, naše výsledky naznačujú, že striebro môže do určitej miery ich rast podporiť. Translokácia striebra do nadzemných častí je však významne obmedzená a preto sa pravdepodobne nepodieľa na zistených fytotoxických účinkoch (redukcia syntézy chlorofylu) priamo.

Podakovanie: Práca bola podporená grantom Univerzity Komenského č. UK/247/2013.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R.W., Nowack, B., 2009: Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for different regions. *Environmental Science and Technology*, 43, 9216–9222
- Kumar, N., Shah, V., Walker, V.K., 2011: Perturbation of an arctic soil microbial community by metal nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 816–822
- Kumari, M., Mukherjee, A., Chandrasekaran, N., 2009: Genotoxicity of silver nanoparticles in *Allium cepa*. *Science of the Total Environment*, 407, 5243–5246
- Lee, C.W., Mahendra, S., Zodrow, K., Li, D., Tsai, Y.-C., Braam, J., Alvarez, P.J.J., 2010: Developmental phytotoxicity of metal oxide nanoparticles to *Arabidopsis thaliana*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29, 669–675
- Ritchie, R.J., 2006: Consistent sets of spectrophotometric chlorophyll equations for acetone, methanol and ethanol solvents. *Photosynthesis Research*, 89, 27–41
- Roh, J.Y., Sim, S.J., Yi, J., Park, K., Chung, K.H., Ryu, D.Y., Choi, J., 2009: Ecotoxicity of silver nanoparticles on the soil nematode *Caenorhabditis elegans* using functional ecotoxicogenomics. *Environmental Science and Technology*, 43, 3933–3940
- Stampoulis, D., Sinha, S.K., White, J.C., 2009: Assay-dependent phytotoxicity of nanoparticles to plants. *Environmental Science and Technology*, 43, 9473–9479
- Yang, F., Liu, C., Gao, F., Su, M., Wu, X., Zheng, L., Hong, F., Yang, P., 2007: The improvement of spinach growth by nano-anatase TiO₂ treatment is related to nitrogen photoreduction. *Biological Trace Element Research*, 119, 77–88

BIOLÚHOVANIE ARZÉNU BAKTÉRIAMI *CUPRIAVIDUS METALLIDURANS* A *C. OXALATICUS* Z TECHNOZEME INICIÁLNEJ

Hana Vojtková^{1*}, Alexandra Šimonovičová^{2**}, Slavomír Čerňanský³
Katarína Peťková⁴, Marianna Molnárová³

¹ Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Ostrava - Poruba
Inštitút environmentálneho inžinýrství, * hana.vojtkova@vsb.cz

^{2, 3, 4} Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava

² Katedra pedológie, ³ Katedra environmentálnej ekológie, ⁴ Katedra geochémie

** asimonicova@fns.uniba.sk, cernanskys@fns.uniba.sk, katkapetkova@gmail.com

ÚVOD

Technozem iniciálna (Kolektív 2013) na lokalite Slovinky predstavuje jemnozernú priemyselnú strusku po ťažbe Fe-rúd (Jurkovič et al., 2012). V rokoch 1969 až 2009 sa na odkalisku Slovinky ukladal flotačný kal a dnes je tu deponovaných viac ako 4,8 mil. m³ kalu obsahujúci zvýšené množstvá prvkov As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn, ktoré predstavujú potenciálne riziko v prípade ich vylúhovania do povrchových a podzemných vôd (Petrák et al., 2011). Pre mikroorganizmy takýto substrát predstavuje extrémne prostredie (Feketeová & Hanajík, 2012, Gostinčar & Turk, 2012), na ktoré sa adaptovali. Sú to najmä baktérie a mikroskopické huby, ktoré sú schopné akumuláciou, sorpciou a lúhovaním výrazne znížiť obsah As a iných potenciálne toxických prvkov v substráte a preto predstavujú značný potenciál ich využitia v remediáciách.

METODIKA

Bakteriálne kmene a ich kultivácia

Bakteriálne kmene *Cupriavidus metallidurans* CCM 7663^T a *Cupriavidus oxalaticus* CCM 7669^T sme získali ako typové kultúry z Českej zbierky mikroorganizmov v Brne. Kmeň *C. metallidurans* bol pôvodne izolovaný ako baktéria rezistentná voči iónom zinku. Ďalšie štúdium fyziológie tohto kmeňa potvrdilo jeho významné rezistentné schopnosti aj voči iným kovom (Vojtková et al., 2012). Kmeň *C. oxalaticus* bol pôvodne opísaný ako oxalát-degradujúca baktéria, ktorá bola izolovaná z tráviaceho traktu dážd'oviek (Khambata & Bhat, 1953).

Obidva kmene sme kultivovali v tekutom nutričnom tryptón-sójovom médiu: hydrolyzát kaseínu 1,5%, sójový pepton 0,5%, NaCl 0,5%, hodnota pH 7,3 ± 0,2 (HiMedia, Mumbai, India).

Odber vzoriek a priebeh biolúhovania

Vzorky substrátu sme odoberali v strede odkaliska z hĺbky 0–10 cm (vzorka 1) a 20–30 cm

(vzorka 2). V okrajovej časti odkaliska v tesnej blízkosti brezového porastu s hojným výskytom vysokých tráv sme odobrali vzorku 3 (z hĺbky 0–10 cm) a vzorku 4 (hĺbka 20–30 cm). Vzorka 5 (hĺbka 0–2 cm) predstavuje vrstvu substrátu porastenú machom tesne pod jeho koreňovým systémom. Každá vzorka pochádza vždy z piatich odberových miest. Vzorky sme v laboratóriu homogenizovali kvartovaním, preosiali (2 mm) a uchovali v chlade pri 4 °C.

Biolúhovanie arzénu prebiehalo v 100 ml Erlenmeyerových bankách po dobu 4 týždňov v laboratórnych podmienkach pri teplote 25 °C nasledovne: 1 g substrátu sme zaliali 90 ml média (trypton soya broth) a pridali sme 10 ml kultúry *C. metallidurans* a *C. oxalaticus* v exponenciálnej fáze rastu. Pokusy prebiehali v troch opakovaniach. Po ukončení biolúhovania sme filtráciou oddelili filtrát od média s uvoľneným As. Obsah As sme analyzovali na prístroji EcaFlow 150 GLP (Istran, s.r.o., Bratislava) metódou prietokovej rozpúšťacej chronopotenciometrie.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Substrát je alkalický (pH = 8,6 vo vzorkách 1, 3, 5) až veľmi silne alkalický (pH = 9,4 vo vzorke 2 resp. pH = 9,6 vo vzorke 4) a okrem As obsahuje zvýšené množstvá potenciálne toxických prvkov ako je Cd, Cu, Pb a Zn (Feketeová & Hanajík, 2012, Jurkovič et al., 2012).

Výsledky pokusov biolúhovania substrátu s vysokým obsahom As po aplikácii kmeňov *C. metallidurans* a *C. oxalaticus* sú v tab. 1 a 2. Vzhľadom k tomu, že v experimentoch sme pracovali so vzorkami technozeme iniciálnej, ktoré neboli sterilizované, je potrebné brať do úvahy fyziologickú činnosť autochtónnej mikroflóry vyskytujúcej sa vo vzorkách substrátu. Zaradením negatívnej kontroly do pokusov, ktorá obsahovala vzorky substrátu a sterilné tekuté živné médium bez kmeňa *Cupriavidus*, bola podchytená aktivita autochtónnych mikroorganizmov lúhovať, ktorá pri

dodaní živín formou tekutého média dokázala podstatne znížiť obsah As oproti pôvodným vzorkám. Aktivita autochtónnej mikroflóry lúhovať As sa v jednotlivých vzorkách výrazne líšila, vo vzorkách 1 a 2 sa pohybovala v rozmedzí 22,6 – 23,3 %, vo vzorke 3 dosiahla 7,2 % a vo vzorke 5 sme zaznamenali zníženie pôvodného obsahu As iba o 3,3 %, čo pravdepodobne súvisí s abundanciou a diverzitou mikroorganizmov v jednotlivých vzorkách. Aktivita autochtónnej mikroflóry bola v tabuľkách 1 a 2 zohľadnená a v uvádzaných výsledkoch účinnosti lúhovania As kmeňmi *C. metallidurans* a *C. oxalaticus* nie je zahrnutá.

Obsah As v substráte sa po lúhovaní baktériami *C. metallidurans* (tab. 1) a *C. oxalaticus* (tab. 2) výrazne znížil najmä vo vzorkách 1 – 3, čo predstavuje od 94,3 % do 98,1 % v prípade druhu *C. metallidurans* a od 92,2 % do 97,7 % v prípade druhu *C. oxalaticus*. Výsledná účinnosť obidvoch kmeňov sa navzájom líši iba nepatrne, avšak v porovnaní s výsledkami iných mikroorganizmov, najmä mikroskopických vláknitých húb je výrazne vyššia. Na druhej strane, sme vo vzorkách 4 – 5 nezaznamenali takmer žiadne zníženie obsahu As.

Vzorka	Pôvodný substrát mg/kg	Kontrola mg/kg	Biolúhovanie <i>C. metallidurans</i> + substrát				Výsledná účinnosť kmeňa	
			mg/kg		v %		v %	
1	510,8	395,4	7,4	8,5	1,5	1,7	98,1	97,9
2	508,1	389,5	7,7	9,4	1,5	1,9	98,0	97,6
3	343,3	318,6	10,4	18,2	3,0	5,3	96,7	94,3
4	305,0	315,6	320,6	323,4	105,1	106,0	–	–
5	318,5	307,9	15,6	346,2	4,9	108,7	94,9	–

Tab. 1 Obsah As v substráte pred a po lúhovaní baktériou *Cupriavidus metallidurans* CCM 7663 s elimináciou účinkov autochtónnej mikroflóry

Vzorka	Pôvodný substrát mg/kg	Kontrola mg/kg	Biolúhovanie <i>C. oxalaticus</i> + substrát				Výsledná účinnosť kmeňa	
			mg/kg		v %		v %	
1	510,8	395,4	9,8	9,0	1,9	1,8	97,5	97,7
2	508,1	389,5	9,6	9,0	1,9	1,8	97,5	97,7
3	343,3	318,6	23,5	24,8	6,8	7,2	92,6	92,2
4	305,0	315,6	303,4	338,8	99,5	111,1	3,9	–
5	318,5	307,9	323,9	274,0	101,7	86,0	–	11,0

Tab. 2 Obsah As v substráte pred a po lúhovaní baktériou *Cupriavidus oxalaticus* CCM 7669 s elimináciou účinkov autochtónnej mikroflóry

ZÁVER

Výsledky biolúhovania As zo vzoriek technozeme iniciálnej pochádzajúcich z lokality Slovinky jednoznačne preukázali vysokú aktivitu u obidvoch bakteriálnych kmeňov. Účinnosť lúhovať As kmeňmi *C. metallidurans* i *C. oxalaticus* bola porovnateľná, viedla k jeho výraznému zníženiu a pohybovala 92,2 % – 98,1 %.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantom VEGA 1/1155/12.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Feketeová, Z. & Hanajík, P., 2012: Stanovenie biomasy pôdnych mikroorganizmov a respiračnej aktivity technogénneho substrátu odkaliska Slovinky. In: Galamboš & Džugasová (eds): Študentská vedecká konferencia PriF UK 2012, 1470–1474

Gostinčar, C. & Turk, M., 2012: Extremotolerant fungi as genetic resources for biotechnology. *Bioengineered*, 1, 293–297

Jurkovič, E., Šottník, P., Lalinská-Voleková, B., Vozár, J., Petrák, M., Tóth, R., 2012: Identifikácia environmentálnych rizík z antropogénnych sedimentov (Odkalisko-Slovinky). In: Sborník konferencie Sanační technologie XV, Pardubice, Vodní zdroje Ekomonitor, 125–127

Khambata, S.R. & Bhat, J.V., 1953: Studies on a new oxalate-decomposing bacterium, *Pseudomonas oxalaticum*. *Journal of Bacteriology*, 66, 505–507

Kolektív, 2013: Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska. Bazálna referenčná taxonómia. VÚPOP, Bratislava (v tlači).

Petrák, M., Tóth, R., Šottník, P., Jurkovič, E., 2011: Vylúhovateľnosť vybraných potenciálne toxických prvkov z antropogénneho materiálu na odkladisku Slovinky. In: Geochémia 2011. ŠGÚDŠ, Bratislava, 91–94

Vojtková, H., Janulková, R., Švanová, P., 2012: Bacterium *Cupriavidus metallidurans* strain's tolerance of metal ions. *Inžynieria Mineralna*, 13, 49–54

LOŽISKA ZLATA V OKOLÍ STŘEDOČESKÉHO PLUTONU – PROBLÉMY S GENETICKOU KLASIFIKACÍ („INTRUSION-RELATED, PORPHYRY-GOLD ČI OROGENIC GOLD“)

Jiří Zachariáš

Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, PřF Univerzity Karlovy v Praze, Albertov 6, Praha
jiri.zacharias@natur.cuni.cz

ÚVOD

V současné světové praxi se vyčleňují následující hlavní typy primárních ložisek zlata: ložiska orogenního typu („orogenic-gold“), epitermálního typu, porfyrového typu („porphyry-gold“), ložiska vázané na intruze („intrusion-related gold deposits“), ložiska skarnového typu, ložiska typu Carlin a typu IOCG.

Většina ložisek v centrální části ČM byla tradičně označována jako ložiska mesotermálního typu (např. Jílové, Kašperské Hory, Kasejovice, aj.; Morávek et al., 1992, Zachariáš et al., 1997), což je starší synonymum pro ložiska orogenního zlata. Ložiska Mokrsko a Petráčkova hora byla nově označena jako ložiska typu „intrusion-related gold deposits“ (Thompson et al., 1999). V rané fázi výzkumů bylo ložisko Petráčkova hora navíc přirovnáváno, byť s určitými výhradami, k typu „porphyry-gold“ (Zachariáš et al., 2001).

Cílem toho příspěvku je zhodnotit do jaké míry ložiska zlata v centrální části Českého masívu odpovídají standardům výše zavedených typů ložisek zlata.

OBEČNÉ RYSY LOŽISEK

Ložiska orogenního zlata (ORG)

Ložiska orogenního zlata jsou běžným fenoménem metamorfovaných Archaických, Proterozoických, či Paleozoických teránů (Groves et al., 2003). Vyznačují se prostorovou vazbou ložisek na zóny intenzivní korové deformace. V širším měřítku jsou látkově spjata s metamorfními procesy. Uniformním znakem napříč geologickému stáří či prostředí je složení fluid (nizkosaliní fluida H₂O-CO₂ typu s variabilní příměsí ostatních plynů) a vznik v hloubkách od 3 do 15 km. Významným znakem je i častá přítomnost hydrotermálních alterací (karbonatizace, sericitizace, chloritizace, pyritizace), které vypovídají o teplotní a chemické nerovnováze mezi fluidy a okolní horninou.

Ložiska zlata vázané na intruze (IRG)

Tento typ ložisek byl poprvé definován v roce 1999 (Thompson et al., 1999; Lang a Baker,

2001). Křemenné žíly se zlatem se mohou nacházet jak uvnitř hostitelské intruze (nejčastěji granodiorit-diorit), tak v jejím okolí (obvykle do 3 km). Výrazným znakem je absence, či jen velmi malý podíl hydrotermálních přeměn, prvková asociace As-Bi-Te-(Sb)-(Mo), výrazná prvková zonálnost napříč rudním rajónem (v důsledku teplotního gradientu). Složení fluid a zastoupení hlavních minerálů je však obdobné typu ORG. Pro vznik ekonomických ložisek se zdá být významným faktorem přítomnost kapalného bismutu jako nemísivé složky v hydrotermálním fluidu (Tooth et al., 2008, 2011). Tomu odpovídá i statisticky významná korelace mezi obsahy Au a Bi na těchto ložiscích (Flanigan et al., 2000).

Ložiska zlata porfyrového typu (PG)

Ačkoli zlato je poměrně běžnou příměsí na řadě porfyrových Cu ložisek, k vyčlenění samostatného typu „porphyry gold“ došlo až v roce 1991 (Villa et al., 1991). Ložiska jsou spjata s mělce uloženými subvulkanickými komplexy, vyznačují se nízkou kovnatostí Au, velmi nízkým podílem obecných sulfidů a naopak zvýšeným obsahem magnetitu. Doprovázejí je hydrotermální alterace obecně typické pro porfyrový typ zrudnění.

SITUACE V ČESKÉM MASÍVU

V centrální části ČM lze vyčlenit dvě výrazné skupiny Au-ložisek (Bernard et al., 1983):

1) ložiska se zlatem vysoké ryzosti (> 90 % Au), kde zlato je doprovázeno fázemi ze systému Bi-Te-(S) a v paragenézi předcházeno vznikem molybdenitu a scheelitu.

2) ložiska se zlatem nízké ryzosti (50-70 % Au, zbytek Ag), kde fáze Bi-Te-(S), Mo, či W zcela schází.

Ložiska první skupiny se nachází zejména podél sz. okraje středočeského plutonu (např. Jílové, Mokrsko, Libčice, Petráčkova hora) a částečně též v moldanubiku (Kašperské Hory).

Strukturálně-geologické vztahy

Klasickým ložiskům ORG je z hlediska mikro-, meso- i megastruktur jednoznačně nejbližší ložisko Kašperské Hory (Strnad et al. 2012).

Mocné křemenné žíly zde vznikaly etapovitě během výzdvihu moldanubika a směrově jsou shodné s průběhem regionální střížné zóny („podšumavská mylonitová zóna“).

Na ložiscích Au vysoké ryzosti podél sz. okraje středočeského plutonu (Mokrsko, Petráčkova hora, Libčice) naopak převažují žilné struktury směru V-Z až SZ-JV, které jsou směrově cca kolmé na průběh zón regionální deformace. Křemenné žíly mají povahu tahových trhlin s extenzí ve směru S-J až SV-JZ. Z tohoto trendu mírně vybočuje ložisko Jílové u Prahy, kde část žil je sice směrově shodná s trendy regionální deformace, svým vznikem jsou však až o cca 15 Ma mladší než tato deformace (Zachariáš et al., 2013).

Ložiska se zlatem nízké ryzosti (např. Roudný; Zachariáš et al., 2009) jsou vázány převážně na cca s.-j. zlomové zóny o charakteru horizontálního posunu, které ve finální fázi svého vývoje prodělaly výraznou extenzi ve směru V-Z (Zachariáš a Hübst, 2012).

Stáří mineralizací

Ložiska se zlatem vysoké ryzosti vznikla během relativně krátkého intervalu cca 345-335 Ma, který se časově překrývá s obdobím hlavní magmatické aktivity ve středočeském plutonu (cca 355-335 Ma), ale i s hlavní metamorfními procesy v moldanubiku (cca 340 Ma). Z čistě časového hlediska je proto velmi obtížné od sebe odlišit hydrotermální procesy spjaté s magmatickými, či s metamorfními procesy v regionálním měřítku.

S přihlédnutím k omezenému množství datování se nabízí hypotéza, že ložiska s afiliací k typu IRG (Mokrsko, Petráčkova hora) jsou mírně starší než ložiska s afiliací k typu ORG (Jílové, Libčice). Vzhledem k magmatickým procesům ve středočeském plutonu je pak prvá skupina ložisek časově sblížená s intruzí blatenské suity, zatímco druhá skupina ložisek je časově sblížená s intruzemi vysokodraselných až ultradraselných hornin (durbachity, lamprofyry).

Hydrotermální alterace

Ložiska Au vysoké ryzosti v ČM se obecně vyznačují omezeným rozsahem hydrotermálních alterací. Na stávajících ložiscích je však patrný rozdíl mezi ložisky blízkými ORG či IRG. Ložiska IRG afiliace mají prostorově velmi omezené alterace (často pouze mikroskopicky identifikovatelné) a ty jsou převážně výšeteplotního původu. Na ložiscích blízkých ORG převažují naopak nížeteplotní alterace typu sericitizace, pyritizace v rozsahu řádu metrů.

Teplotní vývoj mineralizací

Ložiska s afiliací k typu IRG se vyznačují iniciálními teplotami vzniku žilné výplně až kolem

500 °C, přičemž vznik hlavních sulfidů trvá do 350 °C. Zlato a Bi-Te fáze vznikají v celém rozsahu vývoje (od cca 500 °C až po cca 250 °C; Zachariáš et al. 2001, in print).

Vývoj křemenných žil na ložiscích s afiliací typu ORG obvykle začíná kolem 350 °C a pokračuje až k teplotám kolem 200-100 °C. Část zlata krystalizovala i za teplot pod 150 °C (Zachariáš et al. 2013).

Složení fluid

Všechna ložiska zlata v ČM se vyznačují velmi obdobným složením fluid: raná fluida H₂O-CO₂ typu, pozdní fluida H₂O typu. Na některých ložiscích se zlatem nízké ryzosti byla zjištěna jen fluida H₂O typu.

Obecně není podstatný rozdíl mezi ložisky IRG a ORG typu. Na českých ložiscích s afiliací k IRG byly v omezené míře identifikovány též vysoce saliní inkluze (magmatické solanky?; Boiron et al., 2001, Zachariáš et al., 2001).

ZÁVĚR

V centrální části ČM, lze vyčlenit ložiska blízká jak typu orogenic gold (ORG), tak typu intrusion-related gold (IRG). Hranice mezi oběma typy však není ostrá a to ani z hlediska strukturně-geologického, ani časového, či látkového (složení fluid).

V průběhu vývoje všech ložisek v dané oblasti, panoval při vzniku žil poměrně výrazný teplotní gradient. Jeho příčinou vedle hypotetického podílu hlubinných magmatických fluid, může být i prostá lokalizace většiny ložisek v kontaktní zóně středočeského plutonu a dále v přítomnosti relativně chladného tepelsko-barrandienského bloku na západě. To samé platí i pro zdánlivě vyšší teploty vzniku křemenných žil na ložiscích blízkých typu IRG (žíly se vyskytují přímo uvnitř granitoidních intruzí).

Většina výše uvedených ložisek je výjimečná dominancí žil směrů V-Z až SZ-JV, které jsou přibližně kolmé na průběh regionálních zón korové deformace. Toto je v kontrastu s obvyklou strukturní pozicí ložisek ORG typu ve světě.

Ložiskový typ „porphyry gold“ není v ČM zastoupen. Ložisko Petráčkova hora (Vacíkov), které takto bylo dříve někdy takto klasifikováno, je ve skutečnosti blízké typu IRG.

Poděkování: Práce byla podpořena projektem MSM 0021620855.

POUŽITÁ LITERATURA

- Bernard, J. H., Krs, M., Morávek, P., Polanský, J., 1983:** Endogenous mineralization in the Bohemian Massif in relation to global tectonics concepts: Confrontation of the geophysics and metallogeny. *Sb. Geol. věd, Užité geofyzika* (Prague) 18, 11–51
- Boiron, M.C., Barakat, A., Cathelineau, M., Banks, D.A., Durisova, J., Moravek, P., 2001:** Geometry and P-V-T-X conditions of microfissural ore fluid migration: the Mokrsko gold deposit (Bohemia). *Chemical Geology*, 173, 207–225.
- Flanigan, B., Freeman, C., Newberry, R., McCoy, D., Hart, C., 2000:** Exploration models for mid and Late Cretaceous intrusion-related gold deposits in Alaska and the Yukon Territory, Canada. In: Cluer, J.K., Price, J.G., Struhsacker, E.M., Hardyman, R.F., Morris, C.L. (Eds.), *Geology and Ore Deposits 2000: The Great Basin and Beyond: Geological Society of Nevada Symposium Proceedings, May 15-18, 2000*, 591–614
- Groves, D.I., Goldfarb, R.J., Robert, F., Hart, C.J.R., 2003:** Gold deposits in metamorphic belts: Overview of current understanding, outstanding problems, future research, and exploration significance. *Economic Geology*, 98, 1–29
- Lang, J.R., Baker, T., 2001:** Intrusion-related gold systems: the present level of understanding. *Miner. Depos.* 36, 477–489
- Morávek, P., Pouba, Z., Janatka, J., J., M., Novák, F., Litochleb, J., Váňa, T., et al., 1992:** Ložiska zlata v Českém masívu. Prague, Czech Geological Survey. 245 pp.
- Strnad, L., Golias, V., Mihaljevic, M., Pudilova, M. 2012:** The Variscan Kasperske Hory orogenic gold deposit, Bohemian Massif, Czech Republic. *Ore Geology Reviews*, 48, 428–441
- Thompson, J.F.H., Sillitoe, R.H., Baker, T., Lang, J.R., Mortensen, J.K., 1999:** Intrusion related gold deposits associated with tungsten-tin provinces. *Miner. Depos.* 34, 323–334
- Tooth, B., Brugger, J., Ciobanu, C., Liu, W., 2008:** Modeling of gold scavenging by bismuth melts coexisting with hydrothermal fluids. *Geology*, 36, 815–818
- Tooth, B., Ciobanu, C.L., Green, L., O'Neill, B., Brugger, J., 2011:** Bi-melt formation and gold scavenging from hydrothermal fluids: An experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 5423–5443
- Vila, T., Sillitoe, R.H., Betzhold, J., Viteri, E. 1991:** The porphyry gold deposit at Marte, northern Chile. *Economic Geology*, 86, 1271–1286
- Zachariáš, J., Hübst, Z. 2012:** Structural evolution of the Roudný gold deposit, Bohemian Massif: a combination of paleostress analysis and review of historical documents. *Journal of Geosciences*, 57, 87–103
- Zachariáš, J., Pudilová, M., Žák, K., Morávek, P., Litochleb, J., Váňa, T., Pertold, Z., 1997:** P-T conditions, fluid inclusions and O, C, S isotope characteristics of gold-bearing mineralizations within the Central Bohemian Metallogenic Zone. *Acta Univ. Carolinae - Geologica*, Prague, 41, 167–178
- Zachariáš, J., Pertold, Z., Pudilová, M., Žák, K., Pertoldová, J., Stein, H., Markey, R., 2001:** Geology and genesis of Variscan porphyry-style gold mineralization, Petrackova hora deposit, Bohemian Massif, Czech Republic. *Miner. Depos.* 36, 517–541
- Zachariáš, J., Paterová, B., Pudilová, M., 2009:** Mineralogy, fluid inclusion, and stable isotope constraints on the genesis of the Roudný Au-Ag deposit, Bohemian Massif. *Economic Geology*, 104, 53–72
- Zachariáš, J., Žák, K., Pudilová, M., Snee, L.W. 2013:** Multiple fluid sources/pathways and severe thermal gradients during formation of the Jílové orogenic gold deposit, Bohemian Massif, Czech Republic. *Ore Geology Reviews*, 54, 81–109
- Zachariáš, J., Morávek, P., Gadas, P., Pertoldová, J. in print:** The Mokrsko-West gold deposit, Bohemian Massif, Czech Republic: Mineralogy, deposit setting and classification. *Ore Geology Reviews*.

AU PORFÝROVÁ MINERALIZÁCIA NA LOKALITÁCH KRÁĽOVÁ A SLATINSKÉ LAZY V STRATOVULKÁNE JAVORIE

Juraj Žitňan^{1*}, Peter Koděra¹, Jaroslav Lexa²

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

Mlynská dolina, Bratislava, *jzitnan@gmail.com

² Geologický ústav SAV, Dúbravská 9, Bratislava

ÚVOD

Au porfýrové systémy Kráľová a Slatinské lazy sa nachádzajú v západnej časti stratovulkánu Javorie, vo východnej časti stredoslovenských neovulkanitov. Lokality reprezentujú ložiskové výskyty Au-porfýrovej mineralizácie, overené vrtným prieskumom firmy EMED Slovakia, s.r.o. v rokoch 2006–2007 s odhadom zásob 13,9 t s priemernou kovnosťou 0,29 ppm Au (Kráľová) a 2,5 – 5 t Au pri priemernom obsahu 0,13 ppm (Slatinské lazy) (Hanes et al., 2010).

Mineralizácia na lokalite Kráľová je priestorovo viazaná na štokovitú intrúziu andezitového porfýru s akcesorickým granátom, patriacej do subvulkanického intruzívneho komplexu Kráľová. 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).

Intruzívne centrum Slatinské lazy tvorí andezitový porfýr s magmaticko-hydrotermálnymi brekciami. Intrúzia je postihnutá intenzívnymi premenami. Na staršiu K-silikátovú premenu je naložená mladšia premena typu strednej argilitizácie. V príľahlom okolí je prítomná sericitizácia, pyritizácia, chloritizácia a silicifikácia. Boli tu identifikované najmenej tri generácie hydrotermálnych brekcií (Hanes et al., 2010).

V príspevku opisujeme nové poznatky o minerálnom zložení, premenách, žilkách a o výsledkoch aplikácie geotermobarometrov na oboch lokalitách.

METODIKA

Vzorky použité na výskum pochádzali z vrtných jadier, ktoré poskytla firma EMED Slovakia, s. r. o. (vrty KVE-1 až 5 a vrty SLE-1 až SLE-6). Laboratórny výskum vzoriek zahŕňal optickú mikroskopiu leštených výbrusov. Mikrosondové analýzy, SEM a katodoluminiscen-

čné štúdium sa uskutočnilo na Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra na elektrónovom mikroanalyzátore CAMECA SX 100. Analýza silikátových minerálov a Fe-Ti oxidov prebehla za štandardných podmienok – urýchľovacie napätie 15 kV a prúd 20 nA, merania na čiarach K α a kalibrovaných štandardoch: Si, Ca – wollastonit, Ti – TiO₂, Al – Al₂O₃, Fe – fayalit, Mn – rodonit, Mg – MgO, Na – albit, K – otroklas, Cr – chromit, P – apatit, Zn – willemit, Ni – Ni, V – V a La čiarach: Ba – barit, Sr – SrTiO₃. 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 koncentrácií Ti. Geotermometer TitaniQ je založený na koncentrácií Ti v kremeňi, kde Ti vstupuje do mriežky kremeňa v závislosti na teplote, tlaku a aktivite TiO₂. Pre výpočet kryštalizácie teplôt kremenných žiliek sme aplikovali na oboch lokalitách tlak 0,3 kbar (litostatický tlak v odhadovanej hĺbke uloženia intruzívneho telesa 1,5 km), a aktivitu TiO₂ 0,7, vychádzajúc z priemernej hodnoty intermediálnych tavenín podľa Ghiorso & Gualda (2013). S ohľadom na rýchlu precipitáciu kremeňa žiliek sme použili kalibráciu Thomasa et al. (2010). Podobný tlak a teplota boli použité aj na Bielom vrchu (Koděra et al., 2012). Pre výpočet tlaku kryštalizácie výrastlíc kremeňa sme použili aktivitu TiO₂ 0,65 vypočítanú z Fe-Ti termometra a teplotu 890 °C z plagioklas-amfibolového termobarometra (Holland a Blundy, 1994; Ridolfi et al., 2010). Pre výpočet kremeňa v základnej hmote sme použili tlak 0,3 kbar a aktivitu TiO₂ 0,5, vyplývajúcu z korelácie a TiO₂ a teploty na Bielom vrchu (Lexa et al., 2013). Ďalej sme použili pre stanovenie PT podmienok vývoja magmy a jej kryštalizáciu plagioklas-amfibolovú geotermobarometriu (Holland a Blundy, 1994, Huang a Audétat, 2012) vo forme Excel tabuľky spracovanej Andersonom http://www.minsocam.org/MSA/RIM/RiM69_Ch04_hbld_plag_thermo-jla.xls), plagioklas-K-živec (Putirka, 2008; http://www.minsocam.org/MSA/RIM/RiM69_Ch03_two-feldspar_T.xls), Fe-Ti oxidy (Ghiorso & Evans, 2008; online computation at

(<http://ctserver.ofmresearch.org/OxideGeothrm/OxideGeothrm.php>).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Primárne horniny

Mikroskopickým štúdiom materskej porfýrovej intrúzie na lokalite **Kráľová** sme zistili, že vývoj základnej hmoty je s hĺbkou zrnitejši a hornina sa mení od andezitového k dioritovému porfýru. Andezitový porfýr tvoria najmä fenokrysty zonálneho plagioklasu, menej ortopyroxén, amfibol (aktinolit), v malej miere sú prítomné biotit a granát (almandin). Granát a fenokrysty kremeňa pravdepodobne predstavujú staršiu generáciu vysotlakovej kryštalizácie vo väčšej hĺbke. Granát má vo svojom reakčnom leme asociáciu minerálov plagioklas, amfibol, ortopyroxén, ktorá korešponduje k asociácií fenokrystov v hornine. Základnú hmotu horniny tvorí draselný živec, kremeň a v malej miere aj biotit, ktorého veľkosť zrn sa smerom do hĺbky zväčšuje. Dioritový porfýr sa začína objavovať od hĺbky cca 200 m. Vyznačuje sa hrubozrnnou základnou hmotou. V hĺbke okolo 90 m pretína intrúziu mladšia dajka.

Porfýrovú intrúziu na lokalite **Slatinské lazy** tvorí intenzívne premenený andezitový porfýr, ktorý pretínajú magmaticko-hydrotermálne brekcie. Čerstvá hornina na lokalite nebola identifikovaná, z primárnych hornín sú zachované iba pôvodné fenokrysty plagioklasu.

Premeny a ich sukcesia

Pôvodné horniny na lokalitách **Kráľová** a **SLE** sú postihnuté rozličnými typmi premien.

Na ložisku **Kráľová** bola identifikovaná skorá vysokoteplotná zmiešaná Ca-Na/K-silikátová premena. Zastúpená je biotitizáciou a magnetitizáciou tmavých minerálov a základnej hmoty, ďalej Ca - plagioklasom anortitom a aktinolitom. Je ochudobnená o sulfidy. Najrozšírenejší typ premeny je stredná argilitizácia, ktorá zatláča produkty Ca-Na/K-silikátovej premeny silikátovej premeny. Zastúpená je minerálnou asociáciou smektit (montmorillonit, saponit), corrensit, illit?, chlorit a pyrit. Saponit nahrádza pôvodné mafické minerály, býva rozptýlený v základnej hmoty, 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) opísali na okraji porfýrového systému propylitizáciu.

Intrúzia na lokalite **Slatinské lazy** je postihnutá viacerými premenami. Najrozšírenejšou premenou je stredná argilitizácia, zastúpená je minerálnou asociáciou illit, smektit, illit-smektit,

kaolinit?, chlorit a rutil. Ťlové minerály a chlorit nahrádzajú pôvodné fenokrysty a tiež sú rozptýlené v menšej miere aj v základnej hmoty. Táto premena je najvýraznejšia v oblasti brekciácie, kde je základná hmoty kompletne premenená na illit, smektit a illit-smektit. Tiež sa tu vyskytujú silicifikované úlomky. V hlbších častiach systému sú pôvodné fenokrysty premenené a nahrádzané novovzniknutou minerálnou asociáciou chlorit, kalcit, illit, smektit, rutil menej aj na epidot, Kfs, albit.

Žilky a ich sukcesia

V porfýrovej intrúzií na lokalite **Kráľová** bolo identifikovaných viacero generácií žiliek. Najstaršie sú zriedkavé biotitové žilky s magnetitom a niekedy aj s kremeňom. Pravdepodobne súvisia s Ca-Na/K-silikátovou premenou. Najbežnejšími žilkami na lokalite sú kremenné žilky, tvoriace kremenný žilník. Na kremenný žilník sa viaže aj rozšírenie Au mineralizácie na ložisku. Identifikovaných bolo niekoľko generácií kremenných žiliek so zrejším sukcesným vzťahom v niektorých vzorkách. A-typ žiliek tvorí staršiu generáciu kremenných žiliek mladšie sivé žilky sa vyznačujú páskovaním. Tmavá farba týchto žiliek je spôsobená veľkým množstvom plyných fluidných inklúzií a drobnými zrnami magnetitu, v menšej miere aj chalkopyritu, pyritu, sfaleritu a ilmenitu. Veľmi často sú v strednej časti kremenných žiliek prítomné minerály neskorších štádií najmä kalcit, v menšej miere zeolit (chabazit), sulfidy (pyrit, chalkopyrit, molybdenit) a vzácne aj corrensit. Ďalším typom žiliek na ložisku sú chlorit-saponitové žilky. Sú mladšie ako kremenné žilky. Najmladšími žilkami na ložisku sú kalcit-zeolitové žilky, pričom zeolit (chabazit) je starší ako kalcit. Ich okraje občas lemuje saponit a chlorit. V hornine boli zistené aj akcesorické minerály monazit, apatit a zirkón a tiež REE minerál perrovskit.

V porfýrovej intrúzií na lokalite **Slatinské lazy** boli identifikované viaceré generácie žiliek. Najstaršie a najbežnejšie sú kremenné žilky, ktoré tvoria na lokalite kremenný žilník. Na kremenný žilník sa viaže aj rozšírenie Au mineralizácie na ložisku. Staršiu generáciu kremenných žiliek tvorí tzv. A-typ žiliek a mladšiu páskované kremenné žilky. V centrálnej časti týchto žiliek sa často nachádza kalcit menej aj pyrit a magnetit. Mladšími žilkami na ložisku sú chloritové žilky, často v asociácií s kalcitom. Sú krátke, úzke, nepravidelného tvaru, hrubé do 1 mm. Najmladšími žilkami na ložisku sú kalcitové žilky, niekedy hrubé až do 4 mm. Často sa v nich nachádza rutil, menej aj sfalerit, titanit a magnetit.

V hornine bol zistený aj akcesorický minerál apatit, ktorý sa občas vyznačuje zonálnosťou

s REE jadrom, zriedkavo sa vyskytoval aj monazit a tiež REE minerál perrovskit.

Geotermometria

Geotermometer TitaniQ bol aplikovaný na oboch lokalitách na rôzne typy a generácie kremenných žiliek so zjavným sukcesným vzťahom, na kremenné fenokrysty a na kremeň základnej hmoty. Pred realizáciou mikrosondových analýz bola detailná štruktúra žiliek študovaná pomocou katodoluminiscencie, ktorá ukázala veľmi komplexnú zonálnosť výplne žiliek, ale aj jednotlivých kremenných zŕn s výrazne odlišnými emisívnymi vlastnosťami. V katodoluminiscenčnom obraze najsvetlejšie zrná boli obvykle v rámci žiliek najstaršie, obrastené a tmelené tmavšími varietami kremeňa. Často bola pozorovaná resorpcia starších kremenných žiliek s vysokou luminiscenciou. Najväčšie zastúpenie svetlých zŕn bolo obvykle v staršej generácii kremenných žiliek. V mladšej generácii kremenných žiliek dominoval katodoluminiscenčne tmavý kremeň. Jemnozrný kremeň v základnej hmote mal vysokú luminiscenciu.

Namerané koncentrácie Ti na ložisku **Kráľová** sa pohybovali v rozpätí 395 až < 8 ppm. V katodoluminiscenčnom obraze najsvetlejšie miesta poskytli teploty v rozsahu 723–494°C (395 – 43 ppm Ti), svetlosivé 593–531°C (112–67 ppm Ti), tmavosivé 526–393°C (63–3 ppm Ti), najtmavšie mali obvykle teplotu nižšiu ako 380 °C, maximálne 444°C (>8 až 22 ppm Ti). Štrnásť analýz kremeňa zo základnej hmoty poskytlo teploty 886–657°C, priemerná teplota je 799°C. Čiastočne resorbované kremenné fenokrysty nám pri teplote 891 °C poskytli tlak 11,5 kbar.

Namerané koncentrácie Ti v žilkách na lokalite **Slatinské lazy** sa pohybovali v rozpätí 200 až < 8 ppm. V katodoluminiscenčnom obraze najsvetlejšie miesta poskytli teploty v rozsahu 640–589 °C (200–124 ppm Ti), svetlosivé 638–557°C (198–89), tmavosivé 526–393°C (66–14 ppm Ti), najtmavšie mali obvykle teplotu nižšiu ako 380°C, maximálne 399°C (>8 až 16 ppm Ti).

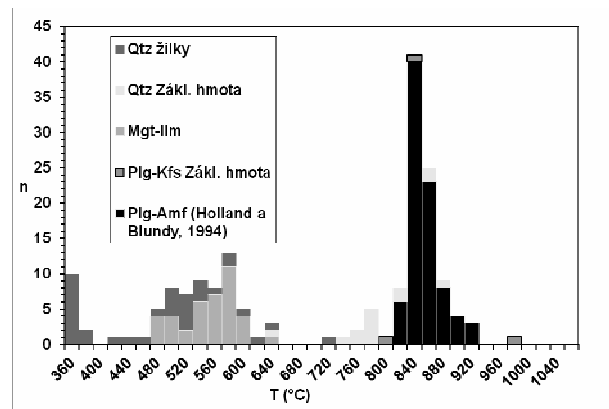
Fe-Ti termometria na lokalite **Kráľová** bola aplikovaná na 39 magnetit-ilmenitových párov reprezentujúcich agregáty uzavreté v ortopyroxéne, amfibole a v plagioklase. Teploty v intervale 648–481°C reflektujú vývoj subsolidových a hydrotermálnych procesov. Priemerná teplota bola 563°C. Aktivita TiO_2 sa pohybovala od 0,849–0,411. Priemerná aktivita bola 0,65.

Plagioklas-amfibolová termobarometria bola aplikovaná na lokalite **Kráľová** na kontakty výraslic amfibolu a plagioklasu a uzavreniny plagioklasu v amfibole v staršej intrúzií ale aj v mladšej dajke. Namerané hodnoty z oboch typov

intrúzií boli veľmi podobne, preto sme ich zlúčili. Celkovo bolo zmeraných 84 párov. Vypočítané teploty pri prepočte podľa Holland a Blundy (1994) varujú v intervale 934–832°C, priemerná teplota je 865°C pri tlaku 2 kbar.

Vypočítané teploty pri prepočte podľa Ridolfiho et al., (2010) varujú v intervale 927–886°C, priemerná teplota je 914°C pri tlaku 3,76 kbar a priemerný obsah vody v magme je 6,15 hmot.%. Priemerná teplota z oboch termobarometrov je 890 °C.

Dvojživcová termometria troch párov živcov na lokalite **Kráľová** poskytla priemerne teploty základnej hmoty 881°C, namerané hodnoty variujú od 986–805°C.



Obr. 1 Histogram teplôt použitých geotermobarometrov na lokalite **Kráľová** (okrem kremenných fenokrystov).

DISKUSIA A ZÁVER

Na lokalite **Kráľová** bola identifikované vysokoteplotné zmiešaná Ca-Na/K-silikátová premena, ktorá vzniká v ranných štádiách porfýrového systému (Seedorf, et al., 2005). Najrozšírenejšou premenou vznikajúcou v neskorších štádiách vývoja porfýrového systému je stredná argilitizácia. Táto premena je naložená na staršie typy premien. V porfýrovej intrúzií sa nachádza viacero typov žiliek, ktoré prevažne súvisia s uvedenými premenami. Prítomnosť akcesorického resorbovaného granátu poukazuje na počiatočný vývoj magmy pri tlaku minimálne 11,5 kbar (Green a Ringwood, 1968). To isté indikuje aj termobarometria TitaniQ na resorbovaných výrastliciach kremeňa. Počiatočný vývoj magmy sa zrejme odohral na báze spodnej kôry. Plagioklas-amfibolová termobarometria poukazuje na finálnu ekvilibráciu výrastlic zhruba pri teplote 890°C. Tejto teplote zodpovedá tlak 2 až 3,8 kbar. Do dnešnej pozície bola magma umiestnená pri teplote okolo 850°C, čo vyplýva z teploty plagioklas-K-živcových párov. Nižšie teploty kremeňa základnej hmoty (799°C) odpovedajú subsolidovej reekvilibracii. Hornina obsahuje hojné výrastlice

pyroxénov, čo poukazuje na vodou nasýtenú magmu. Priemerný obsah vody v magme je 6,15 hmot. %.

Porfýrovú intrúziu na lokalite **Slatinské lazy** tvorí intenzívne premenený andezitový porfýr, ktorý pretínajú magmaticko-hydrotermálne brekcie. Bola tu identifikovaná premena typu strednej argilitizácie. Identifikované tu boli aj dve generácie kremenných žiliek (A-typ a mladšie páskované žilky), mladšie chloritové žilky a najmladšie kalcitové žilky.

Namerané hodnoty geotermometra TitaniQ z oboch lokalít sú podobné, ako uvádzajú na klasických Au-porfýrových čílskych ložiskách Muntean a Einaudi (2000). 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 a tlaku.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0537-10 a 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, 957–1039
- Ghiorso, M.S., Gualda, G.A.R., 2013:** A method for estimating the activity of titania in magmatic liquids from the compositions of coexisting rhombohedral and cubic iron–titanium oxides. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165, 73–81
- Green T.H., Ringwood, A.E., 1968:** Origin of garnet phenocrysts in calc-alkaline rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 18, 163–174
- 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
- Holland T., Blundy J., 1994:** Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 116, 433–447.
- Huang, R., Audétat, A., 2012:** The titanium-in-quartz - TitaniQ thermobarometer: A critical examination and re-calibration. *Geochim Cosmochim Acta* 84, 75–89
- Konečný, V., Bezák, V., Halouzka, R., Konečný, P., Mihaliková, A., Marcin, D., Iškárová, E., Panáček, A., Štohl, J., Žáková, E., Galko, I., Rojkovičová, L., Onačila, D., 1998:** Vysvetlivky ku geologickej mape Javoria 1 : 50 000, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava.
- Koděra, P., Lexa, J., Konečný, P., 2012:** Aplikácia minerálnych geotermometrov na stanovenie podmienok vzniku Au-porfýrového ložiska Biely vrch. In: *Geochémia 2012*, ŠGUDŠ, Bratislava, 76–79
- Lexa, J., Koděra, P., Konečný, P., Kollárová, V., Holický, I., 2013:** Prínos minerálnej termobarometrie k poznaniu genézy Au-porfýrového ložiska Biely vrch. In: *Geochémia 2013*, ŠGUDŠ, Bratislava (in press)
- Muntean, J.L., Einaudi, M.T., 2000:** Porphyry gold deposits of the Refugio district, Maricunga belt, northern Chile. *Economic Geology*, 95, 1445–1472
- Putirka, K. D., 2008:** Thermometers and barometers for volcanic systems. In Putirka KD, Tepley-III FJ (eds) *Minerals, Inclusions and volcanic processes. Review in Mineralogy and Geochemistry*, 9, 61–120
- Ridolfi, F., Rezzulli, A., Puerini, M., 2010:** Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction related volcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160, 45–66
- Seedorf, E., Dilles, J.H., Phoffett, J.M., Einaudi, M.T., Zurcher, L., Stavast, W.J.A., Johnson, D.A., Barton, M.D., 2005:** Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features. *Economic geology*, 100th anniversary volume, 251–298
- Sillitoe, R.H., 2000:** Gold-rich porphyry deposits: Descriptive and genetic models and their role in exploration and discovery: *Reviews in Economic geology*, 13, 315–345
- Thomas, J.B., Watson, E.B., Spear, F.S., Shemella, P.T., Nayak, S.K., Lanzirrotti, A., 2010:** TitaniQ under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160, 743–759

SÚČASNÝ DIAĽKOVÝ PRIESKUM ZEME A MOŽNOSTI JEHO VYUŽITIA PRE MONITORING ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ.

Marian Zlocha

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, marian.zlocha@geology.sk

ÚVOD

Diaľkový prieskum Zeme (DPZ) je vo všeobecnosti každé získavanie informácií o objektoch z diaľky pomocou nekontaktných snímacích systémov, najčastejšie z družíc alebo lietadiel. Spracovanie údajov je DPZ expertná činnosť s využitím systémov na spracovanie obrazu, GIS a závislá taktiež od analytických a interpretačných schopností spracovateľa.

VÝHODY POUŽITIA DPZ PRE MONITORING (EZ)

Zachytenie veľkého územia (desiatky až tisíce km² na 1 snímke – to znamená, že všetky údaje na snímke majú /takmer/ rovnaký čas snímania, rovnaké technické, atmosférické, meteorologické a ďalšie parametre. Spracovanie snímky prebehne jednotne pre celé územie. Kategorizácia, klasifikácia známych plôch slúžia ako tréningová množina a nasadenie rovnakých algoritmov spracovania na celé dostupné územie odhalí veľmi často doposiaľ neznáme, neprebádané lokality s rovnakými alebo podobnými spektrálnymi vlastnosťami, čo sa úspešne využíva napr. pri zisťovaní nelegálnych skládok)

Aktuálnosť situácie (v danom čase predstavuje družicová alebo letecká snímka množinu presných a prehľadných priestorových údajov o krajine v danom čase. Slúži ako ideálny podklad pre plánovanie terénnych prác, pre mapovanie, následné zakresľovanie zistených skutočností a ďalšie kroky..)

Prehľadné priestorové vzťahy medzi jednotlivými objektmi krajiny (pri ortorektifikovaných údajoch aj priame meranie vzdialeností a uhlov medzi objektmi, meranie plôch. Kategorizovanie typov krajiny, sledovanie textúry snímky, krajinej štruktúry, sledovanie stavu kvality vegetácie, ostrých a neostrých hraníc vo vegetácii, prelínanie sa kultúr a pod. Pri ortofoto (OF) snímkach z viacerých období - sledovanie zmien krajiny, priamych i nepriamych indikátorov kvality prostredia, sledovanie znečistenia krajiny a pod.)

Monitoring (Územia v stredných zemepisných šírkach sú systematicky snímkované. Snímky je možné spätne dohľadať v archívoch a vhodné

snímky objednať. V prípade katastrof a havárií sa na územie cielene zamerajú komerčné satelity /viď islandská sopka Eyjafjallajökull alebo pretrhnutie hrádze s Al-kalom v Ajkel. Ostatné lokality je možné objednať na snímkovanie za poplatok. Lokalita môže byť niektorými satelitmi snímkovaná s periódou opakovania 1 deň! - je to ideálny nástroj na porovnávanie zmien v čase)

Cena (cena archívnych snímok je prijateľná aj pre bežného používateľa. V prípade snímania územia na požiadanie sú ceny vyššie, ale vzhľadom na povahu takýchto situácií stále primerané)

Presnosť (v súčasnosti dostupné komerčné snímky majú približne 50cm *panchromatické* rozlíšenie a cca 2 metrové *MS* rozlíšenie (aj IČ kanály). Existuje aj možnosť tzv. *pan-sharpening-u multispektrálnych* údajov do tejto presnosti. Dostupné *ortorektifikované* letecké údaje majú presnosť až do 10cm!)

Komunikácia s GIS (prezentačné možnosti, kvalitné a presné mapové výstupy, príprava šablón, tlačových matic a podobne; udržiavanie databázy údajov - uskladnenie množstva informácií, optimálne priestorové indexovanie, aktualizácia údajov, verzovanosť, analýza a syntéza údajov; prepojenie s externými údajmi a aplikáciami /územné plánovanie, 3D modelovanie, monitoring EZ./, prepojenie s *open source* zdrojmi /WMS, WMT a iné služby/).

NAJDÔLEŽITEJŠIE PARAMETRE SNÍMOK DPZ PRE MONITORING (EZ)

Archív snímok – Jednou z prvých úloh je zistiť, odkedy existuje archív pre daný typ snímok? Ktoré konkrétne snímky sú pre danú lokalitu dostupné, v akom ročnom období boli snímané, s akými meteorologickými parametrami, v akom stupni /pred/spracovania, v projekcii (napr. *long/lat*), dátume (napr. *WGS-84*), v akom formáte (napr. *GeoTIFF*), v akej cenovej hladine a pod. Pre väčšinu veľmi detailných snímok existujú archívy približne 5 rokov, pre *Quickbird* firmy *DigitalGlobe* od roku 2001.

Dostupnosť - aké sú možnosti objednania snímkovania konkrétneho územia vo voliteľnom časovom období (zvyčajne sa zadáva časový

interval)? Aká zložitá je samotná procedúra, koľko to stojí pri rôznom stupni spracovania a pod.

Opakovateľnosť - ktoré konkrétne snímky už existujú v danom území (čo súvisí so systematickým snímkaním Zeme - každý satelit má svoj vlastný program), aká je periodicita snímkovania pre vybraný satelit (niektoré dokážu snímať konkrétnu lokalitu každý deň, väčšina z nich s periódou okolo 3 dní).

Detailnosť priestorového rozlíšenia snímok (družicové snímky: najpresnejšie 40cm v panchromatickom móde /len pre potreby US vlády/, pre ostatných v rozlíšení 50cm; analogicky 1.65m, resp. 1.8/2m multispektrálne /s infračerveným kanálom, resp. s viacerými IČ kanálmi/; letecké snímky s presnosťou až 10cm v prirodzených farbách a až 25cm s IČ kanálom). Znamená to teda, že je možné sledovať objekty o veľkosti rádovo 1/2 metra pri družicových snímkach a 10cm pri snímkach leteckých.

Spektrálne charakteristiky (družicové snímky: najčastejšie s multispektrálnymi kanálmi v modrom, zelenom, červenom a blízko infračervenom pásme. Prvé tri slúžia predovšetkým na zobrazenie územia v prirodzených farbách, IČ pásmo je nevyhnutné pre sledovanie zmien v stave vegetácie. Prepočty podľa definovaných vzťahov medzi pásmami (tzv. indexy)slúžia na identifikáciu a analýzu vlastností územia. Špecializované snímky majú až 8 spektrálnych pásiem s 2 IČ kanálmi a 1 kanálom, ktorý predchádza modrému pásmu! Slúžia na detailné sledovanie zmien krajiny ako aj pripovrchovej hladiny vody v nádržiach a riekach (prvé desiatky cm). Letecké snímky sú zvyčajne snímané v prirodzených farbách, ale existujú aj snímky s IČ kanálom s veľmi vysokou polohovou presnosťou.

PROJEKT MEZ

V projekte „Monitorovanie environmentálnych záťaží (EZ) na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“ bude sledovaných 161 lokalít o celkovej čistej plošnej rozlohe takmer 40km². Z hľadiska typu lokalít ide o rôznorodú zmes objektov, v ktorých prevažujú skládky komunálneho odpadu (cez 30%), nasledujú objekty strojárnej výroby (cca 10%), skládky priemyselného odpadu (9.5%), výroby chemikálií (6.3%), odkaliská (5.7%), ťažba rúd (4.4%), základne po bývalej armáde Sovietskeho zväzu (3.2%) a ďalších 25 typov lokalít s percentuálnym zastúpením od 2.5% až do 0.6% z celkového počtu lokalít.

Prvou úlohou DPZ z hľadiska monitoringu bude:

- poskytnúť sled snímok toho istého územia vo viacerých časových rezoch na zdokumentovanie zmien a vývoja územia

- metódy DPZ musia byť nasadené rýchlo (nákup snímok a bezodkladné prvotné spracovanie zamerané na kontrast a zmeny v čase) z dôvodu prípadného nového snímkovania vybraných lokalít

Lokalitty boli z hľadiska DPZ rozdelené na 3 skupiny nasledovne: jednoduché (75 lokalít), stredne zložené (67 lokalít) a zložené (19 lokalít). Pre každú zo skupín bola navrhnutá metodika a požadované snímky (minimálne množstvá, typy a parametre):

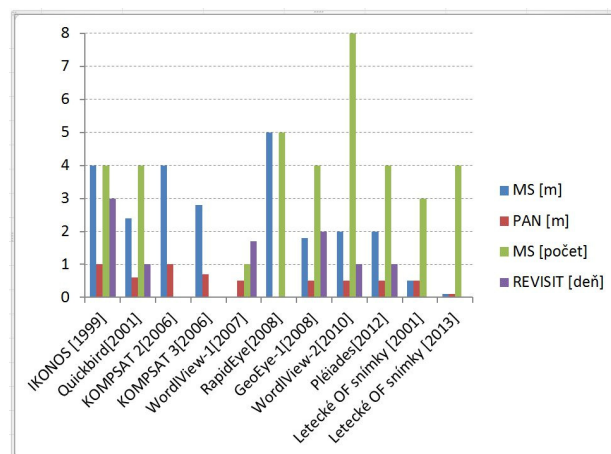
Jednoduché lokality: a) 1 historická satelitná snímka so stredným rozlíšením (pred rokom 2000); b) 1 farebná OF s rozlíšením 50cm alebo lepším (obdobie 2002-2003); c) 1 satelitná snímka s vysokým rozlíšením (2003-2011, najlepšie však okolo roku 2006); d) 1 najnovšia farebná OF s rozlíšením 50cm alebo lepším (2011-2013)

Stredne zložené lokality: a-c) ako u jednoduchých; d) 1 najnovšia farebná OF s rozlíšením 25cm alebo lepším a s infrakanálom (IČ) (2011-2013)

Zložené lokality: a) c) ako u jednoduchých; b) 2ks; d) 2ks podľa parametrov stredne zložitých; e) podľa prvotných výsledkov vykonať nové snímkovanie zamerané na vytvorenie šablóny, etalónu, modelu pre určitý typ EZ (doporučené sú snímky s viac ako 4 MS kanálmi)

REFERENCIE:

Projekt MŽP SR: „Použitie metód DPZ pri sledovaní vplyvov EZ na geologické činitele životného prostredia vo vybraných regiónoch“ (2004-2008)



Obr. 1. Vybrané parametre družicových snímok s veľmi vysokým rozlíšením + parametre leteckých OF

GEOCHÉMIA 2013
Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Vydal: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2013

Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský

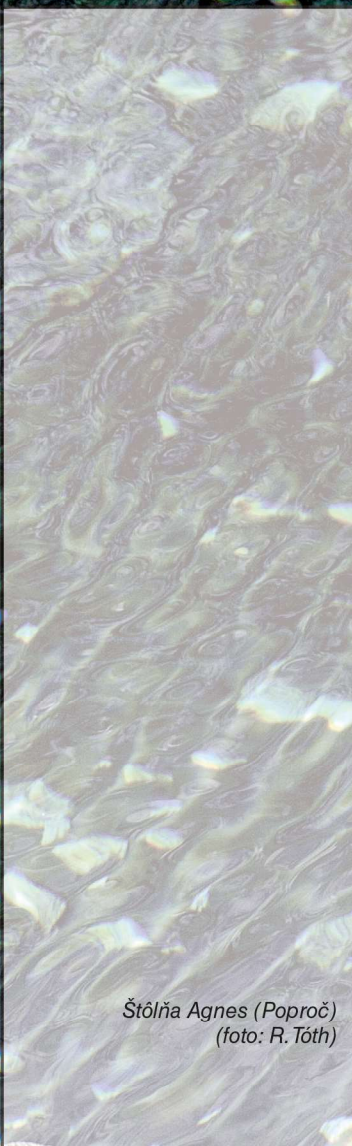
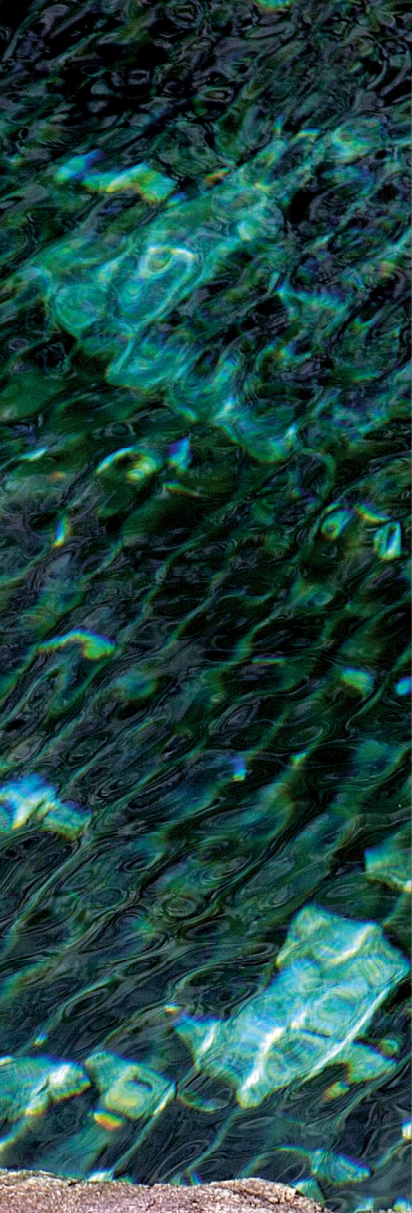
Technické spracovanie: RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD., RNDr. Igor Slaninka, PhD.

Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský

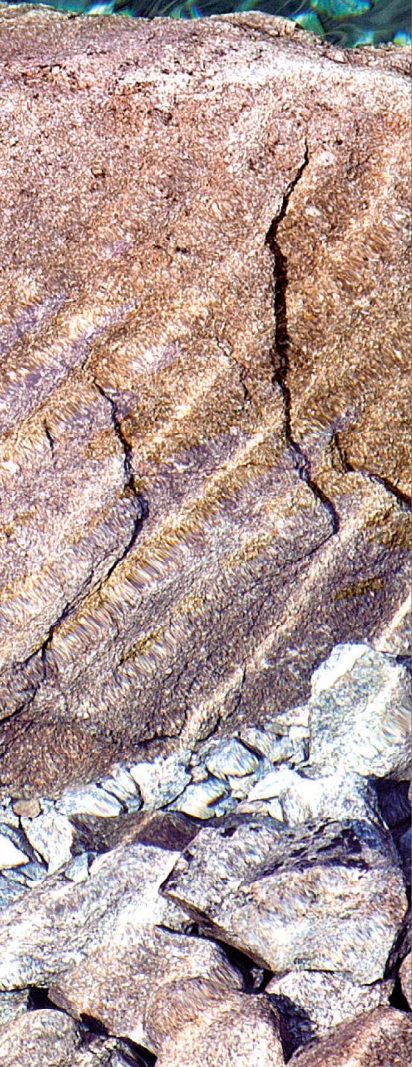
Rukopis neprešiel jazykovou úpravou

Tlač a knihárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava

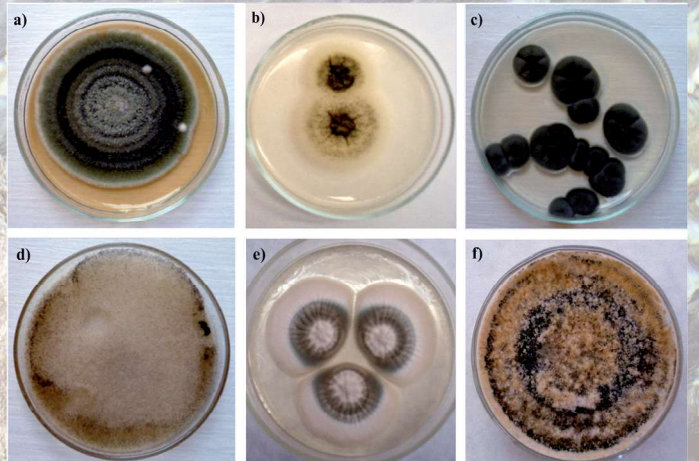
ISBN 978-80-89343-91-1



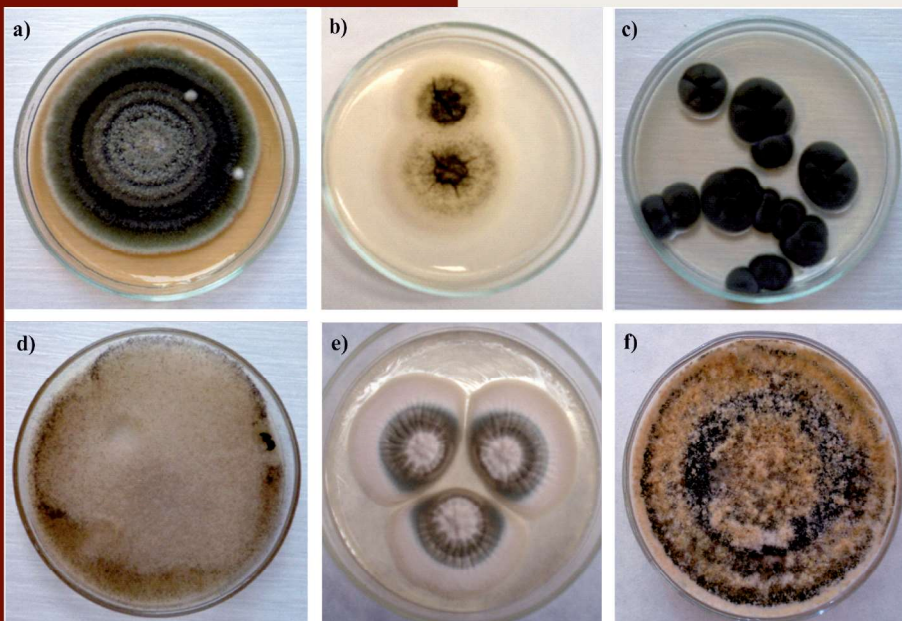
Štôľňa Agnes (Poproč)
(foto: R. Tóth)



Izolované druhy
mikroskopických húb
v Petriho miskách z lokality
environmentálnej záťaže
Zemianske Kostolány:
Alternaria sp. (a),
Aspergillus niger (b),
Cladosporium sp. (c),
Mucor sp. (d),
Penicillium sp. (e)
a *Trichoderma* sp. (f).
(foto: A. Šimonovičová)



Historický podzemný kameňolom na ryolit (Kysihýbeľ, Banský Studenec) (foto: M. Jankulár)



ISBN 978-80-89343-91-1

